

## 審査の結果の要旨

氏名 WANG GUANTONG (王冠瞳)

本論文は、「Experimental Investigation of Cellulose-based Nanostructures with Promoted Thermal Conductivity (熱伝導率促進型のセルロースナノ構造体の実験的研究)」と題し、高い熱伝導率やその異方性を有するセルロースナノ構造体を開発し、その熱伝導特性を明らかにしたものである。

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汎用・先端素材に利用する動きが加速している中で、セルロースナノフィブリル (Cellulose Nano Fibril、以下 CNF) が注目されている。CNF は数十本のセルロース分子が配列して束になった結晶構造から構成され、軽くて強く、耐久性や環境適合性に優れる。現在、CNF の集合体やその複合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。元来 CNF には構造を通じた物性制御が可能である利点があることを考えると、更なる物性の創出は重要であり、CNF 材料の更なる高付加価値化にもつながる。そこで本研究では、優れた熱伝導特性を有する CNF 材料を作製し、CNF の伝熱促進材料としての有用性を示すことを目的とした。

本論文は、全 4 章から構成されており、第 1 章の「Introduction」では、セルロース材料やその全般的な物性、および従来の熱マネージメント材料を紹介した上で、セルロース材料の熱伝導特性を向上するための課題や、防火材などの発展的な応用を念頭に置いた際に必要となる機能について議論し、本研究の動機付けをしている。

第 2 章の「Well-aligned cellulose filaments with high thermal conductivity via flow focusing channel system」では、高熱伝導 CNF フィラメントの開発と評価を行っている。まず、縮流効果を使ってゲル状のフィラメントを形成するフローフォーカシング法を用いて、2 種類のゲル化条件下 (塩酸または酸化鉄) で、直径が 6~18 $\mu\text{m}$  の CNF フィラメントを作製している。当該プロセスは、フィラメントの配向性や結晶性を制御することができる。さらに、流路内に塩や酸を添加し、水素結合やイオン結合を形成させることで CNF をゲル化させ、それを乾燥させることでフィラメントを得る。

T 型定常熱伝導計測法により、得られた CNF フィラメントの熱伝導率を測定

した結果、最大  $14.5 \pm 0.5 \text{ W/mK}$  の熱伝導率が得られた。通常のセルロース材の熱伝導率が高いものでも数  $\text{W/mK}$  程度であることを考えると、これは非常に大きい値である。また、熱伝導率は直径に強く依存し、小径のフィラメントほど高い熱伝導率を示すことを明らかにした。さらに、高い熱伝導率のメカニズムを検証するために、フィラメント中の CNF の配向度や結晶化度などをラマン分光によって間接的に評価した結果、熱伝導率が高い試料は結晶化度が高いことがわかり、ゲル化過程で高結晶性領域が形成されることで熱伝導率が向上していると説明した。反対に、熱伝導率が低い試料ではゲル化過程で発生する残留応力が結晶化度の低下を招いていることもわかった。これらから、ゲル化過程において、フィラメントの外側から塩が拡散しゲル化するため、直径が小さいフィラメントの方が、CNF 同士の結合が強くなり、熱伝導率が高くなるという結論を得た。

第 3 章の「**Large thermal conductivity anisotropy of orientated cellulose-clay composite for fire retardancy**」では、防火剤への応用を念頭に、熱伝導率の異方性が高い複合体を実現することを目的として、セルロース系複合材料の熱伝導率の異方性を評価し、そのメカニズムを検証した。

吸引ろ過と乾燥により得たモンモリロナイト粘土層とセルロース層が多層膜の熱伝導率評価を行った。各層の厚さは約  $90 \mu\text{m}$  であり、粘土層はモンモリロナイト厚さが約  $1.1 \text{ nm}$  の小板の凝集体から成り、セルロース層は直径  $3 \text{ nm}$  の CNF から成る。具体的には、レーザーフラッシュ法を用いて、モンモリロナイト粘土/セルロースの混合比が熱伝導率の異方性に与える影響を測定した。その結果、面間熱伝導率は粘土含有率に非線形的に依存し、粘土含有率が  $0\%$  (純粋なセルロース) から  $80\%$  に達するまでは熱伝導率は減少し、その後  $100\%$  まで増加することが明らかになった。また、面内熱伝導率も含有率に対して非線形的な依存性を示し、 $50\%$  まで増加した後に減少した。その結果、粘土含有率  $50\%$  で最大の異方性が得られ、面内熱伝導率は面間熱伝導率の  $30$  倍となった。さらに、ラマン分光法を用いて複合材中の CNF の配向性を調べたところ、配向の程度は粘土の含有量に強く依存し、含有率  $50\%$  で最大となり、大きな異方性は CNF の配向に由来することが明らかとなった。

最後に第 4 章「**Conclusions**」において、本論文で得られた結論をまとめている。

以上の通り、本研究では CNF から構成される配向フィラメントおよび複合材を作製し、熱伝導計測を行うことで、優れた熱伝導性および、その異方的特性を見出し、そのメカニズムを説明した。これにより、従来の等方的な断熱材として主に考えられてきたセルロース材料が熱散逸を促進する材料としても有用であることを示した。これにより、セルロース材料がより広域の熱マネージメント材料となることを見込まれるなど、熱工学の進展への有意な寄与が認められる。よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。