

カーボンナノチューブの熱伝導と熱抵抗に関する分子動力学

Molecular dynamics simulation of thermal conductance and resistance of SWNTs

伝正 *丸山 茂夫 (東大院) 谷口 祐規 (東大院学)
五十嵐 康弘 (東大院学)

Shigeo Maruyama, Yuki Taniguchi, Yasuhiro Igarashi
Dept. Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

Several thermal conduction and resistance problems related to SWNTs are simulated by molecular dynamics method. The thermal conductivity of carbon nanotubes with isotope effect is explained by the phonon scattering model. The thermal boundary resistances between two different nanotubes, between nanotube bundles, between nanotube and water, and between nanotube and Lennard-Jones fluids are estimated for the practical heat transfer modeling.

Key Words : Carbon nanotube, Molecular Dynamics, Heat transfer, Thermal boundary resistance

1. 緒言

1993年に飯島によって発見されたSWNT(Single-walled carbon nanotube)⁽¹⁾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ほど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。

そこで、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、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測定した。

2. 計算手法

2.1 分子動力学シミュレーション

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^(5, 6)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法をそれぞれ用いた。

2.2 単一SWNT内での熱抵抗・熱伝導

一本のSWNT内に同位体が混入する場合の熱伝導率の低下や、直径の異なるSWNTが接続されることによる熱抵抗の発生に関して、検討した。同位体混入に関する計算は¹²Cからなる長 $l=50$ nm, 100 nmの(5, 5)SWNT内に¹³Cを1%~50%の間で任意の割合で混入させ、両端に20 Kの温度差をつけ、3 nsの計算を行った。計算時間内の各分子の平均温度

からSWNT軸方向の温度勾配が、またSWNT両端におけるエネルギーの授受から熱流束が求まる。これらをフーリエの式に代入して熱伝導率を求めた。

ここでSWNTの断面積 A には、SWNTがバンドルとして密に存在する場合における1本のSWNTの占める六角形面積を用いた。

異なる直径のSWNTを接続した場合に関しては、長さ20~25 nmの(5, 5)SWNTと (m, m) SWNT($m=6\sim 10$)を五員環・七員環を用いて接続した系を用いた。その他 (n, n) SWNTと $(n+1, n+1)$ SWNT($n=5\sim 8$)を接続したものについても計算を行った。温度差は同位体の計算と同様に20 Kである。熱抵抗は接続部に現れる温度ジャンプ ΔT と熱流束 q を

$$R = \frac{\Delta T}{q} = \frac{A\Delta T}{Q} \quad (1)$$

なる式に代入して算出した。断面積 A の定義は同位体混入の場合と同一である。

2.3 SWNT-他分子間の熱抵抗

SWNTが束となって存在しているときの各SWNT間の伝熱を調べるため、7本の(5, 5)SWNTを六角格子状に配置した。全体を300 Kで100 ps緩和した後、中央のSWNTのみを1000 Kに加熱した。その後、温度制御を止めて中央のSWNTの温度と周囲のSWNTsの温度を測定した。

また、SWNT-水の熱抵抗を測定するため、長さ20 nmの(10, 10)SWNTの中に192個の水分子を配置しバンドルの計算同様に、全体を緩和した後SWNTのみを1000 Kに加熱し温度変化を観察した。

Lennard-Jones気体とSWNTの計算では、5 nmの(5, 5)SWNTの周囲にLennard-Jonesポテンシャル

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2)$$

で表現される原子を、密度 ρ 、パラメタ ϵ [J]を変えて配置し、密度・パラメタと熱抵抗の関係を見積もった。また、炭素とLennard-Jones気体との力はLennard-Jonesポテンシャルのパラメタの結合則⁽⁷⁾を用いてパラメタを定めて適用した。

3. 計算結果

3.1 同位体混入による熱伝導率の低下

¹²CからなるSWNT内に¹³Cを混入した場合の¹³Cの存在比と、算出された熱伝導率の関係をFig. 1に示す。グラフ内の曲線は、¹³Cによるフォノン散乱を仮定した半経験式

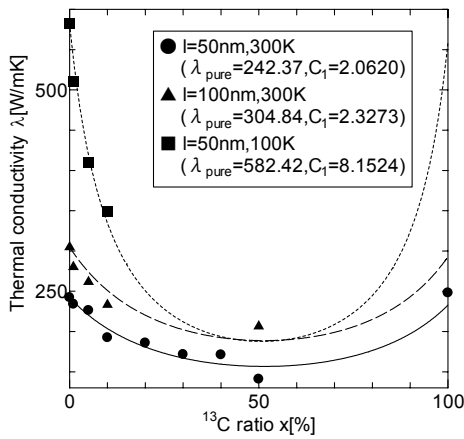


Fig. 1 Decrease in thermal conductivity by isotope effect

$$\lambda = \sqrt{\frac{12}{13x + 12(1-x)}} \cdot \frac{\lambda_{\text{pure}}}{C_1 \cdot x(1-x) + 1} \quad (3)$$

の式でフィッティングを行ったものである。C₁は同位体混入が熱伝導率の低下に及ぼす影響の大きさを表している。

3.2 直径の異なる SWNT を接続した系の熱抵抗

計算の結果を Fig. 2 に示す。算出された熱抵抗値の値は 10⁻¹¹[m²K/W]程度のオーダーを示した。熱抵抗の逆数を熱通過率と定義すると、10⁵[MW/m²K]となる。また(5,5)-(m,m)系と(n,n)-(n+1,n+1)系の比較より、系自身の絶対的なサイズよりも2本のSWNTの直径の差の方が、熱抵抗値の決定に関してより支配的であることがわかる。すなわち、SWNT接続部のサイズが熱抵抗値に大きな影響を及ぼすと考えられる。

3.3 SWNT と他物質の間の熱抵抗

SWNT束を対象とした計算では前章第3節で示した温度制御を行うことで、中央のSWNTと周囲のSWNTsの温度が一樣になっていく速さから熱抵抗を測定することができる。温度差の時間変化を Fig. 3 に示す。温度差の時間変化は

$$T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}} = T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

$$T_0 = 875 [K], \quad \tau = 29.7 [ps]$$

なる式で表される。この結果を集中熱容量法を適用することで熱抵抗を算出することができる。

$$T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}} = T_0 \exp\left(\frac{-St}{Rmc}\right) \quad (5)$$

上式に質量 *m*、比熱 *c*、接触面積 *S* を代入して熱抵抗値を算出した。接触面積には、SWNTバンドルの条件では六角柱の表面積を用いた。またSWNT-水の条件では内部の水を円柱とみなし、その側面積より接触面積を定義した。代入した値を TABLE 1 に示す。

以上の方法により熱抵抗を計算し 6.46×10⁻⁸[m²K/W] という値を得た。構造の異なるSWNTの場合同様に熱通過率に換算すると 15.5[MW/m²K]となる。また、SWNT-水の計算では、熱抵抗は 1.22×10⁻⁷[m²K/W]となり、熱通過率は 8.19[MW/m²K]となった。単一のSWNTの中で構造の異なるSWNTが接続される場合に比べ、非常に熱通過率が低いことが分かる。

TABLE 1 Parameters for calculation

	<i>S</i> [m ²]	<i>m</i> [kg]	<i>c</i> [J/kgK]
SWNT and SWNT	1.80×10 ⁻¹⁷	7.97×10 ⁻²⁴	1039
SWNT and Water	2.88×10 ⁻¹⁷	5.74×10 ⁻²⁴	692

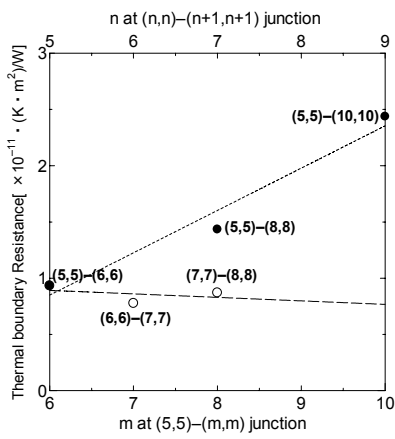


Fig. 2 Thermal boundary resistance at various junction of SWNTs

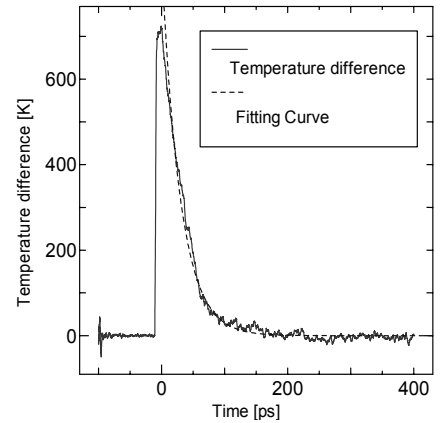


Fig. 3 Change of the temperature difference.

3.4 SWNT と L-J 気体の間の熱抵抗

SWNTの周りに配置した Lennard-Jones 気体の密度 ρ 、パラメータ ϵ と熱抵抗の関係を調べたところ、熱抵抗と ρ 、 ϵ は反比例することが分かった。つまり、 ρ と ϵ から熱通過率 *h* を算出することが可能である。その関係式は

$$h = k\epsilon\rho \quad (6)$$

のように表され、比例定数 *k* は 0.517[m/Ks]となる。これにより、アルゴンやネオンなど Lennard-Jones ポテンシャルによって表される各種気体と SWNT の間の熱通過率を求めることができる。

4. まとめ

分子動力学法を用いた計算により、同位体が混入したSWNTにおける熱伝導率の低下を定量的に見積もることができた。また熱伝導率の低下をフィッティングした(3)式より、SWNTの熱伝導率低下が¹³Cの存在によるフォノン散乱で説明できることが分かった。

また、直径の異なるSWNTが接続された場合の熱通過率 *h* [MW/m²K]を測定し、10⁵[MW/m²K]程度の結果を得た。またその値は2本のSWNTの接続部のサイズによって決定されることが明らかとなった。このサイズは主に2本のSWNTの直径の差などによって決定される。

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[MW/m²K]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。

参考文献

- (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
- (5) Tully J. C., J. Chem. Phys., **73**-4 (1980), 1975-1985.
- (6) Blämer, J. *et al.*, A. E., Proc 20th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, 1997, 392-397.
- (7) J. P. Hansen *et al.*, 2nd ed. (Academic, London, 1986).