

# 単層カーボンナノチューブの熱物性 THERMAL PROPERTIES OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

○丸山茂夫 (東大工)  
Shigeo MARUYAMA

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan  
Corresponding author's Tel: 03-5841-6421, Fax: 03-5800-6983, E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are expected to be the most exciting material in the nanotechnology. In addition to the outstanding electronic, optical and mechanical properties, thermal properties of SWNTs are quite unique with the high thermal conductivity along the tube axis. The molecular dynamics studies of thermal conductivity of a nanotube and thermal conductance between a nanotube and various materials are reviewed. The experimental approach for physical properties can be possible with the high-purity and aligned SWNT sample. The ACCVD technique using alcohol as the carbon source is reviewed.

Several heat transfer problems related to single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are considered using molecular dynamics (MD) simulations. The Brenner potential with the simplified form is employed as the potential function between carbon and carbon within a nanotube. MD simulations of thermal conductivity along a nanotube, isotope effect in longitudinal thermal conductivity, and thermal boundary resistance in a junction of nanotubes are reviewed. Then, the heat transfer from an SWNT to various surrounding materials is simulated by MD simulations. Heat transfers between nanotubes in a bundle of nanotubes and between a nanotube and Lennard-Jones fluid are considered. The heat transfer rate can be well expressed by employing the thermal conductance. The value of thermal boundary resistance is compared for nanotube-junction, bundle, and water-nanotubes cases.

Recent developments of catalytic CVD generation of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by using alcohol as the carbon source will be discussed. High-purity SWNTs can be generated at relatively low CVD temperatures from metal catalytic particles supported on zeolite or directly dispersed on flat substrates such as meso-porous silica, quartz and silicon. The zeolite support is used for bulk generation and direct growth on substrates is useful for optical or semi-conductor applications. By use of the ethanol, the CVD apparatus can be very simple; the cold-wall CVD with in-situ Raman observation is demonstrated. Recently, the vertically aligned SWNTs mat with about 5  $\mu\text{m}$  is grown on quartz substrates by employing the most efficient activation of catalytic metals.

## 1. はじめに

1993年に飯島ら[1]によって発見されたSWNT (Single-walled carbon nanotube)は、その機械的特性や電気伝導性などの優れた性質が注目されており、多くの研究が進められている。一方、SWNTは熱特性にも優れ、その軸方向に各種金属を凌ぐの高い熱伝導率を持つことが報告されており、熱デバイスとしての応用も期待されている。これまでの研究ではSWNT自身の高い熱伝導率に注目が集まり、構造欠陥による熱抵抗や、他物質との間の熱抵抗など、デバイスとして応用する際に無視することができない部分に関する報告は多くなかった。本報では、分子動力学法シミュレーションに熱伝導率や界面熱抵抗の予測と実験的な熱物性値測定不可欠な高純度かつ配向したSWNTサンプルの合成が可能なアルコール触媒CVD (ACCVD)法の最近の展開について述べる。

## 2. 分子動力学法による熱伝導率と熱抵抗の予測

SWNTを構成する炭素原子間の共有結合を表現するポテンシャルとして、Brennerがダイヤモンド薄膜のCVDシミュレーションに用いたポテンシャル[2]を適用した。また、異なるSWNTに含まれる炭素原子間にはvan der Waals力を表現するLennard-Jonesポテンシャルを用いた。水の存在する系においては、水を表現するモデルとしてSPC/Eモデル[3]、炭素-水間のポテンシャルは、van der Waals力に四重極モーメントの影響を加えたもの[4]を用

いた。

運動方程式の数値積分にはVelocity Verlet法を採用し、時間刻みを0.5 fsとした。温度制御にはLangevin法とVelocity Scaling法を用いており、一本のSWNT内で温度差を持たせる系においてはLangevin法を、異なる物質との熱抵抗を測る系においてはVelocity Scaling法をそれぞ

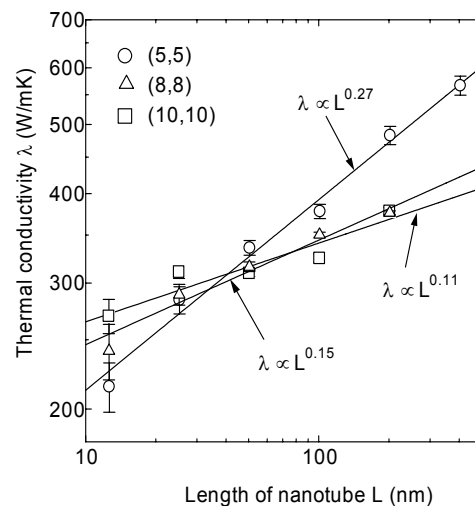


Fig. 1 Dependence of thermal conductivity on length of nanotubes for 300 K [5,6].

れ用いた。

### 2-1. 熱伝導率

ダイヤモンドを超えることが期待される熱伝導率については、分子動力学法に予測が多数試みられたが、炭素原子間ポテンシャル、境界条件の設定法や熱伝導率の見積もり法に依存して極めてばらつきが大きい。著者らは、できるだけ人為的な計算条件の設定を避けるために、 $0.4\mu\text{m}$ におよぶ長い SWNT の分子動力学法シミュレーションを行うことによって、Fig. 1 に示すような熱伝導率のナノチューブ長さ依存性を明らかとした[5,6]。この特異なナノチューブ長さ依存性は、材料の一次元性によるものと予想されている。また、分子動力学シミュレーションを用いて、SWNT に同位体が混入した場合の熱伝導率の低下、一定量の同位体の混合方法による熱伝導率の変化など、極めて興味深い問題がある。

### 2-2. 熱コンダクタンス

構造の異なる SWNT を接続した場合の接続部の熱抵抗や、SWNT が束(バンドル)として存在する状態での SWNT 面間の熱抵抗、および SWNT と Lennard-Jones 気体や水との間の熱抵抗を分子動力学法によって測定できる。SWNT と他物質の間の熱通過率を測定したところ、バンドル形成時の SWNT の面間、SWNT と水の間、SWNT と Lennard-Jones 気体の間のいずれの場合においても熱通過率は  $10[\text{MW}/\text{m}^2\text{K}]$  程度になり、同一の SWNT 内での熱抵抗と比較して 1000 倍以上の差があることが明らかとなった。

SWNT の高い熱伝導率を応用したデバイスを開発するためには、SWNT がランダムな方向に配置した状態では SWNT 間の熱抵抗が大きいため、高い熱伝導率が生かせるかには大きな疑問が残る。また、他物質との熱通過率が SWNT 内に比べ非常に小さいため、高い熱伝導率を生かすためには大きな接触面積で他物質と熱の授受を行う設計にする必要があると考えられる。

## 3. ACCVD 法によるナノチューブの合成

単層カーボンナノチューブ (SWNT) の合成法としては、従来のレーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD 法 (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成が可能となりつつある。炭素源としてメタンやアセチレンなどの炭化水素を用いるのが一般的であったが、Smalley らが開発した HiPco (High Pressure CO) のように一酸化炭素の不均質化反応

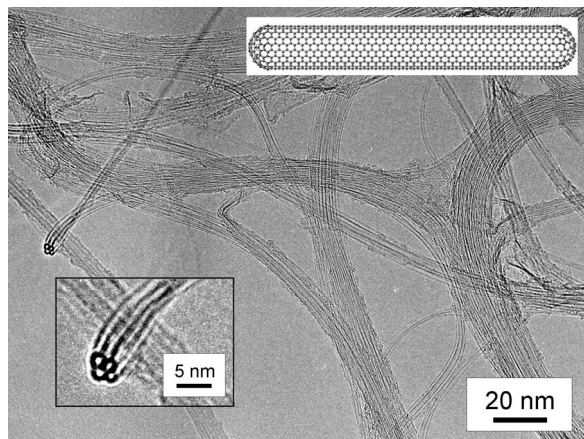


Fig. 2 Transmission electron microscopy (TEM) Image of 'as-grown' SWNTs by Alcohol catalytic chemical vapor deposition (ACCVD).

(Disproportional Reaction)を用いた場合と、アルコールを用いた ACCVD (Alcohol CCVD)によってアモルファスをほとんど含まない SWNT の生成が可能となった。HiPco 法はすでにパイロットプラントレベルの大量合成ができていますが、CO の危険性ととも、直後のサンプルでは重量比で 40%程度の鉄微粒子を含むという問題がある。ここでは、金属微粒子、多層ナノチューブ、アモルファスカーボンなどを含まない高純度合成が可能なる ACCVD 法について述べ、大量合成の可能性と固体基板を用いた垂直配向合成などの最新の方法について述べる。

最後に、ナノチューブが関連した伝熱の話題としてやナノチューブ同士やナノチューブとほかの物質との熱抵抗の分子動力学法シミュレーションによる見積もりについて簡単に述べる。

### 3-1. ゼオライト担持金属触媒を用いた大量合成

名大篠原研で開発した触媒担持法に従い、耐熱性の USY ゼオライトに Fe/Co を担持したものを触媒として用いて炭素源としてアルコールを用いると、高純度の SWNT がより低温でしかも簡単な実験装置で実現できた[7]。例えば Fig. 2 に合成直後の透過型電子顕微鏡像(TEM)を示すように不純物はほとんど含まない。ラマン散乱から  $600^\circ\text{C}$  においても SWNT が合成できていることがわかった。さらに、Fig. 3 の SEM 像からゼオライト粒子の周りに蜘蛛の巣のように発達したバンドルの構造と熱重量分析 (TGA)における純度の分析結果がわかる[8]。HiPco においては、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ に金属微粒子の酸化による質量増加が見られるが ACCVD サンプルではこれは極めて小さい。また、HiPco サンプルは  $400^\circ\text{C}$ までに燃え尽きるが ACCVD サンプル

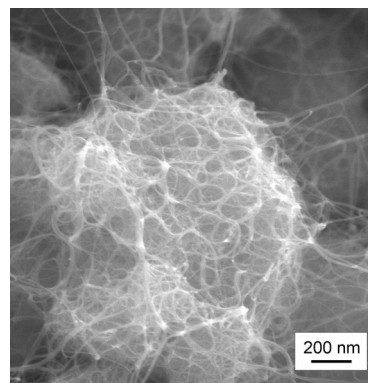


Fig. 3. Scanning electron microscopy (SEM) image of SWNTs around a zeolite particle generated by ACCVD method.

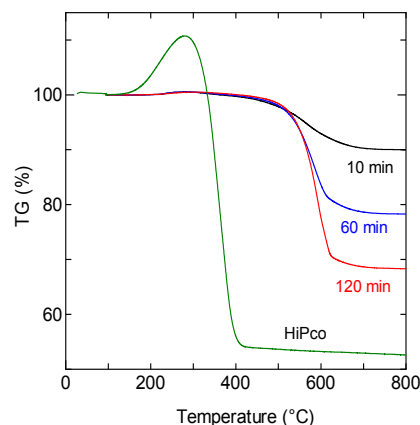


Fig. 4 Thermo-gravimetric analysis (TGA) of ACCVD SWNTs and HiPco SWNTs..

ブルは 500~600°Cで燃える。高い酸化温度は金属微粒子が少ないことと同時に SWNT が高品質であることを表す。なお、SWNT の収量を増やすためには、触媒の昇温中に 3%の水素を含むアルゴンを流して、触媒金属を還元する方法が有効で、ゼオライトに対して 40 wt %、金属量に対しては 800 wt %の SWNT の合成ができる[8]。簡単かつ安全な実験装置で実現が可能であるために、例えば環境制御型の AFM 用チャンパー内で SWNT の合成や合成時のラマン散乱の同時測定なども可能になった[9]。最後に、応用に向けては、フッ酸やアルカリを用いてゼオライトを除去する必要があるが、条件によっては SWNT へのダメージを小さく抑えつつ高収率の除去が可能である[10]。

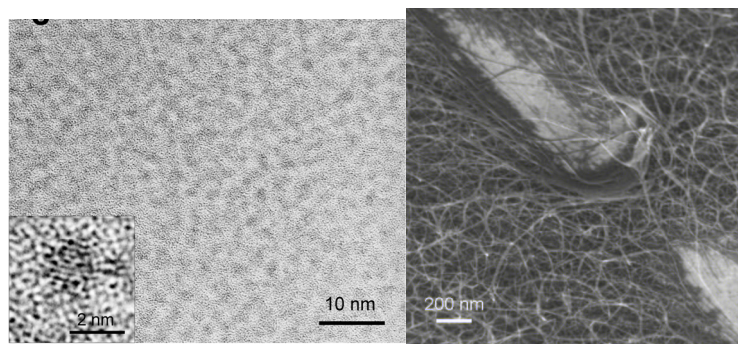
### 3-2. カイラリティ分布と生成機構

最近発表された近赤外蛍光分光法によって、SWNT のカイラリティ分布の測定が可能となった。生成直後のサンプルをカップ・ホーン型の超音波分散で界面活性剤 (SDS 1%) を加えた D<sub>2</sub>O 溶液に分散させ、遠心分離の上澄みの孤立した SWNTs が多いサンプルを近赤外蛍光分光の結果から検討した。ACCVD 法による SWNTs のピークは明らかに HiPco の場合と比べて少なく、(6,5)、(7,5)に対応するピークが卓越しており、カイラリティが選択的に生成できている。また、直径が細いナノチューブほどアームチェアーに偏ること[12]から、ナノチューブのキャップ構造の選択肢が直径の減少とともに急激に少なくなり、アームチェアーとなるキャップ構造がより安定であるためこのような結果となったと考えている。分子動力学法シミュレーションで金属微粒子からナノチューブのキャップ構造を有する炭素が析出して、その後で成長するようなイメージが計算されており、キャップの安定性がナノチューブの生成量と関係すると考えられる[13]。とくに直径が等しくなる(6,5)と(9,1)については、(6,5)が選択的に合成されることが、(6,5)のエネルギー的な安定性とよく対応する。このように考えると、フラーレンを用いた SWNT 合成[14]などのように、SWNT のキャップ構造を変化させることで、一定のカイラリティの SWNT が合成できる可能性が出てくる。

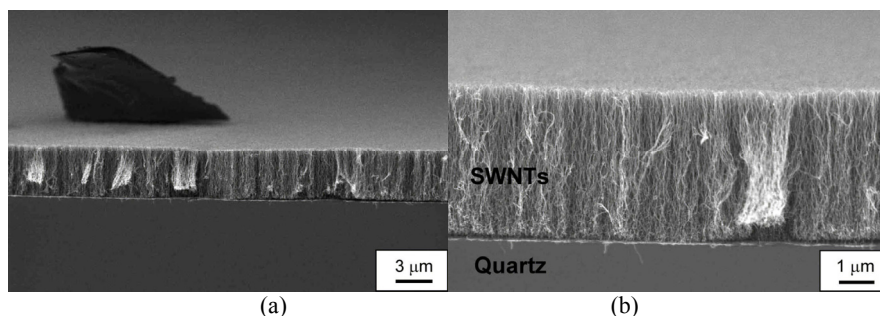
### 3-3. 固体基板上的触媒金属微粒子からの SWNT 直接合成

メゾポーラスシリカ膜[15]、石英基板や自然酸化膜つきシリコン基板の表面に直接、高純度 SWNT の合成が可能となった[16, 17]。典型的に用いる触媒である Co/Mo を酢酸金属としてエタノールに溶かし、基板をこの溶液にディップコートし、酸化処理をすることによって Fig 6 (a)のように、直径 1.5 nm の金属微粒子を均一に分散させることができる[12]。主に Co が SWNT の成長と関わり、それぞれの微粒子から SWNT が成長すると考えられる。石英基板上に合成した SWNT の SEM 像を Fig. 5(b)に示す。このような材料を用いた極短パルスファイバーレーザーの開発なども進んでいる[19]。

さらに、触媒の活性度を上げることに、高密度で SWNT を合成すると、基板から垂直に配向した SWNT の膜が生成されることがわかった[20]。厚さが 1 ミクロンから数ミクロンとなるこの SWNT 垂直配向膜は、合成後そのまま



(a) TEM image of nano-particles (b) Randomly generated SWNTs on quartz.  
Fig. 5 ACCVD generation of SWNTs on a quartz substrate.



(a) (b)  
Fig. 6 SEM image of vertically aligned SWNTs on a quartz substrate.

で、偏光子となっており、様々な応用が考えられる。

## REFERENCES

- [1] S. Iijima et al., Nature, 363 (1993), 603.
- [2] D. W. Brenner, Phys. Rev. B, 42, 9458 (1990).
- [3] H.J.C. Berendsen et al., J. Phys. Chem., 91-24 (1987), 6269
- [4] J.H. Walther et al., J. Phys. Chem. B, 105 (2001), 9980
- [7] S. Maruyama, Physica B, (2002), 323, 193-195.
- [8] S. Maruyama, Micro. Thermophys. Eng., (2003), 7, 41-50.
- [7] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., (2002), 360, 229-234.
- [8] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 374, 53-58.
- [9] S. Chiashi et al., Chem. Phys. Lett., (2004), 386, 89-94.
- [10] H. Igarashi et al, Chem. Phys. Lett., (2004), 392, 529-532.
- [11] S. Maruyama, et al., New Journal of Physics, (2003), 5, 149.1-149.12.
- [12] Y. Miyauchi et al., Chem. Phys. Lett., (2004), 387, 198-203.
- [13] Y. Shibuta & S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., (2003), 382, 381-386.
- [14] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 375, 553-559.
- [15] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 375, 393-398.
- [16] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2003), 377, 49-54.
- [17] Y. Murakami et al., Jpn. J. Appl. Phys., (2004), 43, 1221-1226.
- [18] M. Hu et al., J. Catalysis, (2004), 225, 230-239.
- [19] S. Yamashita et al., Optics Letters, (2004), 29, 1581-1583.
- [20] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., (2004), 385, 298-303.