

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13622

研究課題名(和文) 欠陥のないナノチューブ・グラフェン設計に向けた炭素源分子解離の分子動力学解析

研究課題名(英文) Molecular dynamics study on dissociation of carbon source molecules for design of carbon nanotube and graphene without defects

研究代表者

澁田 靖 (Shibuta, Yasushi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：90401124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素源分子解離過程を制御した高品質なカーボンナノチューブ及びグラフェン選択成長実現に向けて、炭素源分子解離反応がこれらの生成に与える影響を明らかにすること目的とし、第一原理分子動力学シミュレーションによりNi、Co、Fe及びFeCo合金系の金属微粒子とエタノールを用いた解析を行った。FeCo合金微粒子ではC-C結合解離が、Fe微粒子上はC-O結合解離が優先的に起こるなど触媒種ごとの違いを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the dissociation process of ethanol on metal nanoparticles of Ni, Co, Fe and FeCo alloy was investigated by ab initio molecular dynamics simulations for the purpose of the selective synthesis of high quality carbon nanotubes and graphene by controlling the dissociation process of carbon source molecules. We revealed the difference in the preferential dissociation path depending on the elements of catalytic metals. For example, C-C and C-O bonds are preferentially dissociated on Fe and FeCo nanoparticles, respectively.

研究分野：マテリアルモデリング

キーワード：ナノチューブ・グラフェン 第一原理分子動力学 計算材料科学

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、その直径とカイラリティ(巻き方)によって導電体や半導体となる電気的特性や高い熱伝導特性が期待され、FET、電池電極等への応用研究が活発に行われている。レーザーオープン法による単層 CNT 大量合成の成功、アーク放電による選択的単層 CNT 多量合成、触媒 CVD 法による大量合成手法の開発以降、多くの研究者が実用に向けた直径やカイラリティを制御した CNT 生成手法の確立を目指してきた。また近年では、グラフェン(GF)についても高い電子伝導性を利用した FET 応用が期待され、主に CVD 法により金属表面上でのエピタキシャル成長が実現しつつある。

当該分野の未知課題の一つに、CVD に用いる炭素源分子の種類や添加物により CNT・GF の生成量・質が大きく変化する事が挙げられる。少量の水添加で CNT 収量が大幅に増加することや、アルコールを使用すると副生成物のない単層 CNT が生成されることが知られているが、メカニズムは不明である。CNT や GF 実用のために生成収率や質の維持は重要課題であり、炭素源分子解離過程の理解と最適条件探索が強く求められているのが、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、炭素源分子解離過程を制御した高品質なカーボンナノチューブ(CNT)及びグラフェン(GF)選択成長実現に向けて、炭素源分子解離反応が CNT・GF 生成に与える影響を明らかにすることとする。具体的に(1)触媒金属種が炭素源分子解離過程に与える影響、(2)解離炭素原子の六員環生成過程の2点を明らかにする。

3. 研究の方法

上記目的(1),(2)について第一原理分子動力学(Ab initio MD)法を用いたシミュレーションにより解析を行う。具体的な計算手法として、PAW 法による平面波基底の密度汎関数法(DFT)により電子状態を計算し、得られた波動関数から原子に働く Hellmann-Feynman 力を導出し、分子動力学計算を行う。交換相関ポテンシャルには GGA を適応する。実際の計算には研究分担者が開発した第一原理 MD 法解析コードを使用する。

(1)に関しては、CNT 生成実験で主に使用される遷移金属微粒子表面上でのエタノール解離の解析を行う( $M_{32}$  微粒子, 30EtOH 原子, 10 ps 程度)。Ni, Co, Fe 及び FeCO 合金系の金属微粒子とエタノールを用いた解析を行い、反応の触媒種依存性について詳細に検討する。また(2)に関しては、孤立炭素が触媒金属に融解・過飽和・析出する過程を解析し、孤立炭素がネットワークを形成する過程を解析する。具体艇には Ni 触媒系について検討する。

4. 研究成果

(1) 触媒金属種が炭素源分子解離過程に与える影響

最初に Fe, Co, FeCo, Ni 微粒子上でのエタノール解離過程について詳細に検討した。エタノール 30 分子で満たされた一辺 15 Å の立方体セルに  $Fe_{32}$ ,  $Ni_{32}$ ,  $Co_{32}$ ,  $Fe_{16}Co_{16}$  をそれぞれ1つ配置した計算系を用意し、1500 K に保持して解離過程を解析した。図1に  $Fe_{32}$ ,  $Ni_{32}$ ,  $Co_{32}$ ,  $Fe_{16}Co_{16}$  微粒子を有する系で、解離したエタノール中水素数の時間変化を示す。エタノールには3種の異なる H 結合が存在するが、Fe, Co 微粒子上では OH 結合解離が優位なのに対し、FeCo 合金微粒子上では OH を有する炭素と結合した水素が優先的に解離することが確認された。また Ni 微粒子上での水素解離総数は他の条件に比べて少ないことも確認した。

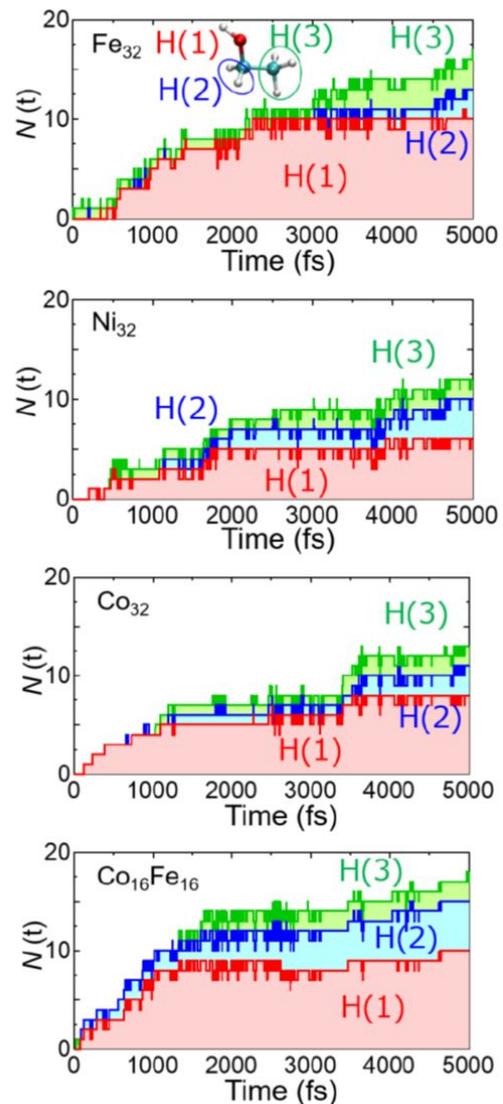


図1  $Fe_{32}$ ,  $Ni_{32}$ ,  $Co_{32}$ ,  $Fe_{16}Co_{16}$  微粒子表面上におけるエタノール中の水素結合解離数の時間変化

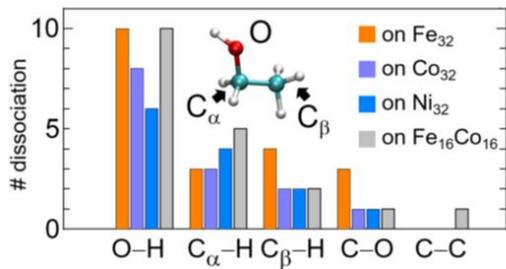


図2 Fe<sub>32</sub>, Ni<sub>32</sub>, Co<sub>32</sub>, Fe<sub>16</sub>Co<sub>16</sub> 微粒子表面上におけるエタノール中の結合解離数

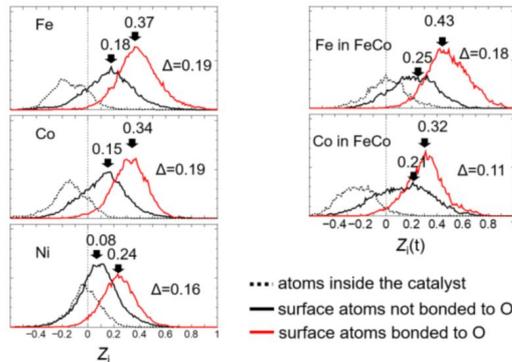


図3 触媒表面（酸素吸着あり・なし）の Mulliken 電荷分布

図2にそれぞれの微粒子表面上におけるエタノール中の結合解離数をまとめたものを示す。C-C結合の解離反応はFeCo合金微粒子上でのみ観察された。またC-O結合解離反応についてはC-O結合解離反応は、Fe微粒子上のみ3度の反応が確認される一方、Co, Ni, FeCo微粒子上ではそれぞれ1度の反応のみ確認された。図1, 2に見られるように触媒種以外全く同じ条件の解析にも関わらず、反応の様子が大きく異なった。次にこれらの原因を議論すべく、C-C結合及びC-O結合解離反応機構を詳細に検討した。

図3に触媒金属のMulliken電荷を解析した結果を示す。(i) 触媒内部原子 (ii) 酸素が吸着した触媒表面原子, (iii) 酸素が吸着していない触媒表面原子の3つに分類して表示している。いずれの触媒においても、酸素が吸着していない原子についても、触媒内部は負、触媒表面は正に帯電することが確認された。ナノ粒子のサイズ効果によるものと考えられる。また酸素が吸着した原子のMulliken電荷分布は酸素が吸着していない表面のMulliken電荷分布より正に移動している。Mulliken電荷分布ピークを触媒毎に比較すると、Ni < Co < Feとなった。これはFe微粒子においてナノ粒子効果と酸素吸着効果でMulliken電荷が大きくなり、負に帯電する酸素原子とのクーロン引力が強くなることを示している。このクーロン引力は触媒金属原子と酸素との結合を強くし、C-C結合解離を不利にする方向に働いていると考えられる。現在これらの知見をまとめ論文投稿の準備をしているところである。

## (2) 解離炭素原子の六員環生成過程

次に、解離反応によって生じる孤立炭素が六員環ネットワークを形成する過程について検討した。具体的にはNi<sub>32</sub>微粒子に炭素原子を4, 8, 16, 32個配置し、1500 Kで2000 fsアニールした。初期座標の影響を除くため各組成異なる初期状態からそれぞれ3回ずつ計算を行った。図3同様、微粒子内部のNi原子は負、表面原子は正に帯電しておりナノ粒子効果が確認できる。また炭素原子はすべて負に帯電しており、炭素原子の増加に伴いNi原子の帯電は正の方向に進む。またNi<sub>32</sub>C<sub>4</sub>とNi<sub>32</sub>C<sub>8</sub>ではC-C結合は観察されず、炭素の数がNi原子の約半分の16個になり始めてC-C結合を有するダイマーが観察された。またNi<sub>32</sub>C<sub>32</sub>では3回の試行でそれぞれ、4, 5, 6連鎖の炭素結合が確認された。これらの知見は論文にてすでに公表している(論文)。

今回の計算時間範囲では直鎖構造のみ観察されたが、より長時間の計算により環状構造に進化することが予想される。第一原理MDの時間範囲ではCNT生成過程まで完全に再現することは困難であるが、反応経路を予想するMetadynamicsや、加速化MD法を併用し、MD掲載の時間加速をすることが今後の課題である。

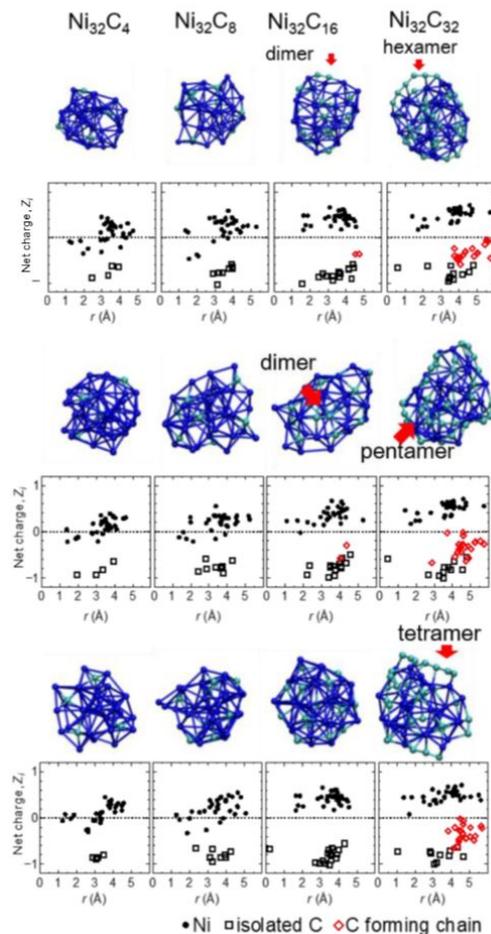


図4 1500 KでアニールしたNiC微粒子中原子の位置とMulliken電荷の関係

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 1 件)

S. Fukuhara, F. Shimojo, Y. Shibuta  
“Conformation and catalytic activity of nickel-carbon cluster for ethanol dissociation in carbon nanotube synthesis: *ab initio* molecular dynamics simulation”,  
Chemical Physics Letters, **679** (2017) 164-171.  
[doi:10.1016/j.cplett.2017.04.086] (査読有)

〔学会発表〕(計 3 件)

福原智・三澤賢明・下條冬樹・澁田靖  
“Fe 触媒表面における CO 分子解離反応の第一原理分子動力学解析”  
日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 北海道大学, 2017 年

福原智・下條冬樹・澁田靖  
“カーボンナノチューブ生成触媒としての Ni-C 微粒子機能評価 – 第一原理分子動力学の視点から –”  
日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 大阪大学, 2016 年

S. Fukuhara, F. Shimojo, Y. Shibuta,  
“*Ab initio* molecular dynamics study of dissociation of ethanol on nickel carbon cluster in metal-catalyzed growth of carbon nanotubes”,  
NT16, University of Vienna, Austria, 2016.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔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

下條 冬樹 (SHIMOJO Fuyuki)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・教授  
研究者番号：60254037

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし