

機関番号：13901

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550012

研究課題名 (和文) カーボンナノチューブの機能化および劣化機構の理論的研究

研究課題名 (英文) Theoretical study of carbon nanotube functionalization and degradation

研究代表者

イレ ステファン (IRLE STEPHAN)

名古屋大学・高等研究院・特任准教授

研究者番号：00432336

研究成果の概要 (和文)：我々は、以下の研究をした。ア) 対掌性ナノチューブのカーボン-カーボン債券の 3 つの異なるタイプに対する [2+1] 付加環化反応の結果としてのカーボンナノチューブの機能化。イ) ナノチューブとグラフェン破片の障害形成と治癒。ウ) C₂ 分子の露頭の間のカーボン・ナノ構造の大きな穴の自己修復。

研究成果の概要 (英文)：We studied A) the functionalization of carbon nanotubes as the result of [2+1] cycloaddition reactions to the three different types of carbon-carbon bonds in chiral nanotubes, B) the defect formation and healing of nanotubes and graphene flakes, and C) the self-repair of large holes in carbon nanostructures during exposure of C₂ molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：量子化学、ナノ分子

キーワード：単層カーボンナノチューブの酸化、格子欠陥、分子動力学シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

我々はグラフェンとカーボン・ナノチューブの酸化と浸食に関連した以下の領域で、量子化学動力学シミュレーションをおこなった。

a) 形成とグラフェン破片の単独空孔欠陥の移動

b) CO_x と NO_x による欠陥のあるグラフェンの浸食

c) カーボンナノマテリアルの形成および化学反応の過程、とくに単層カーボンナノチューブやグラフェンの高温条件下における構造変化について量子化学・計算化学的手法を

用いて研究をした。

d) 我々は、黒鉛の穴が C₂ 分子 (図を見る) からなる霧を受ける穴-治癒のために、高い T QM/MD シミュレーションを行った。

QM/MD 法を用いた真空中・高温条件下における単層開端カーボンナノチューブの自己閉端過程シミュレーションを行い、カーボンナノチューブの半径と温度、および閉端に要する時間の関係性を見いだしました。高温条件下でのカーボンナノチューブの酸化による構造変化について、より進んだ、総合的な理解を得ることを目指した。

具体的には、高温条件下で酸素原子・分子を

含んだ系中における閉端カーボンナノチューブの開端過程について注目していた。また、篠原研究室の方々との協同研究を引き続き行い、議論・分析を重ねてより完全な理解と研究の結実を目指した。

2. 研究の目的

この提案は、同じ $X=CH_2/NH/O$ 加数で我々の研究を a)ジグザグと対掌性 SWNTs の同じように詳細な調査まで広げることが目的とする、b)欠陥（例えば機能化より前のチューブ側壁の上のストーンウェールズと空き）を含めなさい、c)たとえばチューブ側壁の半分が最高1ナノメートルの長さ以上行方不明である大きな欠陥状況を調査する。システム・サイズのために、後の研究は、密度汎関数強結合法 (DFTB) (M. Elstner *et al.*, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260.) 方法の専用を必要とする。

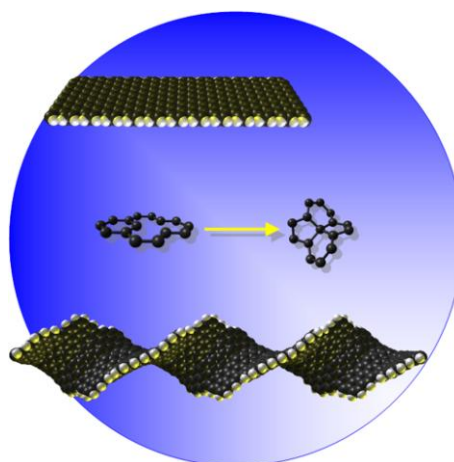
3. 研究の方法

システム・サイズのために、後の研究は、DFTB 方法の専用・半経験的な手法を用いての Molecular Dynamics (MD) シミュレーションを行い、それらの結果に基づいて分析を行ってきた。通常の DFT 計算よりも数百倍計算が高速で、かつ同程度の精度であることが申請者のベンチマーク計算によりわかった。計算された反応経路に基づいて、我々は温度の反応速度定数がライスマスパーガー・カッセルマーカス論を使って 300 と 3000K の間で変動すると予測する。高速の DFTB-D エネルギーと勾配に基づく 3000K の高い温度飛躍的分子力学シミュレーションは、我々の PES 研究の成績を裏づける。

4. 研究成果

a)においては、その欠陥がグラフェン破片周辺 ($d < 7$) に近くなるとき自己一貫した SCC-DFTB、DFT 方法を用いながら、われわれは非平面スピロ異性体が最も安定した構造であることがわかった。我々はまた SCC-DFTB に基づく量子化学動力学 (QM/MD) シミュレーションを使って高くされた温熱の冷却をおこない、内部の単独空孔欠陥が高温ではハグラフィン破片の最も外側周辺へ向かって移動しやすいということがわかった。このことは効果的欠陥治癒の道筋を示している。関連する上反角とかなりの室温の安定性が、スピロ異性体をカーボンパイラル螺旋の配置と合成のための理想的な構造結合ブロックをもたらす。我々は研究によって、グラフェン単独空孔から

由来する新しいカーボン構造の同族を予見

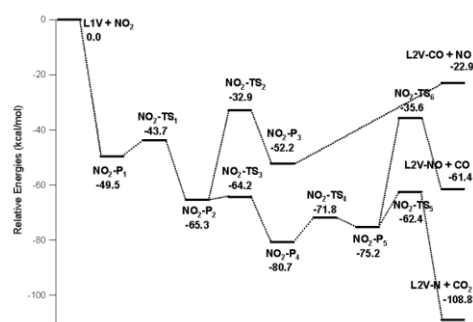


スピロ異性体をカーボンパイラル

した。

b)において、我々は CO 分子が単独空孔欠陥がすぐに単独空孔欠陥で反応し、安定したエポキシド形成に導くカーボンヘキサゴンのネットワークの一部を部分的に治癒するということがわかったが、しかしその一方で “CO₂はCO除去後に分離性吸着経路を通して欠陥を酸化させることもわかった。我々はまた、単独欠陥の黒鉛面上の NO_x の反応がとるに足りない壁のある急速な関連過程によって始められ、それは黒鉛面の窒化と酸化につながり、最終的にはさらにより欠陥のある黒鉛面から去ろうとしているガスの CO_x、NO と CN 種を生産しているということがわかった。我々は、黒鉛面で重要な排気種の分離性吸着の我々の組織的研究を続けた。

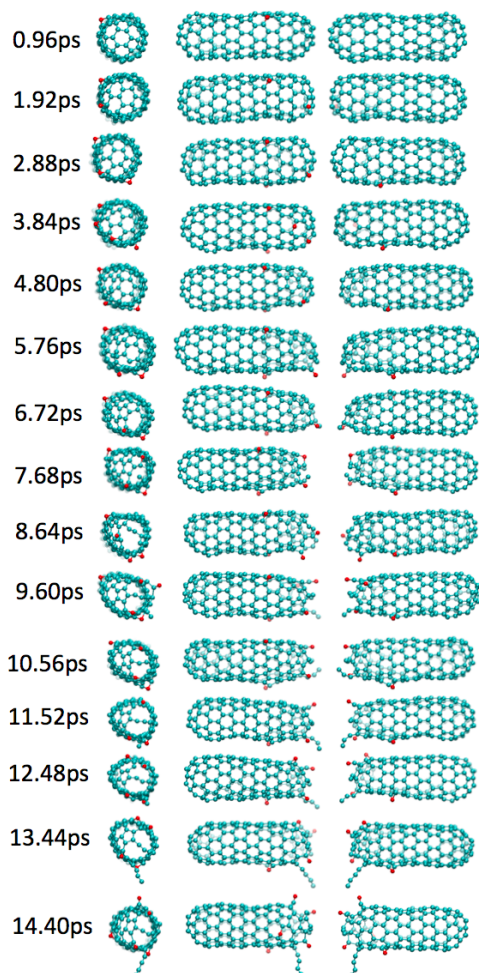
特に、我々は不完全な黒鉛面でヒドロキシ基を含む (OH) 根本的で分子水 (H₂O) と同様に、他の重要な排気種 (すなわち、一酸化炭素 (CO) の反応、二酸化炭素 (CO₂)、一酸化 (NO) 窒素、二酸化窒素 (NO₂) と



グラフェン欠陥と NO₂

欠陥のないグラファイト(0001)表面で根本的な水酸基(OH)で、我々の調査を黒鉛反応の研究に拡大した。これらの研究の我々の前に考案された方法¹の後、我々は反応物、遷移状態、中間体と製品のジオメトリー、振動数とエネルギーを計算するために、ONIOM(B3LYP/6-31+G(d):DFTB-D)とDFTB-D方法を使用した。ONIOM(B3LYP/6-31+G(d):DFTB-D)計算された位置エネルギー面(PES)データが、分離性吸着のために反応速度を得るために、RRKM(ChemRateコードを使用する)研究において使われた。

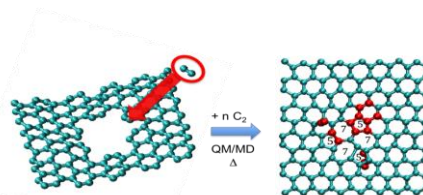
c)においては我々は高温QM/MDシミュレーションの中でキャップ構造を作るためにすぐに閉じてしまい、ぐらついているカーボン・チェーンをのこしながら、カーボン・ナノチューブの開いた端の酸素官能基が一番



カーボン・ナノチューブの開いた端の酸素官能基が一番最初に去ってしまうということを見つけた。

最初に去ってしまうということを見つけた。側壁骨折の機序は、3つのステージに続く：各々の原子酸素は、最大の湾曲により最も反応性であるSWCNT債券で、最初にエポキシドを形成する。エポキシドは、CC債券が断たれるエーテル構築物に、速く異性化する。COC炭素原子のうちの1つが以降のO原子によって攻撃されるならば、COC橋は壊れている、そして、2つの隣接カルボニル基は形成される。これらのCOグループは比較的簡単にSWCNTを去る。そして、キャップと側壁の穴をつくる。我々は、キャップが側壁と比較してより短いシミュレーション時代に開けられるとわかった。

d) 我々は、黒鉛の穴がC₂分子(数字を見る)からなる霧を受ける穴-治療のために、高いTQM/MDシミュレーションを行った。満腹させて治療プロセスは5-と7-会員を有するリングで非常に不完全な中間のステージを含む。そして、それはカーボンの自己触媒的な財産のために完全な六角形の格子にアニール化される。



C₂によるグラフェン穴で自然治癒する

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5件)

Z. Wang, S. Irle*, G. Zheng, and K. Morokuma*, Journal of Physical Chemistry C 112, 12697 (2008)

S. C. Xu, D. G. Musaev, *S. Irle*, and M. C. Lin*, Journal of Physical Chemistry C 113, 18772 (2009)

S. C. Xu, S. Irle*, and M. C. Lin*, Journal of Physical Chemistry C 114, 8375 (2009)

X. Gao, L. Liu, S. Irle*, and S. Nagase*, Angew. Chemie Int. Ed. 49, 3200 (2010)

A. J. Page, Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle,* and K. Morokuma*, Acc. Chem. Res. 43, 1385 (2010)

〔学会発表〕（計 10 件）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://qc.chem.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

イレ ステファン (IRLE STEPHAN)

名古屋大学・高等研究院・特任准教授

研究者番号：00432336

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：