

カーボンナノチューブのキャップ構造と成長・消滅反応

首都大学東京・橋本健朗

Email: hashimoto-kenro@tmu.ac.jp

カーボンナノチューブ(CNT)は多様な活用が期待される材料で、国内外で活発に研究されている。バンドギャップなど CNT の物性はその直径に依存するため、直径の揃った CNT の生成法の確立は重要な課題である。CNT の作成にはレーザーアブレーション(LV)や CVD 等の方法が用いられ、適切な温度や金属触媒の利用等が検討されている。一方、理論的にもシミュレーション研究が盛んで、CNT の生成成長反応場で何が起きているのかを明らかにする努力がされてきたが、未だに議論が絶えない状況である。

そこで我々は、目的の直径を持つ CNT は成長しやすいのか、潰れやすいのか等、直径の異なる CNT に固有の性質の理解に立ち返った研究を進めてきた。CNT の生成・成長過程には、種となるキャップの生成と長さが伸びる成長の二段階モデルが提案されており、具体的ターゲットは、二種類の種 C_{30} と C_{31} に C_2 が段階的に付加する反応とした。LV の実験では、前者を種とする CNT は成長しにくく、後者はしやすいことが解っている。また通常それぞれ (5,5)-、(6,5)-CNT と呼ばれ、 C_{30} と C_{31} の構造は縁の 1 か所だけが異なる (右図)。

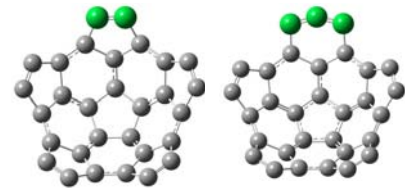


図 1. C_{30} (左) と C_{31} の構造。

(5,5)CNT では、 C_{30} に付加する C_2 の向きにより縁が開いたままの CNT 型と閉じたフラレーン型の生成物を与えうる。 $C_{32} \sim C_{36}$ 、 $C_{42} \sim C_{44}$ 、 C_{52} 、 C_{62} では CNT 型が安定だが C_{38} 、 C_{46} 、 C_{54} 、 C_{64} を境にフラレーン型のエネルギーが低くなり、 C_{40} 、 C_{50} 、 C_{60} 、 C_{70} ではフラレーンが安定であった。最小境界サイズ C_{38} では CNT からフラレーン型への異性化の最大の障壁が $C_{36}(\text{CNT}) + C_2 \rightarrow C_{38}(\text{CNT})$ の反応熱より低く、 C_{36} まで CNT 型で成長したとしても C_{38} でフラレーン型への異性化が可能となる。他のサイズにも同様の結果を得ており、(5,5)-CNT は自身固有の性質として炭素ネットワークを閉じる性質を持っている、開いた構造から閉じた構造への異性化を免れた少数生成物だけが CNT として成長すると考えられる。

一方 (6,5)-CNT では、 C_{31} の縁に横向きに C_2 が付加した構造が安定で、 C_{43} で (5,5)- C_{30} との違いである屋根型の縁が原因で階段型部分構造ができる。この階段に C_2 付加すると、また新たに階段構造ができ、反応点のリレーで CNT が成長する。従って、(6,5)-CNT は、そもそも自身の中に成長の反応点を生み出す性質を持っている、その成長点を使ったリレー反応が進めば、自然と CNT が伸長できることがわかる。