

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14660

研究課題名（和文）同位体および異種原子層により複合化した単層カーボンナノチューブの熱伝導計測

研究課題名（英文）Thermal conductance measurement of single-walled carbon nanotubes heterostructured with isotope atoms and atomic layers

研究代表者

井ノ上 泰輝（Inoue, Taiki）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：00748949

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：異種原子層により複合化されたナノ材料として、単層カーボンナノチューブ（CNT）薄膜上への窒化ホウ素ナノチューブ（BNNT）の化学気相成長を行った。CNT-BNNTヘテロ構造薄膜において熱伝導度の向上を実現するとともに、異なる熱・電気・光学特性、酸化耐性などを有する異種ナノ物質の複合化により、CNTとBNNTの両者の特長を併せ持つ機能化材料を構築できることを実証した。また、部分的に異なる同位体比率の炭素原子が交互配列した孤立単層CNTを作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではナノ材料の構造制御によりその熱伝導特性などの物理的性質を制御できることを実証した。特に、ナノチューブ物質としてはカーボンナノチューブや窒化ホウ素ナノチューブなど様々なものが知られるが、それらの特長を組み合わせることで、単一の材料では得られない機能を有する新材料としてヘテロ構造化ナノチューブを構築可能である。ヘテロ構造化ナノチューブの更なる構造制御により、機能化薄膜や電子素子などとしての応用の実現が期待される。

研究成果の概要（英文）：We synthesized a coaxial heterostructure consisting of single-walled carbon nanotubes (CNT) and boron nitride nanotubes (BNNT) and realized an increase in the thermal conductivity of the heterostructured thin films, which confirms the effectiveness of structure-designed nanomaterials for controlling physical properties. We also produced CNTs with isotope superlattice.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：単層カーボンナノチューブ 窒化ホウ素 同位体 ヘテロ構造 熱伝導 薄膜 ナノ材料

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(CNT)はその優れた熱・機械・電気特性から様々な応用の可能性がある。単層CNTの熱伝導率は室温で $\sim 2,000\text{--}6,000\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であり、この極めて高い熱伝導率を活用した高熱伝導部材の開発が期待される。また、単層CNTは一次元性に起因する高い熱電変換能を有し、薄膜化により高電気伝導率を保持したまま熱伝導率を低減することで、フレキシブル熱電発電にも利用可能である。単層CNTを利用した集積回路の研究も進展しているが、これらのデバイス設計においても単層CNTの熱伝導特性の理解および制御が肝要となる。単層CNTの熱伝導では電子と比べてフォノン(格子振動)の寄与が支配的である。そのため、構成原子の置換で格子振動が変化すると熱伝導特性が大きく変化する。また、単層CNTは通常のパルク物質と異なり全ての構成原子が表面に存在するため、周囲物質の接触・吸着により熱伝導を含めた各種物性が著しく変調される。このことから単層CNTは、原子層内および界面における異原子・異物質とのヘテロ構造化により熱伝導特性を自在に制御できる可能性を持つ。しかし、ナノ伝熱の研究においてはシミュレーションが先行する一方で、熱伝導計測の難しさ・単層CNT 1本レベルでのハンドリングの難しさのため、多くの実験的な研究は単純な構造のCNTに限定されてきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ヘテロ構造化した単層CNTの作製、およびその熱伝導特性の変化の分析により、ナノ材料における熱伝導制御方法を確立して、新たな機能化熱伝導材料を開発することである。

3. 研究の方法

ヘテロ構造化の手法として、異種原子層による同心ヘテロ構造化、および、同位体炭素原子による層内ヘテロ構造化を実施した。単層CNTを化学気相成長法により合成し、さらにその周囲への窒化ホウ素原子層の化学気相成長を行った。また、通常の ^{12}C 炭素原子からなるエタノールおよび同位体精製された ^{13}C 炭素原子リッチのエタノールを原料に用いて、両者の流量を切り替えながら単層CNTの合成を行い、部分的に異なる同位体炭素原子比率から成る層内ヘテロ構造化単層CNTを合成した。薄膜サンプルの熱伝導計測については、赤外線カメラによる定常法を用いた。

4. 研究成果

単層カーボンナノチューブ(CNT)の周囲に窒化ホウ素原子層を化学気相成長法により合成することで、単層CNTと窒化ホウ素(BN)ナノチューブ(BNNT)から成るヘテロ構造を構築した。単層CNTフィルムをテンプレートに用い、単層CNT-BNNT複合薄膜を形成し、自立膜として取り扱えることを確認した。得られた複合薄膜を銅ブロックおよびSi梁構造間に架橋させ、ヒーターにより温度差を形成し、赤外線カメラを用いて温度分布を測定した。Si部分の温度分布から熱流束を計測し、薄膜サンプルの両端の温度差を測定することにより、単層CNT-BNNT複合薄膜の熱伝導度を算出した。BNNTとの複合化により、元の単層CNT薄膜よりも複合薄膜の熱伝導度が向上したことを確認した。さらに、単層CNT-BNNT複合薄膜の電気伝導度、光透過率の計測を行い、テンプレートである単層CNT薄膜の有する高い電気伝導度と光透過率が維持されていることが示された。高い熱伝導率、電気伝導率、光透過性を有する単層CNTと、高い熱伝導率と光透過性をもちながら電気的には絶縁体であり燃焼温度の高いBNNTという異なる材料を組み合わせることで、単一の材料とは異なる特性を持つ新材料として、複合薄膜の応用可能性を示すことに成功した。

また、単層CNTの熱伝導率は、構成する炭素原子の同位体比率に影響されることが予想されている。合成時の炭素原料として、通常の ^{12}C から成るエタノールに加えて ^{13}C 同位体を含むエタノールを用いることで、炭素原子の同位体比率の制御を行った。水晶基板上での配向成長を行い、部分的に同位体含有比率の異なる単層CNT孤立配向構造を形成した。

さらに、既存のナノチューブの外層へのカーボン(グラフェン)層の導入による新たな同心ヘテロナノチューブ構造の構築を実施した。市販のBNNTを用意し、液体中への分散および真空濾過によりBNNT薄膜を形成して、ヘテロ層合成のテンプレートとした。光加熱型の化学気相

成長装置を用い、エタノールを原料として合成温度 1000-1500°C程度において BNNT 上へのカーボン層の合成を行った。得られたサンプルに対してラマン分光法、紫外可視吸収分光法、近赤外分光法、X 線吸収分光法、透過型電子顕微鏡法などによる構造分析を行い、サンプル上の一部においてグラフェン化した層の形成を確認した。さらに、テンプレートの BNNT 構造中においては炭素原子による窒素・ホウ素原子の置換は生じておらず、元の構造が保持されていることを確認した。これまでに実現された単層 CNT 外層への BN 原子層などのヘテロ構造構築に加えて、カーボン層合成を可能とする本手法により、ヘテロ構造作製の自由度が飛躍的に増大することが期待される。

研究期間全体を通じて、単層 CNT 薄膜上への BNNT の被覆による熱伝導度の向上を実現するとともに、異なる熱・電気・光学特性、酸化耐性などを有する異種ナノ物質の複合化により、両者の特長を併せ持つ機能化材料を構築できることを実証した。また、部分的に異なる同位体比率の炭素原子が交互配列した孤立単層 CNT を作製した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Liu Ming, Hisama Kaoru, Zheng Yongjia, Maruyama Mina, Seo Seungju, Anisimov Anton, Inoue Taiki, Kauppinen Esko I., Okada Susumu, Chiashi Shohei, Xiang Rong, Maruyama Shigeo	4. 巻 15
2. 論文標題 Photoluminescence from Single-Walled MoS ₂ Nanotubes Coaxially Grown on Boron Nitride Nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8418 ~ 8426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.0c10586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Zheng Yongjia, Kumamoto Akihito, Hisama Kaoru, Otsuka Keigo, Wickerson Grace, Sato Yuta, Liu Ming, Inoue Taiki, Chiashi Shohei, Tang Dai-Ming, Zhang Qiang, Anisimov Anton, Kauppinen Esko I., Li Yan, Suenaga Kazu, Ikuhara Yuichi, Maruyama Shigeo, Xiang Rong	4. 巻 118
2. 論文標題 One-dimensional van der Waals heterostructures: Growth mechanism and handedness correlation revealed by nondestructive TEM	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2107295118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2107295118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Otsuka Keigo, Ishimaru Ryoya, Kobayashi Akari, Inoue Taiki, Xiang Rong, Chiashi Shohei, Kato Yuichiro K., Maruyama Shigeo	4. 巻 16
2. 論文標題 Universal Map of Gas-Dependent Kinetic Selectivity in Carbon Nanotube Growth	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 5627 ~ 5635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.1c10569	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Arai Hayato, Inoue Taiki, Xiang Rong, Maruyama Shigeo, Chiashi Shohei	4. 巻 12
2. 論文標題 Non-catalytic heteroepitaxial growth of aligned, large-sized hexagonal boron nitride single-crystals on graphite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 10399 ~ 10406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nr00849d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Pengyingkai, Zheng Yongjia, Inoue Taiki, Xiang Rong, Shawky Ahmed, Watanabe Makoto, Anisimov Anton, Kauppinen Esko I., Chiashi Shohei, Maruyama Shigeo	4. 巻 14
2. 論文標題 Enhanced In-Plane Thermal Conductance of Thin Films Composed of Coaxially Combined Single-Walled Carbon Nanotubes and Boron Nitride Nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 4298 ~ 4305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b09754	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Feng Ya, Li Henan, Hou Bo, Kataura Hiromichi, Inoue Taiki, Chiashi Shohei, Xiang Rong, Maruyama Shigeo	4. 巻 129
2. 論文標題 Zeolite-supported synthesis, solution dispersion, and optical characterizations of single-walled carbon nanotubes wrapped by boron nitride nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 015101 ~ 015101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0035674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Pengyingkai, Feng Ya, Xiang Rong, Inoue Taiki, Anisimov Anton, Kauppinen Esko I, Chiashi Shohei, Maruyama Shigeo	4. 巻 32
2. 論文標題 Phenomenological model of thermal transport in carbon nanotube and hetero-nanotube films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 205708 ~ 205708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/abe151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Feng Ya, Li Henan, Inoue Taiki, Chiashi Shohei, Rotkin Slava V., Xiang Rong, Maruyama Shigeo	4. 巻 15
2. 論文標題 One-Dimensional van der Waals Heterojunction Diode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 5600 ~ 5609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.1c00657	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 井ノ上 泰輝, 項 栄, 丸山 茂夫	4. 巻 36
2. 論文標題 単層カーボンナノチューブに基づく一次元ヘテロ構造	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 NEW DIAMOND	6. 最初と最後の頁 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 S. V. Rotkin, Y. Feng, H. Li, T. Inoue, S. Chiashi, R. Xiang, S. Maruyama
2. 発表標題 Hyperspectral Imaging of MoS ₂ -hBN-Carbon Heteronanotubes: Novel Analytical Method with Optical Resolution of /3700
3. 学会等名 239th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ya Feng, Henan Li, Taiki Inoue, Slava V. Rotkin, Rong Xiang, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Device Applications of One-Dimensional van der Waals Heterostructure Nanotubes
3. 学会等名 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akari Kobayashi, Ryoya Ishimaru, Keigo Otsuka, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Tracing acetylene-accelerated growth process of horizontally aligned carbon nanotubes by isotope labeling
3. 学会等名 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Yongjia Zheng, Akihito Kumamoto, Rong Xiang, Kaoru Hisama, Keigo Otsuka, Yuta Sato, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Daiming Tang, Qiang Zhang, Anton Anisimov, Esko Kauppinen, Kazu Suenaga, Yuichi Ikuhara, Shigeo Maruyama
2. 発表標題	Growth mechanism and handedness relation of one-dimensional van der Waals heterostructures
3. 学会等名	International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT21) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Ryoya Ishimaru, Keigo Otsuka, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama
2. 発表標題	The effect of oxidants on SWCNT growth analyzed by isotope labeling technique
3. 学会等名	第61回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Yongjia Zheng, Akihito Kumamoto, Kaoru Hisama, Keigo Otsuka, Yuta Sato, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Daiming Tang, Qiang Zhang, Anton Anisimov, Esko I. Kauppinen, Kazu Suenaga, Yuichi Ikuhara, Rong Xiang, Shigeo Maruyama
2. 発表標題	Growth mechanism and handedness relation of 1D SWCNT-BNNT van der Waals heterostructures
3. 学会等名	第61回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Taiki Inoue, Masakiyo Kato, Yungkai Chou, Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題	Chemical vapor deposition growth of carbon layers on boron nitride nanotubes
3. 学会等名	第61回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年	2021年

1. 発表者名 Taiki Sugihara, Satoru Matsushita, Shu Sato, Keigo Otsuka, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Fabrication of SWCNT-BNNT field-effect transistors and evaluation of contact resistance
3. 学会等名 第61回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 雅清, 周 詠凱, 井ノ上 泰輝, 小林 慶裕
2. 発表標題 カーボンナノチューブ・窒化ホウ素ナノチューブ複合構造の合成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenta Kusakabe, Yuta Fujisaki, Taiki Inoue, Shigeo Maruyama, Shohei Chiashi
2. 発表標題 Catalyst-free CVD synthesis of graphene on various crystal materials
3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoru Matsushita, Taiki Sugihara, Guangyao Zhu, Keigo Otsuka, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Fabrication and characterization of horizontal arrays of SWCNT-BNNT heteronanotubes
3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryoya Ishimaru, Keigo Otsuka, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 CO2-driven tuning of growth rate, lifetime, and incubation of horizontal arrays of carbon nanotubes
3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keigo Otsuka, Ryoya Ishimaru, Taiki Inoue, Rong Xiang, Shohei Chiashi, Yuichiro K. Kato, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Gas-dependent kinetic selectivity in catalytic chemical vapor deposition of single-walled carbon nanotubes
3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井ノ上 泰輝, 鄭 永嘉, 馮 雅, 柳 銘, 項 栄, 千足 昇平, 丸山 茂夫
2. 発表標題 ファンデルワールスヘテロナノチューブの合成
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加藤 雅清, 井ノ上 泰輝, 周 詠凱, Chiew Yi Ling, 末永 和知, 仲武 昌史, 高倉 将一, 渡辺 義夫, 小林 慶裕
2. 発表標題 カーボン層被覆した窒化ホウ素ナノチューブにおける化学結合状態の解析
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rong Xiang, Yongjia Zheng, Ming Liu, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 One-dimensional van der Waals heterostructures
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 周, 四元 聡, 番場 雅典, 井ノ上 泰輝, 丸山 茂夫, 千足 昇平
2. 発表標題 h-BN上へのガス配向成長CNTのラマン分光測定
3. 学会等名 第59回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ya Feng, Henan Li, Taiki Inoue, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 One dimensional hetero-junction diode
3. 学会等名 第59回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yongjia Zheng, Yang Qian, Ming Liu, Akihito Kumamoto, Yuichi Ikuhara, Esko I Kauppinen, Shohei Chiashi, Taiki Inoue, Rong Xiang, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Growth mechanism of one-dimensional heterostructures
3. 学会等名 第59回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Pengyingkai Wang, Yongjia Zheng, Taiki Inoue, Rong Xiang, Shohei Chiashi, Makoto Watanabe, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Quantitative study of sheet thermal conductance of Single-Walled carbon nanotube film
3. 学会等名 第59回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井ノ上 泰輝
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブに基づくヘテロ構造
3. 学会等名 炭素材料学会 次世代の会 第7回定例会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yongjia Zheng, Akihito Kumamoto, Rong Xiang, Kaoru Hisama, Keigo Otsuka, Yuta Sato, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Daiming Tang, Qiang Zhang, Anton Anisimov, Esko Kauppinen, Kazu Suenaga, Yuichiro Ikuhara, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Growth mechanism and handedness relation of one-dimensional van der Waals heterostructures
3. 学会等名 第60回記念フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akari Kobayashi, Ryoya Ishimaru, Keigo Otsuka, Taiki Inoue, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama
2. 発表標題 Analysis of acetylene-induced growth acceleration of single-walled carbon nanotubes by isotope labeling technique
3. 学会等名 第60回記念フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Taiki Inoue
<http://www.ap.eng.osaka-u.ac.jp/nanomaterial/~inoue/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------