

令和元年5月22日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04280

研究課題名(和文) レーザーフラッシュラマン分光法の開発と新規低次元ナノ材料の伝熱特性

研究課題名(英文) Laser flash Raman spectroscopy method and heat transfer performance of novel low-dimensional materials

研究代表者

張興 (Zhang, Xing)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・主任研究者

研究者番号：40236823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブやグラフェンなどの熱物性を計測する際に接触熱抵抗や吸光率が未知であることが誤差原因となるが、それを解決するレーザーフラッシュラマン分光法を開発した。顕微ラマン分光装置を改造して、溝を設けた基板にグラフェンを転写した試料へレーザーパルス加熱を行うことでグラフェンの熱伝導率の推定に成功した。それ以外にも、比熱や基板との間の界面熱抵抗についても妥当なデータを得た。新規低次元ナノ材料の研究に関しては、カーボンナノチューブの内部の水が真空にさらされても表面近傍の薄い層は蒸発せず、また厚さ数ナノメートルの架橋膜が破断せずに安定に存在するなど固液複合材料の基本的知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ材料はフィラーとして用いることで熱伝導を大きく改善する可能性があるが、欠陥や環境因子によって熱伝導率が大きく変わりうることも知られている。その物理機構を解明し、工業的に再現性良く利用するためには、熱物性を精度よく計測する手法が不可欠である。そこで、本研究ではこれまでの計測法の問題点を解決する新しい計測法を開発するとともに、ナノ材料に液体を複合させるという新規材料についての基礎研究を行った。

研究成果の概要(英文)：A new method to measure the thermophysical property of nanomaterials was developed. This laser flash Raman spectroscopy method, using repetitive pulse heating, enabled us to determine the thermal conductivity, specific heat and thermal boundary resistance of graphene. Liquid in nanotube was also treated to create new composite materials and it was found that the nano-confined water shows very stable state even in a very high-vacuum environment.

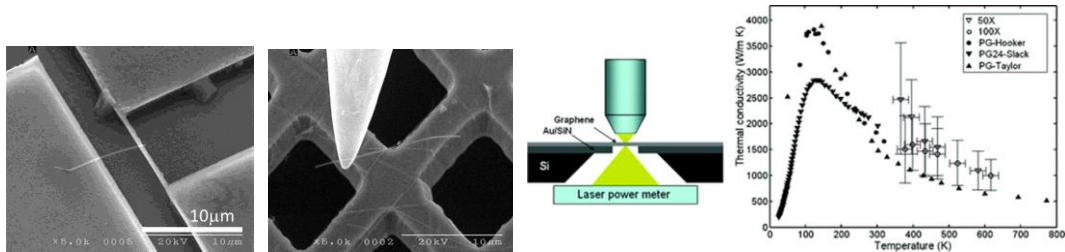
研究分野：熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 熱伝導率 ラマン分光 界面熱抵抗 ナノフルイディクス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンは、自然界に存在する物質のどれよりも高い熱伝導率を持っている可能性が高く、その特性を利用して液体やポリマーにフィラーとして混入させて熱伝導性能を上げるという応用が試みられていた。しかしながら、それらのナノ材料の熱伝導率は欠陥によって大きく低下すること、基板との接触など環境要因によっても変化すること、さらに低次元性に特有のサイズ依存性などが予測されており、実験によって検証することが望まれていた。また、CNT内部を一種の1次元空間として利用する研究も注目されており、熱工学としては金属や液体等を内包させて熱伝導率を制御する研究も開始されたばかりで、正確な実験データが望まれていた。しかしながら、それらナノ材料にとって熱伝導率などの熱物性値の計測は試料のサイズが小さいために技術的に非常に困難であり、例えば、ナノ材料をバルク（集合体）の状態で測るとその伝熱特性は接触状態に支配されてしまうのでナノ材料単体の熱伝導率を正しく評価することはできない。一方で、ナノ材料単体の熱伝導率の計測法は試料と同程度の超小型熱センサを開発する研究から始まり、我々も故・藤井丕夫教授をリーダーとしてカーボンナノチューブ(CNT)1本の計測に適したナノ熱センサを世に送り出し高い評価を得た。(M. Fujii, et al., Phys. Rev. Lett., 95(6), 065502, 2005) ただし、この熱センサにしても製作の困難さや壊れやすさなどの問題を抱えており、誰もが使える計測装置という理想からは遠く離れたままであった。ところが、ラマン分光によってグラフェンの熱伝導率の計測が可能だと(A. A. Balandin, et al., Nano Lett., 8(3), 902, 2008) 報告されると多くの研究者が追随したがポンプ光の光吸収率が不明なために誤差が数10%にもなることが問題として指摘され、前述の熱センサ方式も接触熱抵抗が必ず存在するため、結局、研究開始当初はナノ材料の熱物性データは大きな誤差を含むという重大な問題があった。(図1)



(a)壊れやすいセンサ (b)難しい試料ハンドリング (c)通常のラマン分光法 (d)大きな計測誤差

図1 ナノ材料の熱伝導率計測法の特徴（センサ方式(a, b)とラマン分光方式(c, d)）

### 2. 研究の目的

研究代表者は、ナノ材料の熱物性計測法として「レーザーフラッシュラマン分光法」を最近発案した。(図2) これは、それまでのラマン分光を用いた熱物性計測がCW(連続発振)レーザー光を光源としていた点を改めて、繰り返しパルス光へと変調して利用するものであり、結果として試料の加熱量を同定するために必要な光吸収係数が未知なままで各種熱物性値を求めることができるというものである。本研究ではその新規計測法をグラフェンへ応用して標準データとなるような正確な熱伝導率を測定するとともに、グラフェン-基板間の界面熱抵抗についても調査することを第一の目的とした。さらに、伝熱特性に優れた新材料の創成を目指して、低次元的に束縛された物質、特にナノ空間内の水の熱輸送性能についてCNTを用いて実験して物理機構を解明することも本研究の目的とした。

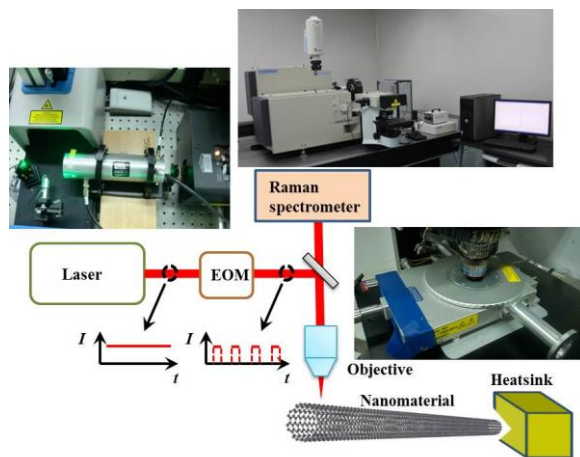


図2 レーザーフラッシュラマン分光法の概要

### 3. 研究の方法

まず、レーザーフラッシュラマン分光法について説明する。ラマン分光法は基本的にレーザー光を試料に照射して散乱光のスペクトルから物質の構造評価を行うものだが、いくつかのピークの波長は試料温度に依存してシフトするので、例えばCNTではGバンドと呼ばれるピークから温度を調べることができる。顕微光学系を用いれば測定点として1ミクロン以下の空間分解能を持たせることも可能で、金属以外の多くの材料に対して非接触で局所温度を測る技術と言える。ただし、ラマン分光で熱伝導率を調べるには温度に加えて加熱量すなわち光吸収率が必要であるが、ナノ材料のそれは通常不明であるので背後に設置したパワーメータで加熱量を

推定するしかない。一方、連続発振のレーザー光をE0モジュレーターによって繰り返しパルス光へと変調させ、1次元材料の非定常熱伝導を解析して、パルス(フラッシュ)加熱と連続加熱の解を比較すれば光吸収率が未知数のままで熱拡散率や熱伝導率が得られるというものである。また、この解析を軸対象3次元問題へと拡張すれば2次元材料の面内熱伝導率に加えて、基板がSiなどラマン信号の出る物質である限りは、基板と2次元との間の界面熱抵抗も推定できることになる。本研究では既存の顕微ラマン分光装置(T64000, Horiba Ltd.)を用いてこの新規測定法の開発に注力するが、MEMS技術によって製作した白金ナノホットフィルムを用いた現行の熱伝導率計測も同じ材料に対して実施して結果を比較することとした。

新規低次元ナノ材料としては液体を内包したCNTを研究対象とした。CNTとしてはカップスタック型と多層のものを使用した。本研究では特にその液体のナノ空間での状態やナノ空間への充填の様子について調べた。液体は純水あるいはイオン液体(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, Kanto Chemical Co. Inc., Japan)を対象として、観察にはマンピュレーター付きのSEM(Versa 3D, FEI, Netherlands)をSTEM-HAADFモードで用いたり、共有設備である各種透過電子顕微鏡(JEM-ARM200F, JEM-ARM200CF, JEM-3200FSK, JEM-2100HC, JEOL Ltd.)を適宜選択して利用し、固体面近傍の気液混合状態を解明するためには原子間力顕微鏡(AFM)も併用した。

#### 4. 研究成果

図3は基板上に転写された単層グラフェンへレーザーフラッシュラマン分光法を応用する概念図を示している。孔の空いた基板を用いることで同一の2次元材料に対して基板の接触による熱伝導率の変化を調べられる。図4には、周期加熱の時間幅によってラマンシフトから推定される温度上昇が異なる様子を示した。同じ最大パワーで連続加熱の場合と周期加熱の場合を比べるとパルスが短いほど温度上昇は低い。その度合いは被照射材料の熱伝導が良いほど差が大きくなる。ここでの被照射材料は図3のような状態であるから、その熱伝導は2次元材料の熱伝導率と熱拡散率、基板の熱伝導率と熱拡散率、そして、2次元材料と基板との間の界面熱抵抗で決まる。そこで、連続加熱の温度上昇と周期加熱の温度上昇の「比」を考えると、両者に共通の光吸収率はキャンセルされて、熱伝導率と熱拡散率と界面熱抵抗という3個の未知物理量をパラメータとして決まりことがわかる。これが本手法の原理である。いくつかの実験データをフィッティングすることでこれら3個の物理量が決定できる。図5には実際に計測したグラフェン試料のSEM像と得られた温度上昇の比を示している。この結果から、基板に接した単層CVDグラフェンの面内熱伝導率は約840W/mKで界面コンダクタンスは9.0 MW/m<sup>2</sup>Kといったデータが得られた。なお、ここには示さないが、熱センサ方式でも単層グラフェンの熱伝導率も欠陥の有無しを変化させながら計測することにも成功した。

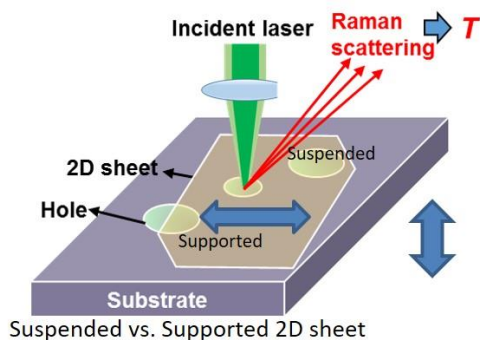


図3 基板上に用意されたグラフェンへのレーザーフラッシュラマン分光法の応用

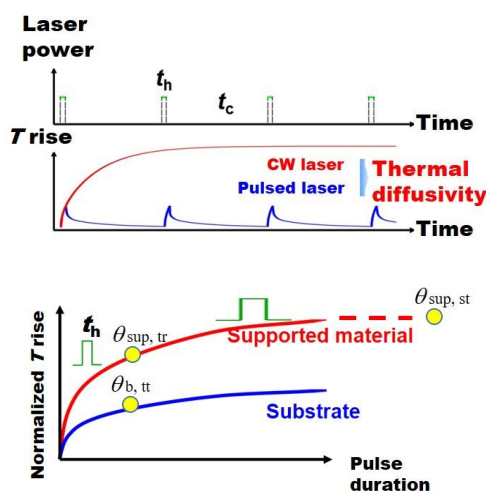


図4 連続加熱と周期加熱による温度上昇

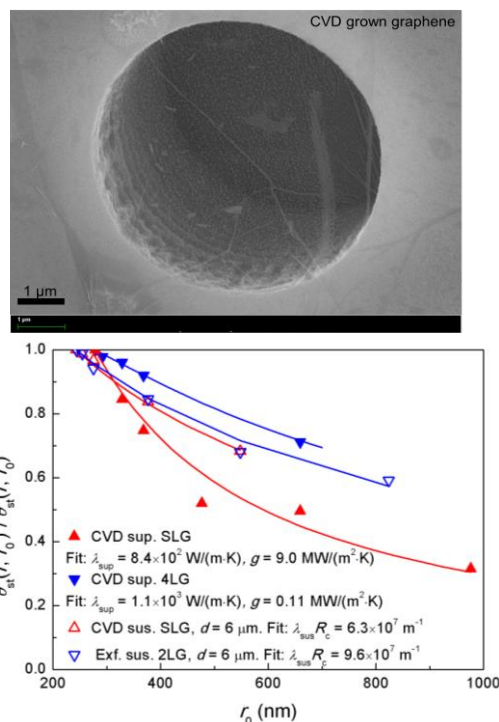


図5 孔付き基板上に転写されたCVDグラフェンのSEM像(上)とレーザーフラッシュラマンによる温度上昇計測の結果(下)

CNT の内部での水の観察で特筆すべきは、親水化処理によってカップスタック型CNTの内壁に吸着した水分子が真空環境でも蒸発することなく、薄い層として存在し、さらに架橋する形で非常に薄い水の膜を形成することもわかった。これらの形状は Disjoining Pressure や DLVO 理論では説明できず、強い親水性と存在する水分子間の相互作用によって、無限に広い空間を仮定する理論とは異なる安定性を示したものと考えられる。一方、イオン液体を多層CNT内部へ充填させる実験では、CNT 内部の液体中に気泡が断続的に並んだ状態が観察され、それについては流体力学的不安定で説明できることが分かった。AFM 実験からはグラファイト表面でのピンニングがナノスケールの気液界面の形状決定に重要な要素であることもわかった。今後は、これらのナノ空間の液体の知見を踏まえて、その熱輸送性能の研究に移行するのが良いと思われる。

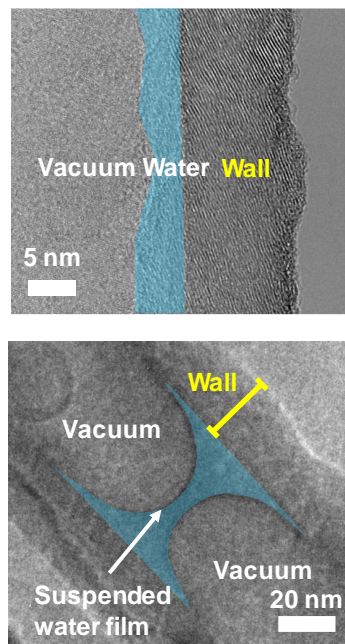


図6 親水化されたカップスタック型CNTの内部に安定して存在する水のTEM像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計16件)

1. Li Qin-Yi, Narasaki Masahiro, Takahashi Koji, Ikuta Tatsuya, Nishiyama Takashi, Zhang Xing, Temperature-dependent specific heat of suspended platinum nanofilms at 80–380K, Chinese Physics B, 25, 2016, 114401, DOI: [10.1088/1674-1056/25/11/114401](https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/11/114401)
2. Narasaki Masahiro, Wang Haidong, Takata Yasuyuki, Takahashi Koji, Influence of ion beam scattering on the electrical resistivity of platinum hot films, Microelectronic Engineering, 166, 2016, pp.15–18, DOI: [10.1016/j.mee.2016.09.008](https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.09.008)
3. Teshima Hideaki, Nishiyama Takashi, Takahashi Koji, Nanoscale pinning effect evaluated from deformed nanobubbles, The Journal of Chemical Physics, 146, 2017, 014708, doi: 10.1063/1.4973385
4. Tomo Yoko, Takahashi Koji, Nishiyama Takashi, Ikuta Tatsuya, Takata Yasuyuki, Nanobubble nucleation studied using Fresnel fringes in liquid cell electron microscopy, International Journal of Heat and Mass Transfer, 108, 2017, pp.1460–1465, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.01.013
5. Wang Haidong, Hu Shiqian, Takahashi Koji, Zhang Xing, Takamatsu Hiroshi, Chen Jie, Experimental study of thermal rectification in suspended monolayer graphene, Nature Communications, 8, 2017, 15843, DOI: 10.1038/ncomms15843
6. Li Qin-Yi, Xia Kailun, Zhang Ji, Zhang Yingying, Li Qunyang, Takahashi Koji, Zhang Xing, Measurement of specific heat and thermal conductivity of supported and suspended graphene by a comprehensive Raman optothermal method, Nanoscale, 9, 2017, pp.10784–10793, DOI: 10.1039/C7NR01695F
7. Narasaki Masahiro, Wang Haidong, Nishiyama Takashi, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji, Experimental study on thermal conductivity of free-standing fluorinated single-layer graphene, Applied Physics Letters, 111, 2017, 093103, doi: 10.1063/1.5001169
8. Teshima Hideaki, Takahashi Koji, Takata Yasuyuki, Nishiyama Takashi, Wettability of AFM tip influences the profile of interfacial nanobubbles, Journal of Applied Physics, 123, 2018, 054303, DOI: [10.1063/1.5010131](https://doi.org/10.1063/1.5010131)
9. Tomo Yoko, Askounis Alexandros, Ikuta Tatsuya, Takata Yasuyuki, Sefiane Khellil, Takahashi Koji, Superstable Ultrathin Water Film Confined in a Hydrophilized Carbon Nanotube, Nano Letters, 18, 2018, pp.1869–1874, DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b05169
10. Li Qin-Yi, Zhang Xing, Takahashi Koji, Variable-spot-size laser-flash Raman method to measure in-plane and interfacial thermal properties of 2D van der Waals heterostructures, International Journal of Heat and Mass Transfer, 125, 2018, pp.1230–1239, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.05.011
11. Fan Aoran, Li Qinyi, Ma Weigang, Zhang Xing, Joule heating and laser flash tip-enhanced Raman spectroscopy method for characterizing the specific heat of a single nanoparticle, Chinese Science Bulletin, 63, 2018, pp.2896–2903, DOI: 10.1360/N972018-00294
12. Tomo Yoko, Li Qin-Yi, Ikuta Tatsuya, Takata Yasuyuki, Takahashi Koji, Unexpected Homogeneous Bubble Nucleation near a Solid-Liquid Interface, The Journal of Physical

- Chemistry C, 122, 2018, pp. 28712–28716, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09200
13. Fan Aoran, Hu Yudong, Ma Weigang, Wang Haidong, Zhang Xing, Dual-Wavelength Laser Flash Raman Spectroscopy Method for In-Situ Measurements of the Thermal Diffusivity: Principle and Experimental Verification, *Journal of Thermal Science*, 28, 2019, pp. 159–168, DOI: 10.1007/s11630-019-1084-x
  14. Liu Jinhui, Liu Hao, Hu Yudong, Zhang Xing, Differential laser flash Raman spectroscopy method for non-contact characterization of thermal transport properties of individual nanowires, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 135, 2019, pp. 511–516, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.107
  15. Liu Jinhui, Liu Hao, Ma Weigang, Zhang Xing, Non-contact T-type Raman method for measurement of thermophysical properties of micro-nanowires, *Review of Scientific Instruments*, 90, 2019, 044901, DOI: 10.1063/1.5080728
  16. Li Qin-Yi, Katakami Koki, Ikuta Tatsuya, Kohno Masamichi, Zhang Xing, Takahashi Koji, Measurement of thermal contact resistance between individual carbon fibers using a laser-flash Raman mapping method, *Carbon*, 134, 2019, pp. 539–546, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.057

[学会発表] (計 21 件)

1. Koji Takahashi, Takashi Nishiyama, Yutaka Yamada and Yasuyuki Takata, Experimental Study of Nanobubbles and Nanodroplets on Hydrophilic/Hydrophobic Combined Surfaces, 12th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (HEFAT2016), 11 to 13 July 2016, Costa del Sol, Spain, 2016
2. M. Narasaki, J. Miyawaki, T. Ikuta, T. Nishiyama and K. Takahashi, THERMAL TRANSPORT IN MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE AND CARBON NANOFIBER DEFECTED BY FOCUSED ION BEAM, The 27th International Symposium on Transport Phenomena, 20–23 September 2016, Honolulu, USA, 2016
3. Haidong Wang, Koji Takahashi, Hiroshi Takamatsu, Xing Zhang, Highly sensitive charge mobility of suspended monolayer graphene, The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, ISMNT-6, March 19–22, 2017, Fukuoka, Japan, 2016
4. Li Q Y, Zhang X, Takahashi K., Dual-mode Raman method to measure in-plane and interfacial thermophysical properties of 2D van der Waals heterostructures, 2017 MRS Spring Meeting. Apr. 17–21, 2017, Phoenix, Arizona, USA, 2017
5. 李 秦宜, 張 興, 高橋 厚史, 2次元材料のヘテロ構造の熱物性を計測するデュアルモードラマン分光法の開発, 第54回伝熱シンポジウム. 2017年5月24日–26日, 大宮市, 2017
6. 檜崎将弘, 王海東, 生田竜也, 西山貴史, 高橋厚史, フッ化単層グラフェンの熱伝導率計測, 第54回伝熱シンポジウム. 2017年5月24日–26日, 大宮市. 2017
7. Masahiro Narasaki, Haidong Wang, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, Thermal Transport of Fluorinated Single-Layer Graphene, The 9th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Foz do Iguacu, Brazil, 13th June, 2017
8. Li Q Y, Zhang X, Takahashi K., Dual-mode Raman method to measure thermal transport properties of 2D materials and van der Waals heterostructures, The 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, July 2–5, 2017, Tokyo, Japan, 2017
9. Yoko Tomo, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Yasuyuki Takata, Direct Observation of Heterogeneous Bubble Nucleation in Nanoscale, International conference on nanochannels, microchannels, and minichannels, August 27–30, 2017
10. Masahiro Narasaki, Haidong Wang, Yasuyuki Takata, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, Experimental Approach to Control the Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene by Fluorination, International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Tampa, USA, 8th November, 2017
11. Koki Katakami, Qinyi Li, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, Simultaneous measurement of thermal contact resistance between individual carbon fibers and their thermal diffusivity using a laser-flash Raman mapping method, 3rd Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC) March 4–7, 2018, Ft. Lauderdale, FL, USA, 2018
12. 李 秦宜, 張興, 高橋厚史, 非定常ラマン光熱法とその応用, 第56回日本伝熱シンポジウム, 2018
13. Koji Takahashi, Bubbles and droplets at the initial stage of nucleation: recent advances in experimental techniques, 16th International Heat Transfer Conference, 2018
14. Haidong Wang, Xing Zhang, Hiroshi Takamatsu, Koji Takahashi, Effective thermal rectification in suspended monolayer graphene, 16th International Heat Transfer Conference, 2018
15. Aoran Fan, Weigang Ma, Xing Zhang, Molecular dynamics simulation of the structure

- effect on interfacial thermal resistance between graphene and silicon, 16th International Heat Transfer Conference, 2018
16. Qin-Yi Li, Koji Takahashi, Xing Zhang, Heater assisted Raman method to measure interfacial thermal conductance in van der Waals heterostructures, 16th International Heat Transfer Conference, 2018
  17. Jinhui Liu, Yudong Hu, Xing Zhang, T-type Raman method for non-contact characterization of thermal transport properties of individual nanowires, 16th International Heat Transfer Conference
  18. Ruixia Su, Weigang Ma, Xing Zhang, Size-dependent thermal conductivity of suspended monolayer graphene, 16th International Heat Transfer Conference
  19. Qin-Yi Li, Koji Takahashi, Xing Zhang, Frequency-domain Raman Optothermal Method to Measure Thermal and Optical Properties of 2D Materials and Heterostructures, 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials
  20. Koji Takahashi, Nanomaterials and Nanobubbles for Heat Transfer, 6th UK Japan Engineering Education League Workshop 2018
  21. Koji Takahashi, TEM and AFM Studies of Bubble Nucleation and Growth Near Solid-Liquid Interfaces, Gordon Research Conference: Micro and Nanoscale Phase Change Heat Transfer, 2019

[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]

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

①研究分担者氏名：高橋 厚史

ローマ字氏名：TAKAHASHI KOJI

所属研究機関名：九州大学

部局名：大学院工学研究院

職名：教授

研究者番号 (8桁)：10243924

②研究分担者氏名：王 海東

ローマ字氏名：WANG HAIDONG

所属研究機関名：九州大学

部局名：大学院工学研究院

職名：助教

研究者番号 (8桁)：30729405

### (2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。