

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノスケール・サーマルマネージメント基
盤技術の創出」
研究課題「フレキシブルマテリアルのナノ界面熱動
態の解明と制御」

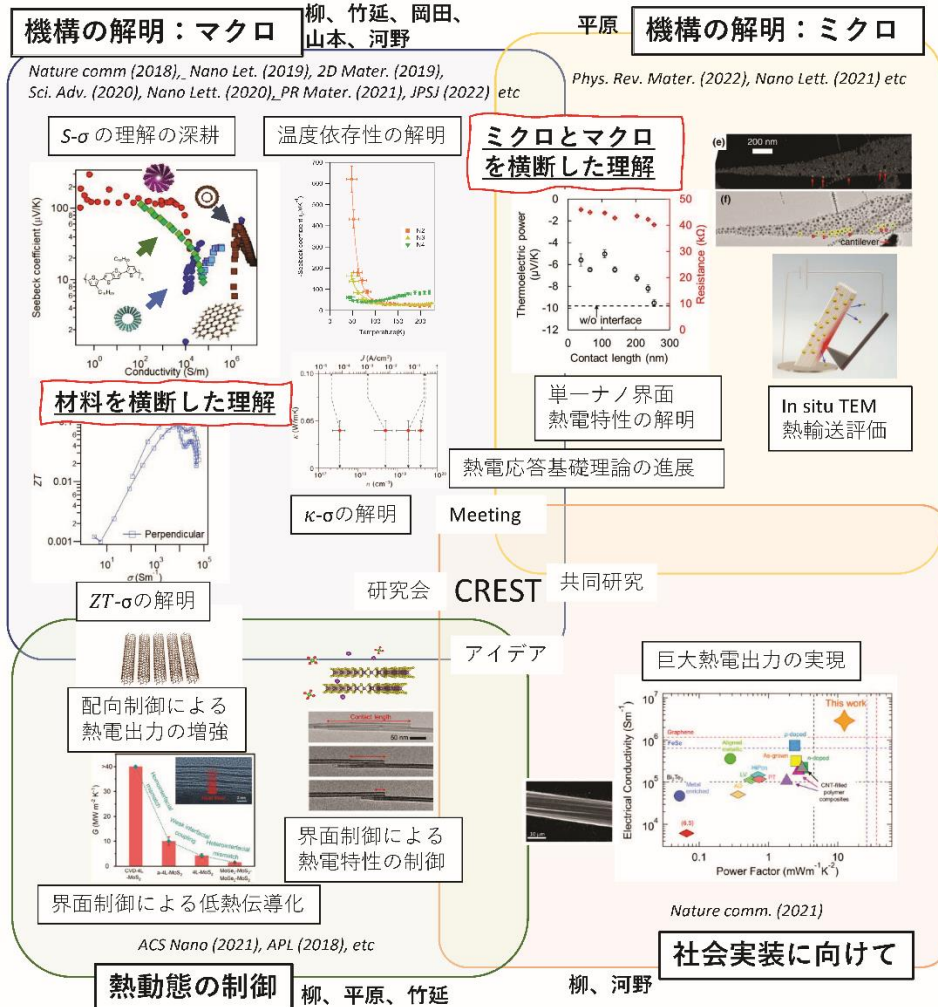
研究終了報告書

研究期間 2017年11月～2024年03月

研究代表者: 柳 和宏
(東京都立大学 大学院理学研究科
教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要



折り曲げ可能な電子機器など、柔軟（フレキシブル）性を有するデバイスの性能最適化や、フレキシブル熱電変換素子の実現には、フレキシブル材料の熱伝導 κ 、電気伝導 σ およびそれに伴う熱起電力 S の三者の関係（ここでは熱動態と呼ぶ）の基礎的理解は必要不可欠である。しかし、フレキシブル性の特徴であるファンデルワールス接合ナノ界面が無数にある系における熱動態を、物質横断的に理解する試みは皆無の状況にあった。そこで本プロジェクトでは、フレキシブル材料系での、 S - σ - κ の三者の関係と物理的機構を物質横断的に理解し、制御する方法を確立することを中心課題として研究を進めた。単層ナノチューブ（SWCNT）・原子層物質・有機導電性ポリマーの3つの材料に焦点を絞り、物質の電子構造、フェルミレベル、そして接合ナノ界面構造を制御した形で、熱・電荷の輸送を理解し制御する研究を行った。マクロ実験を柳（SWCNT）、竹延（原子層・導電性ポリマー）、河野（SWCNT）、ミクロ実験を平原、理論を岡田、山本が担当した。本プロジェクトを通して、(1)フレキシブル材料の S - σ 相関の材料横断的な物理的理解を進め、(2) ZT 値のキャリア密度依存性を明らかにし、(3)ミクロとマクロを横断したフレキシブルナノ界面での熱電応答の理解を進め、(4)カーボンナノチューブファイバにおける巨大パワーファクタの発見といった社会実装に繋がる成果を残し、(5)ナノ界面構造制御による熱動態の制御、への方向性を示した。その成果は、更なる低熱伝導材料設計、 ZT 値向上の材料設計指針、アクティブクーリングといった応用展開へと繋がっている。以上のように、基礎科学および応用までの横断的研究をチームで行った。

また、ミクロとマクロを横断した熱動態の理解、界面熱動態の制御を進める為、1年間研究期間を延長し、単一界面における界面ゼーベックの解明や、 ZT 値の改善、高次構造の創出、電場による熱伝導の変調、を実施した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. Yanagi *et al.*, “Intersubband plasmons in the quantum limit in gated and aligned carbon nanotubes”, *Nature Communications*. 9, 1121 (2018)

概要：

本プロジェクトで重要となる単層カーボンナノチューブの配列制御膜および電気化学的手法によるキャリア注入制御を組み合わせた基礎物性の論文である。柳一河野によるCREST内国際共同研究の成果である。熱電物性評価の前段階として行った光物性に関する研究をまとめた論文であるが、配列膜を用いることによりチューブ構造に由来する特異なプラズモン吸収を世界ではじめて実験的に検証することに成功した論文である。一次元チューブ構造の光物性における新たな現象を報告しており、同現象に関する実験・理論の論文が近年になり多く出版されている。また本論文での手法を発展させたものがその熱電物性の解明へと繋がっている。

2. Tanaka *et al.*, Thermoelectric properties of a semicrystalline polymer doped beyond the insulator-to-metal transition by electrolyte gating, *Science Advances*, Vol. 6, No. eaay8065, pp.1-8 (2020)

概要：

導電性ポリマー系における S - σ の関係において $S \propto \sigma^{-1/4}$ から $S \propto \sigma^{-1}$ へと変化する背景を、各電気伝導度における伝導機構を温度依存性から詳細に調べ、キャリアに局在状況を電子スピン共鳴法によって解き明かし、Variable Range Hopping 伝導から金属伝導へと変化する σ において同依存性の変化が生じることを明確に突き止めた論文である。導電性ポリマーにおける熱電物性物理の理解において極めて重要な知見を報告した論文である。

3. Yamamoto *et al.*, “Thermoelectric effect in Mott Variable-Range Hopping”, *Journal of Physical Society of Japan* 91, 044704 (2022)

概要：

Mott によって提案された Variable Range Hopping (VRH) のモデルは強く乱れた系の電気伝導の温度依存性を非常にうまく説明する。Mott は極めて定性的に、ゼーベック係数の温度依存性を $T^{1/2}$ に比例すると説明してきた。多くの実験科学者が、その導出を丁寧に追わず、Mott の議論に従い実験データの解析および解釈を行ってきた。しかし近年、同モデルでは説明がつけきれないと思われる実験結果も見られた。山本らは、Mott の VRH モデルでは局在・非局在の化学ポテンシャル依存性を記述出来ていない点に気づき、基礎理論の立場で、Sommerfeld-Beth の関係式に基づき、正確にゼーベック係数の温度依存性の振る舞いを導出し、それが $T^{3/4}$ に従うことを示し、実験データを見事に説明した。熱電物性基礎理論に新たな一歩を示した基礎研究として極めて重要な論文である。

4. Hamasaki *et al.*, “Thermoelectric Power of a single van der Waals interface between carbon nanotubes”, *ACS Nano* 18, 612 (2024)

概要：ナノチューブとナノチューブのコンタクトにおける界面熱抵抗の大きさから、接触界面が小さい場合、界面に温度差が生じ、そこに熱起電力が現れることが予想される。そのような界面熱起電力（界面ゼーベック）の存在を直接的に明らかにするため、ナノチューブ-ナノチューブ界面の接続長と熱起電力との関係を実験的に解明し、熱起電力が接続長に依存することを世界で初めて明らかにし、界面ゼーベックの存在を突き止めた。ファンデルワールス界面における熱起電力発生の機構の理解において、基礎研究として極めて重要な論文である。*一年追加支援の成果

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. Komatsu *et al.*, “Macroscopic Weavable fibers of carbon nanotubes with giant thermoelectric power factor”, *Nature Communications* 12, 4931 (2021)

概要：

本プロジェクトで、配向制御することによりゼーベック係数を保ったまま、電気伝導度を向上させることが可能であることを明らかにした。また、カーボンナノチューブは一次元電子構造を反映し、ゼーベック係数が比較的大きいまま、電気伝導率を保てることが予想された。そこで、極めて配向性が良く、また電気伝導率が高い二層カーボンナノチューブからなるファイバーの熱電特性を調べたところ、無機材料を凌駕する $14 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ という極めて大きな熱電出力因子(パワーファクタ)を示すことを見出した。またその背景を電子構造からも解釈可能であることを理論計算・実験の両面で示した論文である。柳一河野の CREST 国際共同研究成果である。

2. Hamasaki *et al.*, “Visualization of thermal transport within and between carbon nanotubes” *Nano Letters* 21, 3134 (2021)

概要：

透過電子顕微鏡 (TEM) 内における局所温度を評価する手法を確立し、ナノチューブの熱伝導を *In situ* TEM で評価可能な計測技術を確立した重要な論文である。金微粒子の融解をマーカーとして用いることでナノスケールの温度分布の評価が可能であることに着目した。また、カンチレバー-試料接触の配置構造を巧妙にすることにより、熱流だけが試料に流れるような計測系を実現した。平原グループによる *In situ* TEM 温度計測技術を大きく発展させる契機となった研究成果である。

- 3 Ichinose *et al.*, "Solving the Thermoelectric Trade-Off Problem with Metallic Carbon Nanotubes", *Nano Letters* 19, 7370-7376 (2019)

概要：

一次元電子構造を有する金属が非常に大きな熱電性能を示すことが可能であることを実験的に証明した論文である。金属型 SWCNT に見られる σ の増大と S の増大が同時に起こるトレードオフの破れの背景を理論的に一次元電子構造由来であることを理論的に突き止め、半導体型 SWCNT とほぼ同等の熱電性能を示すことを明らかにした。配列制御とキャリア注入制御技術(Yanagi *et al.* *Nature comm.* 2018)を発展させ、配列制御させた金属型 SWCNT 薄膜は、半導体型よりパワーファクタの値が良くなることを見出した。一般的に半導体材料が熱電材料候補として認知されているが、その常識を覆す成果である。本成果に基づき、二層ナノチューブ系における巨大パワーファクタの観測に成功した。

<代表的な論文>

1. Yanagi *et al.*, “Intersubband plasmons in the quantum limit in gated and aligned carbon nanotubes”, Nature Communications. 9, 1121 (2018)

概要：前述

2. Tanaka *et al.*, Thermoelectric properties of a semicrystalline polymer doped beyond the insulator-to-metal transition by electrolyte gating, Science Advances, Vol. 6, No. eaay8065, pp.1-8 (2020)

概要：前述

4. Komatsu *et al.*, “Macroscopic Weavable fibers of carbon nanotubes with giant thermoelectric power factor”, Nature Comm. 12, 4931 (2021)

概要：前述

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 柳グループ

研究代表者：柳 和宏（東京都立大学理学研究科 教授）

研究項目：

- ・ナノチューブを対象としたナノ界面熱動態の解明と制御

② 竹延グループ

主たる共同研究者：竹延大志（名古屋大学大学院工学研究科 教授）

研究項目：

- ・有機導電性高分子・原子層を対象としたナノ界面熱動態の解明と制御

③ 岡田グループ

主たる共同研究者：岡田 晋（筑波大学・数理物質系 教授）

研究項目：

- ・計算科学によるフレキシブルマテリアルのナノ界面熱動態の研究

④ 平原グループ

主たる共同研究者：平原 佳織（大阪大学大学院工学研究科 准教授）

研究項目：

- ・単一ナノ界面におけるナノ界面熱動態の研究

⑤ 河野グループ

主たる共同研究者：河野 淳一郎（ライス大学 教授）

研究項目：

- ・配向制御ナノチューブ薄膜の研究

⑥ 山本グループ

主たる共同研究者：山本 貴博（東京理科大学 教授）

研究項目：

- ・多階層性と不均一性を有する系の熱動態の理論的研究

1 年追加支援時の体制

① 柳グループ

研究代表者：柳 和宏（東京都立大学理学研究科 教授）

研究項目：

- ・ナノチューブを対象としたナノ界面熱動態の解明と制御

② 竹延グループ

主たる共同研究者：竹延大志（名古屋大学大学院工学研究科 教授）

研究項目：

- ・有機導電性高分子・原子層を対象としたナノ界面熱動態の解明と制御

③ 平原グループ

主たる共同研究者：平原 佳織（大阪大学大学院工学研究科 准教授）

研究項目：

- ・単一ナノ界面におけるナノ界面熱動態の研究

④ 山本グループ

主たる共同研究者：山本 貴博（東京理科大学 教授）

研究項目：

- ・多階層性と不均一性を有する系の熱動態の理論的研究

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について
産業界より国内メーカーの研究者らにあっていただき、研究成果に関する情報共有と展開についてミーティングを進めた。また、垂直型デバイス構造の創出やナノチューブの基礎物性研究の共同研究の為、ドイツ ハイデルベルグ大学 Zaumseil 教授との共同研究が形成された。また、ライス大河野教授との本共同研究を通して、新たに US-Japan の国際共同研究教育ネットワーク（PIRE-Junction）プロジェクトが 2023 年よりスタートした。

また、企業との共同研究として、株式会社東海理化とナノチューブの熱電応用に関して共同研究を進め、2024 年 8 月 28 日には共同研究の成果についてプレスリリースを行っている。