

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究（A）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18686017  
 研究課題名（和文） 単層カーボンナノチューブの初期核生成・成長・バンドル形成過程のマルチスケール解析  
 研究課題名（英文） Multiscale modeling for nucleation, growth and bundle formation of single-walled carbon nanotube  
 研究代表者  
 氏名（アルファベット） 澁田 靖 (Yasushi Shibuta)  
 所属機関・所属部局名・職名 東京大学・大学院工学系研究科・助教  
 研究者番号 90401124

## 研究成果の概要：

本研究ではカーボンナノチューブ生成・成長過程の理解を目的とし、第一原理計算から構築したポテンシャル関数を用いた古典分子動力学法により、孤立炭素原子が 1 nm 程度の触媒金属微粒子を介して初期核（キャップ）構造を生成する過程及び、モンテカルロ法により初期核生成後の円筒構造の成長過程を検討し、触媒種の違い、炭素原子濃度等の条件により単層及び多層ナノチューブに成長する機構の違いを定性的に明らかにした。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2007 年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	21,900,000	6,570,000	28,470,000

## 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，マルチスケール解析

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の合成方法は、1996年、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、1997年、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、丸山らの開発したアルコール触媒 CVD 法により、大量合成方法が確立しつつある。しかし、直径やカイラリティを制御する方法は研究開始当初、分かっていなかった。

経験的に SWNT 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きたが、系のサイズが 1nm 程度と小さ

いことから実験的に証明することが難しかった。そのため、理論やシミュレーションからの検討が不可欠であるが、昨今の計算機環境では一部の過程を考察するのが限界であった。

## 2. 研究の目的

上記の現状を踏まえ、本研究ではナノチューブ生成各過程を、孤立炭素原子が触媒金属原子を介して初期核（キャップ）構造を生成する過程と、初期核生成後、円筒（チューブ）構造が成長する過程に分離し、前者を古典分子動力学(MD)法、後者をモンテカルロ(MC)法で解析するマルチスケール解析手法を開

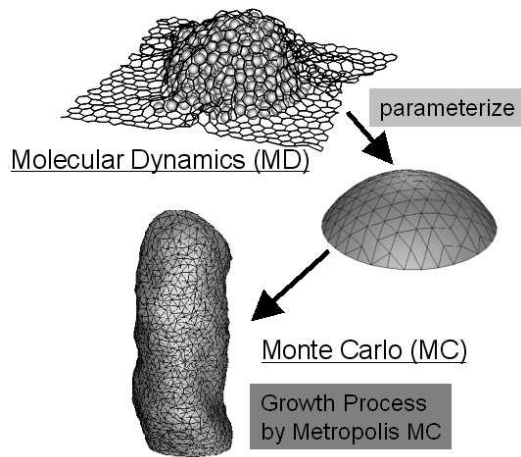


図1 研究のフローチャート

発する。ポテンシャル関数の構築，アルゴリズムの開発により解析ツールを開発すること，これを用いた数値解析によりナノチューブ初期核構造・成長過程を理解することを目的とする。可能であれば複数のSWNT生成後のバンドル(束)構造生成過程をMCとMDを組み合わせて解析する。

### 3. 研究の方法

本研究では，SWNT生成過程について，第一原理計算から得られた情報をMD法に，MDシミュレーションで得られた情報をMC法に活用することで情報の粗視化を行うことで，マルチスケール解析を行う。

図1に本研究のフローチャートを示す。これまでに構築したポテンシャル関数を用いたMD法により，触媒に担持された触媒金属クラスターとSWNTを構成するグラファイトとの相互作用エネルギーや，グラファイト間相互作用エネルギー，グラファイト変形エネルギーを求め，MC法のパラメータを作成する。次にMC法シミュレーションによりキャップ構造が一次元的に成長する過程を直接計算し，触媒金属がSWNTの直径やカイラリティに与える影響を検討し，SWNTの生成メカニズムを解明する。

### 4. 研究成果

#### (1) MCモデルのパラメータ化

SWNT成長過程のMC計算に必要なパラメータを，MD計算結果から導出した。グラファイト面内変形エネルギー，グラファイト相互作用エネルギー，グラファイト触媒金属クラスター間相互作用エネルギーをBrennerポテンシャル及び，独自に構築したボンドオーダー型ポテンシャル，鉄，コバルト，ニッケルクラスターと炭素間とのエネルギーを求め，MC法に必要な情報を系統的に抽出した。

図2に様々な濡れ角を持つ鉄クラスターとグラファイト間相互作用エネルギーを示

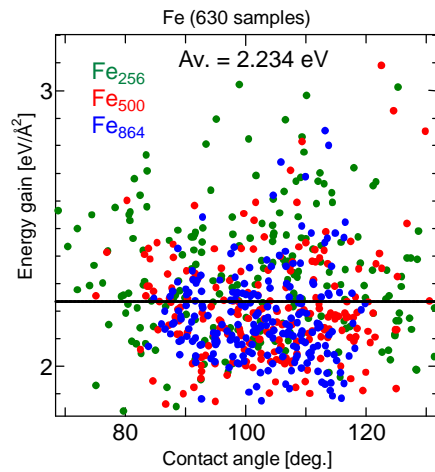


図2 鉄クラスターグラファイト間相互作用エネルギー

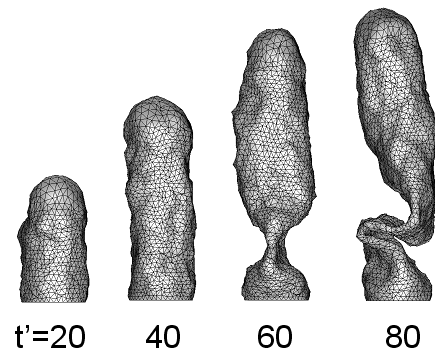


図3 MC法によるSWNT成長過程

す。相互作用エネルギーには濡れ角依存性は見られなかった。データのばらつきが大きくなった理由を検討しているうちに，グラファイトの六員環構造と触媒金属の結晶方位のエピタキシーが関係していることが分かった。そこで当初計画になかったが，触媒金属のエピタキシーに起因するグラファイト化作用を新たに検討することとした(詳細は(3))。

#### (2) MC法によるSWNT成長過程の検討

(1)で構築したパラメータを用い，触媒金属クラスター表面上にグラファイトのキャップ構造が存在する状態を初期条件とし，新たな炭素原子を触媒金属下部に連続的に供給し，キャップ構造が触媒金属から分離し，ナノチューブ円筒構造が成長する過程を計算した。図3に鉄クラスターを想定した計算例を示す。炭素原子の連続的な供給により，ナノチューブ円筒構造が成長する様子が確認され，ナノチューブ根元成長モデルを再現することができた。ある程度円筒構造が成長すると円筒構造の一部がつぶれ，円筒の対面のグラファイト同士が相互作用を持つ構造になった。これは触媒金属クラスターの半径が3.3nm以上の時のみ見られ，実験的に確認さ

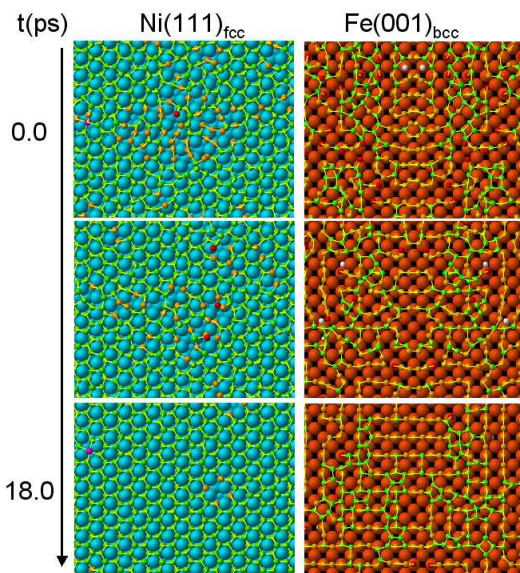


図4 金属表面上でのグラファイト化過程

れている Dog-Bone 構造(Motta et al., Adv. Mater. 19 2007)の生成条件と合致する。さらに、触媒金属グラファイト間相互作用が強いと炭素原子供給濃度が同じでも二層ナノチューブ(DWNT)が生成されやすいことが新たに分かった。

### (3) 触媒金属のグラファイト化作用

(1)で述べたように、グラファイトの六員環構造と触媒金属の結晶方位のエピタキシーが相互作用エネルギーに大きく影響していることが分かった。そこで、触媒金属のエピタキシーに起因するグラファイト化作用について以下の方法で検討した。まずニッケル、コバルト、鉄表面にグラフェンを衝突させ、衝突により結合が切れた炭素原子が金属表面上で表面を熱拡散する過程を計算した。Ni(111)<sub>fcc</sub>、及び Co(0001)<sub>hcp</sub> 表面で炭素原子が六員環構造を再現したのに対し、Fe(001)<sub>bcc</sub> では六員環構造は再現されなかった(図4)。これは(111)<sub>fcc</sub> 及び(0001)<sub>hcp</sub> 表面上で炭素原子を感じるポテンシャルの安定点がちょうど六角形の頂点に分布することに起因し、ニッケルやコバルトの場合、ポテンシャルの安定点間の距離が 1.4 - 1.45 Å となり、結果として sp<sup>2</sup> 炭素原子間安定距離とほぼ一致することが、これらの金属表面上でグラファイトが安定に生成される要因となることが分かった。

さらに、表面曲率をもつ触媒金属クラスターとグラフェンの相互作用についても検討した。図5に示すようにニッケルクラスターの場合、接触するグラフェンにほとんど欠陥がみられないのに対し、鉄クラスターの場合、グラフェンに多数の欠陥が生じた。これは平坦な金属表面の計算同様、ニッケル及び鉄クラスターがそれぞれ面心立方格子(fcc)及び体

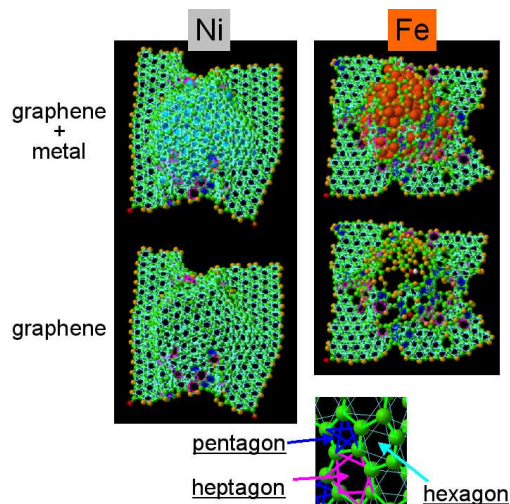


図5 金属クラスターとグラフェンの相互作用

心立方格子(bcc)をから構成されていることに起因する。

### (4) 総括と今後の展望

本研究の主な結果は、第一原理計算、MD法、MC法にまたがるマルチスケール解析により、SWNTの初期核(キャップ構造)生成の、チューブ構造成長過程を直接計算により再現したことである。現在の計算機性能では、第一原理計算やMD法では、キャップ構造の生成を検討するのが限界であり、チューブ構造成過程を直接数値解析で示した例はなく、この成果の国内外に与えるインパクトは大きい。また、(3)で述べた触媒金属のグラファイト化作用の知見は、現在、ナノチューブ生成実験で最も克服すべき課題であるカイラリティ制御への指針となり得る。よって今後はカイラリティ制御触媒金属微粒子の最適構造設計という観点から、本研究で得られた知見を活用・発展させることができる。

### 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10件)

Y. Shibuta, J.A. Elliott,  
“A molecular dynamics study of the graphitization ability of transition metals for catalysis of carbon nanotube growth via chemical vapor deposition”  
Chemical Physics Letters  
査読有, 472, 2009, 200-206.

J.A. Elliott, Y. Shibuta  
“Energetic stability of molybdenum nanoclusters studied with basin-hopping Monte Carlo and semi-empirical quantum methods”

Journal of Computational and Theoretical Nanoscience  
査読有, 6, 2009, 印刷中.

J.A. Elliott, M. Hamm, Y. Shibuta  
“A multiscale approach for modeling the early stage growth of single and multiwall carbon nanotubes produced by a catalytic chemical vapor deposition process”  
The Journal of Chemical Physics  
査読有, 130, 2009, 034704-1-11.

J.A. Elliott, Y. Shibuta  
“A semi-empirical molecular orbital study of freestanding and fullerene-encapsulated Mo nanocluster”  
Molecular Simulation  
査読有, 34, 2008, 891-903.

Y. Shibuta, T. Suzuki  
“A molecular dynamics study of the phase transition in bcc metal nanoparticles”  
The Journal of Chemical Physics  
査読有, 129, 2008, 144102-1-10.

Y. Shibuta, T. Suzuki  
“Melting and nucleation of iron nanoparticles: A molecular dynamics study”  
Chemical Physics Letters  
査読有, 445, 2007, 265-270.

Y. Shibuta, S. Maruyama  
“Bond-order potential for transition metal carbide cluster for the growth simulation of a single-walled carbon nanotube”  
Computational Materials Science  
査読有, 39, 2007, 842-848.

Y. Shibuta, S. Maruyama  
“A Molecular dynamics study of the effect of a substrate on catalytic metal clusters in nucleation process of single-walled carbon nanotubes”  
Chemical Physics Letters  
査読有, 437, 2007, 218-223.

Y. Shibuta, J.A. Elliott  
“A Molecular dynamics study of the carbon-catalyst interaction energy for multi-scale modelling of single wall carbon nanotube growth”  
Chemical Physics Letters  
査読有, 427, 2006, 365-370.

澁田靖・丸山茂夫  
“基板上の金属粒子からの単層カーボンナノチューブ生成の分子動力学法シミュレーション”

日本機械学会論文集(B編)  
査読有, 72 巻, 2006, 2519-2523.

[学会発表](計 7 件)  
Y. Shibuta, T. Suzuki  
“Molecular dynamics study of the phase transition in the bcc metal nanoparticles”  
APS March Meeting 2009  
16, March 2009, Pittsburgh, USA

Y. Shibuta, J.A. Elliott  
“A molecular dynamics study of the graphitization ability of transition metals for catalysis of carbon nanotube growth via chemical vapor deposition”  
2008 MRS Fall Meeting  
1, December 2008, Boston, USA

J.A. Elliott, Y. Shibuta  
“Multiscale modeling of early stage growth of CNTs produced by a catalytic CVD process”  
APS March Meeting 2008  
11, March 2008, New Orleans, USA

Y. Shibuta, T. Suzuki  
“A molecular dynamics study of the melting and nucleation of iron nanoparticles”  
APS March Meeting 2008  
10, March 2008, New Orleans, USA

澁田靖・鈴木俊夫  
“鉄クラスターの核生成・融解過程の分子動力学”  
日本鉄鋼協会第 154 回秋季大会  
2007 年 9 月 21 日, 岐阜大学

J.A. Elliott, Y. Shibuta  
“Multiscale modeling for the early stage growth of CNTs produced by a catalytic CVD process”  
NT07  
24, June 2007, Ouro Preto, Brazil

S. Hirama, Y. Shibuta, S. Maruyama  
“Molecular Dynamics Simulation of a Nucleation Process of an SWNT in Alcohol Catalytic CVD Technique”  
NT06  
19, June 2006, Nagano, Japan

6. 研究組織  
(1)研究代表者: 澁田 靖  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
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  
英国ケンブリッジ大学・材料科学科・講師