

# カーボンナノチューブ内部における 単層カーボンナノチューブの生成

Nucleation of a single-walled carbon nanotube inside a carbon nanotube

\*伊豆 好史 (東大院) 伝正 塩見 淳一郎 (東大院)  
伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Yoshifumi IZU, Junichiro SHIOMI and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

In this work, we have performed MD simulations of nucleation of a single-walled carbon nanotube (SWNT) inside a carbon nanotube template to gain understanding in the growth mechanism of the experimentally-observed DWNT formation from ferrocene encapsulating SWNT. Two types of MD simulations were carried out based on two growth models with different initial conditions and precursors. Both models resulted in the sufficient growth of inner SWNTs but one was found to be consistent with the experiment, where the distance between the inner and outer nanotubes is determined by the layered structure of the metal-carbide.

**Key Words:** Molecular Dynamics, Double-Walled Carbon Nanotube, Growth Mechanism, Carbon Nanotube Template

## 1. はじめに

次世代のナノ材料として注目されている単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT)<sup>[1]</sup>を反応炉として使用し、ナノスケールでの材料の選択的合成を実現する試みがなされている。その代表的な例として、ピーポッドと呼ばれるフラーレンを充填した SWNT を熱処理することで、2層カーボンナノチューブ(double-walled carbon nanotube, DWNT)が生成する技術が知られている<sup>[2,3]</sup>。さらに、最近になってフェロセンを内包した SWNT に熱処理を施すことによって DWNT の合成が可能であることが報告されている<sup>[4,5]</sup>。これらは、ナノスケール材料の物性制御に繋がり、今後の発展が期待される技術である。

フェロセン由来のDWNTに対する詳細なラマン測定より、同一の外層 SWNT に対して、フェロセン由来の内層 SWNT の方がフラーレン由来の SWNT よりも直径が小さくなることが明らかとなっている<sup>[4,5]</sup>。しかし、フェロセンを用いたカーボンナノチューブ内での DWNT の合成機構に関する報告は未だにない。

そこで、本研究ではフェロセン由来の DWNT の生成モデルを 2 種類提案し、それらのモデルに基づいた内層 SWNT の生成過程を分子動力学法で解析することにより、フェロセン由来の DWNT の生成機構について検討した。

## 2. 計算方法

第 1 の生成モデルでは、触媒金属クラスタを内包した SWNT を初期条件とした(図 1(a))。これは、電子ビームの照射により、ナノチューブの内部に配置された触媒金属クラスタから新たなナノチューブが生成したという研究報告<sup>[6]</sup>を

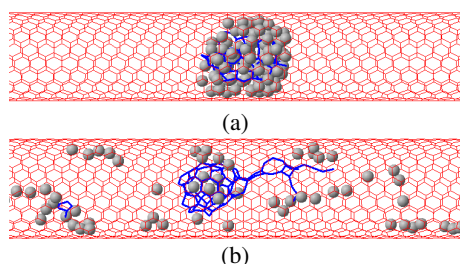


Fig. 1 Typical initial conditions of two different growth methods.

踏まえている。なお、触媒金属クラスタとしては、ナノチューブ構造が析出しやすいようにするため、結晶構造を多く持つ炭素金属混合クラスタを使用した<sup>[7]</sup>。また、計算中、気相炭素密度が一定となるよう孤立炭素原子を供給した。

第 2 の生成モデルでは、フェロセンが熱処理により分解され、SWNT の内部に原子レベルでばらまかれた触媒金属の作用により内層 SWNT が生成されると考え、SWNT の内部に金属原子と孤立炭素原子を 1:2 の割合で供給し、炭素クラスタ構造が確認できたものを初期条件とした(図 1(b))。計算中、フェロセンの構成比と同様、1:10 の割合で金属原子と孤立炭素原子を供給した。

どちらのモデルでも、SWNT の両端には周期境界条件を施し、さらに計算負荷の軽減のために外側の SWNT を構成する炭素原子は振動しないものとした。また、炭素間共有結合ポテンシャルとして Brenner ポテンシャル<sup>[8]</sup>を、金属間、金属炭素間ポテンシャルには Yamaguchi らの多体ポテンシャル<sup>[9]</sup>を用いた。異なる分子に属する炭素間の van der Waals 力は Lennard-Jones ポテンシャル( $\epsilon = 2.4$  meV,  $\sigma = 3.37$  Å)で表現した。運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.5 fs とした。温度制御については、擬似的に平衡条件を実現するため、系の並進、振動、回転エネルギーに対して、独立に Berendsen 法( $\tau = 0.17$  ps)を施した。

## 3. 内層ナノチューブの成長機構

図 2 に(10,10)SWNT の内部に Ni<sub>97</sub> の炭素金属混合クラスタを配置したケースの計算過程を示す。初期段階において、ク

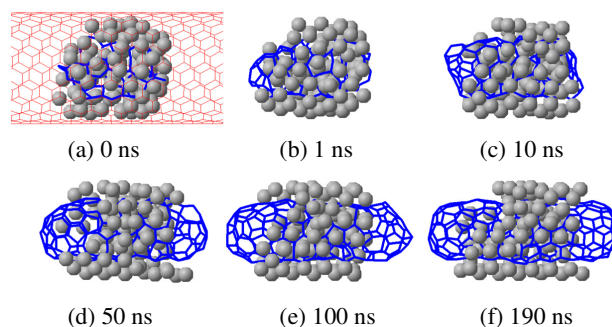


Fig. 2 Growth process of an SWNT inside a (10,10) SWNT

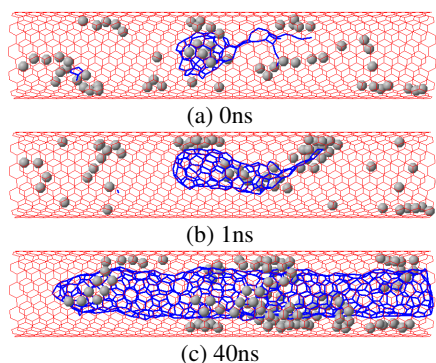


Fig. 3 Growth process of an SWNT inside a (11,11) SWNT

ラスタ表面の中心部分がグラフィティック構造で覆われ、フラーレン構造が形成される。その後、外層に隣接する触媒金属原子の層からクラスタに炭素原子が供給されることで、キャップ構造が成長する。外層の SWNT のカイラリティや、初期条件のクラスタの大きさを変化させた場合も、同様の過程による SWNT のキャップ構造の成長が観察された。

次に、(11,11) SWNT の内部に孤立炭素原子と金属原子を供給したケースの計算過程を図3に示す。初期の段階において、炭素の供給によりフラーレン構造が形成される。その後、フラーレン構造に隣接する触媒金属原子によって炭素原子が供給されることで SWNT が生成する。外層の SWNT のカイラリティを変化させた場合も、同様の過程による SWNT の成長が観察された。

#### 4. DWNT の層間距離

炭素金属混合クラスタから内層 SWNT の生成が観察されたケースについて、クラスタを構成する炭素原子の密度分布を、外層 SWNT からの半径方向距離に対してプロットしたものを図4, 5に示す。生成後の内層 SWNT を構成する炭素原子の密度分布 (図4) と、クラスタ内部に存在する炭素原子の密度分布 (図5) を比較するとピークの位置が明確に一致するため、触媒金属から成長する SWNT の直径が、炭素金属混合クラスタの層構造によって決定されることが示唆される。

このケースの DWNT の層間距離は、図5から約3.2 Åと求まり、MD シミュレーションによって観測されている、ピーポッド由来の DWNT の2層間距離 3.6 Å<sup>[10]</sup>より大幅に小さくなる。この理由として、本研究で観察された DWNT では、層状構造を有する金属クラスタの最外層の内側に沿って内層 SWNT が析出するため、ピーポッド由来の DWNT では存在しない、金属原子と炭素原子との相互作用が層間距離を決定する支配的な因子となるためと考えられる。

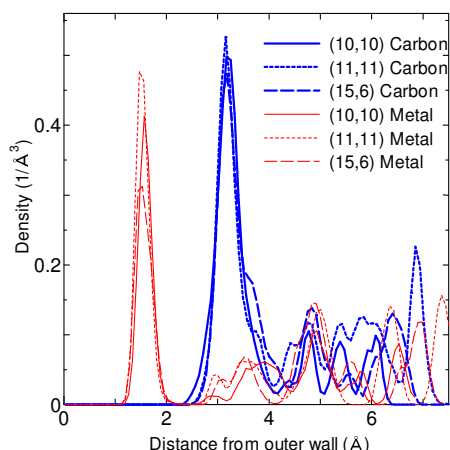


Fig. 4 Density distribution functions of carbon atoms and metal atoms in the metal carbide cluster

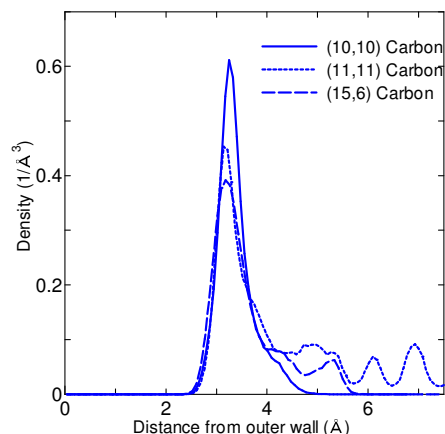


Fig. 5 Density distribution functions of carbon atoms in the nucleated inner SWNT.

以上の結果は、フェロセン由来の内層 SWNT の方がピーポッド由来の SWNT よりも直径が小さくなるという実験結果とは一致しない。しかし、最近の第一原理計算により、グラファイト層間に Fe 原子が挟まれたグラファイト層間化合物(graphite intercalated compounds, GIC)の層間距離は 3.53 Åになることがわかっており<sup>[11]</sup>、これはラマン分光法によって測定されたフェロセン由来の DWNT の層間距離<sup>[4,5]</sup>とほぼ一致する。これは、フェロセン由来の DWNT の層間距離も金属と炭素の層構造から決定される可能性を示し、さらにはフェロセン由来の DWNT が触媒金属クラスタの形成を経て生成することを示唆している。

一方、カーボンナノチューブの内部に原子単位で配置した金属原子群から内層 SWNT の生成が観察されたケースにおいては、層間距離は約 3.4 Åとなり、グラファイト層間の van der Waals 距離と一致した。この結果は、DWNT の層間距離が van der Waals 力によって決定されることを示しており、フェロセン由来の DWNT の層間距離<sup>[4,5]</sup>とは一致しない。

#### 5. 結論

古典分子動力学により、フェロセンからの DWNT 生成過程を検討した。金属原子が SWNT の内部で触媒金属クラスタを形成するモデルと、原子レベルで SWNT の内部に分散するモデルを考えてシミュレーションを行い、いずれのケースにおいても内層 SWNT 構造が生成する過程が観察された。それぞれの DWNT の層間距離から、前者のモデルでは層間距離は金属と炭素の相互作用により決定され、後者のモデルではグラファイト層間の van der Waals 力によって決定されることを示した。さらに、Fe のグラファイト層間化合物の層間距離と併せて考察することで、前者のモデルが実験で観察されたフェロセン由来の DWNT の層間距離<sup>[4,5]</sup>を定性的に再現することがわかった。

#### 参考文献

- [1] S. Iijima, and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, (1993), 603-605.
- [2] S. Bandow, et al., *Chem. Phys. Lett.* **337**, (2001), 48.
- [3] B.W. Smith, et al., *D.E.Chem. Phys. Lett.* **321**, (2000), 169.
- [4] R. Pfeiffer, et al., *Phys. Stat. sol. (b)* **244**, (2007), 4097
- [5] H. Shiozawa, et al., *Adv. Mater.*, **20** (2008) 1443.
- [6] J. A. Rodriguez-Manzo, et al., *Nature Nanotech.* **2**(2007), 307 - 311
- [7] Y. Shibuta, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **382** (2003), 381.
- [8] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458
- [9] Y. Yamaguchi, et al., *Euro. Phys. J. D*, **9** (1999), 385.
- [10] 澁田靖・丸山茂夫, *機論*, **71**-708, B(2005),2117-2122.
- [11] S. Okada, unpublished.