

最外層に欠陥を有する多層カーボンナノチューブの多様な断面変形挙動

Various cross-sectional deformation of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Stone-Wales Defects on the outermost layer

北海道大学工学部

北海道大学大学院工学院

山梨大学大学院総合研究部

東京大学生産技術研究所

北海道大学大学院工学研究院

○学生員

学生員

非会員

非会員

正員

小澤健吾 (Kengo Ozawa)

鎌田弥成 (Minari Kamata)

島弘幸 (Hiroyuki Shima)

梅野宜崇 (Yoshitaka Umeno)

佐藤太裕 (Motohiro Sato)

1. まえがき

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, 以下 CNT)とは、炭素原子の六員環ネットワークが連なり、形成された層(グラフェンシート)を円筒状に丸めた物質である¹⁾。CNT には優れた特徴が多くあり、軽量で高強度、高い柔軟性、高い導電性、高い熱伝導性、耐熱性はそれぞれマテリアル、エレクトロニクス、エネルギー、ナノテクノロジー、バイオなどの分野において多岐にわたる応用が期待されている。

ところが CNT を工業的に製造すると、その多くは欠陥を含んでおり²⁾、欠陥により CNT の性質は変化してしまう。製造法を工夫し欠陥を含む CNT の割合を減らすことも可能であるが、コスト面で不経済であるといえる。また、工業的に CNT を製造する際、単層 CNT は触媒を必要とするのに対し、多層 CNT は触媒を必要としないため、より経済的であるといえる。さらに近年では、本来不意に挿入されてしまう欠陥を人為的にコントロールしようとする研究が盛んに行われている。ゆえに欠陥を含む多層 CNT についての断面変形挙動を明らかにすることが、今後の CNT 活用のために重要である。

本研究では解析手法として、原子ひとつひとつの運動を追跡することができ、多層 CNT の断面変形挙動の厳密な解析を可能とする分子動力学法(Molecular Dynamics Method, 以下 MD 法)を用いて、静水圧荷重下で最外層に欠陥を持つ多層 CNT の座屈荷重と断面形状を観察し、欠陥個数が座屈荷重と断面形状に与える影響を検証した。

2. 解析モデル

本研究では、カイラルベクトルが (n,n) と表される Armchair 型の多層 CNT を観察対象とした。断面変形挙動を扱うことから軸方向にのみ周期境界条件³⁾を適用し、最外層の法線方向に静水圧荷重を載荷した。図-1 は今回用いた CNT の欠陥のない状態の断面図であり、図-2 はその側面図である。これらの CNT の最外層に図-3 に示す Stone-Wales 欠陥(以下 SW 欠陥)を挿入し、MD 法を用いて座屈荷重と断面形状を観察した。

SW 欠陥とは、図-3 に示すように、六員環を形成する炭素結合の一つが 90° 回転し、五員環と七員環を形成する欠陥のことである。

本研究では SW 欠陥を最外層の同一円周上に等間隔に挿入した。また、図-4 に示すように、欠陥個数を変えながら解析を行った。

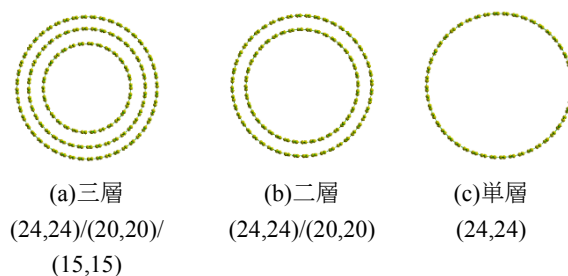


図-1 解析モデル CNT 断面図

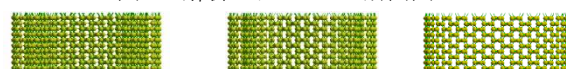


図-2 解析モデル CNT 側面図

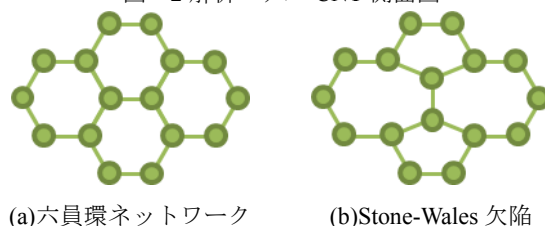


図-3 炭素結合の模式図

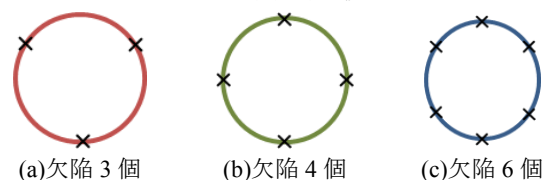


図-4 欠陥の均等配置の例

3. 解析手法

MD 法とは原子シミュレーションのひとつ、原子の運動(位置、速度データ)を追跡することで物質の特性を評価する方法である。MD 法は物質系ではなく、ニュートン力学に従う質点系として原子を取り扱う。そしてほかの原子からの力を受けながら、運動する N 個の原子ひとつひとつに運動方程式を立てる。これは三次元空間では、 $3N$ 個の二階常微分方程式となる。この式は解析的には解けないため、数値積分を行う。

本研究では、原子間の相互作用を規定するポテンシャル関数として共有結合と非共有結合との結合変化についても考慮できる AIREBO ポテンシャル⁴⁾を用いた。

AIREBO ポテンシャルは次式で表される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j \neq i, j, k} E_{kijl}^{tors} \right] \quad (1)$$

式(1)の各項は、 E_{ij}^{REBO} が Brenner らの REBO ポテンシャルで炭素原子同士の共有結合に関する項である。また、 E_{ij}^{LJ} は非共有結合を示す LJ ポテンシャルで、分子間力(ファンデルワールス力)を示す項である。最後に、 E_{kijl}^{tors} は隣り合った3つの炭素原子が形成する面どうしがなす2面角に依存する torsion ポテンシャルである。

4. 結果と考察

4.1 層数、欠陥個数ごとの限界荷重の解析

図-5 は各層数について、それぞれのモデルの限界荷重を示したものである。限界荷重 P_L は、除荷して元の状態に戻る最大の荷重を示しており、グラフの縦軸に対応している。横軸はモデルを表しており、欠陥のないものを PT(Perfect Tube)モデル、欠陥のあるものを SWD(Stone-Wales Defect)モデルとした。なお SWD モデルについて、右の数字は挿入する SW 欠陥の個数を表している。

図-5 から読み取れるように、単層では欠陥個数の増加に伴い、限界荷重も増加していることがわかる。一方で二層、三層では欠陥の個数によって限界荷重にばらつきがみられる。また、二層と三層のグラフの形には似た傾向がみられる。

4.2 欠陥個数と断面形状の関係

欠陥3個および欠陥8個の三層モデルの载荷前および载荷中、座屈後の断面形状の様子をそれぞれ図-6 および図-7 に示した。欠陥3個の場合は徐々に断面変形が進行し、やがて特異な断面形状に変形した。一方で欠陥8個の場合、载荷中も载荷前と同じく真円に近い断面形状を保ち、ある荷重に達したときに欠陥3個の場合と似た大変形に及んだ。また、同様の解析を欠陥4個、欠陥6個でも行った結果、断面形状の推移において、欠陥6個は欠陥3個と、欠陥4個は欠陥8個と似た傾向がみられた。このことから、欠陥個数によって、比較的小さい荷重から徐々に断面変形が進行する場合と、荷重に対してある程度強度を保ち、ある荷重に達したときに急激に断面変形が生じる場合があることが分かった。

5. まとめ

本研究から、以下の知見が得られた。

- 欠陥を含む単層 CNT では欠陥個数の増加に伴い限界荷重も上昇したが、欠陥を含む多層 CNT の場合は限界荷重の増減にばらつきがみられた。
- 二層と三層の CNT では、限界荷重の増減において似た傾向がみられた。
- 欠陥3個、欠陥6個のモデルでは比較的小さい荷重から徐々に断面変形が進行し、やがて特異な断面形状に変形した。
- 欠陥8個、欠陥4個のモデルでは荷重に対してある程度強度を保ち、ある荷重に達したときに急激に断面変形が生じた。

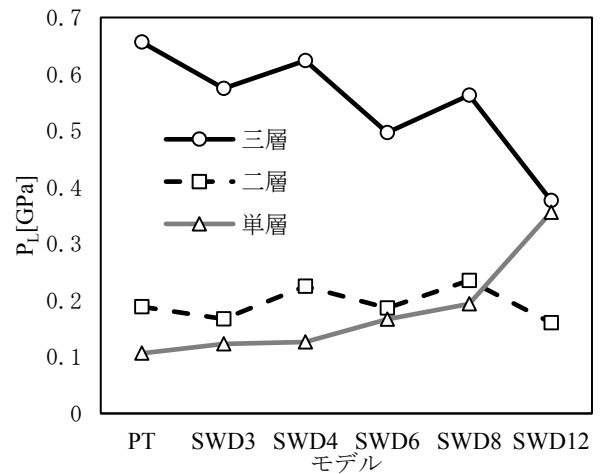


図-5 各解析モデルの限界荷重

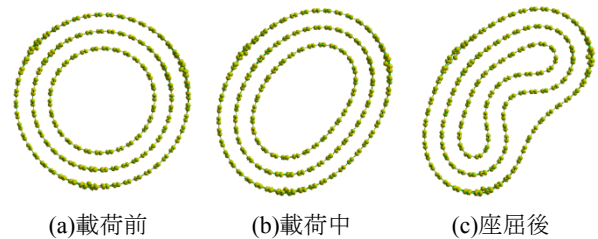


図-6 欠陥3個の断面形状の推移

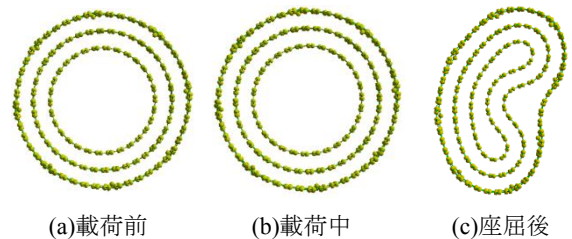


図-7 欠陥8個の断面形状の推移

今後の展望として、特異な断面変形に至った過程を力学的に解明するとともに、断面形状による物理的性質の変化に着目して研究を発展させていきたい。

謝辞

本研究は科研費基盤研究(A)(研究課題番号:18H03818、研究代表者:佐藤太裕)および国際共同研究加速基金(国際共同研究強化)(研究課題番号:15KK0220、研究代表者:佐藤太裕)により実施されたことを付記し、関係各位にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Iijima, S.: Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature*, 354, pp.56-58, 1991.
- 2) 齋藤理一郎, 篠原久典: カーボンナノチューブの基礎と応用, 培風館, pp.150, 2004.
- 3) 上田 顕: コンピュータシミュレーション-マクロな系の中の原子運動-, 朝倉書房, pp.10-11, 1992.
- 4) Stuart, S.J., Tutein, A.B. and Harrison, J.A.: A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, *Journal of Chemical Physics*, 112, pp. 6472-6486, 2000.