

# 触媒 CVD 法における単層 CNT 成長の分子動力学

## Molecular Dynamics of SWNT Growth Process by Catalytic CVD Method

\*久間 馨 (東大院) 野口 拓哉 (東大院)  
伝正 千足 昇平 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Kaoru HISAMA, Takuya NOGUCHI, Shohei CHIASHI, Shigeo MARUYAMA  
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

It is of great importance to understand the growth mechanism of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) from catalytic chemical vapor deposition (CVD) method for the future control of chiralities and diameters. In this study, we performed MD simulations of catalytic growth of SWNTs. By controlling temperature and carbon density (pressure), we successfully represented the growth and encapsulation processes. For iron catalyst, growth rates showed Arrhenius type dependence on temperature and activation energies of around 0.4 eV were estimated. This result indicates SWNT growth is governed by carbon atoms' diffusion on metal cluster's surface.

*Key Words* : Molecular dynamics, Single-Walled Carbon Nanotubes, Catalytic CVD, Potential energy

### 1. 背景・目的

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube, 単層 CNT, SWNT)<sup>(1)</sup>は、グラフェンシートの一部を切り出し円筒状に丸めた構造を有す。直径が約 1~4 nm であるのに対し、軸方向の長さは長いもので数 mm までのものが合成可能であり、アスペクト比の高い分子構造を持つ。軸方向のみの高い熱伝導率、高い機械的強度、グラフェンシートの巻き方により金属性や半導体性と電気伝導性が変化するという、特異な物性を有していることから、種々のデバイスへの応用が期待されている。SWNT の合成方法としては、大量生産に適している点から CVD 法(化学気相成長法)が有効だと考えられている。CVD 法は、Fe, Co, Ni などの触媒金属と炭素源ガスの反応により SWNT を合成する手法である。

将来的な直径・カイラリティ制御に向け、SWNT の成長機構を理解することは重要であり、分子シミュレーションは強力なツールであるが、計算精度の高い第一原理計算は計算コストが高く長時間計算をできない点がネックである。また長時間・大規模な系で計算が可能な分子動力学法では、触媒 CVD 法において重要な役割を果たす触媒金属-炭素間の相互作用を適切に表現できるポテンシャル関数が構築されていない点が大きな問題であった。しかし、松尾ら<sup>(2)</sup>は様々な結晶構造に関し格子定数やエネルギーを合わせこむことで新たにポテンシャルを開発した。また、SWNT への金属蒸着シミュレーションなどにより、従来よりも現実に近いポテンシャルであることを確認している。

本研究では、松尾らの開発したポテンシャルを用い古典分子動力学シミュレーションを実行した。触媒 CVD 法における SWNT 成長過程を再現し、温度や炭素圧力(炭素密度)の与える影響、触媒種による成長の違いについて考察し、SWNT 成長機構に関する新たな知見を得ることを目的とする。

### 2. 計算方法

金属原子  $m$  個を単純立方格子状(格子定数 2.33 Å)に配置し、温度  $T$  で 2 ns 間緩和する。その後、全方向に周期境界条件を課した一辺 10 nm のセル内に、緩和した金属クラスターと炭素原子  $n$  個を配置し、金属クラスターに徐々に炭素を供給することで、触媒 CVD 法における単層 CNT 成長シミュレーションを行った。金属クラスターに重心・回転補正、温度スケールリング法による温度制御を行った。また、触媒金属に吸着し

ていない炭素原子の数を一定に保つことで、系内の炭素密度を一定に保った。シミュレーションパラメータは、温度  $T$ 、金属原子の個数  $m$ 、系内に配置する炭素数  $n$ 、触媒種(Co, Fe, Pt, Ni)である。

ポテンシャル系としては、金属-金属間、金属-炭素原子間には松尾らが開発した Tersoff 型ポテンシャル<sup>(2)</sup>を採用した。また炭素原子間には、金属原子を介して1つのクラスターとなっている炭素原子間は共有結合しているとみなし Brenner ポテンシャル<sup>(3)</sup>を、共有結合していない炭素原子間には、分子間力を表す LJポテンシャルを採用した。このようにして、供給された炭素原子が触媒表面上でナノチューブ構造を形成するプロセスを表現できるようにした。

### 3. 計算結果と考察

#### 3.1 計算結果

**3.1.1 SWNT 成長過程** Fe, Co, Ni による SWNT 成長の様子を Figs. 1-3 に示す。成長過程は共通しており、まず金属触媒に供給された炭素原子が溶解し、金属炭素混合クラスターとなる。触媒に溶解した炭素数が飽和状態になると、触媒表面に炭素が吸着する(adsorption)。表面に吸着した炭素同士が共有結合を作りグラフェン構造(キャップ)を形成(cap formation)したのち、キャップが触媒表面から浮き上がりリフトオフ(lift-off)、以後も触媒に炭素が供給され続けることで、SWNT が定常的に成長した(SWNT growth)。

Co からは触媒径と同程度の直径を有する SWNT が成長したが、Fe, Ni, Pt からは主に触媒径よりも小径の SWNT が成長した。

**3.1.2 触媒失活過程** 触媒失活過程の様子を Fig. 4 に示す。失活に至るまでのプロセスは、キャップ構造が出来る(cap formation)までは SWNT 成長時と同様であったが、キャップがリフトオフすることなく、触媒表面に留まり巨大化した(cap enlargement)点が大きく異なる。その後も触媒表面に炭素が供給されることで触媒表面を炭素原子が覆い尽くし、触媒への炭素供給がストップし反応が終了した(encapsulation)。

**3.2 温度・密度依存性** SWNT 成長速度に関する温度・密度依存性を調べるため、様々な温度・炭素密度に対し計算を行った。Fe に関し、SWNT 成長速度を温度の関数としてアレニウス型のグラフにプロットしたものを Fig. 5 に示す。同一温度で密度  $n$  を増加させると、触媒への炭素供給頻度に比例

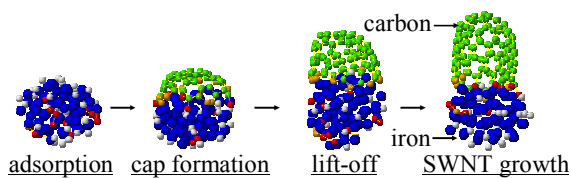


Fig. 1 SWNT growth process by iron catalyst ( $m=60, n=6, 1600$  K).

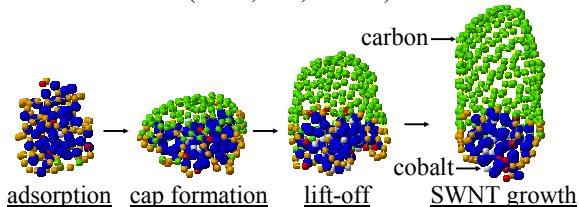


Fig. 2 SWNT growth process by cobalt catalyst ( $m=60, n=6, 1600$  K).

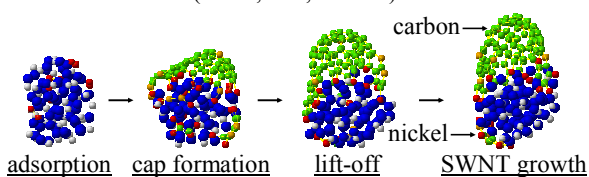


Fig. 3 SWNT growth process by nickel catalyst ( $m=60, n=3, 1200$  K).

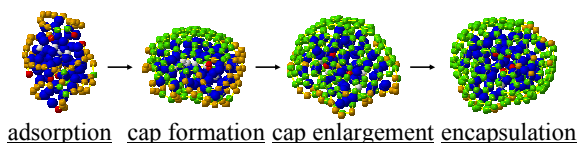


Fig. 4 Encapsulation process ( $m=60, n=6, 1200$  K, Co catalyst).

して、成長速度が速くなる傾向があった一方、炭素密度が大きいときには触媒失活過程に移行する場合も見られた。

Fe に関して、SWNT 成長速度は温度に対してアレニウス型の温度依存性を示しており、直線の傾きから、SWNT 成長の活性化エネルギーを見積もることができる。Co については、本シミュレーションにおいては成長を実現する温度範囲が小さく、活性化エネルギーの見積もりは困難であったが、Fig. 5 から、Fe に関して  $0.4$  eV 程度であった。固体触媒に対し、表面拡散に必要な活性化エネルギーは  $0.3$  eV 程度との報告<sup>(4)</sup>があり、Fe に関して見積もった活性化エネルギーの値は、表面拡散として理解できる。本シミュレーションのように触媒表面での炭素源の吸着・解離を考慮しない場合、活性化エネルギーは表面拡散に対応し、温度はこの障壁を超えるために必要である。

**3.3 SWNT の成長機構** 触媒表面でグラフェン化した炭素原子は、金属原子との結合を切ることで SWNT へと成長する。この現象について調べるため、Fig. 6 に示すように、ある炭素 1 原子に注目し、SWNT に成長する過程における金属炭素結合数、炭素間結合数、ポテンシャルエネルギーの時間変化を調べた。炭素原子はまず金属炭素結合(metal-carbon)を作ったのち、炭素間結合(carbon-carbon)を作り、 $sp^2$  結合を持つことで大きく安定化する。その後金属原子との結合を切ることで、さらに安定化している様子が確認できた。このような炭素原子の、結合の組み換えによるポテンシャルエネルギーの安定化が SWNT 成長の原動力であると考えられる。

**3.4 触媒種の影響** 本シミュレーションで使用したポテンシャル系では、触媒金属は炭素をグラフェン化するテンプレ

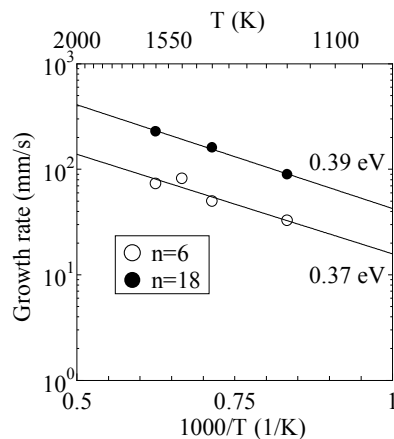


Fig. 5 Arrhenius plots of SWNT growth rates for iron catalyst.

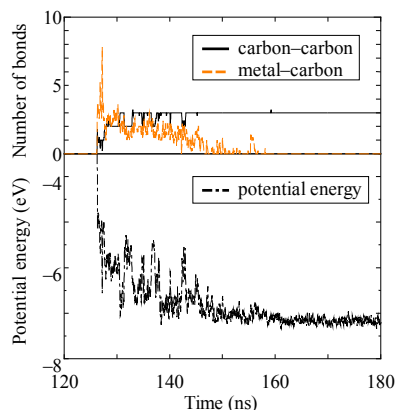


Fig. 6 Potential energy of a certain carbon atom during growth.

ートであると考えられる。触媒に対する炭素の溶け方、金属炭素結合の様子によって、触媒表面上でのグラフェンの出来やすさは異なる。同一温度密度(同程度の供給頻度)で比較したところ、グラフェンの出来やすさは  $Ni > Pt > Fe > Co$  であった。グラフェンの出来やすい触媒(Ni, Pt)に対して、炭素の供給頻度を高くするとグラフェンが小さいままリフトオフしてしまった。直径やカイラリティの制御に向けては、触媒金属のグラフェンの出来やすさに応じて、温度や圧力(密度)を調整する必要があった。金属炭素間結合の強さとグラフェンの出来やすさを詳細に調べることで、触媒 CVD 法に適した触媒や温度・圧力といった CVD 条件を選択できる可能性があると考えられる。

#### 4. 結論

古典分子動力学シミュレーションにより、触媒 CVD 法における単層 CNT 成長および触媒失活過程の再現に成功した。温度依存性から表面拡散により SWNT が成長していることが示され、密度依存性から供給頻度を高めることで SWNT が速く成長する一方、供給頻度を高めすぎると失活することが分かった。また、ポテンシャルエネルギーから SWNT 成長機構について検討した。触媒種による成長の違いは炭素をグラフェン化する能力に起因するとし、触媒 CVD 法に適した触媒や実験条件の探索方法について考察した。

#### 参考文献

- (1) S. Iijima *et al.*, *Nature*, **363**, (1993), 603.
- (2) T. Matsuo *et al.*, to be submitted.
- (3) D.W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**, (1990), 9458.
- (4) R.T. K. Baker *et al.*, *J. Catal.*, **30**, (1973), 86.