

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03757

研究課題名（和文）熱伝導率測定法の開発と機能材料科学による高機能タンパク質素材開発の展開

研究課題名（英文）Study of functional protein material from a perspective of material science using a new method for measuring thermal conductivity

研究代表者

高松 洋（Takamatsu, Hiroshi）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20179550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、新しい機能や性質を有する新素材として有望なタンパク質素材開発の基礎を確立することを最終的な目的とし、優れた機械的特性を示すクモ糸、および水分含有量で機械的性質が極端に変化するDNA固体膜を対象として熱伝導率測定を行った。これらのタンパク質素材の特性は分子の配向により改善されるためファイバーや薄膜形状を有する場合が多く、かつ不導電性である。したがって、このような固体の測定に適した熱伝導率測定法を考案したうえで実際の測定を行った。その結果、DNA固体膜の熱伝導率は0.38 W/(m・K)、クモ糸は1.9 W/(m・K)であり、いずれも通常の高分子化合物より高かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高機能構造タンパク質は、優れた機械的特性を示すだけでなく、電気伝導性と熱伝導性が相反するといったこれまでにはない性質を有するが、熱伝導率の測定は容易ではない。本研究で考案したITX法は、細線等の測定に用いられるT型センサ法の弱点を克服した新しい方法であり、2021年度の日本熱物性学会賞を受賞したことからその方法の有用性は明らかである。また、DNA固体膜の熱伝導率をはじめ測定したこと、および夢の素材と考えられているクモ糸の熱伝導率が金属並みに高いことを報告した既往の結果は誤りである可能性が高いことを示した点は、今後のタンパク質素材の開発に有用である。

研究成果の概要（英文）：The final goal of this study is to establish the basis for the development of new protein materials with new functions and properties. In this study, thermal conductivity measurements were performed on spider silk, which exhibits excellent mechanical properties, and on DNA solid membranes, whose mechanical properties change drastically with moisture content. These materials are electrically nonconductive and often have a fiber or thin-film shape, because the properties are improved by molecular orientation. Therefore, we developed a method suitable for measuring such solids and then performed the actual thermal conductivity measurement. The thermal conductivity of the DNA solid membrane was 0.38 W/(m・K) and that of the spider silk was 1.9 W/(m・K), both of which were higher than those of ordinary polymeric compounds.

研究分野：熱工学

キーワード：熱伝導率 生体高分子材料 測定法 高機能材料 DNA固体膜 クモ糸

1. 研究開始当初の背景

技術発展の多くは、材料や素材の開発によるところが大きく、今も様々な機能を有する材料の開発が期待されている。放熱素材もその一つであり、LEDやパワーデバイス、半導体、自動車関連向けの需要はますます高まっている。電子機器の場合には、電気的には絶縁性を有しながら熱伝導性には優れているといった相反機能を有する材料の開発が望まれる。高分子化合物はこのような材料の有力な候補の一つであり、特に高機能タンパク質素材は石油、金属、セラミックなどの天然資源に依存した材料に替わる未来の材料である。例えば、クモ糸は通常の素材と比べて極めて強靱で高い伸びを示す一方、銅と同程度の熱伝導率を有するという研究結果も発表されている[1]。バルクの熱伝導率が約 $0.35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ のポリエチレンをナノファイバーにして約 400 倍伸展させると熱伝導率が約 $100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ になるとの報告もある[2]。これらは、タンパク質やポリマーが不導電性と高熱伝導率という相反機能を持つ素材となる可能性を十分秘めていることを示しているが、これを実現するには、クモ糸の熱伝導率が金属並みに高いことを検証した上で、タンパク質の高分子鎖の構造や配向が熱伝導率にどのような影響を及ぼすかについて明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、熱輸送性質の観点からタンパク質素材開発の指針を得ることにある。高分子材料の熱伝導率は分子の配向により高くなると考えられるので、対象となる材料は細線や薄膜状である。さらに、対象となる材料の熱伝導率は金属よりは低い可能性が高く、さらに不導電性であるため熱伝導率測定が極めて難しい。したがって、本研究の目的は、まず、タンパク質素材のファイバーや薄膜等の熱伝導率を測定する方法を開発することにある。そのうえで、ユニークな特性を有する二つの素材、すなわち DNA 固体膜およびクモ糸をタンパク質素材の例として取り上げ、それらの熱伝導率を実際に測定する。

3. 研究の方法

熱伝導率測定には、被測定物の形状や熱伝導率に適した方法が要求される。そこで、DNA 固体膜とクモ糸はそれぞれ別の方法で測定した。

(1) DNA 固体膜の熱伝導率測定

DNA 固体膜の熱伝導率測定は、従来の T 型センサ法を改良した ITX 法と名付けた新しい方法で行った。図 1 にその原理と概略を示す。この方法では、ヒートシンクを兼ねた二つの電極間に取り付けたホットワイヤ（金属細線）を加熱するとともに温度センサとして用いる。そして、①ホットワイヤを真空中で単独で加熱した場合（I 型：図 1(a)）、②ホットワイヤの中央部に試料を接触させその一端をヒートシンクに固定した場合（T 型：図 1(b)）、および ③試料の両端をヒートシンクに固定した場合（X 型：図 1(c)）、の 3 つの場合のホットワイヤの温度上昇から試料の熱伝導率と接触熱抵抗を求める。ホットワイヤを通電加熱すると温度が上昇するが、熱容量の大きい電極に接している両端の温度は変わらず、放物線の定常温度分布が形成される（図 1(d)）。一方、ホットワイヤ中央部に試料を架橋し、その両端をそれぞれヒートシンクに固定して（X 型）通電加熱すると、試料を通じてヒートシンクへと熱が流れるため、ホットワイヤの温度はホットワイヤのみの場合（I 型）より低くなる。次に、試料が接触しているヒートシンクを一つ外す（T 型）と、加熱したホットワイヤからの放熱経路は X 型から一つ少なくなるためヒートシンクへの伝熱量は小さくなる。従来の T 型センサ法は I 型配置と T 型配置の二つの場合の温度上昇の違いから試料の熱伝導率を求めるため、試料とセンサの接触部分の熱抵抗の影響を受けることになる。これに対して、本方法では X 型配置での温度上昇も測定するため、試料の熱抵抗と接触熱抵抗を同時に決定することができる。

DNA 固体膜は、鮭・鯿精巢由来の DNA 水溶液を鋳型に流して自然乾燥させたあと取り出し、長さ $2\sim 3\text{mm}$ 、幅 $0.6\sim 1.2\text{mm}$ 、厚さ $0.37\sim 0.46\text{mm}$ に短冊状に成形したものの 3 種類である。ホットワイ

ヤは、直径 $100\ \mu\text{m}$ の白金細線を基板に固定された銅ブロックにはんだ付けしてあり、長さは $9.88\ \text{mm}$ であった。ホットワイヤの検定と試料の熱伝導率測定は真空チャンバー内で行った。基板温度は、銅ブロックに貼り付けた測温抵抗体で測定するとともに真空チャンバーを恒温槽によって所望の温度に保った。直流電源によりセンサをジュール加熱し、四端子法で測定したホットワイヤでの電圧降下と電流より電気抵抗を算出した。X型の場合には、試料をホットワイヤに接触させた状態で両端を銅ブロックに挟んで固定し、T型の場合には片方の銅ブロックを取り外した。なお、試料の接触部分には熱伝導グリスを塗布した。

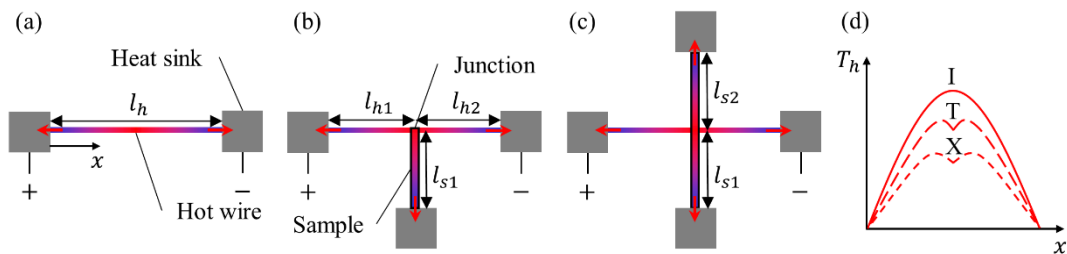


図1 測定法の概略と原理

(2) クモ糸の熱伝導率測定

測定試料のクモ糸は、雌ジョロウグモから採取した牽引糸をサンプルホルダーに直接巻き取った。試料は異なる巻き取り速度で準備した3つである（試料A： $0.32\ \text{m/min}$ 、直径 $5.0\ \mu\text{m}$ 、試料B： $0.64\ \text{m/min}$ 、直径 $4.6\ \mu\text{m}$ 、試料C： $1.28\ \text{m/min}$ 、直径 $4.0\ \mu\text{m}$ ）。

クモ糸が細く熱コンダクタンスが極めて小さいため複数本をまとめて測る必要があること、およびホットワイヤも細く強度に問題があることから、上述のITX法ではなく、Fujiら[3]が開発したT型センサ法を用いた。測定用デバイスは、アルミナ製の基板の上面に、表面酸化膜を有する厚さ $0.5\ \text{mm}$ の4つのシリコンウエハがヒートシンクとして接着されており、相対する一組のヒートシンクに直径 $10\ \mu\text{m}$ の白金線（ホットワイヤ）および電圧印加用と電圧測定用のリード線が銀ペーストで取り付けられている（図2）。サンプルホルダーに巻き取ったクモ糸は、片面の分のみを残してもう一面の分は観察用に回収した。そして、残したクモ糸をホットワイヤとクモ糸用のヒートシンクに密着するようサンプルホルダーを基板に取り付けた。その後、クモ糸とホットワイヤの接触を確実にするため、接触部に熱伝導グリスを塗布した。なお、クモ糸の本数は試料Aが11本、試料Bが12本、試料Cが13本であった。また、ヒートシンク間のホットワイヤの長さは $16.3\ \text{mm}$ 、ホットワイヤと試料用のヒートシンクとの距離は $1.5\ \text{mm}$ であった。

実験は恒温槽内に設けた真空チャンバー内で行った。ホットワイヤを定電流で加熱し、四端子法を用いて測定した電圧と電流より電気抵抗を算出した。そして、白金線の電気抵抗と温度の関係を用いてホットワイヤの平均温度を求めた。実際には、まず、クモ糸を用いた実験を 20°C で行った後、サンプルホルダーを取り外してホットワイヤのみの状態でワイヤの電気抵抗と熱伝導率の検定を $10\sim 25^\circ\text{C}$ で行った。測定は、計7回（試料Aを2回、Bを3回、Cを2回）行った。なお、ホットワイヤの熱伝導率を求めたところ、文献値より高くホットワイヤからのふく射の影響が認められたため、熱伝導率が文献値と一致するよう、表面の放射率を実験定数として決定した。

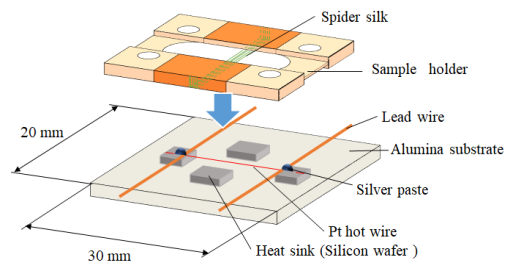


図2 測定デバイス

4. 研究成果

(1) DNA 固体膜の熱伝導率測定

図3(a)~(c)は各試料の測定におけるホットワイヤの温度上昇を発熱量に対して示したものである。いずれの試料でも温度上昇はI型配置の場合が最も大きく、次いでT型、X型の順に小さ

くなった．表 1 に 3 つの試料の熱伝導率の測定結果を示す．熱伝導率は $0.33 \sim 0.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の範囲にあり，平均値は $0.38 \pm 0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった．DNA 固体膜の熱伝導率に関する報告はないが，他の高分子化合物（テフロン： $0.24 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，ポリカーボネイト： $0.23 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，エポキシ樹脂： $0.30 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）とほぼ同程度であることが明らかになった．

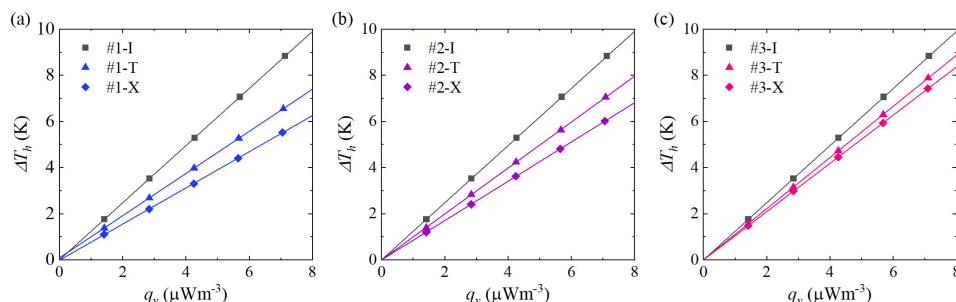


図 3 ホットワイヤの発熱密度と温度上昇との関係 ((a) 試料 1, (b) 試料 2, (c) 試料 3)

表 1 熱伝導率の測定結果

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
$k_s \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$	0.42 ± 0.017	0.38 ± 0.015	0.33 ± 0.015

図 4 は，表 1 の結果（ITX 法で求めた熱伝導率 k_s ）を，T 型センサ法すなわち T 型と I 型配置の測定結果だけで求めた熱伝導率 k_{sT} および X 型と I 型配置だけの測定結果だけで求めた熱伝導率 k_{sX} と比較したものである．3 つの方法で求めた値を比較すると $k_s > k_{sT} > k_{sX}$ であり，その差の程度は試料によって異なった．これは，熱伝導抵抗と接触部分の熱抵抗の比が試料によって異なることに起因している．接触部分の熱抵抗の影響で， k_{sT} は k_s より 26%， k_{sX} は k_s より 47% 低くなっている．

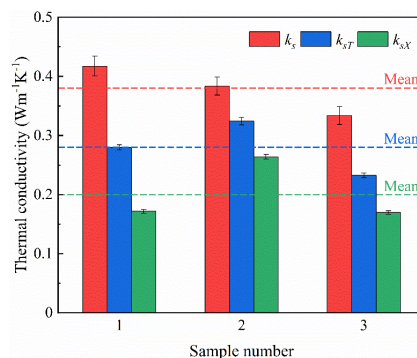


図 4 3 つの方法で求めた熱伝導率の比較

このように，本研究で開発した ITX 法を用いると，測定には不可避の接触熱抵抗を試料自体の熱抵抗と分離して熱伝導率が測定できることが明らかになった．短冊状や線状試料に対する本方法の有用性と新規性が評価されたことが，2021 年度の日本熱物性学会賞受賞につながったと考えられる．

(2) クモ糸の熱伝導率測定

図 5 は試料 B に対して 3 回行った実験結果をホットワイヤの平均温度上昇と加熱量との関係で示している．試料を取り付けた場合の温度上昇は，ホットワイヤのみの場合より 20% 程度小さくなった．試料とホットワイヤの接触状態が実験ごとに異なると思われるにもかかわらず，3 回の実験結果のばらつきは小さい．なお，ホットワイヤのみの場合の 3 つの結果が完全に一致していないのは，ホットワイヤ上に残ったグリスの影響に起因すると推測される．

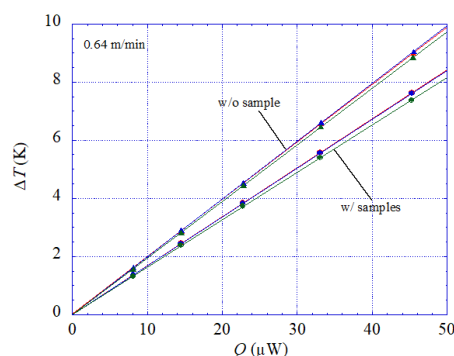


図 5 ホットワイヤの加熱量と温度上昇

表 2 に 7 回の実験結果をまとめて示す．表中にはホットワイヤからのふく射を考慮した場合と無視した場合のクモ糸の熱伝導率およびホットワイヤ表面の放射率の推測値を示してある．算出したクモ糸の熱伝導率の測定値は $1.51 \sim 2.16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり，平均値は $1.85 \pm 0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

であった。ふく射を考慮せずに求めた値はこれより 5%高く、平均値は $1.92 \pm 0.26 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ である。得られたクモ糸の熱伝導率は、最高値として報告されている Huang ら[1]の値 (348~416 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) より極めて低い。一方, Xing ら[4,5]の結果 (1.2 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) より 50%程度高く、他のポリマー (テフロン, ポリカーボネイト, エポキシ樹脂) より一桁高かった。

表 2 測定結果

No.	Sample (Winding speed)	ε [-]	k_s [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	
			w/ rad.	w/o rad.
1	A (0.32)	0.272	2.00	2.09
2	A (0.32)	0.448	1.51	1.59
3	B (0.64)	0.263	1.62	1.67
4	B (0.64)	0.256	1.72	1.77
5	B (0.64)	0.288	1.84	1.91
6	C (1.28)	0.265	2.12	2.19
7	C (1.28)	0.285	2.16	2.25
Mean			1.85 ± 0.25	1.92 ± 0.26

図 6 は測定したクモ糸の熱伝導率を巻き取り速度に対して示している。巻き取り速度が熱伝導率に及ぼす影響には有意な差は認められなかった。

本研究では、白金の熱伝導率の検定結果を用い、ホットワイヤから周囲へのふく射を考慮して解析を行ったが、それが測定結果に及ぼす影響は 5%程度であった。また、本研究で行った 7 回の測定では、すべて試料とホットワイヤの接触状態が異なるにもかかわらず得られた熱伝導率の標準偏差は平均値の 14%程度であった。したがって、接点での熱抵抗の影響はこの程度であると推測される一方、11~13 本の試料を同時に測定したため接点の影響が平均化されただけとも考えられる。接点での熱抵抗が測定結果に含まれている可能性を考えると、実際の熱伝導率は本研究の結果よりやや高いと考えられる。これに対して、クモ糸から周囲へのふく射の影響を無視していることを考えると、熱伝導率を高めに見積もっている可能性がある。したがって、これらの点については今後さらに検討を要する。

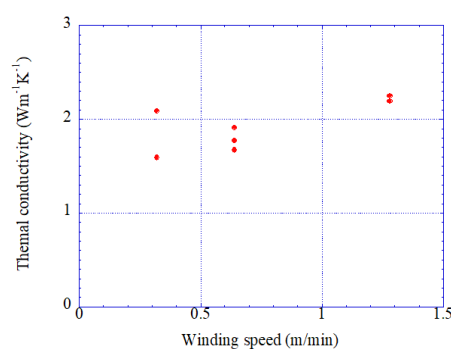


図 6 巻き取り速度とクモ糸の熱伝導率の関係

<引用文献>

- [1] Huang, X., Liu, G., Wang, X., New Secrets of Spider Silk: Exceptionally High Thermal Conductivity and Its Abnormal Change under Stretching, *Advanced Material*, 24 (2012), pp. 1482-1486.
- [2] Shen, Sh., Henry, A., Tong, J., Zheng, R., Chen, G., Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010), pp. 251-255.
- [3] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 065502.
- [4] Xing, Ch., Munro, T., White, B., Ban, H., Copeland, C., Lewis, R., Thermophysical properties of the dragline silk of *Nephila clavipes* spider, *Polymer*, 55 (2014), pp. 4226-4231.
- [5] Xing, Ch., Munro, T., Jensen, C., Ban, H., Copeland, C., Lewis, R., Thermal characterization of natural and synthetic spider silks by both the 3ω and transient electrothermal methods, *Materials and Design*, 119 (2017), pp. 22-29.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoko Tomo, Hibiki Koga, Takanobu Fukunaga, Kosaku Kurata, Hisao Matsuno, Keiji Tanaka, Hiroshi Takamatsu	4. 巻 176
2. 論文標題 Thermal conductivity measurement of solid materials using an "ITX" method - a pilot study using DNA solid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Heat and Mass Transfer	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijheatmasstransfer. 2021.121501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 塘陽子, 古賀響, 福永鷹信, 藏田耕作, 高松洋
2. 発表標題 軸方向熱伝導率測定のためのITX法の開発とDNA固体膜の測定
3. 学会等名 第41回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoko Tomo, Takanobu Fukunaga, Kosaku Kurata, Hiroshi Takamatsu
2. 発表標題 A NEW METHOD FOR MEASURING LONGITUDINAL THERMAL CONDUCTIVITY OF BIOPOLYMER STRIP
3. 学会等名 The Second Asian Conference on Thermal Sciences（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. HIGUCHI1, Y. TOMO, T. FUKUNAGA, K. KURATA, H. TAKAMATSU
2. 発表標題 MEASUREMENT OF THERMAL CONDUCTIVITY OF SPIDER SILK
3. 学会等名 The 32nd International Symposium on Transport Phenomena（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

第41回日本熱物性シンポジウムでの発表を経てInt. J. Heat Mass Transferに発表した業績が2021年の日本熱物性学会賞を受賞した。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田中 敬二 (Tanaka Keiji) (20325509)	九州大学・工学研究院・教授 (17102)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	塘 陽子 (Tomo Yoko)		
研究協力者	藏田 耕作 (Kurata Kosaku)		
研究協力者	福永 鷹信 (Fukunaga Takanobu)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	松野 寿生 (Matsuno Hisao)		
研究協力者	古賀 響 (Koga Hibiki)		
研究協力者	樋口 昌太郎 (Higuchi Shotaro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関