

令和元年6月10日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18837

研究課題名（和文）フォノンエンジニアリングによるセルロース・ナノフィブリルの熱伝導機能化

研究課題名（英文）Thermal functionalization of cellulose nanofibrils by phonon engineering

研究代表者

塩見 淳一郎（SHIMOI, Junichiro）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：40451786

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：まず，セルロースナノフィブリル（CNF）の分子シミュレーションを構築・実施し，CNF内部や界面の熱伝導特性および，それへの周囲分子の影響を明らかにした．次に，断熱材への応用を念頭に，CNFエアロゲルの熱伝導率を，真空対応の定常熱伝導計測装置を作製して評価した．さらに，メソスコピックのネットワーク伝熱モデルによって，気体熱伝導，固体熱伝導，熱輻射の寄与を明らかにし，性能向上のための設計指針を同定した．並行して，高熱伝導材への応用を念頭に，CNFの束からなるフィラメントをフローフォーカシング法によって作製し，T型ジャンクション型の熱伝導計測装置を構築して熱伝導率を評価し，材料の有用性を示した．

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果により，CNFの集合体としての構造を工夫することで熱輸送物性を高度に制御できる可能性が示された．これは擬一次元構造を有するCNFのフォノンエンジニアリングの研究の発展に寄与するものである．また，CNFの集合体や複合材からなるフィラメントやシート材などのバルクCNF材を利用した製品開発が進められているが，その多くが引っ張り強度やチクソ性などの機械的特性を利用したものである．CNF技術を森林産業の育成や低炭素社会の実現に繋げるためには，CNF材料の機能の多岐化および高付加価値化が必要となることを考えると，CNFの断熱材や熱伝導材としての高い潜在能力が示されたことは意義深いと思われる．

研究成果の概要（英文）：First, a molecular simulation of cellulose nanofibrils (CNFs) was constructed and conducted, and heat conduction of internal and interface of CNFs and the influence of surrounding molecules were clarified. Next, with the application to thermal insulation materials in mind, the thermal conductivity of the CNF aerogel was evaluated by fabricating a steady-state thermal conductivity measuring device compatible with vacuum. Furthermore, the contribution of gas heat conduction, solid heat conduction, and thermal radiation was clarified by a mesoscopic network heat transfer model, and design guidelines for improvement were identified. At the same time, with the application to high thermal conductivity materials in mind, a filament consisting of bundles of CNFs is produced by flow focusing method. Thermal conductivity is evaluated by constructing a T-junction type thermal conductivity measurement device, and the usefulness of the material was demonstrated.

研究分野：分子熱工学

キーワード：セルロースナノフィブリル 熱伝導 フォノンエンジニアリング

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の防止や循環型社会基盤の構築に向けて鍵となる取り組みとして、大気中の二酸化炭素の固定化物であり再生産可能な木質バイオマスを活用および先端素材に蓄積・利用する動きが加速している。その中で特に注目されているセルロースナノフィブリル(Cellulose Nano Fibril, 以下 CNF) は、木材の主要成分の1つであるセルロースの構成単位であり、一方向に配列したセルロース分子 30~40 本が束になった幅約 3 nm の結晶構造を有する。CNF は結晶性が高く、鋼鉄より軽く強く、カーボンナノチューブなどと比較しても優れた機械的特性を有し、構造を通じた物性制御が可能である。また、バイオマス由来であること、環境適合性のあるプロセスにより製造可能であること、安全性や生分解性が他のナノ素材よりも高いことから、新規バイオ系ナノ素材として優れた潜在性が認められている。特に、セルロース原料から分離した CNF を作り出す「解繊プロセス」の低エネルギー・低コスト化の開発が進んだことで、持続性と収益性の高い産業としても期待が高まっている。

現在、CNF の集合体や複合材からなるフィラメントやシート材などのバルク CNF 材を利用した製品開発が進められているが、その多くが引っ張り強度やチクソ性などの機械的特性を利用したものである。CNF 技術を森林産業の育成や低炭素社会の実現に繋げるためには、CNF 材料の機能の多岐化および高付加価値化が必要となる。そこで本研究では、CNF の伝熱機能に着目する。CNF 集合体の優れた成形性を利用してネットワーク構造を制御することで、CNF 同士の接触面積が小さく、空孔が空気の平均自由行程よりも小さい、低熱伝導率のエアロジェルやキセロジェル断熱材となることが期待できる。一方で、CNF は強固な共有結合からなる直鎖構造を有するいわゆる「擬一次元材料」であり、高い(音響)フォノンの群速度と長いフォノンの緩和時間(低次元性により保存則を満たすフォノン散乱パスが制限される)に起因してフォノンが準弾道的に伝播することで、高い熱伝導率が見込まれる。

熱工学の視点から見ると、熱エネルギーを適切な時間と空間に輸送したり蓄えたりする技術は、省エネ、排熱利用、電子や光デバイスの熱マネージメントなどにおいて重要である。システムと材料の開発が一体となったアプローチが必要となる中で、優れた熱伝導材や断熱材の開発が急務である。一方で、広い視点で産業や社会のニーズを考えると、ナノ材料の熱科学・工学の究極のかたちの1つは、自然に育ったナノバイオ材料を可能な限りそのまま利用することである。特に、セルロース材で実現することは、費用対効果、低炭素性などの産業的、環境的なメリットがあることに加えて、国土面積の 66% が森林(約 50% が針葉樹)である日本における森林産業の育成強化に直結し、低炭素社会、循環型社会の実現に向けた社会システムの構築にも繋がる。

熱伝導はその拡散性の強さから、制御が困難であるとされてきたが、近年、ナノスケール構造の合成、観察、物性評価技術の発展を受けて、その設計性および制御性が向上している。例えば、熱電変換応用を見据えた研究において、ナノ構造化によって結晶材料の熱伝導率をアモルファスと同程度にまで低減できている材料もある。特筆すべきは、これらが単に経験的に作製されたのではなく、第一原理にもとづくマルチスケールフォノン輸送解析法やナノスケール熱測定法によって得られたフォノン輸送物性にもとづいた設計指針によって作製された点にある。特に、フォノンモードに依存した熱輸送物性、複雑構造のフォノン輸送特性、界面原子構造と熱輸送の関係に関する技術開発で大きな進展があり、微視的な原理原則に立脚して格子熱伝導を制御するフォノンエンジニアリングが実践できるようになってきている。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究ではバルク CNF 材の物理化学的な構造を制御することにより、熱伝導率を通常のセルロース素材から低減または増大させることを目的とする。産業的な観点からは、低熱伝導バルク CNF 材は断熱材として、高熱伝導バルク CNF 材はフレキシブル電子基板をはじめとする放熱材料として、その有用性を見出す。また、学術的な観点からは、若干の不秩序性を有する擬一次元材料のフォノン輸送特性とその制御性を明らかにし、流動現象を使って集合体の階層構造を工夫することで、バルク材料の熱伝導率をチューニングする可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

これまで申請者が開発してきた、フォノンエンジニアリングを実践するための材料合成、理論/数値計算、物性評価技術を三位一体で練成したプラットフォームを駆使して研究を進めた。原料には共同研究者から提供された TEMPO 酸化触媒などによって解繊された CNF 分散液を用いた。CNF 試料の構造分析から得られた情報をもとに、CNF の分子シミュレーションモデルを構築し、平衡分子動力学や非平衡分子力学法によって熱輸送計算を行った。また、熱輸送のメカニズムを検証するために、格子動力学に基づいてフォノンのモードごとの解析も行った。その際、特に CNT 構造の「低次元性」(直鎖構造によりフォノンが一次元方向にのみ伝播する)

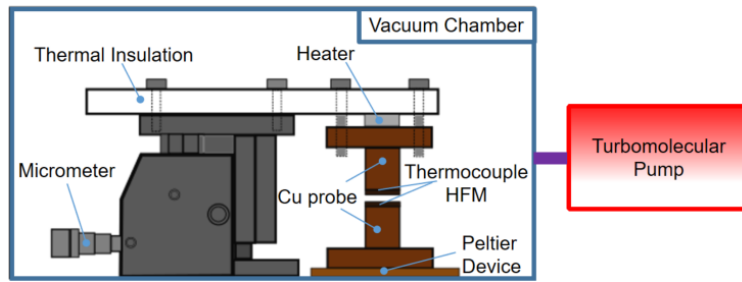


図 1 断熱材の熱伝導計測装置の概要

と非均一性（酸素原子による群速度低減，水酸基によるフォノン散乱）に着目した。また，複数の CNF が接触・接合した際の界面熱伝導の計算も行った。

共同研究者から提供された様々な体積分率の CNF エアロゲルの熱伝導計測を行った。計測には，エアロゲルが大気中および真空中で計測できる定常熱伝導計測装置を自作して用いた。さらに，CNF ネットワークの伝熱モデルを構築し，実験結果と合わせることで，CNF エアロゲル全体の熱伝導率への気体熱伝導，固体熱伝導，熱輻射の寄与を評価した。

並行して，CNF 材料集合体の熱伝導機能化を行った。共同研究者の Lundell 教授らから技術を学んで，CNF 分散液を縮流チャンネルに流すことで Flow focusing 効果によって高配向の CNF 集合体を作製する装置を構築し，TEMPO 酸化触媒などによって解繊された CNF 分散液から CNF フィラメント作製した。整流やせん断の時空間スケールや，チャンネル出口での分散液の乾燥やゲル相転移プロセスを調整して，ネットワークのモフォロジーを制御した。最後に，T 型ジャンクション法による定常熱伝導計測装置を構築し，CNF フィラメントの熱伝導率を計測した。

4. 研究成果

CNF の分子シミュレーションモデルを構築した。セルロース分子の動力学を再現する適切なポテンシャル関数を選択し，CNF の分子動力学計算を行った。CNF の集合体の構造や機械的特性を既報や実験の情報を比較することにより，モデルの妥当性を検証した。また，複数の CNF がイオンや水素結合を介して接触・接合した際の界面熱伝導の計算を行った。これによって，CNF 集合体の熱伝導率は水の吸着に強く依存することが明らかになった。

CNF エアロゲルの熱伝導率を評価するために作製した定常熱伝導率計測装置を図 1 に示す。ターボ分子ポンプによって真空中にできるようにになっている。これによって，計測した大気中及び真空中の熱伝導率を図 2(a)に示す。2つのデータの差から気体熱伝導の寄与を得ることができる。さらに，固体熱伝導と熱輻射の寄与を切り分けるために，図 3 に示すエアロゲル中の気体熱伝導，固体熱伝導，および熱輻射による伝熱をネットワーク的に表現するメソスケールモデル（図 3）を構築した。既知の物性値を用いながら，未知のパラメータに対して実験結果にフィッティングした結果，図 2(b)に示すように，固体熱伝導と熱輻射の相対的な強度が逆転する体積分率付近において熱伝導率が最小値を取ることがわかった。また，大気中のエアロゲルの熱伝導率は気体の熱伝導率に支配されており，細孔をさらに小さくすることによって，さらなる低減が見込まれることがわかった。

流動の縮流効果や CNF 間の化学的相互作用を変えられるチャンネルを作製し（図 4(a)），それを用いて CNF 材料の束からなるフィラメントを作製した。本チャンネルでは，TEMPO 酸化触媒

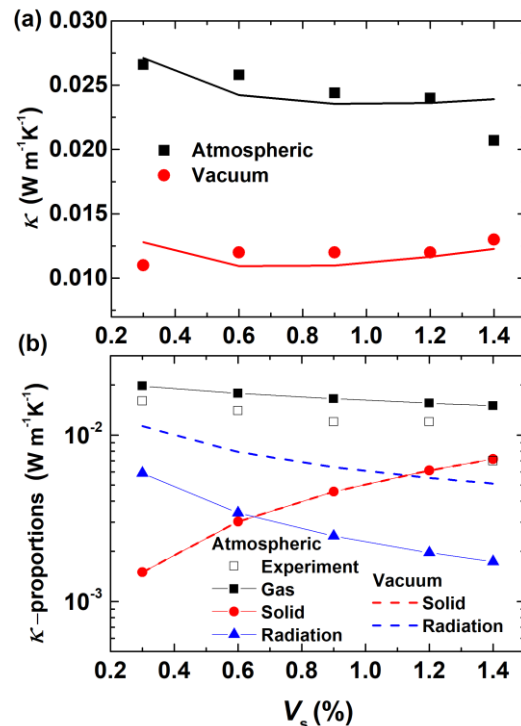


図 2 CNF エアロゲルの熱伝導率の体積分率への依存性。(a)大気中および真空中での計測（マーカー）および計算（線）結果。(b) 気体の熱伝導，固体の熱伝導，熱放射の寄与に分けた解析結果。

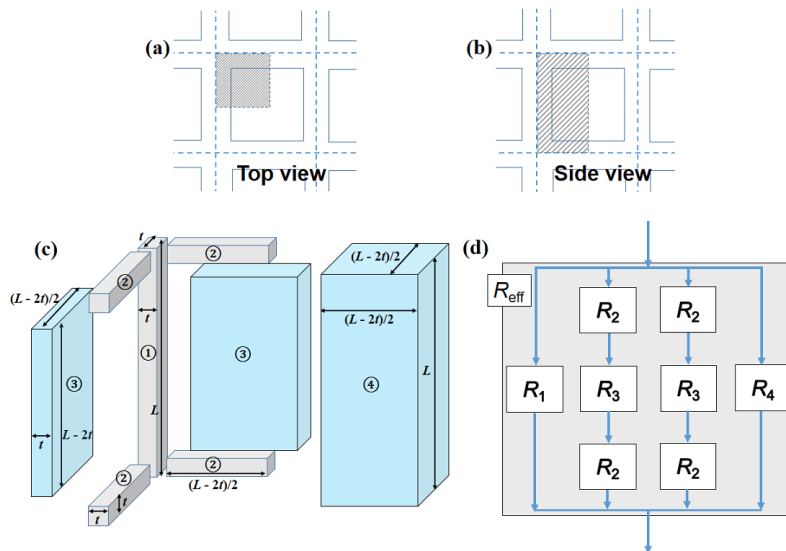


図 3 CNF エアゲルの伝熱の理論モデル

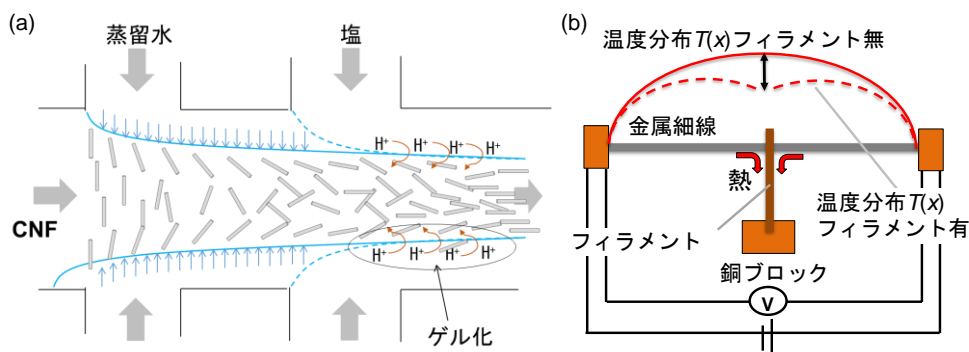


図 4 (a)フローフォーカシングデバイスの模式図. (b)フィラメントの熱伝導率を計測する装置.

によって解繊された CNF 分散液を流動させたが、横から塩を注入し拡散させる機構を備えており、縮流によって配向させた CNF をゲル化して統合し、最終的に乾燥させることでフィラメントを得た。この際の塩の種類を変え、自己組織化の時空間スケールを制御することによって、CNF 間の化学結合状態を調整した。また、原材料の CNF 分散液にカーボンナノチューブを混ぜる、またはゲル化した後にポリエチレングリコール溶液に浸すことによって、フィラメントの複合化にも成功した。

得られた材料に対して、電子顕微鏡観察によるフィラメント全体や断面形状の評価、重量計による密度の評価、X 線小角散乱による配向度の評価などを行った。さらに、引張試験による機械的強度計測を行った結果、配向および統合による高い機械的強度と、塩の種類や複合化の種類による顕著な影響が確認できた。

T 型ジャンクション法を構築して (図 4(b)) フィラメントの熱伝導計測を行った。2つの熱浴間に架橋したプラチナワイヤーの中央に CNF フィラメント試料の片端を熱的に接合し、プラチナワイヤーを定常的にジュール発熱させた際の CNF フィラメント試料による温度低減を通じて熱伝導率を計測した。チャンネルで縮流する際に加える塩の種類などについて原理原則にもとづいたパラメータ探索を行った結果、良好な熱伝導率を有する CNF フィラメントが得られることがわかった。これは、多階層スケールのフォノン輸送 (CNF 内⇒CNF 間⇒CNF 集合体) を相補的に制御できたことによって実現されたと考えられる。本結果については、論文や知財化を計画しているため、結果の詳細については割愛する。

マイクロデバイスによる MEMS 定常法を用いて、単一 CNF の熱伝導計測にも挑戦した。温度・熱流束計を兼ねた熱的に孤立した 2つの熱浴パッドに CNF を架橋し、定常熱伝導法により熱伝導率を計測する装置を構築するまでに至った。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

Masanao Obori, Donguk Suh, Shunsuke Yamasaki, Takashi Kodama, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, Junichiro Shiomi, Parametric model to analyze components of cellulose nanofibril aerogel thermal conductivity, Physical Review Applied, 11, 024044 (2019).

[その他]

ホームページ等

<http://www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：児玉高志

ローマ字氏名：KODAMA, Takashi

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：特任准教授

研究者番号（8桁）：10548522

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。