

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 23 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560080

研究課題名（和文） ナノ粒子の合体による粗大化とコアシェル化機構の原子論的解明

研究課題名（英文） Atomistic elucidation of the mechanism of coarsening and core-shelling of nanoparticles via coalescence

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

研究成果の概要（和文）：初速度を有する 2 個のナノ粒子の合体過程を分子動力学シミュレーションによって調べた。その結果、合体過程と最終的な合体後のナノ粒子の形態に及ぼす初速度の影響はほとんどないこと、初速度のない場合の合体と同様に合体後のナノ粒子の形態は温度とナノ粒子の大きさによって決まり、エピタキシャル構造、コアシェル構造、合金構造の 3 形態に分類できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Coalescence of two nanoparticles with initial velocities was investigated by means of molecular-dynamics simulation. It was concluded that the initial velocities of nanoparticles have little influence on the final morphologies of a created nanoparticle, that its final morphologies are controlled by the temperature and size of the original nanoparticles, and that the final morphologies are categorized into the three kinds of structure: epitaxial, core-shell, and alloyed structures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：ナノ粒子、合体、コアシェル、バイメタル、グラフェン

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子は直径が 1～100nm 程度の粒子であり、ナノテクノロジーへの応用において注目を集めるナノ材料の一つである。金属ナノ粒子はバルクの金属と異なり強い光化学

活性を示す。また、金属ナノ粒子の表面近傍の原子は化学的に活性であり、基板に担持された金属ナノ粒子は触媒として有効である。一方、半導体ナノ粒子は量子閉じ込め効果により発光特性を有する。

ナノ粒子特有の機能はバルクに比してはるかに大きな表面/体積の比率に起因しており、ナノ粒子のサイズに強く依存する。したがって、ナノ粒子生成に広く利用される気相成長におけるサイズ制御の精度向上が期待されている。気相成長におけるナノ粒子の粗大化の様式はナノ粒子の合体であり、合体機構を原子論的に解明してこれを制御できれば高精度なサイズ制御法の開発に応用できる。

ナノ粒子の合体の制御は工業的な応用面でも重要である。例えば、白金ナノ粒子は燃料電池における水素の酸化・還元反応の触媒として利用されるが、カーボン粒子上に分散された白金ナノ粒子は不安定であり粗大化による表面損失が起こる。この場合も合体による粗大化機構が重要な役割を果たしており(Shao-Horn et al., *Topics in Catal.*, 2007)、合体機構の解明とその制御法の開発は燃料電池の長寿命化を図る上でも焦眉の課題である。

Yasuda and Mori(*J. Electron Microscopy*, 1992) は、基板に担持された Au ナノ粒子に Cu 原子を蒸着させると、Cu 原子が急速に Au ナノ粒子内に溶け込んで、合金ナノ粒子が形成される自発的合金化の現象を発見した。自発的合金化では、溶質原子のナノ粒子内部への拡散はバルクにおける拡散に比較して 10^9 倍速く、低温では溶質原子の拡散がナノ粒子のシェル領域に限られることなどバルクとは極めて異なる特徴を示す。

この自発的合金化の現象を念頭に置けば、ナノ粒子の合体機構を積極的に利用してバイメタルナノ粒子を合成することが考えられる。バイメタルナノ粒子は単元素ナノ粒子とは異なる触媒作用、光化学活性、電磁気学的特性を有する。特に、一方の原子がコア、もう一方の原子がシェルとなるコアシェルナノ粒子が注目されている。例えば、Co/CoO コアシェルナノ粒子は一方向または一軸磁気異方性を示し、Pd/Pt、Au/Pt コアシェルナノ粒子では触媒活性の向上が見られる。半導体の Si/Ge コアシェルナノ粒子はひずみナノ粒子となり、量子閉じ込め効果をひずみで制御できる可能性が生じる。

ナノ粒子の合体は成長過程や基板に担持されたナノ粒子において実験的に観察され、合体機構を理論やシミュレーションによって解明する試みが行われている。同種元素のナノ粒子の合体については、Hendy et al.(*Phys. Rev. B*, 2003)が直径 2nm の Pb ナノ粒子の合体を調べて、初期温度によって 3 種類の合体様式に分類されることを示し、Ding et al.(*Phys. Rev. B*, 2004)は直径 6nm の Fe ナノ粒子が固相においても表面拡散によって合体することを見出した。バイメタルナノ粒子に関しては Baletto et al.(*Phys. Rev.*

Lett., 2003)が、Pd/Ag、Cu/Ag、Ni/Ag のそれぞれのコアシェルナノ粒子がコアになる Ag ナノ粒子にシェルになる原子を堆積させることによって成長することを、Kim et al.(*J. Phys.: Condens. Matter*, 2008)が、Pd/Ag コアシェルナノ粒子が Ag ナノ粒子と Pd ナノ粒子の衝突によって形成されることを示した。また、本研究の代表者らは、比較的小さな 2 個の異種元素ナノ粒子の合体を調べて、条件によってはコアシェルナノ粒子が形成される可能性があることを示した。

しかし、現在までのところ、どのような条件でどのような機構によりコアシェル化が起こるのかは明らかではない。また、Hawa and Zachariah(*Phys. Rev. B*, 2005)は、Si ナノ粒子同士との合体過程に及ぼすナノ粒子表面の水素終端化の効果を調べたが、Si ナノ粒子と Ge ナノ粒子の合体についてはまだ調べられていない。

2. 研究の目的

2 個の同種または異種元素金属ナノ粒子の合体あるいは 2 個の同種または異種元素半導体ナノ粒子の合体による粗大化機構を、分子動力学 (MD) シミュレーションによって原子論的に解明する。また、合体後のナノ粒子の形態によって合体前のナノ粒子の大きさと温度の範囲を区分して、ナノ粒子のサイズと形態制御のための基礎的データとする。

3. 研究の方法

シミュレーションには分子動力学法を採用し、Spread プログラムを使用した。ポテンシャルには GEAM (generic-Embedded Atom Method) ポテンシャルを用いた。これは Johnson らによって考案されたポテンシャルであり、異種金属間の相互作用に対して適用できる。時間刻み幅は 1fs として、数値積分アルゴリズムは速度ベルレ法を用いた。

Cu 原子と Au 原子のナノ粒子に対し、合体シミュレーションを行う。まず、シミュレーション前の準備として、個々のナノ粒子に対して平衡化を行った。ナノ粒子の初期構造としては、ナノ粒子の最安定構造としてファセットをもつ正 20 面体構造を、原子数としては、魔法数の中から 147 個と 561 個を選んだ。300K、500K、700K、900K の温度一定の条件下、初速度を与え衝突させる方法と、至近距離に 2 つのナノ粒子を配置し、相互作用により自然に合体させる方法の 2 種類のシミュレーションを行い比較した。与えた初速度は 0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001, 0.000001 Å/fs の 6 種類である。

4. 研究成果

シミュレーションの結果、初速度を有する

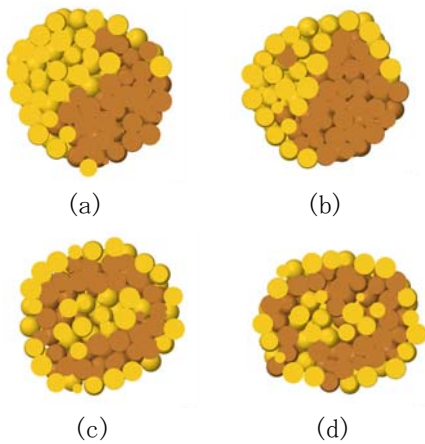


図1 $\text{Cu}_{147}\text{-Au}_{147}$ の合体後の最終形態 (断面図)。(a) 300K、(b) 500K、(c) 700K、(d) 900K。

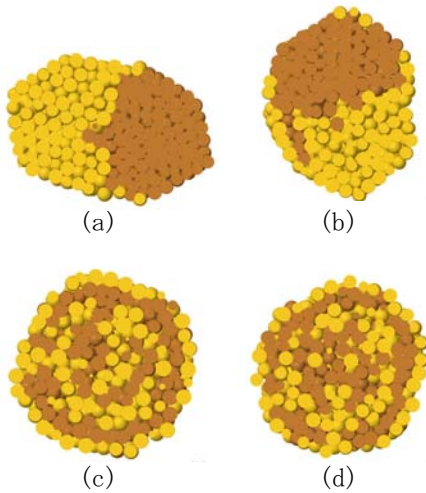


図2 $\text{Cu}_{561}\text{-Au}_{561}$ の合体後の最終形態 (断面図)。(a) 300K、(b) 500K、(c) 700K、(d) 900K。

場合も、初速度を有しない場合と同様に、ナノ粒子の合体後の構造としてエピタキシャル構造、コアシェル構造、合金構造の3種類の形態が存在することがわかった。

シミュレーションの結果の代表的な例を図1と図2に示す。初速度を変化させると平衡状態に達するまでの時間が変化するが、最終的に得られるナノ粒子の形態にはそれほど違いが見られなかった。図1と図2に示した結果は、いずれも初速度が 0.0001 \AA/fs の場合の結果である。

$\text{Cu}_{147}\text{-Au}_{147}$ の合体、 $\text{Cu}_{561}\text{-Au}_{561}$ の合体のいずれにおいても 300K、500K でエピタキシャル構造が確認された。

エピタキシャル構造ができるのは温度が低く、ナノ粒子を構成する原子が十分な運動エネルギーを得ることができないためであ

る。また、 $\text{Cu}_{561}\text{-Au}_{561}$ のエピタキシャル構造はやや高い温度の 500K まで観察された。

$\text{Cu}_{147}\text{-Au}_{147}$ の場合、Cu 原子と Au 原子の表面エネルギーの違いから Au 原子が Cu 原子を覆おうとする。しかし、系全体のエネルギーが低く複雑な形態変化を行うためにはエネルギーが不足していてコアシェル構造を形成できない。そのため界面が明確な状態で残り、エピタキシャル構造のまま合体が進まない。

$\text{Cu}_{561}\text{-Au}_{561}$ の場合も合体過程に大きな違いは見られず、Au 原子が Cu 原子を覆おうとし、系の持つエネルギーの不足から界面が明確な状態で残る。しかし、 $\text{Cu}_{561}\text{-Au}_{561}$ の合体が $\text{Cu}_{147}\text{-Au}_{147}$ の合体と異なるのはその原子数の多さから原子数の少ないナノ粒子では見られない固相と液相の区別が出てくることである。この場合、融点に達していないため、ナノ粒子は固相である。それゆえ形態変化を行うことができない。安定構造が得られるまでの時間と速度に係性は見られない。格子定数の異なる原子によって構成されたナノ粒子を合体させているから厳密な意味での安定構造を得るのは難しい。そのため、長い時間に亘って観察を続けると原子の位置が若干変化して、ポテンシャルエネルギーの不定期かつ断続的な減少が続く。そのため、安定構造が得られるまでの時間に規則性が見られない。エピタキシャル構造で安定な構造を得るためにはバルク上で同種のシミュレーションを行うか、今回のシミュレーションよりはるかに長い時間をかけてのシミュレーションが必要となる。

コアシェル構造は、 $\text{Cu}_{147}\text{-Au}_{147}$ の 500K、700K、900K における合体で確認され、 $\text{Cu}_{561}\text{-Au}_{561}$ の合体では明確なコアシェル構造は形成されなかった。

$\text{Cu}_{561}\text{-Au}_{561}$ の合体で明確なコアシェル構造が形成されないのは、原子数が多いためである。原子数が多いためコアシェル構造は形成できないが、固相と液相の区別が明確なため、融点に達すれば複雑な構造を形成できる。実際、合金構造では擬似的な層を確認した。

$\text{Cu}_{147}\text{-Au}_{147}$ における合体を例にとる。衝突が始まった直後では、Cu ナノ粒子は全体的にポテンシャルエネルギーが高く、Au ナノ粒子は全体的にポテンシャルエネルギーが低い。しかし、合体が始まると系全体のポテンシャルエネルギーの均一化が起こる。合体後のポテンシャルエネルギーの分布を見ると、内部の層にあたる部分ではポテンシャルエネルギーの差が小さくなり、最も低いポテンシャルエネルギーを持つのは中心部の Au 原子の核となっている。これは Au 原子の持つ表面エネルギーが Cu 原子の表面エネルギーよりも小さいことによる。そのため、Au 原子が表面に集まることにより安定な状態が形成される。最終的に、ポテンシャルエネルギーが高

い Cu 原子が中間層を成し、ポテンシャルエネルギーが低い Au 原子が外層と核を成しており、表面エネルギーの小さい Au 原子が表面エネルギーの高い Cu 原子を隔離していることがわかる。

どの温度においても初速度 $1.0 \times 10^{-6} \text{ \AA /fs}$ を与えた場合が最も早くコアシェル構造を形成する。また、900K の温度下では合体完了までの時間に大きな差がなかった。この原因としては、ナノ粒子が持つ初速度がナノ粒子の合体を阻害していることが考えられる。運動エネルギーは、変換されてナノ粒子を液相化するための熱として使われる。しかし、初速度を持たない状態でもコアシェル構造を形成可能なエネルギーを既に持っているため、与えた運動エネルギーが余剰なエネルギーとなったことや初速度が金属原子の動きに影響を与えたことにより、合体の進行を阻害した可能性がある。そのため、本シミュレーションでは構造が安定するまでの時間にそれほど差がない。また、900K の高い温度では、ナノ粒子が自由度の高い液相状態下であり、初速度は原子の動きに影響を与えない。

温度が高い場合には、合金構造を得ることができる。Cu₁₄₇-Au₁₄₇ の場合、原子数が限られているため、Au 原子と Cu 原子が混ざり合った系はコアシェル構造になる。合金構造は Cu₅₆₁-Au₅₆₁ の 700K と 900K における合体で確認でき、速度と平衡化に必要なステップ数は比例関係にある。Cu₅₆₁-Au₅₆₁ は原子数が多いため、コアシェル構造を取らずに固相と液相の区別がつくようになる。また、ナノ粒子はバルクに比べ表面原子の割合が大きいため、融点以下でもある程度の温度を持った場合、その構造は液体のように振舞う。そのため合金構造をとる過程において初速度が付与されることは合体時間の短縮に寄与する。しかし、与えられた速度が大きいと与えられた運動エネルギーが大きいため構造を緩和させるために時間がかかってしまう。

合体後のナノ粒子の最終的な形態は、ナノ粒子の温度と原子数によって決定され、その関係は表 1 のようにまとめることができる。

この結果は、ナノ粒子の合体過程においてナノ粒子の温度とサイズを制御して、所望の形態のナノ粒子を得るための指針を与える。

表 1 合体後のナノ粒子最終形態の温度と原子数に対する依存性

	Cu ₁₄₇ -Au ₁₄₇	Cu ₅₆₁ -Au ₅₆₁
300K	エピタキシャル構造	エピタキシャル構造
500K	エピタキシャル構造 /コアシェル構造	エピタキシャル構造
700K	コアシェル構造	合金構造
900K	コアシェル構造	合金構造

純粋なグラフェンは、触媒作用を持つ金属と組み合わせることによってグラフェン-ナノ粒子複合材料を構成し、触媒部材の基本要素として用いることができる。

Seeger and Kamat (J. Phys. Chem. C, 2009) は燃料電池で用いられる Pt 触媒を担持するカーボン材料の代わりとして、グラフェンを用いたグラフェン-ナノ粒子複合体を設計した。従来用いられているカーボンブラックで担持した触媒に比べて、グラフェンを用いて担持した触媒は、体積あたりのナノ粒子の密度を高くすることができ、より高い触媒特性を有する。また、このような複合材料の合成過程において、エチレングリコールがグラフェン酸化物を低減させ、危険な化合物の使用量を最小限にすることができるという報告がされている。

触媒として用いられる Pt の活性は、CO による酸化によって阻害されてしまう。Pt ナノ粒子への CO の吸着率は触媒活性に影響することが知られているが、グラフェンシート上にある Pt ナノ粒子への CO 吸着率は、よく用いられているカーボンブラック上の Pt ナノ粒子への CO 吸着率と比べて、非常に低くなることが明らかになっている。このため、グラフェン-Pt ナノ粒子複合材料は、非常に高い触媒活性を保つことを示している。つまり、グラフェンシートは Pt 粒子を担持する触媒材料として適しており、触媒部品のサイズを小さくすることもできる。これは、Pt 触媒の用いられる燃料電池の性能向上につながる。

以上のことから、グラフェンシートの表面粗さを制御することによって、電子デバイスや燃料電池の性能を向上させることができると考えられる。

本研究では、グラフェン小片の縁の構造と形状とに注目し、これらが有限温度におけるグラフェン小片のエネルギー安定性に与える影響を調べた。

これまでバルクグラフェンの物理的性質に関する研究は数多くなされてきているが、ナノスケールデバイスへのグラフェンの応用を考えると、有限の大きさを持つグラフェン小片の性質を明らかにすることがより重要である。そこで、様々な形状のグラフェン小片の分子動力学シミュレーションを行い、その安定構造を調べた。

グラフェンの特徴的な構造である六員環構造の三回対称性を考慮し、円形、六角形のグラフェン小片を作成した。この他に、長方形のグラフェン小片すなわちグラフェンナノリボンを作成した。それぞれのグラフェン小片の縁構造が、ジグザグ型もしくはアームチェア型となるようにし、縁構造とエネルギー安定性との関係を調べた。

十分な大きさのグラフェンシートを準備

し、任意の形状に切り出すことによってグラフェン小片モデルを作成した。平衡状態にあるグラフェンディスクのエネルギー安定性を調べるために、温度 300K と 3K で平衡化したグラフェンディスクの全エネルギーを求めた。その結果、以下のことが分かった。

大きなグラフェンディスクは小さなものに比べてより安定である。また、温度の影響のため、300K で平衡化したグラフェンディスクの全エネルギーよりも、3K で平衡化したもののエネルギーの方がより低くなる傾向がある。それぞれの平衡化温度において、グラフェンディスクの大きさが大きくなるにつれて、エネルギーは低くなる。

平衡化後のグラフェン小片のエネルギーは、その形状と縁の種類に依存する。そして、縁の種類の影響よりも形状の影響の方が大きい。同じ形状のグラフェン小片で比べた場合、ジグザグ縁が多いものの方がアームチェア縁が多いものよりも低いエネルギーを示すが、グラフェン小片の面積が大きくなるにつれて、面積に対する周囲の長さの割合が小さくなり、面積が大きくなるほど縁部分の違いによるエネルギー差は小さくなる。また、縁部分における炭素原子間の結合長が、グラフェン小片内部の結合長よりも短くなることが確認された。有限温度下において、縁部分に拘束のない自由なグラフェン小片は、縁部分に働く圧縮応力によってたわみ振動することが分かった。一対の端が拘束されたグラフェンナノリボンに対して有限温度下での振動が確認され、その面外方向の振幅は数Å程度である。この振動の一例を図3に示す。グラフェンナノリボンのジグザグ端はアームチェア端よりも安定であり、長辺がジグザグ端のグラフェンナノリボンは、長辺がアームチェア端のグラフェンナノリボンよりも、面外方向の振幅が小さいことが明らかになった。

グラフェンナノリボン-ナノ粒子複合材料を構成するには有限温度での振動の影響と縁構造の影響による安定性の違いを考慮して設計を行う必要がある。

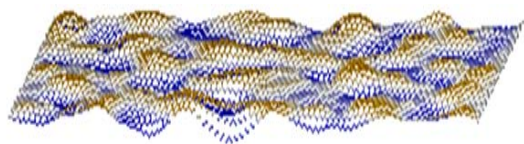


図3 グラフェンナノリボンの振動

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)

- ①S. Seto, N. Arai, and K. Shintani, Atomistic study of the morphology of graphene on Si and SiC substrates, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1407, paper No. mrsf11-1407-aa15-47 (6pages), 2012, 査読有, DOI: 10.1557/opl.2012.334
- ②T. Nakajima and K. Shintani, Controlling out-of-plane deformations of graphene nanobridges, physica status solidi (b), Vol. 248, pp. 2839-2847, 2011, 査読有, DOI: 10.1002/pssb.201046298
- ③T. Nakajima and K. Shintani, Atomistic study of the mechanical stability of multi-layered graphene nanobridges, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1297, paper No. mrsf10-1297-p10-21 (6pages), 2011, 査読有, DOI: 10.1557/opl.2011.598
- ④K. Koshiyama and K. Shintani, Atomistic study of the mechanical properties of metallic-glass nanowires, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1297, paper No. mrsf10-1297-p10-20 (6pages), 2011, 査読有, DOI: 10.1557/opl.2011.530
- ⑤T. Urakawa and K. Shintani, Structural and electronic properties of strained graphene nanoribbons modified by molecules, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1204, paper No. 1204-K14-35 (6pages), 2010, 査読有, DOI: 10.1557/PROC-1204-K14-35
- ⑥K. Sato, N. Arai, and K. Shintani, Molecular dynamics of carbon nanobearings, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1204, paper No. 1204-K05-79 (6pages), 2010, 査読有, DOI: 10.1557/PROC-1204-K05-79
- ⑦T. Nakajima and K. Shintani, Molecular dynamics study of energetics of graphene flakes, Journal of Applied Physics, Vol. 106, paper No. 114305 (7pages), 2009, 査読有, DOI: 10.1063/1.3259427

〔学会発表〕(計 17 件)

- ①吉村共裕, 新谷一人, 交差グラフェンナノリボンの力学的特性の解析, 日本機械学会関東支部第 18 期総会講演会, 2012 年 3 月 10 日, 習志野.
- ②花田俊匡, 新谷一人, 第一原理計算による半導体二次元構造の解析, 日本機械学会関東支部第 18 期総会講演会, 2012 年 3 月 10 日, 習志野.
- ③瀬戸翔子, 新谷一人, 基板上のグラフェンの変形特性, 日本機械学会 2011 年度年次大会, 2011 年 9 月 12 日, 東京.
- ④脇本武明, 新谷一人, 初速度を有する金属ナノクラスターの合体の分子動力学解析, 日本材料科学会平成 23 年度学術講演大会, 2011 年 6 月 3 日, 東京.
- ⑤佐伯綾乃, 新谷一人, g-BC₂N の電子的特性の解析, 日本材料科学会平成 23 年度学術講演大会, 2011 年 6 月 3 日, 東京.
- ⑥瀬戸翔子, 新谷一人, シリコンカーバイド基板上のグラフェンの安定構造, 日本材料科学会平成 23 年度学術講演大会, 2011 年 6 月 3 日, 東京.
- ⑦越山桂樹, 新谷一人, 一次元ナノ材料の力学的特性の分子動力学解析, 第 60 回理論応用力学講演会, 2011 年 3 月 10 日, 東京.
- ⑧越山桂樹, 新谷一人, 金属ガラスナノワイヤの力学的特性の分子動力学解析, 日本機械学会 2010 年度年次大会, 2010 年 9 月 6 日, 名古屋.
- ⑨中島隆明, 新谷一人, 原子論的シミュレーションによる多層グラフェンナノブリッジの解析, 日本機械学会 2010 年度年次大会, 2010 年 9 月 6 日, 名古屋.
- ⑩吉村共裕, 新谷一人, グラフェンのナノインデンテーションの分子動力学解析, 日本材料科学会平成 22 年度学術講演大会, 2010 年 6 月 4 日, 東京.
- ⑪花田俊匡, 新谷一人, グラフェンナノリボンの電子的特性の第一原理計算, 日本材料科学会平成 22 年度学術講演大会, 2010 年 6 月 4 日, 東京.
- ⑫佐藤和騎, 新谷一人, カーボンナノベアリングの分子動力学シミュレーション, 日本機械学会関東支部第 16 期総会講演会, 2010 年 3 月 11 日, 東京.
- ⑬中島隆明, 新谷一人, 有限温度におけるグラフェンナノリボンの動的挙動の分子動力学解析, 日本機械学会関東支部第 16 期総会講演会, 2010 年 3 月 11 日, 東京.
- ⑭浦川武士, 新谷一人, 分子修飾されたグラフェンナノリボンの第一原理計算, 日本機械学会関東支部第 16 期総会講演会, 2010 年 3 月 11 日, 東京.
- ⑮中島隆明, 新谷一人, 白金ナノ粒子とグラフェンのナノ構造解析, 日本機械学会 2009 年度年次大会, 2009 年 9 月 15 日, 岩手.
- ⑯鐘国志, 新谷一人, カーボンナノチューブ振動子の分子動力学解析, 日本材料科学会平成 21 年度学術講演大会, 2009 年 6 月 5 日, 東京.
- ⑰吉田拓真, 新谷一人, Ni-Ti ナノワイヤの構造と力学的特性の分子動力学解析, 日本材料科学会平成 21 年度学術講演大会, 2009 年 6 月 5 日, 東京.

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科・教授

研究者番号 : 00162793

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし