

# 弾性体中多層カーボンナノチューブの半径方向圧力作用に対する 特異な断面変形座屈モード発現の理論予測

Theoretical prediction on novel cross-sectional deformation modes of hydrostatically pressurized multiwalled carbon nanotubes embedded in an elastic medium

佐藤太裕\*・島 弘幸\*\*・飯干晃太郎\*\*\*・三上 隆\*\*\*\*

Motohiro Sato, Hiroyuki Shima, Kohtaroh Iiboshi and Takashi Mikami

\*博士(工学) 北海道大学大学院助教, 工学研究科北方圏環境政策工学専攻 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

\*\*博士(工学) 北海道大学大学院助教, 工学研究科応用物理学専攻 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

(カタルーニャ工科大学客員研究員, 第三応用数学部, スペイン・バルセロナ市)

\*\*\*工学士 北海道大学大学院修士課程, 工学研究科北方圏環境政策工学専攻 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

\*\*\*\* 工博 北海道大学大学院教授, 工学研究科北方圏環境政策工学専攻 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

Nanostructure science and engineering are widely believed to spark technological innovation in the next decades. Among many nanostructured materials, carbon nanotubes have drawn great deal of attention. Carbon nanotubes possess novel structural properties such as the extraordinary high strength and stiffness in the axial direction and remarkable flexibility in the radial direction. This paper presents the theoretical prediction of hydrostatically pressurized buckling modes of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) surrounded by an elastic matrix. We formulate the mechanics of MWNTs based on the continuum elastic thin shell theory, as a consequence of which we have unveiled characteristic and interesting cross-sectional deformation modes that are peculiar to MWNTs embedded in an elastic medium.

**Key Words:** multiwalled carbon nanotube, buckling, cross-sectional deformation mode

キーワード: 多層カーボンナノチューブ, 座屈, 断面変形モード

## 1. はじめに

Iijimaによって1991年に発見されたカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, 以下CNT)は,炭素原子が網目のように結びついて円筒状になった物質であり,その直径は数nm程度,長さはその数千倍に達する<sup>1)</sup>.CNTは既存の材料よりも格段に高い電気伝導性・熱伝導性を示すとともに,軽量・高強度・高弾性という理想的な力学特性を有する.例えばCNTは,その軸方向ヤング係数が鋼の数倍,引張強度が数十倍から100倍という顕著な高剛性を示すことが知られている.その一方で,曲げや半径方向外力に対してはしなやかに変形する.特に純曲げを受けた際には,大きい角度で折れ曲がり変形を生じた後にも,除荷後に元の状態に戻るといった弾性的な性質を有している.さらに耐熱性・耐環境性にも極めて優れているため,母材となる金属,セラミック材料にCNTを混入することによる,超高層建築や大型宇宙機器などの次世代社会インフラを実現するための超高強度材料への応用が期待されている<sup>2)</sup>.

CNTが示す最も興味深い特徴の一つとして,高圧力作用時の物性変化が挙げられる.過去の実験によると,CNTの電気的性質は圧力印加に応じて大きく変化する<sup>3)</sup>.これは圧力作用による断面形状変形が理由であると考えられているが,数nmオーダーの極微細な円筒断面の変化を高圧下で実験的に「見る」ことは技術的に難しい.そのため,理論・数値計算アプローチによる挙動予測が,高圧下CNT物性研究では重要な役割を担う.またCNTは,一枚の炭素シートのみで構成される単層カーボンナノチューブ(Single-walled Carbon Nanotube, 以下SWNT)と,それが同心円状に重なって出来る多層カーボンナノチューブ(Multiwalled Carbon Nanotube, 以下MWNT)に分類される.図-1に電子顕微鏡によるイメージとMWNTの模式図を示す<sup>4)</sup>.MWNTでは層間に分子間力(van der Waals力)が作用するため,外力作用による変形や座屈モードはSWNTに比べ非常に複雑になることが予想される.

以上のことを鑑み,著者らは過去の研究(2008年公表)において,半径方向の圧力が作用したMWNTの断面変

形過程を理論・数値計算の両面から解析した。その結果、内径と層数の違いにより大きく分けて2つの断面変形座屈モードが存在していることを初めて明らかにした(図-2参照)<sup>5)</sup>。この成果を基に本研究では、マクロな母材(弾性体)に埋め込まれた MWNT を想定し、母材収縮に伴って発現すると予想される特異な座屈モードの理論的抽出を試みた。このような MWNT を内在した母材は、CNT を強化繊維として利用する高分子基複合材料や複合セラミックスに対応する。よって母材の伸張・収縮が CNT の力学特性にどう影響するかを明らかにすることで、CNT を強化繊維とした強度材料の最適化設計が可能となる。

本研究で得られる成果は、MWNT の断面変形挙動の基本的な特性をつかむだけでなく、チューブ内側の空間を利用するナノデバイスの設計に有用な情報を与えると期待される。CNT の円筒軸に沿って細長く広がる内部空洞には、水素・酸素・メタンガス等の燃料気体や、リチウム等の電池技術に適した物質を詰め込むことができる。さらに学術的な観点からは、このナノスケール空洞内部に水分子を詰めたときに出来る結晶構造(=細長い「氷」)が、通常の氷の結晶とは著しく異なる結晶構造を示すことが知られている。こうしたチューブ内側空間への被内包物質の収集効率(分子・原子をチューブ内部に詰め込むことの出来る度合い)およびその結晶構造は、空洞内部の形状に強く依存すると予想される。そこで圧力印加に伴う内部空間の形状変形を調べることで、上記のナノ空間利用技術に対する新しい研究指針を打ち出せる可能性がある。

## 2. CNT の力学的性質と解析モデル

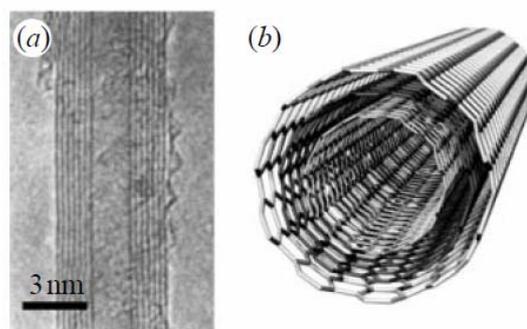
本節では、CNT 力学特性に関して過去に報告された理論・実験研究の主な成果を概観する。より詳細な解説については、著者らによる総説 6) を参照されたい。

### 2.1 引張力に対する力学的特性

CNT の軸方向ヤング係数については、実験・解析ともに多くの研究報告がある。初めて実験的な計測に成功した Treacy らの結果によれば、CNT のヤング係数は最小で 0.4TPa、最大で 4.15TPa とされている<sup>7)</sup>。また、チューブ径が小さいほどヤング係数が大きくなる傾向があることも示されている。この 4TPa という値は、現存する強度材料を遥かに凌駕しており、CNT が地球上で最も強く最も硬い物質であると言われる所以でもある。この CNT の優れた引張特性を、宇宙エレベーターのワイヤーに活用する構想は非常に有名である。

### 2.2 圧縮力、ねじり、純曲げに対する力学的特性

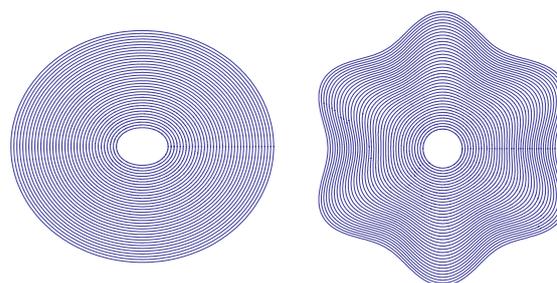
CNT が強度、剛性の面で非常に優れた材料であることは前述の通りである。さらに CNT はその断面径に比べ軸



(a) 電子顕微鏡によるイメージ (b) MWNT の模式図

図-1 多層カーボンナノチューブ

(Phil. Trans. R. Soc. A 366 (2008) <sup>4)</sup>pp1591 の Fig.1 を転載)



(a) 楕円モード( $n=2$ ) (b) 波状変形モード( $n=6$ )

図-2 圧力作用に対する座屈モードの解析結果<sup>5)</sup>  
(周囲に弾性体がない場合)

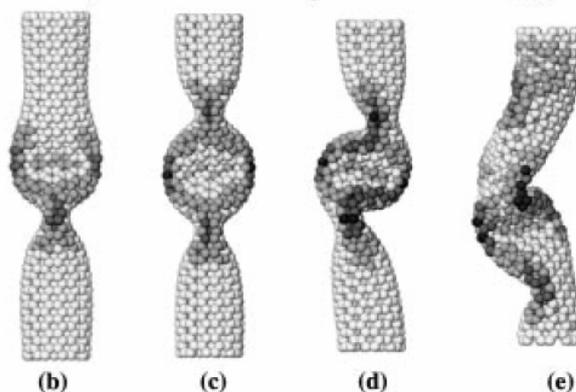
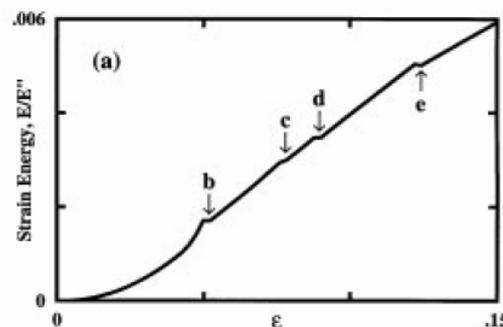


図-3 軸圧縮を受ける SWNT (チューブ径 1nm, チューブ長 6 nm) に対する分子動力学計算結果。ひずみ  $\epsilon$  の増加とともに、多彩な変形過程を示す。

(Phys.Rev.Lett.76(1996)<sup>8)</sup>pp2511 より転載)

方向に長いチューブ状構造をもつことから、大きな軸圧縮力やねじり、および純曲げ外力作用により座屈変形を生じることがある。特に圧縮力による座屈については、非常に数多くの実験、解析両面からの研究が進められており、多くの特性が既に明らかになっている。その一例として図-3に、分子動力学計算により導出された、軸圧縮変形を受ける SWNT の解析結果を示す<sup>8)</sup>。また曲げ作用時には、SWNT や層数の少ない CNT では折れ曲がってしまう<sup>9)</sup>が、層数の多い MWNT においては、ripple と呼ばれる圧縮側に発生する波状変形モードの存在が指摘されている<sup>10-12)</sup>。

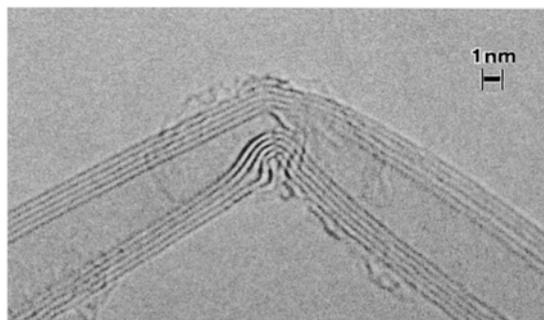
### 2.3 半径方向圧力に対する力学的特性

半径方向圧力に対しては、層数とチューブ径により断面方向の剛性が異なることが指摘されている。またその形状から断面変形座屈を生じる可能性がある。座屈荷重に関する実験的な研究もいくつか行われており、おおよそ数 GPa であるとする報告が多く見受けられるが、その値は層数やチューブ径によりかなりの程度変化する。しかし MWNT の座屈変形を実験的に観察した結果はほとんど存在しない。

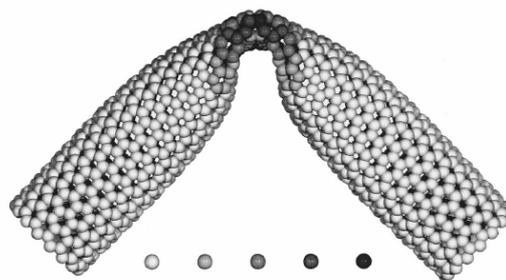
図-2は著者らにより理論的に導出された、周囲に弾性体がない場合の MWNT の半径方向圧力作用に対する座屈モードの解析結果である。層数、内径の違いに応じて、図に示した楕円モードと波状変形モードの何れかが発現する。図-2(a)に対応する楕円モードは全層が一体となつてつぶれるのに対し、図-2(b)波状変形モードでは内側の層はほとんど変形せず円形を保持し、外側の層のみが変形していることがわかる。この断面形状の相違については、本論文以下の章にて詳述する。

### 2.4 解析モデルについて

著者らが導出した図-2の解析結果は、解析モデルとして MWNT の各層を円筒シェルとし、層間に作用する van der Waals 力による相互作用を考慮することにより得られたものである。ナノスケールの構造解析では、分子動力学計算に代表される原子レベルでの解析がより正確に実際の挙動を再現することは言うまでもない。しかしながら本論文で取り扱うような数十層の MWNT を扱う場合には、計算コストが膨大となり現実的ではない。こうした理由から MWNT の挙動解析においては、連続体ベースの梁理論や円筒シェル理論などに基づく理論アプローチが主流を占める。またそれらの結果は、実験結果や原子レベルでの解析結果を概ね再現可能であることが示されている。著者らも現在カタルーニャ工科大学の研究グループと共同で、連続体モデルと原子レベルの解析結果に関する精度検証を実施中である。予備計算の結果を見る限り、著者らの提案する連続体モデルは挙動の大略を把握するに十分な精度を有していると判断できる<sup>13)</sup>。この検証結果は別の機会に公表予定である。



(a) 電子顕微鏡により観察された5層 CNT (径 8nm) の折れ曲がりの様子



(b) 数値解析により得られた SWNT (径 1.2nm) の折れ曲がりの様子

図-4 純曲げを受ける CNT の折れ曲がり変形 (J. Chem. Phys. 104 (1996)<sup>9)</sup> pp 2089 より転載)

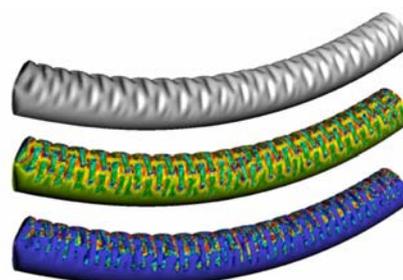


図-5 数値解析により得られた純曲げを受ける MWNT (40層) に発生する波状変形モード (ripple) (Phys.Rev.Lett.100(2008)<sup>11)</sup>pp085503 より転載)

## 3. 座屈現象の定式化

ここでは弾性体中にある MWNT が半径方向圧力作用を受けた場合の座屈挙動についての定式化について述べる。

### 3.1 解析モデル

図-6は本研究で解析対象となる MWNT (層数  $N$ ) のモデル化について示したものである。ここでは各層のチューブを円筒シェル (ヤング係数  $E = 1.0$  TPa, ポアソン比  $\nu = 0.27$ , 層厚  $h = 0.34$  nm,  $i$  層の半径:  $r_i$ ) としてモデル化し、層間に作用する van der Waals 力による相互作用

を考慮する．また MWNT と周囲の弾性体（ヤング係数  $E_M$ 、ポアソン比  $\nu_M$ ）との摩擦抵抗についてはこれまでの研究において定量的な理解を得るに至っておらず、不明な点が多い．このことからここでは両者が完全に接着しているものとし、最外層のチューブが半径方向に圧力  $p$  を受ける場合について考え、軸方向に長い構造形式から平面ひずみ状態を仮定する．

弾性座屈変形について考えた場合、 $i$  層のチューブ半径方向変位  $u_i(p, \theta)$  および円周方向変位  $v_i(p, \theta)$  はそれぞれ次式で表される．

$$u_i(p, \theta) = u_i^{(0)}(p) + \delta u_i(\theta) = u_i^{(0)}(p) + \sum_{n=2}^{\infty} \delta \bar{u}_i \cos n\theta \quad (1)$$

$$v_i(p, \theta) = \delta v_i(\theta) = \sum_{n=2}^{\infty} \delta \bar{v}_i \sin n\theta \quad (2)$$

ここで添え字(0)は安定釣合状態における静的変位、 $\delta u_i(\theta)$ 、 $\delta v_i(\theta)$ は弾性座屈時の半径、および円周方向微小変位振幅をそれぞれ表す．

また MWNT と接する周囲の弾性体は応力関数  $\phi$  を用いて次式を満たすものとする．

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} \right) = 0 \quad (3)$$

これより弾性体中の任意の点での半径方向、円周方向、およびせん断方向の応力  $\sigma_r$ 、 $\sigma_\theta$ 、 $\tau_{r\theta}$  と半径方向、円周方向、およびせん断方向のひずみ  $\varepsilon_r$ 、 $\varepsilon_\theta$ 、 $\gamma_{r\theta}$  はそれぞれ以下の通りとなる．

$$\sigma_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \phi(r, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi(r, \theta)}{\partial \theta^2} \quad (4a)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\partial^2 \phi(r, \theta)}{\partial r^2} \quad (4b)$$

$$\tau_{r\theta} = -\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \phi(r, \theta)}{\partial \theta} \right) \quad (4c)$$

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E_M} \{ (1 - \nu_M^2) \sigma_r - \nu_M (1 + \nu_M) \sigma_\theta \} = \frac{\partial}{\partial r} u(r, \theta) \quad (5a)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{1}{E_M} \{ -\nu_M (1 + \nu_M) \sigma_r + (1 - \nu_M^2) \sigma_\theta \} \quad (5b)$$

$$= \frac{\partial}{\partial r} u(r, \theta) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} v(r, \theta)$$

$$\gamma_{r\theta} = \frac{2(1 + \nu_M)}{E_M} \tau_{r\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} u(r, \theta) + \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \right) v(r, \theta) \quad (5c)$$

### 3.2 定式化

ここでは MWNT の座屈現象を変分原理を用いて定式化する．そのために、座屈変形時において生じるエネルギーを導出する．MWNT の単位長さあたりの全ポテンシャルエネルギー  $U$  は、チューブ全層に蓄えられるひずみエネルギー  $U_D$ 、チューブ変形に伴い層間に作用する van der Waals 力によるエネルギー  $U_I$ 、外圧力によるエネルギー

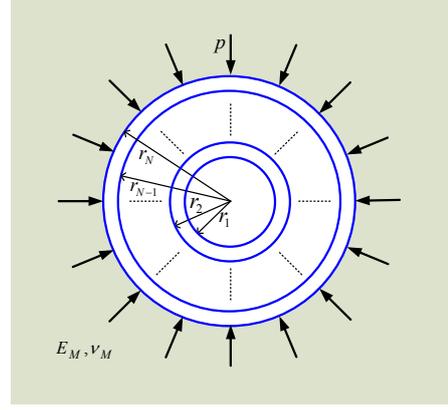


図-6 解析モデル

— $\Omega$  および周囲の弾性体に蓄えられるひずみエネルギー  $U_M$  の和として次式で表される．

$$U = U_M + U_D + U_I + \Omega \quad (6)$$

まず座屈変形によりチューブ各層に蓄えられるひずみエネルギーは次式で表される<sup>15)</sup>．

$$U_D = \sum_{i=1}^N \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} \left[ \frac{\alpha_i}{r_i} \left\{ u_i + v_i + \frac{(u_i' - v_i')^2}{2r_i} \right\}^2 + \frac{\beta_i}{r_i^3} (u_i'' - v_i'')^2 \right] d\theta \quad (7)$$

ここで第一項は断面内円周方向伸縮、第二項は曲げに対応する項であり、 $\alpha_i$ 、 $\beta_i$  は以下のとおりである．

$$\alpha_i = \frac{Eh}{1 - \nu^2}, \quad \beta_i = \frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (8)$$

次に層間に作用する van der Waals 力によるエネルギー  $U_I$  は次式となる<sup>14)</sup>．

$$U_I = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{c_{i,i+1} r_i}{2} \int_0^{2\pi} (u_i - u_{i+1})^2 d\theta \quad (9)$$

上式において

$$c_{ij} = - \left( \frac{1001\pi\varepsilon\sigma^{12}}{3a^4} F_{ij}^{13} - \frac{1120\pi\varepsilon\sigma^6}{9a^4} F_{ij}^7 \right) r_i \quad (10)$$

$$F_{ij}^m = \frac{1}{(r_i + r_j)^m} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\left( 1 - \frac{4r_i r_j}{(r_i + r_j)^2} \cos^2 \theta \right)^{m/2}} \quad (11)$$

ここで、 $a = 0.142$  nm、 $\varepsilon = 2.968$  meV ( $1\text{eV} = 1.6021 \times 10^{-19}$  J)、 $\sigma = 0.3407$  nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}$  m) である<sup>14)</sup>．

また外圧力  $p$  によるエネルギーは次式となる<sup>15)</sup>．

$$\Omega = pr_N \int_0^{2\pi} \left( u_N + \frac{u_N^2 + v_N^2 - u_N' v_N + u_N v_N'}{2r_N} \right) d\theta \quad (12)$$

最後に周囲の弾性体に蓄えられるひずみエネルギー  $U_M$  は次式で与えられる．

$$U_M = U_M^{(0)} + \Delta U_M \quad (13)$$

ここで

$$U_M^{(0)} = \frac{1}{2} r_N \int_0^{2\pi} \sigma_r^{(0)} \Big|_{r=r_N} u_N^{(0)} d\theta \quad (14)$$

$$\Delta U_M = \frac{1}{2} r_N \int_0^{2\pi} (\sigma_r^{(n)} \Big|_{r=r_N} \delta \bar{u}_N + \tau_{r\theta}^{(n)} \Big|_{r=r_N} \delta \bar{v}_N) d\theta \quad (15)$$

である．上式中の  $\sigma_r^{(0)} \Big|_{r=r_N}$  は静的釣合変形に対して， $\sigma_r^{(n)} \Big|_{r=r_N}$   $\tau_{r\theta}^{(n)} \Big|_{r=r_N}$  は座屈変形により周囲の弾性体から受ける応力である．以下これらの導出を行う．

MWNT と接する周囲の弾性体について，応力関数は次式で表される<sup>16)</sup>．

$$\phi = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(r, \theta) \quad (16)$$

ここで

$$\Phi_0(r, \theta) = A_0 \log r + B_0 r^2 \log r + C_0 r^2 + D_0 \quad (17a)$$

$$\Phi_1(r, \theta) = (A_1 r^{-1} + B_1 r \log r + C_1 r^3 + D_1 r) \cos \theta + (\bar{A}_1 r^{-1} + \bar{B}_1 r \log r + \bar{C}_1 r^3 + \bar{D}_1 r) \sin \theta \quad (17b)$$

$$\Phi_n(r, \theta) = (A_n r^{-n} + B_n r^{2-n} + C_n r^{2+n} + D_n r^n) \cos n\theta + (\bar{A}_n r^{-n} + \bar{B}_n r^{2-n} + \bar{C}_n r^{2+n} + \bar{D}_n r^n) \sin n\theta \quad (n \geq 2) \quad (17c)$$

である．弾性体については無限遠での条件を以下の通り仮定する．

$$\Phi_n(\infty, \theta) = \frac{\partial \Phi_n(\infty, \theta)}{\partial r} = \dots = 0 \quad (18)$$

上式および式(5)より，静的釣合状態における弾性体中の任意の点での半径方向，円周方向，およびせん断方向の応力はそれぞれ次式で表される．

$$\sigma_r^{(0)} = \frac{1}{r^2} A_0 \quad (19a)$$

$$\sigma_\theta^{(0)} = -\frac{1}{r^2} A_0 \quad (19b)$$

$$\tau_{r\theta}^{(0)} = 0 \quad (19c)$$

ここで上添字(0)は静的変位に対応する量であることを表す．式(19)を式(5)に代入することで以下の半径方向変位が得られる．

$$\hat{u}^{(0)}(r) = \frac{1+\nu_M}{E_M r} A_0 \quad (20)$$

ここで弾性体と MWNT の最外層が完全に接着しており，また，単位変位を考えることにより，剛性係数に相当する値として次式を得る．

$$k_0 = -\sigma_r \Big|_{r=r_N} = \frac{E_M}{1+\nu_M} \frac{1}{r_N} \quad (21)$$

これより，最外層変位を用いてひずみエネルギーを表すと以下となる．

$$U_M^{(0)} = \frac{1}{2} k_0 r_N \int_0^{2\pi} \{u_N^{(0)}\}^2 d\theta \quad (22)$$

次に  $n$  次モードの座屈変形に対応するひずみエネルギー

$-\Delta U_M$  について考える．このとき式(5)および(17)より， $n$  次モードの座屈状態における弾性体中の任意の点での半径，円周，およびせん断応力はそれぞれ次式で表されることとなる．

$$\sigma_r^{(n)} = \{-n(n+1)r^{-n-2} A_n - (n-1)(n+2)r^{-n} B_n\} \cos n\theta \quad (23a)$$

$$\sigma_\theta^{(n)} = \{n(n+1)r^{-n-2} A_n + (n-1)(n-2)r^{-n} B_n\} \cos n\theta \quad (23b)$$

$$\tau_{r\theta}^{(n)} = \{-n(n+1)r^{-n-2} A_n - n(n-1)r^{-n} B_n\} \sin n\theta \quad (23c)$$

これより半径および円周方向変位はそれぞれ次式となる．

$$\begin{aligned} u^{(n)}(r, \theta) &= \frac{(1+\nu_M)r}{E_M} [nr^{-n-2} a_n + \{n+2(1-2\nu_M)\}r^{-n} b_n] \cos n\theta \\ &= \hat{u}^{(n)}(r) \cos n\theta \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} v^{(n)}(r, \theta) &= \frac{(1+\nu_M)r}{E_M} [nr^{-n-2} a_n + \{n-4(1-\nu_M)\}r^{-n} b_n] \sin n\theta \\ &= \hat{v}^{(n)}(r) \sin n\theta \end{aligned} \quad (25)$$

静的釣合状態の場合と同様の手順により，最外層部での応力はそれぞれ次式となる．

$$\sigma_r^{(n)} \Big|_{r=r_N} = (k_{11} \delta \bar{u}_N + k_{12} \delta \bar{v}_N) \cos n\theta \quad (26)$$

$$\tau_{r\theta}^{(n)} \Big|_{r=r_N} = (k_{21} \delta \bar{u}_N + k_{22} \delta \bar{v}_N) \sin n\theta \quad (27)$$

上式および式(5)より，静的釣合状態における弾性体中の任意の点での半径方向，円周方向，およびせん断方向の応力が求められる．またここで単位変位を考えることにより，上式中における剛性係数を以下のように確定できる．

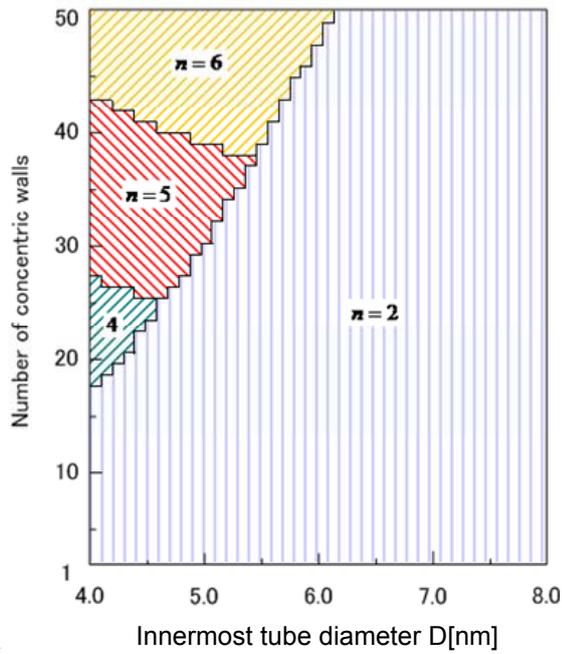
$$\begin{aligned} k_{11} &= -\frac{\sigma_r^{(n)} \Big|_{r=r_N, \hat{u}^{(n)}(r_N)=1, \hat{v}^{(n)}(r_N)=0}}{\cos n\theta} \\ &= \frac{E_M \{2(n+1)(1-\nu_M) - 1\}}{(1+\nu_M)(3-4\nu_M)} \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} k_{12} &= -\frac{\sigma_r^{(n)} \Big|_{r=r_N, \hat{u}^{(n)}(r_N)=0, \hat{v}^{(n)}(r_N)=1}}{\cos n\theta} \\ &= \frac{E_M \{2(n+1)(1-\nu_M) - n\}}{(1+\nu_M)(3-4\nu_M)} \end{aligned} \quad (29)$$

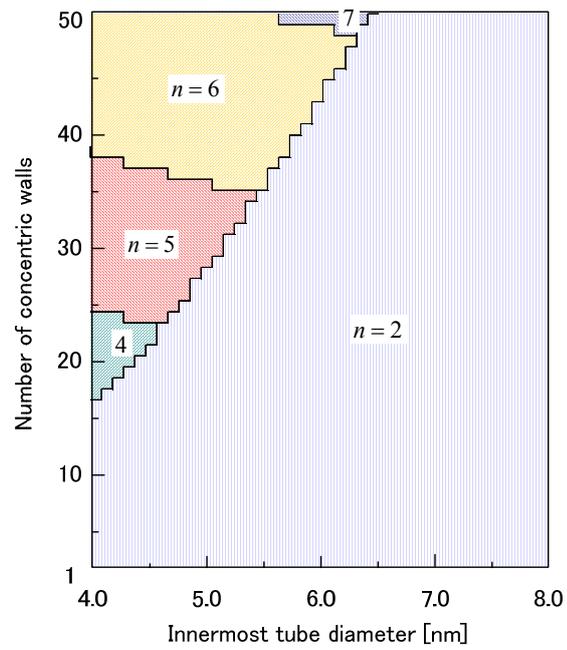
$$\begin{aligned} k_{21} &= -\frac{\tau_{r\theta}^{(n)} \Big|_{r=r_N, \hat{u}^{(n)}(r_N)=1, \hat{v}^{(n)}(r_N)=0}}{\sin n\theta} \\ &= \frac{E_M \{2(n+1)(1-\nu_M) - n\}}{(1+\nu_M)(3-4\nu_M)} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} k_{22} &= -\frac{\tau_{r\theta}^{(n)} \Big|_{r=r_N, \hat{u}^{(n)}(r_N)=0, \hat{v}^{(n)}(r_N)=1}}{\sin n\theta} \\ &= \frac{E_M \{2(n+1)(1-\nu_M) - 1\}}{(1+\nu_M)(3-4\nu_M)} \end{aligned} \quad (31)$$

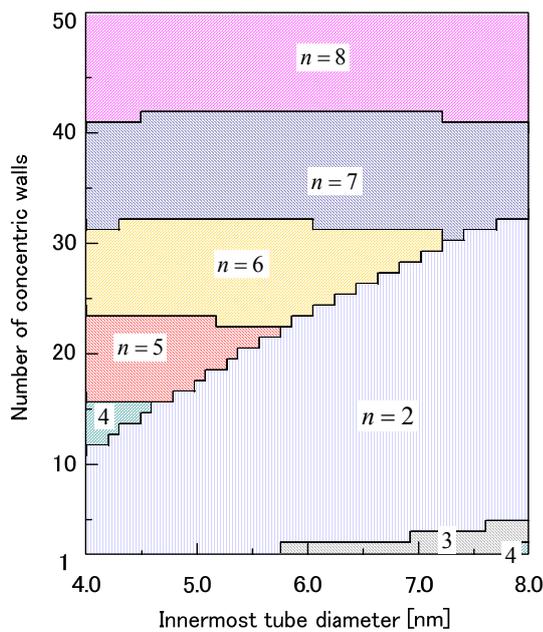
以上よりエネルギーを全て MWNT の各層の変位によ



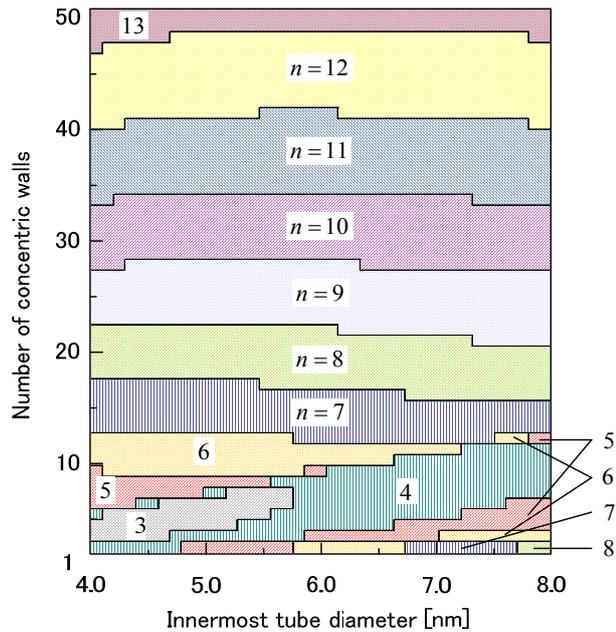
(a)  $E_M/E = 0$



(b)  $E_M/E = 0.001$



(c)  $E_M/E = 0.01$



(d)  $E_M/E = 0.1$

図-7 座屈波数に関する Phase diagram

り表現することができるようになる。このエネルギー式に変分原理を適用し、座屈方程式を求めることができる。

#### 4. 解析結果と考察

##### 4.1 座屈波数に関する考察

図-7 (a)-(d)は座屈波数に関する Phase diagram である。チューブ剛性に対する周囲の剛性比を、それぞれ(a)から(d)まで順に  $E_M/E = 0, 0.001, 0.01, 0.1$  と設定した。これ

は母材となる様々な金属、セラミック材料に CNT を埋め込んだ場合を想定している。各々の図は、CNT の層数を  $N = 1 \sim 50$ 、最内層径を  $D = 4.0 \sim 8.0 \text{ nm}$  の範囲で変えた際の、座屈モードの波数  $n$  の推移を示す。まず図-7 (a)は  $E_M/E = 0$ 、つまり周囲に弾性体がない状態に対応する結果である。この条件下では、比較的、最内層径が小さく、かつ層数が多い MWNT で、 $n > 2$  の波状変形モードが発生することがわかる。これは図-2 (b)の座屈モードに対応するものである。一方それ以外、つまり最内層径が大

きい、あるいは層数が少ない領域では、 $n=2$ （楕円モード、図-2(a)に対応）となっている。この領域が非常に広いことに注意すると、周囲に弾性体がない場合には、多くの場合で楕円モードが発生する（波状変形モードは非常に限定的な条件でしか発生しない）といえる。

また図-7(b)は周囲の弾性体の剛性がチューブ剛性に比較して小さい $E_M/E=0.001$ の結果であるが、弾性体なしの場合に比べわずかに $n>2$ となる領域が増加しているものの、基本的には $E_M/E=0$ の場合と大きな違いはみられない。

これらに対し図-7(c) $E_M/E=0.01$ の場合には、図-3(b)に比べ層数が多い範囲で $n>2$ の領域が明らかに広がっている。また、層数が $N=1\sim5$ と非常に少なく、かつ最内層径が約 $6\sim8\text{nm}$ と比較的大きい領域（つまり断面全体の半径方向剛性が低い領域）において、図-7(a),(b)ではみられなかった $n>2$ のモードが新たに生じることが読み取れる。

さらに上記の傾向は図-7(d) $E_M/E=0.1$ で極めて顕著に現れる。この場合では $n=2$ の座屈モードが全領域で消失し、全て $n>2$ の波状変形モードとなる。ここで観測される $n>2$ モードは、MWNTの剛性と比較して周囲の弾性体の影響が大きく反映した結果であり、弾性体がない系ではみられない波状変形モードである。

#### 4.2 座屈荷重に関する考察

図-8は層数の変化に対する座屈荷重の変化を示したものである。最内層径を $D=6.0\text{nm}$ に固定して計算を行った。 $E_M/E<0.001$ における座屈荷重は、弾性体がない場合のそれとほとんど一致していることから、周囲の弾性体が座屈荷重を負担することはほぼないといえる。前節での座屈波数に関する考察と総合すると、周囲に弾性体がある場合においても、その剛性比が $E_M/E<0.001$ であれば座屈挙動に対して周囲の弾性体の影響はほとんどないと結論付けられる。一方 $E_M/E=0.01$ では若干の座屈荷重増加がみられるものの、層数増加に対する座屈荷重の変化の傾向は $E_M/E<0.001$ と大きく変わらない。しかしながら、 $E_M/E=0.1$ では座屈荷重の大きさ、層数に対する変化の傾向とも $E_M/E<0.01$ と比べ著しく変化していることがわかる。以上の点から、 $0.01<E_M/E<0.1$ で座屈挙動が大きく変化すると予想される。

また図-9は $E_M/E=0$ と $0.1$ の場合における座屈荷重の3Dプロットをそれぞれ示したものである。この図より、層数と最内層径に対する座屈荷重を読み取ることが出来る。周囲の弾性体なしの場合に対応する図-9(a)では荷重分布特性が変化する境界が存在する。これは図-7(a)に示した楕円モードと波状変形モードの境界に対応するものである。一方図-9(b) $E_M/E=0.1$ ではその境界線は明瞭ではないものの、楕円モードと波状変形モードの違いが座屈荷重においても反映されていることがわかる。

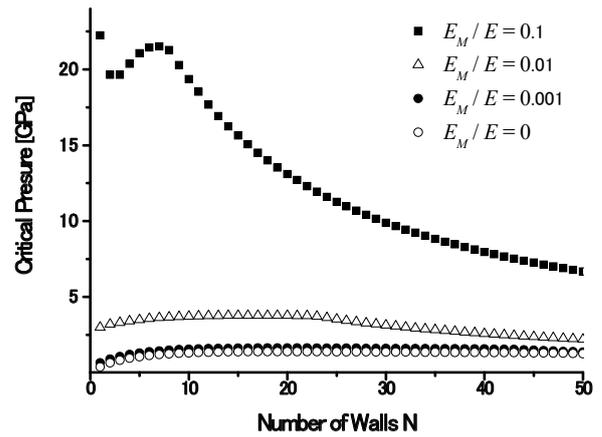
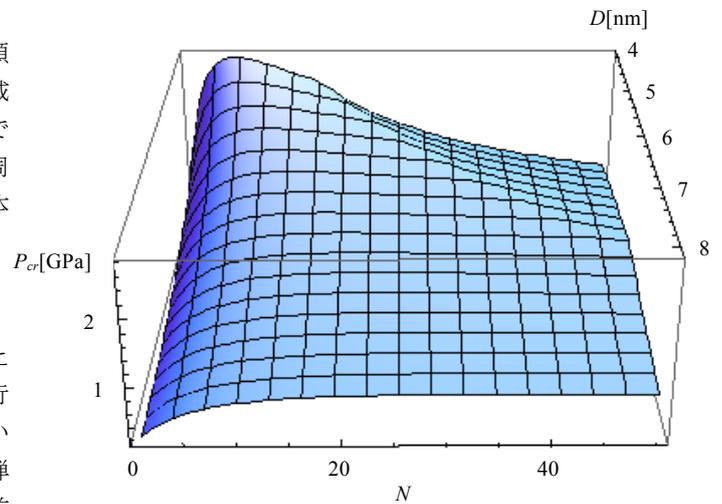
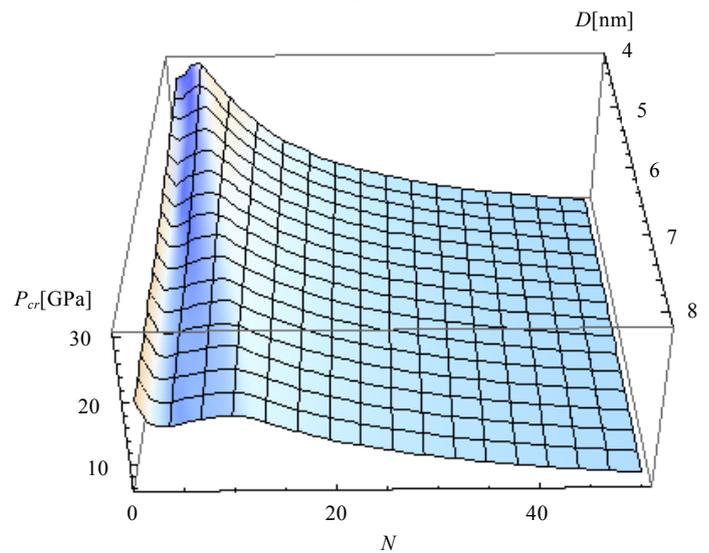


図-8 層数の変化に対する座屈荷重の変化 ( $D=6.0\text{nm}$ )



(a)  $E_M/E=0$



(b)  $E_M/E=0.1$

図-9 座屈荷重 ( $P_{cr}$ ) と層数 ( $N$ ), 最内層径 ( $D$ ) の関係

### 4.3 座屈変形モードに関する考察

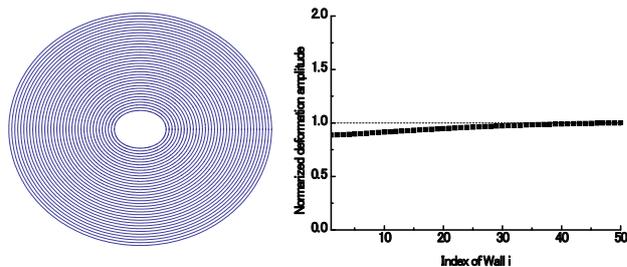
図-10は座屈変形モードを示したものである。周囲の弾性体がない場合（図-10(a), (b)），前述の通りMWNTの層数や最内層径の違いにより，座屈波数 $n=2$ に対応する楕円モード（図-10(a)）と $n>2$ の波状変形モード（図-10(b)）が発生する。ここで特徴的なのは，楕円モードでは全ての層がほぼ一体となって変形するのにに対し，波状変形モードでは最外層が変位振幅最大で比較的外側の層のみが変形し，内側の層はほとんど変形しないということである。図-10には変形振幅の比をプロットしたものも示す。これらのグラフより上述の点を定量的に確認することが出来る。

しかしながらこのことは周囲に弾性体がある場合には必ずしも当てはまらない。図-10(c), (d)に $E_M/E=0.1$ における変形モードを示しているが， $n>2$ に対応する波状変形モードにおいても内側の層が外側の層と一体となって変形していることがわかる。また周囲に弾性体がない場合の波状変形モードは，変位振幅が内側に向かうにつれて減少する傾向がみられたが， $E_M/E=0.1$ の場合では最外層近くの層が周囲の弾性体に引っ張られることにより，最外層から数層内側で変位振幅が最大となる特徴的な座屈モードの発生可能性が指摘される。

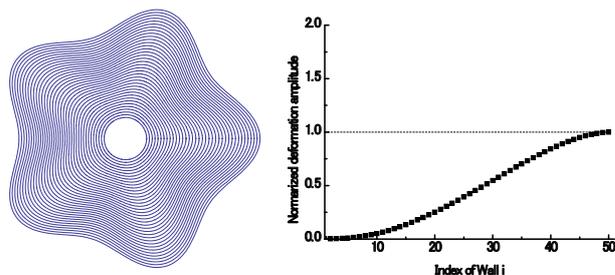
### 5. まとめ

本研究は周囲の弾性体と接する多層カーボンナノチューブ（MWNT）における半径方向圧力作用に対する特徴的な座屈変形モードの理論予測を，弾性連続体円筒シェルモデルを用いて行ったものである。これによりいくつかの興味深い断面変形座屈モードを理論的に見出すことが出来た。本研究により得られた知見を要約すると以下の通りである。

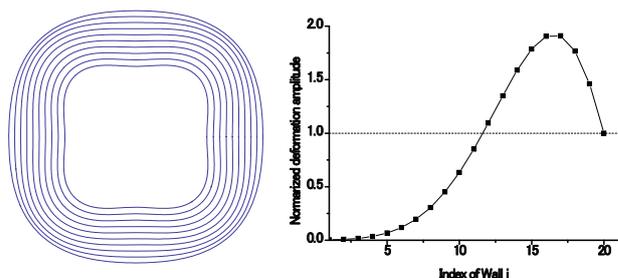
- (1) 周囲の弾性体とナノチューブのヤング係数をそれぞれ $E_M$ 、 $E$ とすると， $E_M/E < 0.001$ では周囲に弾性体がない状態（ $E_M = 0$ ）と座屈挙動，座屈荷重に変化はほとんどみられない。またその座屈モードは，座屈波数 $n=2$ の全体が変位する楕円モードと， $n>2$ に対応する最内層が円形を保ち外側の層のみが変形する波状変形モードに分類される。
- (2)  $0.01 < E_M/E < 0.1$ の範囲において座屈挙動が大きく変化し， $E_M$ の増加に伴い座屈波数 $n>2$ の波状変形モードが発生しやすくなる。
- (3)  $E_M/E = 0.1$ の場合には，座屈波数 $n=2$ に対応する楕円モードはほとんど発生することはない。しかも発生する $n>2$ の波状変形モードは，最外層から数層内側で変位振幅最大となる場合や，最内層が円形を保持しない場合など，周囲の弾性体が存在しない場合とはその様相が大きく異なる。



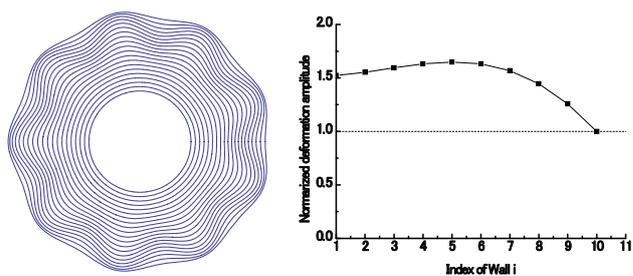
(a)  $E_M/E = 0$  の楕円モード ( $N = 50, n = 2$ )



(b)  $E_M/E = 0$  の波状変形モード ( $N = 50, n = 5$ )



(c)  $E_M/E = 0.1$  の波状変形モード ( $N = 10, n = 4$ )



(d)  $E_M/E = 0.1$  の波状変形モード ( $N = 20, n = 9$ )

図-10 様々な座屈変形モード  
(右図の縦軸：最外層の変位振幅で無次元化された各層の変位振幅，横軸*i*：最内層から*i*番目の層に対応)

なる。

### 6. 本成果の応用可能性・今後の展開

#### 6.1 MWNT 強化繊維を活用した超軽量・高強度材料の

## 創製

序章で述べた通り、CNTは鉄鋼の数倍の強度と弾性を併せ持つ希少なナノスケール構造体である。そこでこのCNTを強化材としてセラミックス・高分子ポリマー等の樹脂母材に混合することで、軽量・高強度材料の創製が期待できる。さらに樹脂母材に導電性を付与することもできる。よって母材に弱い電圧を加え、母材内部を流れる微弱電流の有無を検知することで、ヘルスマonitoring機能を付加することも可能となる。

ただし、孤立したCNTが内在するその機械的強度を、巨視スケールの複合樹脂の力学強度に反映させることは、それほど容易ではない。最も大きな問題点は、CNT表面が滑らかな(凹凸のない)曲面状であるため、CNT表面に接する樹脂とCNTとが互いに摩擦ゼロで滑りあう点にある。このままの状態だと、母材に加えられた外力がCNTに適切に伝わらないため、強化繊維としての機能は大幅に低下する。その解決策としては、CNT表面を化学的に修飾したり、電子線照射により外側の炭素シートの一部を傷つけることで、周囲の樹脂母材との結合を強める手法が提案されている。

強度材料の開発に対する本成果の最も大きな寄与は、樹脂母材の加圧・変形に伴いCNT強化繊維の電気伝導率が変化する可能性を示唆した点にある。序章でも触れた通り、CNTの断面変形は系の電気伝導特性を大きく変化させる。特にMWNTの場合、変形前は最も外側の円筒状炭素シートのみが電気を流すが、変形後は炭素シート間の距離が近づくため、内側シートにも電気が流れる。これと同時に、波状断面変形によって生じる炭素シートの皺が、シート上を運動する電子の伝導特性に大きな影響を与える。よって前述のヘルスマonitoring機能を実現するには、MWNTの「断面変形」と「電気伝導特性」の相関関係の定量的解析が不可欠であり、それには加圧下におけるMWNT断面の変形状態を精査する必要がある。以上の点から、本成果は機能性強度材料を設計する上での重要な基盤的知見を与えるものと考えられる。

さらに本研究の副次的成果として、MWNT外側表面の化学機能への影響が挙げられる。圧力が誘起するMWNT外側表面の変形は、表面上の並ぶ炭素原子間の結合距離・結合角を変える。この炭素間結合の変化により、表面の化学機能(他の分子との結合のしやすさ)が変わると予想される。もし有意な変化が得られれば、その成果は先に述べた樹脂母材との結合増強のためのMWNT表面化学修飾に意義ある知見を与えるものと期待できる。

## 6.2 MWNT内部空間を活用したLi電池材料の開発

前述の通りCNTの円筒軸中心部分には、半径数ナノメートル程度の円筒空洞が広がっている。本研究の主な成果の一つは、MWNTの中心に広がるこの細長い空洞部分の断面形状が、外部からの圧力印加により大きく変化する点である。この成果は、多数の炭素シートで覆われた

MWNTの内部空間を、外力により恣意的に制御できることを意味する。この成果は、MWNT内部空間を活用する各種ナノデバイスを開発する上で、重要な設計指針を与えると考える。

内部空間を積極的に活用する新規技術の代表例は、CNT内部にリチウム(Li)原子を吸収させ、これを高速大容量の電池として利用するものである。Li原子は全ての金属原子の中で最もイオン化しやすい(電子を放出しやすい)。そこでこのLiが詰め込まれたCNTを負極とし、適当な正極材料と組み合わせることで、大きな起電力の電池を作り出すことができる。Liベース負極材料の課題は、いかに多くのLi原子を可逆的に詰め込んで、エネルギー密度を増やすことができるかにある。MWNTは同心円状に並んだ炭素シートの隙間や、チューブ中心の空洞にLi原子を吸着させることができるので、非常に大きな充放電容量を得ることができる。しかも、圧力印加により炭素シート間距離および中心空洞体積を制御することで、系全体の起電力とLi原子の電極間移動速度を自由に制御できる可能性がある。3次元グラファイトを基盤としたLiイオン二次電池は既にモバイル機器等で多用されているが、より大規模なハイブリッド自動車電源等に適用するためには、大幅な容量拡大と高性能化が必須である。本研究の成果は、MWNTの電池材料としての活用可能性を示唆するものであり、今後の研究展開が多いに期待できる。

## 6.3 CNTを基盤とした有害ガス吸着素子の最適設計

もうひとつの特筆すべき内部空間利用技術は、CNTを高感度ガスセンサーとして利用するものである。実はLiよりも遥かに分子サイズの大きい各種の有機分子も、チューブ空洞内部に収容できる。また、吸収される有機分子のイオン化エネルギーと電子親和力に依存して、CNT全体の電子状態が著しく変化する。そこで多数のCNTを規則正しく並べて基盤に固定し、その空洞内部に環境中の有害ガス分子を閉じ込める。その後、ガス吸収に伴うCNT電気抵抗の変化を測定することで、通常のセンサーでは検知不能な低濃度有害ガスの高感度センシングが可能となる。特に、外圧印加によってMWNT断面を変形させた場合、MWNT空洞内部へのガス吸収効率は著しく減少すると期待される。そこで、外圧下におけるチューブ断面の力学的安定性を解析し、空洞内部のガス吸収効率との相関を定量的に調べることで、ガス吸収機能のON・OFFスイッチング機能を備えた全く新しいタイプの有害ガス吸着素子が実現される可能性がある。

## 謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金若手研究(B)(研究課題番号:21760662(研究代表者:佐藤太裕),20760001(研究代表者:島弘幸))および北海

道ガス大学助成制度（研究代表者：島 弘幸）により実施されました。また本研究を遂行するにあたり、カタルーニャ工科大学 LaCaN グループの Marino Arroyo 准教授、Susanta Gosh 博士、Mohammad Rahimi 氏からは有益な助言を頂きました。カタルーニャ工科大学との共同研究実施に際し、佐藤が北海道大学総長室重点配分経費を、島が鹿島学術振興財団研究者海外派遣援助（長期）を受けました。関係各位に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Iijima, S.: Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature*, **354**, pp.56-58, 1991.
- 2) 新谷紀雄監修：次世代構造材料の最新技術－社会・産業へのインパクト－, シーエムシー出版, 2008.
- 3) Tang, D.S., Bao, Z.X., Wang, L.J., Chen, L.C., Sun, L.F., Liu, Z.Q., Zhou, W.Y. and Xie, S.S.: The electrical behavior of carbon nanotubes under high pressure, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.61, pp.1175-1178, 2000.
- 4) Kis, A. and Zettl, A.: Nanomechanics of carbon nanotubes, *Phil. Trans. R. Soc. A*, Vol.366, pp. 1591-1611, 2008.
- 5) Shima, H. and Sato, M.: Multiple radial corrugations in multiwall carbon nanotubes under pressure, *Nanotechnology*, Vol.19, 495705, 2008.
- 6) Sato, M. and Shima, H.: Buckling Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes under External Pressure, *Interactions and Multiscale Mechanics*, An International Journal, Vol.2(2), pp.209-222, 2009.
- 7) Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. and Gibson, J. M.: Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, Vol.381, pp.678-680, 1996.
- 8) Yakobson, B. I., Brabec, C. J. and Bernholc, J.: Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.76, pp.2511-2514, 1996.
- 9) Iijima, S., Brabec C., Maiti A. and Bernholc, J.: Structural flexibility of carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.*, Vol.104 pp.2089-2092, 1996.
- 10) Arroyo, M. and Belytschko, T.: Nonlinear mechanical response and rippling of thick multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* Vol.91, 215505, 2003.
- 11) Arias, I. and Arroyo M.: Size-dependent nonlinear elastic scaling of multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.100, 085503, 2008.
- 12) Arroyo, M. and Arias, I.: Rippling and a phase-transforming mesoscopic model for multiwalled carbon nanotubes, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol.56, pp.1224-1244, 2008.
- 13) Rahimi, M., Arroyo, M., Shima, H. and Sato, M.: Comparison between linear thin shells and an atomistic-based model for buckling of multiwalled carbon nanotubes under hydrostatic pressure, Abstract for the 16th US Congress on Theoretical and Applied Mechanics (USNCTAM2010, USA)
- 14) He, X.Q., Kitipornchai, S. and Liew, K.M.: Buckling analysis of multi-walled carbon nanotubes: a continuum model accounting for van der Waals interaction, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol.53(2), pp.303-326, 2005.
- 15) D.O.Bruth and B.O.Almroth: *Buckling of Bars, Plates and Shells*, McGraw-Hill, 1975.
- 16) Croll, J. G. A.: Buckling of cylindrical tunnel liners, *Journal of Engineering Mechanics*, Vol.127, No.4, pp.333-341, 2001.
- 17) Shima, H., Yoshioka, H. and Onoe, J.: Geometry-driven shift in the Tomonaga-Luttinger exponent of deformed cylinders, *Phys. Rev. B*, Vol.79, 201401, 2009.

(2010年3月9日 受付)