

内包物質を用いて単層カーボンナノチューブの熱伝導性を制御  
～カーボンナノチューブを用いた熱デバイスに新たな設計指針～

1. 発表者：

児玉 高志（東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 特任准教授  
／研究当時：スタンフォード大学機械工学専攻 リサーチアソシエイト）  
篠原 久典（名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 教授）  
塩見 淳一郎（東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 准教授）  
Kenneth E. Goodson（スタンフォード大学機械工学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆独自のナノスケール熱伝導率評価技術を利用して、単層カーボンナノチューブがフラーレンの内包により熱伝導率の低下と熱起電力の上昇を同時に示すことを明らかにしました。
- ◆これまで未解明であった内包物質によるカーボンナノチューブの熱伝導性の変調効果を世界で初めて実証しました。
- ◆異なる物質を内包させることで熱伝導性をさらに大きく変化させられる可能性があり、廃熱回収のための熱電変換材料などカーボンナノチューブを利用した熱デバイスの性能向上に貢献することが期待されます。

3. 発表概要：

カーボンナノチューブは優れた電氣的性質や熱伝導性を有したナノ材料であり、内部のナノスケールの空洞に様々な物質を内包させることでカーボンナノチューブ固有の物性を制御する研究が注目されています。これまで、内包物質の影響によるカーボンナノチューブの電氣的性質の変化を実証した研究は報告されていますが、熱物性に及ぼす影響に関してはナノスケールの実験試料に対する熱伝導計測が困難であることから明らかにされていませんでした。

東京大学大学院工学系研究科の児玉高志特任准教授（当時：スタンフォード大学機械工学専攻リサーチアソシエイト）とスタンフォード大学機械工学専攻の Kenneth E. Goodson 教授、東京大学工学系研究科の大西正人特任研究員、志賀拓磨助教、嶋田行志助教、塩見淳一郎准教授、名古屋大学理学研究科の篠原久典教授らの共同研究グループは、ナノスケールの材料の熱伝導率（注1）を評価するために必要な“サスペンション構造”（注2）を効率良く製作することができる独自の微細加工技術を開発し、単層カーボンナノチューブへフラーレンを内包させることにより熱伝導率の低下と熱起電力（注3）の上昇が同時に起こることを発見しました。そしてこれらの物性変化が、内包させたフラーレンとの相互作用による単層カーボンナノチューブのひずみによって生じることを物理シミュレーションによって解明しました。

この結果は異なる内包材料を利用することでカーボンナノチューブの熱伝導性を柔軟に制御できる可能性を示しており、カーボンナノチューブの優れた熱伝導性を利用した熱機能界面材料や熱電変換素子などの工学デバイスの材料設計や性能向上に貢献することが期待されます。

4. 発表内容：

カーボンナノチューブは優れた電気伝導性や熱伝導性を示す円筒状チューブ構造のナノ構造体であり、半導体デバイスの電気素子や熱界面材料、熱電変換デバイスなど様々な用途での産

業応用が進行しています。カーボンナノチューブはその内部に形成されたナノスケールの空洞に様々な機能性物質を内包させることができます。そして内包されたフラーレンが単層カーボンナノチューブのバンドギャップ（注4）を変調させることが2002年に報告されて以降、内包物質を利用してカーボンナノチューブ固有の物性に变化を与える試みは学術的、工学的に大きな注目を集めてきました。

このような背景から、内包物質がカーボンナノチューブの熱伝導性にどのような影響を及ぼすのかについても高い関心が寄せられていましたが、これまで実験報告は皆無でした。その理由として、ナノスケールの材料の熱伝導率を計測することが技術的に極めて難しい点が挙げられます。材料の熱伝導率を評価するためには試料に温度勾配を与えて測定点の間の温度差と試料を通過する熱流を正確に定量する必要があります。しかし熱はいかなる媒体にも散逸してしまうため測定対象がナノスケールとなる場合は定量が極めて難しく、例えば図1のように熱伝導率を評価するために必要な測定構造全体を宙に浮かせて周辺環境への熱散逸を抑制させた

“サスペンション構造”を用意して、さらにその測定構造へ実験試料1本を橋渡しさせる必要があります。このナノスケールの測定試料1本のみを思い通りに脆く壊れやすいサスペンション構造へ橋渡しさせることは極めて困難なため、この計測デバイスの作製がナノスケールの材料の熱伝導性を測定する上での技術的な大きな課題となっていました。

児玉高志特任准教授（当時：スタンフォード大学リサーチアソシエイト）と **Kenneth E. Goodson** 教授らスタンフォード大学の研究チームは、この研究のボトルネックとなっている熱伝導率計測デバイスの製作過程に着目し、犠牲材料（注5）を周期的に縦に埋め込んだ基板を利用した熱伝導率計測デバイスの新しい微細加工技術の開発に成功しました。この手法を用いた場合、図1のような手順によりサスペンション構造の製作工程にあらかじめ実験試料を組み込むことができるため、これまで困難であった実験試料1本をサスペンション構造へ導入する作業工程を省くことが可能となり、ナノスケールの試料の熱伝導率計測デバイスを量産することができるようになりました。その結果、多数の実験結果から実験試料の熱伝導率を統計的に評価することができるようになり、異なる試料間の熱伝導率の違いを厳密に比較することが可能になりました。

本研究では、この技術を活用して、東京大学の嶋田行志助教や名古屋大学の篠原久典教授の研究チームが合成した3種類の異なるフラーレンが密に詰まった単層カーボンナノチューブのバンドル（注6）に対して、熱伝導率や熱起電力の評価を行いました。フラーレンが内包されていない空の単層カーボンナノチューブの測定結果と比較したところ、図2のようにフラーレンを内包させた試料は室温において熱伝導率が50%程度低くなることや熱起電力が40%程度大きくなることを解明しました。さらに熱伝導率の温度依存性を計測したところ、図2のように内包させたフラーレンの大きさに依存して熱伝導率のピークを示す温度が低温領域へシフトすることもわかりました。

これらの実験結果を説明するために、大西正人特任研究員、志賀拓磨助教、塩見淳一郎准教授ら東京大学の研究チームは分子シミュレーションを行い、フラーレンの内包によって熱伝導率が抑制されるメカニズムを検討しました。その結果、密に内包させたフラーレンとの相互作用によって単層カーボンナノチューブに生じる周期的なひずみが、熱伝導率の低下や温度依存性の変化を生み出すことがわかりました。また、熱起電力の上昇も同様に単層カーボンナノチューブのひずみによるゼーベック係数（注7）の変化によって包括的に説明できることを突き止めました。

今回の結果は、化学的性質やサイズの異なる材料を内包させることでカーボンナノチューブの熱伝導性をさらに大きく変化させられる可能性を示しており、“フォノンエンジニアリング”

という観点から学術的に極めて意義のある研究成果となりました。また、これまでに熱界面材料や熱電変換デバイスなどカーボンナノチューブの熱伝導性を有効利用した様々な応用デバイスが提案されていますが、例えば本研究で解明されたカーボンナノチューブへのフラーレンの内包効果は熱電変換素子にとっては非常に好ましい物性変化であり、今回の発見は今後の熱デバイスの材料設計や性能向上に貢献することが期待されます。

本研究の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業（CREST）「メカノ・サーマル機能化による多機能汎用熱電デバイスの開発」、科学研究費補助金・基盤研究B「フォノンスペクトル・エンジニアリングによる高度な熱輸送制御」の支援を受けて行われました。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Materials」 Vol. (2017) pp

論文タイトル：Modulation of thermal and thermoelectric transport in individual carbon nanotubes by fullerene encapsulation

著者：Takashi Kodama\*, Masato Ohnishi, Woosung Park, Takuma Shiga, Joonsuk Park, Takashi Shimada, Hisanori Shinohara, Junichiro Shiomi, and Kenneth E. Goodson\*

DOI 番号：10.1038/nmat4946

## 6. 用語解説：

- (注1) 熱伝導率：材料の熱の伝えやすさを表す物性値。フーリエの法則に従って温度差と試料を伝わる熱流束から決定される。
- (注2) サスペンション構造：下方基板を除去して支持構造によって吊り上げられた構造。
- (注3) 熱起電力：2種類の材料を両端で繋いだ閉回路において、両端に与えた温度差に依存して生じる起電力。
- (注4) バンドギャップ：物質の電子の状態を表すバンド構造において、電子に占有された価電子帯の頂点と伝導帯の底部の間のエネルギー差。
- (注5) 犠牲材料：微細加工工程で最終的に取り除かれる材料。上部に配置した材料のサスペンション構造を製作する際に利用される。
- (注6) バンドル：カーボンナノチューブの束。
- (注7) ゼーベック係数：熱起電力の大きさを決定する材料固有の物性値。

7. 添付資料：

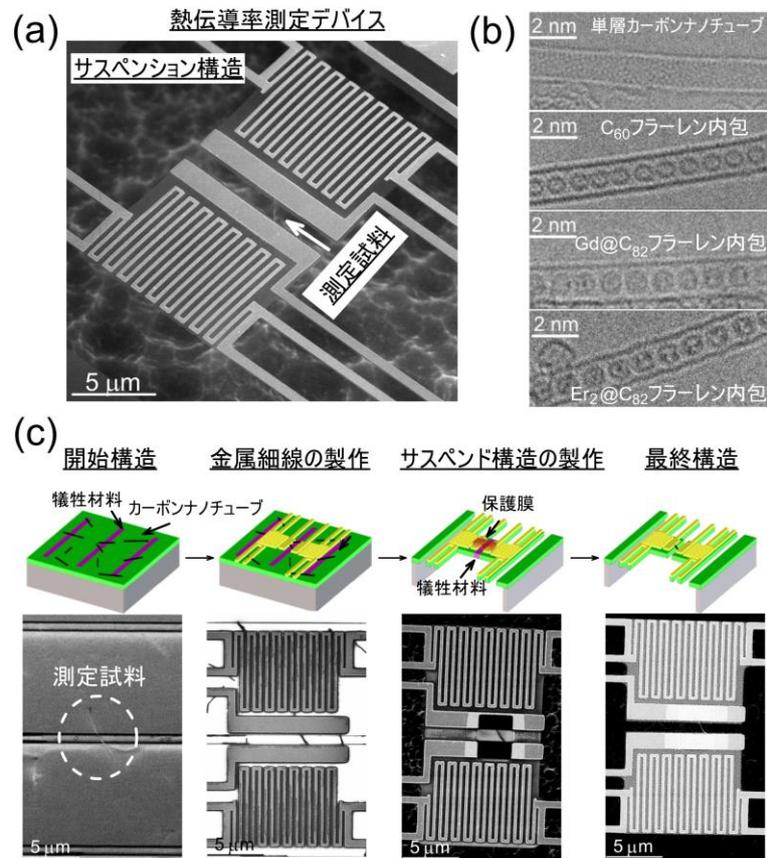


図1 (a)熱伝導率計測デバイスの電子顕微鏡像。(b)本研究で計測を行ったフラーレンを内包した単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像。(c)本研究で開発された計測デバイスの微細加工手順を示した模式図と電子顕微鏡像。

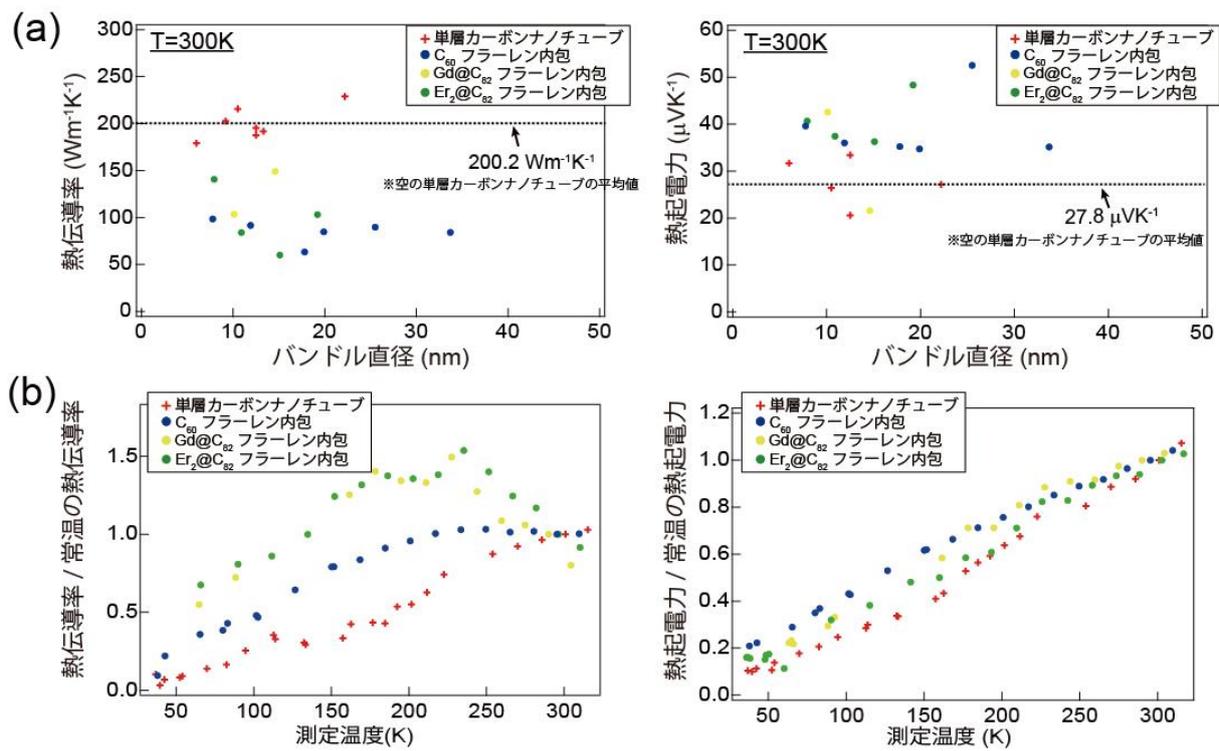


図 2 (a) 常温における空の単層カーボンナノチューブと 3 種類のフラーレン内包カーボンナノチューブの熱伝導率、熱起電力の測定結果。(b) それらの温度依存性実験の結果。