

カーボンナノチューブと周囲流体の界面熱コンダクタンス

Thermal boundary conductance between carbon nanotubes and surrounding fluid

○ 車振赫 (東大) 正 塩見淳一郎 (東大) 正 丸山茂夫 (東大)

Jin Hyeok Cha, Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
 Junichiro Shiomi, Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
 Shigeo Maruyama, Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

We have investigated the thermal boundary conductance (TBC) between single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and surroundings materials using molecular dynamics (MD) simulation. With an aim to identify the general scaling law that explains the TBC for various surrounding materials, TBC was calculated for three different surrounding fluids; hydrogen, nitrogen, and argon in supercritical phase. By applying the lumped-heat-capacity method to the nonstationary MD simulation data, density dependence of TBC was quantified in a wide density range. The results show that the TBC between an SWNT and surrounding fluid is strongly influenced by the intermaterial potential parameters.

Key Words: single-walled carbon nanotube, molecular dynamics simulation, thermal boundary conductance

1. 序論

単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, 以下 SWNT) は、炭素原子が筒状に配列した直径約 0.7~3 nm の炭素材料であり⁽¹⁾, その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性, 極めて強靱な機械的特性, 優れた熱伝導特性などを有する. 近年, SWNT に関する研究の発展により, 様々な基礎的性質が明らかにされるのに伴い, 多方面での実用化への期待が高まっている. 熱工学分野においては, SWNT の優れた伝熱特性^(2,3)を利用した熱デバイスの開発に向けた研究が注目されている. SWNT は擬一次元構造を有することで, その熱伝導率がダイヤモンドに匹敵することが報告されており⁽⁴⁾, 高性能放熱デバイス応用が期待される⁽⁵⁾. 特に, SWNT を樹脂^(6,7)や流体⁽⁸⁾などに添加した複合材は, バルク材料としての応用の早期実現が可能な系として, 研究が盛んに行われている.

SWNT 複合材料の熱伝導特性は, 凡そ SWNT と母材との間の界面熱コンダクタンスによって決定されるため, デバイス応用に向けては, 界面での分子構造, 相状態, 分子間相互作用の等の界面熱コンダクタンスへの影響を理解することが重要になる. これまで, 分子動力学法を用いて, SWNT と様々な周囲材料 (オクタン⁽⁹⁾, 空気⁽¹⁰⁾, アルゴン⁽¹¹⁾等) との界面に関して分子論に基づいた解析が報告されているが, 界面熱コンダクタンスの予測に利用できるような汎用性のある理論体系の構築には至っていないのが現状である.

そこで, 本研究では Lennard-Jones ポテンシャルによって表現された周囲材料の種類を変えて界面熱コンダクタンスを計算し, 比較検討を行うことによって, 結合エネルギーや分子間距離等の界面熱コンダクタンスへの影響を明らかにし, 一般的なスケールリング則を導出することを目的とする. 本稿ではその第一段階として, 超臨界状態にある水素, 窒素, アルゴンに囲まれた SWNT に関して非定常分子動力学解析を用いて界面熱コンダクタンスを定量化し, それぞれの密度依存性を比較した結果を報告する.

2. 計算方法

Table 1 Lennard-Jones potential parameters

	C-C	H ₂ -H ₂	C-H ₂	N ₂ -N ₂	C-N ₂	Ar-Ar	C-Ar
ϵ [10 ⁻²² J]	3.3845	5.088	4.423	13.673	6.803	16.45	7.482
σ [Å]	3.37	2.928	3.149	3.594	3.482	3.4	3.385

Fig. 1 に示すように一辺が長さ 25 nm の周期境界立方体セル内に SWNT を, 周囲には水素, 窒素, またはアルゴンの流体を配置し, 密度を変えながらシミュレーションを行った. 密度を変える際, 不確定性をできるだけ一定に保つため, 分子数は凡そ一定に保ち, 体積を変化させた. 炭素と炭素の間のポテンシャルには Brenner ポテンシャル⁽¹²⁾を用い, 炭素と周囲流体の間には Lennard-Jones ポテンシャルを適用した. Lennard-Jones ポテンシャルにおけるパラメータは, Table 1 に示すように Lorentz-Berthelot 方法を用いて算出した.

各シミュレーションにおいて, まず 10 ps 間 SWNT と周囲流体を同じ温度に制御し, その後 990 ps 間マイクロカノニカルアンサンブル下で系を平衡化した. 1000 ps 後, SWNT の温度を瞬間的(10 ps 間)に加熱し, その後の SWNT と周囲流体の温度変化を調べた. SWNT または周囲流体の内部熱コンダクタンスに対する界面熱コンダクタンスの比(ビオ数)が十分

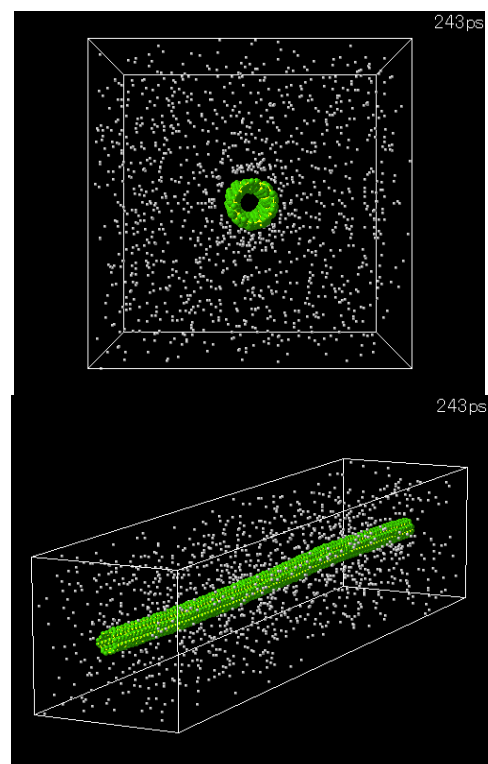


Fig. 1 Snapshot of a typical molecular dynamics simulation.

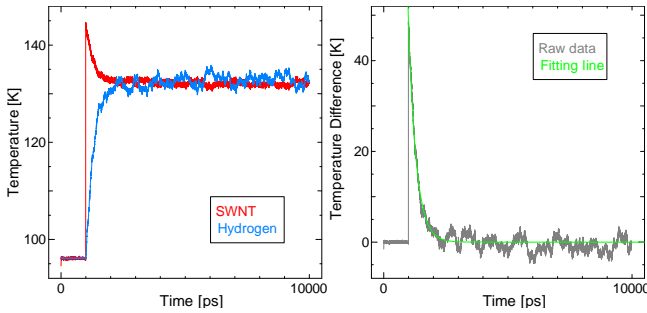


Fig. 2 Temperature profile and Temperature difference between SWNT and hydrogen where ρ^* is 0.008.

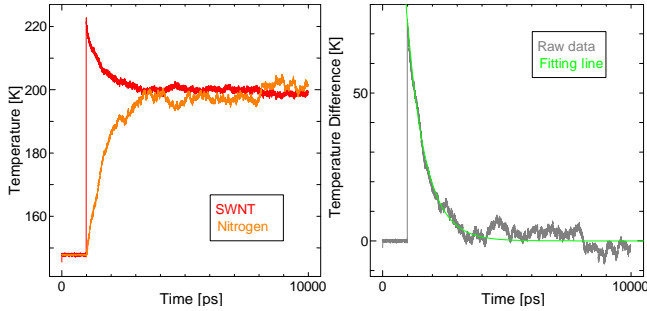


Fig. 3 Temperature profile and Temperature difference between SWNT and nitrogen where ρ^* is 0.008.

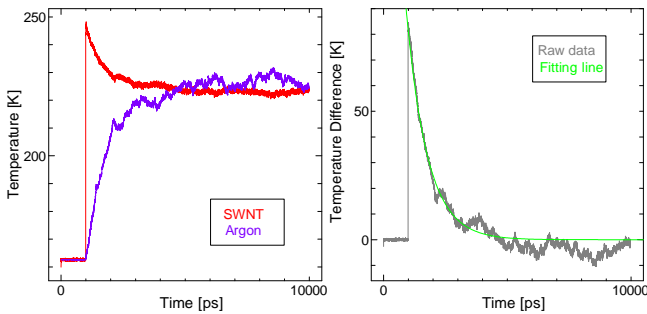


Fig. 4 Temperature profile and Temperature difference between SWNT and argon where ρ^* is 0.008.

に小さいことより、集中熱容量法を適用して加熱後の温度変化から SWNT と周囲流体の間の界面熱コンダクタンスを計算することができる⁽¹¹⁾。Fig. 2-4 に示すように SWNT と周囲温度の差を $\Delta T = \Delta T_0 \exp(-t/\tau)$ でフィッティングし、この τ から (1) 式を用いて熱コンダクタンス K を求めた。

$$K = \left\{ \frac{1}{(\rho_{hot} c_{hot} V_{hot})} + \frac{1}{(\rho_{cold} c_{cold} V_{cold})} \right\} \tau S^{-1} \quad (1)$$

ここで、 ρ は密度、 c は比熱、 V は体積、 S は界面の面積である。また、*hot* 高温側 (SWNT) *cold* は低温側 (周囲流体) を示す。本研究では、加熱温度 ΔT_0 を変えて複数のシミュレーションを行い K が変化しないことを確認してからデータを採用した。

3. 結果と考察

界面熱コンダクタンスの計算を幅広い密度領域 (0.001 ~ 0.3) に関して行った。本研究では、周囲材料の相変化の影響がないように、無次元温度を周囲材料に依らず超臨界温度で一定とした。ここでは、無次元密度 $\rho^* (= \rho \sigma^3 / m)$ 及び無次元温度 $T^* (= k_B T / \epsilon)$ をバルク流体のパラメータを用いて定義する。Fig. 2-4 に例として $\rho^* = 0.008$ の場合の温度及び温度差 ΔT の時系列を示す。なお、ここで示すデータは、それぞれの無次元密度 ρ^* に対して、初期条件の異なる 3 回のシミュレーションをのアンサンブル平均から求めたものである。図からわかるように、いずれの周囲流体においても、指数関数でフィッティングができることから、熱エネルギーの緩和が、主に界面によって支配されていることが確認できる。求めた

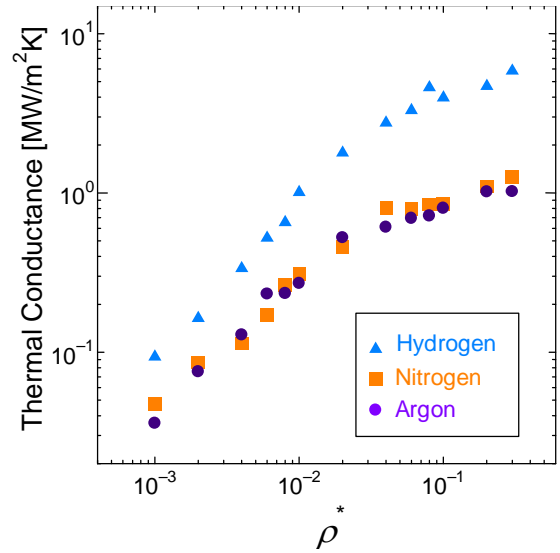


Fig. 5 Thermal boundary conductance between SWNT and surrounding fluid like Hydrogen, Nitrogen, and Argon.

緩和は、周囲材料が水素の場合 ($\tau = 312$ ps)、窒素 ($\tau = 747$ ps) やアルゴン ($\tau = 848$ ps) の場合を比較して大きいことが見て取れる。

各周囲流体における、界面熱コンダクタンスの密度依存性を Fig. 5 に示す。一般的な傾向として K が密度に対して単純に増加し 0.03~6.0 MW/m²K の値を取る。一方プロファイルに注目すると、 $\rho^* = 0.02$ 辺りで勾配 (乗数) が不連続に変化することがわかる。以前の著者らの研究により、同じ物質で密度を変えた場合 K は SWNT 近傍の吸着層の局所密度と高い相間があることがわかっており、界面状態の変化が生じている可能性が示唆される。従って今後、動径分布関数等を用いた詳細な検証が必要である。また、Fig. 5 に見られるように、各周囲流体における K の密度依存性プロファイルの形状が似ていることから、一般的なスケールリング則が存在する可能性が示唆される。

4. 結論

非正常分子動力学法を用いて、SWNT と Lennard-Jones で表現された周囲流体との間の界面熱コンダクタンスを計算した。周囲流体が水素、窒素、またはアルゴンの場合に関してシミュレーションを行うことによって、ポテンシャルパラメータの界面熱コンダクタンスに与える影響を定量的に評価した。また、幅広い密度範囲での計算界面熱コンダクタンスの密度依存性を明らかにした。

引用文献

- (1) Iijima, S., et al., Nature (London) 363 (1993), 603.
- (2) Saito, R., et al., Physical Properties of Carbon Nanotubes (imperial College Press, London, 1998).
- (3) Jorio, A., et al., Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications (Springer-Verlag, Berlin, 2008).
- (4) Berber, S., Phys. Rev. Lett., 84 (2000), 4613.
- (5) Huxtable, S. T., et al., Nature Mater., 2 (2003), 731.
- (6) Bryning, M. B., et al., Appl. Phys. Lett., 87 (2005), 161909.
- (7) Biercuk, M. J., et al., Appl. Phys. Lett., 80 (2002), 2767.
- (8) Choi, S. U. S., et al., Appl. Phys. Lett., 79 (2001), 2252.
- (9) Shenogin, S., et al., Appl. Phys., 95 (8136), 8136.
- (10) Hu, M., et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 231905.
- (11) Carlborg, F., et al., Phys. Rev. B, 78 (2008), 205406.
- (12) Brenner, D. W., Phys. Rev. B, 42 (1990), 9458.