

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860076

研究課題名(和文) 第一原理計算を利用したCNT / 金属異相界面の破壊メカニズムの解明

研究課題名(英文) First-principles study of fracture mechanism of CNT/Metal interfaces

研究代表者

湯浅 元仁 (Yuasa, Motohiro)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：70635309

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)/金属基ナノ複合材料の信頼性向上に資する目的で、CNT/金属間異相界面の破壊メカニズムを、第一原理計算を用いて調べた。その結果、本研究で調査したCNT/金属異相界面は、界面剥離であれ、界面付近の転位の移動であれ、CNTと金属間の原子結合の違いのみならず、界面ミスフィットの影響を強く受けることを見出した。

研究成果の概要(英文)：I investigated the fracture mechanism of Carbon nanotube(CNT)/metal interface using first-principles calculation in order to enhance the reliability of CNT/Metal nanocomposites. As the result, the mechanical properties of CNT/metal interface in this study was affected by misfit strain between CNT and metals as well as their bonding.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：異相界面 ナノ複合材料 第一原理計算 力学特性 破壊

## 1. 研究開始当初の背景

多層カーボンナノチューブ (CNT、以下 CNT は多層 CNT とする) は優れた比強度、化学・温度安定性、熱伝導性を有し、かつ生産が比較的容易であり、製品化に向けた応用開発が推進されている。中でも、CNT を金属、樹脂、セラミックス等に分散したナノ複合材料は、軽量性と機能性 (放熱性・触媒性等) を兼備した次世代の軽量構造・機能材料として注目を集め、リチウムイオン電池電極補強材、高比強度を必要とする構造部材への実用化が始まりつつある。

CNT ナノ複合材料の諸特性は CNT と母相間の異相界面の性質に大きく依存し、特に、CNT と母相間の界面剥離特性は、CNT ナノ複合材料の機械的特性及び疲労特性を決定する主要因子の一つである[1,2]。ゆえに、異相界面の界面強度・破壊形態を制御することができれば、CNT/金属基ナノ複合材料の諸特性をドラスティックに改善することができる。一方、CNT/金属基ナノ複合材料の異相界面強度及び異相界面の破壊メカニズムを定量的・定性的に説明するモデルは確立されていないのが現状である。

申請者はこれまでの研究において、第一原理計算を用いた電子状態解析により、金属材料の粒界破壊メカニズムを電子論的に明らかにしてきた[例えば、3]。本研究で着目する CNT/金属間異相界面は、脆性破壊を引き起こす金属結晶粒界と類似する点が多く、申請者のこれまでの研究方法を応用することにより、異相界面の破壊メカニズムを明らかにすることができると思われる。

以上を受けて、本研究では、第一原理計算を用いた電子状態解析を駆使して CNT/金属異相界面における破壊メカニズムを解明し、CNT/金属基ナノ複合材料の信頼性を向上させる材料設計指針を構築することを目指す。また、実験により計算モデルの妥当性を評価する。

## 2. 研究の目的

本研究では、異相界面間の破壊メカニズムを調べることを目的として、長距離応力場の相互作用 (長距離相互作用) と短距離応力場の相互作用 (短距離相互作用) を第一原理計算に積極的に導入した解析モデルを構築することを目指す。ここで、長距離相互作用とは、材料の格子定数ミスマッチなどひずみに起因する相互作用を指し、短距離相互作用は、原子結合など電子状態の変化に起因する相互作用を指す。

具体的には、格子定数の異なる金属と CNT の異相界面をモデル化し、第一原理計算を用いた変形試験によりエネルギー状態、応力状態及び電子状態などを得る。これらの値から、破壊エネルギー・転位の移動性 (GSFE) を算出し、電子状態から考察することにより、異相界面の破壊メカニズムを解析する。

第一原理計算による破壊モデルの構築と並行して、CNT/金属基ナノ複合材料を作製する。当該複合材料の力学特性を測定し、計算結果と比較を行うことにより、モデルの妥当性を評価する。

## 3. 研究の方法

### 3-1. 第一原理計算

本研究では、CNT/金属異相界面として、CNT/Ni, CNT/Cu, CNT/Pt の3種類の異相界面を用いた。CNT はグラファイトの積層構造であることから、CNT 層をグラファイト構造としてモデル化した。CNT/金属異相界面モデルについては、エネルギー的に安定な界面である、CNT の(0001)面と上記 fcc 金属の (111) 面を接合したモデルを用いた。人工的に格子定数ミスマッチ (長距離応力場) を CNT/金属界面に形成させるため、金属側の格子定数を CNT 層に合わせてモデル化を行った。CNT との格子ミスフィットはそれぞれ、Ni:15%、Cu:10%、Pt:1%である。

これらのモデルを用いて、第一原理計算上で (1) 引張試験、(2) せん断試験の2種

類の仮想変形試験を行った。(1)の引張試験では CNT/金属異相界面における破壊のしやすさを Work of separation ( $W_{sep}$ ) を用いて評価した。(2)のせん断試験では、CNT/金属異相界面の界面付近の部分転位 ( $b=a/6\langle 112 \rangle$ ,  $a$  は格子定数) の核生成のしやすさ、移動度 (すなわち金属部分の変形のしやすさ) を Unstable stacking fault energy (USFE) を用いて評価した。

### 3-2. CNT/金属基ナノ複合材料の作製

第一原理計算による異相界面破壊メカニズムモデルとの比較のため、CNT/金属基ナノ複合材料を作製した。具体的には、(1)電気泳動法による CNT 膜の作製、(2)電解析出法による CNT 膜への金属析出の2つの電気化学プロセスを通じて、CNT/Ni, CNT/Cu, CNT/Pt 基ナノ複合材料を作製した。作製したナノ複合材料に対し、微小硬さ試験を用いてその硬さを測定し、計算で得られた物性値と比較を行った。

### 4. 研究成果

図1に第一原理計算引張試験から求めた各モデルの  $W_{sep}$  を示す。図1から破壊のしやすさは CNT/Cu < CNT/Pt < CNT/Ni の順であり、CNT/Ni 異相界面が最も破壊しにくいことが示唆された。

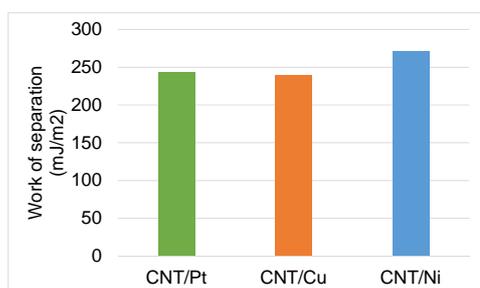


図1 第一原理引張試験から算出されたCNT/金属異相界面モデルにおける Work of separation

図2に各 CNT/金属異相界面モデルの電子密度図を示す。図2の矢印で示される C-metal 結合の電子密度の値の大きさは

CNT/Cu > CNT/Pt > CNT/Ni の順となっており、 $W_{sep}$  の値と逆になっている。このことから、CNT/金属異相界面の破壊のしやすさは単純な原子結合 (短距離相互作用) で決まるわけではなく、界面におけるミスフィットひずみが大きいほど、破壊しにくくなることが示唆される。

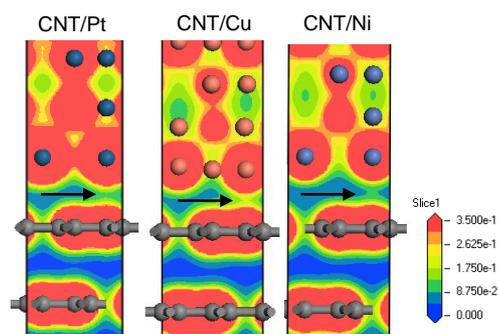


図2 各 CNT/金属異相面モデルの電子密度図

図3に第一原理せん断試験から求めた各モデルの USFE の値を示す。変形のしやすさは CNT/Pt < CNT/Cu < CNT/Ni の順であり、CNT/Ni が最も変形しにくい (強度が高い) と考えられる。

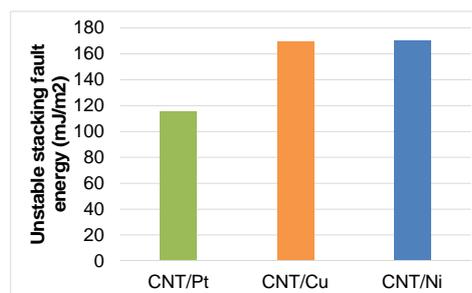


図3 第一原理せん断試験から算出されたCNT/金属異相界面モデルにおける Unstable stacking fault energy

図4は各 CNT/金属異相界面モデルの等電子面図である。灰色の外側が電子密度の高い領域となっており、等電子面が広いほど、電子密度が薄いことに対応している。図4で示されるように、Pt/CNTモデルのPt-Pt結合は強い電子密度を有することがわかる。しかしながら、USFEの値はCNT/Niが最も高い。よ

って、USFE においても界面におけるミスフィットひずみが多いほど、USFE の値を向上させる働きがあると考えられる。

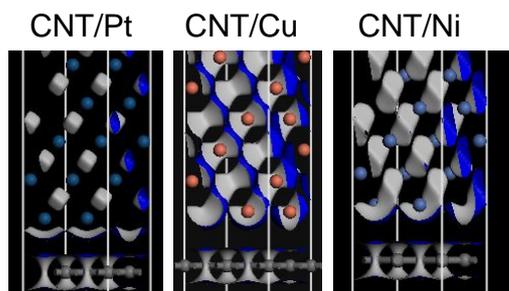


図4 各 CNT/金属異相界面モデルの等電子面図 (等電子面の値は 0.2 electrons/A<sup>3</sup>、灰色の外側の電子密度が高い)

本計算結果から、CNT/金属異相界面において、界面に引張り応力が負荷されたときの界面破壊(界面剥離)においても、異相界面付近の金属部分で転位により塑性変形が起こる場合についても、界面ミスフィット(長距離相互作用)が原子結合(短距離相互作用)よりも大きな影響を及ぼすことが示唆された。

最後に、電気泳動・電解析出法で作製した各 CNT/金属基ナノ複合材料の硬さ試験結果を図5に示す。本硬さ試験の結果は、図3のUSFEの値の大小と傾向は一致している。他の文献[1]に見られるように、CNT/金属基ナノ複合材料は延性があり、金属部分の転位によって変形していると考えられる。そのため、第一原理計算から求めたUSFEと硬さに対応すると考えられる。しかしながら、本材料の破壊はCNT/金属異相界面の剥離によって起こると想定される。よって、 $W_{sep}$ とUSFEのバランスが材料特性を決定づけると考えられ、CNT/Cuナノ複合材料の硬さがUSFEで想定されるよりも低いのはこれが原因であると考えられる。

以上より、CNT/金属異相界面の破壊には、単純な異相界面剥離においても、異相界面付近の転位生成からの応力集中においても、異

相界面形成に起因する界面ミスフィットが大きく影響することを見出した。また、実験結果と計算結果を比較することにより、CNT/金属基ナノ複合材料の力学特性(硬さ)に関しては、転位による塑性変形が支配的であるが、界面剥離の影響も考慮して材料設計を行う必要があることが確かめられた。今後の展開としては、界面剥離を抑制( $W_{sep}$ を向上)するような添加元素を第一原理計算で探索することを考えている。

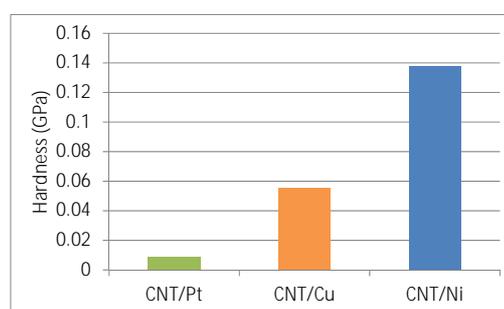


図5 各 CNT/金属基ナノ複合材料の硬さ

#### 参考文献

- [1] Y. Sun, J. Sun, M. Liu and Q. Chen, Nanotechnol. 18 (2007) 505704.
- [2] Y. Feng, H.L. Yuan and M. Zhang, Mater. Charact. 55 (2005) 211.
- [3] M. Yuasa and M. Mabuchi, Phys. Rev. B 82 (2010) 094108.

#### 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0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕計0件

〔産業財産権〕  
出願状況計0件

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

なし

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

湯浅 元仁（YUASA, Motohiro）

産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：70635309

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし