

論文の内容の要旨

論文題目 分子動力学に立脚したカーボンナノチューブ形成過程の俯瞰的理解

氏 名 福原 智

カーボンナノチューブ (CNT) は、その優れた熱伝導特性、機械的特性、カイラリティによって制御可能な電気特性から次世代デバイス材料や構造材料など幅広い応用が期待されている。研究初期段階ではレーザー蒸発法やアーク放電により作製された煤から CNT を合成する手法しかなかったが、触媒 CVD 法が確立されると大量生産が可能となった。しかし、未だ特定の直径やカイラリティの CNT を合成する技術やメートルオーダーの CNT を合成する技術は確立していない。これまで、触媒 CVD 法においてエタノールを用いるアルコール CVD 法やエチレンに少量の水を加えて用いる *supergrowth* 法等が開発されてきたが、これらの合成手法は触媒や炭素源分子、熱処理方法のさらなる最適化が必要である。

本研究では、様々な時間スケールの現象から成り立つ CNT 合成プロセスについて、第一原理分子動力学、加速分子動力学、*Metadynamics* という発展的な分子動力学を用いて俯瞰的に解析し、炭素原子供給から炭素原子拡散、炭素組織形成に至る過程の熱力学および動力学起源を原子スケールの立場から明らかにした。

第 1 章では、CNT の代表的な合成手法である触媒 CVD 法について述べ、触媒や原料ガスの観点から代表的な合成手法を挙げた。さらに、これらの合成手法を発展させるためには原子レベルの理解が必要であり、そのために原子レベルシミュレーションが一定の成果を挙げていることを指摘した。原子シミュレーションには

- 電荷移動の伴う化学反応や合金触媒の解析が困難
- 合成プロセスと計算可能な時間スケールが乖離

という課題があり、本研究ではこれらの課題を解決するために発展的な分子動力学計算手法を用いるという方向性を示した。

第 2 章では、分子動力学法について述べた。各原子に対する運動方程式の数値的な解き方である速度ベルレ法について述べたのち、運動方程式中の力を計算するための手法について、量子化学計算に基づく方法、経験ポテンシャルを用いる方法を挙げた。

第 3 章では、第一原理分子動力学法を用いることにより、CNT 合成における炭素供給過程について炭素源分子であるエタノール分子の解離反応に触媒が与える影響を解析し、炭素源分子解離反応過程における触媒設計の指針を示した。3.2 節で触媒元素による触媒反応の差異を解析するため Fe, Co, Fe-Co 合金触媒上でのエタノール分子解離反応を比較し、3.3 節ですでに解離した炭素原子が触媒に含まれる場合におこる影響を明らかにするために Ni-C 触媒上と Ni 触媒上でのエタノール分子解離反応を比較した。

解析結果から、触媒の局所設計による表面吸着種制御、触媒の電荷制御による表面吸着種制御という 2 つの合成手法の指針を示した。

【触媒の局所設計による表面吸着種制御】

Fe, Co, Fe-Co 合金触媒上でのエタノール解離反応を比較することにより、触媒の局所構造が解離反応に重要であることが分かった。C-C 結合の解離反応においては Fe と Co の隣接サイトが有効にはたらき、C-O 結合解離反応には Fe 原子が近接したサイトが有利となる。これは、同じ C/O/H 原子の組合せでも、触媒によって表面吸着種を変化させられることを示している。特に C-C 結合の解離に有効なサイトの解明は、触媒上での単原子炭素 (C_1) の量の制御につながる。

【触媒の電荷制御による表面吸着種制御】

エタノールは触媒上で無制限に反応するわけではなく、徐々に反応が遅くなることが分かった。これは、エタノールの解離反応が進むにはエタノールから触媒への水素原子移動の必要があるが、触媒上に一度に吸着できる吸着子の数に制限があるからだと考えられる。また、Ni-C 触媒で吸着できる水素原子の数が Ni 触媒に比べ減少したことから、触媒の電荷が吸着子の数に影響すると考えられる。

この結果より、触媒の電荷を制御することによって表面吸着子を制御するという合成法が考えられる。例えば、触媒を配置する基板には SiO_2 などの絶縁体を用いることが多いが、電極上に触媒を配置して触媒の電荷を制御する合成法が考えられる。

第 4 章では、炭素原子拡散過程を解析するための加速手法を開発し、固相中の炭素拡散過程を解析することに成功した。

CNT 合成において、触媒ナノ粒子の凝集を防ぐためには固体状態を保つ低温での合成が有利となる。固体状態での拡散現象はナノ秒程度の時間スケールが限界の MD で解析することが困難である。また、CNT 形成過程を解析するためには単一原子だけでなく、複数原子の拡散の様子を解析する必要がある。本研究では既存の加速手法である Collective-variable driven hyperdynamics (CVHD) 法を拡張した parallel CVHD 法を開発し、複数原子の拡散現象を同時に加速することに成功した。

触媒ナノ粒子中に一様に配置した炭素原子の拡散現象を解析したところ、触媒表面近傍の炭素濃度が増加する現象が見られた。また、この増加現象はナノ粒子サイズの粒径に依存していることが分かった。単一原子のエネルギーを解析することによってもエネルギーの安定性から表面近傍の炭素濃度が増加すること自体は予測できるが、増加の速度のようなダイナミクスが解析できるのは MD ならではの現象である。

第 5 章では、炭素組織形成過程について、ナノ粒子からの炭素析出過程と炭素ネットワーク形成過程の 2 段階に分けて解析し、それぞれ自由エネルギーに関する情報を得ることに成功した。

ナノ粒子からの炭素析出過程では、バルクなどマクロな系での析出現象と異なり、明確な炭素構造が形成されないため、どのような構造ができると析出と呼べるかという点

から考慮する必要がある。本研究では、Dimer 形成を析出の初期段階と定義し、Chain 構造、Junction 構造と析出した構造が大きくなる過程までを表す反応座標を設計することで、ナノレベルでの析出現象を定量的に評価することができた。また、反応座標をもとに実行した Metadynamics から活性化自由エネルギーを導出する方法についても開発することができた。活性化自由エネルギーをその温度依存性からエンタルピー成分とエントロピー成分に分解することができ、Dimer 形成反応は炭素濃度増加によってエントロピー障壁が低下することを明らかにした。

炭素ネットワーク形成過程については、炭素析出反応用の反応座標を発展させて用いることで Cap 構造形成過程の自由エネルギー変化を求めることに成功した。既存の MD 法では Cap 構造の形成と消失を繰り返す計算は難しく、適切な反応座標を設定した Metadynamics による本手法ならではの成果である。特に、炭素原子が高濃度でナノ粒子上に存在するときにはネットワーク形成そのものよりも、Cap 構造が Lift-up する過程に自由エネルギー障壁があることを解明できたのは、自由エネルギー解析による成果である。また、Cap 構造の Lift-up がエントロピー的に安定であることから高温のほうが Lift-up に有利に働くという結果から、長尺 CNT の合成、高密度 CNT の合成のためには Lift-up しない炭素ネットワークが触媒を覆うのを防ぐ程度の高温が必要という指針が得られる。

第 6 章では、博士論文全体の総括を行った。

以上、本研究では様々な時間スケールの現象から成り立つ CNT 合成プロセスについて発展的な分子動力学を用いることで俯瞰的に解析し、CNT 形成過程の熱力学および動力学起源を原子スケールの立場から明らかにした。