

触媒 CVD 過程でのナノチューブ生成の分子動力学

Molecular Dynamics of Nanotube Nucleation in Catalytic CVD

機正 * 澁田 靖 (東大院学) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Yasushi SHIBUTA and Shigeo MARUYAMA

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

The formation process of single walled carbon nanotubes (SWNTs) in CCVD method was studied with the molecular dynamics simulation. Starting from randomly distributed carbon atom and a nickel cluster, the metal-catalyzed growth of the cap-structure of SWNTs was calculated. Carbon atoms were absorbed in the metal clusters until saturated, made hexagonal network, and precipitated around the sphere surface or from the structural edge. The cap structure was obtained after continuous carbon supply. Additional supply led to the tube structure with the cap that can regard as the initial growth process of SWNTs in CCVD method.

Key Words : Molecular Dynamics Method, Carbon Nanotube, Catalytic CVD, Nucleation

1. はじめに

1993年に飯島らによって発見された単層炭素ナノチューブ(SWNTs)は⁽¹⁾, その後のレーザーオープン法⁽²⁾やアーク放電法⁽³⁾等の選択的合成法の開発を契機に, 多方面において研究開発が盛んに行われるようになった. ここ数年, 触媒 CVD 法⁽⁴⁾が, 低コスト大量合成の突破口として注目されているが, 著者らはアルコールを炭素源とする触媒 CVD 法⁽⁵⁾により, 一酸化炭素⁽⁴⁾や炭化水素⁽⁶⁾を用いる従来方法に比べ, 低温かつ高純度の SWNT 合成方法を開発した. 現在の段階では, 直径やカイラリティ(巻き方)の制御には至っておらず, これらの実現のためには SWNT の生成メカニズムの解明が必至である. 本研究では, 古典分子動力学法の立場から, 触媒 CVD での SWNT 生成過程について詳細に検討した.

2. 計算方法

実際の触媒 CVD 法では, 炭化水素やアルコール等の炭素源分子が, 数 nm 程度の触媒金属表面で分解し, 炭素原子を供給すると考えられる. そこで, 異なる分子間の炭素間に van der Waal 力を働かせることにより, 触媒金属を介してのみ, 炭素原子間に共有結合を実現できるようにし, 上記の反応過程を簡略化して取り扱った. 炭素間共有結合ポテンシャルとして Brenner ポテンシャル⁽⁷⁾を, 金属炭素, 金属金属間ポテンシャルには著書らが開発した多体ポテンシャル⁽⁸⁾を用いた. 異なる分子の炭素間の van der Waal 力は Lennard-Jones ポテンシャル($\epsilon = 2.4 \text{ meV}$, $\sigma = 3.37 \text{ \AA}$)で表現した. 運動方程式の数値成分には修正 Verlet 法を用い, 時間刻みは 0.5 fs とした. 温度制御に関しては, 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⁽⁹⁾($\tau = 0.17 \text{ ps}$)を施した.

始めに, 面心立方格子(fcc)構造に配置した Ni_{32} , Ni_{108} , Ni_{256} を 2000 K で 2 ns アニールして触媒金属クラスターの初期構造を決定した. 得られたクラスターの直径はそれぞれ 0.8 nm , 1.3 nm , 1.6 nm であった. 全方向に周期境界条件をほどこした一辺 200 \AA の立方体セルに 500 個の炭素源分子と上記の触媒金属クラスターをランダムに配置し(図 1), 制御温度 2500 K で 100 ns (Ni_{108} のみ 130 ns)計算を行った.

3. 計算結果と考察

図 2 に Ni_{108} と炭素からなる系についての時間発展の様子を示す. 初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ, 金属炭素クラスター内に六員環構造を形成した. 金

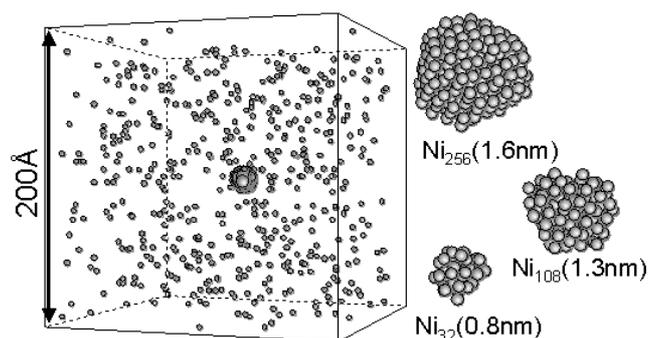


Fig. 1 Initial condition of growth simulation.

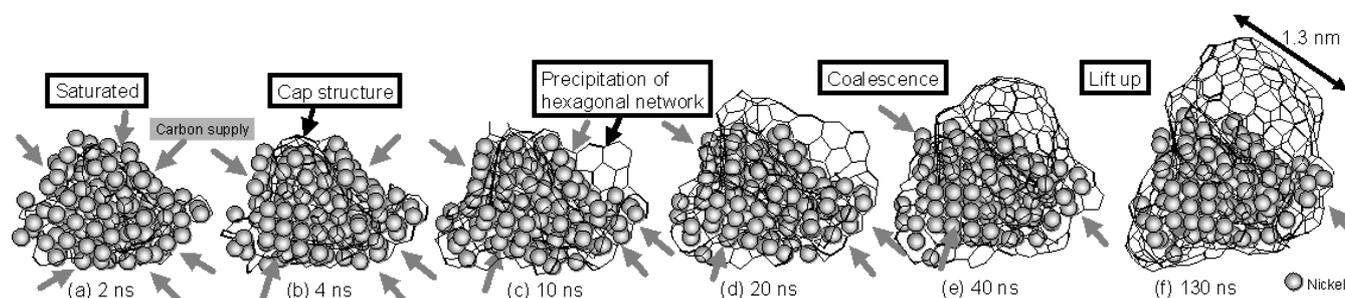


Fig. 2 Snapshots of metal-catalyzed growth of the cap structure after 130 ns molecular dynamics calculation at 2500K for Ni_{108} .

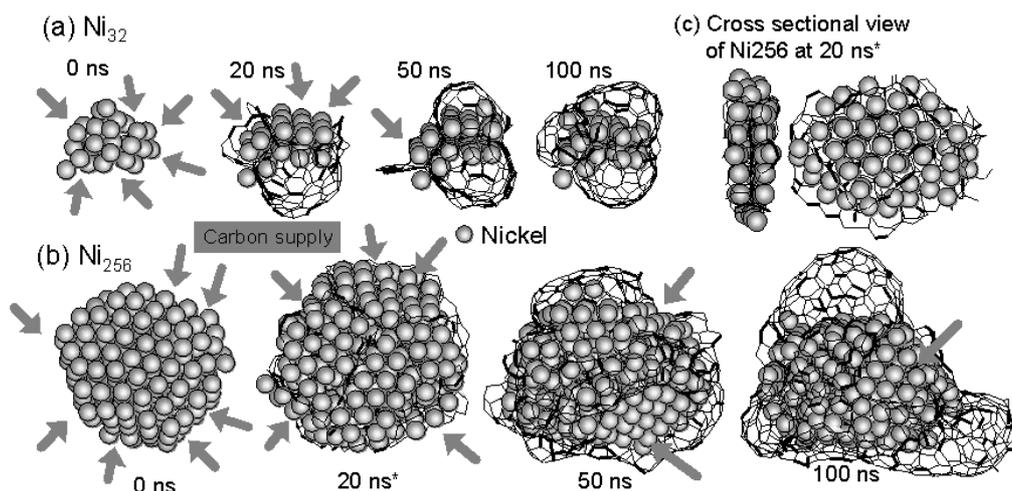


Fig. 3 Snapshots of metal-catalyzed growth of the cap structure at 2500K for Ni_{32} and Ni_{256} .

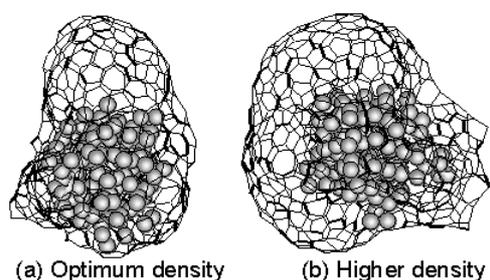


Fig. 4 Metal particles after 50 ns calculation.

属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたあたりで飽和し (図 2(a)), 続いてこれらが表面に析出した. その際, 触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり (図 2(b)), 結晶化した部分の縁から析出したりした (図 2(c)). グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて, 触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが, 触媒表面が残っている間は, 炭素が吸収され続けた. やがて析出した炭素同士が結合し (Fig 2(d)), 触媒表面から浮いたキャップ構造となった (Fig. 2(e)), さらに炭素が取り込まれると, キャップ構造が次第に持ち上げられた (Fig. 2(f)). これらの一連の流れより, 触媒金属の働きにより, 炭素のキャップ構造が作られ, これを核として SWNT が生成されると考えられる. この場合のキャップ構造の直径は, 触媒金属の直径にほぼ一致した.

図 3 は Ni_{32} , Ni_{256} の系についての時間発展の様子である. いずれの場合も初期過程は上記の Ni_{108} の場合と同じで, すべての炭素が触媒に取り込まれ, 飽和するが, Ni_{32} ではすべての触媒表面がグラファイトに覆われてしまい, それ以上, 反応が進まなかった (図 2(a)). 一方 Ni_{256} の場合は, 触媒表面が残っており, 炭素が吸収され続け, 途中で出現したキャップ構造が持ち上げられた (図 3(b)). また Ni_{256} で作られたキャップ構造は, 触媒金属の部分的な結晶構造によって決められており, 図 2 の Ni_{108} のように, 必ずしも触媒の直径と一致するとは限らない. また図 3(c) は Ni_{256} 系の 20 ns 時点での触媒の断面と一部分を切り出したものである. 触媒内で作られた六員環構造の間に金属が並んだ結晶構造を取っている. このようなグラファイト様結晶は実験でも観測されており⁽¹⁰⁾, ニッケルとグラファイトの間に強い相互作用があることを意味している. これより, 結晶配向性が SWNT のカイラリティの決定に影響を及ぼしていることが予想される.

以上の計算では, 約 100ns で, ほぼすべての炭素が触媒

金属に取り込まれてしまい, キャップ構造のさらなる成長は期待できない. そこで Ni_{108} の最終構造 (図 2(f)) を取り出して, 再び図 1 のようにランダムに配置した炭素源分子と共に配置し, 50 ns 計算を続けた. この際, 炭素源分子 150 個, 500 個の 2 条件で計算した. 図 4 にそれぞれ 50 ns 計算した様子を示す. 最適密度ではキャップ構造を維持したまま成長を続けたが, より高い密度を与えた場合は, すべての触媒表面が覆われてしまった. このような傾向は著者らの最近の実験において, 炭素源の圧力が高すぎるとグラファイトが触媒金属を覆われた, いわゆる “ナノオニオン” が生成されること⁽¹¹⁾ と矛盾しない. よって SWNT 生成には触媒のサイズのみならず, 触媒に炭素を供給する割合にも大きく影響されることが定性的に示された.

4. まとめ

古典分子動力学法シミュレーションによって触媒金属クラスターと炭素源分子が反応して, SWNT のキャップ構造を生成し, 成長していく過程を再現した. これらの結果より, 触媒 CVD 過程での SWNT 生成メカニズムについて考察する. アルコールや炭化水素などの炭素源分子は触媒表面で炭素に分解され, 触媒に取り込まれ, 金属炭素合金となる. やがて炭素が飽和すると, グラファイト構造を形成しながら表面から析出してくる. この際, 曲率をもった触媒表面に沿う場合と結晶の端から析出する場合がある. これらの量が増えてくると, キャップ構造に進化し, この際, グラファイトに覆われていない触媒表面が残っていると, そこから炭素がさらに取り込まれてキャップ構造が持ち上げられ, SWNT へと成長すると考えられる.

5. 参考文献

- [1] S. Iijima *et al.*, Nature, **363** (1993), 603. [2] A. Thess *et al.*, Science, **273** (1996), 483. [3] C. Journet *et al.*, Nature, **388** (1997), 756. [4] H. Dai *et al.*, Chem. Phys. Lett., **260** (1996), 471. [5] S. Maruyama *et al.*, Chem. Phys. Lett., **360** (2002), 229. [6] J. Kong *et al.*, Chem. Phys. Lett., **292** (1998), 567. [7] D. W. Brenner, Phys. Rev. B, **42**, 9458 (1990). [8] Y. Yamaguchi *et al.*, Euro. Phys. J. D, **9** (1999), 385. [9] H.J.C. Berendsen *et al.*, J. Chem. Phys. **81** (1984), 3684. [10] F. Banhart *et al.*, Phys. Rev. Lett., **84** (2000), 686. [11] Y. Murakami, *et al.*, Chem. Phys. Lett, submitted.