



Open your mind. LUT.  
Lappeenranta University of Technology

**HIILINANOJOHTEIDEN MAKROSKOOPPINEN  
JOHTAVUUS**  
**Conductivity of macroscopic carbon nanotube fibers**

Aleksi Riitala

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
LUT School of Energy Systems  
Sähkötekniikka

Aleksi Riitala

### **Hiilinanajohteiden makroskooppinen johtavuus**

2015

Kandidaatintyö.

39 sivua, 11 kuvaa ja 1 taulukko.

Tarkastaja: DI Juho Montonen

Hiilinanajohteet ovat sähköjohteita, joiden valmistuksessa on käytetty hiilinanoputkia, eli yhden atomikerroksen paksuisesta hiiliatomiverkosta koostuvia rakenteita. Hiilinanoputket ovat viime vuosina keränneet suurta mielenkiintoa erinomaisten fysikaalisten ominaisuuksiensa ansiosta. Tämän työn tavoitteena on selvittää, voitaisiinko hiilinanajohteiden sähköjohtavuus saada riittävälle tasolle, jotta niillä saatettaisiin korvata nykyisiä kuparista valmistettuja johteita. Vaikka kuparilla on erinomainen johtavuus, sen käytöllä on omat heikkoutensa, kuten korkea hinta, virran ahtautuminen, suuri tiheys ja heikko mekaaninen kestävyys. Hiilinanajohteet voisivat olla yksi osa-alue kehitettäessä uusia energiatehokkaita ja ympäristöystävällisiä laitteita nyky-yhteiskunnan tarpeisiin.

Työn tulosten perusteella voidaan todeta, että nykyisten hiilinanajohteiden sähköjohtavuus on yhä liian pieni laajamittaiseen käyttöön. Johtavuus on kuitenkin lisääntynyt jatkuvasti viime vuosina. Kehitystyön avulla hiilimateriaalin potentiaalia saadaan hyödynnettyä koko ajan enemmän, ja ajan myötä hiilijohteista voi tulla varteenotettava kilpailija perinteisille johdemateriaaleille. Hiilinanajohteet tulevat luultavasti aluksi yleistymään käyttökohteissa, joissa niiden muut ominaisuudet täydentävät hyvin sähköjohtavuutta.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology  
LUT School of Energy Systems  
Electrical Engineering

Aleksi Riitala

### **Conductivity of macroscopic carbon nanotube fibers**

2015

Bachelor's Thesis.  
39 pages, 11 pictures and 1 table.

Examiner: M.Sc. Juho Montonen

Carbon nanotube fibers are electrical conductors which are manufactured using carbon nanotubes, structures composed of one-atom-thick layer of carbon atoms. Carbon nanotubes have in recent years gained a great interest because of their excellent physical properties. The objective of this work is to find out whether the electrical conductivity of carbon nanotube fibers is high enough to obtain a sufficient level so that they could replace conductors made of copper. Although copper has excellent conductivity, its use has its weaknesses, such as high cost, skin effect, high density and poor mechanical strength. Carbon nanotube fibers could be one part of the development of new energy efficient and environmentally friendly devices for the needs of modern society.

Based on the results of this thesis it can be concluded that the existing electrical conductivity of carbon nanotube fibers is still too small for large-scale use. However, the conductivity has increased continuously in recent years. With the help of constant development the potential of carbon material can be utilized more and more, and over time they can become a viable competitor to conventional conductor materials. Carbon nanotube fibers will probably initially replace copper in applications where their other properties supplement their electrical conductivity well.

## SISÄLLYSLUETTELO

Käytetyt merkinnät ja lyhenteet.....	6
1. Johdanto.....	7
1.1 Taustaa.....	7
1.2 Tutkimusongelma, tavoitteet ja rajaukset .....	7
1.3 Työn rakenne .....	8
2. Hiilinanoputket.....	9
2.1 Hiilinanoputkien rakenne.....	9
2.2 Eri valmistusmenetelmät.....	11
2.2.1 Kaaripurkaus.....	11
2.2.2 Laserablaatio.....	12
2.2.3 Kemiallinen kaasufaasikasvatus .....	12
2.3 Johtavuus yksittäisessä nanoputkessa .....	13
2.3.1 Kvanttitason ilmiöt .....	13
2.3.2 Johtavuuskvantin johtaminen .....	14
2.4 Muut yksittäisten nanoputkien ominaisuudet .....	15
3. Makrotason johtavuus .....	17
3.1 Nanosäikeiden tekotavat .....	17
3.2 Nanosäikeiden fysikaaliset ominaisuudet .....	18
3.2.1 Sähkönjohtavuus.....	19
3.2.2 Ominaisjohtavuus .....	20
3.2.3 Maksimivirrantiheys .....	20
3.2.4 Lämpötilan vaikutus resistiivisyyteen .....	21
3.2.5 Korkeataajuiset signaalit.....	22
3.2.6 Haitalliset olosuhteet .....	23
3.3 CNT-johteiden sähkönjohtavuuden parantaminen .....	24
3.3.1 Nanoputkien tyypit .....	24
3.3.2 Nanoputkien pituus.....	25
3.3.3 Johteiden rakenne .....	25
3.3.4 Kemiallinen käsittely .....	26
3.3.5 Epäpuhtaudet ja valmistusvirheet.....	27
4. CNT-johteiden käyttömahdollisuudet .....	29
4.1 Teollinen valmistus .....	29
4.2 Johtojen eristys .....	30
4.3 Vertailua kuparin kanssa.....	31
4.4 Pilottihankkeet .....	33
4.4.1 Sähköjohto .....	33

4.4.2	Sähkömoottori .....	34
4.4.3	Muuntaja.....	35
5.	Yhteenveto.....	36
LÄHTEET .....		37

**KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET**

CNT	Carbon nanotube, hiilinanoputki
CVD	Chemical vapor deposition, kemiallinen kaasufaasikasvatus
FET	Field effect transistor, kanavatransistori
HNBR	Hydrogenated nitrile butadiene rubber, nitrilikumi
LDPE	Low density polyethylene, pienitiheksinen polyeteeni
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube, moniseinäinen hiilinanoputki
SWCNT	Single-walled carbon nanotube, yksiseinäinen hiilinanoputki
$e$	elektronin alkeisvaraus
$G$	konduktanssi
$h$	Planckin vakio
$I$	virta
$j$	virrantiheys
$L$	pituus
$LD$	lineaarinen pituus
$R$	resistanssi
$V$	jännite
$v$	nopeus
$\mu$	kemiallinen potentiaali
$\sigma$	ominaisjohtavuus

## 1. JOHDANTO

Tämän työn tarkoituksena on esitellä hiilinanoputkista (carbon nanotube, CNT) koostuvan johteen sähkönjohtavuuteen vaikuttavat tekijät. Selvitettäviä tutkimuskysymyksiä ovat mm. miten yksittäisten hiilinanoputkien ominaisuudet vertautuvat jo valmistettuihin johteisiin, ja voidaanko niitä jo käyttää niille sopivissa sovelluksissa. Yksittäisten nanoputkien johtavuutta käsitellään myös kvanttimaailman ilmiöiden näkökulmasta. Tarkastelu laajennetaan työn edetessä yksittäisistä nanoputkista useiden nanoputkien muodostamiin nanosäikeisiin. Näiden säikeiden avulla voidaan tarkastella johtavuutta makrotasolla eli pitkillä, senttimetreistä metreihin ulottuvilla johteilla.

### 1.1 Taustaa

Aina löytymisensä jälkeen 90-luvun alkupuolelta lähtien hiilinanoputket ovat olleet useiden tutkimusten kohteena johtuen niiden lupaavista fysikaalisista ominaisuuksista. Niihin kuuluvat pieni tiheys, sähkönjohtavuuden säätömahdollisuudet, virranahitoilmiön puute, erittäin hyvät lämmönjohtavuuden ja maksimivirrantiheyden arvot ja kestävä mekaaninen rakenne. Nämä ovat kaikki toivottavia ominaisuuksia sähkönjohteelta, joten hyvälaatuisten johteiden valmistaminen onkin yksi osa-alue, jolle hiilinanoputkien tutkimus on keskittynyt. Tulevaisuuden sähkönjohde olisi kestävä, kevyt, halpa valmistaa, ympäristölle turvallinen ja kykenisi kuljettamaan myös korkeataajuisia signaaleja. Hiilinanoputkesta valmistetulla johteella on potentiaalia täyttää kaikki nämä vaatimukset. Tutkimuksissa on kuitenkin käynyt ilmi, että yksittäisten nanoputkien ominaisuudet eivät suoraan siirry makrotason oikeissa sovelluksissa käytettäviin johteisiin, vaan heikkenevät voimakkaasti. Johteiden valmistuksessa on vielä lukuisia ongelmia, kuten hyvän sähkönjohtavuuden säilyttäminen, hiilinanoputkien rakenteen kontrollointi ja sopivan eristeen kehittäminen. Nykyisten hiilinanajohteiden sähkönjohtavuus on vielä kuparin ja alumiinin alapuolella, eikä johteita ole tästä syystä käytetty kaupallisissa laitteissa. Viime vuosien edistysaskeleet kuitujen valmistuksessa ovat kuitenkin olleet lupaavia, ja hiilinanoputkista tehtyihin johteisiin kohdistuukin suuria odotuksia.

### 1.2 Tutkimusongelma, tavoitteet ja rajaukset

Hyvien johteiden valmistamiseksi on aluksi tiedettävä, mikä vaikutus eri tekijöillä on CNT-johteiden johtavuuteen, ja siksi niihin liittyvän tutkimuksen tekeminen on edellytys johteiden laajamittaiselle käyttöönotolle. Olisi toivottavaa tuntea mekanismit, joiden vuoksi makrotason johteiden sähkönjohtavuus on niin paljon yksittäisten nanoputkien alapuolella. Fysiikka hiilinanoputkien erittäin suuren johtavuuden taustalla on siis syytä ymmärtää. Käytännön kokeilla voidaan tutkia, minkä tyyppiset nanoputket toimivat parhaiten

sähkönjohteena, ja siihen selitystä voidaan etsiä teoreettisista malleista. Tekstissä pohditaan, miten esteitä sähkönjohtavuuden parantamiselle voitaisiin kiertää tai korjata, ja millä tekijöillä on sähkönjohtavuuteen suurin merkitys. Samalla työ antaa myös tietoa johteiden valmistuksesta.

Työ keskittyy erityisesti hiilinanajohteiden sähkönjohtavuuteen, mutta myös muita ominaisuuksia, kuten mekaanista kestävyyttä käsitellään lyhyesti. Tekstin pääpaino on makroskooppisia kuituja käsittelevässä osuudessa, ja yksittäisistä hiilinanoputkista käsitellään vain osa-alueita, jotka ovat kuituja tutkittaessa tärkeitä tietää. Sovellusosuus on rajattu käsittelemään vain CNT-johteita, eikä muita hiilinanoputkien mahdollisia käyttötarkoituksia oteta mukaan. Työn lopullisena tavoitteena on antaa selkeä ja monipuolinen yleiskuva käsiteltävästä aiheesta, ja lähdeluettelon avulla ohjata lukija myös muihin asiaa käsittelevien tutkimusten pariin.

### **1.3 Työn rakenne**

Työ on jaettu selkeisiin kokonaisuuksiin kappaleittain. Aiheen käsittely aloitetaan hiilinanoputkien ja niiden sähkönjohtavuuteen vaikuttavien tekijöiden esittelyllä. Niistä siirrytään hiilinanoputkista valmistettujen johdelankojen ominaisuuksien käsittelyyn, sähkönjohtavuuden lisäksi myös muita säikeiden fysikaalisia ominaisuuksia selvitetään. Yleisimmät nanojohteiden valmistusmenetelmät käydään lyhyesti läpi. Seuraavat kappaleet keskittyvät metodeihin, joiden avulla johdelankojen sähkönjohtavuutta voitaisiin parantaa. Lopuksi luodaan katsaus hiilinanajohteiden mahdolliseen tulevaan käyttöön teollisuudessa pohtimalla laajamittaisen valmistuksen mielekkyyttä, mahdollisia tulevia käyttökohteita ja esittelemällä muutama tähän mennessä valmistettu sovellus.

Työ on toteutettu kirjallisuustutkimuksena sähkötekniikan laboratorioden käyttöön. Aineistona käytettiin nanomateriaalien tutkimusta tekevien yliopistojen julkaisuita ja muita aiheeseen liittyviä tutkimusartikkeleita. Useat käytetyistä lähteistä on kirjoitettu muutaman viime vuoden aikana, mikä osaltaan kertoo tutkimusongelman ajankohtaisuudesta.



## 2. HIILINANOPUTKET

Tässä kappaleessa käsitellään yksittäisten hiilinanoputkien rakennetta, valmistusta ja syitä niiden erinomaiselle sähkönjohtavuudelle. Näiden seikkojen ymmärtäminen on tarpeellista, jotta tulevaisuudessa voidaan käsitellä johtavuutta nanoputkista koostuvissa rakenteissa.

### 2.1 Hiilinanoputkien rakenne

Hiilinanoputket syntyvät grafiitista saatavista yksittäisistä hiilikerroksista, grafeenista. Grafiitti koostuu siis monesta grafeenikerroksesta asettuneena päällekkäin. Grafeenikerrokset pysyvät kiinni toisissaan van der Waalsin voimilla, eivätkä kemiallisilla sidoksilla. Grafeenia syntyy esimerkiksi lyijykynällä kirjoitettaessa, joten sen tuottaminen ei ole kovinkaan vaikeaa. Sen sijaan yksittäisen grafeenikerroksen eristäminen ja tarkkailu on hyvin vaikeaa, ja siinä onnistuttiin vasta vuonna 2004 (Novoselov, 2004). Nykyään grafeeni onkin yksi tutkituimmista materiaaleista.

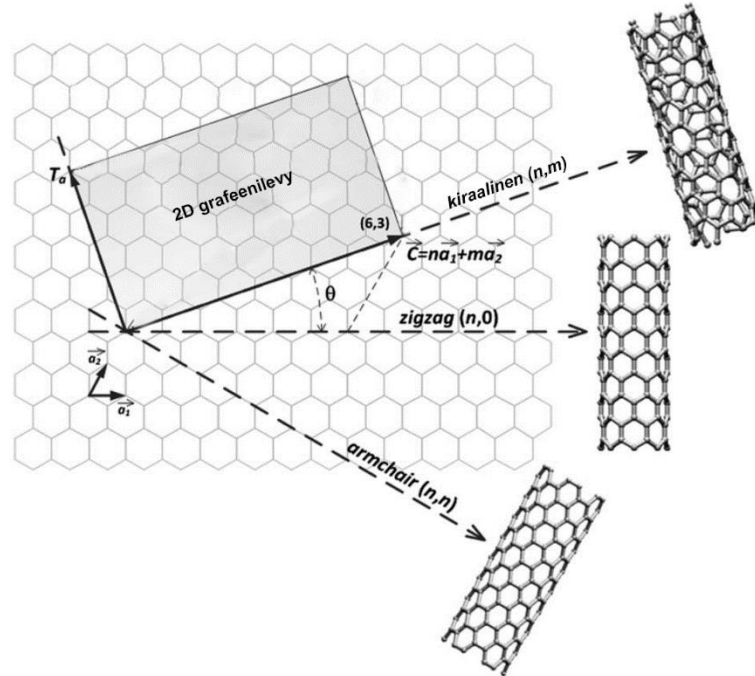
Hiilinanoputket muodostuvat, kun yksi grafeenikerros rullataan ontoksi sylinteriksi. Syntyvät rakenteet ovat halkaisijaltaan nanometrin luokkaa ja pituudeltaan muutamista mikrometreistä jopa senttimetreihin. Kun yhdistetään nanoluokan koko ja hiiliatomien erikoinen järjestäytyminen, tuloksena on rakenne, jolla on hyvin erikoiset sähköiset ominaisuudet. Nämä ominaisuudet riippuvat hiilinanoputken rakenteesta, minkä vuoksi ne lajitellaan eri luokkiin.

Hiilinanoputket voidaan jakaa joko yksiseinäisiksi (SWCNT, single-walled carbon nanotube) tai moniseinäisiksi (MWCNT, multi-walled carbon nanotube). MWCNT:llä on sisäkkäin monia yksiseinäisiä nanoputkia, ja se on usein suljettu päistään. Niiden halkaisija vaihtelee muutamasta nanometristä jopa 200 nanometriin. Sisäkkäiset hiilinanoputket pysyvät yhdessä van der Waals -sidosten ansiosta. MWCNT:n ominaisuudet muuttuvat monen eri muuttujan vaikutuksesta, joita ovat yksittäisten nanoputkien lukumäärä, kiraalisuus ja sisällä olevat rakenteet. (Senadheera, 2009)

Yksittäisten nanoputkien rakennetta kuvataan putken kierteisyydellä eli kiraalisuudella, joka usein ilmaistaan kiraalisuusvektorilla  $C_h$ .

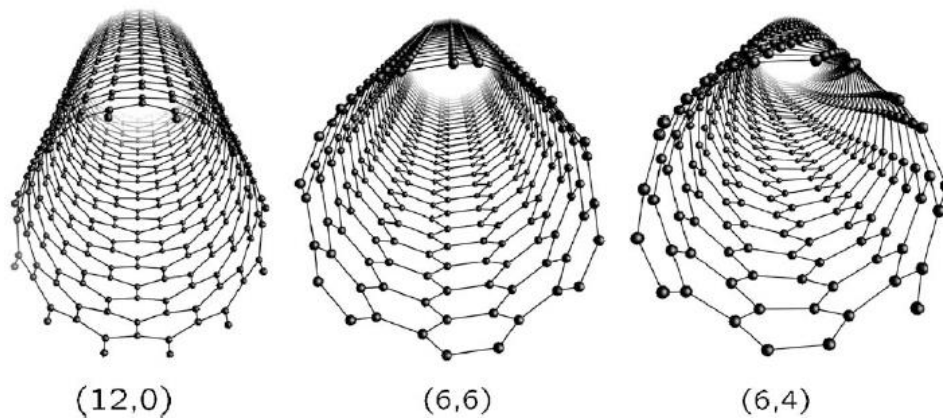
$$C_h = n_1 a_1 + n_2 a_2 \quad (2.1)$$

missä  $n_1$  ja  $n_2$  ovat kokonaislukuja ja  $\mathbf{a}_1$  ja  $\mathbf{a}_2$  ovat yksikkövektoreita grafeenihilassa. Kiraalisuusvektorin avulla voidaan kuvata yksiselitteisesti kaikki erilaiset SWCNT:t, ja sen muodostuminen on esitetty kuvassa 2.1.



Kuva 2.1. Eryttypisten hiilinanoputkien rullaus. Muokattu lähteestä (Prasek, 2011).

Nanoputki rullataan niin, että kiraalisuusvektorin päät kohtaavat. Kiraalisuuden perusteella jaotellaan kolme eri nanoputkityyppiä. Kun indeksit  $n_1$  ja  $n_2$  ovat samat ( $n, n$ ), kyseessä on armchair-nanoputki, ja vastaavasti indekseillä ( $n, 0$ ) kyseessä on zigzag-nanoputki. Zigzag-nimitys johtuu nanoputken päähän muodostuvasta edestakaisesta kuviosta. Kaikki muut tyypit ovat kiraalisia nanoputkia. Kiraalisuusvektori siis määrää nanoputken kierteisyyden. Eri kiraalisuuksia on esitelty kuvassa 2.2.



Kuva 2.2. Eri kiraalisuuden omaavia nanoputkia. Järjestyksessä vasemmalta oikealle zigzag-, armchair-, ja kiraalinen nanoputki. (Dergan, 2010)

Hiilinanoputken sähkönjohtavuus muuttuu kiraalisuuden perusteella, minkä ansiosta sen johtavuutta voidaan myös säätää. Metallisilla nanoputkilla erotus  $n_1 - n_2$  on kolmen monikerta. Kaikki muut nanoputket ovat puolijohteita. Voidaan siis olettaa, että satunnaisista hiilinanoputkista noin yksi kolmasosa on metallisia, ja kokeelliset tulokset tukevatkin tätä havaintoa. (Bellucci, 2011)

## 2.2 Eri valmistusmenetelmät

Hiilinanoputkien valmistukseen on käytössä kolme eri päämenetelmää: kaaripurkaus, laserablaatio ja kemiallinen kaasufaasikasvatus. Tässä kappaleessa käydään jokaisen menetelmän peruseriaate läpi. Myös muita valmistusmenetelmiä tutkitaan, mutta niiden merkitys on pieni, eikä niitä tässä käsitellä. Valmistusmenetelmien kehittämisen tavoitteena on saada menetelmät soveltumaan suurten tuotantomäärien teollisiin prosesseihin. Pyrkimyksenä on myös saavuttaa mahdollisimman hyvä kontrolli nanoputkien ominaisuuksista, kuten paksuudesta ja kiraalisuudesta, samalla pitäen virheellisten nanoputkien määrä mahdollisimman pienenä. Virheet heikentävät voimakkaasti nanoputkilta toivottavia ominaisuuksia, joten virheiden määrän vähentäminen ja nanoputkien puhdistaminen ovat tämän hetken tärkeimpiä tutkimuskohteita. (Prasek, 2011)

### 2.2.1 Kaaripurkaus

Ensimmäiset hiilinanoputket valmistettiin kaaripurkausmenetelmällä (arc-discharge). Menetelmää oli käytetty aikaisemmin jo vuosia fullereenien syntetisoimiseen, ja hiilinanoputket löydettiinkin yritettäessä valmistaa fullereeneja. Aluksi nanoputket olivat moniseinäisiä, mutta kaksi vuotta myöhemmin myös yksiseinäisiä putkia onnistuttiin valmistamaan. (Ando, 2006)

Menetelmässä käytetään kahta elektrodia, joiden päät asetetaan 1-2 mm päähän toisistaan. Elektrodit suljetaan säiliöön, johon saadaan aikaan tyhjiö pumppaamalla ilma pois. Syntynyt tyhjiö täytetään seuraavaksi jalokaasulla, jonka tyyppi riippuu siitä, minkälaisia nanoputkia halutaan valmistaa. Hyviä kaasuja ovat esimerkiksi helium, argon ja metaani, joista viimeksi mainittu on paras kuitumaisten moniseinäisten nanoputkien valmistukseen. Kahden elektrodin välille tuotetaan tasajännite, jolloin syntyy kaaripurkaus ja hiiltä irtoaa positiiviselta anodilta negatiiviselle katodille, johon muodostuu hiilinanoputkia. Yksiseinäiset nanoputket vaativat katalyytin muodostuakseen, jolloin toinen elektrodi voi olla esimerkiksi rautaa tai kobolttia. Nanoputket muodostuvat koko kammion alueelle. Moniseinäiset putket syntyvät, kun molemmat elektrodit ovat hiiltä. Kaaripurkausmenetelmän käyttö on paljon halvempaa laserablaatioon verrattuna (Popov, 2004).

### **2.2.2 Laserablaatio**

Laserablaatio on monella tapaa samankaltainen valmistusmetodi kuin kaaripurkaus. Myös tässä metodissa kiinteästä hiilestä irrotetaan yksittäisiä hiilipartikkeleita ympäröivään kaasuun. Korkeaan lämpötilaan syötetään reaktioon osallistumatonta kaasua ja se lämmitetään korkeaan lämpötilaan. Kiinteästä hiilestä irrotetaan hiilipartikkeleita pulssimaisella laserilla. Hiilipartikkelit tiivistyvät kammion viileisiin osiin. Samoin kuin kaaripurkauksessa, myös laserablaatiossa tarvitaan hiililähteen joukossa katalyyttia, kuten nikkeliä tai kobolttia yksiseinämisten nanoputkien syntetisoimiseksi. Syntyvien nanoputkien ominaisuudet riippuvat monista tekijöistä, kuten reaktorin lämpötilasta ja käytettävästä katalyytistä. Laserablaatio on kallis menetelmä suuren syntetisointilämpötilan vuoksi. (Rafique, 2011)

### **2.2.3 Kemiallinen kaasufaasikasvatus**

Hiilinanoputkien keksimisen aikoihin putket valmistettiin korkean lämpötilan metodeilla, kuten kaaripurkaus- ja laserablaatiometodeilla. Nykyään matalan lämpötilan (< 800° Celsiusta) CVD-metodi (chemical vapor deposition) on korvannut nämä tekniikat, sillä nanoputkien ominaisuuksia, kuten suuntaa, pituutta, halkaisijaa ja tiheyttä, voidaan kontrolloida paremmin tällä tekniikalla. CVD onkin tänä päivänä yleisin tapa kasvattaa hiilinanoputkia. CVD:tä pidetään myös helpoimmin skaalattavana ja taloudellisesti kannattavimpana suuriin tuotantomääriin. (Prasek, 2011)

CVD-menetelmässä hiiliaines on kaasumaisessa muodossa, esimerkiksi metaania, asetyleenia tai etanolia. Hiiltä sisältävä kaasu tuodaan kasvatusreaktoriin, ja hiiliatomit järjestäytyvät hiilinanoputkiksi metallisen katalyytin, kuten nikkelin, koboltin tai raudan pinnalle. Kaasumaisessa muodossa hiiltä voidaan käsitellä suuria määriä, joten hiilinanoputkia on mahdollista tuottaa nopeasti, mikä on tärkeää metodin skaalautuvuuden kannalta.

Yleisesti uskotaan, että CVD-metodilla saadaan aikaan nanoputkien massatuotanto, mutta kaaripurkaus-, ja laserablaatiomenetelmällä tuotetut hiilinanoputket sisältävät kuitenkin vähemmän virheitä. Sekä kaaripurkausmenetelmällä että laserablaatiolla saadaan yli 70 % yksiseinäisiä nanoputkia, mutta kummassakin tarvitaan yli 3000 °C lämpötila, mikä vaatii paljon energiaa. Tuotetut nanoputket ovat myös kietoutuneet kimpuiksi, joita on vaikea puhdistaa ja ottaa käyttöön. (Popov, 2004)

## 2.3 Johtavuus yksittäisessä nanoputkessa

Yksittäiset nanoputket ovat vain muutaman atomin halkaisijan paksuisia, mutta erittäin pitkiä, onttoja johteita. Nanoputken halkaisijan suhde pituuteen voi olla jopa  $1:132 \times 10^6$ . Ne ovat niin ohuita, että johtavuutta käsiteltäessä täytyy ottaa huomioon myös kvanttimaailman ilmiöitä, ja niitä voidaan käsitellä yksiulotteisina johteina (Chen, 2011). Tärkein ilmiö johtavuuden kannalta on ns. ballistinen johtuminen. Tässä kappaleessa esitellään myös konduktanssikvantti, joka on nanoputkien johtavuuden perusta. Lopuksi käydään läpi myös muita nanoputkien ominaisuuksia, kuten mekaanista kestävyyttä ja lämmönjohtavuutta.

### 2.3.1 Kvanttitason ilmiöt

Hiilinanoputkien halkaisijat ovat vain muutaman millimetrin luokkaa, joten johtavuuden tarkastelussa täytyy ottaa huomioon myös kvanttitasolla tapahtuvat ilmiöt. Hiilinanoputket ovat niin sanottuja kvanttijohtimia, joten klassinen johtavuuden kaava ei anna oikeellisia tuloksia. Sen sijaan johtavuus on selvästi kvantittunut, eli se saa vain tiettyjä arvoja sitä mukaan kun johtavia kanavia lisätään tai vähennetään.

Normaalisti johtimissa johtavuutta rajoittavat kaksi seikkaa; elektronien hajautuminen ja johtimessa olevat epäpuhtaudet. Elektronien vapaamatkaksi kutsutaan matkaa, jonka elektronit kulkevat johteessa törmäämättä epäpuhtauksiin ja muihin atomeihin. Kun johtimen pituus on pienempi kuin elektronien vapaamatka, kyseessä on ballistinen johtavuus. Ballistisella alueella näistä ilmiöistä syntyvä resistanssi voidaan jättää huomioimatta. Teoreettisten laskelmien perusteella nanoputkissa kulkevien elektronien pitäisi kulkea mikrometrien luokkaa olevia etäisyyksiä ilman hajaantumista (Bellucci, 2011). Käytännön kokeissa huoneenlämmössä maksimietäisyydeksi on saavutettu yksi mikrometri. Esimerkiksi kuparissa vastaava etäisyys on vain 40 nanometriä, siis monta kertaluokkaa pienempi.

Hiilinojohtimet ovat johtavuuden kannalta yksiulotteisia rakenteita, sillä elektrodit kulkevat vain nanoputken kehää pitkin. Elektronit kulkevat vapaasti ja hajaantumatta johtavuuskanavissa. Tässä tapauksessa jokainen kanava osallistuu yhden johtavuuskvantin verran kokonaisjohtavuuteen. Laskelmien mukaan hiilinanoputkissa on kaksi johtavaa kanavaa. Johtavuus pysyy siis rajallisena, vaikka kaikki elektronit pääsevät läpi. Tämä johtuu hiilinanoputkien välisten kontaktien synnyttämästä resistanssista. Samaan konduktanssikvanttiin voidaan päätyä monen eri teorian pohjalta. (Javey 2009)

Kvantittuneeseen johtavuuteen päätyminen on mielenkiintoinen tulos, sillä se ei aluksi kuulosta kovinkaan realistiselta. Ballistisen johtumisen vuoksi elektronien hajaantumista ei

pääse tapahtumaan ja voisi luulla, että johtavuus olisi ääretön. Toiseksi johtavuuskvantin suuruus määräytyy vain kahdesta tutusta luonnonvakiosta. Konduktanssikvantin alkuperä on kuitenkin seurausta kvanttimekaniikan laeista, ja se voidaan johtaa myös Heisenbergin epätarkkuusperiaatteen avulla. (Batra, 2002)

### 2.3.2 Johtavuuskvantin johtaminen

Konduktanssikvantti voidaan johtaa monella eri tapaa, joista yksi on esitetty seuraavassa. Yksiulotteisissa systeemeissä sähkövirta  $I$  on yhtä suuri kuin sähkövirran tiheys  $j$ . Se voidaan esittää yhtälöllä:

$$j = -ev(\mu_1 - \mu_2) \frac{dn}{d\varepsilon}, \quad (2.2)$$

missä  $e$  on elektronin alkeisvaraus,  $v$  on elektronin nopeus,  $\mu_1$  ja  $\mu_2$  ovat kaksi kemiallista potentiaalia, joista elektroneja voi virrata ja  $dn/d\varepsilon$  on elektronien tilatiheys. Yksiulotteisessa tapauksessa tilatiheys on  $2/hv$ , missä  $h$  on Planckin vakio. Potentiaalien erotus voidaan merkitä myös jännitteellä  $V$ ,  $(\mu_1 - \mu_2) = eV$ , joten

$$I = e^2V \times \frac{2}{h} = \frac{2e^2V}{h} \quad (2.3)$$

ja

$$G_0 = \frac{1}{V} = \frac{2e^2}{h}. \quad (2.4)$$

Jokainen johtavuuskanava lisää johtavuutta yhden  $G_0$ :n verran (Chen, 2011, Quantised electrical conductance). Tämä tunnetaan Landauerin yhtälönä. Voidaan jälleen huomata, että kvanttijohteen dimensioita ei käytetty yllä olevassa todistuksessa, eivätkä ne vaikuta konduktanssikvantin suuruuteen. Kun elektronin alkeisvaraus ja Planckin vakio sijoitetaan yhtälöön, saadaan yhden johtavuuskanavan resistanssiksi noin 12,9 k $\Omega$ . Todistuksessa oletetaan että nanojohtimen päiden kontaktit ovat heijastamattomat ja että johtuminen on täydellistä, joten saatu tulos on johtumisen teoreettinen yläraja. (Batra, 2002)

Johtavuuskvantin olemassaolo voidaan todistaa myös kokeellisesti, kuten tehtiin vuonna 1998 Stephen Frankin tutkimusryhmän ansiosta. Kokeessa MWCNT -kimppua laskettiin hitaasti kohti johtavaa metallia. Kun ensimmäinen, pisin nanoputkista osui metalliin, konduktanssi nousi  $G_0$ :n verran, ja samoin myös seuraavaksi pisimmän nanoputken tapauksessa. Johtavuus ei siis noussut tasaisesti, vaan aina  $G_0$ :n suuruisin askelin. Johtavuuden pääteltiin olevan kvantittunut. Samalla huomattiin myös hiilinanoputkien korkea sähköjohtavuuskyky. (Chen, 2011)

Kahdella kvanttikanavalla yhden nanoputken maksimijohtavuudeksi saadaan  $4e^2/h \sim 0,15$  mS, ja metallisten nanoputkien johtavuuden arvot lähestyvätkin tätä teoreettista rajaa. (Biercuk, 2008) Myös minimiresistanssi voidaan laskea tämän ja ballistisen pituuden perusteella, jolloin resistanssin arvoksi saadaan vain  $10^{-6}$   $\Omega/\text{cm}$ . Paras mitattu resistiivisyyden arvo on saatu aikaan MWNT:llä, joka oli  $5 \times 10^{-6}$   $\Omega/\text{cm}$ . (Schönenberger, 1999)

Nanoputkien sähkönjohtavuus voi heiketä, jos nanoputkeen on syntynyt virheitä, kuten valmistuksessa ilmeneviä rakenteellisia vikoja tai suurten ulkoisten voimien vaikutuksesta. Myös korkeat lämpötilat ja voimakkaat sähkökentät ovat tutkimuksissa heikentäneet johtavuutta. Alttiimpia virheiden vaikutuksille ovat puolijohdetyyppiset nanoputket, toisaalta armchair-nanoputket kestävät virheitä parhaiten menettämättä johtavuuttaan.

#### 2.4 Muut yksittäisten nanoputkien ominaisuudet

Johtavuuden lisäksi voidaan tarkastella myös muita yksittäisten nanoputkien fysikaalisia ominaisuuksia, ja verrata niitä yleisesti käytettyihin johtavuusmetalleihin. Yksiseinäisten nanoputkien tiheys on noin  $1,3 \text{ g/cm}^3$  ja moniseinäisten  $2,1 \text{ g/cm}^3$ , kun taas kuparilla ja alumiinilla vastaavat arvot ovat  $8,96 \text{ g/cm}^3$  ja  $2,7 \text{ g/cm}^3$ . Maksimivirrantiheys nanoputkessa on luokkaa  $10^9$ – $10^{10} \text{ A/cm}^2$ , siis suurempi kuin suprajohteiden virrantiheys. Virrantiheyteen vaikuttavat heikentävästi nanoputken suuri pituus sekä korkeat sähkökentät ja lämpötilat, mutta se säilyy silti todella korkeana.

Hiilinanoputkien mekaanisia ominaisuuksia on myös mitattu, ja tulokset ovat olleet merkittävästi parempia kuin parhailla nykyisin käytössä olevilla suuren kestävyuden materiaaleilla. Kimmokertoimen on mitattu olevan  $0,3$ – $0,95 \text{ TPa}$ , vetolujuuden  $10$ – $100 \text{ GPa}$ , ja venymän  $6$ – $12 \%$ . Kokeellisesti mitatut lämmönjohtavuusarvot nanoputkille akselin suunnassa ovat  $3500 \text{ W/mK}$ , yksiseinäisille nanoputkille ja  $3000 \text{ W/mK}$  moniseinäisille nanoputkille. Näin korkeat arvot kertovat tehokkaasta lämmön poistamisesta nanoputkien suuren lämmönsiirtopinta-alan avulla. (Lekawa-Raus, 2014)

Kun hiilinanoputki yhdistyy metalliin, syntyy rajapintaan kontakti, joka voi nostaa kontaktiresistanssin suuremmaksi kuin ideaalinen  $h/4e^2$ . Kontaktin laatuun vaikuttaa kaksi asiaa. Ensinnäkin kontaktin puhtaus ja siihen käytetyt materiaalit vaikuttavat. Parhaat kontaktit saadaan testien mukaan aikaan kullalla ja palladiumilla. Toinen merkittävämpi seikka ovat metallin ja puolijohdeisen nanoputken väliin muodostuvat Schottky-vallit. Vallin korkeus riippuu käytettävästä metallista. Jos vallin korkeus nousee liian suureksi, elektronit eivät pääse etenemään kontaktin yli. Energia-aukko kasvaa nanoputken halkaisijan

pienentyessä, joten jokaiselle metallille on olemassa kriittinen halkaisija, jota pienemmillä nanoputkilla elektronit eivät pääse kontaktin yli. Palladiumilla kontakti on ohminen vain jos nanoputken halkaisija on  $> 1,5$  nm. Schottky-vallien ansiosta nanoputket voivat toimia FET-transistoreina. (Biercuk, 2008)



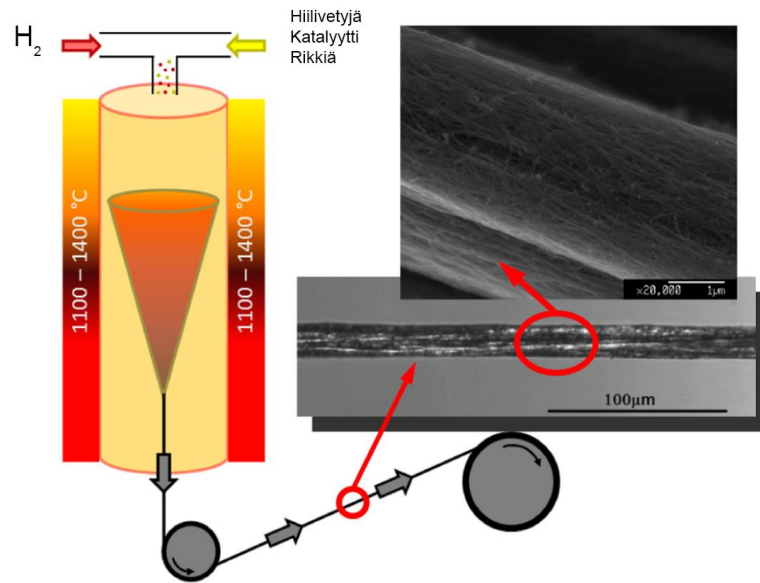
### 3. MAKROTASON JOHTAVUUS

Kuten kappaleessa 2 todettiin, hiilinanoputket ovat mielenkiintoinen ja erittäin suorituskykyinen materiaali johtavuuden, virrantiheyden, tiheyden, mekaanisen kestävyuden ja lämmönjohtavuuden kannalta. Haasteena on kuitenkin yksittäisten nanoputkien ominaisuuksien toistaminen suuremmassa mittakaavassa, eli reaali maailman laitteissa käytettävänä johteena. Tässä kappaleessa tarkastellaan, miten johtavuus muuttuu makrotasoon siirryttäessä.

#### 3.1 Nanosäikeiden tekotavat

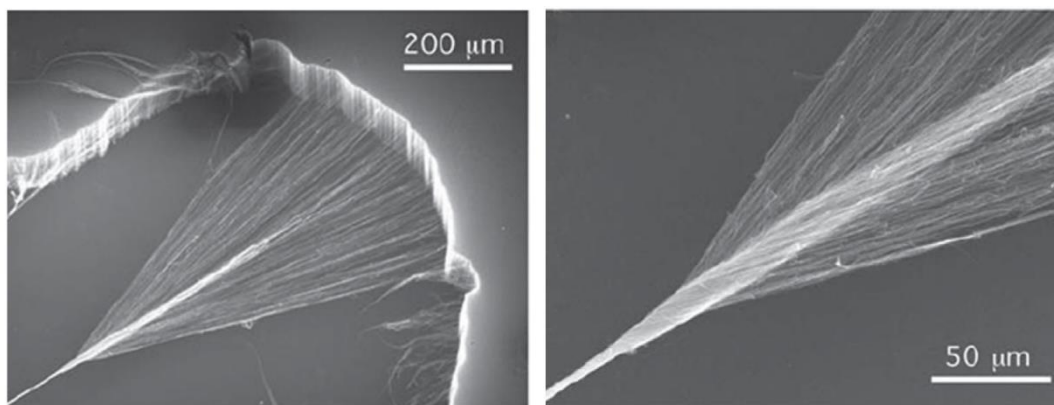
Hiilinanoputkista tehtävien säikeiden valmistus voidaan jakaa kahteen kategoriaan, märkään ja kuivaan pyörittämiseen. Märässä pyörittämisessä nanoputket ovat aluksi nestemäisessä liuoksessa, johon lisätään hyytymisainetta, joka voi olla esimerkiksi vettä, alkoholeja tai polymeerejä. CNT:t saadaan silloin saostumaan pitkien säikeiden muotoon. Syntyneet säikeet on puhdistettava vieraista materiaaleista, jotta saadaan aikaan puhtaita CNT-kuituja. Toisaalta nanoputkia voidaan myös käsitellä sopivilla aineilla sekä ennen pyörittämistä että sen jälkeen syntyvän kuidun ominaisuuksien parantamiseksi. Käytettyjen hiilinanoputkien pituus on tyypillisesti pienempi kuin kymmenen mikrometriä, ja menetelmää kehittämällä toivotaan päästävän suurempiin pituuksiin. (Schulz, 2014)

Kuiva pyöritys on puolestaan jaettu kahteen eri tapaan, yksi- ja kaksivaiheiseen metodiin. Yksivaiheisessa metodissa hiilinanoputkia tuotetaan ensin reaktorissa, ja seoksesta vedetään suoraan pitkiä säikeitä. Seokseen kuuluu hiilivetyä, katalyyttiä kuten ferroseenia, rikkiä ja vetyä, jotka kuumennetaan uunissa 1100–1400 asteeseen Celsiusta. Hiilivety hajoaa tuottaen hiiltä, josta nanoputket muodostuvat. CNT:t kasvavat katalyytin pinnalle, jonka kokoa kontrolloidaan vedyllä ja rikillä. CNT-aines vedetään sitten astian pohjasta metallitikulla, johon nanoputket kiinnittyvät. Van der Waalsin voimien ansiosta nanoputket vetävät toisiaan, ja syntyy pitkä nauha samaan suuntaan suuntautuneita nanoputkia. Kuvassa 3.1 näkyy periaate CNT-säikeiden valmistuksesta reaktorissa. Säikeistä tehdään tiiviimpää, kierteistä nauhaa kietomisen avulla. Tiiviyyttä lisätään myös haihdutusmetodilla. Yleisimmin käytettävässä tekniikassa nanoputket kastellaan asetonilla, jonka annetaan sitten haihtua. Haihtumisen seurauksena nanoputket pakkautuvat tiiviimmin toisiinsa kiinni hydrofobisten vuorovaikutusten tuloksena.



Kuva 3.1. Yksivaiheinen CNT-kuitujen pyöritys reaktorista ja elektronimikroskooppikuva tuotetusta kuidusta. Muokattu lähteestä (Kozioł, 2014)

Kaksivaiheisessa metodissa useimmiten käytetty tapa on kuitujen veto hiilinanoputkimetsistä tai muusta aikaisemmin valmistetusta nanoputkia sisältävästä säännöllisestä rakenteesta. Substraatin päälle asetetaan katalyytti, joka viedään yli 600-asteiseen uuniin. Hiilinanoputket kasvavat katalyytin päälle, kun uuniin tuodaan myös hiilivetyä kantajakaasun mukana. Syntyneestä seoksesta vedetään säie, johon seuraavat nanoputket tarttuvat. Useimmat kaksivaiheisessa metodissa valmistetut säikeet tiivistetään pyörittämällä, kuten kuvassa 3.2. (Lekawa-Raus, 2014)



Kuva 3.2. Johteen pyöritys yksittäisistä hiilinanoputkimetsistä vedettävistä säikeistä. (Behabtu, 2008)

### 3.2 Nanosäikeiden fysikaaliset ominaisuudet

Kuten nanoputkia käsittelevässä kappaleessa todettiin, teoreettinen tiheys yksittäisten putkien rakenteelle on 1,5 g/cm<sup>3</sup> ontton rakenteensa ansiosta. Tähän mennessä valmistettujen

säikeiden tiheys on noin  $1 \text{ g/cm}^3$ , johtuen nanoputkien väljemmästä pakkautumisesta kuidun sisällä, mikä pienentää tiheyttä. Kuparilla, raudalla ja alumiinilla vastaavat arvot ovat  $9 \text{ g/cm}^3$ ,  $7 \text{ g/cm}^3$  ja  $3 \text{ g/cm}^3$ , joten nanojohteet sopivat massansa puolesta erinomaisesti sovelluksiin, joissa pieni massa on toivottava ominaisuus.

Mekaaniset ominaisuudet ovat helpommin siirrettävissä makroskaalaan kuin sähköiset- ja lämmönjohtavuusominaisuudet. Jo nykyisin on tehty useita kuituja, joiden jäykkyys ylittää  $200 \text{ GPa}$  ja lujuus  $1,5 \text{ GPa}$ , mitkä ylittävät perinteisesti käytettyjen sähköjohteiden vastaavat ominaisuudet. Täytyy muistaa, että nämä arvot määritetään aineen poikkipinta-alaa käyttäen, joka hiilinanajohteiden tapauksessa on vaikea määrittää, joten ne eivät täysin suoraan sovellu vertailuun. Jos nanojohteille mitattuja arvoja pyritään normalisoimaan poikkipinta-alan suhteen, paranevat ne entisestään. (Lekawa-Raus, 2014)

Hiilinosäikeiden lämmönjohtavuuden tutkimus on vielä alkuvaiheessa, eikä siihen vaikuttavia tekijöitä ymmärretä tarpeeksi hyvin. Lämmönjohtavuutta on kuitenkin pystytty mittaamaan, ja raportoidut arvot vaihtelevat välillä  $5\text{--}448 \text{ W/mK}$  aksiaalisuunnassa. Yksittäisen nanoputken lämmönjohtavuuteen verrattuna nämä ovat erittäin heikkoja tuloksia, jotka johtuvat luultavasti säikeiden epätäydellisestä ja virheellisestä rakenteesta, kuten huonoista kontakteista nanoputkien välillä ja heikosta samansuuntaisuudesta. Lämmönjohtavuuteen näyttäisi kuitenkin vaikuttavan samankaltaiset johteiden ominaisuudet kuin sähköjohtavuuteen, kuten nanoputkien välisen resistanssin suuruus ja tiiviimpi pakkaus (Mayhew, 2014). Myös lämmönjohtavuutta voidaan parantaa douppaamalla eli seostamalla, ja valmistuksen aikana lisätty klooririkkihappo on nostanut johtavuutta jopa arvoon  $635 \text{ W/mK}$ , joka on korkeampi kuin nykyään johtimina käytettyjen materiaalien lämmönjohtavuus (Behabtu, 2013). Teoreettisten laskelmien mukaan CNT-johteiden johtavuuden pitäisi kuitenkin olla vielä paljon korkeampi, noin  $1230 \text{ W/mK}$ , joten lisätutkimuksia aiheesta tarvitaan vielä.

### 3.2.1 Sähköjohtavuus

Eräs tämän päivän tärkeimmistä tutkimusaiheista hiilinanoputkien alalla on yksittäisten nanoputkien erinomaisten sähköjohtavuusominaisuuksien siirtäminen makroskooppiseen tasoon. Tämä ei ole aivan helppoa, sillä johtavuuteen vaikuttavat monet säikeiden ominaisuudet, ja johtavuutta heikentävät useat tekijät. Johtavuuteen vaikuttavat erityisesti tuotettujen nanoputkien ominaisuuksien vaihtelut kiraalisuuden, halkaisijan, pituuden ja seinämien lukumäärän suhteen. Lisäksi johtavuutta heikentävät paikalliset viat, nanoputkien huono suuntautuminen johteen akselin suuntaisesti, paikalliset solmut ja epäpuhtaudet (Behabtu, 2008). Elektronit voivat hajaantua ei-toivottavista amorfisesta hiilestä tai

hiilivedyistä, jolloin ei saavuteta ballistista johtavuutta. Nykyiset parhaatkaan hiilinanajohtimet eivät ole vielä tarpeeksi korkealaatuisia mahdollisiin sovelluksiin.

Tutkimuksissa tehtyjen kuitujen raportoitu sähkönjohtavuus vaihtelee erittäin paljon. Johtavuuksia on julkaistu alueella  $10 \text{ cm}^{-1}$ – $67\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Tuotetun säikeen laatu vaikuttaa tietysti paljon, mutta eroilla on myös muita selityksiä. Eri tutkimuksissa nanokuituja on käsitelty erilaisilla aineilla sähkönjohtavuuden parantamiseksi. Onkin tärkeää ottaa huomioon tutkimusryhmien käyttämät esi- ja jälkikäsitelytoimenpiteet, kuten tuotettujen säikeiden puhdistus ja käytetty lämpötila. Myös kuitujen hapettuminen ilmassa olevan hapen kanssa sekä ilman kosteus vaikuttavat johtavuuteen ajan saatossa. Siksi valmistettujen kuitujen yhteydessä pitäisi aina mainita, millä tavalla niitä on käsitelty valmistuksen jälkeen. Vaihtoehtoisesti voitaisiin vertailla kuituja, joista on poistettu kaikki käsittelyn aiheuttamat poikkeamat kuumentamalla näytteitä korkeassa lämpötilassa tyhjiössä useiden tuntien ajan. (Lekawa-Raus, 2014)

### 3.2.2 Ominaisjohtavuus

Hiilinanajohteiden johtavuuden arviointi perinteisellä tavalla johteen pinta-alan perusteella ei ole järkevää, sillä tulokset ovat hyvin epäluotettavia. Kuitujen poikkipinnat ovat usein kaikkea muuta kuin ympyröitä. Siksi johtavuuden arvioinnissa kannattaa käyttää ominaisjohtavuutta, joka voidaan laskea yhtälöllä

$$\sigma' = \frac{G \times L}{LD} \times 10^9, \quad (3.1)$$

missä  $G$  on konduktanssi,  $L$  on pituus ja  $LD$  on lineaarinen tiheys. Ominaisjohtavuuden avulla voidaan tasapuolisesti vertailla eri johteita ottamalla huomioon myös johteen tiheys. Näin voidaan vertailla eri johdevaihtoehtoja erityisesti sovelluksissa, jossa lopullisen laitteen massa on tärkeä tieto eri vaihtoehtoja harkitessa.

Nykyisten hiilinanajohteiden ominaisjohtavuus on luokkaa  $0,2\text{--}2 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}/\text{g} \times \text{cm}^{-3}$  huoneenlämmössä. Parhaat tulokset on saatu yksiseinäisillä armchair-nanoputkilla. Ominaisjohtavuutta voidaan parantaa vielä yksittäisten nanoputkien pituutta lisäämällä, vähentämällä virheiden ja epäpuhtauksien määrää nanoputkien rakenteessa sekä nanoputkien säännöllisellä järjestäytymisellä johdekuidussa. (Koziol, 2014)

### 3.2.3 Maksimivirrantiheys

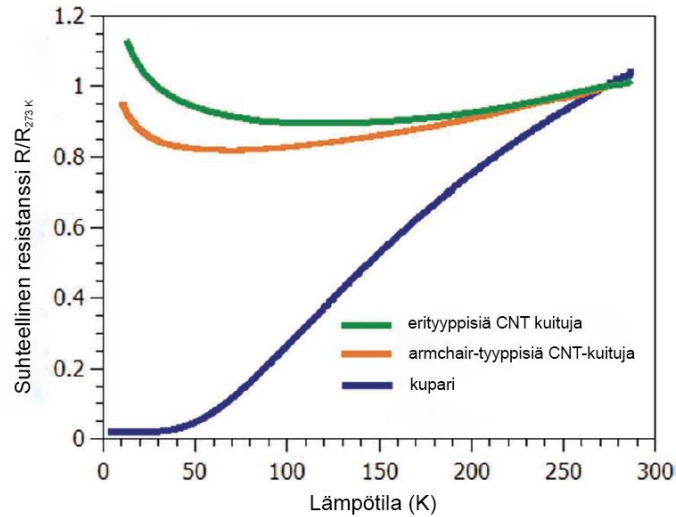
Yksittäisissä nanoputkissa maksimivirrantiheys huoneenlämmössä on noin  $10^9\text{--}10^{10} \text{ A/cm}^2$ , eli jopa korkeampi kuin suprajohteiden virrantiheys ja erittäin paljon korkeampi kuin

kuparijohtimien. Sen sijaan nanoputkista tehtyjen säikeiden maksimivirrantiheys on huomattavasti alhaisempi, noin  $10^4$ – $10^5$  A/cm<sup>2</sup>. Tämä on kuitenkin erittäin hyvä tulos lähes kaikkiin realistisiin sovelluskohteisiin. Maksimivirtaa voidaan arvioida myös virrankantokyvyllä, joka on maksimivirta, jonka johdin kestää sulamatta poikki. Lämpötila johteessa kasvaa resistanssin vaikutuksesta. Myös virran taajuus ja lämmönpoiston tehokkuus vaikuttavat lopulliseen lämpötilaan. Lämmönpoiston suuruus riippuu käytettävissä olevasta jäähdytyspinta-alasta, ympäristön lämpötilasta ja eristyksen tyypistä. (Lekawa-Raus, 2014)

### **3.2.4 Lämpötilan vaikutus resistiivisyyteen**

Kuten muillakin johteilla, myös CNT-johteilla resistiivisyys ja sitä kautta johtavuus muuttuu lämpötilan mukaan. Tavallisilla metalleilla resistiivisyys laskee lämpötilan laskiessa, sillä varaustenkuljettajien hajaannus vähenee pienissä lämpötiloissa. Tarpeeksi matalissa lämpötiloissa (30 K) resistiivisyyden lasku loppuu ja se vakioituu. Puolijohteilla sen sijaan nollan kelvinin lämpötilassa ei kulje virtaa ja resistiivisyys on käytännössä ääretön, mutta lämpötilan noustessa ilmaantuu varauksenkuljettajia, jolloin resistiivisyys laskee. Suurilla lämpötiloilla resistiivisyys alkaa taas nousta hajaantumisen lisääntyessä.

CNT-johteet eivät kuitenkaan kuulu kumpaankaan ryhmään resistiivisyyden muutoksen perusteella. Lämpötilan laskiessa nanokuidut käyttäytyvät aluksi metallisesti, eli resistiivisyys alkaa laskea lämpötilan laskiessa. Kuitenkin tietyn rajalämpötilan jälkeen resistiivisyys alkaa taas nousta (Behabtu, 2013). Rajalämpötilan arvo myös muuttuu eri nanojohteiden välillä, minkä seurauksena resistiivisyys nollassa kelvinissä vaihtelee äärellisestä arvosta aina lähes äärettömän suureen. Mittausten mukaan rajalämpötilan arvo on vaihdellut 40 kelvinistä yli 300 kelviniin. Kuvassa 3.3 näkyy yhteenvetona resistanssin muutos lämpötilan funktiona. Teoria ilmiön taustalla ei ole vielä täysin tiedossa, eikä matemaattista mallia ole olemassa, joten lisätutkimuksia tarvitaan.



Kuva 3.3. Eri johdetyyppien suhteellisen resistanssin muutos eri lämpötiloissa. Muokattu lähteestä (Lekawa-Raus, 2014)

Rajalämpötilan arvo riippuu käytettyjen nanoputkien rakenteesta. Kokeissa on huomattu, että nanoputkilta sähköjohtavuuden kannalta toivottavat ominaisuudet, eli metallisten nanoputkien suuri määrä, puhtaus, suuntautuminen ja hyvä pakkaustiheys, johtavat rajalämpötilan laskuun. CNT-johteet käyttäytyvät siis enemmän metallien tavoin, eikä puolijohdemainen resistanssin nousu rajalämpötilan alapuolella ole voimakasta. Vastaavasti ei-toivottavat ominaisuudet aiheuttavat puolijohdemaista käyttäytymistä. Lämpötilaresistanssiriippuvuutta voitaisiin siis käyttää mittarina CNT-johteiden soveltuvuudesta korkeaa sähköjohtavuutta tarvitseviin sovelluksiin. (Lekawa-Raus, 2014)

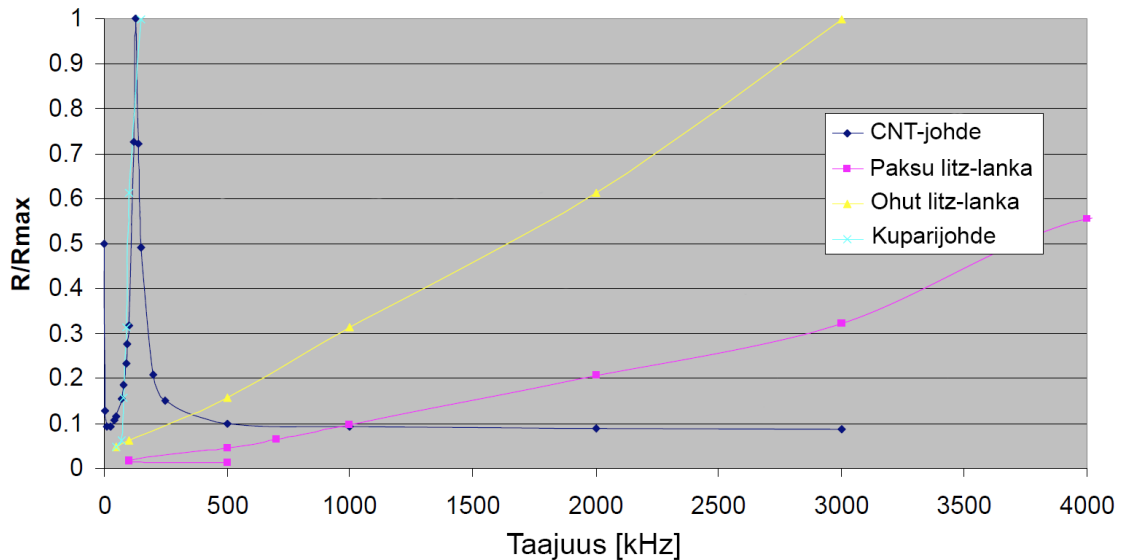
### 3.2.5 Korkeataajuiset signaalit

Perinteisillä johtimilla korkeataajuisen signaalien kuljetus voi johtaa ongelmiin virranahdoefektin vuoksi. Virranahdo on ilmiö, jossa suurilla taajuuksilla virrantiheys on suurin johtimen reunoilla ja pienin johtimen keskellä. Virran siirron tehokkuus kärsii, sillä käytettävissä oleva poikkipinta-ala pienenee ja resistanssi kasvaa. Myös vaihtovirralla lukuisissa lähekkäin olevissa johteissa havaittava läheisyysvaikutus lisää resistanssia.

Hiilinanajohteiden tapauksessa ei voida puhua pyöreästä ja yhtenäisestä poikkipinta-alasta, joten virranahdon ja läheisyysvaikutuksen pitäisi pienentyä. Eri nanoputkien välillä on aina pieni resistanssi ja rinnakkainen kapasitanssi, mutta tarpeeksi suurilla taajuuksilla kapasitanssi poistaa resistanssin vaikutuksen. Korkeataajuisen signaalien tarkka käyttäytyminen vaatii vielä lisätutkimuksia oikeilla nanosäikeillä.

Kuvassa 3.4 on esitetty kuparilangan, kahden eri halkaisijan litz-langan ja hiilinanoputkikuidun välille 0–1 normalisoidun resistanssin vertailu. Litz-lanka on

johdemateriaali, jossa on useita hyvin ohuita johdelankoja kierretty yhteen. Yksittäiset johdelangat on eristetty sähköisesti toisistaan, jolloin virranahdon vaikutus vähenee ja litz-lankaa voidaan käyttää suuritaajuisissa sovelluksissa. Kuvassa 3.4 on esitetty graafisesti erityyppisten johteiden resistanssin muutos taajuuden funktiona.



Kuva 3.4. CNT-johteiden normalisoitu resistanssi taajuuden funktiona. Muokattu lähteestä (Lashmore, 2008)

Kuvasta nähdään, että tavallisen kuparilangan resistanssi jatkaa voimakkaasti nousuaan taajuuden kasvaessa. Kahdesta litz-langasta ohuemmista johdesäikeistä tehdyn langan resistanssi on pienempi kuin paksummista säikeistä valmistetun langan. Kummankin litz-langan resistanssi kuitenkin kasvaa taajuutta nostettaessa. Sen sijaan nanosäikeen resistanssi romahtaa tietyn rajan jälkeen, kun nanoputkien välinen kapasitanssi kumoaa sen vaikutuksen. Taajuuden kasvaessa resistanssin arvo pysyy vakiona, mikä on noin 10 % säikeen maksimiresistanssista. (Lashmore, 2008)

### 3.2.6 Haitalliset olosuhteet

Kupariin verrattuna hiilinanajohteilla on selkeä etu, kun valitaan johdinta haasteellisiin olosuhteisiin. Nanoputket ovat vastustuskykyisiä ruostumiselle ja korroosiolle, toisin kuin kupari. Tutkimuksissa on altistettu sekä CNT-kuitu että kuparijohde voimakkaille hapoille, kuten suolahapolle ja rikkihapolle. Kolmenkymmenen päivän kuluttua kuparijohdin oli sulanut kokonaan, mutta nanojohtimessa ei havaittu vahinkoa. Kuparijohtimen resistanssi kasvoi voimakkaasti korroosion seurauksena ennen sen stabiloitumista. Nanojohtimen

resistanssi sen sijaan pieneni hieman saostumisen vuoksi ja stabiloitui sitten nopeasti. (Janas, 2013)

Korkeassa lämpötilassa CNT-johteet toimivat hyvin noin 450 celsiusasteeseen saakka, minkä yläpuolella ne tuhoutuivat. Tämän lämpötilan pitäisi kuitenkin olla tarpeeksi korkea useimmille sovelluksille. Tähän mennessä suoritettavat kokeet antavat viitteitä siitä, että CNT-johteet saattavat syrjäyttää kuparijohtimet sovelluksissa, joissa johtimet joutuvat altistumaan vihamielisille olosuhteille. (Cabrero-Vilatela, 2013)

### **3.3 CNT-johteiden sähkönjohtavuuden parantaminen**

Parhaatkaan nykyään tuotetut hiilinanajohteet eivät yllä kuparin tasolle, kun kyse on sähkönjohtavuudesta. Tulokset ovat kuitenkin olleet lupaavia, ja jos johtavuuden parantuminen jatkuu samaa tahtia kuin tähänkin saakka, voi hiilinanajohteiden käyttö muuttua varteenotettavaksi vaihtoehdoksi aluksi joillakin sovellusalueilla, ja myöhemmin ehkä myös muualla. Suurin ongelma johtavuuden parantamisessa on kuidun rakenteiden kontrollointi ja yksittäisten nanoputkien asettuminen satunnaisesti, kun parhaan tuloksen saavuttamiseksi kaikki olisivat yhdensuuntaisia. Tässä kappaleessa tarkastellaan syitä, jotka haittaavat sähkönjohtavuutta nykyään tuotetuissa kuiduissa. Kappaleessa esitellään myös tapoja, joiden avulla johteiden sähkönjohtavuutta voitaisiin parantaa.

#### **3.3.1 Nanoputkien tyypit**

Parhaan sähkönjohtavuuden tuottavat pienen halkaisijan armchair-nanoputket. Paras tulos saadaan, jos johde sisältää vain tämän tyyppisiä nanoputkia, ja muut tyypit on poistettu niiden joukosta. Tämä on kuitenkin vielä nykyään vain teoreettinen vaihtoehto, sillä kattavaa eri tyyppien erottelua ei pystytä tekemään. Armchair-nanoputket ovat paras vaihtoehto siksi, että ne ovat aina metallisia, riippumatta halkaisijan koosta. Pienten nanoputkien käyttö taas mahdollistaa nanoputkien tiheän pakkautumisen, jolloin johteesta tulee mahdollisimman ohut. Samantyyppisten nanoputkien käyttö parantaa myös elektronien siirtymistä väliaineesta toiseen. (Lekawa-Raus, 2014)

Moniseinäiset nanoputket eivät välttämättä ole parempia sähkönjohteita kuin yksiseinäiset, vaikka moniseinäisistä nanoputkista saataisiinkin kokonaan armchair-tyyppisiä. Tämä johtuu siitä, että sisemmät kerrokset eivät välttämättä osallistu sähkön siirtoon, sillä ne eivät ole fyysisesti kosketuksissa elektrodeihin. Kokeissa on havaittu, että vasta suurilla lähdejännitteillä myös sisemmät seinämät siirtävät elektroneja. Normaaleissa olosuhteissa yksiseinäiset nanoputket ovat parempia sähkönjohteita, sillä elektronien siirtymistä eri seinämien välillä ei voida olettaa. Kaiken lisäksi kokonaan armchair-tyyppisiä moniseinäisiä nanoputkia ei ole pystytty valmistamaan, vaikka teoriassa ne voisivatkin olla mahdollisia.



Sen sijaan yksiseinäisiä, vain armchair-tyyppisiä johteita on jo pystytty valmistamaan (Sundaram, 2011).

### **3.3.2 Nanoputkien pituus**

Nanojohteen johtavuus paranee sen mukaan, mitä pidempiä nanoputkia johteessa käytetään. Pitkillä nanoputkilla johteessa kulkeva varaus kulkee kahden nanoputken välisen kontaktin yli mahdollisimman harvoin, jolloin resistanssi minimoituu. Yhdessä CNT-kuidussa on yleensä miljoonia kontakteja, joten pitkillä nanoputkilla niiden määrä tippuu merkittävästi. Lisäksi pitkillä nanoputkilla myös kontaktit saadaan levittymään laajalle pituudelle nanoputkien kylkiin (Xu, 2013; Behabtu, 2013). Johtavuus paranee, vaikka johteessa olisi käytetty useita erityyppisiä nanoputkia. Pisimmät CNT-metsistä saatavat nanoputket ovat olleet kuusi millimetriä pitkiä, ja CNT-metsistä pyörittämällä voidaankin parhaiten hallita hiilinanoputkien pituutta. Märkäpyöritys-valmistusmenetelmässä näin pitkiä nanoputkia ei voida käyttää, sillä poikittain olevat nanoputket saattaisivat tukkia pyörityslaitteiston. Märkäpyörityksessä käytetäänkin vain joidenkin mikrometrien pituisia nanoputkia, mutta nykyistä parempi nanoputkien ohjaaminen samansuuntaisiksi saattaisi tulevaisuudessa auttaa ongelmaan. (Lekawa-Raus, 2014)

### **3.3.3 Johteiden rakenne**

Hiilinanoputkista valmistetut johteet pyritään valmistamaan niin, että nanoputket ovat mahdollisimman tiiviisti pakkautuneet. Tiiviillä pakkauksella on monia etuja kuitujen ominaisuuksiin. Ensinnäkin sähkönjohtavuus paranee, sillä nanoputkien väliset kontaktit saadaan pitkiksi, ja varausten kokema resistanssi pienenee. Samalla paranee myös johteen mekaaninen kestävyys, koska johde saadaan tasalaatuiseksi ja mekaanisesti heikoimmat kohdat saadaan poistettua. Kolmanneksi johteen fyysiset mitat saadaan pieniksi, ja samalle tilavuudelle saadaan parempi johtavuus.

Hiilinanoputkien ominaisuudet riippuvat voimakkaasti mittaussuunnasta, eli ne ovat anisotrooppisia. Sähkönjohtavuus on suurimmillaan putken akselin suunnassa, ja pienimmillään sitä vastaan kohtisuorassa. Parhaaseen johtavuuteen makroskooppisessa johteessa päästään siis silloin, kun kaikki nanoputket ovat järjestäytyneet aksiaalisuuntaisesti. Samalla myös nanoputkien väliset kontaktit pitenevät ja kokonaisresistanssi pienenee.

Kuivalla pyörittämisellä valmistetut nanosäikeet saavat muotonsa, kun ne vedetään ulos läheseoksesta, ja myös nanoputkien suuntaavuus määräytyy tässä vaiheessa. Paras suuntaavuus saavutetaan, kun säiettä vetävä voima ja nanoputkia yhdistävät Van der Waalsin voimat ovat sopivassa suhteessa toisiinsa nähden. Tiivistymisvaiheessa johdetta voidaan

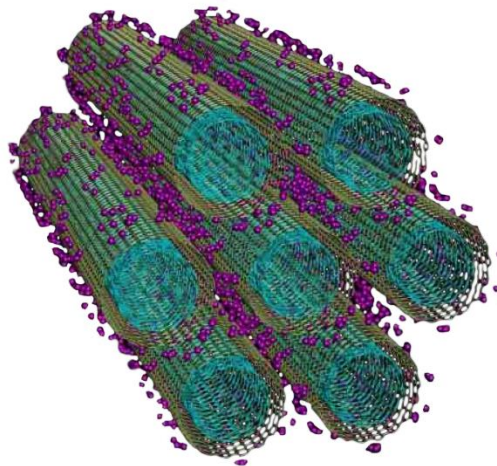
vetää vielä lisää, jolloin päästään rakenteeseen, jossa eri nanoputkien välinen kulma on vain noin 10 astetta, eli suuntaavuus on hyvä. Nanojohteita voidaan tiivistää myös pyörittämällä, mutta siinä tapauksessa itse pyöritys kääntää nanoputkia epäjärjestykseen, mikä puolestaan heikentää elektronien suoraa siirtymistä johdetta pitkin ja johtavuus kärsii. Tiivistäminen pyörittämällä ei siis ole suositeltava valmistusvaihe, jos säikeitä aiotaan käyttää sähköjohteena.

Niissä valmistusmetodeissa, joissa nanosäikeet vedetään seoksesta kapean reiän läpi, reiän halkaisijalla on merkitystä nanoputkien suuntaavuuteen. Mitä pienempi on aukko, sitä paremmin nanoputket ovat järjestyneet samansuuntaisesti ja sitä parempi on sen sähköjohtavuus. Liian pieni aukko kuitenkin tukkeutuu helposti poikittaisilla nanoputkilla, jos käytettävä seos ei ole tasalaatuista. (Lekawa-Raus, 2014)

Myös kuidun porositeetti eli huokoisuus vaikuttaa sähköjohtavuuteen. Mittausten mukaan kuitujen johtavuus laskee huokoisuuden kasvaessa, mutta ominaisjohtavuuteen se ei vaikuta. Tämä johtuu luultavasti siitä, että kuidussa olevat nanoputket ovat muodostaneet kimppuja, joiden sisällä olevat nanoputkien väliset kontaktit johtavat paljon paremmin kuin eri kimppujen väliset kontaktit. Kun johdetta tiivistetään pyörittämällä, kimppujen välisten kontaktien määrä kasvaa, mutta hiilinanoputkien välisten kontaktien määrä pysyy samana, eikä johtavuus merkittävästi nouse. (Miao, 2011)

### **3.3.4 Kemiallinen käsittely**

Yksi keino parantaa nanojohteiden johtavuutta on käsitellä niitä kemiallisilla liuoksilla joko valmistuksen aikana tai sen jälkeen. Suurimman parannuksen johtavuuteen ovat tuottaneet käsittelyt epäorgaanisilla materiaaleilla, kuten klooririkkihapolla, typpihapolla, bromilla, kaliumilla tai jodilla. (Janas, 2014) Kaikki nämä aineet lisäävät myös johteiden metallisuutta, eli niiden resistiivisyys lämpötilan vaihdellessa käyttäytyy enemmän metallien tavoin. Kemiallisella käsittelyllä on onnistuttu ylittämään kuparin ja alumiinin ominaissähköjohtavuuden arvo. Parhaan absoluuttisen johtavuuden arvo on saavutettu käyttämällä valmistuksessa klooririkkihappoa ja jodia, jonka leviämistä on havainnollistettu kuvassa 3.5. (Zhao, 2011)



Kuva 3.5. Havainnekuva jodilla käsitellystä CNT-kuidusta. Muokattu lähteestä (Zhao, 2011)

Johteiden käsittely kemiallisesti voi parantaa johtavuutta merkittävästi, ja eri aineiden ja yhdisteiden vaikutuksia on syytä tutkia vielä lisää. Kemialliset käsittelytavat eivät kuitenkaan ole ratkaisu kaikkiin ongelmiin, sillä useat käsittelyvaiheet lisäävät nanojohteiden tuotannon kustannuksia merkittävästi, eikä käsiteltyjä kuituja voida käyttää kaikissa sovelluksissa. Siksi olisikin tärkeämpää tuntea johtavuuteen vaikuttavat tekijät ja vaikuttaa siihen suoraan jo valmistusvaiheessa.

### 3.3.5 Epäpuhtaudet ja valmistusvirheet

Hiilinanajohteiden valmistuksessa syntyy vaihteleva määrä erilaisia epäpuhtauksia, jotka haittaavat varausten kulkua johtimissa. Epäpuhtauksia on kahta tyyppiä; ne voivat olla joko vieraita molekyylejä tai hiilimateriaalista syntyneitä rakenteita. Vieraat polymeerit ovat erityisen haitallisia, sillä ne tunkeutuvat johtimen sisään ja heikentävät johtavuutta selvästi. Hiilestä voi valmistuksen aikana syntyä johteen joukkoon monenlaisia rakenteita, kuten grafeenia tai amorfista hiiltä, jotka paitsi heikentävät johtavuutta, myös lisäävät turhaa massaa rakenteeseen ja näin heikentävät hiilinanajohteiden kevyttä rakennetta ja hyvää ominaisjohtavuutta. Vieraat rakenteet saattavat myös haitata yksittäisten kuitujen pyörittämistä paksummiksi johteiksi.

Yleisin tapa vähentää epäpuhtauksien määrää on johteen lämpökäsittely. Ultraäänikäsittelyä käytetään myös, mutta se lisää virheitä nanorakenteissa, eikä siten ole suositeltava keino. Tutkimuksissa kuidun käsittely 800 kelvinin lämpötilassa argonkaasussa on poistanut suurimman osan epäpuhtauksista. Käytännöllisintä olisi kuitenkin estää epäpuhtauksien syntyminen jo syntetisointivaiheessa esimerkiksi hyvän raaka-aineen valinnalla.

Nanoputkien valmistuksessa voi syntyä haitallisia virheitä, kuten vakansseja, nanoputkien taipumista ja muita ei-toivottuja hiilirakenteita. Virheet häiritsevät nanoputkista

valmistettujen kaapeleiden sähkönsiirtoa. Kuten aikaisemmissa kappaleissa on todettu, täysin armchair-tyyppisistä nanoputkista koostuvat säikeet olisivat kaikkein paras vaihtoehto sähköjohtavuuden kannalta. Armchair-tyyppiset nanoputket ovatkin myös kaikkein vastustuskykyisimpiä syntyville virheille. Sähköjohtavuuden kannalta haitallisimpia virheitä ovat virheet atomien järjestäytymisessä, kuten vakanssit. Näitä virheitä voidaan vähentää nostamalla syntetisointiprosessin lämpötilaa. (Lekawa-Raus, 2014)

## 4. CNT-JOHTEIDEN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Yksi suurimmista haasteista hiilinanoputkien valmistuksessa on yksittäisten nanoputkien erinomaisten sähköisten ja mekaanisten ominaisuuksien siirtäminen makrotason johteisiin. Erilaiset johdot tulevat luultavasti olemaan yksi nanoputkien tärkeimmistä käyttökohteista. Perinteisillä kuparijohtimilla on monia rajoituksia, jotka rajoittavat niiden käyttöä, kuten massa, virranahdo, mekaaninen lujuus ja elektronimigraation vaikutus. Lisäksi kuparin odotetaan kallistuvan seuraavina vuosikymmeninä, kun sen louhiminen muuttuu kalliimmaksi. Helposti saatavissa oleva hiili voisi siis olla potentiaalinen vaihtoehto.

### 4.1 Teollinen valmistus

Jotta hiilinanajohteiden käyttö voisi yleistyä tulevaisuudessa, täytyy ensin ratkaista monia ongelmia johteiden valmistuksessa. Nykyään perinteisillä johteilla käytössä olevat valmistusmenetelmät eivät sovellu nanojohteiden valmistukseen. Tavoitteena on saada aikaan menetelmä, jolla johdetta voidaan tuottaa nopeasti halutuilla dimensioilla. Lisäksi hiilinanajohteet tarvitsevat niille sopivan eristyksen. Tavallisiin kuparijohteisiin liittyminen täytyisi tapahtua luotettavien ja pieniresistanssisten kontaktien välityksellä, jotta hiilinanajohteista tehtyä piiriä voitaisiin käyttää nykyisten piirien rinnalla. Valmistuksen kustannusten täytyisi olla niin alhaiset, että suurien johdinmäärien tuottaminen saataisiin kannattavaksi. Samalla täytyisi huolehtia CNT-johteiden valmistuksen mahdollisesti aiheuttamasta terveysriskistä. Vaikka valmiiseen kuituun sitoutuneena nanoputket ovat harmittomia, vapaasti ilmassa kulkeutuvina ja hengitettynä ne saattavat olla terveydelle haitallisia samaan tapaan kuin asbesti (Ali-Boucetta, 2013).

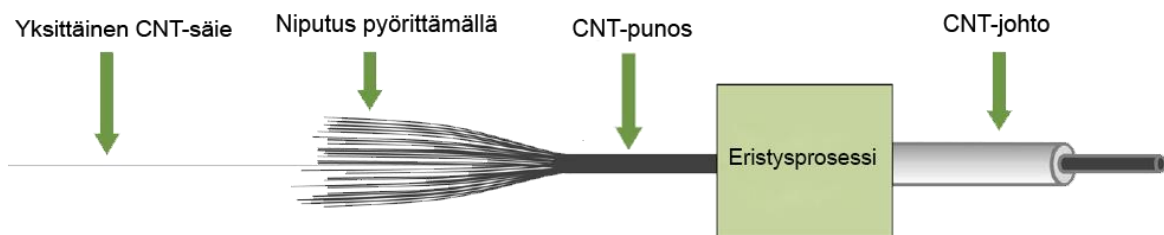
Kaikkein todennäköisimmät menetelmät johteiden teolliseen valmistukseen ovat puristus ja pyöritys joko suoraan CVD-uunista, nestemäisestä kristallirakenteesta tai CNT-metsistä. Märkkää ja kuivaa pyöritystä käytetään jo onnistuneesti Kevlar-kuitujen valmistukseen (De Volder, 2013). Suora pyöritys uunista mahdollistaisi rajoittamattoman pituisten johteiden tuottamisen jopa 100 m/min nopeudella. Johteiden paksuutta voitaisiin säätää puristusaukon halkaisijaa kontrolloimalla, mutta kuten aikaisemmin todettiin, liian suuri aukko lisää poikittain olevien nanoputkien määrää johteessa, jolloin valmiin rakenteen sähkönjohtavuus kärsii. Paksuja johteita voitaisiin sen sijaan valmistaa yhdistämällä useita samanaikaisesti tuotettuja säikeitä. Tämä menetelmä on todettu toimivaksi kristalli- ja CNT-rakenteesta useita säikeitä pyörittämällä. Saavutettu nopeus oli 10 m/min, mikä on tarpeeksi suuri nopeus suurten tuotantomäärien valmistukseen. Vaikka näilläkin metodeilla on omat hankaluutensa, kuten pursotuksen käynnistys ja virheistä johtuvat halkeamiset, ovat ne silti parhaiten suuriin tuotantomääriin soveltuvat juuri tuotetun säikeen rajoittamattoman pituuden ansiosta. Useimmilla muilla metodeilla saadaan valmistettuja vain muutaman

senttimetrin pituisia säikeitä kerrallaan, joiden yhdistäminen johtavuuteen vaikuttamatta olisi erittäin vaikeaa. (Lekawa-Raus, 2014)

## 4.2 Johtojen eristys

Reaalimaailman käyttökohteisiin siirtyessä valmiiden hiilinanajohteiden eristys muodostuu valmistuksen tärkeäksi osa-alueeksi. Eristyksen ansiosta virta saadaan johdettua haluttua reittiä pitkin, eikä haitallisia oikosulkuja pääse tapahtumaan. Hyvä eristys on kestävä ja se suojaa johdetta ympäristön vaaroilta, jolloin haitallista korroosiota ei pääse tapahtumaan. Eristys on tärkeä myös sähköturvallisuuden näkökulmasta, sillä luotettavan eristyksen ansiosta ihmiset eivät joudu kosketuksiin sähkölaitteiden jännitteisten osien kanssa. Eristyksen paksuus riippuu käytettävästä sovelluksesta, jolloin sen paksuus voi vaihdella käämeissä käytettävästä mikrometriluokan ohuesta päällysteestä sähköjohtojen paksuun eristykseen. (Alvarez, 2014)

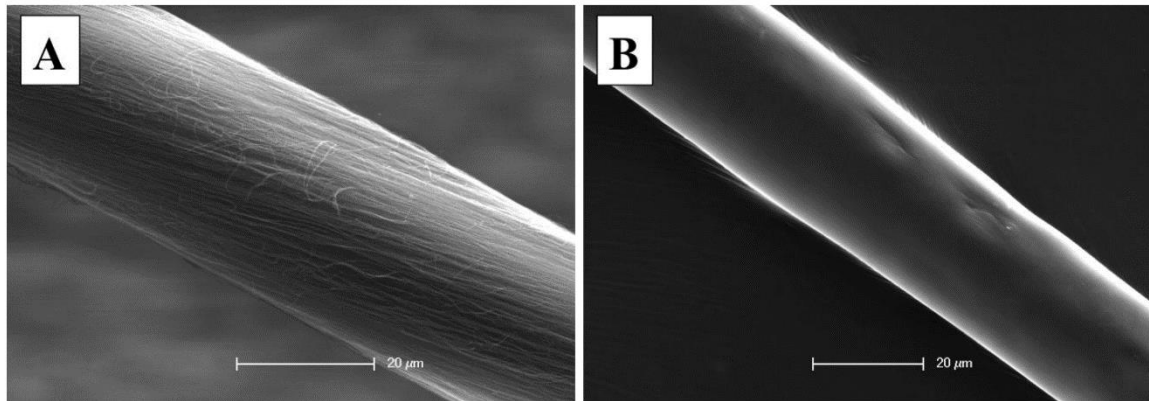
Hiilinanajohteiden eristys on vielä ratkaisematon ongelma, sillä suuren mittakaavan tuotantoa ei olla päästy tekemään. Paras ratkaisu olisi käyttää samoja eristysmetodeja kuin normaaleissa kuparijohteissakin, jolloin valmistusmenetelmien siirto uuteen tekniikkaan olisi helppoa. Nykyään eristys tapahtuu yleensä joko valmistamalla eristysmateriaali polymeeristä tai upottamalla johde hetkeksi eristemateriaaliin, jonka jälkeen eristemateriaalin annetaan kuivua johteen päälle. Eristysaineen levitys on viimeinen CNT-johdolle tehtävä valmistusvaihe, kuten kuvasta 4.1 nähdään.



Kuva 4.1. CNT-johdon valmistuksen periaate. Muokattu lähteestä (Kurzepa, 2014)

Molemmat edellä kuvatut valmistustavat voivat osoittautua vaikeiksi soveltaa hiilinanajohteiden eristykseen johteiden korkean porositeetin vuoksi. Tämä tarkoittaa, että johteen rakenneosien välissä on paljon tyhjää tilaa, jonne eristysaineet voivat joutua valmistuksen aikana tuhoten samalla hiilinanoputkien muodostaman johdinverkon. Eristetystä johteesta siis muodostuu johde- ja eristemateriaalin muodostama seos, jolla on erittäin huono sähkönjohtavuus. Valmistusmenetelmät perustuvat eristysaineen jäähtymiseen tai kuumentamiseen, joka saattaa myös vahingoittaa johteen rakennetta ja hiilinanajohdeverkon

hyvät sähköiset ja mekaaniset ominaisuudet tuhoutuvat. Kuvassa 4.2 on CNT-johto ennen eristystä ja sen jälkeen.



Kuva 4.2. Elektronimikroskoopilla otetut kuvat CNT-johteesta ilman polymeerieristystä (A) ja sen kanssa (B). Muokattu lähteestä (Alvarez, 2014)

Eristysten parissa on kuitenkin tehty lupaavaa tutkimusta, joiden tavoitteena on estää eristeaineen tunkeutuminen johteiden sisään. Eristeaineena pyritään käyttämään polymeerejä, joilla on korkea viskositeetti tai hydrofobisia ominaisuuksia. Vettä hylkivät materiaalit eivät pääse hiilijohteiden sisälle hydrofobisen vuorovaikutuksen ansiosta. CVD-metodilla valmistettujen hiilinanajohteiden eristyksessä voidaan tutkimusten mukaan käyttää polymeerejä, joiden viskositeetti on yli 100 000 mPa $\times$ s. Yksi tällainen materiaali on LDPE (low density polyethylene), jota käytetään myös perinteisten johteiden eristykseen (Koziol, 2014). Lupaavia materiaaleja ovat myös vedessä valmistetut eristeseokset, kuten kumilateksi, sillä hiilinanoputkien vettä hylkivän luonteen ansiosta lateksi ei pääse tunkeutumaan johteen sisään. Eräs lupaava kumimateriaali on HNBR (hydrogenated nitrile butadiene rubber) (Alvarez, 2014). Kumilateksia voidaan tuottaa johteen pinnalle, sillä lateksi kovettuu tasaiseksi kerrokseksi muutamassa sekunnissa.

Näiden valmistusmetodien ansiosta hiilinanajohteiden eristys voidaan toteuttaa samaan tapaan kuin nykyisten johteiden kanssa, jolloin eristys saadaan aikaan edullisesti ja suurella mittakaavalla.

### 4.3 Vertailua kuparin kanssa

Verrattaessa nykyään tuotettuja hiilinanoputkikuituja kuparijohteisiin, voidaan huomata molemmilla olevan omat vahvuudet ja heikkoudet toisiinsa nähden. Taulukkoon 4.1 on koottu tärkeimpiä eroja hiilinanajohteiden ja kuparijohteiden välillä.

Taulukko 4.1. CNT-johteiden vertailu kuparin kanssa

	CNT-johteet	Kuparijohteet
Tiheys [g/cm <sup>3</sup> ]	0,28–2	8,9
Sähkönjohtavuus [S/cm]	10–67 000	580 000
Ominais­sähkönjohtavuus [Sm <sup>-1</sup> /g×cm <sup>-3</sup> ]	0,07×10 <sup>4</sup> –19,6×10 <sup>6</sup>	6,5×10 <sup>6</sup>
Virrankantokyky [S/cm <sup>2</sup> ]	10 <sup>4</sup> –10 <sup>7</sup>	3×10 <sup>4</sup>
Lämmönjohtavuus [W/mK]	5–1230	400
Vetolujuus [GPa]	0,013–1,91	0,22

CNT-johteiden valmistus on vielä nykyisin kallista, mutta valmiin valmistusprosessin kanssa tuotanto voisi olla edullisempaa kuin kuparijohteiden tuotanto helposti saatavilla olevasta raaka-aineen, vähäisen materiaalin esikäsittelyn määrän ja pienten ympäristöhaittojen ansiosta. Molempia materiaaleja voidaan kierrättää ja uusiokäyttää tehokkaasti, ja kumpikin kestää normaaleissa käyttöolosuhteissa pitkään toimintakykyisenä. CNT-johteet kuitenkin vastustavat paremmin korroosiota ja sopivat siten hyvin vaativiin käyttökohteisiin.

Onton rakenteen vuoksi CNT-johteiden tiheys jää murto-osaan kuparin tiheydestä, jolloin valmiista johteesta tulee huomattavasti kevyempää. Kuten kappaleessa 3 todettiin, vaihtelee CNT-johteiden sähkönjohtavuus merkittävästi, mutta parhaimmatkaan niistä eivät yllä kuparin tasolle. Kun sähkönjohtavuus jaetaan tilavuudella, saadaan laskettua ominais­sähkönjohtavuus, joka on parhailla CNT-johteilla korkeampi kuin kuparilla. CNT-johteesta tehdyllä käämillä saadaan siis siirrettyä enemmän virtaa kuin yhtä painavalla kuparikäämillä. Virrankantokyky on molemmilla johdetyypeillä riittävä kaikkiin nykyisiin sovelluksiin.

Myös mekaaninen kestävyys vaihtelee CNT-johteilla paljon, mutta kuten ominais­sähkönjohtavuuden tapauksessa, kestävyudessa parhaat hiilinanajohteet peittoavat kuparijohteet. Ominaisarvossa hiilinanoputkien korkea vetokestävyys näkyy vielä selvemmin, jolloin rasituksessa CNT-johteet säilyvät vielä ehjinä kuparijohteiden pettäessä. Parhaiden CNT-johteiden lämmönjohtavuudet ylittävät kuparin lämmönjohtavuuden, mutta hiilinanoputkien erinomaiset lämmönjohtavuusarvot on kuitenkin vaikeampi siirtää makroskaalaan kuin mekaaniset ominaisuudet. (Lekawa-Raus, 2014)



## 4.4 Pilottihankkeet

Nykyisin tuotettuja hiilinanajohteita käyttämällä on valmistettu prototyypilaitteita, joiden avulla voidaan arvioida uuden johdemateriaalin soveltuvuutta eri käyttökohteisiin. Sen lisäksi, että johteista valmistetaan kokonaisia laitteita, on myös tärkeää tutkia, miten nanajohteiden lisääminen kuparijohteiden kanssa samaan piiriin vaikuttaa laitteen toimintaan ja miten eri johdetyyppien väliset kontaktit saadaan toteutettua. Tähän mennessä hiilinanajohteita käyttämällä on toteutettu ainakin normaalia sähköjohtoa, muuntaja, sähkömoottori sekä Ethernet- ja USB-kaapelit.

### 4.4.1 Sähköjohto

Ricen yliopisto on julkaissut monia mielenkiintoisia tuloksia hiilinanajohteisiin liittyen. Tutkimusten tuloksena on esitelty makroskooppisen kokoluokan hiilijohde, jolla on erittäin hyvät mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet. Johteen valmistukseen on käytetty märkäpyöritysmenetelmää, eli hiilinanoputket on aluksi liuotettu nesteeseen, ja saatu liuos on pursotettu pienten aukkojen läpi. Syntyneet ohuet säikeet on sitten pyöritetty yhdeksi paksummaksi johteeksi. Liuotinnesteenä käytettiin klooririkkihappoa. Ohuita säikeitä venytettiin pursotuksen jälkeen, jotta nanoputket olisivat mahdollisimman yhdensuuntaisia. Johteessa olevat hiilinanoputket ovat noin viiden mikrometrin pituisia. Syntyneistä johteista mitattiin mekaaniset, sähköiset ja termiset ominaisuudet. Keskimääräinen vetolujuus oli  $1,0 \pm 0,2$  GPa, sähköjohtavuus  $2,9 \pm 0,3$  MS/m ja resistiivisyys  $35 \pm 3$   $\mu\Omega\text{cm}$ . Käsittelemällä johde jodilla saatiin johtavuutta lisättyä arvoon  $5 \pm 0,5$  MS/m, jolloin resistiivisyys oli  $22 \pm 4$   $\mu\Omega\text{cm}$ . Terminen johtavuus oli  $380 \pm 15$  W/mK. Jodilla käsittely tuplasi termisen johtavuuden arvoon  $635$  W/mK. Johteen tiheys oli  $1,3 \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>, jonka jodikäsittely lisäsi arvoon  $1,4$  g/cm<sup>3</sup>.

Listatut arvot ovat erittäin hyviä verrattuna aikaisemmin tuotettuihin makroskooppisiin johteisiin. Hyvään mekaaniseen kestävyYTEEN vaikuttaa erityisesti CNT:n pituus, muotosuhde ja puhtaus. Sähköjohtavuuteen ei vaikuttanut johteen taivuttaminen, joten CNT-johteet näyttäisivät vastustavan taivutusväsymystä, toisin kuin kupari. Sähköjohtavuus ei putoa yhtä voimakkaasti kuin kimmokerroin epäpuhtauksien ja huonon suuntautumisen lisääntyessä. Uutta hiilinanajohdetta ja sen ominaisuuksia demonstroititiin ripustamalla 46 gramman LED-lamppu roikkumaan kahden johteen päähän, mikä näkyy valokuvassa 4.3.



Kuva 4.3. Hiilinojohteilla sytytetty LED-lamppu. (Rice University News, 2013)

Johteiden halkaisijat olivat  $24 \pm 1$  mikrometriä, joten ne kokevat noin 500 MPa:n rasituksen, joka on selvästi kuparin katkeamisrajaa korkeampi. Johtimissa saatiin kulkemaan noin 30 milliampeerin virta, joka riitti sytyttämään lampun. Virrantiheys johtimessa oli siis  $6,6 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>. (Behabtu, 2013)

#### 4.4.2 Sähkömoottori

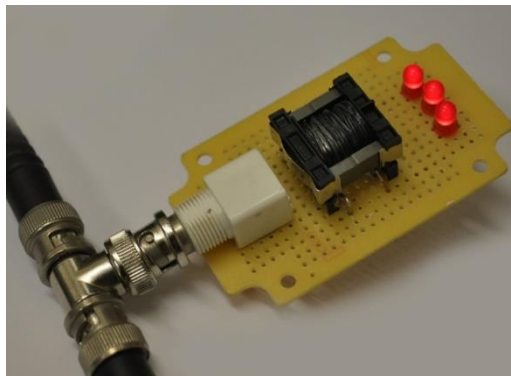
CNT-johteella olisi merkittäviä etuja sähkömoottorin suunnittelussa kupariin verrattuna, kun halutaan nostaa moottorin hyötysuhdetta. Suurin osa nykyisten sähkömoottoreiden häviöistä syntyy käämityksessä, joka lisäävät sen tuottamaa lämpöä. Moottoreiden kannalta merkittävimmät hiilinojohteen edut ovat virranahtoilmion sekä pyörrevirtojen minimoituminen, mikä nostaa selvästi moottorin hyötysuhdetta. Käämityksen lämpötila nousee tyypillisesti noin 120 asteeseen, jolloin kuparin sähkönjohtavuus laskee 72 prosenttiin huoneenlämpöjohtavuudesta. Hiilinojohteessa vastaavaa johtavuuden laskua ei tapahdu, vaan se pysyy lähes vakiona. Lisäksi moottorista voidaan tehdä aiempaa pienempi ja kevyempi CNT-materiaalin kuparia pienemmän tiheyden ja kestävämmän rakenteen ansiosta. Mikäli lähitulevaisuudessa pystytään valmistamaan teollisuuden käyttöön soveltuvia korkean johtavuuden hiilinojohteita, on niillä merkittävä vaikutus sähkömoottorin suunnitteluperusteisiin.

Lappeenrannan teknillisessä yliopistossa kehitettiin maailman ensimmäinen demonstraatiokäyttöön tarkoitettu sähkömoottori, joka käyttää hiilinojohteesta valmistettua johdinta kuparin korvikkeena moottorin käämityksissä. Johteen valmisti japanilais-hollantilainen Teijin Aramid -yhtiö, ja sen johtavuudeksi mitattiin 2,4 MS/m, mikä on vielä alhainen kupariin verrattuna. Valmiin moottorin hyötysuhteeksi saatiin 0,69, kun kuparilla käämityksen version hyötysuhteen pitäisi olla noin 0,8. Tämä osoittaa, että makroskooppisen CNT-langon johtavuuden täytyy vielä parantua, ennen kuin niitä voidaan käyttää suuressa mittakaavassa. (Pyrhönen, 2015)

#### 4.4.3 Muuntaja

CNT-johteesta on rakennettu myös pieni muuntaja käyttäen hiilinanoputkista tehtyä johdinlankaa. Muuntaja on luonnollinen testilaitte rakentaa, sillä se on yleisessä käytössä hyvin monenlaisissa sovelluksissa. Hiilinanajohteista rakennettu muuntaja voisi olla erityisen hyödyllinen esimerkiksi lentokoneissa, joissa laitteiden massalla on suuri merkitys. Nykyisin lentokoneissa käytetään 400 Hz taajuutta, jotta käämityksen ja muuntajan sydänmateriaalin massaa saadaan vähennettyä. Samalla kuitenkin syntyvien häviöiden määrä kasvaa virranahdoilmiön ja läheisysefektin vuoksi. Myös sydänmateriaalin häviöt kasvavat. Hiilinanajohteista tehty muuntaja voisi ratkaista näitä ongelmia nanoputkien pienen massan, hyvien mekaanisten ominaisuuksien ja vähäisen virranahdon ansiosta.

Käytetyt johteet valmistettiin CVD-metodilla, ja niiden halkaisija oli 10–20 mikrometriä. Yksittäiset kuidut pyöritettiin paksummiksi johteiksi heti syntetisoinnin jälkeen. Johteet eristettiin silikonilla, joka muodostaa ohuen ja yhtenäisen kerroksen johteen pinnalle. Muuntajassa on 24 kierrosta ensiökäämissä ja 12 kierrosta toisiokäämissä. Samalla rakennettiin myös kuparista tehty toisiokäämi kahden eri johdemateriaalin vertailun mahdollistamiseksi. Kyseinen muuntaja on valokuvattu kuvaan 4.4.



Kuva 4.4. CNT-johdetta käyttävä muuntaja.

Avoimella ja kuormitetulla piirillä tehtyjen kokeiden mukaan muuntaja noudatti muuntajille kehitettyjä malleja samoin kuin tavallinen kuparilla käämitty muuntaja. Ominaisuudet säilyivät hyvinä myös taajuutta nostettaessa. CNT-johteella oli kuitenkin vielä korkeampi resistanssi kuin kuparijohtimella, joten pienillä taajuuksilla se ei ollut kilpailukykyinen kuparin kanssa. Resistanssia yritetään kuitenkin pienentää koko ajan ympäri maailmaa käynnissä olevissa tutkimuksissa ja testit osoittivat CNT-käämityksen olevan lupaava materiaali tulevaisuuden muuntajissa. (Kurzepa, 2014)

## 5. YHTEENVETO

Tutkijoiden lopullisena tavoitteena on valmistaa sähkönojohte, joka ratkaisisi ongelmia, joita nykyisten kuparijohteiden käyttö aiheuttaa, samalla parantaen johteen sähköisiä ominaisuuksia. Useissa sovelluksissa merkittävät parannukset suorituskyvyssä ja hyötysuhteessa ovat mahdollisia vain ottamalla käyttöön uusia materiaaleja. Hiilinojohteilla saattaa olla tulevaisuudessa mahdollista korvata kuparijohteet monilla sovellusalueilla.

CNT-johteilla on mahdollista saavuttaa monia sähkönojohteelta toivottavia ominaisuuksia. Johteen tiheys on pieni, joten ne ovat erityisen houkuttelevia painokriittisissä sovelluksissa. Mekaanisesti CNT-johteet ovat kestävämpiä kuin kupari, ja kestävät suuriakin rasituksia. Ne myös kestävät syövyttäviä aineita olosuhteissa, joissa kuparijohteet tuhoutuisivat lopulta käyttökelvottomiksi. Johteiden materiaali on halpaa, ja mikäli sähköisiä ominaisuuksia saadaan parannettua, myös valmistusmetodien on ennustettu olevan kannattavia. CNT-johteista voidaan jo nyt valmistaa niin pitkiä kuin halutaan tarpeeksi suurella nopeudella teollisuuden tarpeisiin.

Sähköisiltä ominaisuuksiltaan CNT-johteet jäävät vielä kauas yksittäisten nanoputkien johtavuudesta. Suurin ongelma on nanoputkien rakenne valmistusvaiheessa. Tarvitaan vielä parempia tapoja kontrolloida rakenne halutunlaiseksi, jolloin nanoputket järjestyvät yhdensuuntaisiksi ja niiden väliset kontaktit sallivat elektroneille vähäresistanssisen kulkureitin. Ideaalisesti CNT-johteisiin käytettävät nanoputket olisivat pitkiä, armchair-tyyppisiä ja virheettömiä yksiseinäisiä nanoputkia. Jotkut sähköiset ominaisuudet, kuten maksimivirrantiheys ja ominaissähkönojohtavuus, ovat jo nyt perinteisten sähkönojohteiden yläpuolella. CNT-johteille tarvitaan kuitenkin usein kemiallista käsittelyä, jotta johtavuutta saadaan parannettua. Toivottavampaa olisi, että käsittelyä ei tarvittaisi ja puhtaan hiilinojohteen johtavuus saataisiin kasvamaan, jotta valmiin johteen valmistuskustannukset saataisiin pidettyä alhaalla.

CNT-johteista on jo valmistettu toimivia prototyyppilaitteita, ja tulokset ovat olleet lupaavia. Lisätutkimuksia tarvitaan kuitenkin vielä monella alueella, ennen kuin johteita voidaan ottaa kaupalliseen käyttöön, sillä kaikkien johtavuuteen vaikuttavien tekijöiden merkitys ei ole vielä täysin selvillä. Fysikaalisten ilmiöiden perustutkimus ja valmistusmetodien kehittäminen ovat molemmat yhtä tärkeitä hiilinojohteiden sähkönojohtavuuden nostamiseksi tarvittavalle tasolle. Jos viime vuosina jatkunut johtavuuden arvon nousu jatkuu samansuuntaisena, voidaan olettaa CNT-johteiden saavuttavan perinteisten johteiden ominaisuudet tulevaisuudessa. Hiilinojohteilla voi siis olla merkittävä rooli, kun ihmiskunta pyrkii kohti parempaa energiayhteiskuntaa.

**LÄHTEET**

- Ali-Boucetta, H., Nunes, A., Sainz, R., Herrero, M., Tian, B., Prato, A., Bianco, A. & Kostarelos, K. 2013. Asbestos-like Pathogenicity of Long Carbon Nanotubes Alleviated by Chemical Functionalization. *Angewandte Chemie International Edition*. Volume 52, Issue 8, pp. 2274–2278.
- Alvarez, N., Ochmann, T., Kienzle, N., Ruff, B., Haase, M., Hopkins, T., Pixley, S., Mast, D., Schulz, M. & Shanov, V. 2014. Polymer Coating of Carbon Nanotube Fibers for Electric Microcables. *Nanomaterials*. Volume 4, pp. 879–893.
- Ando, Y. & Zhao X. 2006. Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. Volume 16, issue 3, pp. 123–137.
- Batra, I., 2002. From uncertainty to certainty in quantum conductance of nanowires. *Solid State Communications*. Volume 124, issue 12, pp. 463–467.
- Behabtu, N. et al. 2013. Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity. *Science*. Volume 339, Issue 6116. pp. 182–186.
- Behabtu, N., Green, M., Pasquali, M. 2008. Carbon nanotube-based neat fibers. *Nanotoday*. Volume 3, Issue 5-6. pp. 24–34.
- Bellucci, S. & Onorato, P. 2011. Transport Properties in Carbon Nanotubes. *Physical Properties of Ceramic and Carbon Nanoscale Structures, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*. Volume 11, pp.45–109.
- Biercuk, M., Ilani, S., Marcus, M. & McEuen, P. 2008. Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Topics in Applied Physics*. Volume 111, pp. 455–493.
- Cabrero-Vilatela, A., Janas, D., Bulmer, J., Kurzepa, L., Koziol, K. 2013. Carbon nanotube wires for high-temperature performance. *Carbon*, Volume 64, pp. 305–314.
- Chen, B. Quantized Electrical Conductance of Carbon nanotubes (CNTs). 2011.
- Dergan, A. 2010. Electronic and transport properties of carbon nanotubes. University of Ljubljana. Seminar.
- De Volder, M., Tawfick, S., Baughman, R. & Hart, A. 2013. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*. Volume, 339, issue 6119, pp. 535–539.
- Janas, D., Herman, A., Boncel, S. & Koziol, K. 2014. Iodine monochloride as a powerful enhancer of electrical conductivity of carbon nanotube wires. *Carbon*. Volume 73, pp. 225–233.

- Janas, D., Vilatela, A., Koziol, K. 2013. Performance of carbon nanotube wires in extreme conditions. *Carbon*. Volume 62, pp. 438–446.
- Javey, A. & Kong, J. 2009. *Carbon Nanotube Electronics*. Springer.
- Koziol, K., Lekawa-Raus, A., Kurzepa, L. & Peng, X. 2014. Towards the development of carbon nanotube based wires. *Carbon*. Volume 68, pp. 597–609.
- Kurzepa L., Lekawa-Raus, A., Patmore, J. & Koziol, K. 2014. Replacing Copper Wires with Carbon Nanotube Wires in Electrical Transformers. *Advanced Functional Materials*. Volume 24, issue 5, pp. 619–624.
- Lashmore, D., Chaffee, J., Lewis, D., Mann, J., Schauer, M., White, B. 2008. Direct Synthesis of CNT Yarns and Sheets. *NSTI-Nanotech 2008*. Volume 3.
- Lekawa-Raus, A., Koziol, K., Patmore, J., Kurzepa, & L., Bulmer, J. 2014. Electrical Properties of Carbon Nanotube Based Fibers and Their Future Use in Electrical Wiring. *Advanced Functional Materials*. Volume 24, issue 24, pp. 3661–3682.
- Mayhew, E. & Prakash, V. 2014. Thermal conductivity of high performance carbon nanotube yarn-like fibers. *Journal of Applied Physics*. Volume 115.
- Miao, M. 2011. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*. Volume 49, issue 12, pp. 3755–3761.
- Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I. & Firsov, A. 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. Volume 306, Issue 5696, pp. 666–669.
- Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V. & Kizek, R. 2011. Methods for carbon nanotubes synthesis – review. *Journal of Materials Chemistry*. Issue 40. pp. 15872–15884.
- Popov, V. 2004. Carbon nanotubes: properties and application. *Material Science and Engineering*. Volume 43, Issue 3. pp. 61–102.
- Pyrhönen J., Montonen J., Lindh P., Vauterin J. & Marcin, O. 2015. Replacing Copper with New Carbon Nanomaterials in Electrical Machine Windings. *International Review of Electrical Engineering*. Volume 10, Issue 1.
- Rafique, M. M. A., Iqbal, J. 2011. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes – A Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*. Volume 1, Issue 2, pp. 29–34.

Rice University News. 2013. New nanotech fiber: Robust handling, shocking performance. [verkkodokumentti] [viitattu 29.3.2015] Saatavissa <http://news.rice.edu/2013/01/10/new-nanotech-fiber-robust-handling-shocking-performance-2/>

Schulz, M., Ruff, B, Johnson, A., Vemaganti, K., Li, W., Sundaram, M., Hou, G., Krishnaswamy, A., Li, G., Fialkova, S., Yarmolenko, S., Wang, A., Liu, Y., Sullivan, J., Alvarez, N., Shanov, V & Pixley, S. 2014. New Applications and Techniques for Nanotube Superfiber Development. *Nanotube Superfiber Materials*. pp. 33–59.

Senadheera, S. *Electro-mechanical properties of Carbon Nanotubes*. 2009.

Sundaram, R., Koziol, K., Windle, A. 2011. Continuous Direct Spinning of Fibers of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Chirality. *Advanced Materials*. Volume 23, Issue 43, pp. 5064–5068.

Quantised electrical conductance. [verkkodokumentti] [viitattu 31.3.2015] Saatavissa <http://www.npl.co.uk/upload/pdf/ballistic-G0.pdf>

Xu, F., Sadrzadeh, A., Xu, Z. & Yakobson, B. 2013. Can carbon nanotube fibers achieve the ultimate conductivity? – Coupled-mode analysis for electron transport through the carbon nanotube contact. *Journal of Applied Physics*. Volume 114, 063714.

Zhao, Y., Wei, J., Vajtai, R., Ajayan, P., Barrera, E. 2011. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific Reports*. Volume 1, Issue 83.