

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289048

研究課題名(和文) ナノ構造デザインによる炭素系複合材料の熱輸送制御

研究課題名(英文) Heat transport control of carbon based phase change nanocomposite by nanostructure design

研究代表者

河野 正道 (KOHNO, Masamichi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50311634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：材料のナノ構造と熱輸送機構の相関を理解し、所望の熱伝導率を持つ材料を設計・創製することを最終的な目的として、系統的にグラフェン・ナノプレートレット(GnP)、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)と単層カーボンナノホーン(SWCNH)を相変化材料に添加し、熱伝導率向上効果を検討した。GnP, MWCNT, SWCNHを1vol%相変化材料に添加した際の熱伝導率の増加はそれぞれ120%, 70%, 25%であり、ナノカーボン添加による熱伝導率向上効果はGnPの場合が最も高くなった。ナノカーボンの形状・熱伝導率に加え、母材との界面熱抵抗が複合材料の熱伝導率に大きく影響することが分かった。

研究成果の概要(英文)：We show that inclusion of graphene nanoplatelets increases the thermal conductivity of phase change material by 120% at a loading of 1 vol%. Comparing the experimental results with the model calculations based on the effective medium theory suggests that graphene based nanocomposites outperforms those with carbon nanotubes or metal nanoparticles reported in the literature. High thermal conductivity, high aspect ratio and low thermal interface resistance at the graphene e host matrix interface makes it the most suitable nano filler candidate to enhance the thermal conductivity of low conductive materials. Differential scanning calorimetry study of the nanocomposites show that the phase change enthalpy and the melting temperature remains similar to that of pristine material, which makes graphene a promising candidate for thermal energy storage applications.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノカーボン 相変化材料 熱伝導率

1. 研究開始当初の背景

排熱システムや太陽光に代表される再生可能エネルギーを利用した蓄熱技術に加えて、電子機器の冷却等に相変化材料（以下 PCM:Phase Change Material）を用いることが提案されているが、PCM 中でも有機系 PCM は潜熱が大きいこと、固相から液相に融解する際の温度領域が広いことや原料が豊富に存在していることなどが利点となっている。PCM における吸熱・放熱の速度はその熱伝導率に大きく影響されるが、PCM 自体の熱伝導率が $0.1 \sim 1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ と低いことが実用上の問題となっている。近年、これら PCM の熱伝導率を向上させるために、ナノ材料を添加する手法が提案され、多くの研究例が報告されている。具体的なナノ材料としてはグラフェンやカーボンナノチューブ、銀ナノワイヤー、ナノ粒子（ニッケル、アルミナ、酸化チタンなど）が用いられている。これまでヘキサデカンにグラファイトを添加することにより、電気および熱伝導率が大きく変化すること、N-オクタデカンに 0.25 重量%の単層カーボンナノチューブを添加することにより、固相状態で熱伝導率が 2.5 倍になることが報告されている。またグラファイト含有率 1 体積%の n-ヘキサデカン/グラフェン複合材にて、固相に変化させる際の冷却速度を制御することより、結晶構造を制御し、最終的には電気および熱伝導率を制御することも報告されている。

2. 研究の目的

本研究では、材料のナノ構造と熱輸送機構の相関を理解し、所望の熱伝導率を持つ材料を設計・創製することを最終的な目的として、系統的に単層カーボンナノホーン (SWCNH)、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とグラフェン・ナノプレートレット (GnP) を相変化材料に添加し、熱伝導率向上効果を検討した。また実験に加えて有効媒質理論に基づいた計算を行い、ナノ材料と PCM 母材界面の熱輸送が材料全体の熱伝導率に及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

本研究で用いた PCM はラウリン酸 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) で、融点は 43°C 付近、相変化エンタルピーはおおよそ 150 kJ/kg である。添加材には XG Science 社の GnP (複数のグラフェンシートが積み重なった構造。平均層厚 $5\text{--}10 \text{ nm}$ 、エリアサイズ約 $15 \mu\text{m}$ 、密度 2.2 g/cm^3)、NEC 社の SWCNH (直径 $2\text{--}5 \text{ nm}$ 、長さ $40\text{--}50 \text{ nm}$ 、密度 2.2 g/cm^3 、比表面積 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$)、Sigma Aldrich 社の MWCNT (直径 $6\text{--}13 \text{ nm}$ 、長さ約 $10 \mu\text{m}$ 、密度 2.2 g/cm^3) を用いた。図 1 に今回添加剤として用いた GnP の SEM 写真を示す。材料の複合化は例えば GnP であれば 0.5 g を濃硝酸液 (25 ml) にて 100°C 、2 時間還流し、GnP 表面の親水化を図った。その後純水で GnP を洗浄した後に 150°C 、6

時間の条件で真空中にて乾燥させた。PCM 母材への GnP 添加は、混合物の超音波分散 (30 分間) を付与させながら行った。試料の熱伝導率計測は非定常細線法にて行い、細線は直径 $25.4 \mu\text{m}$ 、長さ 50 mm で絶縁被膜を施した。一連の計測にて不確かさは 2.5% であり、今回は計測を 10 回繰り返して得られた値の平均

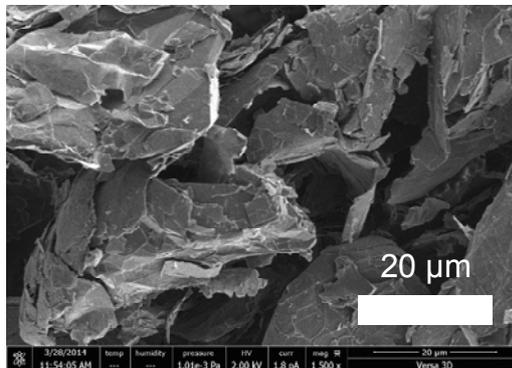


図 1 グラフェンナノプレートットの SEM 写真

値を用いた。相変化エンタルピーの計測は示差走査熱量測定 (DSC) にて行った。

4. 研究成果

図 2 に GnP, MWCNT, SWCNH を添加した PCM (60°C 、液相状態) の添加量と熱伝導率の相関を示す。なお PCM のラウリン酸 (液相) 自体の熱伝導率は、約 $0.14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と測定された。図より PCM の熱伝導率は、ナノカーボン材料添加量の増加に伴い直線的に増加することが分かる。GnP, MWCNT, SWCNH を 1 vol% 添加した際の熱伝導率の増加はそれぞれ 40% 、 20% 、 5% であり、GnP 添加による熱伝導率向上効果が最も高いことが分かる。

図 3 に GnP, MWCNT, SWCNH を添加した PCM (30°C 、固相状態) の添加量と熱伝導

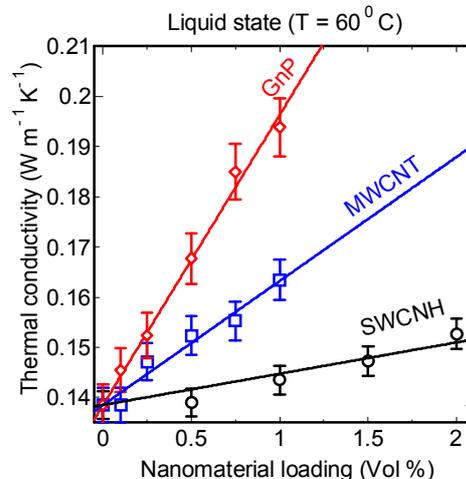


図 2 GnP, MWCNT, SWCNH を添加した PCM (60°C 、液相状態) のナノカーボン添加量と複合材料熱伝導率の関係。

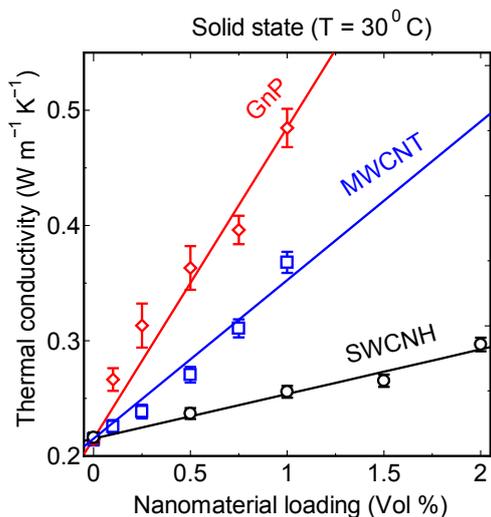


図3 GnP, MWCNT, SWCNHを添加したPCM (30 °C, 固相状態)のナノカーボン添加量と複合材熱伝導率の関係. 熱伝導率の増加はそれぞれ120%, 70%, 25%である.

率の相関を示す. なおラウリン酸(固相)自体の熱伝導率は約 $0.22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と測定され, 液相の状態より高い値となった. 液相の場合と同様に, PCMの熱伝導率は, ナノ材料添加量の増加に伴い直線的に増加した. GnP, MWCNT, SWCNHを1 vol%添加した際の熱伝導率の増加はそれぞれ120%, 70%, 25%であり, 液相の場合と比較して大きくなること, ナノカーボン添加による熱伝導率向上効果は液相の場合と同様にGnPの場合が最も高くなった. 近年の分子動力学法による検討で, グラフェンやカーボンナノチューブが添加されたPCMが液相から固相に相変化する際に, 母材の結晶界面に添加されたナノカーボンがトラップされやすく, 結晶界面でのナノカーボンの密度が局所的に高

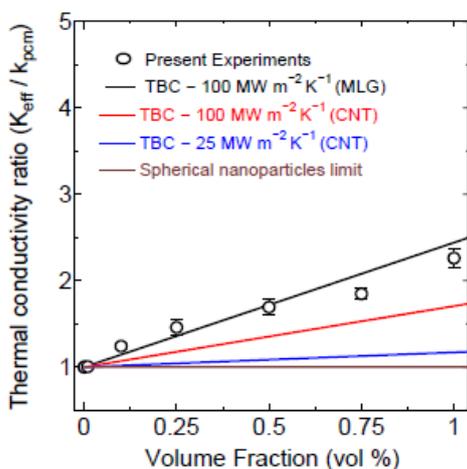


図4 ナノカーボン材料の種類と母材の界面熱抵抗が複合材熱伝導率に及ぼす影響. 熱伝導率の増加はそれぞれ120%, 70%, 25%である.

くなることが指摘されている. 今後実験的な検証が必要だが, この結晶界面にトラップされたMLGが熱を伝導する経路を形成していることも考えられる.

添加されるナノカーボン材料の形状・熱伝導率および母材と界面熱抵抗が材料の熱伝導率に及ぼす影響を検討するため, 有効媒質理論に基づいた計算を行った. GnPとSWCNTの長さを両者とも1 μm , GnPの厚みを10 nm, SWCNTの直径を1 nm, また熱伝導率をそれぞれ $3000 \text{ W}/(\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, $500 \text{ W}/(\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, とした. 図4にナノカーボン材料と母材と界面熱抵抗が複合材の熱

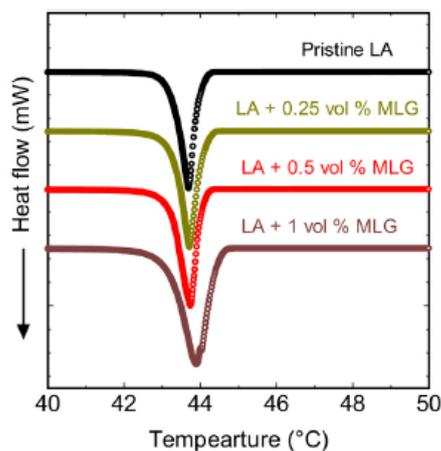


図5 GnPの添加量が複合材の相変化エンタルピーに及ぼす影響. 今回の実験条件の範囲内ではMLGの添加が相変化エンタルピーに大きな影響を及ぼしていないことが確認された.

伝導率に及ぼす影響を示す. まずSWCNTの結果から材料自身の熱伝導率より解明熱抵抗が複合材の熱伝導率に大きな影響を及ぼすことが分かる. 添加するナノカーボン材料のアスペクト比や熱伝導率も重要ではあるが, 複合材の熱伝導率向上および制御にはナノカーボン材料と母材の界面熱抵抗をいかに制御するかが重要であることが分かる. また今回の実験と計算を比較した結果, GnPと母材の界面別抵抗はおよそ $100 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ であることが分かった. この値は分子動力学計算から予測される値とも大きく変わらないことから妥当な値であると考えている.

MLGの添加が他の物性に及ぼす影響を検討するため, PCMの相変化エンタルピーを計測した結果を図5に示す. これまでの研究で添加されるナノカーボン材料の量が増えるに従い, 粘性係数の増加や相変化エンタルピーの減少など, エネルギー貯蔵・輸送にとって好ましくない傾向が観測されている. 計測から得られた値は約 180 kJ/kg であり, 今回の実験条件の範囲内ではMLGの添加が相変化エンタルピーに大きな影響を及ぼしていないことが確認された.

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 9 件)

- ① Sivasankaran Harish, Daniel Orejon, Yasuyuki Takata, Masamichi Kohno.
“Enhanced thermal conductivity of phase change nanocomposite in solid and liquid state with various carbon nano inclusions”
Applied Thermal Engineering, Vol.114, pp. 1240-1246, (2016) 査読有
- ② Nitesh Das, Yasuyuki Takata, Masamichi Kohno, Sivasankaran Harish
“Melting of graphene based phase change nanocomposites in vertical latent heat thermal energy storage unit”
Applied Thermal Engineering, Vol.107, pp. 101-113, (2016) 査読有
- ③ Sivasankaran Harish, Daniel Orejon, Yasuyuki Takata, Masamichi Kohno.
“Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets”
Applied Thermal Engineering, Vol. 80, pp. 205-211, (2015) 査読有
- ④ Harish, S., Orejon, D., Takata, Y., Kohno M.
“Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite in solid and liquid state with single-walled carbon nanohorn inclusions”
Thermochimica Acta, Vol. 600, pp.1-6, (2015) 査読有

[学会発表] (計 11 件)

- ① Sivasankaran Harish
“Effect of Carbon Nano Filler Dimensionality on the Melting of Phase Change Nanocomposites in Vertical Shell-tube Thermal Energy Storage Unit”
Asian Conference on Thermal Sciences 2017
(国際学会)
2017年03月26日～30日
Jeju
- ② Masamichi Kohno
“Enhanced Heat Transport and Phase Change Behavior of Nanocomposites for Thermal Energy Storage Application”
The Thirteenth International Conference on FlowDynamics (招待講演) (国際学会)
2016年10月10日～12日
仙台
- ③ Sivasankaran HARISH, Daniel OREJON,

Yasuyuki TAKATA, Masamichi KOHNO
“Enhanced Thermal Conductivity of Phase Change Nanocomposite in Solid and Liquid State with Single-Walled Carbon Nanohorn Inclusions”

3rd International Workshop on Heat Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control (招待講演) (国際学会)
2015年10月16日～19日
台北

- ④ S.Harish, Y.Takata, M.Kohno
“Enhanced Thermal Conductivity of nanostructured Phase Change Composite for Thermal Energy Storage”
ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition
2014年11月14日～20日
Montreal, Canada
- ⑤ 河野正道, Sivasankaran Harish, Daniel Orejon, 高田保之
グラフェン添加による脂肪酸相変化材料の熱伝導率の向上
日本機械学会熱工学コンファレンス 2014
2014年11月08日～09日
東京

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
河野 正道 (KOHNO Masamichi)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：50311634

(2) 研究分担者
塩見 淳一郎 (SHIOMI Junichiro)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40451786