

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Värmeledning och fonontransport hos biobaserade nanokompositer	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Heat conduction and phonon transport of biobased nanocomposites	
Universitet/högskola/företag Stockholms Universitet	Avdelning/institution MMK
Adress Svante Arrhenius väg 16C, Stockholm	
Namn på projektledare Lennart Bergström	
Namn på ev övriga projektdeltagare	
Nyckelord: 5-7 st Termisk isolering, skum, biobaserad, nanokomposit, fonontransport	

Förord

Projektet har finansierats av Energimyndigheten.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	1
Summary.....	2
Inledning/Bakgrund.....	2
Genomförande.....	3
Resultat	4
Diskussion.....	6
Publikationslista	7
Referenser, källor	8
Bilagor	8

Sammanfattning

Lättviktsskum baserade på biobaserade nanofibrer med en värmeledningsförmåga lägre än värdet för luft kan substantiellt sänka energibehovet för uppvärmning av byggnader. Projekt har syftat till att öka förståelsen hur värmeledningen av hygroskopiska nanofiberbaserad skum påverkas och kontrolleras av nanofibrernas dimensioner och orientering, luftfuktigheten och vattenupptaget, samt densiteten. Skumstrukturen och nanofibrernas dimensioner och orientering har undersökts med hjälp av svepelektronmikroskopi, transmissionselektronmikroskopi, röntgentomografi, atomkraftsmikroskopi, röntgendiffraktion samt med lågvinkelröntgenspridning. Värmeledningsförmågan har undersökt både experimentellt och med simuleringar.

Vi har visat att den låga värmeledningsförmågan kan hänföras till värmeledningen i skummets väggar som består av tätt packade nanofibrer som är orienterade i en riktning. Den gränsskiktstermiska resistansen i skumväggarna ökar när dimensionen hos fibrerna minskar och när ett mindre vattenupptag får fibrerna i skumväggen att separeras från varandra. En viktig insikt är att även andra nanofibrer, t.ex. nanofibrer från återvunnen Kevlar, också kan användas för att framställa skum med låg värmeledningsförmåga och betydande gränsskiktsresistans. Vi har även utvecklat metoder att tvärbinda de biobaserade nanofibrerna för att öka våtstyrkan.

De insikter och kunskap som projektet har genererat har legat till grund för ny forskning. Ett projekt bedrivs med syfte att försöka mäta fonontransporten i biobaserade material med hjälp av neutronbaserade metoder.

Summary

Lightweight foams based on biobased nanofibers with a thermal conductivity lower than the value for air could be suitable for energy-efficient buildings. The project has aimed to increase the fundamental understanding of the thermal conduction and phonon transport of thermally insulating biobased nanocomposites and how it is affected and controlled by the dimensions and orientation of the nanofibers, the relative humidity and water uptake, and the density of the foams. The structure of the foams and the dimensions and orientation of the nanofibers has been investigated with scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray tomography, atomic force microscopy, X-ray diffraction, and small angle X-ray scattering. The heat conduction has been investigated both experimentally and by simulations.

We have shown that the low thermal conductivity can be attributed to the solid conduction in the foam walls that consist of highly oriented dense packed nanofibers. The thermal boundary resistance in the foam walls increases when the diameter of the fibre decreases and minor water uptake causes the fibres in the foam wall to separate from each other. An important finding is that also other nanofibers, e.g. upcycled nanofibers from Kevlar, also can be used to generate foams with a low thermal conductivity and significant thermal boundary resistance. We have also developed methods to cross-link the biobased nanofibers to increase the wet strength of the foams.

The insights and knowledge that the work conducted within this project has generated has laid the foundation for new research projects. One project is ongoing that aims to directly measure phonon transport in biobased materials using neutron scattering methods.

Inledning/Bakgrund

Energibehovet för att bygga hus och kommersiella byggnader samt för att skapa en behaglig inomhusmiljö uppgår idag till mer än 30% av världens totala energiförbrukning och är än högre i Sverige med vårt kalla klimat och höga boendestandard. Minimering av energiförluster med god värmeisolering är avgörande för att rejält sänka energibehovet för uppvärmning av byggnader.

Dagens isolermaterial som expanderad polystyren (EPS), polyuretanskum och glas- och mineralull har relativt dåliga prestanda med en relativt hög värmeledningsförmåga.

För att nå den energieffektivitet för t.ex. passiva hus med dagens isolermaterial krävs mycket tjocka isolerskikt (350-400 mm) som riskerar att inkräkta på boendeytan och även förfärla byggnadens utseende. Med superisolerande material, dvs material med en termisk ledningsförmåga som betydligt understiger värdet för luft ($25 \text{ mW}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$), skulle tjockleken på isoleringsmaterialet kunna halveras vilket skulle möjliggöra ombyggnad av äldre byggnader utan att isoleringen inkräktar på tillgänglig boendeyta och göra det möjligt att bevara den ursprungliga fasadens design. I ett hållbarhetsperspektiv är det alltid av intresse att minimera material- och energiförbrukningen samt att använda så stor andel råvaror från förnyelsebara källor som möjligt.

Alla av dagens polymerbaserade isolermaterial produceras från fossila kolväten och framställningen av aerogeler är energikrävande. Superisolerande material baserade på förnyelsebara råvaror skulle bidra till ett långsiktigt hållbart energisystem i Sverige genom en betydande energieffektivisering för uppvärmning av byggnader och genom att sänka byggindustrins klimatbelastning. Vi har tidigare visat att det är möjligt att framställa biobaserade skummer baserade på nanocellulosa som har en mycket låg värmeledningsförmåga i normalriktningen mot fibrernas långa axel. Målet är att utveckla en fundamental förståelse av värmeledningen hos termiskt isolerande biobaserade nanokompositer baserade på nanofibrer. Effekten av nanofibrernas dimensioner och orientering samt hur fukt påverkar värmeledningsegenskaperna har undersökts och experiment och simuleringar har kombinerats för att kvantifiera värmeledningen och fonontransporten i de anisotropa, vattenkänsliga nanostrukturerade materialen. Vi är särskilt intresserade att klargöra hur den gränsskiktstermiska resistansen beror på vattenupptag samt fiberriktningen.

Projektet har bedrivits vid Stockholms Universitet och finansierats av Energimyndigheten under 4 år (2020-2023).

Genomförande

Arbetet har till största delen utförts inom den forskargrupp som leds av Prof. Lennart Bergström (projektledare). Det mesta av arbetet har utförts av Varvara Apostolopoulou Kalkavoura (doktorand; disputerade 26 mars 2021; nu postdoc SU), Pierre Munier (doktorand, disputerade 6 juni 2021; nu CTO RenFuel AB), och Carina Schiele (doktorand; planerad disputation 15 maj, 2024). Projektet har även delfinansierat två postdoktorer; Dr Andi Di (nu forskare på Chalmers) och Dr Alexander Holm (nu Biträdande lektor, Linköpings Univeristet). Viktiga samarbeten inom ramen för projektet har varit Igor Zuzoulenko, Linköpings Universitet (modellering av vattenupptag av hygroskopiska nanomaterial), och Junichiro Shiomi, University of Tokyo (modellering av gränsskiktswärmeledning), Robert Augustine, Uppsala Universitet (mätning av elektromagnetisk skärmning).

Projektet har genomförts i enlighet med den plan för genomförande som specificerades i Energimyndighetens beslut om projektstöd. Arbetet har bedrivits inom två huvudområden som körts parallellt under hela projekttiden.

i) Värmeledning och fonontransport:

Vi har kvantifierat hur riktningssidragen till värmetransport av biobaserade nanokompositiskum och aerogeler beror på storleken, formen och orienteringen av de organiska och oorganiska komponenterna och interaktionen med miljön, t.ex. genom upptag av fukt. Experiment och simuleringar har kombinerats för att klargöra bidraget av fonontransport och värmeledning i nanostrukturerna. Värmeledningsförmågan i axiell och radiell riktning har undersökts med en s.k. Hot Disk TPS2500 instrument som har modifierats av oss så att mätningar kan utföras vid kontrollerad luftfuktighet och temperatur. Vattenupptaget har bestämts genom gravimetriska mätningar och även genom modellering. Termisk gränsledningsförmåga (TBC) har uppskattats genom icke-jämvikt molekylär dynamik (NEMD) simuleringar under fuktiga förhållanden.

ii) Montering och bearbetning av biobaserade nanokompositer:

Vi har utvecklat monterings- och behandlingsvägar för att producera lätta, anisotropa nanokompositiskum och aerogeler lämpliga för värmeisolering av byggnader. Is- och luft-templerade processvägar har förfinats och anpassats för att producera nanokompositiskum baserade på nanocellulosa tillsammans med andra komponenter, t.ex. kiseldioxidpartiklar, tanniner, aramid nanofibrer, och multiväggkolnanorör. Skumstrukturen har undersökts med hjälp av svepelektronmikroskopi, transmissionselektronmikroskopi, röntgentomografi, atomkraftsmikroskopi, röntgendiffraktion samt med lågvinkelspridning vid Max IV och Petra III.

Resultat

The results section is written in english because all the results generated in this project have been published in international scientific journals in english. The main part of the text are directly taken from the cited papers in the publication list.

The fundamental basis of thermal conductivity of porous materials was described, and the anisotropic heat transfer properties of cellulose nanomaterial (CNM) films and aerogels and foams with low thermal conductivities were presented and extensively discussed in a highly cited progress report (*V Apostolopoulou-Kalkavoura et al, Adv. Mater., 2020*). The low thermal conductivity of anisotropic porous architectures and multicomponent approaches were highlighted and related to the contributions of the Knudsen effect and phonon scattering.

The thermal conductivity of freeze-cast anisotropic cellulose nanocrystal (CNC) foams with densities between 25 and 130 kg m⁻³ were shown to be four to six times lower perpendicular to (radially) compared to along (axially) the freezing direction (*V Apostolopoulou-Kalkavoura et al, Sci. Report 2021*). Theoretical estimates based on the main heat transfer contributions to solid conduction, gas conduction and water uptake using a parallel resistor model, showed that the reduction of the solid conduction due to phonon scattering is much more important than the reduction of the gas contribution by the Knudsen effect for reaching radial thermal conductivities as low as 29 mW m⁻¹ K⁻¹, for the CNC₃₄

foams at 50% RH and 295 K. The theoretical estimates suggested that the presence of water and the nanoporosity have a relatively small direct influence on the radial thermal conductivity. The orientation of the CNC particles, the alignment of the columnar macropores and the macropore size may also influence the axial and radial thermal conductivities of high density foams.

We combined thermal conductivity measurements and molecular simulations to quantify the effect of relative humidity on the anisotropic heat transfer and thermal boundary conductance of ice-templated cellulose nanofibril (CNF) foams with highly aligned nanofibers of different diameters in the foam walls (*V Apostolopoulou-Kalkavoura et al, Matter 2021*). The relative humidity-dependence of the thermal conductivity of hygroscopic nanocellulose foams was shown to be controlled by moisture-induced phonon scattering and the replacement of air with water. The moisture-induced swelling and increase of the inter-fibrillar separation distance resulted in a sixfold reduction of the thermal boundary conductance that exceeds the thermal conductivity increase due to water uptake up to high relative humidity. Foams made from thinner fibrils displayed lower thermal conductivities due to enhanced phonon scattering.

The moisture uptake within nanocellulose foams were investigated by a combination of hybrid Grand Canonical Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations and experimental measurements (*Garg et al., Cellulose 2021*). We used two types of celluloses, namely TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils and carboxymethylated cellulose nanofibrils to explore the effect of surface modification on moisture uptake. We found that the moisture uptake in both the cellulose nanomaterials increases with increasing relative humidity (RH) and decreases with increasing temperature. The measured and calculated moisture uptake in amorphous cellulose (for a given RH or temperature) is higher as compared to crystalline cellulose with TEMPO- and carboxy methyl-modified surfaces. The high water uptake of amorphous cellulose films was related to the formation of water-filled pores with increasing RH.

We showed that industrially produced silica particles can be processed together with CNF to yield mechanically strong silica-CNF freeze-cast foams (*Munier et al., Cellulose 2020*). Foams with a silica-CNF weight ratio of 2 displayed a high toughness while maintaining a reasonably low density. Interestingly, the addition of anisotropic silica particles enhanced the mechanical strength of the composite foams much more efficiently than isotropic particles, possibly because the anisotropic particles could align during freeze-casting. The thermal conductivity of the composite foams was less affected by RH compared to the CNF-only foams. The radial thermal conductivity of composite foams linearly remained lower than $35 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ up to RH 80%.

We demonstrated a route to produce moisture-resilient lightweight foams that relies on sclerotization-inspired Michael-type cross-linking of amine-modified CNF by oxidized tannic acid (*Kriechbaum et al, ACS Sust Chem and Engineering, 2020*). The solvent-exchanged, ice-templated and quinone tanned cross-linked

anisotropic structures were mechanically stable and could withstand evaporative drying with minimal structural change. The low-density (7.7 kg m^{-3}) cross-linked anisotropic foams were moisture-resilient and displayed a compressive modulus of 90 kPa at 98% relative humidity, and thermal conductivity values close to that of air between 20 and 80% relative humidity at room temperature.

We combined two relatively simple procedures, foaming and ice-templating, to generate a stiff and tough anisotropic plant-based foam with low radial thermal conductivity (Church *et al*, *Biomacromolecules* 2022). An aqueous foam containing cellulose nanofibrils, methylcellulose, and tannic acid was prepared using a high-shear mixer and directionally ice-templated to produce a solid foam, which contained columnar and spheroid micrometer-sized pores. The resulting air- and ice-templated foam is one of the stiffest reported nanocellulose-based foams to date, reaching similar specific compression Young's modulus as nanocellulose–clay composites. The foam also combined a high stiffness in the direction perpendicular to the direction of ice growth with a low radial thermal conductivity for RH up to 50%.

We upcycled Kevlar[®] yarn into aramid nanofibers by a combination of chemical splitting and hydrothermal acid treatment (upANF_A) and prepared hybrid foams of the branched and very thin upANF_A together with TEMPO-oxidized cellulose nanofibril (CNF) by directional ice templating from aqueous dispersions (Di *et al*, *Adv. Mater.* 2023). The nanofibrils were highly aligned in the ice-templated foam walls, and the thermal conductivity perpendicular to the aligned nanofibrils varied between 18 and 23 $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$ for the hybrid foams with upANF_A contents between 40 and 5 wt.% in the studied RH range (20% - 80%). The thermal conductivity of the hybrid upANF_A/CNF foams was found to decrease with increasing upANF_A content (5 - 40 wt.%), which was related to pronounced phonon scattering at the interfaces of the very thin upANF_A and CNF by theoretical calculations.

We prepared multifunctional and anisotropic hybrid foams based on CNC and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) with up to 29 wt% MWCNT via directional ice-templating (Schiele *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* 2024). The columnar macropores were aligned in the freezing direction and the lightweight foams displayed an orientation dependent shielding efficiency with a total electromagnetic shielding efficiency (SE_T) of 41-48 dB in the X-band (8-12 GHz) for a foam with 22 wt% MWCNT. Shielding efficiency via absorption (SE_A) strongly dominated the shielding efficiency with a SE_T/SE_A of 0.98-0.99. The thermal conductivity of the foam was highly anisotropic and a serial-resistor model showed that the low thermal conductivity in the radial direction can be attributed to phonon scattering.

Diskussion

Projektet har genererat ny grundläggande kunskap om hur värmeledningen av hygroskopiska biobaserade skum påverkas av luftfuktigheten, fibrernas dimensioner, fiberorienteringen och skumdensiteten. Tack vare konstruktionen av

den nya mätcellen har vi kunnat utföra mätningar av hur värmeledningsförmåga hos hygroskopiska lättviktsskum beror på luftfuktigheten och temperaturen. Denna kunskap är av stor betydelse för att utvärdera för vilka tillämpningar och miljöer biobaserade lättviktsmaterial är mest lämpade. Vi har klargjort att det är fononspridningen som är av avgörande betydelse för den mycket låga värmeledningen hos nanofiberbaserade skum. Våra resultat visar att fononspridningen är av stor betydelse den gränsskiktstermiska resistansen är betydande i normalriktningen mot fiberriktningen och att vattenupptaget och svällningen av de sammanfogade nanofibriller har stor effekt på värmeledningsförmågan. Den gränsskiktstermiska resistansen ökar när dimensionen hos fibrerna minskar så att antalet gränssytor ökar. En viktig insikt är att även andra nanofibrer, t.ex. nanofibrer från Kevlar, kan resultera i betydande gränsskiktstermisk resistans och låg värmeledningsförmåga.

Inom projektets ram har nya sammansättningar för biobaserade lättviktsmaterial (skum) utvecklats och utvärderats. En sammansättning baserad på en organisk/oorganisk hybrid resulterade i en mycket intressant kombination av hög mekanisk styrka och flexibilitet, mycket god brandbeständighet och relativt lågvärmeledningsförmåga. Vi har även framställt ett värmeisolerande och värmebeständigt skum baserat på återvunna fibrer från Kevlar och nanocellulosa från trä. Vi har även utvecklat flera metoder att tvärbinda de biobaserade fibrerna för att öka våtstyrkan. Dessa typer av material har potential för att integreras med andra konstruktionsmaterial (t.ex. olika fasadmaterial) och signifikant sänka kolfotavtrycket jämfört med fossilbaserade isolermaterial.

De insikter och kunskap som projektet har genererat har legat till grund för nya forskningansökningar. Ett projekt bedrivs med syfte att försöka bestämma den gränsskiktstermiska resistansen och den s.k. fonontransporten med hjälp av neutronbaserade mätningar. Framgången med att använda återvunna Kevlarfibrer har också motiverat nya projekt med inriktning mot textilåtervinning. Forskningsarbetet fortsätter alltså men med en delvis ny inriktning.

Publikationslista

Pierre Munier, Varvara Apostolopoulou-Kalkavoura, Michael Persson, Lennart Bergström, "Strong silica-nanocellulose anisotropic composite foams combine low thermal conductivity and low moisture uptake", *Cellulose*, 27:10825-10836 (2020)

Varvara Apostolopoulou-Kalkavoura, Pierre Munier, Lennart Bergström, "Thermally insulating nanocellulose-based materials", *Adv. Mater.*, 2001839 (2020)

Konstantin Kriechbaum, Varvara Apostolopoulou-Kalkavoura, Pierre Munier, Lennart Bergström, "Sclerotization-inspired aminoquinone cross-linking of thermally insulating and moisture-resilient biobased foams", *ACS Sust. Chem Eng.*, 8, 47, 17408-17416 (2020)

V Apostolopoulou-Kalkavoura, S Hu, N Lavoine, M Garg, M Linares, P Munier, I Zozoulenko, J Shiomi and L Bergström, “Humidity-Dependent Thermal Boundary Conductance Controls Heat Transport of Super-Insulating Nanofibrillar Foam”, *Matter*, 4, 1, 276-289 (2021)

M. Garg, V. Apostolopoulou-Kalkavoura, T. Kaldeus, E. Malmström, L. Bergström, I. Zozoulenko, ”Water uptake in nanocellulose: The effect of relative humidity, temperature and degree of crystallinity”, *Cellulose* 28 (14), 9007-9021 (2021)

V. Apostolopoulou-Kalkavoura, P. Munier, L. Dlugozima, V-L. Heuthe, L. Bergström, ”Effect of density, phonon scattering and nanoporosity on the thermal conductivity of anisotropic cellulose nanocrystal foams”, *Scientific Report*, 11:18685 (2021)

T. L. Church, K. Kriechbaum, C. Schiele, V. Apostolopoulou-Kalkavoura, S. E. Hadi, L. Bergström, “A stiff, tough, and thermally insulating air- and ice-templated plant-based foam”, *Biomacromolecules*, 23, 6, 2595-2602 (2022)

A. Di, C. Schiele, S. E. Hadi, L. Bergström, ”Thermally insulating and moisture-resilient foams based on upcycled aramid nanofibres and nanocellulose”, *Adv. Mater.*, 35, 2305195 (2023).

C. Schiele, A. Di, S. E. Hadi, P. K. Rangaiah, R. Augustine, L. Bergström, “Hybrid Foams based on Multi-Walled Carbon nanotubes and Cellulose Nanocrystals for Anisotropic Electromagnetic Shielding and Heat Transport”, *Adv. Mater. Interfaces*, 2300996 (2024)

Referenser, källor

Bilagor

Ekonomisk bilaga