

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ И РУТИЛА<sup>1</sup>

© 2013 О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, И.Н. Салий, М.М. Слепченков<sup>2</sup>

С помощью квантово-химического метода сильной связи проводится поиск стабильной конфигурации композита на основе углеродной нанотрубки и керамики. В качестве керамического материала рассматривалась наночастица рутила с поверхностью (110) из 148 атомов. Критерием стабильности являлась величина энтальпии реакции образования исследуемого композита. Установлено, что при увеличении диаметра нанотрубки энтальпия реакции образования композита монотонно уменьшается. Выявлено, что росту стабильности композита способствует увеличение числа связей С-О между атомами нанотрубки и рутила, а также расположение их в два ряда.

**Ключевые слова:** стабильность, композит, углеродная нанотрубка, рутил, энтальпия, метод сильной связи.

### 1. Предварительные сведения

С момента открытия углеродных нанотрубок начали развиваться новые технологические сферы, направленные на расширение границ применимости существующих материалов. В частности, керамика широко используется в тех областях, где требуются прочность, жесткость, плотность, сопротивление истиранию, эрозии и коррозии, температуре окружающей среды и более высоким температурам. Однако традиционные керамические материалы характеризуются ломкостью, ограничивающей их использование. Обладая высокими прочностными свойствами, а именно модулем Юнга 1,5 ТПа и прочностью на растяжение свыше 100 ГПа [1], углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве упрочняющего элемента для конструкционных материалов. Следовательно, разработка композитов на основе углеродных нанотрубок и керамики является одной из актуальных задач современного материаловедения.

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проект № 12-01-31036, проект № 12-02-00807, проект № 13-08-00986) и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы, XLI очередь, мероприятие 1.2.1, технические науки, номер соглашения "14.В37.21.1094" Президентской стипендии 2013-2016 (проект № СП-2302.2013.1).

<sup>2</sup>Глухова Ольга Евгеньевна (oeglukhova@yandex.ru), Колесникова Анна Сергеевна (kolesnikova.88@mail.ru), Салий Игорь Николаевич (sin@sgu.ru), Слепченков Михаил Михайлович (slepchenkovm@mail.ru), кафедра радиотехники и электродинамики Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

Существует большое разнообразие моделей композитов на основе нанотрубок и керамики, синтезируемых экспериментально. Среди керамических материалов, используемых для создания подобных композитов, обладающих повышенными прочностными свойствами, наиболее привлекательными долгое время считались карбид кремния (SiC) [2] и оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) [3]. Однако сложность обработки и недостаточная биологическая совместимость ограничивает использование подобных материалов. Наряду с карбидом кремния и оксидом алюминия для промышленных целей также используют керамические материалы на основе циркония [4]. Тем не менее такие механические характеристики материала с циркониевой основой, как вязкость разрушения, не являются достаточно высокими для удовлетворения требований, предъявляемых к надежным конструкционным материалам.

В последнее время активно стали использовать керамику, состоящую из атомов титана [5]. Это объясняется тем, что титан широко используется в медицине уже в течение многих лет. Преимущество такого материала заключается в прочности, сопротивлении коррозии и высокой биологической совместимости титана и основных его сплавов с живой тканью.

Приведенные выше данные свидетельствуют об актуальности исследований композита на основе углеродных нанотрубок и частиц керамики. Несмотря на большое количество работ в этой области, оптимальная конфигурация такого композита до сих пор не выявлена. Также мало внимания уделяется выявлению закономерностей влияния геометрических параметров нанотрубки на стабильность композита. Поэтому целью данной работы является поиск стабильной конфигурации композита на основе углеродной нанотрубки и частиц керамики с помощью квантово-химического метода сильной связи.

## 2. Метод сильной связи

Способ формирования гамильтониана, заключающийся в построении в реальном пространстве в базисе  $s$ - и  $p$ -орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода, позволяет рассчитывать метрические характеристики атомного каркаса и электронные уровни при различных локальных изменениях в структуре молекулы.

Для создания элементарной ячейки рутила необходимо рассмотреть химическое взаимодействие между атомами титана и кислорода. Известно, что атом титана имеет четыре свободных электрона: три электрона на  $d$  орбиталях и один электрон на  $s$ -орбитали. В данной модели были взяты орбитали  $dx_y$ ,  $dx_z$ ,  $dy_z$ . Для моделирования химического взаимодействия между атомами титана и кислорода было проведено упрощение, в рамках которого  $d$ -облако рассматривалось в качестве плоского круга. Параметры гамильтониана изменялись в зависимости от углов взаимодействия между орбиталями атомов. Если косинусы углов поворота  $dx_y$ -орбиталей одного атома титана и  $dx_y$ -орбиталей другого атома титана являются нулевыми, то недиагональным элементом перекрытия гамильтониана для таких типов взаимодействий будет энергетический терм  $V_{dds}$ . Если косинусы углов поворота  $dx_y$ -орбиталей атомов титана ненулевые, то недиагональным элементом перекрытия гамильтониана будет энергетический терм  $V_{ddd}$  (рис. 1). Аналогичные взаимодействия, зависящие от углов поворота между орбиталями, будут наблюдаться для  $dx_z$ -орбиталей и  $dy_z$ -орбиталей атомов титана. Параметры взаимодействия между атомами титана и кислорода, а также между атомами титана представлены в работе [6]. При описании взаимодействия между титаном и

кислородом феноменологическая энергия не учитывается. Полная энергия системы

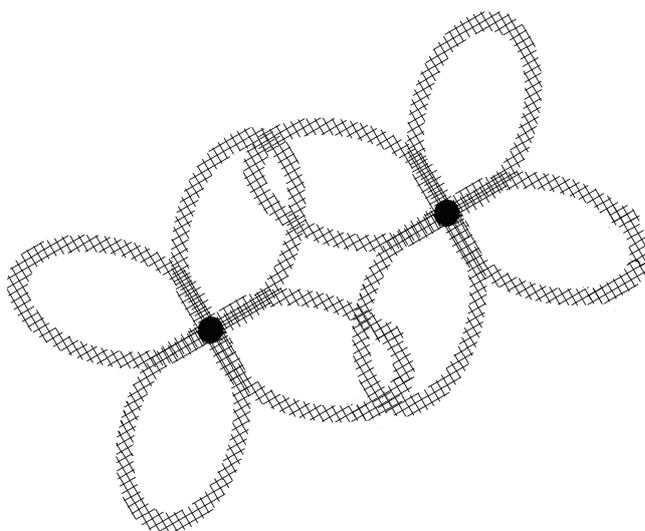


Рис. 1. Взаимодействие энергетических  $V_{ddd}$  облаков

находится по формуле [7]

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep}, \quad (2.1)$$

где  $E_{bond}$  – энергия занятых электронных состояний с учетом спина,  $E_{rep}$  – энергия отталкивания, которая является результатом электронного взаимодействия между атомами углерода.

Энергия занятых электронных состояний определяется по формуле:

$$E_{bond} = 2 \sum_{n=0} \epsilon_n. \quad (2.2)$$

Здесь  $\epsilon_n$  – энергия занятого электронного состояния,  $n$  – число занятых состояний. Совокупность всех (свободных и занятых) состояний составляет электронный спектр, который рассчитывается в результате диагонализации гамильтониана, построенного в одноэлектронном приближении. Недиагональные элементы гамильтониана для углеродного взаимодействия рассчитываются следующим образом:

$$V_{ij\alpha}(r) = V_0^{ij\alpha} \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_1} \exp\left(p_1 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]\right), \quad (2.3)$$

где  $r$  – расстояние между атомами,  $i, j$  – орбитальные моменты волновых функций;  $p_n$  – индекс, указывающий тип связи ( $\sigma$  или  $\pi$ ). Параметры  $p_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ), равновесные интегралы перекрытия  $V_{0sss}, V_{0sps}, V_{0pps}, V_{0ppp}$  и атомные термы  $\epsilon_s, \epsilon_p$  для углеродных структур представлены в работе [7]. Для взаимодействия атомов титана с кислородом, титана с титаном, а также кислорода с кислородом недиагональные матричные элементы гамильтониана рассчитываются

следующим образом:

$$V_{ij\alpha}(r) = V_0^{ij\alpha} \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_5} \exp(p_1 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]), \quad (2.4)$$

Параметры  $p_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) и равновесные интегралы перекрытия  $V_{0dd\sigma}, V_{0dd\pi}, V_{0ddd}, V_{0sd\sigma}$  этих типов взаимодействий представлены в табл. 1–3.

Отталкивательная энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия, представляется в виде суммы парных потенциалов:

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep}(|r_i - r_j|), \quad (2.5)$$

где  $i, j$  — номера взаимодействующих атомов,  $r_i, r_j$  — декартовы координаты,  $V_{rep}$  — определяется выражением

$$V_{rep}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_5} \exp(p_5 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]). \quad (2.6)$$

Таблица 1

Параметры для взаимодействия "титан-титан"

$p_1$	$p_2$ , нм	$p_3$ , нм	$p_4$
3,1792	5,0613	2,964	1,868
$V_{0dd\sigma}$	$p_{dd\sigma}^5$ , эВ	$V_{0dd\pi}$	$p_{dd\pi}^5$ , эВ
-0,5	2,28	0,26	2,2796
$V_{0ddd}$	$p_{ddd}^5$ , эВ	$V_{0sd\sigma}$	$p_{sd\sigma}^5$ , эВ
-0,035	2,2796	-2,0294	-1,0141

Таблица 2

Параметры для взаимодействия "титан-кислород"

$p_1$	$p_2$ , нм	$p_3$ , нм	$p_4$
8,0445	5,0613	2,1346	43,918
$V_{pd\sigma}$	$p_{pd\sigma}^5$ , эВ	$V_{pd\pi}$	$p_{pd\pi}^5$ , эВ
-1,68	-36,859	0,77	-35,69
$V_{sd\sigma}$	$p_{sd\sigma}^5$ , эВ		
-0,2576	-10,56		

Таблица 3

Параметры для взаимодействия "кислород-кислород"

$p_1$	$p_2$ , нм	$p_3$ , нм	$p_4$
1,6876	2,9628	2,1346	6,23
$V_{pp\sigma}$	$p_{pp\sigma}^6$ , эВ	$V_{pp\pi}$	$p_{pp\pi}^6$ , эВ
0,25	-1,16	-0,05	-1,16

### 3. Атомная структура наночастицы рутила

В настоящее время диоксид титана ( $TiO_2$ ) является многофункциональным материалом, который находит применение в широком диапазоне технологических

областей. В частности, благодаря своим поверхностным свойствам диоксид титана играет ключевую роль при создании целого ряда электронных устройств. Диоксид титана существует в трех различных кристаллографических конфигурациях: рутил (тетрагональная упаковка, пространственная группа, вектора решетки  $a=b=0,458$  нм,  $c=0,295$  нм), анатаз (тетрагональная упаковка, пространственная группа, вектора решетки  $a=b=0,378$  нм,  $c=0,95$  нм) и брукит (ромбоэдрическая упаковка, пространственная группа, вектора решетки  $a=0,543$  нм,  $b=0,916$  нм). Однако для практического применения больше остальных подходит рутил, поскольку обладает наиболее стабильной конфигурацией [8]. Среди многообразия поверхностей рутила предпочтение отдается низкоиндексным поверхностям (110), (100) и (001) по причине их высокой стабильности. Самой стабильной считается поверхность рутила (110), что подтверждено теоретическими и экспериментальными исследованиями [9]. Поиск стабильной конфигурации атомной структуры нанокompозита на основе углеродной нанотрубки и керамики начался с теоретического исследования модели следующего типа. В качестве частицы керамики нами была взята наночастица рутила ( $TiO_2$ ) с поверхностью (110), состоящая из 148 атомов [10]. Поверхность (110) содержит два различных типа атомов: титан и кислород. Элементарная ячейка рутила имеет следующую структуру: каждый атом титана окружен октаэдрически шестью атомами кислорода, в то время как каждый атом кислорода окружен тремя атомами титана, расположенными в углах равностороннего треугольника (рис. 2). Поверхность рутила (110), исследуемая в

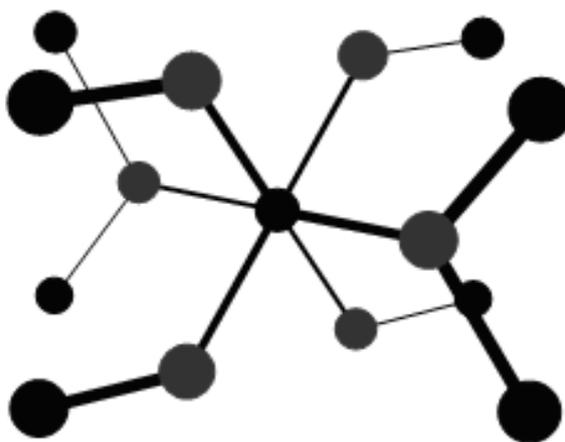


Рис. 2. Элементарная ячейка рутила ( $TiO_2$ )

данной работе, строилась следующим образом. Шестикратно координированные атомы титана  $Ti(2)$  чередуются с пятикратно координированными атомами титана  $Ti(4)$  с одной ненасыщенной связью перпендикулярно поверхности. Атомы кислорода  $O(3)$  и  $O(5)$  трехкратно координированы.

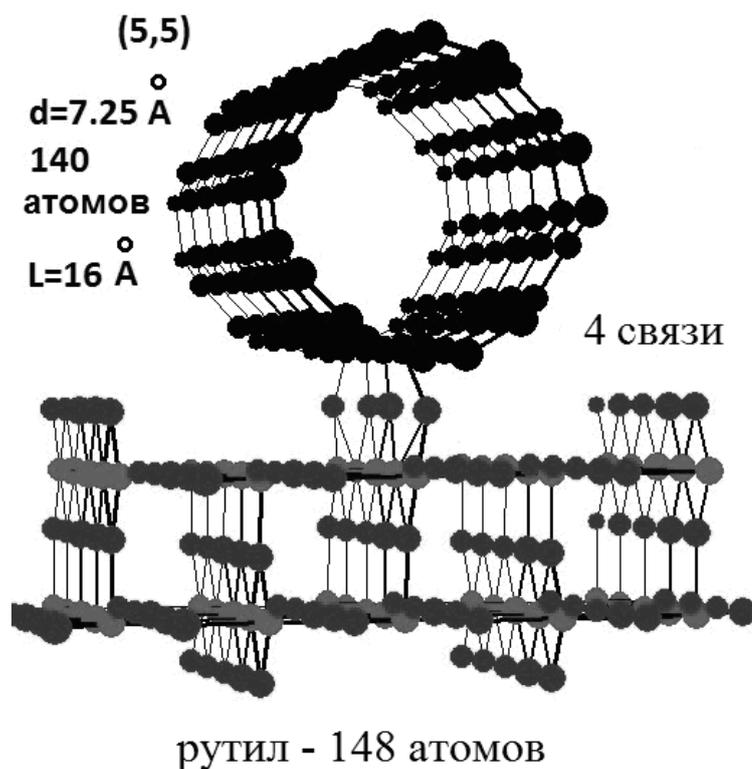


Рис. 3. Атомная структура композита нанотрубки (5,5)-рутил

#### 4. Определение стабильной конфигурации композита на основе углеродной нанотрубки и рутила

Исследование стабильности нанокompозита "углеродная нанотрубка–рутил" осуществлялось на наночастице рутила, которая состоит из 148 атомов и нанотрубок разного диаметра. Диаметр нанотрубок изменялся от 0,725 до 1,028 нм.

Исходная модель, исследуемая в данной работе, представляла собой нанокompозит на основе углеродной нанотрубки armchair (5,5) диаметром 7,25 Å и длиной 16 Å и наночастицы рутила (110), состоящей из 148 атомов. С помощью квантово-химического метода сильной связи была найдена равновесная конфигурация атомной структуры углеродной нанотрубки (5,5) и наночастицы рутила. Нанотрубка и частица рутила были соединены четырьмя связями C-O, располагающимися в один ряд. Присоединялась трубка к верхнему ряду атомов титана, находящихся в центре поверхности рутила. Атомная структура получившегося композита представлена на рис. 3.

Поиск стабильной фазы нанокompозита осуществлялся минимизацией полной энергии образца по линейным параметрам. Для оценки стабильности нанокompозита осуществлялся расчет энтальпии реакции соединения нанотрубки и рутила. Результаты расчета для первой рассматриваемой модели показали, что энтальпия

реакции образования композита на основе углеродной нанотрубки и рутила составляет 13 эВ. Следовательно, процесс является эндотермическим, а значит, в данном случае соединение трубки и рутила не является энергетически выгодным.

Далее описанный выше алгоритм выявления стабильной фазы нанокompозита был применен к моделям с углеродными нанотрубками armchair большего диаметра. С помощью квантово-химического метода были выполнены расчеты энтальпии реакции образования композита с трубками (6,6) (диаметр 0,82 нм), (7,7) (диаметр 0,953 нм) и (8,8) (диаметр 1,028 нм). Длина трубки оставалась неизменной. В результате расчетов было установлено, что для нанокompозитов на основе углеродной нанотрубки диаметром 0,82 нм и выше энтальпия реакции соединения трубки и рутила становится отрицательной, а значит, образование такого нанокompозита является выгодной по энергии. График зависимости энтальпии реакции нанокompозита от диаметра нанотрубки представлен на рис. 4. Из графика видно,

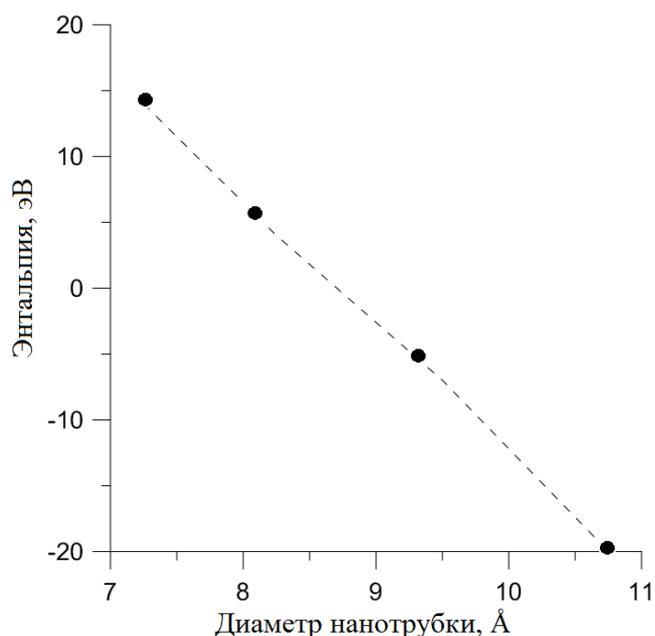


Рис. 4. График зависимости энтальпии реакции образования композита на основе углеродной нанотрубки и рутила

что с увеличением диаметра нанотрубки энтальпия реакции соединения трубки с наночастицей рутила монотонно уменьшается.

Далее нами исследовалась конфигурация композита, в которой углеродная нанотрубка (7,7) и наночастица рутила были соединены восемью связями С-О длиной 0,316 нм в два ряда. Трубка присоединялась к атомам титана, расположенным симметричным образом в верхнем ряду поверхности рутила. Атомная структура образованного композита представлена на рис. 5.

Показано, что энтальпия реакции комплекса из нанотрубки (7,7) и частицы рутила, состоящей из 148 атомов углерода, составила  $-23,8$  эВ. На основе этого можно заключить, что процесс формирования связей в таком комплексе является энергетически выгодным.

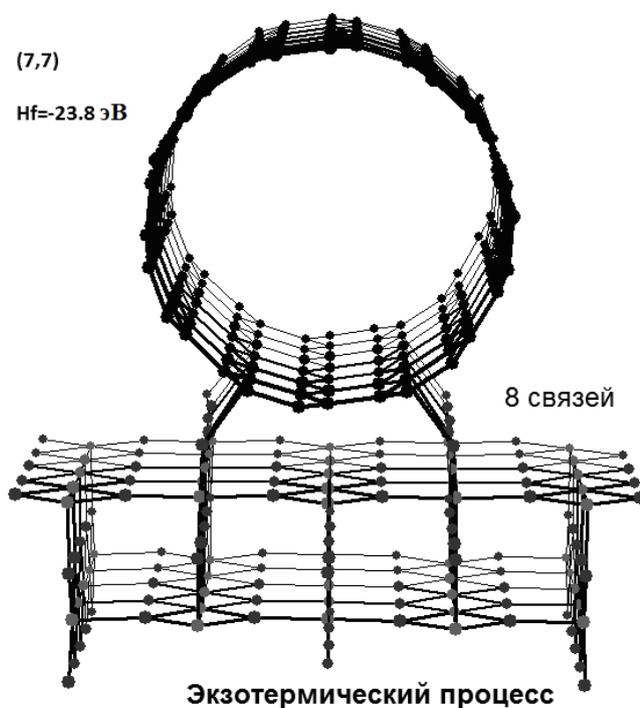


Рис. 5. Атомная структура композита нанотрубка (7,7)-рутил

## Выводы

В ходе квантово-химического исследования, проводимого методом сильной связи, найдена стабильная конфигурация композита "углеродная нанотрубка – рутил". Стабильность структуры оценивалась по величине энтальпии реакции образования композита. Установлена зависимость между стабильностью композита и геометрическими параметрами нанотрубки. В рамках данного исследования самой стабильной конфигурацией композита является соединение наночастицы рутила из 148 атомов и нанотрубки длиной 1,6 нм и диаметром 0,95 нм. Взаимодействие рутила и нанотрубки в таком соединении осуществляется четырьмя химическими связями С-О. При увеличении количества связей С-О стабильность композита на основе углеродной нанотрубки и рутила будет увеличиваться.

## Литература

- [1] Duszovda A., Dusza J., Tomasek K., Blugan G., Kuebler J. Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1023–1027.
- [2] Temperature dependence on elastic constant of SiC ceramics / J.I. Im [et al.] // Journal of the Korean Ceramic Society. 2010. V. 47. I. 6. P. 491–497.
- [3] Fabrication of alumina composite ceramics with high addition of carbon nanotubes / S. Bi [et al.] // Materials Science Forum. 2011. V. 686. P. 423–426.

- [4] Zirconia-based nanocomposite toughened by functionalized multi-wall carbon nanotubes / J. Yi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 581. P. 452–458.
- [5] Kumar A.M., Rajendran N. Electrochemical aspects and in vitro biocompatibility of polypyrrole/ $TiO_2$  ceramic nanocomposite coatings on 316L SS for orthopedic implants // Ceramics International. 2013. V. 39. I. 5. P. 5639–5650.
- [6] Vos K. Reflectance and electroreflectance of  $TiO$ , single crystals II : assignment to electronic energy levels // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977. V. 10. P. 3917–3939.
- [7] Глухова О.Е., Жбанов А.И. Равновесное состояние нанокластеров  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$  и локальные дефекты молекулярного остова // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 180–186.
- [8] Optimisation of accurate rutile  $TiO_2$  (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations / H. Perron [et al.] // Theor Chem Acc. 2007. V. 117. P. 565–574.
- [9] Properties of rutile  $TiO_2$  surfaces from a Tight-Binding Variable-Charge model. Comparison with ab initio calculations / A. Hallil [et al.] // Surface Science. 2011. V. 605. P. 738–745.
- [10] Variable-charge interatomic potentials for molecular-dynamics simulations of  $TiO_2$  / S. Ogataa [et al.] // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 3036–3041.

Поступила в редакцию 18/X/2013;  
в окончательном варианте — 18/X/2013.

## **THEORETICAL STUDY OF STABILITY OF COMPOSITE BASED ON CARBON NANOTUBES AND RUTILE**

© 2013 O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova, I.N. Saliy, M.M. Slepchenkov<sup>3</sup>

With the help of quantum and chemical method of close coupling, finding of stable configuration of nanocomposite on the basis of "carbon nanotube and ceramics" is carried out. Rutile nanoparticle with surface (110) consisting of 148 atoms was considered as ceramic material. The criterion for stability was the enthalpy of reaction of formation of investigated composite. It is found out that the enthalpy of reaction decreases monotonically with increasing diameter of nanotube. It was revealed that the growth of stability of composite contributes to the increase in the number of bonds O-C and their location in two rows.

**Key words:** stability, composite, carbon nanotube, rutile, enthalpy, method of close coupling.

Paper received 18/X/2013.

Paper accepted 18/X/2013.

---

<sup>3</sup>Glukhova Olga Evgenievna (oeglukhova@yandex.ru), Kolesnikova Anna Sergeevna (kolesnikova.88@mail.ru), Saliy Igor Nikolaevich (sin@sgu.ru), Slepchenkov Mikhail Mikhailovich (slepchenkovm@mail.ru), the Dept. of Radiotechnics and Electrodynamics, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.