

論文内容の要旨

博士論文題目

Nanoscale Thermal Management with Hybrid Nanostructure Using Bio Nano Process

バイオナノプロセスを用いた有機無機複合ナノ構造の熱伝導制御に関する研究

氏名 何超

(論文内容の要旨)

Development of nanoscale heat control methods and devices featuring an operating principle which proactively utilizes the heat generation on a nanoscale is strongly expected. In the thermoelectric field, understanding the nanoscale behaviors of heat transport, and controlling and using the characteristics thereof will become strongly important. In the nanoscale, the heat transport in a material should be treated in terms of phonon transport. There are several ways to control heat transfer such as fabrication of a nanostructure. However, the scale of some nanostructures is less than the mean free path of phonons (1 nm-100 μm). Thus, the correct understanding of heat transfer and design optimization of nanostructures are impossible unless the transport of phonons are controlled. Therefore, in this study, the purpose is to ensure the establishment of a nanocomposite structure utilizing a hybrid of organic and inorganic materials to control the thermal conductivity. However, a finely controlled nanostructure is difficult to realize. Therefore, bio nano process (BNP) was utilized to fabricate the nanostructure due to the uniform protein ferritin shape and capacity.

BNP was utilized to fabricate the nanostructure and transport the hybrid of organic and inorganic materials. Optimized conditions (ferritin concentration of 0.01 mg/ml and ammonium acetate ion concentration of 10 mM) were used in the experiment. In order to control the separation distance (SD) of nanoparticles (NP), polyethylene glycol (PEG) was modified on the ferritin surface. The PEG-ferritin with molecular weight of 2k, 5k, 10k and 20k were dropped on the samples. Then, the solution was removed by utilizing the spin coater. Finally, the NPs on the samples were observed using SEM. To analyze the distribution of NPs, the radial distribution function (RDF: $g'(r)$) was introduced. As the results show, SD increases as PEG weight increases. In solution, the PEG length is much longer than the Debye length of ferritin, which means the repulsive force of PEG became the main reason for SD control.

For investigation of thermal conduction by nanostructures, the effects of grain boundaries and electric current should be avoided. Therefore, amorphous insulator material SiO_2 , was selected as a thin film material. PEG20k-ferritin was chosen to fabricate nano-composite structure because the mean free path of SiO_2 have a large distribution range (10 nm-1 μm). After controlling the protein distribution, SiO_2 was deposited directly on PEG-ferritin with iron core. The processes were repeated. The samples within 0, 3, and 5 layers of protein were fabricated. The nanostructure was confirmed by cross-sectional TEM images. The dots in the SiO_2 film show the white shell and black core which were assumed as protein ferritin with PEG and FeO_x NPs, respectively. After the setup and optimization of the 3ω measurement system, samples were evaluated for thermal conductivity in the out-plane direction. Changes in thermal conductivity ($\Delta\kappa$) were compared between nanostructure with and without organic shells. The measurement results show that protein shell have an efficient effect on phonon scattering leading to a decrease in thermal conductivity. On the other hand, thermal conductivity increased due to NP materials which have higher thermal conductivity than the film. The organic shell can cut off the phonons at the mean free path of the layer thickness.

According to the results, a hybrid nanostructure using BNP can control a materials' thermal conductivity by protein shell or different core materials. Hybrid nanostructures show excellent performance in effectively scattering phonons leading to a significant decrease in thermal conductivity.

(論文審査結果の要旨)

本論文は、有機無機複合ナノ構造を利用した熱伝導率制御を目的とし、ナノ粒子の分散配置制御技術とその配置技術を用いて作製した無機薄膜の熱伝導率低減効果を研究したものであり、以下の成果を得ている。

1、ナノ粒子形成材料としてフェリチンタンパク質を用い、タンパク質表面にポリエチレングリコール(PEG)を修飾することでナノ粒子の分散配置を実現した。DLS および TOF/MS の結果より、PEG 修飾することで粒径が増加し、フェリチンの1サブユニット当たり 2~3 本の PEG が修飾されていることが確認された。また PEG フェリチンを用い基板上にスピコーティングすることでナノ粒子の分散配置を実現した。ナノ粒子の分散距離と PEG の分子量との間に 1 次の相関があることを示し、PEG による物理反発が均一なナノ粒子分散に影響していることを示した。

2、ナノ粒子分散技術を利用して、一般的な熱電材料である BiTeSb 薄膜中に酸化鉄ナノ粒子を分散配置して積層させた試料を作製した結果、ナノ粒子挿入により熱伝導率の低減が確認された。断面 TEM 観察から、積層界面に BiTeSb の粒界が形成させていることが明らかになり、熱伝導率低減はナノ粒子と粒界の影響であることを見出した。また、電気伝導率は減少し、ゼーベック係数は増加する傾向が現れたが、この現象に対してはキャリアのドープ効果であると考察した。

3、上記の結果を踏まえ、粒界の影響を除去するためアモルファス構造を持つ材料に対し、ナノ粒子を導入し熱伝導率低減効果を検討した。アモルファス材料には SiO₂を用い、酸化鉄コア PEG フェリチンの分散構造を導入した。3の方法により熱伝導率を評価した結果、フェリチンタンパク質と酸化鉄ナノ粒子複合構造を埋め込んだ薄膜において熱伝導率の低減を実現した。この熱伝導率低減は、低熱伝導率であるタンパク質と無機材料の界面フォノン散乱効果および周期的構造による自由行程が長いフォノンに対してブロッキング効果に関連していることを示した。

このように本論文は、有機無機複合ナノ構造によるフォノン制御を目的とし、フェリチンを利用した新しいナノ粒子分散手法を確立し、それを無機材料中へ分散させることで熱伝導率の低減を実証した。これらの成果は、無機有機複合ナノ構造応用技術の発展や無機材料とタンパク質の界面熱抵抗の研究発展に強く寄与するものと考えられる。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認めた。