

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 9 月 11 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14384

研究課題名（和文）熱能動素子の創成

研究課題名（英文）Development of thermal active devices

研究代表者

中山 忠親（Nakayama, Tadachika）

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10324849

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：電子デバイスにおけるトランジスタやダイオードのような能動素子を熱においても実現することを目的として研究を行った。最も基礎的な能動素子である熱のダイオードの設計、試作、評価を行った。本研究においてはカップスタック型の三次元構造体を設計した。この構造を採用した理由は、低温時と高温時の構造の変化による熱伝導の変化が期待出来る上、異方的な熱の流れが観察されると予見されたためである。得られた設計を元にナノレベル三次元プリンタで三次元構造体を合成した。得られた材料に対して、熱拡散率を測定した。

研究成果の概要（英文）：We have studied active devices such as transistors and diodes in electronic devices for the purpose of heat. We designed, fabricated and evaluated thermal diodes which are the most fundamental active elements. In this research, a cup stack type three dimensional structure was designed. The reason for adopting this structure is that it can be expected that a change in heat conduction due to a change in structure at low temperature and high temperature can be expected and an anisotropic heat flow is predicted to be observed. Based on the obtained design, a three-dimensional structure was synthesized with a nano-level three-dimensional printer. The thermal diffusivity of the obtained material was measured.

研究分野：無機材料科学

キーワード：熱能動素子 三次元構造体 3Dプリント

### 1. 研究開始当初の背景

電子デバイスにおいては、ダイオードやトランジスタのようないわゆる能動素子が存在している。しかしながらこれまでの所熱の能動素子に相当する素子は作成されていない。しかし、このような熱能動素子を実現すれば、例えば、車のバッテリーのように、外気温が低い場合には自らの発熱を利用して保温し、外気温が高い場合には、自らの発熱を外に逃がすことが出来る様になり、バッテリーの飛躍的な特性改善が期待出来る。既に電子デバイスでいうコンデンサや電池に相当する蓄熱材料は実用化しており、熱の能動素子が形成されれば、これまでに無い新たな熱回路工学が設立されることが期待されている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、電子デバイスにおけるトランジスタやダイオードのような能動素子を熱においても実現することである。このため、最も基礎的な能動素子である熱ダイオード(熱の入力方向により異なる熱伝導を有する材料)を設計、創成することを目指す。既に電子デバイスにおけるコンデンサと抵抗に相当する素子はそれぞれ、蓄熱材料、亭熱伝導材料などにより実現されているため、熱の能動素子を構築することが出来れば、電子回路に匹敵するサーマルマネジメントが可能になると考えている。

この可能性検討を行うために、本研究においては、特徴的な構造を有しているカップスタック型カーボンナノチューブを有機物中に配向配列させた有機無機複合材料を合成し、その構造と熱伝導特性の相関を検討した。

### 3. 研究の方法

カップスタック型カーボンナノチューブの配向配列制御を行うために、電場配向実験を行うこととした。配向実験に先立ち、電磁場解析シミュレーションを用い、どの程度の電場を引火すれば、電場配向に供せるかを調べた。

このシミュレーション結果に基づき、実際にカップスタック型カーボンナノチューブの電場配向実験を行った。本実験において用いたカップスタック型カーボンナノチューブは、(株)CGI クレオス社製のカルベール 24PS であり、その結晶構造図を図 1 に、電子顕微鏡写真を図 2 に示す。これらからわかるように、当該ナノチューブはカップを積層したような形状を有しており、また全体としては非常にアスペクト比の高いひも状形状を有していることがわかる。したがって、これらナノチューブをうまく分散し、配向制御することができれば、一直線上にカーボンナノチューブが配列したような材料構造が形成可能であると期待できる。

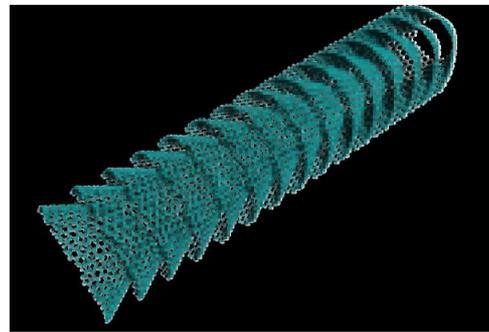


図 1. カップスタック型カーボンナノチューブの結晶構造図

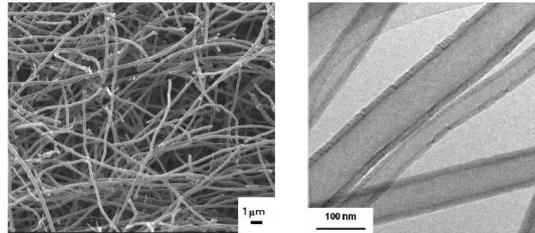


図 2. カルベール 24PS の電子顕微鏡像

図 1, 2 ともに(株)CGI クレオスより引用

このカップスタック型カーボンナノチューブをポリシロキサン中に混合し、超音波およびハイブリッドミキサーで分散させたのち、電場中で配向成型を行いサンプルを得た。

得られた材料についてはデジタルマイクロスコープにより構造を解析し、熱拡散率の異方性を温度波分析法測定装置、ai-Phase mobile(株式会社アイフェイズモバイル製)により計測を行った。

### 4. 研究成果

まず、電磁場解析シミュレーションによって、カーボン材料に対してどの程度の電場を印加すれば、放電などなしに材料を配向制御できるかを見積もった。図 3 がシミュレーション結果である。

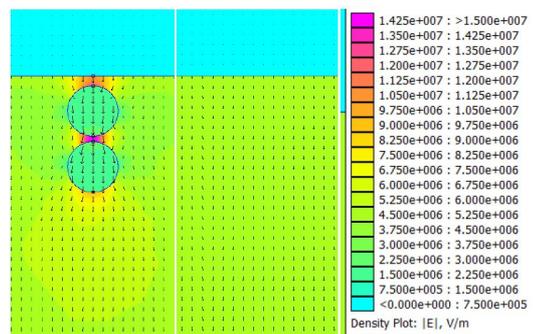


図 3. カーボン材料の電場配向のための電磁場シミュレーション結果

解析結果から、おおむね今回の実験条件である膜厚 200 ミクロンの材料系においては 500V 程度までの電場印加が可能であることが示された。

さらに、当該シミュレーションをカーボン

ナノチューブが配向配列した時に合わせて、複数の配向を有したと仮定してシミュレーションしたものが図4である。

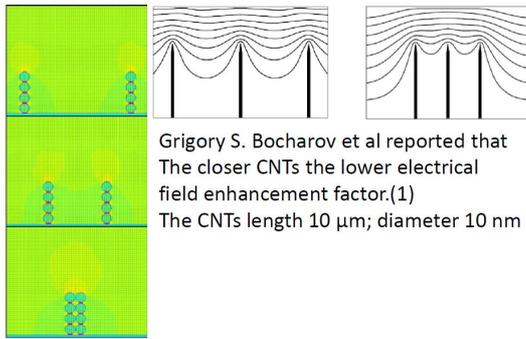


図4 複数のカーボンナノチューブが異なる感覚で配向配列した場合の電磁場シミュレーション結果

図4よの計算結果から、カーボンナノチューブが近づいた時には、電場強度の増加が観察された。したがって、カーボンナノチューブの濃度が高すぎると電場印加はしやすくなるが、放電などの危険度も増すことが示唆されたため、今回は混合組成としてカーボンナノチューブを1wt.%として実験を行った。

表1にフィラー、特にカーボン系材料の配向配列における電場の影響をまとめた結果を示す。

表1 フィラーに電場を印加した時の効果

Properties	Conductor
Electrons	Electrons are free to move around
Place in a constant external field $\vec{E}_0$ Electric field around the sphere material.	$E = 0, d < r$ $E = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 d^2}, d \geq r$
Polarization without contact with electrode	静電誘導 (electrostatic induction) 
Motion of particles	電気泳動 (electrophoresis)

表よりわかる通り、カップスタック型カーボンナノチューブのような導電性フィラーにおいては主に静電誘導によりカーボンが電場に沿って動くことが知られている。また、材料の表面の化学種によっては電気泳動が生じることも知られている。これらの効果を巧みに利用することによって、ハイブリッド体中のカップスタック型カーボンナノチューブ

の配列構造を制御することができると考えた。

以上の事前予測結果をもとに、実際にカップスタック型カーボンナノチューブをポリシロキサンに分散させ、得られたサスペンション状物質を電極ではさみ、電場印加を行ったところ、図5に示すような内部構造を有するハイブリッド体の合成に成功した。

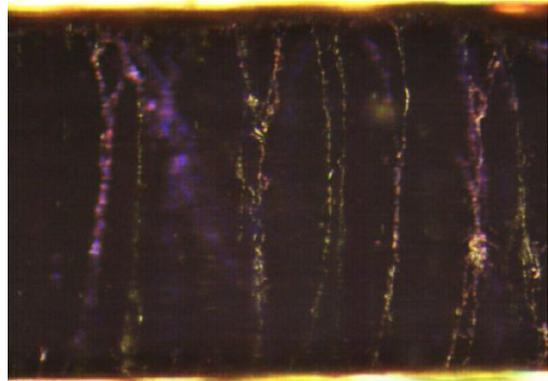


図5. カップスタック型カーボンナノチューブが配列制御された有機無機ハイブリッド体のデジタルマイクロスコブ像

図5において、上部と下部に見える薄い金色の部分が金電極である。したがって、材料中にカーボンナノチューブがひも状に配列し、それは膜面の表から裏まで連続的につながっていることが明らかとなった。これは本研究において当初期待した通りの構造体であるといえる。

得られた構造体に対して、熱拡散率を計測した結果、概ね  $1 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  程度であった。しかしながら残念なことに今回の目的である膜面表から裏へ、逆に裏から表への熱拡散率の間に有意な差を見出すことができなかった。

そこで、有限要素法解析を用い、熱伝達の時間をシミュレーションを行った。その結果が図6である。

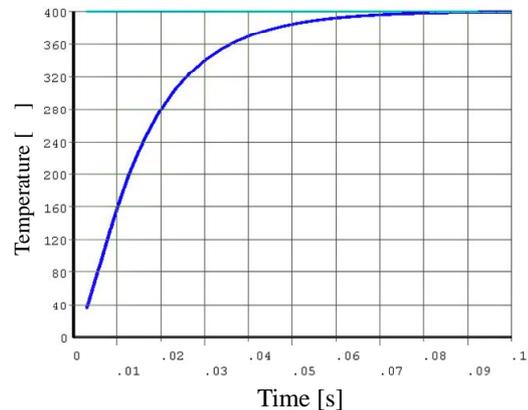


図6. 有限要素法解析により求めたカップスタック型カーボンナノチューブ複合型ハイブリッド材料の熱伝達の時間変化の計算

図6よりわかるように、本材料中においては、カーボンナノチューブが表から裏まで貫通して、連結していることから、モデル計算的には熱の伝達が極めて速く進んでいることがわかる。したがって、本研究において熱伝導の異方性が見られなかった理由の一つとして、フィラーの熱伝導度が高すぎて差異が見にくくなってしまったことが考えられる。

そこで、今後、本コンセプトを実現させるために、さらなる内部構造の設計に加えて、内部に分散する材料の選定が必要になることが明らかとなった。

本研究においては、混合分散の難しいカップスタック型カーボンナノチューブの分散方法とその配向配列方法を見出し、きわめて理想的に近い構造からなる有機無機ハイブリッド材料の合成に成功した。

その熱伝導の異方性の実証にはいたらなかったが、材料の検討および構造のさらなる最適化を行う必要があることも明らかとなった。今後は三次元プリンタなどで模擬的な構造を作り、これらの熱伝導の検討を行うという方法も加えながら追試を行っていく。

#### 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)

Insulating polymer nanocomposites with high-thermal-conduction routes via linear densely packed boron nitride nanosheets

Cho, H.-B., Nakayama, T., Suematsu, H., Kim, S., Choa, Y.-H.

Composites Science and Technology, vol.129, pp. 205-213 (2016).

DOI

Fabrication of stacked-cup carbon nanotube/polymer nanocomposite films with linear controlled percolation routes

Huynh, M.T.T., Nakayama, T., Kawamoto, A., Cho, H.-B., Choa, Y.-H.

Materials Chemistry and Physics,

Vol. 171, pp.39-44 (2016).

DOI

##### 〔学会発表〕(計1件)

Huynh Tan Minh Triet, Tadachika Nakayama, Fabrication and pressure sensitive property evaluation of stacked cup carbon nanotubes / polymer nanocomposite micro-films, EnCera 2017, 12 May 2016, Toki messe, Niigata city, Japan (招待講演)

##### 〔図書〕(計0件)

##### 〔産業財産権〕

##### 出願状況(計0件)

該当無し

##### 取得状況(計0件)

該当無し

##### 〔その他〕

ホームページ等

該当無し

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

中山 忠親 (Nakayama, Tadachika)

長岡技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10324849

##### (2)研究分担者

床井 良徳 (Tokoi, Yoshinori)

長岡工業高等専門学校・電気電子システム工学科・准教授

研究者番号：80572742

##### (3)連携研究者

該当無し

##### (4)研究協力者

該当無し