

# カーボンナノチューブ/ポリマー複合材の熱伝導における界面熱抵抗と 界面フォノン散乱の影響\*

飛田 翔<sup>\*1</sup>, 志賀 拓磨<sup>\*1</sup>, 丸山 茂夫<sup>\*2</sup>, James A. Elliott<sup>\*3</sup>, 塩見 淳一郎<sup>\*4</sup>

## Influence of Thermal Boundary Resistance and Interfacial Phonon Scattering on Heat Conduction of Carbon Nanotube/Polymer Composites

Sho HIDA<sup>\*5</sup>, Takuma SHIGA, Shigeo MARUYAMA  
James A. ELLIOTT, and Junichiro SHIOMI

<sup>\*5</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1, Hongo, Bunkyo, Tokyo, 113-8656, Japan

Polymer nanocomposites are one of the most promising applications of carbon nanotubes (CNTs). In order to improve their thermal properties, it is important to understand their heat conduction characteristics from a microscopic viewpoint. In this study, we have investigated the heat conduction of CNT/polyethylene composites by using molecular dynamics simulations. We particularly focused on the thermal boundary conductance across CNT/polyethylene interfaces and thermal conductivity of CNT in polyethylene matrix, which govern the overall thermal conductivity of CNT/polyethylene composites. We found relatively low thermal boundary conductance across CNT/polyethylene interfaces ( $\sim 10 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) and a moderate but non-negligible thermal conductivity reduction of CNT in polyethylene matrix (22 %). By the mode-dependent phonon transport analysis, the thermal conductivity reduction was identified to be mainly due to scattering of low frequency CNT phonons by polyethylene. The results obtained through an effective medium approximation model give overall thermal conductivity of the CNT/polyethylene composite that is in agreement with experiments.

**Key Words** : Carbon nanotube, Polymer composite, Heat conduction, Polyethylene, Molecular dynamics

### 1. 緒 言

金属やポリマーなどの従来の材料にナノスケールの物質を添加したナノコンポジットは、近年注目を集める新素材である。その背景には、走査型プローブ顕微鏡をはじめとする微小スケールの構造を観察する技術の開発や、計算機の性能向上によりコンピュータシミュレーションで物性の予測が容易になったことで、ナノスケールの構造を持つ材料の理解が深まったことが挙げられる。カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube; CNT) は代表的なナノスケール材料であり、1991年の発見<sup>(1)</sup>以来さまざまな研究が行われ、今までの材料にはない物理的性質を示すことが明らかになってきた。その中で、CNTをポリマーに添加したCNT/ポリマー複合材は、CNTの物理的特性を応用する有力な方法だと考えられている。その特長として、高い強度<sup>(2)</sup>や熱伝導率<sup>(3)(4)</sup>、電気伝導性<sup>(5)</sup>が報告されており、それらを活かした構造材料や熱伝導材料、電子デバイスへの応用が期待されている。本研究では、これらいずれのCNT/ポリマー複合材の応用においても重要となるその熱伝導特性を扱う。

CNTに特異な熱的性質として非常に高い熱伝導率が挙げられ、これまでに実験と分子動力学法などによる計算の両面から研究が行われてきた<sup>(6)~(12)</sup>。それらの結果によると、単体のCNTの熱伝導率はおおよそ  $1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

\* 原稿受付 2011年00月00日

<sup>\*1</sup> 東京大学工学系研究科機械工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

<sup>\*2</sup> 正員, フェロー, 東京大学大学院工学系研究科

<sup>\*3</sup> Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge

<sup>\*4</sup> 正員, 東京大学大学院工学系研究科

Email: shiomi@photon.t.u-tokyo.ac.jp

からそれ以上の値にもなると考えられている．このような CNT のもつ潜在的な熱伝導率を材料として活かすためには CNT の配向性が重要であるが，現在では化学気相成長法による垂直配向 CNT 膜<sup>(13)</sup>の合成が可能となっている．また，このような配向した CNT 膜はその軸方向には高い熱伝導率を示す一方で，それ以外の方向には熱伝導率は低くなり<sup>(14)</sup>，指向性のある熱伝導素材の開発にもつながる．

CNT/ポリマー複合材も CNT と同様の高い熱伝導率や指向性のある熱伝導特性を示すことが期待されている．これまでの実験<sup>(3)(4)</sup>によって，CNT の添加によってポリマーの熱伝導が促進されることが確認されているが，その効果は数倍程度に留まっていることが現在の大きな課題である．この要因の1つとして CNT/ポリマーの界面熱抵抗が挙げられる．CNT とポリマーの比較的弱い分子間相互作用，及び格子振動のミスマッチによって，大きな界面熱抵抗が予測されている<sup>(15)~(17)</sup>．もう1つの要因としては，ポリマーによる CNT 熱伝導率の低減が考えられる．CNT/ポリマー界面において CNT のフォノンが散乱されることにより，CNT 内のフォノン輸送が阻害されること（界面フォノン散乱）が考えられる．そこで本研究では，分子動力学シミュレーションを用いて，CNT/ポリマーの界面熱抵抗及び界面フォノン散乱の効果を解析することで，これらの要因を定量的に検証した．さらに，得られた結果を基に，複合材の熱伝導モデルを用いて CNT/ポリマー複合材全体の熱伝導率を見積もった．

## 2. 計算条件

### 2.1 分子動力学法

実験の困難なナノスケールの熱伝導解析を行うには分子シミュレーションが有用である．本研究では，CNT/ポリマー複合材の複雑な界面構造の扱いが容易で，格子熱伝導に重要となる分散関係や非調和効果を表現できる古典分子動力学法によって解析を行った．分子動力学計算には英国 Daresbury Laboratory で開発された汎用分子動力学計算パッケージである DL.POLY\_2.0<sup>(18)</sup>を用いた．

### 2.2 計算セル

計算セルは周期境界条件を課した  $35 \text{ \AA} \times 58 \text{ \AA} \times 58 \text{ \AA}$  の直方体形であり，(10,10) のカイラリティを持つ長さ 14 ユニットセル分の単層 CNT と，アモルファス状態の直鎖で炭素原子 101 個からなるポリエチレン 34 鎖から構成されている．今回用いるようなアモルファス状態で炭素鎖の長いポリエチレンを分子動力学法によってエネルギー的に安定な状態へ配置するのは，計算時間が長くなるため現実的でない．そこで，ここではポリエチレンの初期座標を格子モンテカルロ法によって生成した．最初にモンテカルロ法でポリエチレンの鎖をセル内に配置し，その格子モデル上に各炭素原子，水素原子をマッピングすることでポリエチレン原子の座標をつくった．そのセル中央にはポリエチレンが存在しないように設定してその隙間に CNT を配置し，分子動力学法で再び緩和することで図 1 に示すような複合材の初期座標を得た．

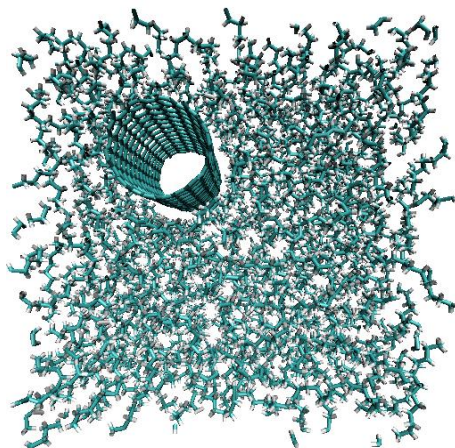


Fig. 1 A snapshot of CNT/polyethylene composite in molecular dynamics simulation.

### 2.3 ポテンシャル

本節では本研究で用いたポテンシャルを説明する．CNT 内の結合には炭素原子の共有結合を表現する経験ポテンシャルの Tersoff ポテンシャル<sup>(19)</sup>を適用した．Tersoff ポテンシャルの関数形は式 (1)-(7) の通りである．ここでは，Tersoff ポテンシャルのパラメータとして Lindsay らによって CNT やグラフェンといったナノカーボン材料の熱伝導特性に対して最適化されたもの<sup>(20)</sup>を用いた．表 1 にパラメータを示す．

$$V_{ij} = f_{ij}^C (f_{ij}^R - b_{ij} f_{ij}^A) \quad (1)$$

$$f_{ij}^R = A e^{-\lambda_1 r_{ij}} \quad (2)$$

$$f_{ij}^A = B e^{-\lambda_2 r_{ij}} \quad (3)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (4)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_{ik}^C g_{ijk} \quad (5)$$

$$g_{ijk} = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos[\theta_{ijk}])^2} \quad (6)$$

$$f_{ij}^C = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R) \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{r_{ij} - R + D}{D} \right) & (R < r_{ij} < R + D) \\ 0 & (R + D < r_{ij}) \end{cases} \quad (7)$$

CNT/ポリエチレン間，ポリエチレン/ポリエチレン間の分子間相互作用には式 (8) のような Lennard-Jones ポテンシャルを適用した．

$$V_{ij} = \frac{\varepsilon}{3} \left\{ 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - 9 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (8)$$

ポリエチレン分子内結合は Sun らによる Polymer Consistent Force Field (PCFF)<sup>(21)</sup>を適用した．PCFF はポリカーボネート一般に適用される第一原理計算に基づいたポテンシャルで，2 体の結合長，3 体の結合角，4 体のねじれ角に依存する成分を持つ．そのうち結合長と結合角に対しては 4 次までの多項式形，ねじれ角に対しては 3 つの三角関数を組み合わせた形になっている．詳しい関数系を式 (9)-(12) に，ポテンシャルパラメータを表 3-5 示す．

$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{torsion} \quad (9)$$

$$U_{bond} = \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2 + \frac{k'_r}{3} (r - r_0)^3 + \frac{k''_r}{4} (r - r_0)^4 \quad (10)$$

$$U_{angle} = \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2 + \frac{k'_\theta}{3} (\theta - \theta_0)^3 + \frac{k''_\theta}{4} (\theta - \theta_0)^4 \quad (11)$$

$$U_{torsion} = \frac{1}{2} A_1 (1 + \cos \phi) + \frac{1}{2} A_2 (1 + \cos 2\phi) + \frac{1}{2} A_3 (1 + \cos 3\phi) \quad (12)$$

Table 1 Tersoff potential parameters<sup>(20)</sup>.

A [eV]	B [eV]	$\lambda_1$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$\lambda_2$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$n$	$c$	$\beta$	$d$	$h$	$R$ [ $\text{\AA}$ ]	$D$ [ $\text{\AA}$ ]
1393.6	430.0	3.4879	2.2119	0.72751	38049	$1.5724 \times 10^{-7}$	4.3484	-0.930	1.95	0.15

Table 2 Lennard-Jones potential parameters.

atom1	atom2	$\varepsilon$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]
C	C	0.054000	4.0100
C	H	0.032863	3.5025
H	H	0.020000	2.9950
C	C(CNT)	0.060597	3.9625
H	C(CNT)	0.036878	3.4550

Table 3 PCFF parameters for  $U_{bond}^{(21)}$ .

atom1	atom2	$r_0$ [Å]	$k_r$ [kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> ]	$k'_r$ [kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-3</sup> ]	$k''_r$ [kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-4</sup> ]
C	C	1.5300	599.34	-1505.3	2719.2
C	H	1.1010	690.00	-2075.7	3378.4

Table 4 PCFF parameters for  $U_{angle}^{(21)}$ .

atom1	atom2	atom3	$\theta_0$	$k_\theta$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$k'_\theta$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$k''_\theta$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
C	C	C	112.67	79.032	-22.334	-38.236
C	C	H	110.77	82.906	-31.811	20.511
H	C	H	107.66	79.282	-38.769	-9.7200

Table 5 PCFF parameters for  $U_{torsion}^{(21)}$ .

atom1	atom2	atom3	atom4	$A_1$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$A_2$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$A_3$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
C	C	C	C	0.0000	0.10280	-0.28600
C	C	C	H	0.0000	0.06320	-0.33620
H	C	C	H	-0.28640	0.12340	-0.21660

### 3. 解析手法と結果

#### 3.1 界面熱伝導

複合材全体の熱伝導に大きく影響すると考えられる CNT/ポリエチレン界面の熱伝導を、界面熱抵抗の逆数である界面熱コンダクタンス  $K$  で評価した。物質界面の存在する系において物質内の温度変化が界面での温度変化に比べて十分小さいことを仮定し、集中熱容量法<sup>(22)</sup>によって界面熱コンダクタンスを計算した。具体的には物質表面の熱伝導の相対的な大きさを表す Biot 数が 0.1 以下であれば、この手法で問題なく界面熱コンダクタンスを計算できるとされる。この条件下で CNT とポリエチレンに温度差があるとき、時間  $t$  に対して、その温度差の緩和は次のように解析的に解くことができる。

$$T_{CNT} - T_{PE} = A \exp \left\{ - \left( \frac{1}{m_{CNT} c_{CNT}} + \frac{1}{m_{PE} c_{PE}} \right) K S t \right\} \quad (13)$$

ここで、 $m_{CNT}$ 、 $m_{PE}$  はセル内の CNT とポリエチレンの全質量で、 $c_{CNT}$ 、 $c_{PE}$  は CNT とポリエチレンの比熱、 $S$  は CNT/ポリエチレン界面の面積を表している。各変数の値を表 6 に示す。式 (13) から、界面熱コンダクタンスを求めるには 2 つの物質間に温度差を与えて、時間経過とともにその温度差が緩和する様子を時間的にサンプリングすればよい。温度緩和時間  $\tau_{temp}$  を用いて、分子動力学法で得た温度差のプロファイルを次のような指数関数にフィッティングし

$$T_{CNT} - T_{PE} = A \exp \left( - \frac{t}{\tau_{temp}} \right) \quad (14)$$

その緩和時間から界面熱コンダクタンスを計算する。

$$K = \frac{1}{\left( \frac{1}{m_{CNT} c_{CNT}} + \frac{1}{m_{PE} c_{PE}} \right) S \tau_{temp}} \quad (15)$$

実際のシミュレーションでは、速度スケールリングによって CNT のみの温度を 100 K 上昇させ、その後エネルギー一定下で系を緩和させたときの温度をサンプリングした。温度パルスを与える時間を変えて複数のアンサンブルを発生させ、その平均温度から界面熱コンダクタンスを計算することで不確かさを減らしている。界面熱コンダクタンス計算時の温度変化を図 2(a) に示す。

この方法によって計算された界面熱コンダクタンスの値は温度 500 K で  $15 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  である。過去に分子動力学法によって計算されたシリコン/ポリエチレン界面熱コンダクタンスの値 ( $> 28 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ <sup>(23)</sup>) と比較してこの値は非常に小さい。これはポリエチレンの対になる物質が CNT からよりやわらかいシリコンであるために、

それぞれの物質の格子振動のミスマッチが減り，界面熱コンダクタンスが増加したと考えられる．この界面熱抵抗が複合材全体の熱伝導に与える影響は 3.3 節で後述する．

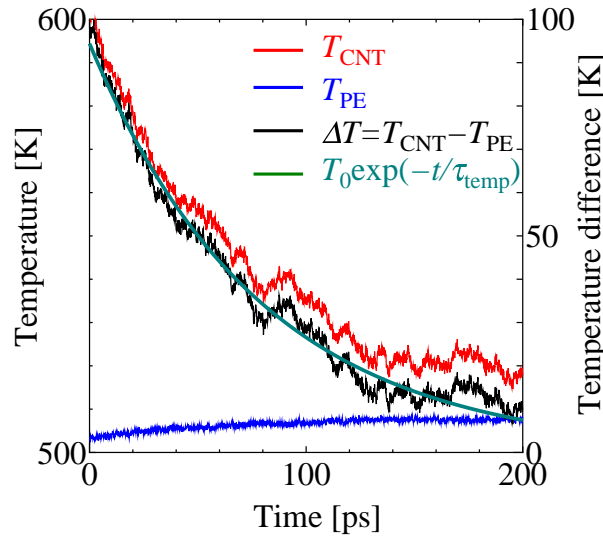


Fig. 2 History of temperature profiles in lumped heat capacity method. Solid smooth line denotes a fitting curve of the temperature difference between CNT and polyethylene (black line).

Table 6 Lumped heat capacity method parameters.

$m_{CNT}$ [kg]	$c_{CNT}$ [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$m_{PE}$ [kg]	$c_{PE}$ [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$S$ [m <sup>2</sup> ]
$1.117 \times 10^{-23}$	$2.076 \times 10^3$	$8.009 \times 10^{-23}$	$1.723 \times 10^4$	$1.957 \times 10^{-17}$

### 3.2 CNTの熱伝導

複合材中のCNTはポリエチレン界面から影響を受けるため，単独で存在する場合と比べてその熱伝導率が変化することが予測されるが，その程度は明らかでない．本節では，ポリエチレン中でのCNTの熱伝導率を計算し，同じ方法で計算された単独のCNTの熱伝導率と比較した．ここではフォノン輸送の観点からCNTの熱伝導率を計算した．フォノン粒子の気体運動論から，古典極限における格子熱伝導率はフォノンの比熱  $k_B/V$  とフォノンの群速度  $v_g$ ，フォノンの平均自由行程  $l$  の積，または，フォノンの比熱と群速度と緩和時間  $\tau_{ph}$  の2乗の積を全てのブランチと波数点での和となる．CNTはその軸方向に一次元の周期性を持つことから，CNTの格子熱伝導率  $\kappa_{CNT}$  は軸方向のみの一次元表記で表される

$$\kappa_{CNT} = \frac{1}{V} \sum_k \sum_{branch} k_B v_g l = \frac{1}{V} \sum_k \sum_{branch} k_B v_g^2 \tau_{ph} \quad (16)$$

ここで未知の変数はフォノンの群速度とフォノンの緩和時間である．ここでは，群速度は格子動力学法によって，緩和時間は分子動力学法から求めた Spectral Energy Density (SED) によって計算した．

格子動力学法は完全に調和的な原子間相互作用から得られる力を基に，周期性を持つ格子の運動方程式を解くことで結晶格子の運動を解析する手法である．格子動力学法により  $\omega - k$  上の格子振動の状態を示すフォノン分散関係が得られる．群速度はその定義から周波数を波数で偏微分した量であり，分散関係上の各ブランチの傾きとして得られる．

格子動力学法によって (10,10) CNT のフォノン分散関係を計算したところ，図 3(a) に示す結果が得られた．なお，分散関係の  $k$  軸はCNTの軸方向に対応する．また，図 3(b) にフォノン群速度を示す．今回CNT内の原子間ポテンシャルに適用した Tersoff ポテンシャルの各パラメータは，Lindsay らによってグラフェンのフォノン分散関係に合うように設定されており<sup>(20)</sup>，格子熱伝導率の計算に重要となるCNTの分散関係をより正確に表現していると考えられる．図 3(c) にCNTのポテンシャルとしてよく用いられる第1世代 Brenner-Tersoff ポテンシャル<sup>(25)</sup>と今回用いた Tersoff ポテンシャルでの分散関係の比較を示す．



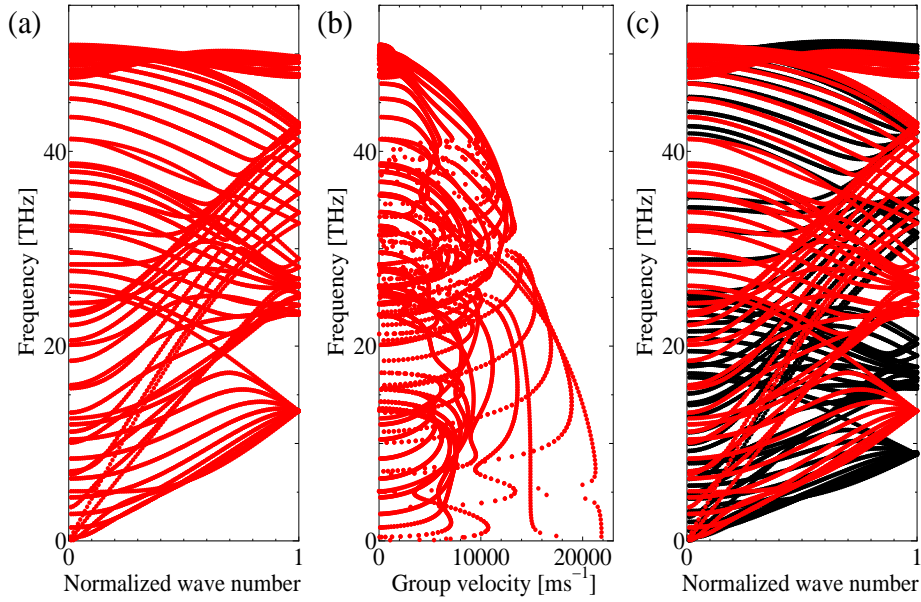


Fig. 3 (a) Phonon dispersion relation of (10,10) single-wall CNT. (b) Phonon group velocity of (10,10) single-wall CNT. (c) Phonon dispersion relation of (10,10) single-wall CNT with 1st generation Brenner potential (black line) and optimized Tersoff potential (red line).

もうひとつの未知変数であるフォノン緩和時間は分子動力学法から求めた．まずは  $\omega-k$  上のエネルギー分布を与える SED を計算した．SED は分子動力学法から得られた各々の原子の速度をフーリエ変換することで得られる<sup>(26)</sup>

$$E(k, \omega) = \frac{m}{2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \sum_{x=0}^{n-1} v(x, t) e^{-\frac{2\pi i}{n} kx} dt \right|^2 \quad (17)$$

これにより得られる古典極限の SED は，分散関係上にエネルギーが等分配されたものとなる．格子動力学法によって求められた分散関係と異なる点は，各ブランチが周波数方向に広がりを持つことである．これは格子動力学法では扱わなかった原子間相互作用の非調和性によるもので，この分散関係上の広がりからフォノンがある基準振動から他の基準振動に移る時間の期待値である緩和時間が計算できる．

具体的には，ある基準振動にあるエネルギーが時間的に減衰するとき，周波数軸上でのエネルギー分布は，式(18)に示すようなその全値幅の逆数がエネルギーの緩和時間となるローレンツ関数になる<sup>(27)</sup>．

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}, \quad \tau_{ph} = \frac{1}{2\gamma} \quad (18)$$

これに基づき，分子動力学法で計算した SED をローレンツ関数でフィッティングすることで緩和時間を求めた．

ここでは周囲のポリエチレンが CNT の熱伝導率に与える影響を評価するために，2つの場合について，温度 500K，圧力 1 気圧の下で CNT の緩和時間を計算した．ひとつは周囲にポリエチレンがない孤立 CNT の場合，もうひとつは周囲がポリエチレンで満たされている場合である．それぞれの場合について緩和時間を計算し，周波数に対して両対数グラフにプロットしたものを図 4(a) に示す．同図中の緑線は Klemens のモデル<sup>(28)</sup>に基づいて緩和時間が周波数の 2 乗に反比例するときの線であり，CNT が単独で存在するときの緩和時間はおおよそ Klemens のモデルにしたがっているように見える．しかし，周囲にポリエチレンがある場合はその限りではなく，緑線に対して，緩和時間は低周波数側で大きく減少する傾向がある．式(16)から分かるように，緩和時間の減少は熱伝導率の低下を意味する．

以上で求めた CNT のフォノン緩和時間と群速度から式(16)で CNT 熱伝導率を計算すると，孤立 CNT で  $453 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，ポリエチレン中の CNT で  $354 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  となり，ポリエチレン界面の影響によって，CNT の熱伝導率が 22 パーセント程度減少することが分かった．フォノンの周波数と熱伝導率への寄与をそれぞれの場合で比較

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

するため、横軸に周波数、縦軸に  $k_B v_g^2 \tau_{ph}$  をとったグラフを図 4(b) に示す。ポリエチレン中の CNT は孤立 CNT に比べて低周波数フォノンの緩和時間が短くなることを受けて、低周波数側のフォノンの熱伝導率への寄与が小さくなっている。

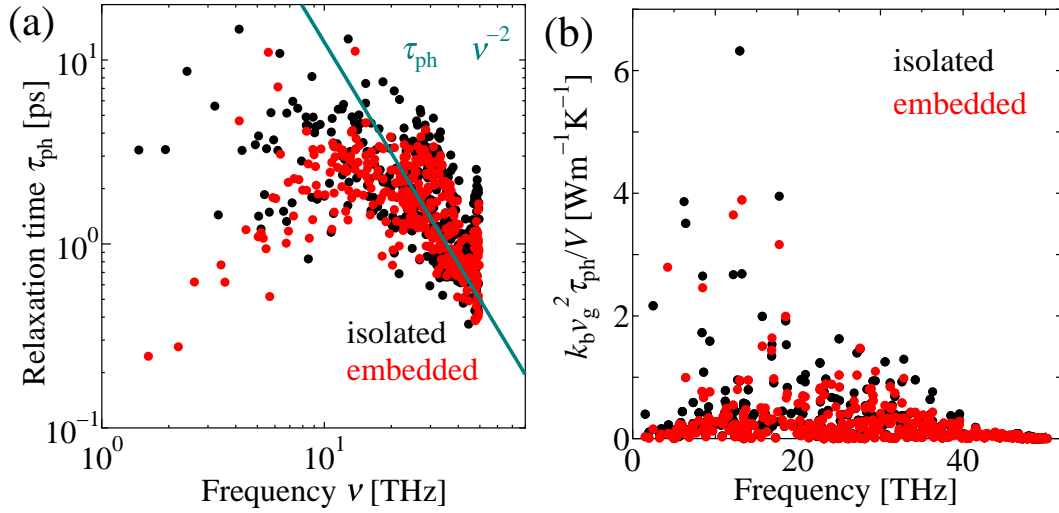


Fig. 4 (a) Frequency dependent phonon relaxation time of isolated and embedded CNT. (b) Frequency dependence of contribution on thermal conductivity per mode. Lattice thermal conductivity of CNT  $\kappa_{CNT}$  is  $453 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$  (isolated) and  $354 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$  (embedded in polyethylene).

### 3.3 複合材全体の熱伝導率

以上の計算を踏まえ、Maxwell-Garnett 型の Effective Medium Approximation (EMA)<sup>(29)</sup> から温度 500 K での複合材全体の熱伝導率を見積もった。EMA では、複合材の CNT 軸方向への実効熱伝導率  $\kappa_e$  は式 (19)-(21) のように表される。

$$\frac{\kappa_e}{\kappa_{PE}} = \frac{3 + f(\beta_x + \beta_z)}{3 - f\beta_x} \quad (19)$$

$$\beta_x = \frac{2(K_{11}^c - \kappa_{PE})}{K_{11}^c + \kappa_{PE}}, \quad \beta_z = \frac{K_{33}^c}{\kappa_{PE}} - 1 \quad (20)$$

$$K_{11}^c = \frac{\kappa_{CNT}}{1 + \frac{2a_K \kappa_{CNT}}{d \kappa_{PE}}}, \quad K_{33}^c = \frac{\kappa_{CNT}}{1 + \frac{2a_K \kappa_{CNT}}{L \kappa_{PE}}}, \quad a_K = \frac{\kappa_{PE}}{K} \quad (21)$$

$K$  は 3.1 節で計算した CNT/ポリエチレンの界面熱コンダクタンス、 $\kappa_{PE}$  は分子動力学法によって求めたポリエチレンの熱伝導率、 $d$ 、 $L$  はそれぞれ CNT の直径と長さを表している。各変数の値を表 7 に示す。CNT の複合材全体に対する体積密度  $f$  を変数として、複合材全体の熱伝導率を計算すると図 5 のようになった。青線はポリエチレン中での CNT の熱伝導の減少を考慮しない場合、緑線は熱伝導の減少を考慮した場合、赤線は CNT/ポリエチレンの界面熱コンダクタンスが仮に 2 倍であった場合の熱伝導率を表している。複合材中の CNT の体積容量が 1 パーセントのとき、元のポリエチレンに対して熱伝導率は 2.93 倍程度になると予測され、過去の実験値と良い一致を示す<sup>(3)(4)</sup>。これによって、CNT の熱伝導率が下がったことによる複合材全体の熱伝導率の低減は、図 5 のような低密度領域ではそれほど大きくないことが明らかになった。また、界面熱伝導と複合材全体の熱伝導の関係性を見ると、CNT/ポリエチレンの界面熱コンダクタンス ( $15 \text{ MWm}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) が比較的低いために、複合材全体の熱伝導率が制限されていることが分かった。

Table 7 EMA parameters.

$\kappa_{PE}$ [ $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	$d$ [ $\text{\AA}$ ]	$L$ [ $\mu\text{m}$ ]
0.174	13.56	20

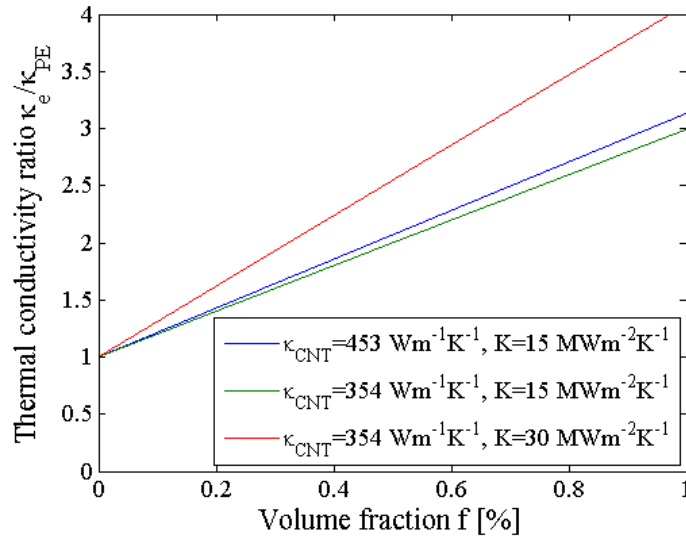


Fig. 5 The thermal conductivity enhancement ratio in CNT/polyethylene composites calculated by effective medium approximation <sup>(29)</sup> as a function of the CNT loading.

#### 4. 結 言

分子動力学法によって CNT/ポリエチレン複合材の熱伝導をミクロな視点から計算した。複合材の熱伝導を阻害する CNT/ポリエチレン界面の熱コンダクタンスは  $15 \text{ MWm}^{-1}\text{K}^{-1}$  で他の分子スケール界面と比較して小さい。また、ポリエチレン中の CNT のフォノン緩和時間を計算することで、ポリエチレン界面によって特に低周波数のフォノン散乱が引き起こされ、CNT の熱伝導率が 22 パーセント程度低下する。それらの値を元に複合材全体の熱伝導率を見積もったところ、温度 500 K、圧力 1 気圧で CNT の体積密度が 1 パーセントのとき 2.93 倍の熱伝導率の増幅が見込めると分かった。

#### 謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (2360178, 22226006), GCOE プログラム「機械システム・イノベーション国際拠点」によって行われた。

#### 文 献

- (1) Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol. 354, (1991), pp. 56-58
- (2) Shaffer, M.S.P. and Windle, A.H., "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites", *Advanced Materials*, Vol. 11, No. 11, (1999), pp. 937-941
- (3) Choi, S.U.S., Zhang, Z.G., Yu, W., Lockwood, F.E. and Grulke, E.A., "Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions", *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 14, (2001), pp. 2252-2254
- (4) Biercuk, M.J., Llaguno, M.C., Radosavljevic, M., Hyun, J.K., Johnson, A.T. and Fischer, J.E., "Carbon nanotube composites for thermal management", *Applied Physics Letters*, Vol. 80, No. 15, (2002), pp. 2767-2769
- (5) Haggenueller, R., Guthy, C., Lukes, J.R., Fischer, J.E. and Winey, K.I., "Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity", *Macromolecules*, Vol. 40, No. 7, (2007), pp. 2417-2421
- (6) Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K. and Dai, H., "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature", *Nano Letters*, Vol. 6, No. 1, (2006), pp. 96-100
- (7) Maruyama, S., "A MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF HEAT CONDUCTION OF A FINITE LENGTH SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE", *Microscale Thermophysical Engineering*, Vol. 7, No. 1, (2003), pp. 41-50



- 1 (8) Fujii, M., Zhang, X., Xie, H., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., Abe, H. and Shimizu, T., "Measuring the Thermal Conductivity  
2 of a Single Carbon Nanotube", *Physical Review Letters*, Vol. 95, No. 6, (2005), pp. 065502
- 3 (9) Yu, C., Shi, L., Yao, Z., Li, D. and Majumdar, A., "Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon  
4 Nanotube", *Nano Letters*, Vol. 5, No. 9, (2005), pp. 1842-1846
- 5 (10) Lukes, J.R. and Zhong, H., "Thermal Conductivity of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes", *Journal of Heat Transfer*, Vol.  
6 129, No. 6, (2007), pp. 705-716
- 7 (11) Shiomi, J. and Maruyama, S., "Molecular Dynamics of Diffusive-Ballistic Heat Conduction in Single-Walled Carbon Nanotubes",  
8 *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 4, (2008), pp. 2005-2009
- 9 (12) Lindsay, L., Broido, D.A. and Mingo, N., "Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: Beyond the relaxation  
10 time approximation and phonon-phonon scattering selection rules", *Physical Review B*, Vol. 80, No. 12, (2009), pp. 125407
- 11 (13) Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T. and Maruyama, S., "Growth of vertically alligned single-  
12 walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", *Chemical Physics Letters*, Vol. 385, No. 3-4,  
13 (2004), pp. 298-303
- 14 (14) Fischer, J.E., Zhou, W., Vavro, J., Llaguno, M.C., Guthy, C., Haggenueller, R., Casavant, M.J., Walters, D.E. and Smally, R.E.,  
15 "Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientataion and anisotropic transport properties", *Journal of*  
16 *Applied Physics*, Vol. 93, No. 4, (2003), pp. 2157-2163
- 17 (15) Huxtable, S.T., Cahill, D.G., Shenogin, S., Xue, L., Ozisik, R., Barone, P., Usrey, M., Strano, M.S., Siddons, G., Shim, M. and  
18 Keblinski, P., "Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions", *Nature Materials*, Vol. 2, (2003), pp. 731-734
- 19 (16) Bryning, M.B., Milkie, D.E., Islam, M.F., Kikkawa, J.M. and Yodh, A.G., "Thermal conductivity and interfacial resistance in  
20 single-wall carbon nanotube epoxy composites", *Applied Physics Letters*, Vol. 87, (2005), pp. 161909
- 21 (17) Shenogin, S., Xue, L., Ozisik, R., Keblinski, P. and Cahill, D.G., "Role of Thermal Boundary Resistance on the Heat Flow in  
22 Carbon-Nanotube Composites", *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 12, (2004), pp. 8136-8144
- 23 (18) Smith, W. and Forester, T.R., "DL\_POLY\_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package", *Journal of*  
24 *Molecular Graphics*, Vol. 14, No. 3, (1996), pp.136-141
- 25 (19) Tersoff, J., "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", *Physical Review B*, Vol. 37, No. 12,  
26 (1988), pp. 6991-7000
- 27 (20) Lindsay, L. and Broido, D.A., "Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon  
28 thermal transport in carbon nanotubes and graphene", *Physical Review B*, Vol. 81, No. 20, (2010), pp. 205441
- 29 (21) Sun, H., Mumby, S.J., Maple, J.R. and Hagler, A.T., "An *ab initio* CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates", *Journal of*  
30 *American Chemical Society*, Vol. 116, No. 7, (1994), pp. 2978-2987
- 31 (22) Carlborg, C.F., Shiomi, J. and Maruyama, S., "Thermal boundary resistance between single-walled carbon nanotubes and  
32 surrounding matrices", *Physical Review B*, Vol. 78, No. 20, (2008), pp. 205406
- 33 (23) Hu, M., Keblinski, P. and Schelling, P.K., "Kapitza conductance of silicon-amorphous polyethylene interfaces by molecular  
34 dynamics simulations", *Physical Review B*, Vol. 79, No. 10, (2009), pp. 104305
- 35 (24) Hopkins, P.E. and Norris, P.M., "Relative Contributions of Inelastic and Elastic Diffuse Phonon Scattering to Thermal Boundary  
36 Conductance Across Solid Interface", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 131, No. 2, (2009), pp. 022402
- 37 (25) Brenner, D.W., "Emperical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films",  
38 *Physical Review B*, Vol. 42, No. 15, (1990), pp. 9458-9471
- 39 (26) Shiomi, J. and Maruyama, S., "Non-Fourier heat conduction in a single-walled carbon nanotube: Classical molecular dynamics  
40 simulations", *Physical Review B*, Vol. 73, No. 20, (2006), pp. 205420
- 41 (27) Thomas, J.A., Turney, J.E., Iutzi, R.M., Amon, C.H. and McGaughey, A.J.H., "Predicting Phonon Dispersion Relations and  
42 Lifetimes from the Spectral Energy Density", *Physical Review B*, Vol. 81, No. 8, (2010), pp.081411
- 43
- 44
- 45
- 46
- 47
- 48
- 49
- 50
- 51
- 52
- 53
- 54
- 55
- 56
- 57
- 58
- 59
- 60
- 61
- 62
- 63
- 64
- 65

- 1 (28) Klemens, P.G., "The Thermal Conductivity of Dielectric Solids at Low Temperatures (Theoretical)", Proceedings of the Royal  
2 Society A, Vol. 208, No. 1092, (1951), pp. 108-133  
3 (29) Nan, C.W., Liu, G., Lin, Y. and Li, M., "Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites", Applied Physics  
4 Letters, Vol. 85, No. 16, (2004), pp. 3549-3551  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65