

ナノ炭素材料 CSCNT の機械物性・炭素網端化学反応特性の評価

課題責任者

城野 亮太

高度情報科学技術研究機構 計算科学技術部

著者

城野 亮太, 牧野 真人, 古賀 裕明, 手島 正吾, 河東田 道夫

* 高度情報科学技術研究機構 計算科学技術部

キーワード：ナノ炭素, CSCNT, 分子動力学, 弾性率, 全原子モデル

1. 背景

フラーレン(C60)、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェンを始めとするナノ炭素材料は、軽量でありながら強度が高く、また高い電気・熱伝導性に優れるといった特異な特性を持つことから様々な分野での展開が期待されている。CNT は直径が nm サイズの一次元構造を持ち、その物性は、引張強度を例に挙げるとステンレス鋼の 1 GPa に対し CNT の理論引張強度は 80 GPa を超え、また熱伝導率については銅の $500 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ に対し CNT の理論熱伝導率は $6000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示すなど幅広い用途に有望な材料である。しかしながら CNT はその表面が sp^2 炭素で閉じられているため凝集しやすく、化学修飾されにくいことから溶媒への分散が困難であり、理論限界を発揮できるような材料開発までには至っていない。

Cup-Stacked Carbon Nanotubes (CSCNT[1], Fig.1)は切頭円錐状に炭素網が広がる「カップ」構造が積み重なった、外径 80 nm、内径 50 nm、長さ 3 μm 程度のナノチューブである。紙コップを積み上げたときその側面はふちが露わになっているように、CSCNT のチューブ表面はほぼ全て炭素網端で構成されていると言える特徴的な構造を持っており、水素で終端されているグラフェンや単層・多層カーボンナノチューブとは異なる構造・反応性を示すと考えられる。実際に水に対する分散度は single-walled carbon nanotubes (SWCNT) や multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) と比べて有意に高く、この性質を用いて様々な用途への展開が行われてきた。このように応用例は多く報告されているものの、その基本となる物性の報告は未だ少ないのが現状である。そこで我々は CSCNT の機械物性および炭素網端の反応性を明らかにするために分子動力学計算および xTB 計算を行ったので報告する。

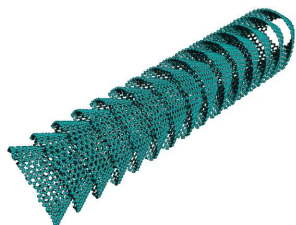


Fig. 1 : Schematic structure of Cup-Stacked Carbon NanoTubes

2. モデル化・計算手法

CSCNT (1 層あたりの実験値内径 50 nm、外形 80 nm、高さ 50 nm) を標準的な sp^2 炭素間距離 $1.42 \text{ \AA}$ を用いてモデル化し、1 層あたり 412108 原子からなるモデルを構築した。このモデルを縮小した全原子 CSCNT モデル (2 分の 1 モデルから Fig.2 に示すような 25 分の 1 モデルまでの 6 種) を作成し、計算コストの削減を図ることで実行可能なモデルから実サイズの物性を予測することとした。カップ積層方向には周期境界条件を課し、一軸引張圧縮試験に対応する計算から弾性率を求めた。計算には分子動力学計算パッケージ LAMMPS[2]を、力場には OPLS-AA[3]を用いた。

実サイズの CSCNT は数 nm 四方の領域では炭素網面の曲率は十分に大きく、このような領域での物性を全原子で取り扱う場合には平坦なグラフェンとみなすことは良い近似だと考えられる。そこでグラフェンモデル分子 $\text{C}_{62}\text{H}_{20}$ および量子化学計算ソフトウェアパッケージ GFN-xTB [4]を用いて水素終端部および表面炭素の酸化反応性を評価した。その際 triplet 状態にある O_2 分子のエネルギーは DFT 計算の値を参考に反応エネルギーが定性的に一致するように補正を行った。

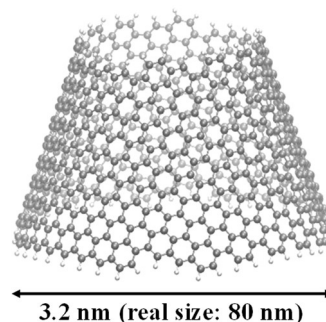


Fig. 2 : $\frac{1}{25}$ model for CSCNT (794 atoms)

3. 結果

分子動力学計算によって得られた弾性率を Fig.3 に示す。実サイズでの弾性率は 30 GPa 程度と見積もられ、別で得られた実サイズの計算値 30.76 GPa とよく一致した。縮小モデルの中では 10 分の 1、5 分の 1、2 分の 1 は同程度の値を示した一方で、25 分の 1、20 分の 1 モデルはやや低めの弾性率を示した。これは CSCNT の中空コアが占める面積を考慮することで改善したことから、弾性率は本質的には層間の π/π 相互作用と実効表面積で決まっていることがわかった。

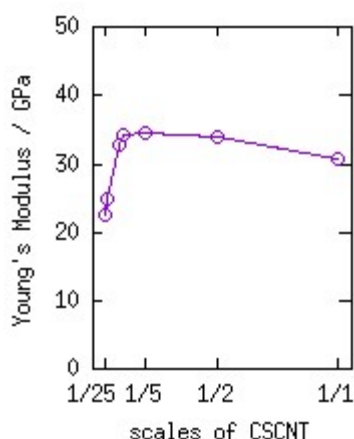


Fig. 3 : Young's modulus for CSCNTs of various diameters

また化学反応性について $C_{62}H_{20}$ を用いた量子化学計算によって得られた反応エネルギーは、炭素網端では反応熱は正であるのに対し、炭素網上に対しては反応熱は負であった。したがって水素終端された炭素網端は zigzag 端・armchair 端およびその他の形式の終端部のいずれにおいても水酸基に置換されやすいことがわかった。一方で炭素網を構成する sp^2 炭素については酸化の初期反応である水酸基吸着あるいはエポキシ化のいずれもエネルギー的には不安定であることがわかった。このことは SWCNT や MWCNT の表面は化学修飾が困難で溶媒へ分散しにくいこと、CSCNT は炭素も右端が容易に酸化され水中への分散が容易となること、を説明できると考えられる。

4. まとめ

近年 CSCNT は高分子材料中によく分散することでその強度を向上させるだけでなく、低い摩擦係数と高い耐久性を合わせ持つ機能材料であることが実験的に明らかになってきた。本研究ではナノ炭素材料の中でも特異な構造を持つ CSCNT を題材に、機械物性および表面の化学反応性を明らかにするための計算科学研究を行ったが、今後も本材料に対する基礎的な知見を積み上げることが効果的な機能性材料の設計に有用であると考えられる。

謝辞

本研究は防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 Grant Number JPJ004596 のもと実施しました。

文献

- [1] M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki, M. S. Dresselhaus, "Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core", *Appl.Phys.Lett.*, **80**, 1267–1269 (2002)
- [2] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton, "LAMMPS - a flexible simulation tool

for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales", *Comp.Phys.Comm.*, **271**, 108171 (2022)

- [3] W.L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, "The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin", *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 1657–1666 (1988)
- [4] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, "GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions" *J.Chem.Theory.Comput.*, **15**, 1652–1671 (2019)