

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基
盤技術の創出」
研究課題「分子接合によるナノカーボン系材料の
広範囲熱伝導率制御」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者：中村 雅一
(奈良先端科学技術大学院大学 先端
科学技術研究科 教授)

§1 研究実施の概要

(1)実施概要

カーボンナノチューブ(CNT)などのナノカーボン(NC)複合材料では、NCユニット間の接合界面が熱輸送を律速する。本研究では、そこに有機あるいはハイブリッド分子による接合を形成し、分子接合部のナノスケール熱輸送を理解し制御することによって、フレキシブルなNC複合材料の熱伝導率を極めて広範囲にわたって選択可能とすることを目指し、以下の要素研究を進めた。

・CNT系断熱性熱電接合の高性能化(中村Gおよび山下G)

様々なCNT原料と分散法を組み合わせることで作製して形成された薄膜に対して、化学的指紋情報を蓄積した。CNT分散液作製法などの工学的基礎研究を地道に続け、均一性の高い長尺CNT紡績糸の作製を容易にし、歩留まりや再現性を向上させた。これにより、必要な性質を持つ紡績糸や薄膜を自在に作れるようになり、論文的な研究の質を上げることもつなげた。n型ドーピングについて、有機塩を用いる安定かつ低コストな方法を確認し、ドーピングに関する反応機構を解明し、ドーピング効率や長期安定性に関わる原理を明らかにした。実用化した際の長期安定性を高めるためのパッシベーションコーティング法も確立した。期間途中から研究を2段階に分け、CNT紡績糸によるフレキシブル熱電変換素子の早期社会実装に向けて企業への技術トランスファーを行った。タンパク質分子接合によってCNT紡績糸長手方向熱伝導率は約1/10に、薄膜厚さ方向では約1/100に熱伝導率が抑制されることを確認した。(中村G)

CNT紡績糸に対して、紡糸後の2ステップ含浸処理によって、2次元有機無機ハイブリッドペロブスカイトを複合化させ、CNTバンドル接合部に選択的に挿入することにより熱伝導率を低減し、熱電特性を向上させることに成功した。紡績糸での熱伝導率最小値が得られた。(中村G)

欠陥の少ない高品質CNTに対して、従来のもより高い吸着能を示すペプチドアプタマーの有力候補を見いだした。また、そのアミノ酸配列から特徴的な高次構造を持つことを予測し、吸着力を高める機構として α ヘリックス構造の片面に疎水性アミノ酸が集中していることが重要であることを提案した。さらに、発見した新規アプタマーがグラファイトなどの他のNC材料にも強い吸着能を示すことを明らかにした。新規アプタマーを呈示させたタンパク質分子も、NC材料に高い吸着能を示すことを確認した。(山下G)

・高熱伝導性接合の高性能化(中村G)

パターン直描と剥離による自立CNTリボンの作製法を開発し、CNT面内配向度に影響する作製パラメーターを調べた。面内配向度が同程度のリボンでは、膜厚が薄いほど熱伝導率が高いことを見いだした。現時点で世界最高レベルの熱伝導率と比熱伝導率が得られていると思われるが、現在熱伝導率測定値の確度を上げる作業を続けている。

・分子接合部熱輸送機構の理解と制御(中村G)

直径 μm スケールのワイヤ状試料の熱伝導率を正確に計るためにはどのような方法を用いて何に注意すれば良いかを領域内ラウンドロビンテストを元にまとめ、論文として公開した。有望と見なされたDC加熱T型法をCNT紡績糸用に改良したクロスジャンクション法を確立した。熱電特性と熱伝導率を同一試料で測定できる利点を有する3 ω 法についても、誤差要因に対する定量的な理解を進め、確度の高い熱伝導率測定を行うための条件を明らかにした。さらに、DC加熱クロスジャンクション法において、ヒーター/センサーワイヤーと試料との接触部の熱抵抗および試料からの輻射熱損失による熱コンダクタンスと試料の真の熱抵抗を分離する方法を考案し、現在手法としての論文化とCNTリボン熱伝導率の高確度測定を進めている。

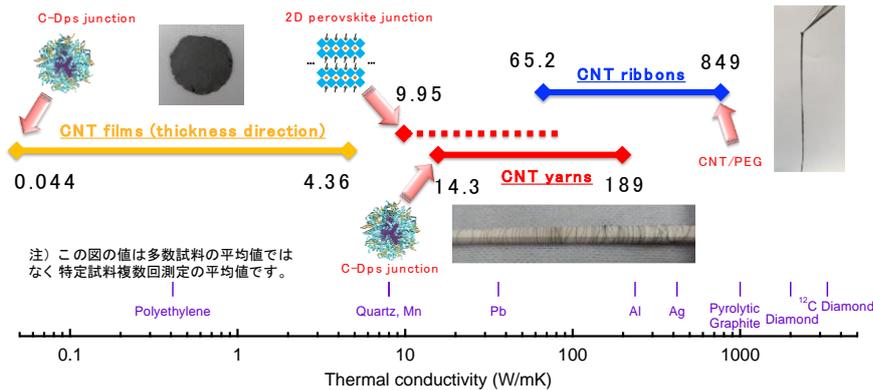
分子スケールで温度分布を可視化することを目指した周波数変調型原子間力顕微鏡ポテンシオメトリ装置について、コロナ禍による遅れを取り戻すべく期間後半に方針を変更し、DC電位ではなくAC電位を計測するノンコンタクト型のポテンシオメトリの開発を進めた。試料に印加したAC電圧をおよそ0.1~100 Hzの周波数範囲にわたって高いS/N比を保って計測可能であることが確認された。今後、第1段階としてのナノスケール電位分布計測を実現し、さらにAC熱流印加機構を完成させた後に、第2段階として温度分布計測に挑戦する。

サイズは異なるが類似構造を持つかご状タンパク質の中で、我々が用いているDpsが特に高い接合部キャリア輸送特性を持つことを明らかにした。さらに、FET構造によってCNT/C-

Dps/CNT分子接合部のキャリア輸送機構を明らかにした。

非平衡MD法によってCNT/Dps/CNT分子接合部の熱輸送シミュレーションを行い、接合部の熱抵抗が原子スケールCNT/Dps界面に局在するのではなくDps内数nmに渡って分布していることを示唆する結果を得た。

本研究によって、2023年度末までに得られたCNTを母材とする様々な凝集体の熱伝導率範囲を、下図にまとめる。研究開始時には0.1 W/mKをやや下回るところから1000 W/mKをやや上回るころまでを目標にしていたが、あと一步のところまで来ている。今後も研究を継続し、これをさらに広げることを目指す。



(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. CNTの化学ドーピングにおける反応機構およびドーピング特性決定要因の解明

概要: 蓄積されたCNT化学的指紋情報や分散液作製法についての知見をベースとした適切な試料によって系統的な実験を行い、CNTへのn型ドーピング法に明確な指針を示す以下の知見を得た: (1) ポリオキシエチレンステアリルエーテルを吸着させて200~300°Cで熱処理を行うと大気中でも安定してn型特性が得られ、オキシエチレン部の酸素が正に帯電してCNT中電子のカウンターカチオンとなる。(2) それを開始材料として有機ハロゲン塩を吸着させることで、より電子密度を高めたn型CNTが得られるが、その効果はハロゲン元素に大きく依存し、I > Br > Clとなる。(3) ヨウ素を使ったものでは大気中35日保管後も特性を保つ。(4) ドーピング効率は有機塩のサイズによらない。(5) 保管中にドーピングが緩やかに進行する遅延ドーピング効果が生じており、ドーピングの寿命に影響する。(6) 遅延ドーピングの進行速度は有機塩のサイズが小さいほど速い。

2. ナノカーボンに高い親和性を持つ新アプタマーの発見とタンパク質での吸着能の評価

概要: 従来のCNT吸着ペプチドアプタマーは熱電性能が高い低欠陥密度CNTへの吸着能が低いという課題があったところ、バイオパンニングによって、より高い吸着能を発揮すると見込まれる新アプタマーの有力候補を見いだした。さらに、それらは、CNT以外のナノカーボン材料への吸着能も高いことが見いだされた。このアプタマーは、親水面と疎水面を持つαヘリックス構造をとると予測されており、水分散液中で疎水性相互作用が吸着ポテンシャルに大きく寄与している可能性が高い。これら新アプタマー候補をDpsに付与したものについてカーボン薄膜への吸着能を定量評価したところ、Y1と名付けた新アプタマーを柔軟なリンカーを介してN末端に付与したものが最も高い吸着能を示した。また、いずれの新アプタマーも、従来のC-Dpsよりカーボン膜に高い吸着能を持つことが確認された。

3. ノンコンタクト原子間力ポテンシオメトリ装置の開発

概要: 分子分解能で電位分布や温度分布を測定するための周波数変調原子間力顕微鏡ポテンシオメトリ装置の開発において、引力領域で試料電位をAC的に計測するノンコンタクト原子間力ポテンシオメトリを考案した。基礎実験において、探針-試料間距離が数nm離れた状態で

も、試料に印加した AC 電圧を 0.1~100 Hz 以上の周波数範囲にわたって高い S/N 比を保って計測可能であることが確認された。現在、面内方向に AC 電圧を印加した試料によってナノスケール空間分解能での電位像の取得を目指しており、平行して試料に AC 熱流を印加するホルダーを作製中である。技術的な完成は来年度に入ってしまう可能性が高いが、ナノスケール熱輸送現象の解明に大きく寄与できると期待される。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. マイクロメートルスケールワイヤーにおける熱伝導率精密評価法の確立

概要: μm スケールの導電ワイヤーの熱伝導率測定法について、領域内 4 グループにて 5 種の熱伝導率/熱拡散率測定法を用いたラウンドロビンをし、熱拡散率を直接測定する方法としてはスポット周期加熱放射測温法とスキャニングレーザ加熱 AC 法が、熱伝導率を直接測定する方法としては DC 加熱 T 型法が適していることを確認した。また、5 種の方法について、精度低下要因についての評価を行い、正しい測定を得るための指針を提案した。また、 3ω 法についても、測定チャンバーの残留ガスへの熱損失および電極間距離の曖昧さの影響を定量評価し、精度を高めるための指針を示した。これらの知見は、今後ワイヤー状試料の熱伝導率を正確に評価するための知識として広く利用できるものと考えられる。

2. 各種 CNT 原料の化学的指紋情報の蓄積

概要: 合成法の異なる様々な CNT を用い、それぞれ複数の方法によって分散液を作製して形成された CNT 薄膜に対して、各種分析法によって得られる組成的・分光学的・構造的情報を網羅した化学的指紋情報を蓄積した。このデータベースによって、今後それぞれの CNT にどのようなアミノ酸配列のペプチドアダプターが吸着しやすいかという情報と合わせることで、これまでブラックボックスであった吸着に関わる微視的相互作用が解明されるものと期待される。また、熱電特性や熱輸送特性との相関分析からも、なんらかの発見が期待される。さらに、これらの基礎データは、CNT を様々な用途に用いる際の参考情報として広範囲に活用することができると期待される。

3. CNT 紡績糸を用いたフレキシブル熱電変換モジュールの実用化

概要: 本研究において、CNT 分散液および CNT 紡績糸の作製法の最適化を進めたことで、安定して長尺の CNT 紡績糸が作成できるようになり、直径や物性の再現性も高まった。また、ドーピング法やポリマーコーティングによるパッシベーション法の開発も進めた結果、試作としては大規模なモジュールを作成し、その特性や長期安定性を評価できるようになった。これを実用化する企業との共同研究と特許使用許諾の契約を行い、現在、相手先企業から見てさらに顧客となる企業でのフィールドテストが行われている。2~3 年以内に製品化されることを期待している。

< 代表的な論文 >

1. “Round robin study on the thermal conductivity/diffusivity of a gold wire with a diameter of 30 μm tested via five measurement methods”, R. Abe et al., *J. Therm. Sci.* **31**, 1037–1051 (2022).

概要: μm スケールの導電ワイヤーの熱伝導率測定法は複数確立されているが、測定値の不確かさを比較する実験はこれまでに行われていない。本研究では、直径 30 μm の金線をモデル試料とし、熱制御領域内 4 機関(中村 G、高橋 G、宮崎 G、八木 G)にて 5 種の熱伝導率/熱拡散率測定法を用いたラウンドロビンをを行った。その結果を受けてそれぞれの手法の長所と短所を比較し、測定値の誤差要因を考察した。これらの結果は、今後の科学研究や産業界での評価のために導電ワイヤーの熱伝導率測定法を選択する上で有益な情報である。

2. “Carbon nanotube/biomolecule composite yarn for wearable thermoelectric applications”, Y. Cho et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 3698–3705 (2022).

概要: ウェアラブル熱電モジュールとして用いるための CNT と人工タンパク質分子(C-Dps)のハイブリッド材料からなる糸を創出した。タンパク質を変性させないという限定条件がある中で、

イオン液体と高分子界面活性剤を用いて透析法と併用する方法が CNT/C-Dps 複合体紡績糸の紡糸に有効であることを見いだした。この新しい方法によって、CNT バンドル径が減少し、熱電性能が向上し、引張強度も向上した。特に、C-Dps の CNT バンドル間への挿入によって CNT 紡績糸の熱伝導率は著しく低下し、ウェアラブルデバイスへの応用に有利であることが実証された。本研究は、環境に優しい CNT/人工タンパク質分子複合体紡績糸を製造する実用的な方法を提案するものであり、将来のウェアラブル熱電変換素子実現に向けた有用な成果である。

3. “CNT binding peptides selected by the phage display method”, H.-W. Han et al. *Langmuir* **39**, 14204–14211 (2023).

概要: M13 ファージディスプレイ法を用いて、CNT に特異的に吸着する 236 組のアミノ酸配列を持つペプチドアダプターを選別した。選択された配列の中で出現頻度の高い 4 つのペプチドアダプターの特徴を解析したところ、疎水性スコアがアミノ酸配列に沿って周期的に変化していることが分かった。PEP-FOLD3 による 3 次元構造予測からこれらのアダプターは片側に疎水性アミノ酸残基を持つらせん構造をとることが示され、アダプターの疎水面が CNT に結合することが示唆された。これら 4 つのアダプターが炭素電極に吸着することが、電気化学インピーダンス分光法によって確認され、ファージディスプレイ法の有効性が実証された。同時に、ファージディスプレイ法によって選択したペプチド内でも吸着性能にばらつきがあり、2 次的な検証が必要であることも示された。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 中村グループ

研究代表者: 中村 雅一 (奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授)

研究項目

1. CNT 系断熱性熱電接合の高性能化

1.1) CNT/C-Dps 凝集体／紡績糸の作製と熱電／熱輸送特性評価、1.2) C-Dps 用アダプターの高性能化と吸着メカニズム解明、1.4) 球殻状タンパク質内部での無機材料ナノ粒子合成、1.5) ナノカーボン/ハイブリッドペロブスカイト凝集体／紡績糸の作製と熱電／熱輸送特性評価

3. 断熱性熱電接合の応用開拓

3.1) 低熱伝導率と熱電性能を両立させた高断熱性熱電素子の開発

4. 高熱伝導性接合の高性能化

4.1) 熱輸送増強ポリマーの探索と作製法最適化による高熱伝導率化、4.2) 接合部の構造解析と CNT フォノンへの影響評価

5. 高熱伝導性接合の応用開拓

5.1) 究極の高熱伝導率を有する導熱・導電材料の応用開拓

6. 分子接合部熱輸送機構の理解と制御

6.0) ワイヤ状試料の精密熱伝導率測定技術の確立、6.1) 熱輸送現象の分子スケール計測、6.2) 接合部の熱輸送シミュレーション

② 山下グループ

主たる共同研究者: 山下 一郎 (大阪大学 大学院工学研究科 特任教授)

研究項目

1. CNT 系断熱性熱電接合の高性能化

1.2) C-Dps 用アダプターの高性能化と吸着メカニズム解明

(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

学術的なネットワークについては、Dps 分子接合の電荷輸送特性についてシンガポール国立

大(現、オランダ、トゥヴェンテ大)の Christian A. Nijhuis グループと、有機／無機界面熱抵抗の実験的評価についての香港大の Paddy Chan グループおよび Materials Center Leoben Forschung GmbH(オーストリア)の Dr. Verena Leitgeb と、接合部の熱輸送シミュレーションについてグラーツ工科大(オーストリア)の Egbert Zojer グループと共同研究を行ってきた。また、領域内共同研究として、高橋グループ、宮崎グループ、八木グループと共同でワイヤーの熱伝導率測定に関するラウンドロビンテストを行い、それをまとめた論文を投稿した。

産業界との連携について、本研究において得られた CNT 分散液作製法、CNT 紡績糸作製法、ドーピング法、パッシベーション法などの知見について、これを実用化することを目指している材料系の国内 A 社に技術移転し、2022 度から相手先企業で製品化に向けた本格的な実用化研究が開始された。現在、A 社において製造方法や長期安定性などに関する改良が進められており、2023 年度には最終製品を製造するメーカーやそれを利用するユーザー企業による評価が開始された。