

平成 30 年 5 月 8 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05674

研究課題名(和文) ナノカーボン複合構造体の力学的・熱的特性の原子論的解明と制御

研究課題名(英文) Atomistic elucidation and control of the mechanical and thermal properties of nanocarbon hybrid structures

研究代表者

新谷 一人 (SHINTANI, Kazuhito)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：00162793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノカーボン複合構造の諸特性を分子動力学シミュレーションによって調べた。多環芳香族炭化水素(PAH)はカーボンナノチューブ(CNT)に自発的に内包され、内部で形成されるダイマーが充填されたのちに積層構造が形成されること、グラフェン-CNT複合フィルムのインデンテーションを行い、荷重増加とともに1層フィルムでは軟化が、2層フィルムでは硬化が起こること、双晶グラフェンの粒界上にCNTを配置して引張シミュレーションを行い、CNTによる補強が有効であること、層間結合を有するグラフェン/hBNヘテロ2層の熱伝導度を計算し、層間結合により熱伝導度は急減し、また、その最小値が存在することを示した。

研究成果の概要(英文)：The properties of nanocarbon hybrids were investigated via molecular dynamics simulation. It was shown that polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are spontaneously encapsulated into a carbon nanotube, and form dimers which fill the CNT and result in a PAH stack. Indentation simulation for graphene-CNT hybrid films revealed the hybrid film of a single CNT-array exhibits softening at large deflections, while the hybrid film of two CNT-arrays exhibits hardening at large deflections. Tensile test for rebar graphene showed that graphene is strengthened via CNTs which are arranged at their grain boundaries. The thermal conductivity (TC) of a graphene/hBN heterobilayer with interlayer sp³ bonds is calculated, and it was shown that its TC is sharply reduced by the existence of interlayer sp³ bonds, and the TC has its minimum.

研究分野：ナノ材料力学

キーワード：ナノカーボン材料、カーボンナノチューブ、多環芳香族炭化水素、ダイマー、グラフェン、ナノカーボン複合フィルム、リバーグラフェン、ファンデルワールスヘテロ2層

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンのようなナノカーボン材料は驚異的な電子的・熱的・力学的特性を有しており、電子デバイス、エネルギーデバイスなどへの応用が期待される。特に、ナノカーボン材料それぞれの特性を補完するようなナノカーボン複合構造の提案が盛んに行われている。

グラフェンの間に CNT をグラフェン面に対して垂直に配置したピラードグラフェンは、水素貯蔵と熱処理への応用を念頭に置いて考案された (Dimitrakakis et al., Nano Lett., 2008)。CNT をグラフェン面に対して平行に配置したグラフェン-CNT 複合フィルムは高効率の電解放射電子源として機能し、リチウムイオンバッテリーへの応用が可能である (Tristán-López et al., ACS Nano, 2013)。リーバークラフェンは、グラフェンの粒界上に CNT を配置した CNT 強化型グラフェンである (Yan et al., ACS nano, 2014)。CNT に内包された多環芳香族炭化水素は自己組織化により規則的な積層構造を形成し、苛酷環境下でも動作可能な生体蛍光プローブになり得る (Okazaki et al., Angewandte Chemie, 2011)。

2. 研究の目的

当初の目的としては、ピラードグラフェンの熱伝導度、コロネン内包 CNT の構造とその形成過程、グラフェン-CNT 複合フィルムのヤング率と曲げ変形特性、リーバークラフェンのヤング率と引張強度が、それぞれの複合構造の幾何学的パラメータにどのように依存するか調べる予定であった。しかし、このうちピラードグラフェンの熱伝導度については、構造の複雑さのゆえにフォノン局所状態密度の明確な特性を得ることができなかった。これに替わり、グラフェンナノリボンの熱整流特性と、 sp^3 層間結合によるグラフェン/六方晶窒化ホウ素 (hBN) ヘテロ 2 層の熱伝導度低減について調べた。一方、多環芳香族炭化水素内包 CNT については、コロネンのほか、スマネン、コラヌレン、ピレンについてもその内包過程と積層構造を調べた。

3. 研究の方法

分子動力学 (MD) シミュレーションには、米国の Sandia National Laboratory が無償で公開している LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) を用いた。炭素原子間相互作用の計算には AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order) ポテンシャルを使用した。このポテンシャルでは、同一のナノカーボン構造内の炭素原子間相互作用は REBO (Reactive Empirical Bond Order) ポテンシャル、別々のナノカーボン構造に属する炭素原子間相互作用に対しては Lennard-Jones ポテンシャルを適用している。前者は共有結合、後者は van der Waals 結合に対応している。ただし、グラフェン/hBN へ

テロ 2 層の熱伝導度の計算に際しては、共有結合に対して Tersoff ポテンシャル、van der Waals 相互作用に対しては Lennard-Jones ポテンシャルを適用した。温度制御には Nosé-Hoover 法、数値積分には速度 Verlet 法を使用した。

4. 研究成果

(1) コロネン、ピレン、スマネン、コラヌレンの 4 種類の多環芳香族炭化水素 (PAH) 分子のカーボンナノチューブ (CNT) への内包過程と自己組織化によって形成される積層構造の形態を分子動力学シミュレーションによって調べた。各 PAH の融点付近で PAH 雰囲気を作成しこの中に CNT を配置すると、PAH 分子は CNT 内に自発的に内包される。PAH 分子は内包されると 2 個がペアとなったダイマーを形成しやすい。このダイマーは CNT 内を動き回り、しだいに CNT を満たしてダイマー列を形成する。スマネン、コラヌレンのようなお椀型 PAH 分子の場合にはダイマー列がそのまま積層構造となるが、コロネン、ピレンのような平面状 PAH 分子のダイマー列は CNT の端から PAH 分子の回転が起こり、これがトリガーとなって規則的な積層構造が徐々に形成される。規則的な積層構造が形成されるような CNT の直径の範囲は PAH 分子の大きさによって決まり、規則的な積層構造を形成する PAH 分子の傾斜角は幾何学的拘束条件に基づく半解析的近似式によってよく表される。(雑誌論文, , , 学会発表, , , , , , , ,)

(2) グラフェンシートの中に単層カーボンナノチューブ (CNT) を平行に挿入して 1 層複合フィルムと 2 層複合フィルムの準二次元モデルを作成し、集中荷重を印加してインデントレーションシミュレーションを行った。その結果、荷重が大きくなると 1 層複合フィルムでは軟化が 2 層複合フィルムでは硬化が起こること、その差異は 2 層複合フィルムと 1 層複合フィルムのヤング率の大小に起因しており、2 層複合フィルムでは荷重が大きくなるとフィルムの伸びが小さいため荷重直下の CNT の移動に伴い CNT 列の圧縮変形が生じるが、1 層複合フィルムではグラフェンが伸びることにより CNT 列の圧縮変形が生じないためであることが分かった。(雑誌論文)

(3) 双晶グラフェンの結晶粒界上に単層 CNT を配置したリーバークラフェンのモデルを作成し引張シミュレーションを行った。CNT は粒界に対して垂直に配置した。CNT の長さを 10 nm と 20 nm の 2 種類、本数を 0, 1, 2, 3 とした合計 7 種類のモデルを作成した。その結果、低温では CNT の本数が多くなると CNT の長さが長いほどヤング率と引張強さが大きくなること、高温では低荷重でグラフェンの炭素-炭素結合が切れるがその場合でも CNT による補強が有効であることが分かった。

(学会発表②)

(4)中央部が台形あるいは T 字形で左右の幅が異なるグラフェンナリボン (GNR) の熱整流特性を調べた。小幅側の GNR 幅は 1 nm とし、大幅側の GNR 幅は 3~7 nm に変化させた。GNR の一端から熱を加え他端から同量の熱を引く操作を繰り返して定常な温度勾配を構築し熱伝導度を計算した。熱流方向を逆転させて熱伝導度を計算し、順方向と逆方向の熱伝導度の差の比率を表す熱整流比を求めた。その結果、台形型 GNR の熱整流比よりも T 字型 GNR の熱整流比のほうが大きいこと、大幅側の GNR 幅を増加させるといずれの GNR の熱整流比も増加すること、この結果は GNR 側端のフォノン局所状態密度から理解できることが分かった。(雑誌論文, 学会発表)

(5)sp³ 層間結合によるグラフェン/hBN ヘテロ 2 層の熱伝導度低減を非平衡分子動力学シミュレーションによって調べた。sp³ 層間結合がわずかでも存在すれば、ヘテロ 2 層の熱伝導度は急激に減少する。その後、sp³ 層間結合分率の増加とともに漸減し、sp³ 層間結合分率 0.25 で最小値をとった後に漸増し始める。sp³ 層間結合は欠陥と同様にフォノンの散乱中心として作用するため、その分率が小さいうちはヘテロ 2 層の熱伝導度を低減させる。一方、sp³ 層間結合の分率が増加するにつれてファンデルワールス力に替わる 2 層間の締結要素としての機能が增大し、ヘテロ 2 層はファンデルワール構造から準 3 次元構造に変化しその剛性が増加する。このためヘテロ 2 層の熱伝導度は増加し始める。このことは層間結合分率の増加に伴い準 3 次元構造に特有なフォノン状態密度のピークが現れることから確かめることができる。(雑誌論文, 学会発表)

(6)有孔グラフェンによる石炭ガスからの水素分離特性に及ぼす細孔の大きさ、形状、水素末端の有無の影響を調べた。その結果、水素分離に最も適した細孔は炭素 6 個を 6 回対称性を維持するようにして取り除いた細孔であること、細孔が水素末端されるとガス分子透過率は減少することを明らかにした。(学会発表)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

T. Iwata and K. Shintani, Reduction of the thermal conductivity of a graphene/hBN heterobilayer via interlayer sp³ bonds, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 20, No. 7, pp. 5217-5226, 2018, 査読有, DOI:10.1039/c7cp07345c

Y. Joko, R. Sasaki, and K. Shintani, Dynamic encapsulation of corannulene molecules into a single-walled carbon nanotube, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 19, No. 40, pp. 27704-27715, 2017, 査読有, DOI: 10.1039/c7cp05542k
R. Sasaki and K. Shintani, Hardness of pillared-graphene nanostructures via indentation simulation, MRS Advances, Vol. 2, No. 1, pp. 45-50, 2016, 査読有, DOI: 10.1557/adv.2016.634
T. Iwata and K. Shintani, Thermal rectification characteristics of graphene nanoribbons of asymmetric geometries, MRS Advances, Vol. 2, No. 1, pp. 15-20, 2016, 査読有, DOI: 10.1557/adv.2016.623
K. Mouri and K. Shintani, Geometrical constraint on stacking of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules encapsulated in a single-walled carbon nanotube, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 18, No. 45, pp. 31043-31053, 2016, 査読有, DOI: 10.1039/c6cp05841h
T. Onodera and K. Shintani, Mechanical properties of nanocarbon hybrid films via indentation simulation, MRS Advances, Vol. 1, No. 19, pp. 1383-1388, 2016, 査読有, DOI: 10.1557/adv.2016.189
Y. Sakane, K. Mouri, and K. Shintani, Morphology of a columnar stack of coronene molecules encapsulated in a single-walled carbon nanotube, AIP Advances, Vol. 5, paper No. 117113 (18 pages), 2015, 査読有, DOI: 10.1063/1.4935482

[学会発表](計 23 件)

T. Iwata and K. Shintani, Sharp fall of the thermal conductivity of a van der Waals heterobilayer due to interlayer sp³ bonds, ecnf2018 (European Conference on Nanofilms 2018, Mar. 18, 2018, Cranfield Univ., Bedford, UK
佐々木 遼, 新谷 一人, カーボンナノチューブによるピレン分子内包と積層構造形成, 日本機械学会関東支部第 24 期総会・講演会, 2018 年 3 月 18 日, 東京
T. Iwata and K. Shintani, Thermal properties of a graphene/hexagonal boron nitride heterobilayer with interlayer bonds, 2017 Materials Research Society Fall Meeting, Nov. 28, 2017, Boston MA, U. S. A.
R. Sasaki and K. Shintani, Dynamic encapsulation of polycyclic aromatic hydrocarbons into carbon nanotubes, 2017 Materials Research Society Fall Meeting, Nov. 28, 2017, Boston MA, U. S. A.
岩田 拓也, 新谷 一人, 層間結合を有する原子層材料の熱的・力学的特性, 日

本機械学会第 30 回計算力学講演会 (CMD2017), 2017 年 9 月 17 日, 東大阪

葛 博陽, 新谷 一人, 有孔グラフェンによるガス分離特性解析, 日本機械学会第 30 回計算力学講演会 (CMD2017) 2017 年, 9 月 17 日, 東大阪

Y. Joko, R. Sasaki, and K. Shintani, Do corannulene molecules make a stack in a carbon nanotube?, AEM2017 (10th International Conference on Advanced Nano materials), Sep. 12, 2017, Guildford, Surrey, UK

佐々木 遼, 新谷 一人, 多環芳香族炭化水素内包カーボン ナノチューブのシミュレーション, 日本機械学会 2017 年度年次大会, 2017 年 9 月 4 日, さいたま

K. Mouri, Y. Joko, R. Sasaki, and K. Shintani, Dynamic encapsulation of bowl-shaped π -conjugated molecules into single-walled carbon nanotubes, JKMST2017 (The 4th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology), Aug. 25, 2017, Higashiosaka, Osaka, JAPAN

佐々木 遼, 上甲 優介, 毛利 慧一郎, 新谷 一人, カーボンナノチューブによる多環芳香族炭化水素内包過程と内部積層形態の分子形状依存性, 第 64 回理論応用力学講演会, 2017 年 8 月 24 日, 東京

上甲 優介, 佐々木 遼, 新谷 一人, ナノチューブによる PAH 分子内包シミュレーション, 日本材料科学会主催平成 29 年度学術講演大会, 2017 年 6 月 26 日, 横浜

山崎 彰太, 岩田 拓也, 新谷 一人, 粒界を有するグラフェンの力学的・熱的特性解析, 日本機械学会関東支部第 23 期総会・講演会, 2017 年 3 月 17 日, 東京

上甲 優介, 佐々木 遼, 新谷 一人, カーボンナノチューブによる PAH 分子内包過程と内部積層構造, 日本機械学会関東支部第 23 期総会・講演会, 2017 年 3 月 17 日, 東京

K. Mouri and K. Shintani, Stacking of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules encapsulated in a single-walled carbon nanotube, 2016 Materials Research Society Fall Meeting, Nov. 28, 2016, Boston, MA, U. S. A.

毛利 慧一郎, 新谷 一人, カーボンナノチューブ内スマネン分子積層の構造解析, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016 年 9 月 13 日, 福岡

佐々木 遼, 新谷 一人, 支柱型グラフェンナノ構造のインデンテーションシミュレーション, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016 年 9 月 13 日, 福岡

岩田 拓也, 新谷 一人, 非対称グラフェンナノリボンの熱整流特性解析, 日本材料科学会主催平成 28 年度学術講演大会, 2016 年 6 月 29 日, 東京

葛 博陽, 新谷 一人, ナノインデンテーションによるリバーグラフェンの力学的特性解析, 日本材料科学会主催平成 28 年度学術講演大会, 2016 年 6 月 29 日, 東京

佐々木 遼, 新谷 一人, 支柱型グラフェンナノ構造の力学的特性解析, 日本機械学会関東支部第 22 期総会・講演会, 2016 年 3 月 10 日, 東京

毛利 慧一郎, 新谷 一人, 日本機械学会関東支部第 22 期総会・講演会, 2016 年 3 月 10 日, 東京

② 山崎 彰太, 新谷 一人, リバーグラフェンの力学的特性解析, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015 年 9 月 14 日, 札幌

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新谷 一人 (SHINTANI, Kazuhito)
電気通信大学・大学院情報理工学研究所・教授

研究者番号: 00162793

(2) 研究協力者

岩田 拓也 (IWATA, Takuya)

佐々木 遼 (SASAKI, Ryo)

毛利 慧一郎 (Mouri, Keiichiro)

葛 博陽 (KATSU, Hakuyo)

上甲 優介 (JOKO, Yusuke)

山崎 彰太 (YAMAZAKI, Shota)