

B08 カーボンナノチューブ撚糸の熱伝導率測定

黒野陽斗 (静大・院), 中野貴之 (静大・院), 鈴木颯 (静大), 望月拓海 (静大・院), 濱崎拡 (静大・院), 池田浩也 (静大・院), 井上翼 (静大)

Haruto Kurono (Shizuoka University), Takayuki Nakano (Shizuoka University), Hayate Suzuki (Shizuoka University), Takumi Mochizuki (Shizuoka University), Hiromu Hamasaki (Shizuoka University), Hiroya Ikeda (Shizuoka University), Yoku Inoue (Shizuoka University),

1.緒言

カーボンナノチューブ(CNT)は単層・多層円筒状の構造を持つナノ炭素材料であり、長軸方向に優れた特性を有している。その特性をマクロスケールで応用するために乾式紡績現象を用いた一方向CNTシートやCNT撚糸などの研究が実施されている[1]。これまで我々は、一方向CNTシートの熱伝導特性やCNT撚糸の力学特性、電気伝導特性を明らかにしてきた[2,3]。一方でCNT撚糸の熱伝導特性の評価は難しく報告例がほとんどない。そこで本研究では、CNT撚糸のマクロな熱伝導率測定手法を確立し、CNT撚糸の熱伝導率を測定した。

2.実験方法

乾式紡績可能なCNTフォレストは、Feを触媒、 Al_2O_3 を触媒担持層としてスパッタリングしたSi基板上に化学気相成長(CVD)法を用いて合成した。高速昇温で合成を行うことにより高密度・高配向化したCNTフォレストを合成した。その結果、CNT同士が強くバンドル化し紡績性を発現するCNTフォレストが得られた。CNTフォレストの走査型電子顕微鏡(SEM)像をFig.1に示す。CNTは、10minの成長時間で長さが600~1000 μm であった。

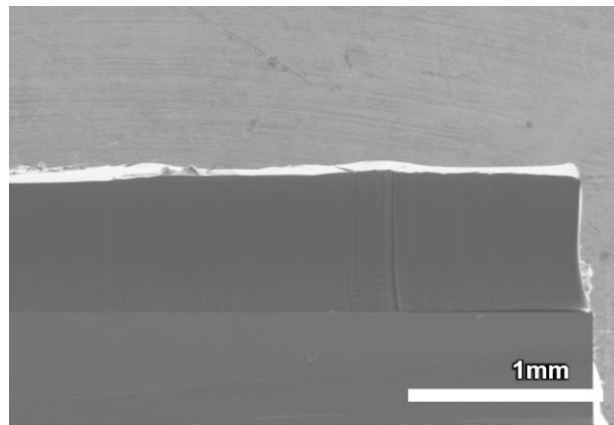


Fig.1 垂直配向CNTフォレスト

CNTフォレスト側面からCNTウェブを引き出し、回転させながら引き出すことによりCNT撚糸を作製した。CNT撚糸のSEM像をFig.2に示す。作製した撚糸の直径は20~30 μm 、撚り角は $\sim 25^\circ$ であった。

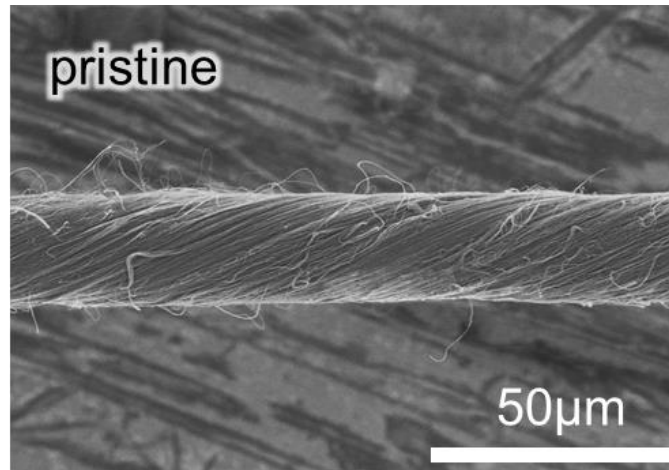


Fig.2 CNT撚糸のSEM像

熱拡散係数測定装置をFig.3(a)に示す。まず、電子ビームを熱源としてCNT撚糸に照射して加熱し、温度減衰の過渡応答を測定した。そして、熱拡散係数 α を一次元熱輸送方程式でフィッティングして求めた。一次元の熱輸送方程式は、時間 t 、位置 x とすると、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

という微分方程式で表される。測定結果をフィッティングして α を導出した例をFig.3(b)に示す。このフィッティングでは、 α は $2.45 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もられた。

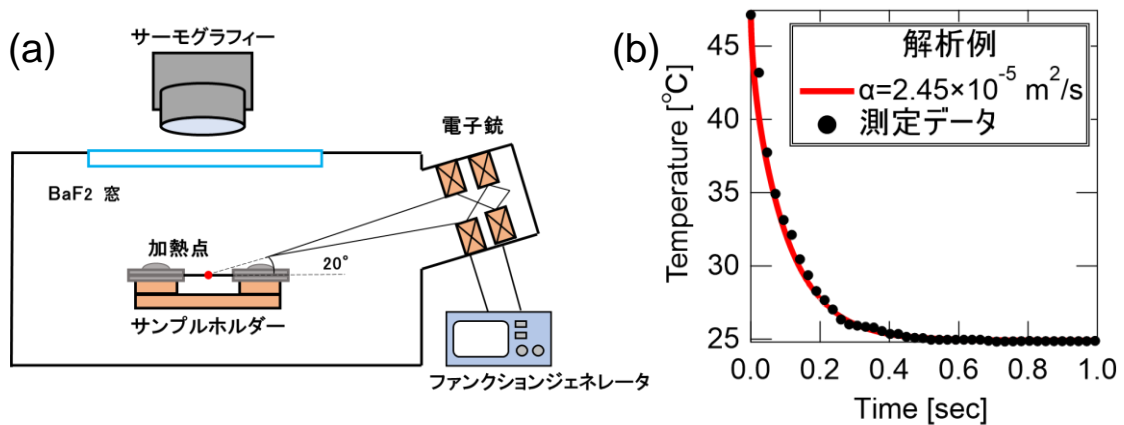


Fig.3 (a)熱拡散係数測定装置の概念図と過渡熱応答と(b)一次元熱輸送方程式によるフィッティング

熱伝導率 κ を $\kappa = \alpha \rho C$ より導出するため、CNTの比熱 C と重量密度 ρ を測定した。 C は示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した。また、長さ L とSEM観察より測定した撚糸半径 r より体積を計算し、マイクロ電子天秤を用いて重量を測定して重量密度を導出した。

熱伝導特性における結晶性の影響を調べるため、通電加熱によりCNT撚糸を高結晶化した。CNT撚糸からの黒体放射スペクトルを測定し、プランク熱放射式によりフィッティングして温度測定を行った。CNT撚糸の結晶性はRaman分光器にて測定した。 sp^2 面内振動モードのGピーク

(1575cm^{-1}) と欠陥起因の Dピーク (1350cm^{-1}) の強度比 (G/D比) にて評価した。

CNT 撚糸の電気伝導特性も測定した。直流四端子法により電気伝導率を測定し、アニールによる結晶性の影響を調べた。

3.結果と考察

Fig.4 に CNT 撚糸の G/D 比のアニール温度依存性を示す。2200K 以上で G/D 比が急激に上昇しており、結晶化が進展していることがわかる。

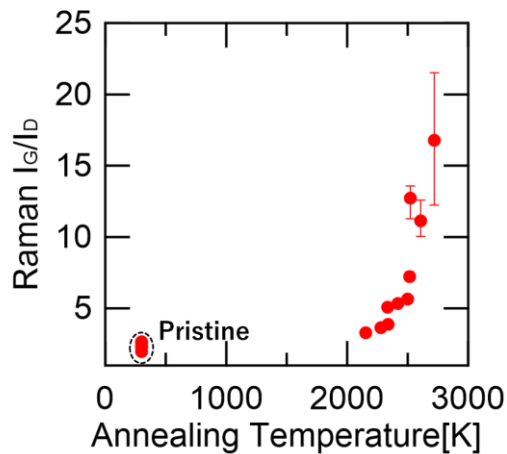


Fig.4 CNT 撚糸の結晶性のアニール温度依存性

Fig.5 に 3 試料について測定した CNT 撚糸の熱伝導率の G/D 比依存性を示す。アニール前の熱伝導率は $30\sim 60\text{W/mK}$ であった。撚糸の結晶性が上がるにつれ熱伝導率が顕著に上昇し、G/D 比が 5 以上の領域で 98W/mK まで上昇した。フォノン輸送は結晶性に非常に敏感であることを示唆している。CNT 材料の熱伝導率を高めるには、欠陥によるフォノン散乱を低減するために、2500K 程度の高温結晶化が重要であることがわかった。

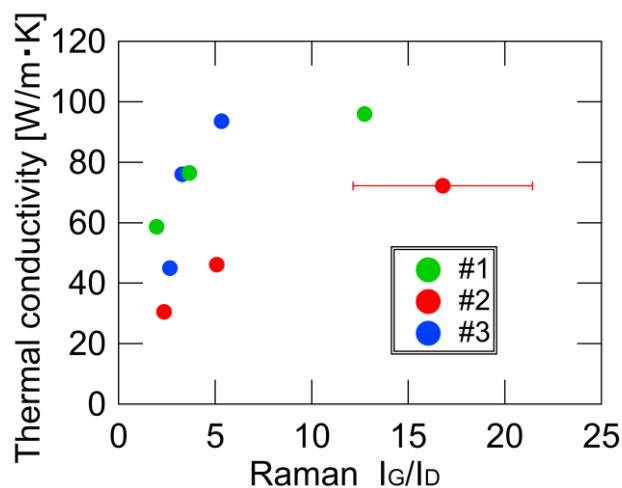


Fig.5 CNT 撚糸の熱伝導率の結晶度依存性

CNT 撚糸の電気伝導率の G/D 比依存性を Fig.6 示す。アニール前の導電率は 590S/cm であり、先行研究で得られた 680S/cm[3]と同程度であった。G/D 比 10 以下の範囲では導電率増加は小さく、10 以上で顕著な増加が見られた。熱伝導率は G/D 比が増加すると顕著に増加したのに対し、電気伝導率増加においては高結晶化の影響が小さい。

これまでの研究により、CNT 撚糸の熱処理により、微小な構造欠陥が主に修復され、不連続な構造欠陥や CNT が大きく屈曲したキンク欠陥はほとんど修復されないことがわかっている。また、CNT 同士のバンドル化が進み、CNT が近接するとともに密着性が上がる。これらのことから、微小な点欠陥が多く存在するためフォノン密度や平均自由行程が低減し、熱伝導率が低減したと考えられる。また、グラフェン面間が近接になることにより、原子的結合のない面外方向へのフォノン伝導が電子伝導に比べて効果的に向上したと考えられる。

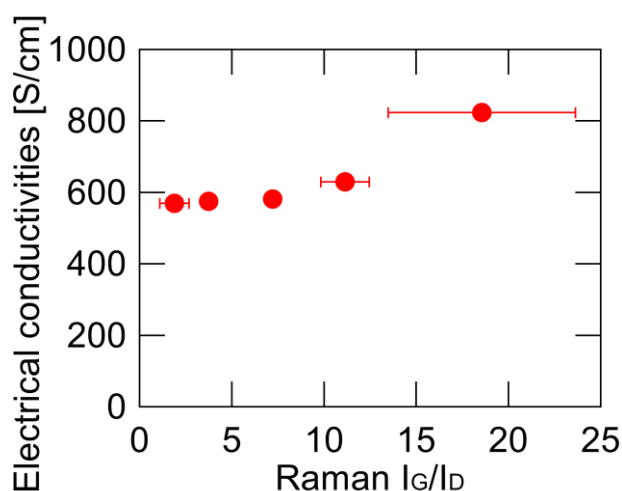


Fig.6 CNT 撚糸の導電率の結晶度依存性

4.結言

一次元熱拡散方程式を用いたシミュレーションにより、CNT 撚糸のマクロな熱伝導率測定手法を確立した。アニール前の撚糸の熱伝導率は 30~60W/mK であり、一方向 CNT シートの熱伝導率 69.6 W/mK[2]と同程度の値となることがわかった。また、通電加熱により高結晶化した CNT 撚糸の熱伝導率は結晶性が高くなるにつれ顕著に上昇した。これは、フォノン輸送が結晶性に大きく影響を受けることを示唆している。さらに、電気特性における結晶度依存性についても調査した。その結果、熱伝導率の増加に比べ、電気伝導率増加においては高結晶化の影響が小さいことがわかった。

参考文献

- [1] J.H. Pöhls, M.B. Johnson, M.A. White, R. Malik, B. Ruff, C. Jayasinghe, M.J. Schulz, V. Shanov, Physical properties of carbon nanotube sheets drawn from nanotube arrays, Carbon N Y 50 (2012) 4175–4183. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.067>.
- [2] Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S.

Sakakibara, H. Mimura, K. Naito, Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs, *Carbon N Y* 49 (2011) 2437–2443. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.010>.

- [3] Y. Inoue, K. Hayashi, M. Karita, T. Nakano, Y. Shimamura, K. Shirasu, G. Yamamoto, T. Hashida, Study on the mechanical and electrical properties of twisted CNT yarns fabricated from CNTs with various diameters, *Carbon N Y* 176 (2021) 400–410. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.139>.