

平成 27 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

利用課題名 高機能性カーボンナノチューブ材料の開発に向けた大規模シミュレーション
英文 Large-scale simulations for the development of high-functionalized carbon nanotube material

風間 吉則、谷村 雄大、三好 一富
Yoshinori Kazama, Yudai Tanimura, Kazutomi Miyoshi

古河電気工業株式会社 先端技術研究所 新素材研究部
Advanced Materials Research Department, Advanced Technologies R&D Laboratories,
FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.
<http://www.furukawa.co.jp/>

カーボンナノチューブはその発見以来、様々な分野への応用が期待される非常に可能性を秘めた材料である。超軽量・低抵抗カーボンナノチューブ電線の開発をはじめとした、各種高機能性カーボンナノチューブの開発へ応用するため、TSUBAME による大規模計算を実施し、カーボンナノチューブ内部への異種元素ドーピングによる特性への影響を、種々の元素に対して行った。元素種による安定性の違いや電荷移動量の違いを確認することができ、これらの結果を各機能の要求特性に合わせて設計へ応用することが可能である。

Carbon nanotube is a material which has possibility for the various application fields since the discovery. To apply it to development of various high functional carbon nanotube including the super lightweight and low resistance carbon nanotube electric wire, we carried out a large-scale calculation by TSUBAME and calculated the effect on characteristics by doping the various kind of elements to inside of carbon nanotube. We confirmed difference in stability by the kind of elements and difference in quantity of charge transfer, and we can apply these results to a design for demand properties of each function.

Keywords: 第一原理計算、カーボンナノチューブ、ドーピング、吸着、欠陥

背景と目的

カーボンナノチューブ[1]は、トランジスター、太陽電池、燃料電池、リチウムイオン電池、高感度センサー、強度材料、熱伝導材料、光学材料、磁性材料、触媒材料など、数々の応用が期待される材料である。先端技術研究所新素材研究部では、超軽量・低抵抗カーボンナノチューブ電線の開発をはじめとした、各種高機能性カーボンナノチューブの開発を行っている。長尺化、高導電化、触媒高活性化など、種々の要求特性に応えるため、カーボンナノチューブの持つ種々のパラメータ（直径、長さ、チューブ形状、カイラリティ、層数、バンドル形状、燃り方、結晶性、配向性、空孔率、不純物、ドーピング、表面官能基など）を設計・制御する必要がある。従ってそれぞれのパラメータに対応したモデルの構築と電子状態解析が必要となり、このようなシミュレーションは規模が大きく計算負荷が高くなると予想される。

本利用課題ではカーボンナノチューブ電線の開発をはじめとした、各種高機能性カーボンナノチューブ材料

の開発を加速するため、大規模なシミュレーションを行うことが目的である。第一原理計算を用いた構造安定性、電子状態の評価を行うことで、カイラリティ、層数、バンドルといった構造の違いや各種異種元素の吸着、置換による基礎特性への影響を検証する。それらの検証を通じ、実験のみでは理解が困難な現象の解明と、要求機能発現のためのカーボンナノチューブの設計を検討する。

概要

上記のような課題の背景から、様々な要求特性に合わせたカーボンナノチューブの設計、およびカーボンナノチューブに関する基礎特性を把握するため、異種元素をカーボンナノチューブ内部へドーピングしたときの吸着安定性および電荷移動量について、第一原理計算を行った。実験的にはヨウ素ドーピングなどによる異種元素ドーピングの報告[2]があるが、種々の異種元素について検証した試みは今までに見られていない。

図 1 に計算に使用したモデルを示す。ドーピングする異種元素はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンの中から選択し、それらの吸着安定性と、カーボンナノチューブへどれだけ電荷を移動させるか電荷移動量を計算した。また、カーボンナノチューブについては、意図的に欠陥を生じさせた系を用意し、それに対する吸着安定性と電荷移動量についても計算した。

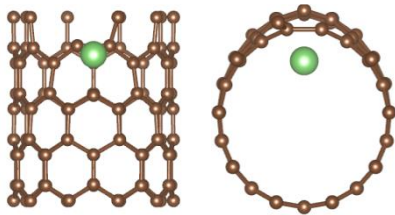


図 1. カーボンナノチューブ内部へのドーピング計算モデル。

結果および考察

第一原理計算ソフトは Quantum Espresso[3]を採用した。500 eV のカットオフエネルギーを有する平面波基底関数を用い、交換相関ポテンシャルには GGA を採用した。k 点サンプリング数は構造最適化においては $2 \times 2 \times 2$ を、エネルギー算出時には $4 \times 4 \times 4$ を採用した。電荷移動量は、第一原理計算から得られたドーピング前後のモデルの電子密度分布の差として求めた。

図 2~3 および表 1~2 に本計算結果による吸着エネルギーとドーパントからカーボンナノチューブへ移動した電荷量を示している。欠陥なしの系においては、計算した異種元素のうち、Mg および Ca を除いた元素において、吸着エネルギーが安定となった。また欠陥ありの系についてはこれに加えて Ca も安定となり、ほとんど

の元素種で内部へのドーピングが安定という結果を得ることができた。特に欠陥ありの系においては、今回計算したほぼ全ての元素種において、欠陥なしの系より吸着エネルギーが低く、カーボンナノチューブの欠陥部への吸着により安定度が増すことが分かった。電荷移動量については、欠陥なし・欠陥ありのどちらの系においても大きな差異はなく、元素種によって電荷移動量が異なることが分かり、Mg 以外の元素については 0.5 電子以上の移動が起きていることが分かった。特に Ca に

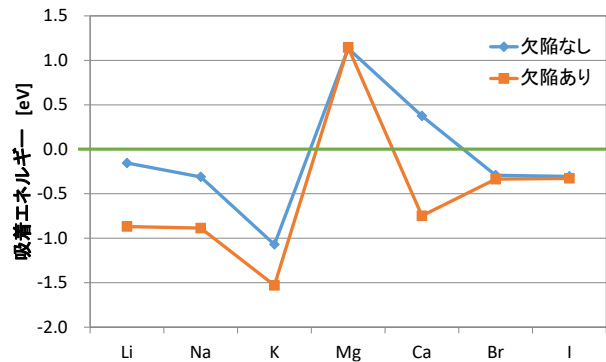


図 2. カーボンナノチューブ内部へ異種元素ドーピングを行ったときの吸着エネルギー。

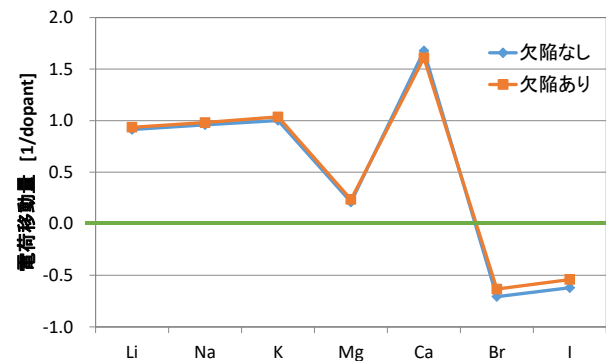


図 3. カーボンナノチューブ内部へ異種元素ドーピングを行ったときのドーパントからの電荷移動量。

表 1. CNT 内部へ異種元素ドーピングを行ったときの吸着エネルギー，電荷移動量，質量増加割合(欠陥なし)。

ドーパント	Li	Na	K	Mg	Ca	Br	I
吸着エネルギー [eV]	-0.15	-0.31	-1.07	1.13	0.38	-0.29	-0.31
電荷移動量 [1/dopant]	0.91	0.96	1.00	0.21	1.68	-0.71	-0.62

表 2. CNT 内部へ異種元素ドーピングを行ったときの吸着エネルギー，電荷移動量，質量増加割合(欠陥あり)。

ドーパント	Li	Na	K	Mg	Ca	Br	I
吸着エネルギー [eV]	-0.87	-0.89	-1.53	1.14	-0.75	-0.34	-0.33
電荷移動量 [1/dopant]	0.94	0.98	1.04	0.23	1.61	-0.63	-0.54

おいては約 1.5 電子程度も電荷移動が起こることが示唆される結果となった。

まとめ、今後の課題

カーボンナノチューブ内部への異種元素のドーピングについて、第一原理計算を用いて吸着エネルギーによる吸着安定性の計算と、電荷移動量の計算を行った。異種元素として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンの中から選択し計算を行ったところ、カーボンナノチューブに欠陥のない系では Mg、Ca 以外の異種元素は安定であり、欠陥のある系においては Mg 以外の異種元素が安定であるということが分かった。また電荷移動量については Mg 以外の元素において 0.5 電子以上の電子が移動していることが分かった。

今後はこれら異種元素の種類を拡張し、遷移金属等も検討するとともに、カーボンナノチューブの径や層数を変えた系についても検討を行い、各種高機能性カーボンナノチューブの開発へ応用していく。

参考文献

- [1] 齋藤理一郎, 篠原久典 (2004). カーボンナノチューブの基礎と応用 培風館.
- [2] Yao Zhao, Jinqun Wei, Robert Vajtai, Pulickel M. Ajayan and Enrique V. Barrera, Scientific Reports 1, Article number: 83 (2011).
- [3] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R.M. Wentzcovitch, J. Phys. Condens. Matter 21, 395502 (2009).