

称号及び氏名	博士（工学） 森 英喜
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「Mechanical Studies on Carbon Nanotubes: Mechanics of Large Tensile Deformation, Effect of Defects on Mechanical Properties and Energetics of Plastic Bending」 (カーボンナノチューブの力学的特性の解析：大変形状態での 力学的挙動、欠陥が機械的特性に与える影響および塑性曲げ変 形のエナジティクス)
論文審査委員	主査 平井 義彦 副査 内藤 裕義 副査 堀中 博道 副査 野坂 俊紀 副査 秋田 成司 副査 中山 喜萬

## 論文要旨

1991年に発見されて以来、CNT(carbon nanotube: CNT)は、その優れた性質のため将来の産業の根幹を担うものとして様々な研究が活発に行われている。CNTは、グラフェンシートを丸めた構造を持ち、表面だけで構成された特異な微小構造を持っている。また、同位体であるダイヤモンドの $sp^3$ 結合よりさらに強固な $sp^2$ 結合のみで構成されているため、非常に高強度である。たとえば、CNTは、鋼の10倍以上の引張強度を持ち、ヤング率はTPaオーダーであり、しかも比重は鋼の1/5程度と小さい。さらに化学的に安定であり、強固な結合と合わせて高い耐久性を持つ。その優れた機械的特性をうまく利用して、走査型プローブ顕微鏡（SPM）の探針へ適用され、従来のシリコン製探針に比べ非常に優れた性能を示している。またCNT単体のみならず複合化材料として、産業面や工業面から非常に注目を集めている。NASAでは、その軽さと強度に着目し、CNTをシャフトの材料に用いた軌道エレベーターの開発を進めている。一方、微細な領域では、CNTを用いたナノ電子機械構築が注目されている。このためCNTの加工技術の研究開発が精力的に進められている。

このように CNT の機械的特性を利用した研究が進む中、その機械的特性を明らかにし定量的に評価することは非常に重要である。しかしながら、その微小構造ゆえに、CNT の機械的特性や塑性変形メカニズムなどの加工プロセスを実験によって定量的に評価することは様々な困難を伴う。このため、数値シミュレーションを用いてこれらを詳細に解析することが非常に重要である。近年、実験や数値シミュレーションによって、ヤング率は TPa オーダーであり、既存の機械材料の中で最も優れたものの内の一つであることが分かっている。CNT の構造（カイラリティ）の違いが機械的特性にどのような影響を与えるかを明らかにすることは、CNT の工業製品への応用を考えた場合非常に重用である。様々な理論解析や数値シミュレーションから、ヤング率はカイラリティに依存しないことが明らかになっている。しかしながら、大変形領域での機械的特性（引張強さなど）に対してカイラリティの違いがどのように影響するかは定かではない。このため、第 4 章では、様々なカイラリティの単層 CNT で引張解析を行い、大変形領域における機械的特性のカイラリティ依存性を CNT の六員環構造の変形状態に着目して解析した。CNT は多く化学気相成長法で合成されており、欠陥の無い CNT を得ることは困難である。従って、欠陥が CNT の機械的特性に与える影響を考察することは、非常に重要である。第 5 章では、これまでにほとんど研究されていない、数個から数十個の原子が欠落した欠陥が、固有振動数、引張強度、坐屈強度に与える影響の定量的評価を行った。特に欠陥の大きさや個数がこれらの機械的特性に与える影響とカイラリティによる違いを解析した。さらに、マクロな機械材料と同様に、CNT の塑性変形をコントロールすることは、CNT を用いたナノデバイスを構築する上で非常に重要である。最近、透過型電子顕微鏡内で、曲げ変形を与えた CNT を通電加熱することによって、人為的な CNT の塑性曲げ変形の導入がなされた。このことは、CNT を用いたナノデバイス構築に向けての非常に大きな第一歩である。しかしながら、塑性曲げ変形メカニズムについては不明な点が多く、その熱的機械的条件を同定することは非常に重用である。第 6 章では、CNT の塑性曲げ変形のモデルを構築し、そのモデルをもとにして単層 CNT の塑性曲げ変形に必要な力学的条件と熱的条件を同定した。また、第 7 章では、さらに解析を進めて実験でよく用いられている二層の CNT の塑性曲げ変形について解析し、二層 CNT の層間相互作用が塑性曲げ変形に与える影響を考察した。さらに、単層 CNT の解析だけでは説明できない、実験的に確認されている塑性曲げ変形を起こした CNT の回復過程について解析した。以下、各章について概説する。

第 1 章では、本研究の背景と研究目的について述べた。第 2 章では、CNT の基本的な構造について概説し、機械的特性と塑性変形機構について考察した。特に、最も基本的な機械的特性であるヤング率について、これまでに得られている主な実験結果を総括し、さらに従来の数値シミュレーション解析で得られた予測値との比較を行った。また、CNT の原子レベルでの塑性変形機構について解説し、従来の研究結果を総括した。第 3 章では、本研究で用いた数値解析手法についての一般的な解説を行った。第一原理的手法のハートリーフォック（Hartree-Fock）法、密度汎関数法、そして、タイトバインディング分子動力学法（tight binding molecular dynamics:TBMD）について概説した。

さらに古典的分子動力学法について解説し、CNT の解析によく用いられているターソフブレンナー (Tersoff-Brenner) 型ポテンシャルと解析的ボンドオーダーポテンシャルの定式化を行った。最後に塑性変形過程における活性化エネルギーの計算に用いられるナッジドエラスティックバンド (nudged elastic band:NEB) 法について解説した。

第4章では、TBMD 法を用いて CNT の引張による大変形について解析し、さらに第一原理密度汎関数法を用いて TBMD 法の精度を評価した。直径のほぼ等しい (5,5) アームチェア型、(6,3) カイラル型、(8,0) ジグザグ型の3種類の単層 CNT で引張解析を行い、大変形領域での機械的特性のカイラリティ依存性を CNT の六員環構造の変形状態に着目して解析した。また、第一原理密度汎関数法を用いて同様な解析を行い、TB 分子動力学法の有用性を評価した。解析結果としては、まず、TBMD 法の解析結果は第一原理密度汎関数法の解析結果と非常によく一致し、TBMD 法は、CNT の解析に非常に有効であることが分かった。ヤング率はどの型でも約 1.0TPa でありカイラリティに依存しないことが確認され、引張強度はどの型でも約 0.1TPa であり、これもカイラリティに依存しないことが分かった。しかしながら、破断ひずみはカイラリティに依存することが分かった。六員環構造の変形状態を詳しく解析した結果、結合角度の変形状態が破断ひずみのカイラリティ依存性の要因であることが分かった。

第5章では、ターソフブレンナー型ポテンシャルを用いた経験的分子動力学法によって、固有振動数、引張強度および座屈強度といった機械的特性に原子欠陥型欠陥が与える影響について解析した。テストモデルとしては、直径のほぼ等しい (10,10) から (17,0) までの6種類の単層 CNT を用いた。欠陥の個数が増加したり欠陥の規模が大きくなるにつれて、固有振動数は減少した。それに対して、引張強度や座屈強度は欠陥の有無や規模のみに依存し、欠陥の個数にはほとんど依存しないことが分かった。固有振動は欠陥の存在によって、最大約 20%減少した。引張強度や座屈強度は、欠陥の存在によって、最大約 50%減少した。

第6章では、CNTの塑性曲げ変形のモデルを構築し、解析的ボンドオーダーポテンシャルを用いたNEB法によって、単層CNTの塑性曲げ変形に必要な力学的条件と熱的条件を同定した。CNTの塑性変形は、六員環構造中のボンドが連続的に90度回転することによって、六員環構造の一部が五員環及び七員環に変化し起こると考えられている。曲げ変形の場合、この変化が非対称に起こることによって塑性曲げ変形が起こると考えられる。このモデルをもとにして、曲げ塑性変形を起こす降伏曲げ曲率や活性化エネルギーを解析した。さらに、応用上重用であると考えられる降伏曲げの曲率のチューブ直径依存性について、弾性論を用いて解析した。テストモデルとしては、(5,5) アームチェア型と (8,0) ジグザグ型を用いた。解析の結果、本モデルで確かに塑性曲げ変形を起こすことが確認できた。また、降伏曲げ曲率は、(5,5) では  $0.11\text{nm}^{-1}$  であり、(8,0) では  $0.13\text{nm}^{-1}$  であることが分かった。さらに、曲げ塑性変形を起こす活性化温度は 1500K以上であることが分かった。さらに、降伏曲げ曲率は弾性論から近似的にチューブ直径に反比例すると考えられる。この結果は、実際の数

値シミュレーションからも確認できた。

第7章では、二層 CNT において曲げ塑性変形に層間相互作用が与える影響を、解析的ポンドオーダーポテンシャルを用いた NEB 法によって解析した。層間相互作用が CNT の曲げ塑性変形の力学的条件と熱的条件に与える影響を、内層が (5,5) で外層 (10,10) の二層 CNT を用いて解析した。解析の結果、外層チューブでは、内層チューブの影響によって降伏曲げ曲率は大きくなり力学的には塑性曲げ変形を起こしにくくなるが、逆に活性化エネルギーは低くなり熱的には塑性曲げ変形を起こしやすくなっていることが分かった。さらに、内層チューブの降伏曲げ曲率は外層チューブにはあまり影響されないが、活性化エネルギーは外層チューブの影響によって高くなり塑性曲げ変形を起こしやすくなっていることが分かった。また、塑性曲げ変形を起した二層 CNT は、層間相互作用によって、単層 CNT に比べて低い活性化エネルギーで高確率に、真直な状態に戻るということが分かった。第8章では、以上の結果を総括して本研究の結論をまとめた。

## 審査結果の要旨

カーボンナノチューブ（以下 CNT）はその優れた物理的性質のため、ナノ・エレクトロ・メカニカルシステムの機械要素として期待されており、CNT の機械的特性を明らかにし定量的に評価することは非常に重要である。しかし、その強度や塑性変形メカニズムなどを実験によって定量的に評価することは困難である。

本論文では主として分子動力学法による数値シミュレーションを用いて CNT の機械的特性や塑性変形メカニズムなどを詳細に解析している。様々な構造の単層 CNT で引張解析を行い、大変形領域における機械的特性の構造依存性を解析し、構造によって結合角度の変形の様子が異なるため、破断ひずみ最大 10% 程度の差が生じることを明らかにしている。

また、原子欠落型の欠陥の大きさや欠陥の個数が、固有振動数、引張強度、座屈強度などの機械的特性に与える影響を解析した結果、固有振動数が欠陥の個数の増加や欠陥の大きさの増大につれて減少することを明らかにしている。それに対し、引張強度や座屈強度は欠陥の有無とその規模に依存し、欠陥の個数に依存しないことを明らかにしている。

一方、これまで不明であった CNT の塑性曲げ変形についてモデルを構築し、単層 CNT の塑性曲げ変形に必要な力学的条件(降伏曲げ曲率)と熱的条件(活性化温度)を解析し、1500K 以上に CNT を加熱したとき塑性曲げ変形が起こりうることを明らかにしている。

次に、二層 CNT の層間相互作用が塑性曲げ変形に与える影響を解析し、力学的条件と熱的条件が層間相互作用に影響されることを明らかにしている。力学的条件に関しては単層 CNT の場合より二層 CNT は大きな曲げが必要であり、熱的条件に関しては単層 CNT の場合より二層 CNT は低い温度で塑性曲げ変形を起こすことを明らかにしている。さらに、単層 CNT の解析だけでは説明で

きない塑性曲げ変形を起こした CNT の回復過程について解析し、塑性曲げ変形を起こした二層 CNT は、層間相互作用によって単層 CNT に比べてより容易に真直な状態に戻ることを明らかにしている。

以上の研究成果は、CNT のナノ・エレクトロ・メカニカルシステムへの基礎として有益なものであり、CNT 利用技術の一層の高度化に貢献するものである。これらの成果は、学術的にも新規性があるとともに、工業的にもきわめて有用であると考ええる。また、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。