

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686026

研究課題名(和文) 直径およびカイラリティを制御したナノチューブ薄膜生成プロセスのマルチスケール解析

研究課題名(英文) Multiscale modeling of synthesis of thin film of diameter- and chirality-controlled carbon nanotubes

研究代表者

澁田 靖 (SHIBUTA, YASUSHI)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90401124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、直径およびカイラリティ(巻き方)を制御したカーボンナノチューブ薄膜生成実現に向けて直径及びカイラリティ決定因子の解明を目的とし、様々な計算手法によるNi(111)/グラファイト整合界面のエネルギーを系統的に求め、最安定構造が計算手法に依存する(Rosei及びTop(fcc)界面)ことを明らかにした。また第一原理分子動力学法シミュレーションにより、炭素源分子解離過程を詳細に検討し、CHxCOフラグメント分子のC-C結合が優先的に解離することなどを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The crucial factor determining diameter and chirality of carbon nanotubes in the thin film is studied in this study. Firstly, energy of nickel/graphite interface with matched orientation relationships is systematically examined using various calculation techniques and it is revealed that most stable structure depends on the simulation methodology. Moreover, the dissociation process of carbon source molecules is investigated using ab initio molecular dynamics simulation. It is revealed that the C-C bonds in the CHxCO fragment molecules is preferentially dissociated.

研究分野：工学，計算材料科学，分子動力学

キーワード：ナノチューブ・フラーレン マルチスケール解析 分子動力学法 第一原理分子動力学 国際研究者交流：イギリス 国際研究者交流：ベルギー 国際研究者交流：フランス

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)のその直径とカイラリティによって導電体や半導体となる電気的特性、高い熱伝導特性などが期待され、FET等の電子素子、光学素子、電池電極等への応用研究が活発に行われている。経験的にCNTの直径やカイラリティは、触媒金属の形状やサイズに依存すると考えられているが、触媒径が1nm程度と小さいことから実験的に証明することが難しく、主に理論や数値解析から検討されてきた。

2003年、申請者は分子動力学(MD)法解析により、孤立炭素原子が金属微粒子を核としてCNTキャップ構造を生成する過程を計算し、触媒サイズが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。また触媒金属/CNT接合部分の高解像度TEM観察や、よるエネルギー計算から、触媒金属の稠密面(fcc(111), HCP(0001)等)とグラファイト相互作用が安定であり、金属表面の面方位がカイラリティ決定に関連していることが示唆された。

CNT直径及びカイラリティ制御に向けた生成機構の理解に向けた既存の数値解析のほとんどはCNT生成初期段階の反応素過程解析にとどまっております、時空間スケールが大きく異なる炭素源解離過程、原子結合形成、欠陥構造緩和等を一元的に取り扱う数値解析手法も確立していないのが、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、直径及びカイラリティを制御したCNT薄膜生成実現に向けて、CNT薄膜生成CVDプロセスにおいて直径及びカイラリティ決定を決める因子を解明することを目的とし、具体的に(1)触媒金属/グラファイト間エピタキシーとカイラリティの相関性、(2)炭素源分子解離素過程の詳細の2点を明らかにする。

3. 研究の方法

CNT薄膜生成CVDプロセスにおいて直径及びカイラリティ決定を決める因子を解明すべく、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、古典MD法に加え、DFTやTB法によるエネルギー計算により、グラファイト/金属表面の相互作用エネルギーの金属面方位依存性を系統的に計算する。安定エピタキシー面でのエネルギー及び安定面間エネルギーバリアを明らかにし、金属稠密面をテンプレートとしたカイラリティ決定の可能性を探る(2)に関しては、第一原理MD法シミュレーションにより、触媒金属表面で炭素源分子が解離する過程を計算し、OVP解析やMulliken解析により、炭素金属原子間の共有結合性や、電荷移動など、第一原理計算の観点から素過程を理解する。

4. 研究成果

(1) 触媒金属/グラファイト間エピタキシーとカイラリティの相関性

最初に、触媒金属面方位がカイラリティ決定に与える影響を考察するため、稠密(111)面について、グラファイト/Ni相互作用エネルギーの方位依存性を系統的に計算した。具体的にはエピタキシー安定面のエネルギー及びエネルギーバリアは計算手法によりばらつきがでるため、海外共同研究者と分担して異なるスケールの計算手法で解析し、その整合性を確かめた。申請者がBond-order型ポテンシャル、海外共同研究者3名がそれぞれReax-FFポテンシャル、TB法および半経験的分子軌道法(SEMO)を用いた計算を行った。

図1(a)に代表的な稠密Ni(111)面/グラファイト面相互作用の整合界面を示す。Rosei(Hollow)およびTop(fcc)界面について、層間距離とエネルギーの関係について、計算手法ごとにまとめたものを示す。申請者らが開発したBond-orderポテンシャルの場合、Rosei(Hollow)界面が最安定となったが、ReaxFF法やTB法ではTop(fcc)界面が最安定となった。最も基本的なNi(111)/グラファイト相互作用において、用いる計算手法により得られる安定構造が異なることが示された。さらにアモルファスカーボン・ニッケルなど様々な組み合わせの界面についてエネルギーを比較し、六員環発生過程におけるエネルギー関係について古典核生成理論を基に議論した。これらの詳細について海外共同研究者と共著でNanoscale(5雑誌)に発表した。発表から約2年で16回引用されるなど(RSC web, 2015年6月現在)、本成果が国内外に与えるインパクトは大きい。

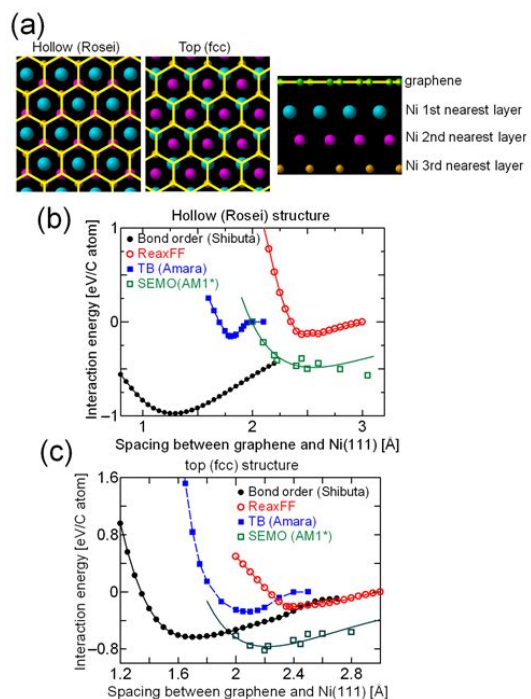


図1 稠密Ni(111)面とグラファイト面相互作用：層間距離とエネルギー依存性 (5)

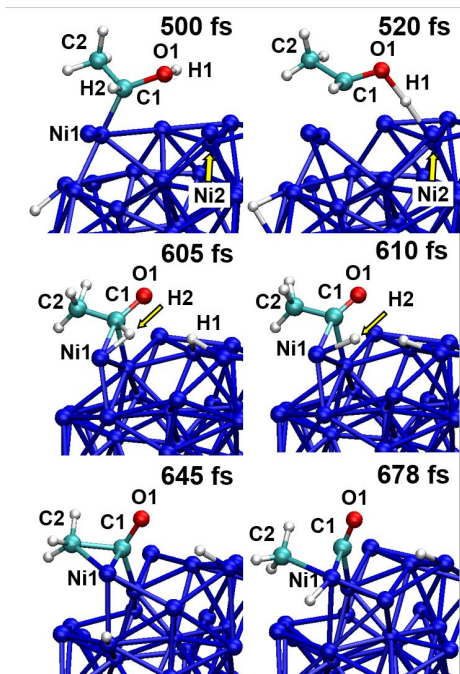


図 2 Ni クラスタ表面上的エタノール C-C 結合解離過程の第一原理 MD (5)

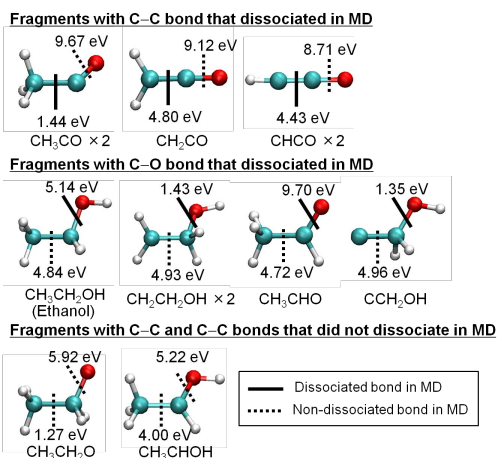


図 3 C-C 及び C-O 結合解離したフラグメント構造と解離エネルギー (5)

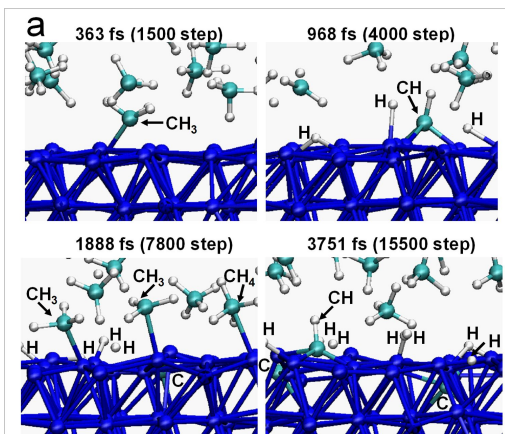


図 4 Ni(111)表面における CH₄ 解離過程の第一原理 MD(5)

(2) 炭素源分子解離素過程の第一原理 MD 法 シミュレーション

CNT 生成初期過程における触媒金属の役割を理解すべく、第一原理 MD 法により炭素源分子解離素過程の解析を詳細に行った。まず、Ni クラスタ上におけるエタノール解離過程の計算を行った。図 2 にエタノールから一部水素が脱離した CH₃CO フラグメント分子の C-C 結合が解離し CH₃ と CO が生成する過程のスナップショットを示す。原子間共有結合の強度を示す OVP 解析を併せて比較することで、解離過程の電子状態の変化を考察した。

さらに C-C 及び C-O 結合が解離するフラグメントの種類を系統的に調べ、C-C 結合解離に関しては、CH₃CO フラグメントのみが C-C 結合を解離することを見出した。一方、C-O 結合に関しては優先的な傾向はなかった。

また、Ni(111)面上でのメタン解離過程の検討も行い、表面形状の違いが炭素源分子解離過程に与える影響を考察した。Ni(111)上では CH₄ は CH₃, CH を経て孤立炭素へと解離したが、CH₂ フラグメントは確認されなかった。CH_x フラグメント分子は、Ni(111)表面上に吸着する一方、孤立炭素原子は Ni 表面と第 2 層の間のサブ表面(subsurface)に拡散することを確認した。CNT と同様注目されているグラフェン生成過程において、Ni サブ表面中を炭素が拡散することが示唆されており、本研究成果よりグラフェン生成初期過程の考察も行った。この成果を雑誌 Chem. Phys. Lett. に発表した。ちなみに当論文は、発表から約 2 年で 15 回引用されている (ISI Web of Science 2015 年 6 月現在)。

上記グラフェン生成過程の理解に関連し、Cu(111)表面上における CH₄ 挙動についても計算を行った。グラフェン生成に最も一般的な原料系であるにもかかわらず、シミュレーション範囲内では CH₄ は Cu(111)において一切解離しなかった。Cu 表面上で CH₄ が解離するというグラフェン生成モデルと相反する結果となったが、Cu 表面は不活性なことは一般的に知られており、本研究結果は妥当なものとする。本研究結果より、昇華した原子状 Cu や CH₄ 自体の熱分解が、グラフェン生成初期過程における CH₄ 分解過程であると推察できる。

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)

R. Arifin, Y. Shibuta, K. Shimamura, F. Shimojo, S. Yamaguchi
 “Ab initio molecular dynamics simulation of ethylene reaction on nickel (111) surface”
The Journal of Physical Chemistry C
 査読有, 119, 2015, pp. 3210-3216

T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“Bond dissociation mechanism of ethanol during carbon nanotube synthesis via alcohol catalytic CVD technique: *ab initio* molecular dynamics simulation”
Chemical Physics Letters (Editor's Choice)
査読有, 595-596, 2014, pp. 185-191
doi:10.1016/j.cplett.2014.02.002

J.A. Elliott, Y. Shibuta, H. Amara, C. Bichara, E.C. Neyts
“Atomistic modelling of CVD synthesis of carbon nanotubes and graphene”
Nanoscale (Feature article)
査読有, 5, 2013, pp. 6662-6676.
doi:10.1039/C3NR01925J

T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“*Ab initio* molecular dynamics simulation of dissociation of ethanol on nickel cluster: understanding initial stage of metal-catalyzed growth of carbon nanotubes”
The Journal of Physical Chemistry C
査読有, 117, 2013, pp. 9983-9990
doi:10.1021/jp403006m

Y. Shibuta, R. Arifin, K. Shimamura, T. Oguri, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“*Ab initio* molecular dynamics simulation of dissociation of methane on nickel(111) surface: unravelling initial stage of graphene growth via a CVD technique”
Chemical Physics Letters
査読有, 565, 2013, pp. 92-97.
doi:10.1016/j.cplett.2013.02.038

〔学会発表〕(計 13 件)

Y. Shibuta, K. Shimamura, T. Oguri, R. Arifin, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“Ethanol decomposition on transition metal nanoparticles during carbon nanotube growth: *ab initio* molecular dynamics study”
APS March Meeting 2015, March 2, 2015, San Antonio, USA

T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“*Ab initio* molecular dynamics study of bond dissociation mechanism of ethanol during carbon nanotube growth via CVD process”
NT14, June 2, 2014, Los Angeles, USA.

澁田靖・Arifin Rizal・島村孝平・小栗知也・下條冬樹・山口周
“グラフェン生成初期段階における炭素源分子解離過程の第一原理分子動力学法シミュレーション”
日本機械学会 第 26 回計算力学講演会, 2013

年 11 月 2 日, 佐賀大学

小栗知也・島村孝平・澁田靖・下條冬樹・山口周
“カーボンナノチューブ生成初期過程における炭素源分子の解離機構解明: 第一原理分子動力学法シミュレーション”
日本機械学会 第 26 回計算力学講演会, 2013 年 11 月 2 日, 佐賀大学

Y. Shibuta, K. Shimamura, T. Oguri, R. Arifin, W. Hashizume, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“Role of catalytic metals on formation process of carbon nanotube and graphene: *ab initio* molecular dynamics study”
APS March Meeting 2014, March 3, 2014, Denver, USA

Y. Shibuta, R. Arifin, K. Shimamura, T. Oguri, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“Understanding initial dissociation of carbon source molecules on metal surface during CVD growth of graphene: *ab initio* molecular dynamics simulation”
2013 MRS Fall Meeting, December 1, 2013, Boston, USA

T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“Unraveling dissociation of ethanol molecules in initial stage of carbon nanotubes growth via an ACCVD technique: *ab initio* molecular dynamics simulation”
2013 MRS Fall Meeting, December 1, 2013, Boston, USA

T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“*Ab initio* molecular dynamics study of dissociation of ethanol molecules on the nickel cluster in initial stage of carbon nanotubes growth”
JCREN2013, November, 25, 2013, 広島大学

Y. Shibuta, K. Shimamura, T. Oguri, R. Arifin, W. Hashizume, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“Understanding initial dissociation process of carbon source molecules during nanotubes and graphene synthesis: *Ab initio* molecular dynamics simulations”
CCTN13, June 29, 2013, Tallinn, Estonia

T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, S. Yamaguchi
“*Ab initio* molecular dynamics study on the role of nickel cluster as catalytic metal in carbon nanotubes synthesis”
CCTN13, June 29, 2013, Tallinn, Estonia

T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F.

Shimojo, S. Yamaguchi
“*Ab initio* molecular dynamics study of
dissociation of ethanol on nickel cluster in
metal-catalyzed growth of carbon nanotubes”
NT13, June 24, Espoo, 2013, Finland

Y. Shibuta, R. Arifin, K. Shimamura, T. Oguri,
F. Shimojo, S. Yamaguchi
“*Ab initio* molecular dynamics study of
dissociation of methane on nickel surface in
graphene synthesis via a CVD technique”
NT13, June 24, 2013, Espoo, Finland

Y. Shibuta
“Numerical approach to the role of metal atoms
during carbon nanotube growth”
IUMRS-ICYRAM 2012, July 2, 2012, Singapore,
Singapore. (招待講演)

[その他]
ホームページ等
<http://www.mse.t.u-tokyo.ac.jp>

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・准教授
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

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

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

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