

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05058

研究課題名（和文）ナノカーボン系超軽量材料による熱スイッチング

研究課題名（英文）Thermal switching with ultra-lightweight nano-carbon materials

研究代表者

上野 智永（UENO, TOMONAGA）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20611156

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：圧縮負荷および除荷により弾性的に収縮・復元する材料を用いて熱伝導率を可逆的に変化させることができる熱マネジメント材料の創出を行った。カーボンナノチューブをベースに高分子材料とコンポジットさせた密度10 mg/cm³以下の材料を作製した。材料表面を疎水化させるための表面処理を施すことで、収縮・復元の回復率を高めた。これら材料の熱伝導率を評価し、圧縮時には固体伝熱が支配的な熱伝導材料、除荷時には気体伝熱が支配的な断熱材料を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、伝熱を制御するための新たな熱マネジメント材料を提案するものであり、熱マネジメントが重要とされる電気自動車や家電製品などへの活用が期待される。学術的には、弾性回復する材料を得るための作製指針の獲得や、弾性回復を阻害していた要因を特定できたことに学術的位置がある。また、圧縮負荷および除荷時の材料の熱伝導率を評価し、各状態において支配的な伝熱形態を明かにすることができ、学術的な進展が見られた。

研究成果の概要（英文）：We have created thermal management materials that can reversibly change thermal conductivity by using materials that elastically shrink and recover under compressive loading and unloading. A carbon nanotube-based material with a density of less than 10 mg/cm³ was fabricated by compositing it with polymeric materials. Surface treatment was applied to hydrophobize the material surface to increase the recovery rate of shrinkage and restoration. The thermal conductivities of these materials were evaluated to obtain a heat-transfer material in which solid heat transfer is dominant during compression and an insulating material in which gaseous heat transfer is dominant during unloading.

研究分野：材料工学

キーワード：熱マネジメント 熱スイッチング材料 カーボンナノチューブ 超軽量材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱制御は、宇宙、工場、住宅、自動車、電子デバイス等、多岐に渡る極めて重要な技術である。熱とは、高温の物体から低温の物体に移動するエネルギーの一形態であり、エネルギーの移動(伝熱)は、固体伝熱、気体伝熱、輻射伝熱の3つの形態で伝播する(図1)。伝熱性能は、密度と密接に関係する。高密度では固体伝熱の寄与が大きくなる。一方、低密度では固体伝熱の寄与は減少する。代わって、輻射伝熱や気体伝熱の寄与が大きくなる(図1)。したがって、固体伝熱を高めることが高熱伝導性能の向上に、輻射および気体伝熱の抑制が断熱性能の向上に重要である¹⁾。

材料中の熱伝導は、界面の熱抵抗に左右される。カーボンナノチューブ(CNT)は高熱伝導材料として知られ、単体としての熱伝導率は3000 W/mKに達する。しかし、CNTは直径が数nmのナノ材料で、膨大な界面が存在する。このため、バルク材料の熱伝導率は、理論値よりも著しく低い²⁾。高熱伝導化には、高密度化による接触点の増加と、接触点の熱抵抗の低減が求められる。

輻射伝熱の制御には、TiO₂やSiC、カーボン粒子が輻射を吸収・散乱させるために用いられる³⁾。また、気体伝熱は、空隙サイズを1μm以下に小さくし、気体の対流や気体間の伝熱を抑制することによって抑えられる。このように高断熱化には、材料内の空間制御や輻射吸収・散乱粒子のコンポジットが求められる。高伝熱と高断熱のスイッチングには、これら両方の特性を材料内に組込む必要がある。

2. 研究の目的

断熱と伝熱の二つの特性を、ナノ材料特有のナノ界面を制御することで一つの材料システムにて実現し、この二つの特性をスイッチングできるかを明らかにすることを本研究の目的とする(図2)。熱は様々な媒体により散逸するため制御が難しい。本研究では、ナノカーボン特有の優れた熱伝導性とナノ材料の膨大な界面による熱抵抗という、相反する性質に着目した。ナノカーボンの優れた機械的特性によりもたらされる弾性的な密度変化と結びつけることで、ナノ材料間の界面熱抵抗を制御し、大幅な熱伝導率変化を目指す。ナノカーボンを基盤とした材料の圧縮による収縮・復元により、伝熱断熱を制御できる熱スイッチング材料を実現する。

3. 研究の方法

シングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)を主体に高分子材料とコンポジット化し、弾性的に変形可能な超軽量材料(密度 10mg/cm³以下)を作製した。SWCNTの分散制御と高分子材料とのコンポジット化による組織設計を行うことで、材料の機械的特性の向上を行った。圧縮負荷を除荷すると完全に元の状態に復元する形状記憶の実現を目指した。このとき、表面の疎水化処理等を実施することによって、高湿度環境下でも元の形状に回復する材料の作製を行った。

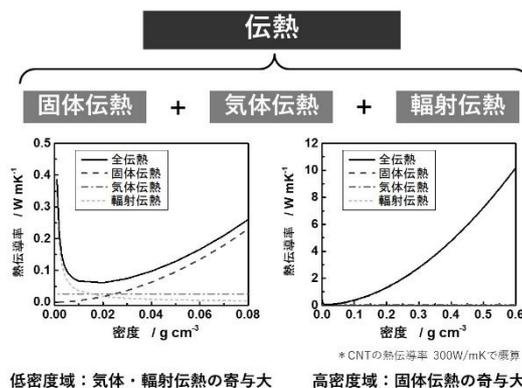


図1 各伝熱と密度の関係

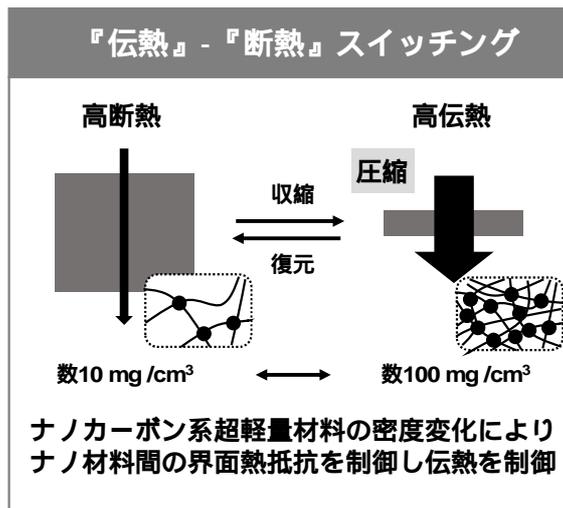


図2 本研究のコンセプト

SWCNT とポリマーを混合し、様々な密度の各種三次元成形体を作製し、密度と固体伝熱の関係性を評価した。また、圧縮負荷により収縮状態の材料と除荷後の復元状態における材料の熱伝導率評価を行った。溶液中の分散性評価を動的光散乱、三次元構造体の評価を SEM, X 線 CT, BET 吸着測定により行った。

4. 研究成果

4.1 超軽量材料の配向制御と弾性回復

熱スイッチング材料を実現するために、繰り返し圧縮・回復に耐える材料が求められる。そこで、弾性的に変形する超軽量材料を実現するために、SWCNT とカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)からなる超軽量材料を作製した。SWCNT と CMC が分散した分散液を作製し、各種濃度に調整して凍結乾燥させることにより密度 1.3, 2.5, 5 mg/cm³ の異なる CNT/CMC スポンジを作製した。密度 1.3 mg/cm³, 2.5 mg/cm³, 5 mg/cm³ の材料をそれぞれ、O-CNT/CMC-1, O-CNT/CMC-2, O-CNT/CMC-3 とした。また、凍結時に氷晶の一軸配向制御を行うことにより、材料に配向性をもたせた。図 3 に示すように、X 線 CT で観測したところ、材料の配向性を可視化することができた。X 線 CT を測定するにあたり、CNT に白金を担持して撮像した。また、図 3(e,f)に示すように、材料全体にわたって概ね配向制御できていることを確認できた。

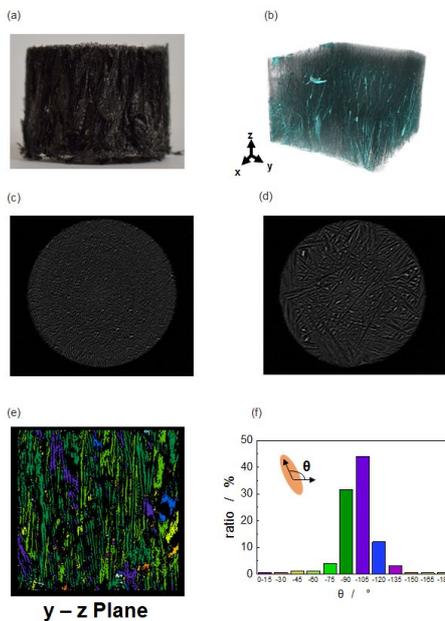


図 3 (a) O-CNT/CMC-1 の写真, (b) O-CNT/CMC-1 の 3 次元 X 線 CT 画像, (c),(d) O-CNT/CMC-1 の x-y 平面における断面 X 線 CT 画像, (e) O-CNT/CMC-1 の y-z 平面における断面 X 線 CT 画像, (f)(e)の断面図から算出した配向度

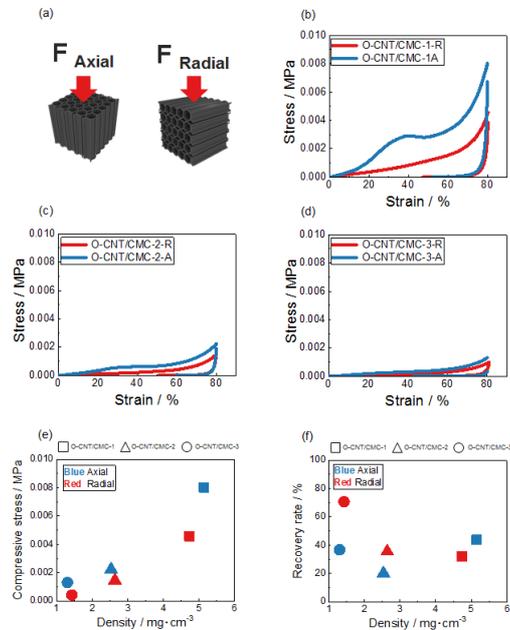


図 4 (a) 配向方向に対する圧縮方向の概略図, (b)-(d) 各試料の応力ひずみ曲線 (b)O-CNT/CMC-1-R と O-CNT/CMC-1-A, (c)O-CNT/CMC-2-R と O-CNT/CMC-2-A, (d)O-CNT/CMC-3-Rと O-CNT/CMC-3-A, (e)密度と 80% ひずみにおける圧縮応力の関係, (f)密度と圧縮回復率の関係

図 4(a)に示すように、配向した構造に対して並行な方向(F_A)または垂直な方向(F_R)に圧縮試験を行った。 F_A で圧縮した場合は A, F_R で圧縮した場合には R とサンプル名の最後部に示した。図 4(b)~(d)に各材料を圧縮、除荷した場合の応力 - ひずみ曲線を示す。図 4(b)~(d)に示すように、 F_R で圧縮した場合には、弾性的に回復する挙動を確認することができた。一方で、 F_A で圧縮した場合は、降伏点が現れ、十分な回復挙動を示さなかった。密度が小さくなるにつれて、 F_R の場合と F_A の場合の差は小さくなり、図 4(e)に示すように弾性率も小さくなった。

図 4(f), 80%ひずみまで圧縮し、その後除荷した際の回復率を示す。密度が小さくなるにつれ

て回復率が高くなり、最大で約 70%回復した。

4.2 疎水化処理による弾性回復材料の作製

本研究では、吸湿性の高分子材料である CMC を使用しており、材料内に水が吸着するため、周囲環境の条件によっては十分に回復しない場合がある。したがって、材料内部を疎水化することで、弾性回復しやすくすることを目指した。本研究では、超軽量材料の多孔体壁を表面修飾することで疎水化した。アルキル系シランおよびフッ素系シランを表面修飾に用いた。アルキル系シランとしては、メチル(トリメトキシシラン(MTMS)等を用いた。図 5 に示すように、これらのシラン系カップリング剤は、材料表面の OH 基等と反応して、一分子膜を形成することが知られている。本材料においては、CMC に、OH 基が存在することから、CMC の OH と脱水縮合して反応することが考えられる。図 6 に示すように、MTMS により表面修飾することによって、弾性回復する割合が高まった。MTMS 量を変化させると、ある一定量以上から、回復率が高くなった。MTMS 量の増加により接触角が最大となる場所が現れるが、接触角が最大となる時、回復特性も最大となった。また、フッ素系シランカップリング剤を用いた場合には、回復挙動を示さなかった。これは、フッ素同士の凝集力によって、壁面間が反発しにくくなるためであると

考えられる。MTMS で修飾した材料の水の吸着量を評価すると、湿度 60% 程度では、吸水量に大きな変化はなかった。これは湿度 60% 程度までは、材料内のミクロな孔に水が吸着するためである。つまり、疎水化処理によって、ミクロな孔に吸着する水には大きな影響を及ぼさないが、マクロな水に対しては疎水化の効果を発揮する。一方で、DSC により測定すると疎水化処理によって結合水は減少し、自由水が増加していた。このことから、CMC 表面の-OH 官能基は反応が進んでいると考えられる。これらを総合して勘案すると、CNT/CMC 超軽量材料の弾性回復特性を向上させるためには、CMC の OH 基等を介した水素結合による分子間力を低減させること、巨視的には水をはじき、CMC の溶出などが抑えられることが重要であることが分かった。本研究により安定した圧縮回復特性を獲得できたため、熱スイッチング材料としての適用可能性が高まった。

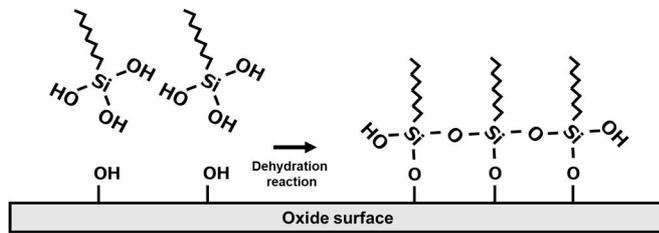


図 5 疎水性官能基を有するシランカップリング剤による表面修飾

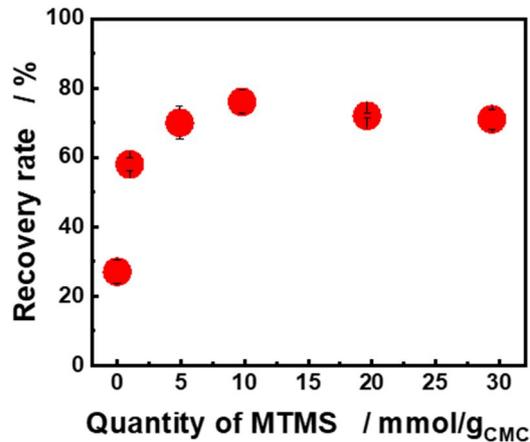


図 6 MTMS の量と圧縮除荷後の材料の回復率の関係

4.3 熱伝導率特性変化の評価

圧縮時の熱伝導率評価を熱流計法により行った。密度 1 mg/cm^3 の試料を作製し、圧縮による熱伝導率の変化を評価した。高温側および低温側の温度および熱流束を計測し、熱伝導率をフーリエの法則から求めた。非圧縮の状態では、熱伝導率 $65 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であったのに対し、3 倍圧縮では $64 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、10 倍圧縮では、 $123 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、15 倍圧縮では $147 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ となった。圧縮により熱伝導率が増加した。熱流束は圧縮によって約 24 倍に増加した。弾性的に圧縮・回復が可能な材料を作製し、熱伝導率を変化させることに成功した。非圧縮時の熱伝導率は、空気の気体伝熱が支配的である。一方で、圧縮時には固体伝熱が増加し、熱伝導率に占める割合が高まる。圧縮によって、CNT 固体間の接触によって、熱伝導率が増加したが、接点での熱抵抗等により熱伝導率の増加割合は 2 倍程度であった。ただし、圧縮により熱流束を大きく変化させることができることから、熱マネジメントにお

ける新たな材料として活用できる可能性を示した。今後の課題として、圧縮時のさらなる熱伝導率の向上等が求められる。

表 1 圧縮度と熱伝導率の変化

| 圧縮度 | 厚み mm | 高温側温度 °C | 低温側温度 °C | 熱流束 W/m ² | 熱伝導率 mW/(m·K) |
|-------|----------|-------------|-------------|-------------------------|------------------|
| 非圧縮 | 30 | 38.2 | 19.4 | 0.00046 | 65 |
| 3倍圧縮 | 10 | 38.4 | 21.7 | 0.0012 | 64 |
| 10倍圧縮 | 3 | 39.4 | 21.7 | 0.0083 | 123 |
| 15倍圧縮 | 2 | 34.2 | 20.8 | 0.011 | 147 |

- 1) X. Lum., C. A.-Schuster, J. Kuhno, N. Fricke, R. W. Pekala, *Science*, **255** (5047), 971-972 (1992).
- 2) 日本熱物性学会編, ナノマイクロスケール熱物性ハンドブック, 養賢堂 (2014)
- 3) *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **58**, 540-552 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|---|--------------------|
| 1. 著者名 K Matsushima, K Ono, R Yanagi, N Shioura, T Segi, T Ueno | 4. 巻 14 |
| 2. 論文標題 Elastic Recovery Properties of Ultralight Carbon Nanotube/Carboxymethyl Cellulose Composites | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Materials | 6. 最初と最後の頁 4059 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma14144059 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 R Yanagi, R Takemoto, K Ono, T Ueno | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Light-induced levitation of ultralight carbon aerogels via temperature control | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Scientific reports | 6. 最初と最後の頁 12413 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-91918-5 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 上野智永 |
| 2. 発表標題 超軽量材料の開発～電磁波遮蔽材料、吸音材料への応用～ |
| 3. 学会等名 信州大学 先鋭領域融合研究群次代クラスター研究センター ELab2 センター 第1回講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomoanga Ueno |
| 2. 発表標題 Functionalization of carbon nanotube based ultra-lightweight materials |
| 3. 学会等名 MRM2021（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kenta Ono, Kazuki, Matsushima, Tomonaga Ueno |
| 2. 発表標題 Improving recovery performance of carbon nanotube / carboxymethyl cellulose ultralight material by hydrophobization |
| 3. 学会等名 MRM2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 大野健太, 上野智永 |
| 2. 発表標題 超軽量カーボンナノチューブ/カルボキシメチルセルロース複合材料の表面疎水化による弾性回復特性の向上 |
| 3. 学会等名 令和3年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 大野健太、松嶋一樹、上野智永 |
| 2. 発表標題 超軽量カーボンナノチューブ/カルボキシメチルセルロース 複合材料の疎水化処理が弾性回復特性に及ぼす影響 |
| 3. 学会等名 第70回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 超軽量カーボンナノチューブ/カルボキシメチルセルロース複合材料の弾性回復挙動 |
| 2. 発表標題 大野健太, 松嶋一樹, 上野智永 |
| 3. 学会等名 第67回高分子研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 上野智永, 松嶋一樹, 瀬木貴裕 |
| 2. 発表標題 カーボンナノチューブ超軽量材料の高弾性化 |
| 3. 学会等名 第68回高分子研究発表会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuki Matsushima, Naoto Shioura, Tomonaga Ueno |
| 2. 発表標題 Fabrication of High Recovery Ultralight Materials Using Carbon Nanotube and Low Molecular Weight Carboxymethylcellulose |
| 3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kazuki Matsushima, Naoto Shioura, Tomonaga Ueno |
| 2. 発表標題 Fabrication of Structural Controlled Carbon Nanotube Ultralight Material |
| 3. 学会等名 Materials Research Meetings 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 松嶋一樹, 瀬木貴裕, 竹本凌大, 上野智永 |
| 2. 発表標題 超弾性超軽量カーボンナノチューブ/カルボキシメチルセルロース複合材料の作製 |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春期学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|--------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 上野智永, 松嶋一樹, 瀬木貴裕 (分担執筆) | 4. 発行年 2019年 |
| 2. 出版社 技術情報協会 | 5. 総ページ数 456 |
| 3. 書名 カーボンナノチューブの 表面処理・分散技術と複合化事例 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|