

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19108

研究課題名(和文) ポリマーグラフトナノ粒子の自己組織化を利用した熱フォノクス材料の創製

研究課題名(英文) Thermal phononics materials utilizing self-assemblies of polymer-grafted nanoparticles

研究代表者

戸木田 雅利 (Tokita, Masatoshi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：30301170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ポリ(アクリロニトリル)(PAN)をシリカ微粒子にグラフトしたナノ粒子を調製し、溶液からキャストしてフィルムにした。フッ化水素酸エッチングでシリカコアを溶出させると、面心立方(FCC)配列の細孔を持つ炭化PANフィルムが得られた。PANを0.3 nm⁻²の密度でグラフトした粒子では、炭化したPANはグラファイト構造を形成した。グラフト密度が0.05 nm⁻²の粒子を同じように炭化させても、同様の多孔質炭素膜が得られたが、グラファイト構造は見出されなかった。これらの結果から、低温での黒鉛化には、固体表面にPAN鎖を高密度にグラフトする必要があることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

絶縁体中で熱エネルギーを輸送する担い手は熱フォノンである。物質中を熱が伝導しているとき、熱フォノンは構造欠陥で散乱されながら、高温側から低温側へと拡散していく。このとき、熱フォノンの平均自由行程が構造の特性長と同程度になると、熱フォノンは拡散ではなく弾道的に輸送される。このような熱フォノンを操るナノ構造をより大面積で作製するのに有効な手法として、ソフトマテリアルの自己組織化の利用がある。本研究の目的は、ポリマーブラシ付与ナノ粒子の自己組織化を利用したフォノン・マニピュレーションの基盤技術を確立することである。

研究成果の概要(英文)：Poly(acrylonitrile) (PAN)-grafted nanoparticles with different core diameters of 30 and 150 nm were prepared and cast from a solution into films. The films comprised cores arranged in a face-centered cubic (FCC) lattice, which was maintained after the carbonization, albeit with shortened lattice sides. Elution of the silica cores by hydrofluoric acid etching produced carbonized PAN films with FCC-arranged pores. For the particles with PAN grafted at densities of 0.3 chains nm⁻², the carbonized PAN exhibited X-ray diffraction (XRD) peaks associated with the graphitic structure. Conversely, the same carbonization of similar PAN-grafted nanoparticles with a lower grafting density of 0.05 chains nm⁻² produced similar porous carbon films, but the graphitic structure was not evidenced by the associated XRD patterns. These results confirm that lower temperature graphitization requires dense grafting of PAN chains onto a solid surface.

研究分野：高分子構造

キーワード：ソフトマテリアル 自己組織化 ナノ粒子 熱伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

絶縁体中で熱エネルギーを輸送する担い手は熱フォノンである。物質中を熱が伝導しているとき、熱フォノンは構造欠陥で散乱されながら、高温側から低温側へと拡散していく。このとき、三次元等方性固体の熱伝導率 K は、物質の定圧体積熱容量 C 、熱フォノンの平均速度 $\langle v \rangle$ 、平均自由行程 l (熱フォノンが散乱されてから次に散乱されるまで進む距離) と $K = C \langle v \rangle l / 3$ の関係 (Debye の式) である。ところが、構造の特性長が l と同程度になると、熱フォノンは拡散ではなく弾道的に輸送される。熱フォノンは弾道的に輸送されると、熱流が温度勾配に比例するというフーリエ規則が成り立たなくなる。室温におけるシリコン中での熱フォノンの l は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。実際、ナノ加工技術で直径 $80 \sim 400 \text{ nm}$ の空孔を一辺 $160 \sim 500 \text{ nm}$ の正方格子状にあげたシリコン単結晶薄膜で、 l が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の熱フォノンが弾道的に輸送されること、また、このパターンを組み合わせると熱を集めたり、拡散したりできる「熱レンズ」が作製できることが提案されてきている。

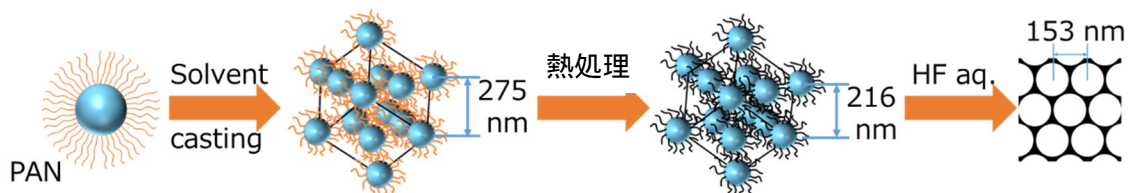
2. 研究の目的

このような熱フォノンを操るナノ構造をより大面積で作製するのに有効な手法として、ソフトマテリアルの自己組織化の利用がある。本研究の目的は、ポリマーブラシ付与ナノ粒子の自己組織化を利用したフォノン・マニピュレーションの基盤技術確立することである。

3. 研究の方法

目的とする構造は、高熱伝導性マトリクスに規則的にナノサイズ空孔をあげたフォノン結晶である。そこで、炭素材料 (グラファイト) の前駆体になるポリアクリロニトリル (PAN) に着目した。表面から PAN をグラフトしたシリカナノ粒子 PAN-g-NP のフィルムを熱処理して PAN を炭化したのち、フッ酸でシリカを溶出して作製する。図 1 に 150 nm 径のシリカナノ粒子を用いたときの調製法を示した。グラファイトでの熱フォノンの l は Debye の式から 300 nm と見積もられる (K は面内方向に $300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、面外方向に $5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (等方化すると $200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)、 C は $0.7 \times 10^6 \text{ J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 、 $\langle v \rangle$ は弾性率 (10^{10} Pa) と密度 ($10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$) から計算した音速 ($3 \times 10^3 \text{ m}/\text{s}$) とする)。そこでシリカ粒子の直径を $20 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にすることとした。

グラフト密度は、サイズ排除クロマトグラフィーで評価した分子量と熱重量分析で決定したシリカ粒子の重量分率で求めた。粒子および空孔の規則配列は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、小角 X 線散乱 (USAXS) で評価した。規則空孔グラファイトの熱伝導挙動は、赤外線熱散逸過程観察装置で解析した。



(図 1) 高熱伝導性マトリクスに規則的にナノサイズ空孔をあげたフォノン結晶の調製法 (数字は 150 nm 径のシリカ粒子で作製したときの値)

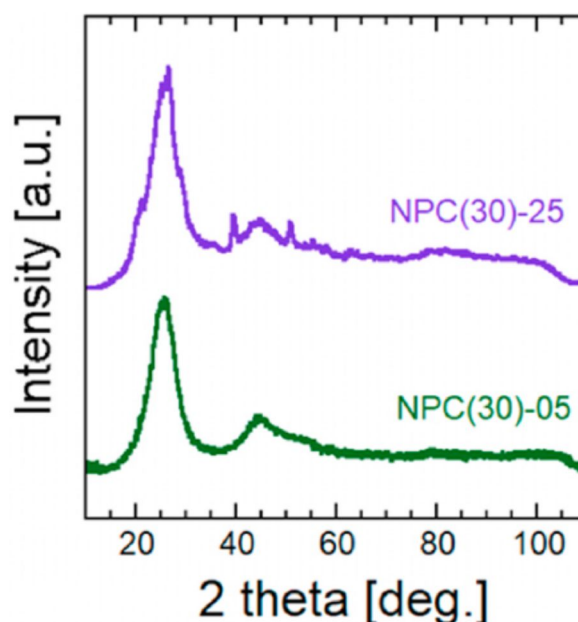
4. 研究成果

以降, PAN-g-NP を $\text{SiO}_2(D)\text{-PAN-}x$ と呼称する. ここで, D はシリカ粒子の直径, x はグラフト密度の値(単位: chains/nm²)を 100 倍した値である. 本研究で調製した $\text{SiO}_2(D)\text{-PAN-}x$ を(表 1)にまとめた. $\text{SiO}_2(D)\text{-PAN-}x$ は, 窒素気流下 280 °C 2 時間, 続いて 800 °C で 30 分間熱処理することで炭化された. これら試料を $\text{SiO}_2(D)\text{-C-}x$, さらにフッ酸処理でシリカを溶出した試料を $\text{NPC}(D)\text{-}x$ と呼ぶ. PAN の炭化はラマンスペクトルに現れる特徴的な D, G, 2D バンド (1330, 1585, 2850 cm⁻¹) で確認できる.

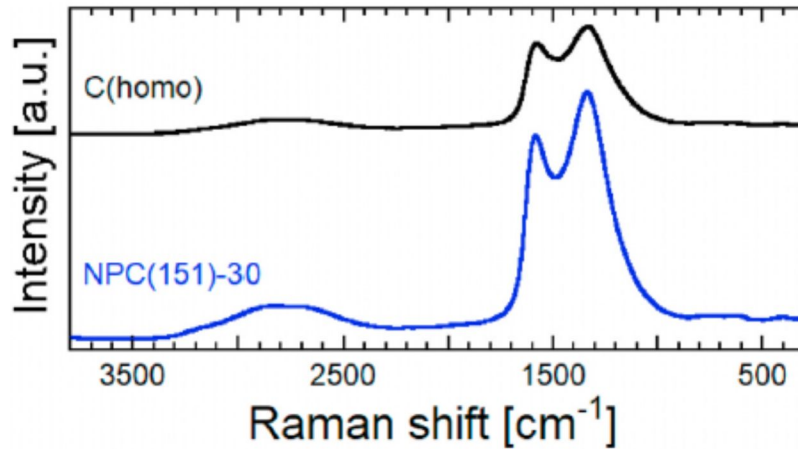
表 1 $\text{SiO}_2(D)\text{-PAN-}x$ のキャラクタリゼーション

Sample	r_o^a [nm]	M_n^b	PDI ^b	$\phi_{w,PAN}^c$	$\phi_{v,PAN}^d$	σ^e [nm ⁻²]
$\text{SiO}_2(151)\text{-PAN-30}$	75.7	82800	2.74	0.431	0.58 ₅	0.30 ₆
$\text{SiO}_2(30)\text{-PAN-25}$	15.0	68600	1.59	0.725	0.83 ₁	0.25 ₅
$\text{SiO}_2(30)\text{-PAN-05}$	15.0	41700	3.66	0.263	0.40 ₆	0.056 ₇
PAN ^f	-	41500	2.62	1.00	1.0 ₆	-

炭素構造は, グラフト密度 x によった. $\text{NPC}(151)\text{-30}$ や $\text{NPC}(30)\text{-25}$ では, X 線回折パターンにグラファイト構造に由来するシャープなピークが見られる一方で, $\text{NPC}(30)\text{-05}$ や PAN ホモポリマーを炭化した C(homo)では, 乱層構造に由来する 4 つの散漫なピークしか見られない(図 2). PAN を前駆体としたグラファイト化は通常 3000 °C という高温での炭化熱処理を積用とするが, グラフト密度が高い $\text{SiO}_2(D)\text{-PAN-}x$ では 800 °C で PAN がグラファイト(黒鉛)になることが分かった. 固体表面に密にグラフトした高分子鎖は少なくとも固体表面付近で引き伸ばされたコンホメーションをとることが, 黒鉛化を促進, 低温黒鉛化を可能としていると考えている. しかしながら, ラマンスペクトル (I/D 値) にはほとんど違いが見られないことから(図 3), 結晶子の六角網目方向への広がりには差がないと思われる.

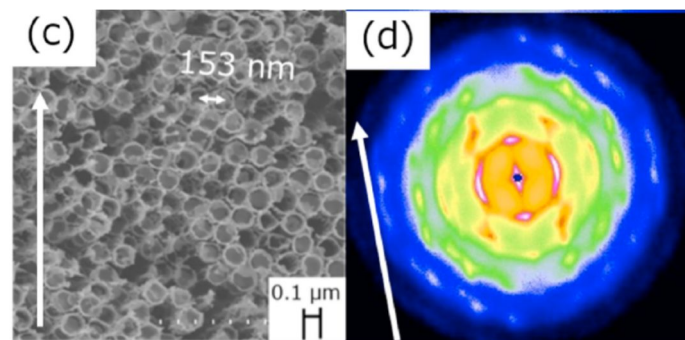


(図 2) $\text{NPC}(30)\text{-25}$ と $\text{NPC}(30)\text{-05}$ の X 線回折パターン



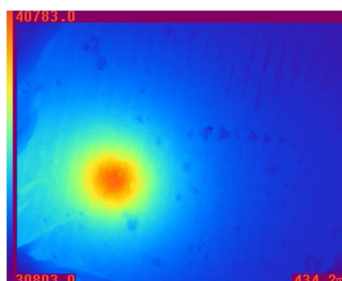
(図3) 乱層構造を形成している C(homo)と黒鉛構造を形成している NPC(151)-30 のラマンスペクトル。

SiO₂(D)-PAN-*x* を溶液キャストするとシリカ粒子が面心立方(FCC)格子に充填し、その配列は、炭化とシリカの溶出を経ても、NPC(D)-*x* の空孔の配列が面心立方格子であることから維持されていることが分かった。NPC(151)-30 では、(111) 面がフィルム表面に平行になった FCC 格子の配向も認められた(図4) SiO₂(151)-PAN-30 から NPC(151)-30 に変化した時の格子定数変化からマトリクスの密度は 2.11 g/cm³ と算出され、その値は乱層構造炭素の密度 (1.8 g/cm³)よりもグラファイトの密度 (2.25 g/cm³) に近いことから PAN の黒鉛化が支持される。また、NPC(151)-30 の電気伝導度は 9.46 ± 0.774 S/m であり、グラファイトを 20wt% 含むメソポーラスカーボンコンポジットと同等の値であった。



(図4) NPC(151)-30 フィルムの SEM 像(左)と USAXS 像(右)。矢印はフィルム厚み方向。

NPC-151(30)フィルムの熱散逸過程を赤外線カメラで測定しているが、解析が未了であり、熱物性を報告するに至っていない(図5)。



(図5) NPC(151)-30 の赤外線熱散逸過程観察のようす

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamazaki Shohei, Tokita Masatoshi	4. 巻 52
2. 論文標題 A Correlation between Thermal Diffusivity and Long Period in Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 9781 ~ 9785
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01926	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamazaki Shohei, Yoshida Keiichiro, Matsumoto Hidetoshi, Tokita Masatoshi	4. 巻 225
2. 論文標題 Low-temperature graphitization of poly(acrylonitrile) densely grafted onto a silica core surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123768 ~ 123768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123768	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山崎頌平, 戸木田雅利
2. 発表標題 主鎖型液晶性ポリエステルPB-nの長周期ラメラ構造と熱拡散率との相関
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山崎頌平, 戸木田雅利
2. 発表標題 ポリマーグラフトナノ粒子を前駆体とした炭素材料の創製
3. 学会等名 2020年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 戸木田雅利
2. 発表標題 高分子液晶の長周期構造
3. 学会等名 PF研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shohei Yamazaki, Atsuki Sugimoto, Nawalage Florence Cooray, Masatoshi Tokita
2. 発表標題 Thermal Diffusivities of Side-Chain-Polymer Smectic Liquid Crystals
3. 学会等名 International Workshop on Photonics Polymer for Innovation (IWPP12018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 クレーイ エヌエフ, 戸木田雅利
2. 発表標題 ナフタレンまたはピフェニレン基をメソゲンに含む側鎖型液晶ポリメタクリレート の構造と熱伝導特性
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎頌平, 戸木田雅利
2. 発表標題 ポリマーブラシを前駆体とした炭素材料の低温黒鉛化
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山崎頌平, 戸木田雅利
2. 発表標題 主鎖型液晶性ポリエステル長周期ラメラ構造と熱拡散率との相関
3. 学会等名 2020年度日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山崎頌平, 戸木田雅利
2. 発表標題 ポリマーグラフトナノ粒子を前駆体とした炭素材料の創製
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山崎頌平, 戸木田雅利
2. 発表標題 ポリマーグラフトナノ粒子を用いた"フォノンニック"ナノ構造の創製
3. 学会等名 高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------