第一原理計算による高熱伝導率高分子の探索

Ab initio exploration of high thermal conductivity polymer crystals

○ 内村 慶舟 [1]、市場 友宏 [2]、前園 涼 [2]、本郷 研太 [3,4,5]
(1. 北陸先端大マテ、2. 北陸先端大情報、3. 北陸先端大情報基盤、4. 物材機構、5. JST さきがけ)
○Keishu Utimula[1], Tom Ichibha[2], Ryo Maezono[2], and Kenta Hongo[3,4,5]
(1.Sch. Mater. Sci., JAIST, 2.Sch. Info. Sci., JAIST, 3. RCACI., JAIST, 4.NIMS, 5.PRESTO, JST)
E-mail: mwkumk1702@icloud.com

一般的に軽く、また高い熱伝導率を有するポリマーは、軽量化著しい電子デバイスへの応用が期待されている。一方で、アモルファスポリマーの熱伝導率は金属に比べて非常に低く、これが実用上の課題となっている。しかし、結晶化したポリエチレン (PE) が銅に匹敵する熱伝導率を有することが報告されており [1]、高熱伝導率高分子結晶の探索に期待が持てる。今回我々は、線形ボルツマン方程式の緩和時間近似 [2] を用いて、第一原理的に高熱伝導率高分子結晶の探索を行った。

我々はまず、実験参照値が豊富で、尚且モデル計算や第一原理計算による解析も行われていた PE を使って、当該手法の較正を行った。得られた結果は、実験値と非常に良い一致を示した。特に、PE 結晶と PE ファイバーの熱伝導率が、一桁異なるという実験結果を見事に再現している (図 1)。

その後、いくつかの典型的な高分子に、当該手法を適応し、ポリフッ化ビニリデンの β 相 (PVDF-β) が、低温で PE を凌ぐ熱伝導率を有することを明らかにした (図 2)。PE はアモルファスの状態での熱伝導率が 0.34 ~ 0.53W/mK であり、PVDF-β は 0.13W/mK 程度であることが知られている [4]。この計算結果は、アモルファスの状態では、比較的低い熱伝導率をもつ高分子であっても、結晶化することによって、PE を超えるような高い熱伝導率を持つ可能性があることを示した初めての例である。またその過程で、高分子結晶のエネルギーの体積依存性が、熱伝導率の良い記述子になり得ることを見つけており、これは、今後の高熱伝導率高分子探索を大いに加速させる可能性を秘めている。

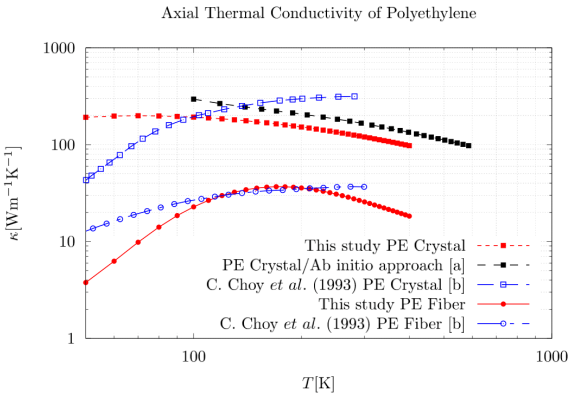

図 1: ([a]: Ref.3, [b]: Ref.4) ポリエチレン結晶に対する第一原理の先行研究結果 (図中凡例の [a]) と、結晶及びファイバーの実験値 (図中凡例の [a]) との比較。実験において、結晶とファイバーの熱伝導率が 1 桁程異なることは既に知られており (青○及び青□シンボル)、我々の結晶及びファイバーの熱伝導率算定結果 (赤○及び赤□シンボル) はそのトレンドを見事に再現してるが、結晶の場合の熱伝導率は温度依存性が大きく予見と異なっている。一方、第一原理の先行研究とは似通った温度依存性が得られている。実験値は、ポリエチレン結晶そのものへの測定ではなく、ポリエチレンファイバーの熱伝導率から、結晶の結果を推定しており、この事が温度依存性の不一致の原因だと考えられる。

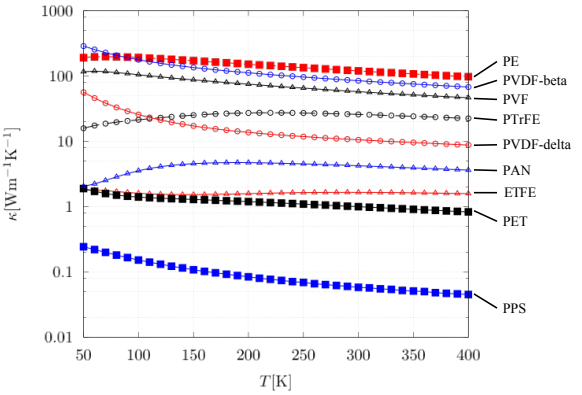

図 2: 計算した高分子の熱伝導率。PVDF-β は低温で PE を凌ぐ熱伝導率を有する。

引用文献

1. C.L. Choy, S. Wong, K. Yong, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 23, 1495 (1985).
2. Atsushi Togo, Laurent Chaput, and Isao Tanaka, Phys. Rev. B, 91, 094306 (2015).
3. N. Shulumba, O. Hellman, A. J. Minnich, Phys. Rev. Lett. 119, 185901 (2017).
4. C.L. Choy, Y. Fei, T.G. Xi, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 31, 365 (1993).
5. 日本化学会, 化学便覧 基礎編 II 改訂 5 版; 丸善, 2004.

© 2019年 応用物理学会