

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01259

研究課題名（和文）カーボンナノチューブ複合ナノ構造体の電子・フォノン輸送機構の階層的理解と制御

研究課題名（英文）Understanding and control of electron and phonon transport in hierarchical structure of carbon nanotubes

研究代表者

児玉 高志（Kodama, Takashi）

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10548522

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ(CNT)のナノからバルク体まで幅広い材料形態の熱伝導性変化のメカニズム解明を実現するため、CNT液晶紡糸線材の熱伝導率の配向度や高密度依存性、電気伝導率との関係性について評価を行った。その結果、線材熱伝導率はそれらと強い相関性を示すこと、ナノスケール熱伝導率測定によって得られた原材料CNTバンドルの飽和熱伝導率と近い値を示すことが新たに明らかになった。さらにバンドル化による性能劣化に関しては、カイラリティの異なるCNTバンドルに対する熱伝導率の分子シミュレーションの結果、カイラリティのミスマッチがバンドル熱伝導率の抑制に影響を与えることを定性的に見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたバルクCNT材料の熱伝導性に関する知見は、フレキシブル高熱伝導材料など次世代熱拡散材の性能を向上させるための貴重な設計指針であり、さらには電気伝導率とも強い相関関係が生じていることから、次世代電線といった熱工学を超越した幅広い工学応用に繋がる極めて社会的インパクトの強い研究成果であると考えられる。また、本研究で実証したCNT線材内への直接分子内包による熱電物性の変調現象は、今後、製作されたCNTバルク構造体の性能向上にも結び付く貴重な研究成果であるといえる。

研究成果の概要（英文）：To clarify the mechanism of the variation in the thermal conductivity of carbon nanotubes (CNTs) when it forms different types of material structure from nano to bulk scale, we evaluate the dependence of thermal conductivity of CNTs microfibers with variation of the degree of orientation and bulk density fabricated by liquid crystal spun method. The measurement results indicate that the thermal conductivity of the microfibers shows a strong correlation with the orientation degree, material density, and the electrical conductivity, and that the bulk thermal conductivity shows a value close to the saturated thermal conductivity of the raw CNT bundle obtained by nanoscale thermal conductivity measurement. Further, regarding the reduction of the thermal conductivity due to bundling, molecular simulation of the thermal conductivity of CNT bundles with different chiralities succeed in qualitatively finding that the chirality mismatch affects the suppression of the thermal conductivity.

研究分野：熱工学

キーワード：熱エネルギー工学 マイクロ/ナノ加工 カーボンナノチューブ マルチスケール熱伝導測定

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) は優れた電気伝導性や熱伝導性、機械的性質を有する代表的な擬次元ナノ構造材料であり、近年では軽量で安価な高伝導配線や固体熱拡散材料など、CNT 固有の優れた物性を活用した工学材料の開発に大きな期待が寄せられている。しかし CNT は単一チューブレベルで高い伝導率を示す一方で、CNT をマクロスケールの材料形態にした場合に材料伝導率が著しく低下することが報告されており、この"性能劣化"のメカニズムを解明することが CNT の工学応用において重要なポイントとなっている。バルク構造化による性能劣化の要因として、CNT 密度や配向性、CNT 間の界面輸送といった高次構造の物性がバルク伝導を支配しているという仮説がこれまで広く支持されており、バルク材の製作工程やデバイス設計の見直しを中心に研究開発が試みられてきた。しかし近年の単一チューブやバンドルレベルにおける伝導実験の結果、その伝導性は主に界面ではなくチューブによって支配され、"チューブ自身"の電気・熱伝導率の低下によってナノレベルで性能劣化が生じていることが新たに実証されており (バンドル効果) 更には CNT 内部へのフラーレン分子の内包によって単一バンドルレベルで CNT 固有のフォノン熱輸送が抑制されることも明らかになっている (分子内包効果)。ゆえに CNT は配向性に優れた構造体において単一チューブの伝導性の変化がバルク物性に強く反映されることを示しており、また、一方で CNT のバンドル構造化や分子内包によって、ナノレベルでの伝導性の変調が生じていることも明らかとなってきた。

2. 研究の目的

以上のような研究背景から、CNT を工学応用するためには、従来のマクロスケールにおける物性評価に基づいた材料開発ばかりでなく、ナノレベルからの"階層的"な測定による CNT 伝導メカニズムの解明と制御が不可欠であると考えられる。そこで本研究では、申請者の専門技術であるサスペンド熱伝導率評価デバイスを利用した"ナノスケール熱伝導測定"、および線材レベルのマクロスケール熱伝導評価技術を活用し、研究分担者である志賀主任研究員の専門である分子シミュレーション技術を融合させることで、CNT の伝導機構の解明と制御技術の開発を目的として研究を遂行した。

3. 研究の方法

まず実験試料として用いた CNT 線材に関しては、現在、世界的に主流となっている液晶紡糸法を用いて線材化し、配向度、高密度の評価と併せて熱伝導率と電気伝導率の測定を行った。線材の熱伝導率に関しては、申請者らがこれまでに開発したバルクスケール四端子熱測定法の他、比較的容易に測定デバイスの準備が可能な T 型熱伝導率測定法も利用して熱伝導率評価を行った。CNT 線材は商用 CNT を用いて紡糸した自家製の線材の他に商用の CNT 線材の中で優れた性質を示すことが知られている DexMat 社製の CNT 線材に関する測定を行った。さらに本研究において新たにマイクロスケールの CNT 線材に対して、直接分子を内包する研究開発も試みた。内包材料として、ヨウ素など CNT 線材の電気伝導率を変調させることが報告されている材料を選定し、内包前後で伝導性の変化を観察した。

次にナノスケールの熱伝導率測定に関しては、以下の手順で示したサスペンド熱伝導率測定デバイス上に試料を橋渡しさせ、測定後に試料長さ、および断面積を走査型電子顕微鏡、および原子間力顕微鏡で観察することで試料の形状評価を行った。熱伝導率測定デバイスの加工手順を以下に示す。(i) LPCVD Si_xN_y 薄膜を有した Si(100)基板を開始材料として利用し、(ii)測定に必要な金属配線 (Cr/Pt=5/60 nm) を電子線描画、スパッタ成膜、リフトオフによって製作した。その後、(iii)サスペンド構造を形成する箇所を 2 回目の電子線描画で定義した後、レジストを保護膜として露出した Si_xN_y 薄膜を除去し、(iv)レジスト除去後に最後にサスペンド構造の詳細な定義を行うために再度電子線描画を行った後、二フッ化キセノンガスによる露出 Si 基板の等方性エッチングと O_2 プラズマエッチングによるレジストの除去を行い、デバイスを完成させた。一方で単一チューブ、および単一バンドルの電気伝導率測定に関しては、基板上から浮かせて熱散逸を抑制する構造を必要としないため、アライメントマークと比較的な大きな金属構造を有

した基板の上に実験試料をスピンコートによって低密度に分散させた後、試料上に金属電極を電子線蒸着装置を用いて作成した。電気伝導率の評価は四端子電気測定法を利用することで接触抵抗の寄与を除去した。

さらに CNT のバンドル化に付随した熱伝導率の軽減効果の解明のため、異なるカイラリティを有した CNT バンドルをモデル化し、分子シミュレーションによってフォノン熱輸送の実効断面積に対するチューブ 1 本の熱伝導率変化の理論計算にも着手した。

4 . 研究成果

まず CNT 線材に関しては、その熱伝導率は嵩密度、および配向度と強い相関性を有していること、電気伝導率とも線形関係を示すことが新たに明らかとなった。熱はフォノンによって主に輸送され、電気は電子やホール等のキャリアによって伝達される。そのため、今後、分子内包やドーパント等の影響について詳細に研究することによって、熱と電子の輸送をそれぞれ別々に制御できる可能性が示唆された。また、CNT 線材の熱伝導率、電気抵抗率、およびゼーベック係数は商用の DexMat 線材が高い値を示し、常温でそれぞれ 200-250 W/m/K, 16 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、30 $\mu\text{V/K}$ となった。熱伝導率に関してはこれまでに申請者が定常法によって測定した水平配向膜の値を上回っており、要因として構成 CNT の平均長さの違いが挙げられる。さらにこれまでのナノスケール、およびマクロスケールの線材実験の結果を併せて考察すると以下の仮説が考えられる。

まずナノスケール熱伝導測定の結果から、CNT はバンドル構造化によって直径 10 nm 程度の試料であっても常温で約 200 W/m/K と 1 桁以上大きな抑制効果を示し、この値はマクロスケールの線材における実験結果とおおよそ等しい値を示すことがわかった。ゆえに熱伝導率に関しては、バンドルレベルでの熱伝導率の抑制効果が支配的であり、原材料の適切な選定が材料開発において不可欠であることを示している。研究分担者である産業技術総合研究所の志賀主任研究員が行った単一カイラル、および異なるカイラリティで構成された CNT バンドルのモデル化と熱輸送計算の結果、単一カイラルのバンドルの場合には熱伝導率が単一チューブとほとんど同一である一方で、異なるカイラリティで構成されたバンドルでは単一チューブと比較して熱伝導率のわずかな抑制効果を示すことも明らかとなっている。これは定性的には実験結果を支持する結果であると考えられる。CNT の熱輸送に寄与するフォノンの波長は極めて大きく、正確な計算を行うには膨大な数の原子を取り扱う必要があり、カイラリティの異なる CNT の場合には周期性も考慮するとさらに膨大な計算量が必要となる。そのため、今後は適切な近似を導入するなど実験結果を説明するための理論計算を継続して行う予定である。

次に電気伝導率に関しては、バンドル径依存性実験の結果、線材によって観察された電気伝導率の値よりも単一バンドルの場合と同等か、それよりも高くなる傾向を示すことがわかった。これは電気、および熱伝導率の双方に影響することが予想される材料密度や配向性とは別の要因、例えば線材内のドーパントによるキャリア密度の変化などが寄与している可能性が考えられる。最後にゼーベック係数に関しては、同一原材料で製作した線材に関してはほぼ同一の値を示すことがわかった。これは配向度や材料密度といった材料形態ではなく、原材料のゼーベック係数がバルク物性に直接反映しているためであると考えられる。

次に併せて行った CNT 線材への直接分子内包実験の結果について説明する。実験試料として DexMat 社製の線材を用い、それをホスト材料として昇華法、および液相法による分子内包実験を試みた。ここで材料として、ドーパントとして機能することが期待されているヨウ素や CNT 内でユニークなナノワイヤ構造を形成することが報告されている遷移金属ダイカルゴゲナイド内包線材を準備し、電気・熱伝導率、ゼーベック係数の測定を行った。その結果、すべての条件で熱伝導率の大幅な抑制効果が確認された一方で、遷移金属ダイカルゴゲナイドナノワイヤを内包させた場合に強いゼーベック係数の抑制効果が確認されるなど、熱物性の変調効果をバルクスケールで観察することに世界で初めて成功した。これらの結果は、希少であったり、ナノレベルで収率の小さい内包材料も線材や薄膜といったバルク構造体に導入することが可能であることを示しており、分子内包効果を産業応用するために非常に重要な研究成果であるといえる。今後はさらなる内包材料を用いてナノスケールとマクロスケールの双方で物性の変調効果の検証実験を継続して行っていく計画である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Shiga Takuma, Terada Yukihiro, Chiashi Shohei, Kodama Takashi	4. 巻 223
2. 論文標題 Effect of bundling on phonon transport in single-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 119048 ~ 119048
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2024.119048	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 Guantong, Kudo Masaki, Daicho Kazuho, Harish Sivasankaran, Xu Bin, Shao Cheng, Lee Yaerim, Liao Yuxuan, Matsushima Naoto, Kodama Takashi, Lundell Fredrik, Söderberg L. Daniel, Saito Tsuguyuki, Shiomi Junichiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Enhanced High Thermal Conductivity Cellulose Filaments via Hydrodynamic Focusing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 8406 ~ 8412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c02057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Kim Yongjoon, Kodama Takashi, Kim Yoonjin, Kim Brian S. Y., Ko Changhyun, Lim Jongwoo, Park Woosung	4. 巻 14
2. 論文標題 Suppressed phonon conduction by geometrically induced evolution of transport characteristics from Brownian motion into Lévy flight	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41427-022-00375-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Xu Bin, Liao Yuxuan, Fang Zhenglong, Nagato Keisuke, Kodama Takashi, Nishikawa Yasushi, Shiomi Junichiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Ultra-high-performance heat spreader based on a graphite architecture with three-dimensional thermal routing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cell Reports Physical Science	6. 最初と最後の頁 100621 ~ 100621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.xcrp.2021.100621	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 IRA Yusuke, KODAMA Takashi, SHIOMI Junichiro	4. 巻 87
2. 論文標題 Reduction of interface thermal resistance between TIM and metal surface by tuning wettability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Transactions of the JSME (in Japanese)	6. 最初と最後の頁 1~13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.21-00023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Seo Seungju, Kim Sanha, Yamamoto Shun, Cui Kehang, Kodama Takashi, Shiomi Junichiro, Inoue Taiki, Chiashi Shohei, Maruyama Shigeo, Hart A. John	4. 巻 180
2. 論文標題 Tailoring the surface morphology of carbon nanotube forests by plasma etching: A parametric study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 204~214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.04.066	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 Chaikasetsin Settasit, Kodama Takashi, Bae Kiho, Jung Jun Young, Shin Jeeyoung, Lee Byung Chul, Kim Brian S. Y., Seo Jungju, Sim Uk, Prinz Fritz B., Goodson Kenneth E., Park Woosung	4. 巻 118
2. 論文標題 Thermal expansion characterization of thin films using harmonic Joule heating combined with atomic force microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 194101~194101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0049160	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 Kodama Takashi, Shinohara Nobuhiro, Hung Shih-Wei, Xu Bin, Obori Masanao, Suh Donguk, Shiomi Junichiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Modulation of Interfacial Thermal Transport between Fumed Silica Nanoparticles by Surface Chemical Functionalization for Advanced Thermal Insulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 17404~17411
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaami.0c11066	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 Xu Bin, Hu Shiqian, Hung Shih-Wei, Shao Cheng, Chandra Harsh, Chen Fu-Rong, Kodama Takashi, Shiomi Junichiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Weaker bonding can give larger thermal conductance at highly mismatched interfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abf8197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 杉原和樹, 小泉正治, 山崎悟志, 児玉高志, 千足昇平
2. 発表標題 CNT線材の電気抵抗率低減に向けた導電機構の検証
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤彰斗, 足立健人, 児玉高志
2. 発表標題 階層的熱伝導評価によるカーボンナノチューブ線材の熱輸送機構の解明
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤彰斗, 足立健人, 児玉高志
2. 発表標題 カーボンナノチューブ線材の階層的電気・熱伝導測定
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺田行彦, 児玉高志, 千足昇平, 志賀拓磨
2. 発表標題 カイラリティが異なる長尺な二層カーボンナノチューブのスペクトル熱輸送解析
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤彰斗, 足立健人, 児玉高志
2. 発表標題 四端子熱計測を用いたバルクカーボンナノチューブ材料の熱伝導計測
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	志賀 拓磨 (Shiga Takuma) (10730088)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	

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
---------	---------