

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：32686

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26892027

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーの熱伝導特性の解明

研究課題名(英文)Thermal conductive properties of cellulose nanofibers

研究代表者

上谷 幸治郎(Uetani, Kojiro)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：20733306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：従来より断熱建材として広く利用されている天然セルロースを高密度シートに変換することで、プラスチックフィルムの約3倍の熱伝導性を発揮することを見出した。まず、半透明のフィルム材料の熱拡散率を周期加熱法により正確に測定するための前処理法を決定した。その後、さまざまな原料から調整したセルロースナノファイバーからシート材料を作製し、伝熱特性を調査したところ、セルロースナノファイバーの形態・構造によって熱伝導特性が異なるという結果が得られた。とくに、結晶性が高く太い繊維によるシートで高い熱伝導率が測定された。本研究から、セルロースの結晶が熱を伝える特性を有することを初めて見出した。

研究成果の概要(英文)：This study revealed that the nonwoven cellulose nanofiber sheet had ~3 times greater thermal conductivity compared with the existing plastic films. The pretreatment method allowing to measure the thermal diffusivity of translucent film materials through the periodic heating method. After that the non woven sheets were produced using various cellulose resources and their thermal conductive properties were investigated. As a result, the size (width) of cellulose nanofiber was found to effect on the thermal diffusivity.

研究分野：高分子物性

キーワード：熱伝導 セルロース フィルム材料

1. 研究開始当初の背景

天然ポリマーであるセルロースは、植物体内で幅約3~20 nm程度のナノ繊維として生産される。様々な解繊技術により、このナノ繊維をバラバラに解すことで、セルロースナノファイバー(CNF)を製造できる。CNFはセルロースの伸びきり鎖結晶から成る高結晶性ナノ繊維であり、高強度・高弾性・低熱膨張性といった優れた特性を併せ持つ。さらに、CNFを製膜した柔軟な紙状シートが透明性を発揮できるため、電子ペーパーやフレキシブル太陽電池など次世代の薄型電子基板材料へ展開が期待されている。

ところが、小型化/高性能化が進む薄型電子デバイスでは、発熱量が増大し、熱暴走・熱破壊が問題となっている。従来のコンピューター等に取り付けられるヒートシンク(放熱器)は高高い金属塊であるため薄型機器には搭載できない。すなわち、薄型デバイスの排熱を効率化し、高機能を維持・発揮させるためには、電子基板そのものに熱を拡散して逃がす性能が必要となる。

現在、フレキシブル電子基板に汎用されるプラスチック材料は、一般的に熱伝導率が低く断熱材と言われている。セルロースも例に漏れず、古紙パルプによるスポンジ材が断熱建材として汎用され、熱伝導性が低い素材であると考えられていた。しかし、これまで調査する限りでは、セルロース原料を解繊したCNFそのものの熱伝導特性に関する報告はこれまでほとんど見られていない(樹脂にCNFを複合すると熱伝導率が向上する、という報告が数件見られる)。一方で、プラスチックは高延伸などにより結晶化すると熱伝導性が向上することが知られている。天然セルロースはそもそも結晶性が高い伸びきり鎖結晶であるため、熱の伝搬を阻害する欠陥や分子鎖の乱れ・絡み合い・非晶部分が少ないと思われる。すなわち、人為的な操作をせずともある程度熱伝導しうる構造ではないか、という点が着目された。そのため、実用的な観点においても、CNFの熱伝導特性を解明することが重要課題となっている。

2. 研究の目的

CNF自体の熱伝導特性を、汎用的な周期加熱法を用いて解明することとした。電子基板材料への展開を想定して、様々なセルロース原料から製造したCNFよりシート材料を調整し、熱伝導特性を解明することを目的とした。さらに、熱伝導特性に影響する構造因子の解明を目指した。

3. 研究の方法

顕微鏡および分光分析により、CNFシートにおける繊維構造を解析した。シート材料の厚み方向および面内方向の熱拡散率を、周期加熱法によって測定した。熱拡散率と定積比熱から熱伝導率を換算した。比較試料として既存のプラスチックフィルムを用い、熱伝導特

性および熱膨張挙動を測定した。

4. 研究成果

(1) CNF そのものの熱伝導特性を調査するにあたって、繊維の結晶性や長さなど様々な要素が影響因子として考えられた。そのため、4種類のセルロース原料(ホヤ・バクテリアセルロース・コットン・木材)を用いて合計7種類の異なる形態のCNF試料を調整した。透過型電子顕微鏡による観察から、作製したCNFはそれぞれ既報の形態に類似していた。これらのCNFを用いて、ろ過製膜およびプレス乾燥により不織シートとした。シート中の繊維配向をレーザー顕微鏡ラマン分光法によって解析した。セルロースの分子鎖方向とレーザーの偏光軸が合致すると散乱ピーク強度が増加することが知られている。シート断面に対しレーザーを照射した所、いずれの試料でもシートをレーザーの偏光方向に位置した場合、それに直行する場合と比べてセルロースのラマン散乱ピークが強く現れた。この結果から、CNF繊維はシート厚み方向に積層していると判断された。同様に、シート面に対してレーザーを照射し、シートを360度回転させピーク強度の強さ分布を測定したところ、多少のばらつきを含むもののいずれの角度においてもほぼ一定の強度が観測された。この結果から、CNFはシート面内方向においてランダムに配向し、異方性がほとんど無い状態であることが確認された。すなわち、本研究で調製したすべてのCNFシートは、面方向にランダムに配置し厚み方向に積層した、典型的な不織シートの構造であることが確認された。同一とみなせる構造を有するこれらのCNF不織シートに対して、熱伝導特性を解析した。

(2) CNFから作製した不織シートは半透明であり、熱拡散率測定時の加熱レーザーがシートを透過してしまう問題が生じていた。正確な測定を期するためには、レーザーが透過せず試料を加熱し、さらにシートの温度変化を正確に検出できるようにする必要があった。そのため、試料に対して適切な前処理(黒化処理)を施し、レーザーが透過せず熱拡散率を測定できる条件を確定させた。これにより、透明性の高いCNFシートおよびプラスチックフィルムの熱拡散率が測定できるようになった。

(3) CNF不織シートの熱伝導率は、面内方向には試料間で大きく異なったのに対し、厚み方向ではほとんど差が生じなかった。これは、ラマン分光測定により確認された繊維の配向性が強く影響していると考えられた。異なるCNF間で面内方向熱伝導率が大きく異なった原因として、セルロースの結晶性が考えられた。X線回折により相対的結晶化度を求め、熱拡散率と相対させた所、おおまかな比例関係にあることが示されたが、傾向に明確

な屈曲点が存在したことから、結晶性は直接の相関因子ではないのではと考えられた。一般的にセルロース繊維が太いと言われるホヤ由来の CNF によるシートが最も高い熱伝導率を、また最も繊維が細い木材由来 CNF によるシートの熱伝導率が低い傾向にあったことから、繊維の太さが関係しているのではないかと考えられた。そこで既報の手法を用いてセルロースの結晶断面積を近似的に算出し、熱拡散率と相対させた。その結果、結晶断面積と熱拡散率にある程度の直線相関が見られ、熱伝導には繊維の太さが影響因子の一つであると判断された。

(4) 従来の熱伝導キネティックモデルを参考にして、CNF シート中のフォノン伝搬挙動を理論的に推測した。同一結晶型のセルロース内部ではフォノン伝搬速度が一定とみなすと、フォノンの平均自由行程が繊維の太さにある程度相関し、繊維の長さによる影響はほとんど見られなかった。すなわち、フォノンが繊維界面で散乱されながら繊維内部を伝搬する挙動は、繊維長に比べて十分小さいスケールで生じており、繊維の幅程度の大きさに主に影響されることが推測された。同時に、極めて大きな界面熱抵抗の存在も示唆されている。これらに基づく CNF シート内の熱伝搬メカニズムについて、今後さらなる解析が必要と考えられる。

(5) 従来プラスチックフィルムと CNF シートの比較を図 1 に示す。CNF の中で最も高い熱伝導性を見せたシートは、既存の汎用ポリイミドフィルムよりも熱を遠くまで伝搬する

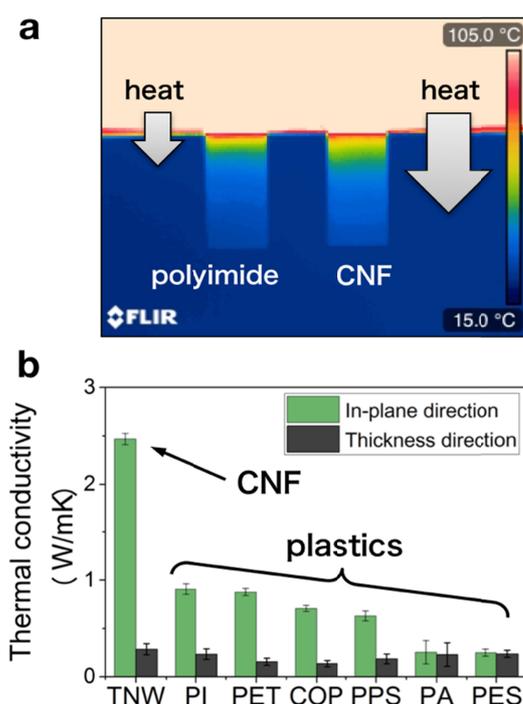


図 1. (a) サーモグラフィーによる CNF シートとポリイミドフィルムの熱伝導特性の可視化。(b) 汎用プラスチックフィルムとの熱伝導率の比較。

ことがサーモグラフィーにより可視化された。その他のプラスチックフィルムと比較して、CNF シートは 3 倍程度高い熱伝導性を示した。またプラスチックフィルムにおいても、フィルムの面内方向が厚み方向より高熱伝導性であり、分子鎖の配向性によると考えられる熱伝導率異方性が確認された。熱膨張特性についても検討した結果、CNF シートは既報の通り極めて低い線熱膨張係数を示したのに対し、従来プラスチックフィルムは熱膨張係数が大きく熱寸法安定性が低かった。熱伝導性と寸法安定性を合わせもつ CNF シートは、次世代の電子基板材料への展開が期待される素材であると確認された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Chen, W.; Zhang, Q.; Uetani, K.; Li, Q.; Lu, P.; Cao, J.; Wang, Q.; Liu, Y.; Li, J.; Quan, Z.; Zhang, Y.; Wang, S.; Meng, Z.; Yu, H. "Sustainable Carbon Aerogels Derived from Nanofibrillated Cellulose as High-performance Absorption Materials" *Adv. Mater. Interfaces*, 査読有, Vol. 3, No. 10, **2016**, 1600004.

DOI: 10.1002/admi.201600004.

Uetani, K.; Okada, T.; Oyama, H. T. "Crystallite Size Effect on Thermal Conductive Properties of Nonwoven Nanocellulose Sheets" *Biomacromolecules* 査読有, Vol. 16, No. 7, **2015**, pp.2220–2227.

DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00617

〔学会発表〕(計 6 件)

Takumi Okada, Kojiro Uetani, Hideko T. Oyama, "Thermal conductive properties of nanocellulose materials", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, アメリカ化学会(アメリカ合衆国、ハワイ州), 2015 年 12 月 19 日

岡田 拓巳・上谷 幸治郎・大山 秀子, "天然由来の高熱伝導ナノファイバー材料", 第 24 回ポリマー材料フォーラム, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2015 年 11 月 27 日

岡田 拓巳・上谷 幸治郎・大山 秀子, "高熱伝導性ナノセルロースシート", 成型加工シンポジウム'15, 福岡大学(福岡県福岡市), 2015 年 11 月 3 日

岡田 拓巳・上谷 幸治郎・大山 秀子, "ナノセルロース不織シートの熱拡散率における結晶子サイズ効果", 第 36 回熱物性シ

ンポジウム、東北大学（宮城県仙台市）、
2015年10月21日

岡田 拓巳・上谷 幸治郎・大山 秀子，“セル
ロースナノ材料の熱伝導特性”，平成 27
年度繊維学会年次大会，タワーホール船堀
（東京都江戸川区），2015年6月11日

岡田 拓巳・上谷 幸治郎・大山 秀子，“セル
ロース系ナノ材料の熱伝導特性”，第 64
回高分子学会年次大会，札幌コンベンショ
ンセンター（北海道札幌市），2015年5月
28日

〔図書〕（計 2 件）

上谷 幸治郎 他40名、ナノセルロースフ
ォーラム編、シー・エム・シーリサーチ
『ナノセルロースの製造技術と応用展
開』2016年、215-217

上谷 幸治郎 他36名、ナノセルロースフ
ォーラム編、日刊工業新聞社『図解よく
わかるナノセルロース』2015年、
112-113, 120-121

6．研究組織

(1)研究代表者

上谷 幸治郎 （UETANI, Kojiro）

立教大学・理学部化学科・助教

研究者番号：20733306