

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月14日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20560053

研究課題名（和文）カーボン・ナノチューブを添加した高分子複合材料に関する熱伝導解析

研究課題名（英文）Thermal conductivity in a polymer-carbon nanotube composite

研究代表者

寺尾 貴道（TERAO TAKAMICHI）

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：40271647

研究成果の概要（和文）：

固体高分子中にカーボン・ナノチューブを分散させた複合材料における、熱伝導率の振る舞いについて明らかにする事は工学的に重要な問題である。単体のカーボン・ナノチューブは、極めて高い熱伝導率を示す一次元熱伝導体である事が知られているが、高分子複合材料における性質については未知の問題が数多い。本研究では上記の研究課題に対して、分子シミュレーション解析の立場から明らかにした。また、分子シミュレーション法の並列化（Multicolour domain-decomposition Monte Carlo 法）に関する研究を行った。

研究成果の概要（英文）：

Carbon nanotubes are widely used to improve the material properties of polymers such as the mechanical and electrical behavior of nanocomposites. The thermal conductivity of carbon nanotubes-polymer composites has been investigated using non-equilibrium molecular dynamics simulations. Parallelization of Monte Carlo method (MDDMC method) has been also developed, which is suitable for distributed memory parallel computers.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 平成20年度 | 1,600,000 | 480,000   | 2,080,000 |
| 平成21年度 | 800,000   | 240,000   | 1,040,000 |
| 平成22年度 | 600,000   | 180,000   | 780,000   |
| 平成23年度 | 500,000   | 150,000   | 650,000   |
| 総計     | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：計算理工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 工学基礎

キーワード：シミュレーション工学、ナノ材料、ナノチューブ・フラーレン、  
高分子構造・物性、熱工学

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子の中にカーボン・ナノチューブを分散させた複合材料は、元の高分子材料に比べて弾力的な強度が増す事が知られて

いる。近年、高分子-ナノチューブ複合材料における力学的な強度に関して、数値シミュレーションの立場から明らかにする試みが行われている。具体的には、分子動力学計算による弾性率の計算、及び有限要素法に基づ

く連続体解析という、マイクロ・マクロの両面からのアプローチが行われている。この複合材料において、熱伝導率の振る舞いを明らかにする事は工学的に重要な問題である。単体のカーボン・ナノチューブは、極めて高い熱伝導率を示す一次元熱伝導体である事が従来の研究から知られているが、高分子複合材料における熱的な性質については未知の問題が数多い。「高分子にナノチューブを添加した複合材料における、比熱・熱伝導率の振る舞い」という問題を定量的に明らかにする事は、実用上極めて興味深い。本研究では上記の研究課題に対して、分子シミュレーション解析の立場から明らかにした。

## 2. 研究の目的

本研究においては、高分子にナノチューブを添加した複合材料における熱的性質について、数値シミュレーションの立場から明らかにする事を目的とした。ナノチューブを添加した高分子複合材料においては、直感的にはナノチューブの高い熱伝導特性が寄与する為、複合材料全体の熱伝導率も増大する事が期待される。しかし、このような複合材料においては、母体となる高分子と添加するナノチューブの間に界面熱抵抗が存在する為、高分子複合材料の（カーボン・ナノチューブを添加する事による）熱伝導特性への影響を定量的に予測する事は、必ずしも自明な問題ではない。高分子にナノチューブを添加した系の熱伝導率、及び界面熱抵抗の性質を、数値シミュレーションの立場から明らかにする事により、非常に有意義な知見が得られる事が期待される。

## 3. 研究の方法

本研究課題の目標は、ナノチューブ-高分子複合材料の熱工学的な性質について、計算科学の立場から明らかにする事である。

### (1) 大規模非平衡系に適した計算機シミュレーション手法の開発

本研究課題に関する数値シミュレーションを行う上では、膨大な個数の原子系を扱う必要があり、従来の計算方法では困難である為十分な研究がなされていなかった。本研究課題では、上記の困難を打破するために、我々の共同研究グループの手によって開発された、新たな原理に基づく非平衡シミュレーション手法を導入した。また、本研究で用いるシミュレーション用のプログラムに関して、大規模な並列化を行い、より効率の良

い大規模非平衡シミュレーションを実施した。

### (2) カーボン・ナノチューブを添加した高分子複合材料に関する、非平衡分子動力学解析

通常、ナノチューブ-高分子複合材料において、一般にナノチューブは周囲を取り巻く物質と強く結合しているのではなく、周囲の高分子材料の中にいわば埋め込まれているだけに過ぎない。このような界面において、両方の物質は van der Waals 相互作用を介して弱くエネルギーの交換を行っているのみである為、系全体の熱輸送現象においては、界面熱抵抗が重要な役割を果たす。本研究では、界面近傍における温度分布、及び温度勾配に関して、計算機シミュレーションによる定量的な評価を行った。また、ナノチューブ-高分子界面における界面熱抵抗の影響について明らかにした。具体的には、ナノチューブを高分子材料中に配置した複合材料に関する非平衡分子動力学シミュレーションを行い、その熱物性に関する予測を行った。

## 4. 研究成果

(1) 「高分子複合材料に関する熱伝導解析」という本研究課題を遂行する上では、膨大な個数の原子系を扱う事が必要である為、分子シミュレーションの高速化が不可欠である。本研究では高分子材料の分子シミュレーション計算において並列化手法を適用する事により、原子数の多い系のシミュレーションにおける高速化に成功している事を確認した。

(2) 本研究課題の目的に関連して、非平衡分子動力学シミュレーションの計算手法に関する理論的研究を行い、独自の原理に基づく非平衡分子動力学シミュレーション手法を開発した。具体的には、高分子材料の非平衡シミュレーションに適した計算手法の拡張を行い、その有効性及び計算精度について定量的に明らかにした。

上記の計算機シミュレーション手法に基づき、高分子複合材料を数値的に取り扱う上で必要となる系のモデル化に関する研究を行った。本研究課題を遂行する上で必要となる、高分子材料 (polyamide-6, 6) の非平衡特性に関する数値シミュレーションを行い、系の熱伝導率について調べた。特に高分子系の熱伝導現象において、量子効果が果たす役割について定量的に明らかにした。

(3) 本研究課題で扱っている系の様な、炭化

水素系における分子シミュレーションを行う際に用いられる力場は、数多く提案されている。しかし、それらの多くは室温における物理的性質を再現するという条件下で最適化されたものであり、より高温領域における系の挙動を記述する上で妥当なものか否かは必ずしも自明ではない。本研究では上記の観点から、高温領域における原子間の力場についても考察を行った。

また一般に、分子シミュレーションに基づく研究においては、粗視化シミュレーションと全原子シミュレーションという、2通りの異なるアプローチが用いられている。一般に大規模な系を扱う上では前者の方が有利であるが、計算機シミュレーションにおいて材料の性質をどの程度正確に再現できるかという点に関しては未解決の点も数多い。本研究では上記の観点から、系を記述する力場の有効性についても研究を行った。

(4) 高分子系（及び高分子複合材料）における振動ダイナミクスにおいては、調和近似に基づく記述では妥当ではなく、非調和項の効果（非線形性）が強く影響している。この問題に関連して、非線形性を有する物理系におけるモード解析に適した、新たな数値シミュレーション手法に関する開発を行い、その有効性について明らかにした。

本研究課題で扱った系における、熱伝導率の解析を行った。また、熱伝導率の振る舞いを物理的に解釈する為、系の振動モードと熱伝導特性との間の関係について研究を行った。具体的には、系の相関関数とパワースペクトルの計算を行う事により、熱伝導に寄与するフォノンの物理的性質について議論した。また、熱伝導現象において重要となる振動モードの性質について、数値シミュレーションの立場から明らかにした。

(5) 分子シミュレーション法、特にモンテカルロ法の並列化手法に関する開発を行った。モンテカルロ法は、分子動力学法と並んで材料の分子シミュレーションを行う上で有力な計算方法の一つである。しかし、分子動力学法と異なり、アルゴリズムの性質上効率の良い並列化を行う事はより困難であり、近年のメモリ分散型（超）並列計算機を用いた材料のモンテカルロ・シミュレーション解析は、あまり行われていない。しかし、モンテカルロ法と分子動力学法はそれぞれ有利な点があり、互いに相補的な研究手法であるため、モンテカルロ法に関しても超並列計算が容易になれば、この分野の発展において極めて有意義であると考えられる。本研究では上記の観点から、Multicolour domain decomposition Monte Carlo (MDDMC)法という独自の計算手法の開発を行い、モンテカル

ロ・シミュレーションの超並列化を容易にする事に成功した。また、高分子系の問題に関して本計算手法を適用する事により、その有効性を示した。

(6) 本研究課題に関連して、空間的に閉じ込められている高分子系に関する物理的性質を明らかにする事は、ソフトマテリアル研究における重要な問題の一つである。近年、ナノポア中などに閉じ込められた高分子系に関する実験研究が、盛んに行われている。一般にこのような問題を全原子モデルによる計算機シミュレーションで取り扱おうとすると、信頼性のある結果を得るためには膨大な原子数の系を扱う必要がある。その結果、系の相図や融解相転移に関する詳細な性質を調べる事は困難であり、今まで十分な研究がなされてこなかった。

本研究代表者は上記の問題に関して、高分子系に関する粗視化モデルを導入した分子シミュレーション解析を行う事により、空間的に閉じ込められた高分子系に関する構造形成及び相図に関して定量的に明らかにすることに成功した。具体的には、系の閉じ込めの程度、および高分子の濃度に依存して、極めて多彩な相形成の振る舞いを示す事が明らかとなった。その結果、高分子系において系の秩序（並進対称性・回転対称性）が存在しない様な高温領域においても、閉じ込められた系においては部分的に系の秩序が残っている事が明らかとなった。また、上記の系における多分散性 (polydispersity) の影響についても明らかにした。一般に剛体球系においては、多分散性が存在する事によってガラス状態が出現するなど、系の秩序化に大きな影響を与える事が知られている。それに対して（閉じ込められた）高分子系においては、本研究で取り扱った程度の多分散性が存在しても、系の秩序形成に与える影響は十分小さいという結果が得られた。

(7) (6)の話題に関連して、2次元系の融解相転移に関する物理的性質は、統計熱力学の観点から長年興味を持たれてきた。この問題においては、KTHNY (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young) 理論が提案されており、その正当性に関して実験、および計算機シミュレーションの立場から多くの議論がなされてきた。KTHNY 理論によると、2次元系の融解相転移は3次元系のそれとは異なり、系の並進対称性と回転対称性が異なる点において消失する2段階相転移であると考えられている。またその中間領域において、系の並進対称性は存在しないが、6回回転対称性のみが残っている（正確には系の回転対称性を記述する bond-orientational correlation function がベキ的に減衰する）

hexatic 相の存在が主張されている。従来この問題に関しては、閉じ込め方向が一層である系、すなわち純粋な 2 次元系に関するシミュレーション解析が行われてきた。しかし、多層系に関する融解相転移の物理的性質に関しては、十分な研究がなされていなかった。

本研究代表者は上記の問題に関連して、空間的に閉じ込められた高分子系に関する融解相転移の詳細な性質について、分子シミュレーション解析を行う事により初めて明らかにした。具体的には、二層系の融解相転移の振る舞いは 2 段階相転移であり、その中間領域においては 4 回回転対称性のみが残っている tetratic 相という、多層系独特の特徴的な状態が存在するという知見が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① Takamichi Terao and Yuuki Oguri,  
“Two-stage melting transition of bilayer systems under geometrical confinement: multicolour domain decomposition Monte Carlo simulation”,  
Molecular simulation, in press (2012).  
(査読有)

② Takamichi Terao,  
“Localization-delocalization transition and subdiffusion of discrete nonlinear Schrodinger equation in three dimensions, Physical Review E **83**, 056611-1 -- 056611-6 (2011). (査読有)  
<http://repository.lib.gifu-u.ac.jp/handle/123456789/39435>

③ Takamichi Terao,  
“Finite-difference frequency-domain method to study photonic crystals with dispersive metamaterials”, Japanese Journal of Applied Physics **50**, 102204-1 -- 102204-5 (2011). (査読有)

④ Takamichi Terao,  
“Layering transitions in a Gaussian-core model under geometrical confinement”, Soft materials **8**, 63-71 (2010). (査読有)  
<http://repository.lib.gifu-u.ac.jp/handle/123456789/35675>

⑤ Takamichi Terao,  
“Computing interior eigenvalues of

nonsymmetric matrices: Application to three-dimensional metamaterial composites”, Phys. Rev. E **82**, 026702-1 -- 026702-6 (2010). (査読有)  
<http://repository.lib.gifu-u.ac.jp/handle/123456789/35512>

⑥ Takamichi Terao,  
“Nature of interacting electron states of Coulomb glass in local energy minima”, Philos. Mag. **89**, 405-411 (2009).  
(査読有)  
<http://repository.lib.gifu-u.ac.jp/handle/123456789/34720>

⑦ Takuya Kuze and Takamichi Terao,  
“Molecular simulation of binary colloidal mixtures: Gelation and aging phenomena”, Colloid surf. A **312**, 142-147 (2008). (査読有)  
<http://repository.lib.gifu-u.ac.jp/handle/123456789/33355>

⑧ Takamichi Terao, Enrico Lussetti, and Florian Mueller-Plathe,  
“The thermal conductivity of amorphous polymers calculated by non-equilibrium molecular dynamics simulation”, AIP conference proceedings **982**, 486-490 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

① Takamichi Terao,  
“Phase transitions in a Gaussian-core model under geometrical confinement”, 8th Liquid matter conference, Wien (平成 23 年 9 月 8 日) .

② Takamichi Terao,  
“Aging phenomena in colloidal depletion gels”, 8th Liquid matter conference, Wien (平成 23 年 9 月 7 日) .

③ Takamichi Terao,  
“Monte Carlo simulations of a Gaussian-core model under geometrical confinement”, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010), Chiba (平成 22 年 9 月 20 日) .

④ 寺尾 貴道,  
「ソフトコロイド系における分子シミュレーション解析」第 62 回コロイド界面化学討

論会，岡山理科大学（平成21年9月19日）。

⑤ Takamichi Terao,  
“Monte Carlo simulation of  
polymer-nanoparticle composites”,  
International Bunsen Discussion Meeting  
on Polymer Interfaces: Science and  
Technology, Darmstadt（平成21年9月1  
日）。

⑥ Takamichi Terao,  
“Effective interaction between soft  
colloidal particles”, Juelich Soft  
Matter Days 2008, Bonn（平成20年11  
月13日）。

⑦ Takamichi Terao,  
“Crystallization of soft colloidal  
systems”, Modeling Lab for  
Nanostructures and Catalysis (Molnac),  
University of Salerno（平成20年9月1  
0日）。

⑧ Takamichi Terao and Takuya Kuze,  
“Effective interaction between colloidal  
particles with grafted polyampholytes”,  
5th International Conference Interfaces  
Against Pollution 2008, Kyoto（平成20  
年6月2日）。

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺尾 貴道 (TERAO TAKAMICHI)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：40271647