

文章编号: 1006-9941(2022)03-0197-07

Al/Fe₂O₃ 纳米铝热剂界面结构和稳定性的周期性密度泛函理论研究

薛 闯¹, 高 贫², 王桂香¹, 贡雪东¹

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 纳米铝热剂是一类应用广泛的含能复合材料, 系统研究其界面结构与性能的关系, 对制备性能更优的新型铝热剂有重要指导意义。采用周期性密度泛函理论方法研究了 Fe₂O₃(104) 和 Fe₂O₃(110) 表面的结构、表面能以及由它们与 Al(111) 表面构成的 Al/Fe₂O₃ 界面 (AFS1、AFS2、AFS3、AFS4 和 AFS5) 的结构、黏附功和键合特征。结果表明, Fe₂O₃(104) 和 Fe₂O₃(110) 的 O 原子暴露表面更稳定, 它们与 Al(111) 构成的界面 AFS1 和 AFS5 在所研究的 5 种界面中也最稳定, 分别具有最大的黏附功 (3.92 J·m⁻² 和 3.02 J·m⁻²), 且 AFS1 比 AFS5 更稳定。在这两种最稳定的界面中, Al 原子都是堆积在 Fe₂O₃ 表面 O 原子的顶位, 界面键合主要是通过 Al-O 离子键作用。

关键词: 周期性密度泛函理论; 纳米铝热剂; Al/Fe₂O₃; 界面结构; 界面稳定性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021224

1 引言

由金属 Al 和其他金属氧化物构成的铝热剂能量密度高, 在燃烧时能释放大热量而产生很高温度, 在冶金、爆破、新材料制备等领域有较多应用^[1-3]。然而传统铝热剂中的燃料和氧化剂颗粒较大, 接触不紧密, 导致其燃速慢, 一定程度上影响了铝热剂的更广泛应用。研究表明, 将铝热剂的粒度从微米级超细化到纳米级时, 反应速率可提高超千倍, 因此纳米铝热剂成为当前一个研究热点^[4-6]。近年来有许多纳米铝热剂体系被研究报道, 其中 Al/Fe₂O₃ 纳米铝热体系因其高能量密度而备受关注, 成为研究最广的铝热剂之一^[7-10]。

界面是纳米复合材料的重要组成部分, 是影响载荷传递、材料强度和反应机理的关键因素。深入理解界面结构的性质对指导纳米复合材料的制备和应用具

有重要意义。目前对于 Al/Fe₂O₃ 纳米铝热剂界面的研究, 多是通过电镜扫描观察 Al 纳米颗粒与 Fe₂O₃ 基体间的晶面堆垛, 而对 Al/Fe₂O₃ 界面的性质, 如堆垛关系、界面强度和电子结构等仍不清楚。而第一性原理方法作为在电子水平提供基本信息的有力工具, 可以对界面的电子结构进行定量预测, 已成功应用于一些纳米铝热剂的计算研究, 例如 Shimojo 等^[11-13] 采用从头算分子动力学 (AIMD) 方法研究了 Al/Fe₂O₃ 的电子结构性质, 发现 1ps 内在界面处发生氧化还原反应。Lanthony 等^[14] 采用密度泛函方法 (DFT) 研究了 CuO 沉积在 Al(111) 表面以及 Al 沉积在 CuO(11-1) 表面的初始过程, 探讨了 Al/CuO 界面的生长机制。唐翠明等^[15] 采用 AIMD 研究了 2000 K 下 Al/Fe₂O₃ 的铝热反应, 结果表明反应过程中化学键和电荷量随时间的增加而变化。Xiong 等^[16] 采用 DFT 方法研究了不同金属与 CuO(111) 构成的界面, 分析了不同铝热界面的电子性质和稳定性。Feng 等^[17] 采用 AIMD 模拟了 Al/NiO 纳米铝热剂点火和燃烧反应过程, 发现一次放热和二次放热分别是由界面反应和块体反应引起。但是, 目前尚未有关于 Al/Fe₂O₃ 界面性质的理论研究。

本研究采用周期性 DFT 方法研究了 Al(111)/Fe₂O₃(104) 和 Al(111)/Fe₂O₃(110) 铝热剂界面的黏附特性和电子结构, 其中 Al(111) 和 Fe₂O₃ 的 (104) 和

收稿日期: 2021-08-23; 修回日期: 2021-09-20

网络出版日期: 2022-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51576101)

作者简介: 薛闯 (1990-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: 1923204489@qq.com

通信联系人: 王桂香 (1978-), 女, 副教授, 主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: wanggx1028@163.com

贡雪东 (1967-), 男, 教授, 主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: gongxd325@njjust.edu.cn

引用本文: 薛闯, 高贫, 王桂香, 等. Al/Fe₂O₃ 纳米铝热剂界面结构和稳定性的周期性密度泛函理论研究[J]. 含能材料, 2022, 30(3):197-203.XUE Chuang, GAO Pin, WANG Gui-xiang, et al. Interface Structure and Stability of Al/Fe₂O₃ Nano-thermite: A Periodic DFT Study[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(3):197-203.

(110)表面是X射线衍射实验中的主要暴露晶面^[9],也是目前研究较多的晶面^[18-19]。通过计算分析Fe₂O₃(104)和Fe₂O₃(110)的表面结构和表面能的大小,搭建了5种Al/Fe₂O₃界面模型,研究了Al/Fe₂O₃铝热剂体系的界面结构、黏附功和电子结构。该工作可为Al/Fe₂O₃纳米铝热剂的材料设计、性能优化以及工程应用提供理论支持与指导。

2 计算方法

计算采用周期性DFT方法^[20-21]和VASP程序包^[22-24]完成。采用广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[25]方法处理电子与电子之间的交换关联势,采用投影缀加波方法(PAW)^[26]描述离子与电子之间的相互作用,价电子在平面波中展开,平面波截断能设为450 eV,并对能量做收敛测试以保证结果准确可靠。由于 α -Fe₂O₃是一个强关联反铁磁体系,包含局域的d轨道电子,因此采用了DFT+U的修正方法,U值选取根据文献报道对Fe取4 eV^[27]。Brillouin区数值积分采用Monkhorst-Pack取样方案^[28],对 α -Fe₂O₃块体倒易空间网格点取5×5×5,Fe₂O₃(104)表面和Al(111)/Fe₂O₃(104)界面取3×3×1,Fe₂O₃(110)表面和Al(111)/Fe₂O₃(110)界面取3×5×1。为避免界面层之间周期性作用的影响,表面设置厚

12 Å的真空层。电子自洽迭代能和弛豫过程原子上的力的收敛标准分别为10⁻⁴ eV和0.03 eV·Å⁻¹。所有计算均考虑自旋极化效应。基于以上参数设置,对 α -Fe₂O₃和Al晶体进行了测试,优化得到的晶胞常数(Fe₂O₃为a=b=5.061 Å,c=13.835 Å;Al为a=b=c=4.041 Å)与实验值(Fe₂O₃,a=b=5.038 Å,c=13.772 Å;Al,a=b=c=4.05 Å)^[29-30]以及文献报道的理论计算结果(Fe₂O₃,a=b=5.066 Å,c=13.868 Å;Al,a=b=c=4.04 Å)^[31,18]相近,表明所用计算方法和参数是可靠的。

3 结果与讨论

3.1 表面结构

在研究界面结构前先讨论构成界面的表面结构。Fe₂O₃(104)表面有两种不同类型的结构:一种是表层只有O原子暴露(记为FS1,见图1),另一种是表层有Fe和O两种原子暴露,且亚表层也是Fe和O(FS2),或亚表层只有O(FS3)。Fe₂O₃(110)表面也有两种不同类型的结构:表层只有O原子暴露且亚表层为Fe(FS4)或亚表层为O(FS5),以及表层只有Fe原子暴露(FS6)。因此,共构建了7种上下对称的表面结构,即Al(111)和FS1~FS6,其中FS3和FS4表面符合化学计量比,FS1、FS2、FS5和FS6表面不符合化学计量比。

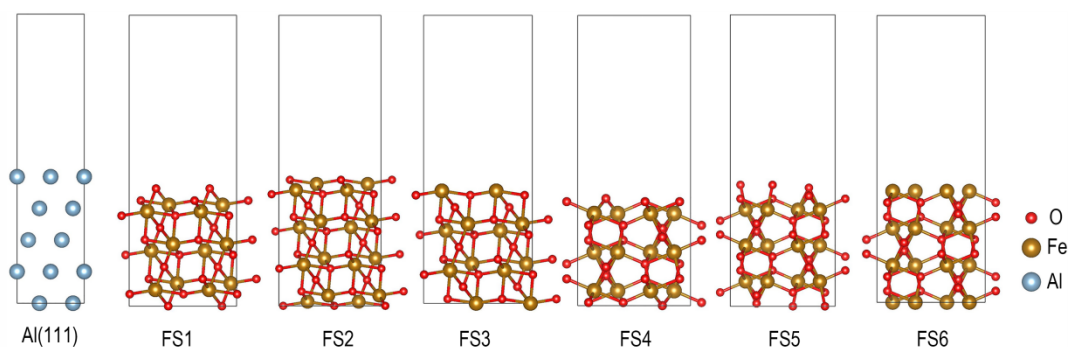


图1 Al和Fe₂O₃的表面结构

Fig.1 Surface structures of Al and Fe₂O₃

为保证计算结果可靠,须测试每个表面模型的厚度。通过计算不同原子层数的表面模型的表面能(γ),可以对表面 γ 模型进行收敛性测试,也就是确定合适的表面模型的厚度,使表面模型足以表现块体性质。 γ 由公式(1)计算^[32-33]:

$$\gamma = \frac{1}{2A} [G^{\text{slab}} - \sum N_i \mu_i] \quad (1)$$

式中, G^{slab} 是表面模型的吉布斯自由能^[30],J·mol⁻¹; N_i

是与表面模型同样大小的块体中*i*原子的数量,无量纲; μ_i 是*i*原子的化学势,J·mol⁻¹;由于模型有两个对称表面,故表面积为2*A*,m²·mol⁻¹。在平衡条件下,块体的化学势 μ^{bulk} 等于块体的摩尔吉布斯自由能 G_m^{bulk} ,即单位块体中每种组分的化学势之和,因此对于Al(111)和Fe₂O₃表面分别有式(2)和(3):

$$G_{m,\text{Al}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Al}} \quad (2)$$

$$G_{m,\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{bulk}} = 2\mu_{\text{Fe}} + 3\mu_{\text{O}} \quad (3)$$

根据吉布斯自由能的定义^[30]: $G = E + pV - TS$ (式中 E 是内能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; p 是大气压, Pa ; V 是体积, m^3 ; T 是温度, K ; S 是熵, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 由于 pV 和 TS 项对固体材料的 G 贡献很小, 因此 G 近似等于能量 E 。故对于 Al(111) 和 Fe₂O₃ 表面, (1) 式可分别化为 (4) 和 (5) 式:

$$\gamma = \frac{1}{2A} [E_{\text{Al}}^{\text{slab}} - N_{\text{Al}} E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}] \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{slab}} - \frac{1}{2} N_{\text{Fe}} E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{bulk}} - \left(N_{\text{O}} - \frac{3}{2} N_{\text{Fe}} \right) \mu_{\text{O}} \right] \quad (5)$$

式中, $E_{\text{Al}}^{\text{slab}}$ 和 $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{slab}}$ 分别是 Al 和 Fe₂O₃ 表面模型的总能量, $E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ 和 $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{bulk}}$ 分别是块体中每个 Al 原子和每个 Fe₂O₃ 单元的能量, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。O 原子的化学势 μ_{O} 可由 (6) 式得到:

$$\mu_{\text{O}}(T, p) = \frac{1}{2} E_{\text{O}_2}^{\text{gas}} + \Delta\mu_{\text{O}}(T, p) \quad (6)$$

式中, $E_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$ 是 O₂ 分子的能量。常温常压下 $\Delta\mu_{\text{O}} = -0.27 \text{ eV}$ ^[32]。

对于 Al(111) 表面, 由公式 (4) 计算得到的结果表明, 当原子层厚度 $n \geq 5$ 时, γ 趋于固定值 $0.83 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 与文献报道的结果一致^[34]。因此, 本研究采用层数为 5 的 Al(111) 表面模型。对于 Fe₂O₃(104) 和 Fe₂O₃(110) 表面, 由公式 (5) 计算得到不同 n 下 FS1~FS6 的 γ 值列于表 1。显然, 对于表面 FS1~FS6, 当原子层数分别达到 7、8、6、6、7、8 时, γ 已基本趋于某个定值, 表明在此厚度下这些表面模型已能较好表现体相性质, 综合考虑计算精度和成本, 对 FS1~FS6 表面的厚度分别选取了 $n=10、11、9、9、10、11$ 。另外, 从表 1 还可以发现, 对这 6 种不同的 Fe₂O₃ 表面, 其 γ 的大小次序为: FS4 < FS1 < FS2 < FS3 < FS6 < FS5。在 Fe₂O₃(110) 的 3 种暴露面中 FS4 的 γ 最小, 稳定性最好, 与之前文献报道的结果一致^[35], 而 FS5 和 FS6 的 γ 比其它表面大得多, 这主要是因为 FS5 和 FS6 表面的悬空键较多, 表面稳定性较差。Fe₂O₃(104) 的 3 种暴露面的 γ 与 FS1 差距不大, 稳定性较好, 这也与之前的报道相近^[36]。因此, 本研究后续计算只考虑较稳定的 FS1~FS4 表面, 其中前 3 种为 (104) 表面, FS4 为 (110) 表面。

3.2 Al/Fe₂O₃ 界面

3.2.1 界面几何结构

在对 Al 和 Fe₂O₃ 表面模型的厚度及稳定性的测试结果基础上, 构建了 Al(111)/Fe₂O₃ 界面结构模型。构建界面模型时, 对两个表面均引入了一定的晶格畸变。对于 Al(111)/Fe₂O₃(104) 界面, 在 Al 块体上沿

表 1 不同层数的 Fe₂O₃(104) 和 Fe₂O₃(110) 表面模型的表面能

Table 1 Surface energies of Fe₂O₃(104) and Fe₂O₃(110) surfaces with different number of layers

surface	n	N_{Fe}	N_{O}	$\gamma / \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
FS1	7	8	14	1.58
	10	12	20	1.58
	13	16	26	1.58
	16	20	32	1.58
FS2	8	12	16	1.83
	11	16	22	1.82
	14	20	28	1.82
	17	24	34	1.82
FS3	6	8	12	1.94
	9	12	18	1.92
	12	16	24	1.92
	15	20	30	1.92
FS4	6	8	12	1.47
	9	12	18	1.41
	12	16	24	1.41
	15	20	30	1.41
FS5	7	12	12	4.52
	10	16	18	4.52
	13	20	24	4.51
	16	24	30	4.54
FS6	8	8	18	3.48
	11	12	24	3.44
	14	16	30	3.44
	17	20	36	3.44

Note: n is the surface thickness, N_{Fe} is the number of Fe atoms, N_{O} is the number of O atoms, and γ is the surface energy.

[111] 方向截取 (3×3) 的二维 Al(111) 平板 (晶格常数 $\mu=\nu=8.59 \text{ \AA}$) 堆积在 Fe₂O₃(104) (晶格常数 $\mu=\nu=9.0 \text{ \AA}$) 上构建界面模型, 构建的界面模型的晶格常数 ($\mu=\nu=8.80 \text{ \AA}$) 与 Al(111) 和 Fe₂O₃(104) 晶格常数的相对误差 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\nu$ 均小于 2.34%。同样, 对于 Al(111)/Fe₂O₃(110) 界面, 截取 (3×2) 的 Al(111) 平板 (晶格常数 $\mu=8.59 \text{ \AA}$, $\nu=5.73 \text{ \AA}$) 堆积在 Fe₂O₃(110) (晶格常数 $\mu=8.77 \text{ \AA}$, $\nu=5.46 \text{ \AA}$) 上构建界面模型, 构建的界面模型的晶格常数 ($\mu=8.68 \text{ \AA}$, $\nu=5.59 \text{ \AA}$) 与 Al(111) 和 Fe₂O₃(110) 晶格常数的相对误差 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\nu$ 也都小于 2.39%。由于 Fe₂O₃(104) 和 Fe₂O₃(110) 表面有不同暴露结构且 Al(111) 表面的 Al 原子在 Fe₂O₃ 表面还有不同的堆积位置, 由 FS1~FS4 与 Al(111) 表面依次构建了 5 种可能的界面结构模型, 分别为 AFS1、AFS2、AFS3、AFS4 和 AFS5 (见图 2)。其中, AFS4 和 AFS5 均

由FS4表面与Al(111)表面构成,分别对应于Al原子堆积在FS4表面的两种不同位置,即O原子空位和O原子顶位。在界面结构模型的弛豫过程中,由于距离接触界面远的原子位置变化很小,因此,对距接触界面最远的Fe₂O₃表面的4层和Al(111)表面的2层进行了固定。

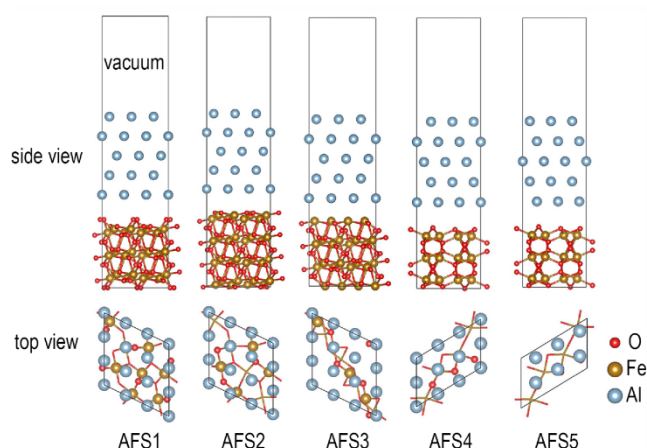


图2 5种Al/Fe₂O₃界面结构

Fig.2 Five interface structures of Al/Fe₂O₃

图3是弛豫后的界面结构。弛豫前后界面处Al原子位置发生了较大变化,在垂直于和平行于界面方向都有移动,界面间距减小。在AFS2和AFS3界面中,Al原子的紧密堆叠导致Fe₂O₃表面重构,Fe₂O₃表面O原子垂直于界面向Al表面移动,形成了与AFS1中相似的O原子暴露界面结构,说明AFS1比AFS2和AFS3界面更稳定。在AFS4界面中,界面处Al原子在弛豫过程也发生了移动,从O原子空位移动到O原子顶位,形成了与AFS5相似的界面结构,说明O原子顶位堆叠的AFS5界面比AFS4界面更稳定。

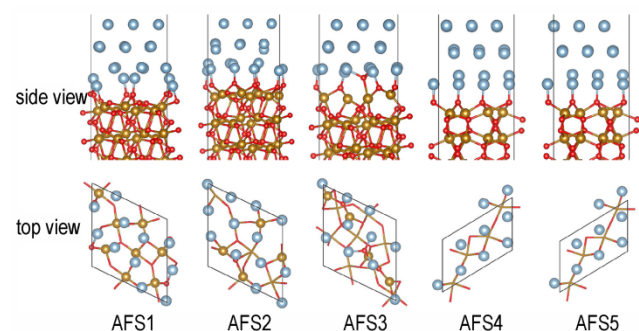


图3 5种Al/Fe₂O₃界面的弛豫结构

Fig.3 Five relaxed interface structures of Al/Fe₂O₃

3.2.2 界面黏附功

黏附功(W_{ad})是将一个界面分离为两个自由表面

所需的单位面积可逆功,因此可用来评价界面的结合强度和稳定性。 W_{ad} 越大,界面原子间的结合力越强,界面越稳定。 W_{ad} 由式(7)求得^[37]:

$$W_{ad} = \frac{E_{Al} + E_{Fe_2O_3} - E_{intf}}{A} \quad (7)$$

式中, E_{Al} 和 $E_{Fe_2O_3}$ 分别是界面中Al和Fe₂O₃表面的总能量, E_{intf} 是Al/Fe₂O₃界面的能量, $J \cdot mol^{-1}$;A是界面面积, $m^2 \cdot mol^{-1}$ 。

表2列出了Al(111)/Fe₂O₃(104)和Al(111)/Fe₂O₃(110)界面AFS1~AFS5的 W_{ad} 。从表中可以看出,Al(111)/Fe₂O₃(104)界面的黏附功明显大于Al(111)/Fe₂O₃(110),说明Al(111)/Fe₂O₃(104)界面比Al(111)/Fe₂O₃(110)界面更稳定。与其他体系相比^[16],金属层与Fe₂O₃的相互作用更强,黏附功更大,也预示着界面存在较强的离子特性。对于Al(111)/Fe₂O₃(104)界面,三种界面结构模型的黏附功分别为3.92、3.27和3.43 $J \cdot m^{-2}$ 。AFS1界面的黏附功最高,说明O原子暴露的Fe₂O₃(104)表面与Al原子的结合强度更高,界面结构更稳定。AFS2和AFS3界面的黏附功小于AFS1,结合强度低于AFS1,界面结构稳定性相对较差。对于Al(111)/Fe₂O₃(110)界面,O原子顶位堆积的AFS5界面黏附功为3.02 $J \cdot m^{-2}$,略高于空位堆积的AFS4界面的黏附功(2.98 $J \cdot m^{-2}$),说明顶位堆叠的AFS5界面结合强度更高更稳定。 W_{ad} 的结果与弛豫过程结构的变化规律吻合。

表2 5种界面的黏附功(W_{ad})

Table 2 Adhesion work (W_{ad}) of five Al/Fe₂O₃ interfaces

system	interface	$W_{ad} / J \cdot m^{-2}$
Al(111)/Fe ₂ O ₃ (104)	AFS1	3.92
	AFS2	3.27
	AFS3	3.43
Al(111)/Fe ₂ O ₃ (110)	AFS4	2.98
	AFS5	3.02

Note: W_{ad} is the adhesion work.

3.2.3 界面电子结构

为了揭示界面的电子结构和键合特征与界面稳定性的关系,由公式(8)计算了Al(111)/Fe₂O₃(104)和Al(111)/Fe₂O₃(110)界面中 W_{ad} 最大的AFS1和AFS5的差分电荷密度,还采用平面平均法计算了垂直于界面(即z轴)方向的平均差分电荷密度(见图4,图中黄色和蓝色分别表示电荷密度的增加和减少)。

$$\Delta\rho = \rho_{intf} - \rho_{Al} - \rho_{Fe_2O_3} \quad (8)$$

式中, ρ_{intf} 、 ρ_{Al} 和 $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 分别是 Al/Fe₂O₃ 界面、Al 表面和 Fe₂O₃ 表面的电荷密度, $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ 。由图 4a 和图 4b 可见, 在 AFS1 界面中, Fe₂O₃(104) 表面 O 原子与 Al(111) 表面 Al 原子之间有大量电荷聚集, Al 原子失去部分电荷而 O 原子得到部分电荷, Al 和 O 原子之间有较强的静电作用, 在界面处形成 Al—O 离子键, 因此 AFS1 界面主要是通过 Al—O 离子键作用形成。根据图 4c 和图 4d, 对于 AFS5 界面, 界面处也存在很多自由电子, 主要来源于 Fe₂O₃(110) 表面的 O 原子和 Al(111) 表面的 Al 原子, 说明该界面处同样存在较强的静电作用, 形成了 Al—O 离子键, 因此 AFS5 界面也主要是通过 Al—O 离子键作用形成。比较 AFS1 和 AFS5 界面的价电荷相互作用和电荷聚集程度, 前者明显强于后者, 这与前者的黏附功更大的结果相吻合。

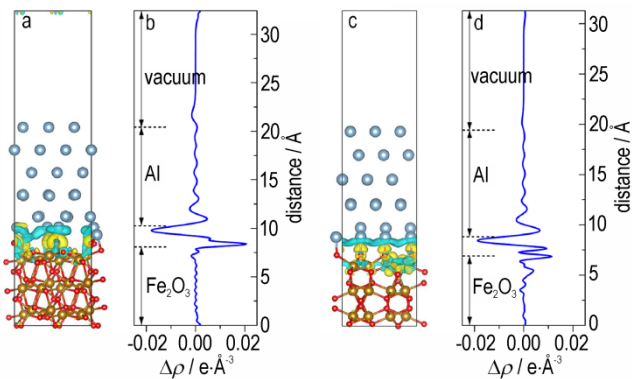


图 4 AFS1 界面 (a, b) 和 AFS5 界面 (c, d) 的差分电荷密度和平面平均差分电荷密度 (黄色和蓝色分别表示电荷密度的增加和减少)

Fig.4 Differential charge density and plane-averaged difference charge density of AFS1 (a, b) and AFS5 (c, d) (Yellow and blue colors represent the increase and decrease in charge density, respectively)

为更深入了解界面的电子结构, 还计算了 AFS1 和 AFS5 界面的分波态密度 (PDOS) (见图 5), 图 5 给出了界面处 O 和 Al 以及远离界面的内层 O 和 Al 原子的 PDOS, 内层 O 和 Al 原子视作为体相原子, 可以看出, 界面处原子的 PDOS 与内层原子不同, 说明界面处发生了电荷重新分布。在 AFS1 界面上, O 原子的 p 轨道在 -6 eV 处出现了新的峰, 且峰值与 Al 原子的峰值相近, 主要是 O-2 p 和 Al-3 s 之间的杂化, 说明 Al(111)/Fe₂O₃(104) 界面中形成了 Al—O 离子键。与体相原子相比, 界面处 Al 原子在费米能级处的占据态较低, 进一步说明了界面上形成了 Al—O 离子键。在 AFS5 界面上, O 原子也在 -6 eV 出现新的峰, 且峰值也与

Al(111) 表层 Al 原子相近, 说明 Al(111)/Fe₂O₃(110) 界面处也有 Al—O 离子键形成。同时, 与体相 Al 原子相比, 表层 Al 原子的 PDOS 曲线更平缓, 特别是费米能级处的占据态更低, 进一步说明界面处有 Al—O 离子键形成。

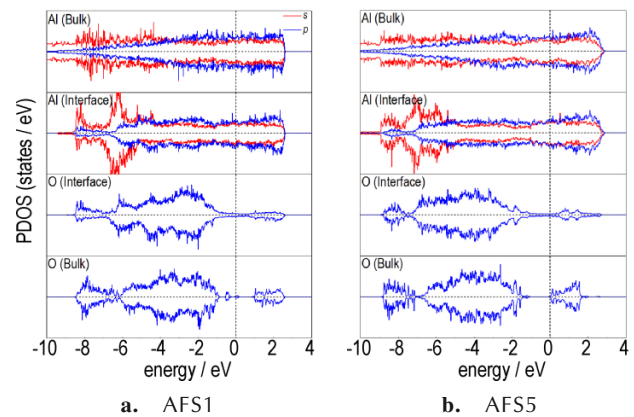


图 5 Al/Fe₂O₃ 界面的分波态密度图: (a) AFS1 界面; (b) AFS5 界面

Al (Bulk)、O (Bulk)、Al (Interface)、O (Interface) 分别表示内层 (体相) 及界面 Al 和 O 原子

Fig.5 The partial density of states of Al/Fe₂O₃ interfaces: (a) AFS1 interface; (b) AFS5 interface. Al (Bulk), O (Bulk), Al (Interface), and O (Interface) represent the inner Al and O atoms and interface Al and O atoms, respectively.

4 结论

采用周期性密度泛函理论方法研究了 Fe₂O₃(104) 和 Fe₂O₃(110) 表面以及 Al/Fe₂O₃ 界面的性质, 分析了不同表面和界面的结构、表面能和界面黏附功。结果表明:

(1) O 原子暴露的 Fe₂O₃(104) 表面比其它 Fe₂O₃(104) 表面更稳定, 同样地, O 原子暴露且亚表层为 Fe 原子的 Fe₂O₃(110) 表面比其它 Fe₂O₃(110) 表面更稳定。

(2) 在 5 种 Al/Fe₂O₃ 界面中, 由 O 原子暴露表面形成的 Al(111)/Fe₂O₃(104) 界面 AFS1 和 Al(111)/Fe₂O₃(110) 界面 AFS5 具有较大的界面黏附功, 黏附功分别为 $3.92 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $3.02 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 界面较稳定。

(3) 在这两种界面结构中, 电荷转移主要发生在界面处的 Al 和 O 原子层之间。界面处有 Al—O 离子键形成, 且轨道电子的杂化来源于 Al-3 s 轨道和 O-2 p 轨道。

参考文献:

- [1] Wang L L, Munir Z A, Maximov Y M. Thermite reactions:

- their utilization in the synthesis and processing of materials[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(14): 3693-3708.
- [2] 严新炎, 孙国雄, 张树格. SHS技术的发展及应用[J]. *机械工程材料*, 1995, 19(5): 1-5.
YAN Xin-yan, SUN Guo-xiong, ZHANG Shu-ge. Developments and application of SHS processes[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 1995, 19(5): 1-5.
- [3] Zhu H X, Abbaschian R. In-situ processing of NiAl-alumina composites by thermite reaction[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2000, 282(1-2): 1-7.
- [4] 安亭, 赵凤起, 肖立柏. 高反应活性纳米含能材料的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(3): 55-62.
AN Ting, ZHAO Feng-qi, XIAO Li-bai. Progress of study on high activity nano-energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 55-62.
- [5] Yan S, Jian G, Zachariah M R. Electrospun nanofiber-based thermite textiles and their reactive properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6432-6435.
- [6] 王军, 张文超, 沈瑞琪, 等. 纳米铝热剂的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(4): 1-8.
WANG Jun, ZHANG Wen-chao, SHEN Rui-qi, et al. Research progress of nano thermite[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2014, 37(4): 1-8.
- [7] Cheng J L, Hng H H, Lee Y W, et al. Kinetic study of thermal and impact-initiated reactions in Al-Fe₂O₃ nanothermite [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(12): 2241-2249.
- [8] Dadbakhsh S, Hao L. In situ formation of particle reinforced Al matrix composite by selective laser melting of Al/Fe₂O₃ powder mixture [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14(1-2): 45-48.
- [9] Zhang W C, Yin B Q, Shen R Q, et al. Significantly enhanced energy output from 3D ordered macroporous structured Fe₂O₃/Al nanothermite film [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(2): 239-242.
- [10] 郑国强, 张文超, 徐兴, 等. 模板法制备多孔核/壳结构的Fe₂O₃/Al纳米铝热薄膜[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(6): 610-614.
ZHENG Guo-qiang, ZHANG Wen-chao, XU Xing, et al. Preparation of porous core/shell structure Fe₂O₃/Al nanothermite membrane by template method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(6): 610-614.
- [11] Shimojo F, Nakano A, Kalia R K, et al. Electronic processes in fast thermite chemical reactions: A first-principles molecular dynamics study[J]. *Physical Review E*, 2008, 77(6): 066103.
- [12] Shimojo F, Kalia R K, Nakano A, et al. Metascalable molecular dynamics simulation of nano-mechano-chemistry[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2008, 20(29): 294204-294209.
- [13] Shimojo F, Nakano A, Kalia R K, et al. Enhanced reactivity of nanoenergetic materials: A first-principles molecular dynamics study based on divide-and-conquer density functional theory[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(4): 043114.
- [14] Lanthony C, Ducere J-M, Esteve A, et al. Formation of Al/CuO bilayer films: Basic mechanisms through density functional theory calculations [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(14): 4768-4771.
- [15] 唐翠明, 赵锋, 陈晓旭, 等. Al与 α -Fe₂O₃纳米界面铝热反应的从头计算分子动力学研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(24): 269-275.
TANG Cui-ming, ZHAO Feng, CHEN Xiao-xu, et al. Thermite reaction of Al and α -Fe₂O₃ at the nanometer interface: ab initio molecular dynamics study [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(24): 269-275.
- [16] Xiong G L, Yang C H, Zhu W H, et al. Density functional theory study of high-energy metal (Al, Mg, Ti, and Zr)/CuO composites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(93): 90206-90211.
- [17] Feng S H, Xiong G L, Zhu W H. Ab initio molecular dynamics studies on the ignition and combustion mechanisms, twice exothermic characteristics, and mass transport properties of Al/NiO nanothermite[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(19): 11364-11376.
- [18] Xie C Y, Sun Y L, Zhu B Z, et al. Insight into the dissociation mechanism of ethanol molecule over the nano-aluminum surface: A density functional theory study[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(30): 17096-17111.
- [19] Wanaguru P, An J, Zhang Q M. DFT+U study of ultrathin α -Fe₂O₃ nanoribbons from (110) and (104) surfaces[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(8): 084302.
- [20] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): 864-871.
- [21] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review A*, 1965, 140(4): 1133-1138.
- [22] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals[J]. *Physical Review B*, 1993, 48(17): 13115-13118.
- [23] Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [24] Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [26] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [27] Latorre C A, Ewen J P, Gattinoni C, et al. Simulating surfactant iron oxide interfaces: from density functional theory to molecular dynamics [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(31): 6870-6881.
- [28] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [29] Finger L W, Hazen R M. Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars[J]. *Journal of Applied Physics*, 1980, 51(10): 5362-5367.
- [30] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition[M]. *Taylor and Francis*: 2016.
- [31] Mahmoud A, Deleuze P-M, Dupont C. The nature of the Pt (111)/ α -Fe₂O₃ (0001) interfaces revealed by DFT calculations [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2018, 148(20): 204701.
- [32] Reuter K, Scheffler M. Composition, structure, and stability of RuO₂(110) as a function of oxygen pressure[J]. *Physical Review B*, 2001, 65(3): 321-325.
- [33] Manh-Thuong N, Seriani N, Gebauer R. Defective α -Fe₂O₃(0001): An ab Initio Study[J]. *Chemphyschem*, 2014, 15(14): 2930-

- 2935.
- [34] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. First-principles study of polar Al/TiN (111) interfaces [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 (12) : 3681–3688.
- [35] Li F F, Shi C M, Cui G L, et al. Theoretical insight into CO-sensing performance of pure and oxygen-defective α -Fe₂O₃ (110) surface [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1123: 41–49.
- [36] Zhang J J, Qin W, Dong C Q, et al. Density functional theory study of elemental mercury adsorption on Fe₂O₃[104] and its effect on carbon deposit during chemical looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 3414–3418.
- [37] Sun T, Wu X, Li W, et al. The mechanical and electronic properties of Al/TiC interfaces alloyed by Mg, Zn, Cu, Fe and Ti: First-principles study[J]. *Physica Scripta*, 2015, 90(3):035701.

Interface Structure and Stability of Al/Fe₂O₃ Nano-thermite: A Periodic DFT Study

XUE Chuang¹, GAO Pin², WANG Gui-xiang¹, GONG Xue-dong¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China)

Abstract: Nano-thermites, as one kind of energetic composites, have wide applications. A systematic study on the relationship between the interface structures and properties has great significance for the preparation of the new nano-thermites with excellent performance. The structures and energies of Fe₂O₃(104) and Fe₂O₃(110) surfaces and the structures, bonding properties, and adhesion work of Al(111)/Fe₂O₃(104) and Al(111)/Fe₂O₃(110) interfaces (AFS1, AFS2, AFS3, AFS4 and AFS5) were studied with the periodic density functional theory in this work. Results show that O-terminated Fe₂O₃(104) and Fe₂O₃(110) surfaces and the interfaces formed by these surfaces with Al(111) are more stable than those of the (104) and (110) surfaces of Fe₂O₃ respectively. Among 5 of the Al/Fe₂O₃ interfaces, the interfaces composed by the O-terminated Fe₂O₃(104) and Fe₂O₃(110) surfaces with Al(111), i.e., AFS1 and AFS5, have the maximum adhesion work (3.92 J·m⁻² and 3.02 J·m⁻², respectively), and AFS1 is more stable than AFS5. In these two most stable interfaces, the Al atoms stack on the top position of the O atoms of the Fe₂O₃ surfaces and the binding of Al and Fe₂O₃ surfaces is mainly through the Al-O ionic bonds.

Key words: periodic density functional theory; nano-thermite; Al/Fe₂O₃; interface structure; interface stability

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021224

(责编:姜梅)