

## 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6月8日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686021

研究課題名（和文） 分子動力学法によるナノチューブカイラリティ制御触媒金属微粒子の最適構造設計

研究課題名（英文） Molecular dynamics study of optimum structure of metal nanoparticles for chirality control of nanotube

研究代表者

澁田 靖 (SHIBUTA YASUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：90401124

研究成果の概要（和文）：

本研究では、単層カーボンナノチューブ(SWNT)の触媒金属微粒子内の結晶方位分布がカイラリティ決定に与える影響を解明することを目的とし、グラファイト・金属稠密面相互作用エネルギーの方位関係依存性についての系統的な計算より、六員環中心と Ni(111)最表面原子が同軸のエピタキシャル構造が特異的に安定とあることを明らかにした。また、分子動力学(MD)・モンテカルロ(MC)ハイブリッド法計算により、カイラリティが特定できるキャップ構造生成過程を実現した。

研究成果の概要（英文）：

The effect of the orientational relationships (ORs) between the graphite and the surface of catalytic metal nanoparticle on the chirality determination during growth process of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is studied in this project. First, the interaction energy between graphene and nickel(111) surface with commensurate and incommensurate ORs is examined. It is revealed that the hollow site structures, in which metal atoms are adjacent to hollow sites in graphene, give rise to global and local energy minima, respectively, whereas the interaction energy is almost constant for incommensurate structures. In addition, the cap structure of SWNT with definable chirality is obtained by hybrid molecular dynamics – Monte Carlo simulation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2010年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：ナノチューブ・フラーレン、分子動力学法、ナノ材料、国際研究者交流：イギリス、ベルギー、フランス

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の生成に関して Smalley らによる Ni/Co 添加黒鉛を用いたレーザーオープン法による SWNT 大量合成の成功や、Fisher らの Ni/Y 添加黒鉛の

アーク放電による選択的 SWNT 多量合成を経て、2002年に丸山らの開発したアルコール触媒 CVD 法により、大量生成方法が確立しつつある。一方、直径やカイラリティの制御方法は確立していない。

2003年、申請者らは、分子動力学(MD)法シミュレーションにより、孤立炭素原子が金属微粒子を核としてSWNTのキャップ構造を生成する過程を計算し、触媒金属のサイズがSWNT生成に重要な役割を果たしているという触媒成長モデルを提案した。このモデルは、多くの古典MD[5]・第一原理MD計算により再現され、さらにTEMその場(in situ)観察により実験的にも正しいことが確認された。このモデルに基づき、核となる触媒金属の直径を制御することでSWNT直径の制御が可能であるとの指針が見出された。

一方、カイラリティについては触媒金属稠密面とグラファイトの相性が良いことから触媒金属の結晶方位が関係していると予想されてきたが、実際のSWNT生成過程で確認することが難しく、決定的なモデルがないのが、研究開始当初の現状であった。

## 2. 研究の目的

上記の現状を踏まえ、本研究では、SWNT生成触媒金属微粒子内の結晶方位及び局所融解状態の分布がカイラリティ決定に与える影響を解明するため、(1)炭素・遷移金属合金微粒子の結晶方位・局所融解分布の温度・サイズ・混合比依存性(2)金属微粒子からのSWNTキャップ構造生成における結晶方位及び局所融解分布の影響の2点を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では、単層カーボンナノチューブ(SWNT)の触媒金属微粒子内の結晶方位分布がカイラリティ決定に与える影響を解明すべく、上記目的(1)、(2)についてMD法をメインに解析を行う。

具体的に、(1)に関しては金属系多体ポテンシャル(Finnis-Sinclair, Sutton-Chenポテンシャル)を用いたMD法シミュレーションにより、原子数2000~50000個程度からなる触媒金属微粒子の凝固・融解過程の解析を行い、融点の粒子径依存性や表面予融解など、ナノ微粒子特有の現象について詳細に検討する。

(2)に関しては、研究代表者がこれまでに開発してきた金属炭素間ボンドオーダー型ポテンシャルを用い、グラファイト・触媒金属表面相互作用エネルギーの方位関係依存性を系統的に計算し、特異的に安定なエピタキシャル構造について検討する。

さらに、海外共同研究者(ベルギー)と共同で開発した、MD/MCハイブリッド法アルゴリズムを用い、触媒金属微粒子からカーボンナノチューブ過程が生成される際のグラファイト格子欠陥緩和(アニール)過程を考慮し、欠陥のないキャップ構造生成過程を実現し、カイラリティを特定する。

## 4. 研究成果

### (1) 触媒金属微粒子の相変化過程のMD計算

SWNT生成温度と直径に相関があることが実験的に報告されているが、生成温度によって触媒微粒子の状態が異なることが原因と予想される。そこで本研究では、触媒金属微粒子融点のサイズ依存性および融点近傍での表面状態を検討した。bcc金属(Fe, Cr, Mo, W), fcc金属(Ni, Au, Cu)について調べた。具体的な方法として、様々な大きさの結晶を真空下で融点以上の温度で加熱し、液滴を準備する。これを $10^{10}\sim 10^{13}$  K/sの範囲で冷却し、液滴からの凝固過程を観察した。さらに得られた微粒子を再加熱し、微粒子の融解過程を観察した。

図1に、原子数31250からなる鉄微粒子を $2\times 10^{11}$  K/sでの加熱過程の様々な温度(融点に対する相対温度)での微粒子状態の断面図を示す。図中、赤色原子はバルクbcc配置の原子を、白色原子はそれ以外の構造を示す。相対温度0.85以下では表面原子も含めbcc構造を保持しているが、0.90程度以上では内部はbcc構造を保持、表面近傍のみ融解した予融解(surface melting)が確認された。融点に達すると、表面から内側に向かって融解し(inward melting), 液滴に変化した。融点近傍(相対温度0.9程度)では曲率効果により、微粒子特有の予融解状態が確認された。

次に、液滴からの凝固によって得られる微粒子構造のサイズおよび冷却速度依存性を系統的に調べた。図2に、モリブデン微粒子について、原子数54~16000, 冷却速度 $2\times 10^{10}$

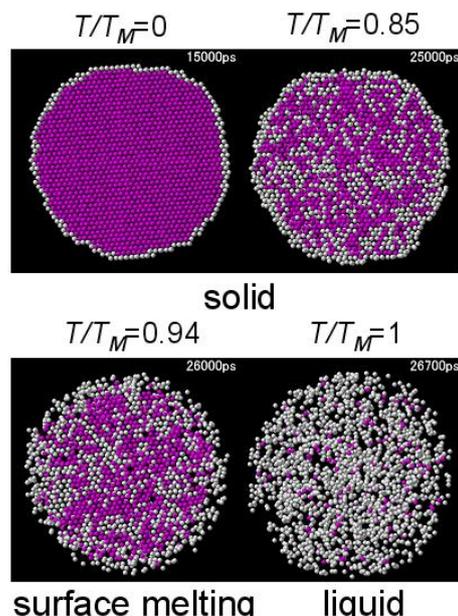


図1 31250原子からなる鉄微粒子昇温過程( $2\times 10^{11}$  K/s)における微粒子断面図。赤色原子はバルクbcc配位を取る原子、白色原子はそれ以外を示す。

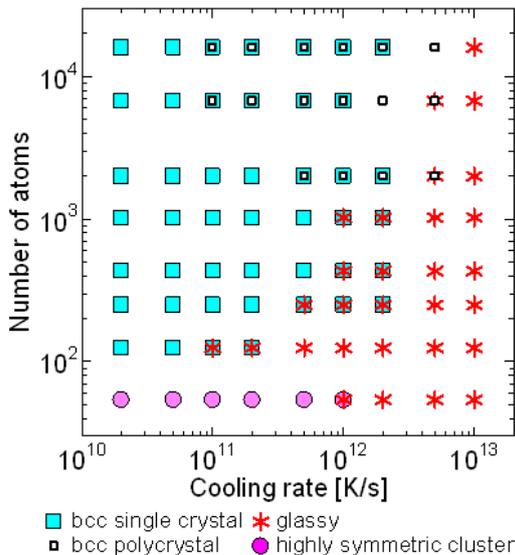


図2 液滴冷却で生成した Mo クラスター構造のサイズおよび冷却速度依存性

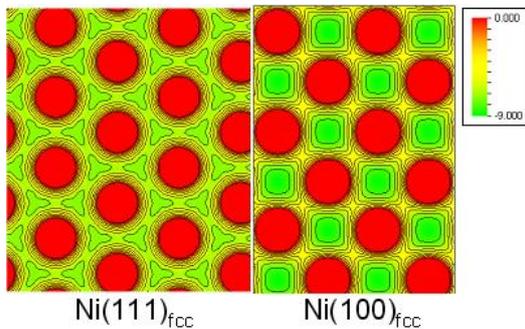


図3 Ni(111)fcc および Ni(100)fcc 表面から 1Å の距離における炭素原子のポテンシャルエネルギー表面(PES)

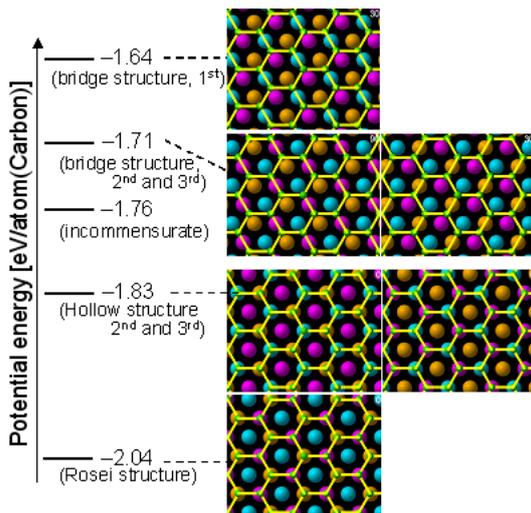


図4 様々な方位関係を有する Ni(111)fcc/グラフェン間相互作用エネルギー

～  $1 \times 10^{13}$  K/s の範囲で液滴を冷却して得られた構造の状態図を示す. 冷却速度が  $10^{12}$  K/s 程度以上では, いずれの大きさでもガラス状

微粒子が得られた. それ以下の冷却速度では bcc 単結晶および多結晶微粒子が得られた. ガラス/bcc 結晶遷移冷却速度は, 微粒子サイズが大きくなるにつれ大きくなる. また, 冷却速度が小さくなるにつれ bcc 多結晶から単結晶に変化する傾向があった. bcc 多結晶/単結晶遷移冷却速度は, 微粒子サイズが大きくなるにつれ小さくなる. さらに原子数 100 以下の微粒子では bcc 構造でなく, 対称性の高いクラスター構造が得られた.

## (2) グラファイト・触媒金属表面間エピタキシー

触媒金属稠密面とグラファイトのエピタキシーを確認するため, 様々な方位関係を有するニッケル表面と炭素原子間のポテンシャルエネルギー表面(PES)を計算した. ニッケル-炭素間相互作用には, 研究代表者が研究代表者がこれまでに開発してきた金属炭素間ポンドオーダー型ポテンシャル(Shibuta, Maruyama, *Comp. Mater. Sci.* 39 (2007) 842.)を用いた. 図3に Ni(111)<sub>fcc</sub> および Ni(100)<sub>fcc</sub> 表面から 1.0 Å の距離における炭素原子の PES を表す. (111)面の場合, エネルギー最安定点が六角形に分布し, 安定点間の距離がおよそ 1.4 Å となり, グラファイト内炭素原子間距離とほぼ一致し, Ni(111)面とグラファイト間にエピタキシーを生じる. 一方, (100)面ではエネルギー最安定点は格子状に存在し, (111)面上のようなエピタキシーは存在しない.

次に, 3層からなる Ni(111)<sub>fcc</sub> 面上に様々な方位でグラフェンを配置し, エピタキシャル構造および乱層構造それぞれについての相互作用エネルギーを系統的に計算した. エピタキシャル構造の場合でも六員環中心が表面から何層目の Ni(111)原子と同軸かによって, 3種類のエピタキシャル構造が存在する. また六員環中心が Ni 原子間(ブリッジ)などに存在する構造もある. 図4に様々なエピタキシャル構造について相互作用エネルギーをまとめた. 六員環中心と Ni(111)最表面原子が同軸のエピタキシャル構造(Rosei 構造)が最安定であることを確認した.

さらに, 六員環中心と Ni 原子同軸を回転させてえられる様々な乱層(incommensurate)構造の相互作用エネルギーを計算した. いずれのエピタキシャル構造から数度回転させるだけで相互作用エネルギーはほぼ一定の値となった. よって乱層構造では相互作用に特異的な安定および不安定点は存在しないことが分かった.

## (3) MD/MC ハイブリッド計算によるナノチューブキャップ構造生成

研究代表者がこれまで行ってきた古典 MD 法によるナノチューブキャップ構造生成シミュレーションでは, 計算時間の都合上, 実

験に比べて高密度・高温条件で行ってきた。結果、グラファイト格子欠陥緩和過程を十分に確保できず、欠陥が多い構造しかえられなかった。そこで MD 法と Force biased Monte Carlo (FBMC)法を組み合わせたハイブリッドアルゴリズムをベルギーアントワープ大学と共同で開発し、一定時間の MD 法計算で得られた構造を FBMC 法で緩和し、得られた安定構造を MD 法に戻すことを繰り返すことで触媒金属微粒子からカーボンナノチューブ過程が生成される際のグラファイト格子欠陥緩和(アニール)過程を考慮した解析を行った。

Ni<sub>32</sub> クラスタと孤立炭素を初期状態とし、Ni クラスタ表面に欠陥のないキャップ構造生成を実現した。また欠陥がないので、キャップ構造の直径およびカイラル角より、カイラリティを(12,4)と特定することに成功した。カイラリティを特定できるナノチューブキャップ生成過程を MD 法で実現したのは知りうる限り本研究が初めてである。本結果を海外共同研究者と共著で ACS Nano(5⑦)で発表した(2010年10月)、発表から1年半ありで19回引用されるなど(ACS Nano web, 2012年5月現在)、本成果が国内外に与えるインパクトは大きい。

#### 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 13 件)

- ① Y. Shibuta, J.A. Elliott  
“Interaction between graphene and nickel(111) surfaces with commensurate and incommensurate orientational relationships”  
*Chemical Physics Letters*  
査読有, 538, 2012, pp. 112-117.  
doi:10.1016/j.cplett.2012.04.048
- ② Y. Shibuta  
“Phase transition of metal nanowires confined in a low-dimensional nanospace”  
*Chemical Physics Letters*  
査読有, 532, 2012, pp. 84-89.  
doi:10.1016/j.cplett.2012.02.048
- ③ Y. Shibuta  
“A molecular dynamics study of effects of size and cooling rate on the structure of molybdenum nanoparticles”  
*Journal of Thermal Science and Technology*  
査読有, 7, 2012, pp. 45-57.  
doi:10.1299/jtst.7.45
- ④ Y. Shibuta, J.A. Elliott  
“Interaction between two graphene sheets with a

turbostratic orientational relationship”  
*Chemical Physics Letters*  
査読有, 512, 2011, pp. 146-150.  
doi:10.1016/j.cplett.2011.07.013

⑤ Y. Shibuta  
“A numerical approach to the metal-catalyzed growth process of carbon nanotubes”  
*Diamond and Related Materials*  
査読有, 20, 2011, pp. 334-338.  
doi:10.1016/j.diamond.2011.01.031

⑥ Y. Shibuta, T. Suzuki  
“A molecular dynamics study of cooling rate during solidification of metal nanoparticles”  
*Chemical Physics Letters*  
査読有, 502, 2011, pp. 82-86.  
doi:10.1016/j.cplett.2010.12.020

⑦ E.C. Neyts, Y. Shibuta, A.C.T. van Duin, A. Bogaerts  
“Catalyzed growth of carbon nanotube with definable chirality by hybrid molecular dynamics / force biased Monte Carlo simulations”  
*ACS Nano*, 査読有, 4, 2010, pp. 6665-6672.  
doi:10.1021/nn102095y

⑧ Y. Shibuta, T. Suzuki  
“Melting and solidification point of fcc-metal nanoparticles with respect to particle size: A molecular dynamics study”  
*Chemical Physics Letters*  
査読有, 498, 2010, pp. 323-327.  
doi:10.1016/j.cplett.2010.08.082

⑨ Y. Watanabe, Y. Shibuta, T. Suzuki  
“A molecular dynamics study of thermodynamic and kinetic properties of solid-liquid interface for bcc iron”  
*ISIJ International*  
査読有, 89, 2010, pp. 1158-1164.  
doi:10.2355/isijinternational.50.1158

⑩ E.C. Neyts, Y. Shibuta, A. Bogaerts,  
“Bond switching regimes in nickel and nickel-carbon nanoclusters”  
*Chemical Physics Letters*  
査読有, 488, 2010, pp. 202-205.  
doi:10.1016/j.cplett.2010.02.024

⑪ Y. Shibuta, T. Suzuki  
“Effect of wettability on phase transition in substrate-supported bcc-metal nanoparticles: a molecular dynamics study”  
*Chemical Physics Letters*  
査読有, 486, 2010, pp. 137-143.  
doi:10.1016/j.cplett.2009.12.082

⑫ Y. Shibuta, T. Suzuki  
“Phase transition in substrate-supported molybdenum nanoparticles: a molecular dynamics study”  
*PCCP (Physical Chemistry Chemical Physics)*  
査読有, 12, 2010, pp. 731-739.  
doi:10.1039/b919869e

⑬ J.A. Elliott, Y. Shibuta, D.J. Wales,  
“Global minima of transition metal clusters described by Finnis-Sinclair potentials: a comparison with semi-empirical molecular orbital theory”  
*Philosophical Magazine*  
査読有, 89, 2009, pp. 3311-3332.  
doi:10.1080/14786430903270668

[学会発表] (計 9 件)

① Y. Shibuta  
“Numerical modelling of metal-catalyzed growth process of carbon nanotube and related properties of catalytic metal nanoparticles”  
*CCTN11*, July 16, 2011, Cambridge, UK.  
(招待講演)

② Y. Shibuta, J.A. Elliott  
“Interaction between two graphene sheets with a turbostratic orientational relationship”  
*NT2011*, July 13, 2011, Cambridge, UK.

③ Y. Shibuta  
“A numerical approach to the metal-catalyzed growth process of carbon nanotubes”  
*Diamond 2010*  
September 6, 2010, Budapest, Hungary

④ E.C. Neyts, Y. Shibuta, A.C.T. van Duin, A. Bogaerts,  
“Catalyzed growth of carbon nanotubes by hybrid molecular dynamics / force biased Monte Carlo simulations”  
*NT2010*, July 1, 2010, Montreal, Canada

⑤ E.C. Neyts, Y. Shibuta, A. Bogaerts,  
“Unravelling the nucleation of SWNTs: Bond switching regimes in nickel and nickel-carbon nanoclusters”  
*NT2010*, July 1, 2010, Montreal, Canada

⑥ 澁田靖・鈴木俊夫  
“金属ナノ粒子融解凝固過程の分子動力学”  
第 47 回日本伝熱シンポジウム  
2010 年 5 月 28 日, 札幌コンベンションセンター

⑦ Y. Shibuta, T. Suzuki  
“Molecular dynamics study of phase transition in substrate-supported nanoparticles of bcc metals”  
*APS March Meeting 2010*  
March 16, 2010, Portland, USA.

⑧ J.A. Elliott, Y. Shibuta  
“A computational study of the graphitization ability of transition metal catalysts for carbon nanotube synthesis”  
*NT09*, June 22, 2009, Beijing, China.

⑨ Y. Shibuta, J.A. Elliott  
“Numerical modelling of the metal-catalyzed growth process of carbon nanotubes”  
*NT09*, June 22, 2009, Beijing, China.

[図書] (計 1 件)

① M. Marc Meunier (Ed.), J.A. Elliott, Y. Shibuta 他(分担執筆), *Industrial Applications of Molecular Simulations*, CRC Press, pp. 77-98.  
doi :10.1201/b11485-7

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

澁田 靖 (SHIBUTA Yasushi)  
東京大学・大学院工学系研究科・講師  
研究者番号 : 90401124

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし

### (4)海外共同研究者

ジェームズ エリオット(ELLIOTT James)  
英国ケンブリッジ大学・材料科学科・講師

エリック ネット(NEYTS Erik)  
ベルギーアントワープ大学・化学科・助教

ハキム アマラ(AMARA Hakim)  
フランス ONERA(航空研究所)・研究員