

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「ナノ物質科学を基盤とするサーモエキシ  
トニクス」の創成」

## 研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者:宮内 雄平  
(京都大学 エネルギー理工学研究所  
教授)

## §1 研究実施の概要

### (1)実施概要

本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) をはじめとする極限的低次元量子ナノ物質系において、熱と励起子に関わる新奇物理現象や物質機能を見出すことで、「サーモエキシトニクス」と呼ぶ新しい科学技術体系の創成につなげることを狙い、1. ナノ物質の励起子熱光物性物理の解明、2. 熱・光・励起子制御のための複合ナノ構造作製、3. 高効率なエキシトニック熱光変換デバイスの実現、のための研究、および、そこで得られた知見や発見に基づく 4. 派生的研究 を実施した。

まず、上記項目1について、CNT 励起子熱放射の理論的基礎を与えるため、法政大グループ (G)、京大 G の共同研究により、本研究の基礎となる CNT における熱励起子生成と一次元系の熱放射に関するミクروسコーピックな物理を解明した。また、CNT の励起子系を舞台として、従来の光物性や熱物性の教科書的枠組みでは捉えきれない非平衡状態を含む高温固体からの光子放出と、それに付随する熱放出の統一的理解と評価の手法を構築した。これらの成果は、今後、ナノ物質の「熱光物性」の科学を切り拓いていく基礎となる重要な成果である。

項目2の研究に関しては、AIST G において、発光量子収率が高く、太めの直径で高耐熱性も期待できる(7,6) CNT の分離精製を実現した。同時に、京大 G において、有機ポリマーを用いた超高純度半導体型 CNT の分離精製・薄膜化技術を確立した。また、AIST G において分離精製した様々な種類の半導体型 CNT 集積膜を用いて、京大 G において CNT 構造依存の複素屈折率スペクトル、およびその複屈折性を解明した。これらは、高純度 CNT 試料を用いた熱光学素子の設計を可能にする基礎工学的重要度の高い成果である。これらの研究により、複数種の半導体型 CNT を用いて高性能な太陽光選択吸収体等の様々な熱光学素子を設計することが可能となった。

項目3に関しては、京大 G と法政大 G との共同研究により、太陽光スペクトル変換素子の新概念と、それを用いた太陽熱光起電力発電技術の特許出願(米国、豪州へ国外移行)を行った。本特許は、本研究の成果を今後の技術として展開していく上での基盤となる重要な成果の一つである。また、高純度半導体型 CNT 薄膜の透過率スペクトルの温度依存性を 300 K から 1000 K までの範囲で測定することで、CNT のバンドル化によりクーロン相互作用が弱まり、励起子結合エネルギーが低下すると予想される CNT 薄膜中においても、高温条件下で励起子が安定に存在できることを示した。さらに研究終了時まで、高純度半導体型 CNT 集積薄膜からの、励起子熱放射発生を世界で初めて観測することに成功している。本成果は、本研究で提案した励起子効果を用いたエキシトニック熱光変換素子の実現に直接つながる重要な成果である。本成果をもとに、今後引き続き最適な熱光変換素子構造の追究と熱光発電の実証研究へと展開していく。

項目4に関しては、まず、最も重要な派生的研究成果として、京大 G と AIST G の協力により、2本の CNT が融合して直径2倍の CNT が生成するカイラル角保存 CNT 融合反応が、微量の酸素存在下で効率よく生じることを発見し、そのメカニズムを提案した。本成果は、これまで困難だった直径の太い CNT の構造制御合成や、ポストプロセスによる CNT 膜物性制御の新技术を提供する革新的成果と言える。一方、CNT の高温融合は、高温での高純度 CNT 薄膜の応用にとっては回避すべき現象である。そこで、半導体量子ドットで用いられているコア・シェル技術を参考に、隣接 CNT 間の相互作用による融合や特性低下を防ぐことが可能な高耐熱窒化ホウ素外壁を有する非バンドルコア・シェル型 CNT の合成を行い、その高温耐性を実証した。この成果は、直径 1nm 以下の極細 CNT が孤立状態で示す量子熱光物性の超高温応用への可能性を拓くものである。さらに、理科大 G において、エナンチオマー分離 CNT (AIST G 提供) における円偏光によるフォノン励起の偏光依存性を利用した非従来型の光アイソレーターの原理・工学概念を提案し特許を出願した。また、京大 G、理科大 G における大量の単一 CNT 試料を用いた研究の副産物として、化学気相成長法によって合成される単一 CNT のカイラリティ分布のデータをそれぞれ取得し、論文として報告した。これらは、未だ不明な点の多い CNT 合成機構の解明に貢献するものである。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. 単一架橋 CNT における高温非平衡励起子放射現象の観測と解明

概要: 1000 K を超える高温条件でも、光照射加熱下の半導体型 CNT や、電流注入下の金属型 CNT において、狭帯域な非平衡励起子放射が生じることを見出した [Nishihara *et al.*, submitted]. 従来の半導体や金属では観測自体が難しかった、いわゆる「冷光」としてのルミネッセンスと高温の熱放射の中間状態にある、「高温の熱放出を伴う非平衡な光子放射現象」であり、ナノスケール固体ならではの熱・光物性の発見と位置付けられる。従来の光物性や熱物性の教科書的枠組みでは捉えきれない熱平衡から非平衡状態までを含む高温のナノスケール固体からの定常光子放出と、それに付随する熱放出の統一的な捉え方や研究方法そのものを構築・提示したこと自体が重要な学術的貢献であり、今後、CNT に限らず、幅広いナノ固体系の高温発光研究と、それを応用した新しいエネルギー変換技術を創造していくための科学的基盤を構築した成果と位置付けられる。

### 2. 単一架橋 CNT における熱励起子物理の解明

概要: 代表者グループにより実験的に見出された熱による励起子生成と狭帯域熱励起子放射に関して、揺動電磁気学と量子多体効果を取り入れたミクロスケール理論を構築した [Konabe *et al.*, Opt. Lett. (2021)]. 実験的に観測される CNT の狭帯域熱放射スペクトルが、励起子効果を取り入れて初めて理解できることを理論的に示した初の成果と位置付けられる。また、CNT のような擬1次元量子系の誘電関数と熱放射の関係を与える一般式の導出により、光吸収の測定が難しい高温の擬1次元量子系の誘電関数を直接的に決定することが可能となった。これらは、擬1次元量子系における熱放射の科学を微視的観点から基礎づける重要な成果である。

### 3. 高効率なカイラル角保存 CNT 融合反応の発見

概要: 高純度 CNT 集積体を極微量酸素の存在下で加熱処理することで、CNT のカイラル角を保存したまま CNT 同士を融合させ、直径 2 倍の CNT へと高い効率で変換できることを見出した [Takakura *et al.*, submitted, 本成果発表により FNTG 学会 第 19 回飯島奨励賞受賞(高倉章)]. 最も効率的なケースでは、最終試料中の融合 CNT 種の割合は 20-40% に達した。融合種 CNT の新たな励起子光吸収ピークの出現と、反応による導電率変化が観測されたことから、融合反応が試料全体で生じていることが確認された。また、融合効率がカイラル角に強く依存することから、多数の C-C 結合が原子レベルの精度で連続的に開裂・再結合していることが示唆された。これらの知見は、直径の太い CNT の精密構造選択合成や、ポストプロセスにより CNT 集合体の特性を劇的に変化させるための新たな方法を提供するものであり、今後、CNT 膜の熱物性制御の手法としても展開できる可能性がある。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. 励起子効果を用いた太陽熱光起電力発電技術の発明

概要: CNT における励起子熱放射、および非平衡励起子放射の発見に基づき、励起子効果による狭帯域高温発光を用いた広帯域太陽光の狭帯域近赤外光へのスペクトル変換技術、ならびに、それを用いた従来型の太陽熱光起電力発電概念による太陽エネルギー変換効率の限界を原理的に突破可能な新しい工学概念を提案し、特許出願した [宮内 他3名, 特願 2021-096124, 米国および豪州に国外移行]。本成果は、地球温暖化抑制に向けた脱二酸化炭素排出の観点から、今後、世界の高日照地域で導入拡大が期待される集光太陽熱発電の効率向上など、将来の科学技術イノベーションにつながると期待される。

### 2. 高純度半導体型 CNT 薄膜の広帯域複素屈折率スペクトルの決定とデータ公開

概要: 光学/熱光学素子の設計には、材料の広帯域にわたる複素屈折率の情報が不可欠であ

る。しかしながら、これまで、単一カイラリティ CNT 集積材料の広帯域複素屈折率スペクトルの基礎データがなく、CNT を材料とした光学/熱光学素子の設計が困難な状況であった。本研究では、様々な単一カイラリティ CNT 集積体の広帯域複素屈折率スペクトルを実験的に決定し、さらに、スペクトルデータを再現可能な現象論的経験式を提案した [Nishihara *et al.*, *Nanophotonics* (2022)]。さらに、CNT 膜の複屈折性も明らかにした [Wu *et al.*, *Carbon* (2024)]。今後は CNT に詳しい研究者でなくとも容易に CNT の広範囲の周波数帯域にわたる光学係数にアクセスできるようになるため、多くの技術者の参入を促し、将来の光学/熱光学技術のイノベーションにつながると期待される。

### 3. 高純度半導体型 CNT 試料を用いた選択吸収・放射膜の設計と製作

概要: 上記2の成果に基づき、太陽光選択吸収体設計を行い、いくつかの高純度 CNT 試料を混合して用いることで、太陽光の大部分を吸収し、赤外域では吸収と放射をほとんど生じない高性能な太陽光選択吸収体を作製できることを見出した [Wu *et al.*, 投稿準備中]。さらに、設計した CNT 膜を実作し、高い選択吸収性を持つことを広帯域光学測定から実証した。ヒーター加熱下での高温 CNT 膜からの励起子熱放射の発生も観測できている。これらは、当初構想で提案した、異なる励起子共鳴波長を持つ CNT の組み合わせによる広帯域太陽光選択吸収・放射膜の概念実証である。1000 K 近傍の高温での実証には至っていないものの、1000 K までの透過スペクトル測定は実現しており、CNT 励起子物性も概ね保持できることが判明したことから、今後高温、集光太陽光照射下での材料耐性を高めていくことで、上記1の発明における太陽光スペクトル変換素子への展開が可能になると期待される。

#### <代表的な論文>

1. T. Nishihara, A. Takakura, S. Konabe, and Y. Miyauchi, “Exciton luminescence carrying significant heat from carbon nanotubes above 1,000 K,” submitted.

概要: 1400 K までの光照射下半導体型 CNT の励起子発光において、光子あたり自由エネルギーに相当する光子化学ポテンシャルを決定することに成功した。光子化学ポテンシャルが有限値を持つ最高温度として定義される非平衡定常発光(ルミネッセンス)から純粋な熱放射へのクロスオーバー温度が、物質そのものの安定性や、高温で顕著になる多数の量子散乱過程の存在により従来固体では困難な、1000 K 以上となりうることを明らかにした。さらに、電界ゲート下の 900 K の非平衡定常発光や、電流注入下で光学フォノンが特異的に励起された金属型 CNT からの高温発光の評価にも上記手法を適用し、1000 K 近傍でも高度に非平衡な励起子放射の状態を定量的に明らかにした。本成果は、これまで研究が進んでいなかった、高温、非平衡定常状態の励起子発光を熱科学の側面から捉え、熱力学に適合する形で発光状態を評価する新たな研究方法を提示するとともに、従来の白熱光源や赤外発光ダイオードよりもはるかに明るい近赤外発光素子、高強度近赤外波長選択放射ヒーター、高効率な太陽熱光起電力素子など、新しいエネルギー変換素子への展開に道を開くものである。

2. S. Konabe, T. Nishihara, and Y. Miyauchi, “Theory of exciton thermal radiation in semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Opt. Lett.* 46, 3021-3024 (2021)].

概要: クーロン相互作用による強い量子相関効果の特徴とする一次元半導体からの熱放射の理論を構築した。揺動電磁気学により1次元物質の放射率公式を導出し、量子相関効果を取り入れた上で単層 CNT の熱放射スペクトルを計算した。その結果、励起子効果は、近赤外波長域で放射スペクトルのピーク強度を増大させ、その線幅を大幅に狭めることが明らかとなった。本理論は、一次元半導体における励起子熱放射を根本から理解し、新たな熱光エネルギー変換技術を開発するための確固たる基盤となる。

3. T. Nishihara, A. Takakura, M. Shimasaki, K. Matsuda, T. Tanaka, H. Kataura, and Y. Miyauchi, “Empirical formulation of broadband complex refractive index spectra of single-

chirality carbon nanotube assembly,” Nanophotonics 11, 1011 (2022).

概要: CNT を用いた光学/熱光学デバイスを工学的に設計するには、様々な種類の単一カイラリティ CNT 集合体の、紫外から赤外までの広い波長帯域にわたる複素屈折率スペクトルの情報が必要になる。しかし、そのような包括的情報はこれまで報告されておらず入手不可能だった。本研究では、様々な単一カイラリティ CNT 集合体の広帯域複素屈折率スペクトルを実験的に決定し、さらに、様々な種類の単一カイラリティ CNT 膜の複素屈折率スペクトルを現象的に記述する経験式を提案した。本研究は、世界中の科学者や技術者が、CNT を材料とする光学/熱光学素子の設計をするための工学的基礎を与えるものである。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 京大グループ(研究機関別)

研究代表者: 宮内 雄平 (京都大学エネルギー理工学研究所 教授)

研究項目

- ・ナノ物質の励起子熱光物性物理の解明
- ・熱・光・励起子制御のための複合ナノ構造作製
- ・高効率なエキシトニック熱光変換デバイスの実現

#### ② 法政大グループ(研究機関別)

主たる共同研究者: 小鍋 哲 (法政大学生命科学部環境応用化学科研究科 教授)

研究項目

- ・単一架橋カーボンナノチューブにおける熱励起子現象の解明
- ・カーボンナノチューブにおける熱励起子現象の増強
- ・熱と励起子系を介した広帯域-狭帯域光変換システムの開発

#### ③ AIST グループ(研究機関別)

主たる共同研究者: 田中 丈士 (産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 研究グループ長)

研究項目

- ・ナノチューブ複合構造の開発
- ・高耐熱性・低欠陥・単一構造 CNT 分離

#### ④ 東京理科大グループ(研究機関別)

主たる共同研究者: 山本 貴博 (東京理科大学 理学部第一部 教授)

研究項目

- ・熱励起子制御のためのナノ構造熱物性の検討

### (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

・XIANG Rong 浙江大学 教授 (中国)を、2023年7月から10月まで、代表者所属先の京都大学エネルギー理工学研究所 外国人客員教授として招へいし、窒化ホウ素コートによる CNT 試料の耐熱性向上について共同研究を開始している。

・柳和宏 東京都立大学 教授 (「熱制御」CREST 一期生)が日本側代表を務める、日米共同で CNT を主な材料として用いたクリーンエネルギー技術開発を進める国際共同研究教育パートナーシッププログラム(PIRE JUNCTION)に参画し、関連分野の米国側著名グループとの国際共同研究・教育を通して、CNT を基盤とした実験・理論研究の推進と、クリーンエネルギー技術開発に向けた連携と協働を模索している。

・ナノ物質科学と光物性物理分野で主として活動していた代表者らが、領域アドバイザーの東京工業大学 花村克悟 教授が主催する年 2 回の「ふく射勉強会」に参加することで、これまであまり接点のなかった熱工学領域でのふく射研究に携わっている大学・企業研究者との交流、意見交換を通じて新しいネットワークの形成に努めつつ、連携や協働を模索している。

・代表者は、所属先の京都大学エネルギー理工学研究所が進めている共同利用・共同研究拠点「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」の共同研究プロジェクトとして、新潟大学の櫻井篤准教授との共同研究体制を立ち上げ、CNT を用いたふく射制御のさらなる高度化に向けた共同研究を進めている。

・代表者は、九州大学 宮崎康次 教授（宮崎チーム）が主査として進める日本伝熱学会研究特定推進研究「太陽光エネルギー利用における伝熱工学の新展開」の申請にメンバー（委員）として参画した。

・代表者は、他 CREST 領域（「二次元機能性原子・分子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出」黒部 篤 総括）にも分担者（代表者 東京都立大学 宮田耕充 准教授）として参画し、本研究で得られた非平衡励起子物性の知見を、二次元機能性薄膜研究にも水平展開することを模索した。

・学会での招待講演をきっかけに、CNT の励起子熱放射と波長マッチングの良い量子ドット/ナノワイヤ太陽電池研究を進めている東大先端研 久保貴哉 特任教授にお声がけいただき、現在、両者の研究を合わせ、選択吸収、放射素子から光起電力セルまで全てをナノマテリアルで構成した、コストパフォーマンスに優れた太陽熱光起電力発電装置の実証に向けた共同研究を進めている。

・東京理科大 山本 G が開発した熱伝導解析手法の高い汎用性から、当 CREST 領域 丸山茂夫 総括グループとの共同研究や他チーム（柳チーム）との共同研究へと発展している。