

単層カーボンナノチューブ生成の初期段階における遷移金属の役割に関する理論的研究

(京都大学福井センター¹, 名古屋大高等研², 名古屋大学理学研究科³, エモリー大学エマーソンセンター⁴) ○岡本佳子¹, 太田靖人¹, Stephan Irle^{2,3}, 諸熊奎治^{1,4}

【序】 単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は遷移金属触媒を用いて生成されるが、それら遷移金属触媒の役割については未だ多くが解明されてはおらず、特にこれら遷移金属が金属の状態を保っているのか、あるいは炭化物を形成しているのか、またどのような状態にあるのかについては、実験結果においても未だコンセンサスは得られていない。様々な工業利用において SWCNTs の生成をコントロールするには、これら遷移金属の役割の解明が不可欠である。

本研究は SWCNTs の生成初期段階における触媒金属の役割の解明に主眼をおいて触媒金属クラスターと C_2 との共存系での分子動力学計算 (MD) を行ったものである。

【計算】

計算には、self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB) 法[1][2]を用いた。まず、触媒金属として、Co, Fe, Ni の 38 原子及び 55 原子のクラスターを用い、これらを 72 ps かけて anneal した系に C_2 を加え、触媒金属と炭素の反応、5、6、7 員環の生成、触媒金属の状態等について調べた。なお、計算のタイムステップは 1fs とし、原子の温度 (T_n) を 800K、1000K、1200K、1500K の 4 温度でシミュレーションを行った。SCC-DFTB においては、電子の温度励起を取り扱うために電子温度というパラメータを導入しているが、この電子温度には $T_e=T_n$, $T_e=10000K$ の 2 つの温度を用いた。なお、計算コストの制限上 3 ps ごとに C_2 を追加しながら MD を行った。

触媒金属クラスター + C_2 の系のシミュレーションに置いては、最初の炭素環が生成されるまでに大変時間がかかる事から、炭素環生成に関するある程度の洞察を得るために、金属クラスターにフラレンを半分に切断した物と炭素鎖を付けたクラ

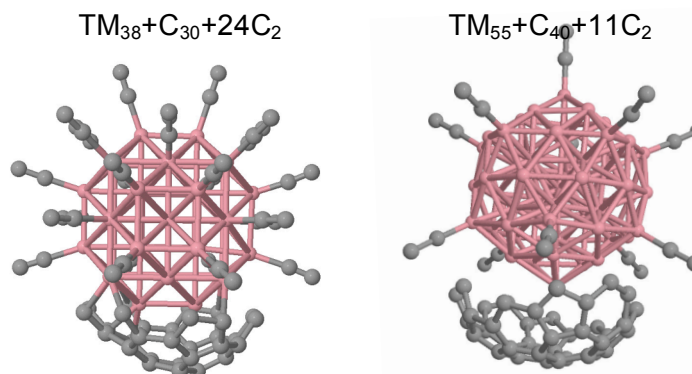


図 1

スター（図1）を初期構造としたものも上と同様に C_2 を追加しながらシミュレーションを行った。原子の温度、及び電子温度は金属のみのクラスターの際と同じ条件を取った。ここで、[3] においては、炭素原子を金属クラスターにシューティングすることにより効率的に触媒金属と反応させているが、当研究に置いてはより現実の系に近い状態を実現するため、シューティングの手法は用いず原子の拡散による反応を見ている。

さらにこれらの MD の結果は触媒金属クラスターの存在しない炭素のみの系でのシミュレーション結果と比較した。

【結果と考察】最初の5、6、7員環が生成されるまでの時刻は炭素を加える率により異なり、一般的に炭素の **adding rate** が高い程、早い段階での炭素環の生成が見られた。炭素環の生成時期は触媒金属の種類に依っても異なり、一般的に $Fe > Ni > Co$ の順に炭素の5、6、7員環が生成されやすい事がわかった。

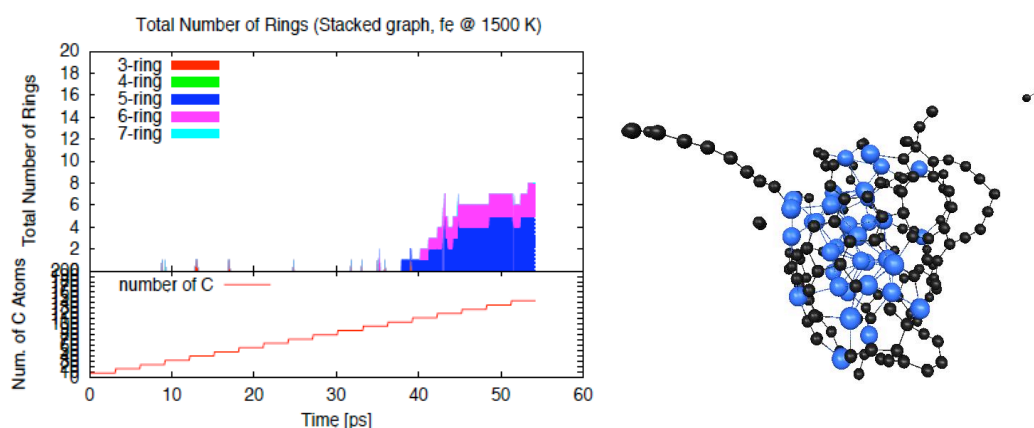


図2 : Fe クラスタ (Tn=1500K) での炭素環の生成の様子。(a)積み上げグラフ (b)51 ps におけるスナップショット。

[1] Frauenheim et al., J. Phys.: Cond. Mat. 14, 3015 (2002)

[2] M. Elster et al. Phys. Rev. B 58 (1998) 7260.

[3] Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma. ACS NANO 2, 1437-1444(2008)