

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-538349

(P2004-538349A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C09K 5/08

C01B 31/02

F25B 1/00

F28D 15/02

F I

C09K 5/00

C01B 31/02

F25B 1/00

F28D 15/02

E

1 O 1 F

3 9 5 Z

1 O 4 A

テーマコード (参考)

4 G 1 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2003-510875 (P2003-510875)  
 (86) (22) 出願日 平成14年1月29日 (2002.1.29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月28日 (2003.7.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/003856  
 (87) 国際公開番号 W02003/004944  
 (87) 国際公開日 平成15年1月16日 (2003.1.16)  
 (31) 優先権主張番号 60/265,547  
 (32) 優先日 平成13年1月30日 (2001.1.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 10/059,716  
 (32) 優先日 平成14年1月29日 (2002.1.29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, JP

(71) 出願人 501365022  
 マテリアルズ アンド エレクトロケミカル  
 リサーチ (エムイーアール) コー  
 ポレイション  
 アメリカ合衆国 アリゾナ州 85706  
 ツーソン サウス コルブ ロード 7  
 960  
 (74) 代理人 100101281  
 弁理士 辻永 和徳  
 (72) 発明者 ウィザーズ ジェームス シー  
 アメリカ合衆国 アリゾナ州 85750  
 ツーソン イースト セルシアン プレ  
 イス 6594

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流体中の熱移動を向上させるためのナノカーボン物質

## (57) 【要約】

閉鎖伝熱システムにおいて使用される新規な流体伝熱剤であって、たとえば一方から他方へ流される伝熱剤と熱交換関係にある蒸発器と凝縮器との間で熱エネルギーが移動される。新規な伝熱剤は伝熱流体のボディ、たとえばエチレングリコールまたは水と、伝熱流体のボディの熱伝導率を上昇させるのに十分な量でその中に懸濁されたカーボンナノ粒子との複合体である。カーボンナノ粒子は、 $sp^2$  タイプ結合または  $sp^3$  タイプ結合の形態のカーボンから選択され、好ましくはナノチューブまたはフラーレンを含み、ナノチューブまたはフラーレンが中空カプセルを形成した際にそれに結合するかまたはその中に取り込まれるカップリング剤を有することができる。カップリング剤はカーボンナノ粒子に共有結合した極性有機基であることができ、流体媒体に混和性である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

伝熱剤として有用な流体複合物であって、カーボンナノ粒子をその中に懸濁させた伝熱流体のボディを有し、該カーボンナノ粒子が  $sp^2$  タイプ結合または  $sp^3$  タイプ結合の形態のカーボンから選択されたカーボンで構成され、該カーボンナノ粒子が該伝熱流体自身の熱伝導率に比較して、該流体の熱伝導率を上昇させるのに十分な量で存在する、流体複合物。

## 【請求項 2】

熱的に分離された第 1 のボディと第 2 のボディでの間の熱エネルギーを移動させる方法であって、該第 1 のボディと第 2 のボディの間の閉回路中に流体伝熱剤を流すことを含み、ここで伝熱剤の引き続く部分が第 1 のボディおよび第 2 のボディのそれぞれと熱交換関係を持って通り、それにより、それらが異なる温度であるときに熱エネルギーが該ボディの暖かいボディから冷たいボディへ移動する方法において、該伝熱剤がカーボンナノ粒子をその中に懸濁させた伝熱流体のボディを有し、該カーボンナノ粒子が  $sp^2$  タイプ結合または  $sp^3$  タイプ結合の形態のカーボンから選択されたカーボンで構成され、該カーボンナノ粒子が該伝熱流体自身の熱伝導率に比較して、該流体の熱伝導率を上昇させるのに十分な量で存在する、流体複合物から本質的になる点で改良されている方法。

## 【請求項 3】

カーボンナノ粒子が本質的にナノチューブからなる請求項 1 記載の流体複合物。

## 【請求項 4】

カーボンナノ粒子が本質的にダイヤモンドからなる請求項 1 記載の流体複合物。

## 【請求項 5】

流体複合物が、トライトン X - 100 の形態の懸濁剤をさらに含む、請求項 4 記載の流体複合物。

## 【請求項 6】

カーボンナノチューブが本質的に、少なくともそれらの一端に結合したオリジナルグロース鉄触媒ボールを有する多層ナノチューブからなる請求項 3 記載の流体複合物。

## 【請求項 7】

ナノ粒子が本質的にフラーレンからなる請求項 1 記載の流体複合物。

## 【請求項 8】

フラーレンが本質的にフラーレンエポキシドの形態のフラーレンからなる請求項 7 記載の流体複合物。

## 【請求項 9】

カーボンナノ粒子が本質的にフラーレン -  $O - CH_2 - CH(CH_3)OH$  からなる請求項 8 記載の流体複合物。

## 【請求項 10】

伝熱流体のボディが、フラーレンエポキシドが溶解している水を含む、請求項 8 記載の流体複合物。

## 【請求項 11】

伝熱流体のボディが、フラーレン -  $O - CH_2 - CH(CH_3)OH$  が溶解している水を含む、請求項 9 記載の流体複合物。

## 【請求項 12】

カーボンナノ粒子が本質的に単層ナノチューブからなる請求項 3 記載の流体複合物。

## 【請求項 13】

カーボンナノ粒子が本質的に 2 層ナノチューブからなる請求項 3 記載の流体複合物。

## 【請求項 14】

2 層ナノチューブが本質的にナノチューブ -  $O - CH_2 - CH_2CH_2OH$  からなる請求項 13 記載の流体複合物。

## 【請求項 15】

伝熱流体のボディがエチレングリコールを含む請求項 3 記載の流体複合物。

## 【請求項 16】

伝熱流体のボディがエチレングリコールを含む請求項 14 記載の流体複合物。

## 【請求項 17】

カーボンナノ粒子が内部にカプセル化された他の原子を有するカプセル構造を有する請求項 1 記載の流体複合物。

## 【請求項 18】

カプセル化された原子が、Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Mo, Ta, Au, Th, La, Ce, Pr, Nb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Pd, Sn, W およびこれらの原子の合金から選択される請求項 17 記載の流体複合物。

10

## 【請求項 19】

カプセル化された原子が、前記原子の化合物として存在する、請求項 17 記載の流体複合物。

## 【請求項 20】

カプセル化された原子が、前記原子の化合物として存在する、請求項 18 記載の流体複合物。

## 【請求項 21】

カプセル構造がフラレンを含む請求項 17 記載の流体複合物。

## 【請求項 22】

カプセル構造がフラレンを含む請求項 18 記載の流体複合物。

20

## 【請求項 23】

カプセル構造がフラレンを含む請求項 19 記載の流体複合物。

## 【請求項 24】

カプセル構造がバッキーボールの形態のフラレンを含む請求項 21 記載の流体複合物。

## 【請求項 25】

カプセル構造がバッキーボールの形態のフラレンを含む請求項 22 記載の流体複合物。

## 【請求項 26】

カプセル構造がバッキーボールの形態のフラレンを含む請求項 23 記載の流体複合物。

## 【請求項 27】

カプセル構造がナノチューブを含む請求項 17 記載の流体複合物。

30

## 【請求項 28】

カプセル構造がナノチューブを含む請求項 18 記載の流体複合物。

## 【請求項 29】

カプセル構造がナノチューブを含む請求項 19 記載の流体複合物。

## 【請求項 30】

フラレンがコバルトエンドヘダルフラレンを含む、請求項 7 記載の流体複合物。

## 【請求項 31】

伝熱流体のボディがエチレングリコールを含む請求項 30 記載の流体複合物。

## 【請求項 32】

伝熱流体のボディがナトリウム ド - デカル スルフェートも含む請求項 31 記載の流体複合物。

40

## 【請求項 33】

ナノ粒子が 1 よりも大きな長さ / 直径比 ( $l / d$ ) を有する請求項 1 記載の流体複合物。

## 【請求項 34】

$l / d$  比が少なくとも 2 である請求項 33 記載の流体複合物。

## 【請求項 35】

ナノ粒子が 100 ナノメートル未満の断面サイズを有する請求項 1 記載の流体複合物。

## 【請求項 36】

ナノ粒子が 25 ナノメートル未満の断面サイズを有する請求項 35 記載の流体複合物。

## 【請求項 37】

50

伝熱流体の熱伝導率が、該複合物中のカップリング剤の存在によりさらに上昇される請求項 1 記載の流体複合物。

【請求項 38】

カップリング剤が該ナノ粒子に結合した有機基から本質的になる、請求項 37 記載の流体複合物。

【請求項 39】

カップリング剤が金属元素を含む、請求項 37 記載の流体複合物。

【請求項 40】

金属元素が金属合金の成分として存在する、請求項 39 記載の流体複合物。

【請求項 41】

金属元素がカーボンナノ粒子中にカプセル化されている、請求項 39 記載の流体複合物。

【請求項 42】

カーボンナノ粒子がフラーレンまたはナノチューブであり、カップリング剤がそれらに結合し、

式  $F(-X-R-Z)_n$ 、

[ 式中 F はフラーレンまたはナノチューブであり、X のそれぞれは独立に  $-CH_2$ 、 $-CHY$  ( 式中 Y はアルキル、アリールまたはアルキルリールである )、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-$ 、 $-C(O)-$ 、 $CO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONY-$  ( 式中 Y はアルキルまたは、アリールである )、 $-OP(O)O_2-$  であり、R のそれぞれは独立にアルキル、アリール、アルキルアリール、アルキルエーテル、アリールエーテル、アルキルアリールエーテル、または  $-C(O)-$  であり、Z のそれぞれは独立に  $-H$ 、 $OH$ 、 $SH$ 、 $-NH_2$ 、 $NHY$  ( 式中 Y はアルキル、アリールまたはアルキルアリールである )、 $-NC$ 、 $CO_2Y$ 、( 式中 Y は H、アルキル、アリール )、アリールアルキルまたは金属カチオン )、アルキル、アリール、アルキルアリール、アルキルエーテル、アリールエーテル、アルキルアリールエーテルである ]

により表される官能化された誘導体である、請求項 37 記載の流体複合物。

【請求項 43】

単層ナノチューブが共有的に結合した官能基であり、伝熱流体のボディを含む伝熱流体と相互作用を有するものを含み、それにより懸濁されたナノ粒子の懸濁維持性が向上された請求項 12 記載の流体複合物。

【請求項 44】

官能基が本質的に単層ナノチューブに結合したポリエーテル鎖からなる請求項 43 記載の流体複合物。

【請求項 45】

ポリエーテルが水中でのナノチューブの懸濁を向上させる末端アルコール基を含む請求項 44 記載の流体複合物。

【請求項 46】

伝熱流体のボディが本質的に水の使用により構成される請求項 44 記載の流体複合物。

【請求項 47】

伝熱流体のボディが本質的に水の使用により構成される請求項 45 記載の流体複合物。

【請求項 48】

ダイヤモンドナノ粒子がエチレングリコールを含む伝熱流体のボディ中に懸濁された請求項 4 記載の流体複合物。

【請求項 49】

ダイヤモンドナノ粒子が水を含む伝熱流体のボディ中に懸濁された請求項 4 記載の流体複合物。

【請求項 50】

伝熱流体のボディがエチレングリコールと水との混合物から構成される請求項 4 記載の流体複合物。

【請求項 51】

10

20

30

40

50

ダイヤモンドナノ粒子が多環式エーテル中にカプセル化され、伝熱流体中の懸濁性を向上させる請求項 48 記載の流体複合物。

【請求項 52】

ダイヤモンドナノ粒子がシクロデキストリン中にカプセル化され、伝熱流体中の懸濁性を向上させる請求項 48 記載の流体複合物。

【請求項 53】

多環式エーテルがダイヤモンドナノ粒子と等モル量で存在する、請求項 51 記載の流体複合物。

【請求項 54】

シクロデキストリンがダイヤモンドナノ粒子と等モル量で存在する、請求項 52 記載の流体複合物。 10

【請求項 55】

カーボンナノ粒子がフラーレンまたはナノチューブであり、カップリング剤がそれらに結合し、ポリアルキル置換フラーレンもしくはアダクト、またはポリアルキル置換カーボンナノチューブアダクトであり、F はそれぞれフラーレンまたはカーボンナノチューブコアであり、X はメチレン ( $\text{CH}_2$ ) であり、R は水素または ( $\text{CH}_2$ ) $_n$  [ 式中  $n$  は 1 または 1 よりも大きい ] であり、Z は水素 (H) である、請求項 42 記載の流体複合物。

【請求項 56】

X が  $\text{CH}_2$  であり、R が H であり、フラーレンおよびカーボンナノチューブアダクトが、それぞれポリメチル置換フラーレンおよびカーボンナノチューブである、請求項 55 記載の流体複合物。 20

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

発明の背景

熱的エネルギーシステムにおける作動流体の熱移動能力における改良は、向上した転化効率、低い汚染、運転コストおよびメンテナンスコストをはじめとする低下したコスト、改良された信頼性をもたらし、エネルギーシステムの小規模化を容易にする。水、油、エチレングリコールおよびそれらの混合物のような従来の伝熱流体は、本質的に不十分な伝熱流体であるが、良好なものが存在しなかったため長らく使用されてきた。有意に高い熱伝導性を有し、現在使用されているものよりも改良された熱伝導特性を達成する良好な伝熱流体を開発することに対する強い必要性があった。工業的な熱伝達の要求に着目した多くの従来の研究および開発にもかかわらず、従来の流体の熱伝導率における基本的な制限のために、伝熱能力における主な改良は阻害されていた。低い熱伝導率は、多くの熱伝導用途において要求されるエネルギー効率のよい伝熱流体の開発における主要な制限である。

【0002】

流体中において懸濁されるに十分小さな金属および酸化物のナノ粒子の添加が、流体の熱伝導率を実質的に向上させ、したがって実質的に熱伝導を向上させることが知られていた。参考文献 1 - 7。粒子サイズが小さいほど、またナノ粒子の熱伝導率が高くなるほど、ナノ流体の熱伝導率の向上効果が大きくなる。たとえば、流体中のナノ銅粒子は、酸化アルミニウムよりもより高い熱伝導率を提供する。なぜなら、金属銅は酸化アルミニウムよりもより高い熱伝導率を有するからである。 40

【0003】

エチレングリコール中の銅の懸濁性を改良するため、イーストマンら (参考文献 6) は、チオグリコール酸の添加がナノ流体の熱伝導率を実質的に向上することを見いだした。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の簡単な説明

高い熱伝導率を有する理想的なナノ粒子は、ナノチューブまたはダイヤモンドのタイプの構造のカーボンである。ナノチューブは単層、2層および多層の構造物として製造することができる。カーボンのこれらの形態は、カーボン表面に吸着し、または化学的に付着して、または表面に官能的に結合することにより、化学的に改質されて安定なナノ懸濁液を提供することができる。

【0005】

簡単に言えば、本発明は流体複合物の形態の新規な伝熱剤であって、カーボンナノ粒子をその中に懸濁させた伝熱流体のボディを有し、該カーボンナノ粒子が該伝熱流体自身のボディの熱伝導率に比較して、該伝熱流体の熱伝導率を上昇させるのに十分な量で存在する、流体複合物に関する。

10

【0006】

伝熱流体中のナノ粒子懸濁液の複合体を含む新規な伝熱剤は、たとえば、熱交換システムにおける蒸発器および凝縮器のような、第1のボディおよび第2のボディの間を閉鎖回路中を伝熱流体が流れ、流体が閉鎖回路中を流れる際に、熱交換関係を有して流れ、それにより、それらが異なる温度であるときに熱エネルギーが暖かいボディから冷たいボディへ移動する方法において改良された熱移動を提供する。

【0007】

有利にはカーボンナノ粒子は  $sp^2$  結合および  $sp^3$  結合のタイプの形態のカーボンから選択され、これらにはグラファイト、フラーレン、およびダイヤモンドが含まれる。カーボンの好ましい形態としては、単層および多層の両方のナノチューブがあげられる。

20

【0008】

有利には、本発明は伝熱流体複合体中のカーボンナノチューブの効率をさらに向上させるための1以上のカップリング剤の使用を包含する。そのようなカップリング剤は化学的にナノ粒子に結合することができ、有機基もしくは有機化合物、有機-金属基もしくは化合物、または別個の元素であることができ、たとえば、明細書に後述されるものであることができる。

【0009】

ナノ粒子が伸ばされた形態、たとえば、ナノチューブまたは伸張されたフラーレンである場合、バッキーボール形態と区別されるので、長さ $\ell$ と直径 $d$ の比 $(\ell/d)$ は1よりも大きくあるべきで、好ましくは2よりも大きい。

30

【0010】

1つの具体的な実施態様において、懸濁されたナノ粒子は本質的にフラーレンエポキシドの形態のフラーレンからなり、伝熱流体のボディは該エポキシドが溶解している水を含む。

【0011】

他の具体的な実施態様において、懸濁されたナノ粒子は本質的にそれらに付着した有機カップリング剤を有するナノチューブからなり、伝熱流体のボディはエチレングリコールを含む。

【0012】

本発明のある実施態様では、カップリング剤はナノチューブの分子構造内に組み込まれることができ、これはカップリング剤をカプセル化するエンドヘドラル化合物を含むフラーレンまたはナノチューブであることができる。さらにナノチューブを含むエンドヘドラル分子構造は、たとえば、それらに分子的に結合した基または化合物であることができる1以上のカップリング剤の供給により、その外側が改質されてもよい。

40

有利には、流体複合物中に懸濁されたナノチューブは、約100ナノメートル、好ましくは約25ナノメートルの最大断面サイズを有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

好ましい実施態様

カーボンナノ流体は熱移動のための熱管理において顕著なエネルギーおよびコストの低減

50

をもたらす。そしてより小さく、軽い熱交換システムの設計を可能とすることにより、近年の小規模化へのトレンドをサポートする。熱抵抗は減少され、ナノ流体の使用により熱交換のポンプ電力が劇的に低減される一方、電力密度が増大されることができる。

#### 【0014】

コネクティブ熱伝達係数は、カーボンベースのナノ粒子を加えることにより固体 - 流体 2 相系中で大きく上昇させることができる。流体中のカーボンベースのナノ粒子の熱特性が流体の熱伝導率または熱移動を改良する理由のいくつかは以下の通りである。

1. 懸濁されたカーボンナノ粒子が表面積および流体の熱容量を増大させること。
2. 懸濁されたカーボンナノ粒子が流体の有効（または見かけ）熱伝導率を増大させること。
3. カーボン粒子、流体および流路表面間の相互作用および衝突が強まること。
4. 混合のフラクチュエーションおよび流体の乱れが強まること。
5. カーボンナノ粒子の分散液が流体の横方向の温度勾配を平坦にすること。

#### 【0015】

カーボンナノ流体中の熱移動に影響を与えうるいくつかのさらなる要因としては以下が挙げられる。

1. 熱移動がナノ粒子の表面で起こり、そのためより小さいカーボンナノ粒子およびより大きな表面積のため、より高速で熱移動を向上する能力が大きくなる。
2. カーボンナノ粒子が液体中の分子と同様に挙動しうるほど小さいときに、熱移動能力が大きくなり、また小さな流路中での凝集およびクロッキングを解消する。
3. ナノ粒子の運動が熱移動を向上させるマイクロコネクションを引き越し、そのため表面積の大きな小さなカーボンナノ粒子の運動が増大し、熱移動を増大させる。
4. カーボンナノ粒子の運動が、粒子表面およびホスト流体の化学特性、および粒子のコンフィグレーションにより大きく影響されること。
5. 沈降、剪断流れ、基本的波運動の同時の運動が、ナノ流体中に共存し、そのため独立に集合的に熱移動に影響を与える。
6. ナノ粒子懸濁液が流体の粘度を増大させるが、化学的に改質されたカーボンナノ粒子は粘度に対して減少した影響を与える。
7. 粒子の表面積が長さの寸法の 2 乗で減少し、体積が長さの寸法の 3 乗で減少する「2 乗 / 3 乗」則が示され、そのため表面積 - 体積比は粒子が小さいほど、および長いほど大きくなる。その結果熱移動は、カーボンナノ粒子が大きな  $1/d$  を有するかおよび / または、ナノチューブの長さ方向において大きな熱移動をもたらす鎖配置を有する場合に大きくなる。
8. 大きな質量のおよび / または堅い粒子はそれらが接触する表面を摩耗させ、それにより熱移動表面を浸食する。その結果、柔らかなおよび / または潤滑性（摩擦係数の小さな）の粒子は摩擦係数を低減し、摩耗を低減ないし解消する。

#### 【0016】

本発明では、100 ナノメートル未満、好ましくは 50 ナノメートル未満、理想的には 25 ナノメートル未満のサイズのすべての分子形態のカーボンナノ粒子のすべての形態のもので使用することができる。本発明においてクレームされるカーボンとしては以下のものが挙げられる。

ナノチューブ：単層（SWNT）、2 層（DWNT）および多層（MWNT）ナノチューブ、有機および有機 - 金属基を有するナノチューブの官能化物を含む。

フラーレン / バッキーボール：種々の分子量の  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{96}$ 、 $C_{500}$  など、有機および有機 - 金属基を有するフラーレンの官能化物を含む。

ドーブされたナノチューブおよびフラーレン：（分子構造内の金属および金属化合物）およびドーブ物またはエンドヘドラルカーボンナノ粒子の官能化物。

#### 【0017】

ダイヤモンド：表面に吸着または化学的に付着した添加剤の使用を含む。

グラファイト：1 の  $1/d$  の粒状または繊維状の構造のカーボンの形態、表面に吸着また

10

20

30

40

50

は化学的に付着した添加剤の使用を含む。

【0018】

本発明は、低温から流体が存在する任意の温度までのすべての温度において、液体の熱伝導率を上昇させる任意の液体媒体中でのカーボンナノ形態での使用を包含する。流体の例としては水、エチレングリコール、油、シリコンオイル、および他の熱伝導用途において典型的に使用される液体が挙げられる。本発明は熱伝導率を向上させるための任意の液体中でのナノカーボン形態での使用を包含する。本発明はカーボンナノ形態に化学的に結合した追加の核を有する、化学カップリング剤とカーボンナノ形態との使用を包含する。カーボンナノ形態に化学的に結合した核としては、有機基または化合物、有機-金属基または化合物、および別個の元素が挙げられる。別個の元素又は化合物は、しばしばエンドヘダル化合物として言及されるフラレンおよびナノチューブのような分子構造中に加えられる。エンドヘダル分子化合物は、基または化合物と結合した分子およびカップリング剤により、外側を改質することができる。

10

【0019】

本発明はフラレン/バッキーボールおよびナノチューブであって、それらの構造中にカプセル化された元素、たとえば、Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Mo, Ta, Au, Th, La, Ce, Pr, Nb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Pd, Sn, Wおよびこれらの原子の合金、たとえば、Co-X、(式中X = S, Bi, Pb, Pt, Y, Cu, B, Mg)、および化合物、たとえば、炭化物、すなわちTiC、MoCなど、を有するものを包含する。すべてのタイプのフラレン/バッキーボールおよびナノチューブのコア構造内に含まれる元素、合金、および化合物は、物質の熱伝導率を向上させることができ、それらの物質が伝熱流体内に懸濁されたときに、高い熱伝導率を有するナノ流体を与える。

20

【0020】

すべてのタイプのフラレン/バッキーボールおよびナノチューブの表面への元素、基、化合物の付着は、それらの熱特性を向上させるとともに、それらを流体内で懸濁する助剤となる。本発明は、そのコア内に元素、合金、化合物を含まないすべてのタイプのフラレン/バッキーボールおよびナノチューブ、並びにコア内に元素、合金、化合物を含む物質、および1以上の化学的に結合された元素、基、化合物を有するダイヤモンドを包含する。用語は、しばしば元素、基、化合物の付加が官能化であることを示すために用いられる。官能化誘導体は一般式： $F(-X-R-Z)_n$ 、(式中Fはフラレンまたはナノチューブである)により表すことができる。

30

【0021】

Xのそれぞれは独立に $-CH_2$ 、 $-CHY$ (式中Yはアルキル、アリールまたはアルキルリール(alkylaryl)である)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-$ 、 $-C(O)-$ 、 $CO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONY-$ (式中Yはアルキルまたは、アリールである)、 $-OP(O)O_2-$ である。

Rのそれぞれは独立にアルキル、アリール、アルキルアリール、アルキルエーテル、アリールエーテル、アルキルアリールエーテル、または $-C(O)-$ である。

Zのそれぞれは独立に $-H$ 、 $OH$ 、 $SH$ 、 $-NH_2$ 、 $NHY$ (式中Yはアルキル、アリールまたはアルキルアリールである)、 $-NY_2-$ (式中、Yはアルキル、アリール、またはアルキルアリールである)、 $-NC$ 、 $CO_2Y$ 、(式中YはH、アルキル、アリールである)、アリールアルキルまたは金属カチオン)、アルキル、アリール、アルキルアリール、アルキルエーテル、アリールエーテル、アルキルアリールエーテルである。

40

【0022】

合成例は以下の通りであるが、しかし熱移動を向上させるために流体中で官能化された物質を使用する本発明の官能化化合物を製造するすべての合成方法が利用可能であると考えられる。

一般式においてXが $-CH_2-$ または $-CHR-$ である化合物は、フラレンまたはナノチューブをオレフィン、アルコール、またはハライド末端化合物の存在下で、スーパーア

50



シッドまたはルイス酸の存在下で反応させることにより合成することができる。

【0023】

一般式においてXが-C(O)-である化合物は、フラーレンまたはナノチューブをカルボン酸または酸無水物の存在下で、スーパーアシッドまたはルイス酸の存在下で反応させることにより合成することができる。

一般式においてXが-C(O)-Y(ここでY=O)である化合物は、硫酸/硝酸混合物の存在下で酸化させることにより合成することができる。

一般式においてXがH、アルキルまたはアルケンである化合物は、有機溶剤中で超音波処理(sonication)することにより合成することができる。

一般式においてX=Oである化合物は、次亜塩素酸イオンで酸化した後、酸処理することにより合成することができる。 10

【0024】

一般式においてX=Sである化合物は、ハイポチオ-クロライト(hypothio-chlorite)の存在下で酸化することにより合成することができる。

一般式においてX=Nである化合物は、化合物(X=OでありR=H)を塩化チオニルとアミンの存在下で反応させ、ついでイミンを水素添加することにより合成することができる。

一般式で表されたすべての化合物は、上述された化合物から、アルキル化、置換、エステル化およびアミド生成などの一般的な有機反応により合成することができる。

【0025】

当業者はこれらの例示化合物、またはその他の化合物、または任意の分子量のフラーレン、任意のタイプのナノチューブ、またはカーボン/ダイヤモンド粒子に結合した官能化誘導体を合成することができるが、熱移動を向上させるために流体中で使用されるときには本発明の範囲に包含される。

本発明により包含される他のナノ粒子としては、ナノチューブの一端又は両端に結合した金属合金、または化合物が含まれる。

【0026】

ナノチューブはしばしば単一金属または金属化合物、並びに金属合金の触媒を合成される。1つの例は鉄フェロセンである。ナノチューブが成長した時、金属または炭化物のような金属化合物がナノチューブのティップ(tip)または端に付着する。ナノチューブはティップに付着した触媒とともに合成したままで使用することもできるし、また溶解してこれを除去することもできる。本発明においては、触媒又は目的により加えられた金属、合金または化合物がナノチューブティップ上に残り、流体中で使用され、熱移動特性を向上させる。本発明は、金属、合金または化合物を一端又は両端に含む任意のタイプのナノチューブを流体中に含む懸濁液であって、熱伝導率を向上させるナノ流体を生成するものを包含する。

【0027】

上述の特定のフラーレンおよびカーボンナノチューブアダクト並びに請求の範囲に包含されるものは、具体的には以下の通りに名付けられ、分類されることができる。

ポリアルキル置換フラーレンアダクトおよびポリアルキル置換カーボンナノチューブアダクトであって、Fがそれぞれフラーレンおよびカーボンナノチューブコアであって、Xがメチレン(CH<sub>2</sub>)であり、Rが水素(H)または(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であり、nは1以上であり、Zが水素(H)である。 40

たとえば、以下が挙げられる。

ポリメチル置換フラーレンアダクトおよびポリメチル置換カーボンナノチューブアダクトであって、XがCH<sub>2</sub>であり、RがHであるもの。

ポリエチル置換フラーレンアダクトおよびポリエチル置換カーボンナノチューブアダクトであって、XおよびRがCH<sub>2</sub>であり、ZがHであるもの。

ポリアルキル置換フラーレンアダクトおよびポリアルキル置換カーボンナノチューブアダクトのグループは、より高次の同類のポリアルキル置換フラーレンアダクトおよびポリア 50

ルキル置換カーボンナノチューブアダクトを包含する。アルキル置換基は直鎖、分岐鎖、およびそれらの組み合わせであることができる。

【0028】

ポリアリール置換フラレンアダクトおよびポリアリール置換カーボンナノチューブアダクトであって、Fがそれぞれフラレンおよびカーボンナノチューブコアであって、Xがアリール基、ベンゼン、ナフタレン、または任意の多核芳香族化合物であり、Rが水素(H)または(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であり、nは1以上であり、Zが水素(H)である。芳香族コア上のアルキル基は直鎖、分岐鎖、およびそれらの組み合わせであることができる。

ポリエーテルアルキルおよびアリールのフラレンアダクトおよびカーボンナノチューブアダクトであって、Xが酸素(O)であり、Rが(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であり、nは1以上、またはアリールであり、ZがHであるもの。 10

ポリチオアルキルおよびアリールのフラレンアダクトおよびカーボンナノチューブアダクトであって、Xが硫黄(S)であり、Rが(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であり、nは1以上、またはアリールであり、ZがHであるもの。

ポリアミンアルキルおよびアリールのフラレンアダクトおよびカーボンナノチューブアダクトであって、Xが窒素(N)であり、Rがアルキルまたはアリールであり、ZがHであるもの。

ポリケトンアルキルおよびアリールのフラレンアダクトおよびカーボンナノチューブアダクトであって、XがC=Oであり、Rがアルキルまたはアリールであり、ZがHであるもの。 20

ポリエステルアルキルおよびアリールのフラレンアダクトおよびカーボンナノチューブアダクトであって、XがCO<sub>2</sub>であり、Rがアルキルまたはアリールであり、ZがHであるもの。

ポリカルボン酸のフラレンアダクトおよびカーボンナノチューブアダクトであって、XがCO<sub>2</sub>であり、RがHであるもの。

ポリアミドアルキルおよびアリールのフラレンアダクトおよびカーボンナノチューブアダクトであって、XがCO-Nであり、RがH、アルキルまたはアリールであるもの。

【0029】

上記の化合物のすべては、それらの鎖に沿った任意の箇所において官能基を有することもできる。これらの基としては以下の基が含まれるが、これらに限定されるものではない。 30

ヒドロキシ(-OH)およびエーテル(-O-R)、Rはアルキルまたはアリールであることができる。

チオール(-SH)およびチオエーテル(-S-R)、Rはアルキルまたはアリールであることができる。

カルボン酸(-CO<sub>2</sub>H)

エステル(-CO<sub>2</sub>R)、Rはアルキルまたはアリールであることができる。

アミン(-NH<sub>2</sub>, -NHR, または-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)、Rはアルキルまたはアリールであることができる。

アミド(-CO-NH<sub>2</sub>, -CO-NHR, または-CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)、Rはアルキルまたはアリールであることができる。 40

ニトロ(NO<sub>2</sub>)

シアノ(-CN)

ハロゲン(-Cl, -Br, および-F)

スルホン(-SO<sub>2</sub>R)およびスルホキシド(-S=O(R))、Rはアルキルまたはアリールであることができる。

リン酸(-P=O(OH)<sub>2</sub>)、リン酸エステル(-P=O(OR)<sub>2</sub>)、Rはアルキルまたはアリール、またはHであることができる。

【0030】

熱伝導率の向上の例は以下に示される。

長さ15cmのガラス管に12cmの高さまで液体を満たし、90 に加熱された油中に 50

2 cmの深さで浸した。ガラス管はセラミックブランケットで断熱された。熱電対を液体の表面の直下に設置した。液体の温度が10 上がるまでに要した時間を、液体に添加されたカーボンナノ形態物の使用により熱移動または熱伝導率が上昇したか否かの尺度とした。

#### 【0031】

##### 実施例 1

液体としてエチレングリコールを使用し、何も添加しないと、液体温度が10 上がるのに8分30秒を要した。ついで、1容積%の単層ナノチューブを、エチレングリコール中に超音波分散させ、表面の温度が10 上がるまでの時間を測定した。時間は7分13秒であり、ナノチューブがない場合よりも約15%短かった。すなわち、ナノ流体のより高い熱移動またはより大きな熱伝導率が示された。 10

#### 【0032】

##### 実施例 2

5容積%の単層ナノチューブを用いて実施例1を繰り返した。10 上がるまでの時間は6分23秒であり、熱移動能力が約25%上昇した。

#### 【0033】

##### 実施例 3

10ナノメートルのダイヤモンド粒子と、トライトンX-100懸濁剤を使用し、実施例1を繰り返した。10 上がるまでの時間は5分57秒であり、熱移動能力が約30%上昇した。 20

#### 【0034】

##### 実施例 4

ナノチューブのティップに鉄触媒ボールが残っている多層ナノチューブを1容量%使用して実施例1を繰り返した。液体懸濁液の頂部の温度が10 上がるまでの時間は5分37秒であり、熱移動能力が約34%上昇した。

#### 【0035】

##### 実施例 5

2層ナノチューブを室温で24時間、次亜塩素酸ナトリウム中で撹拌した。混合物が酸性になるまで濃塩酸を加えた。混合物を濾過し、蒸留水で洗浄し、オーブンで乾燥した。OHを有する乾燥したナノチューブを、塩基性溶液の存在下で2-クロロエタノール( $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ )と撹拌し、ナノチューブ- $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ を生成した。この化合物をエチレングリコールに1容量%加え、実施例1のようにして測定された10 上昇するまでの時間は5分20秒であり、熱移動能力が約37%上昇した。 30

#### 【0036】

##### 実施例 6

$\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$  および他の分子量のものを含む混合フラーレンを、1:6の比率で粉末ナトリウムを含むテトラヒドロフラン( $\text{THF}$ )中で撹拌した。この混合物に撹拌しながらプロピレンエポキシドを加え、ついで蒸留水を加えて反応をクエンチした。生成物はフラーレン- $\text{O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-OH}$ であり、これはフラーレンを水溶性にする。フラーレンエポキシドは、フラーレンエポキシドを含まない水に対して、熱移動が12%向上される。 40

#### 【0037】

##### 実施例 7

混合フラーレンをアーキング(*arcing*)のためにコバルトをドーブしたロッドを使用して合成した。これはエンドヘドラルフラーレンを生成することが知られている。1容量%のコバルトエンドヘドラルフラーレンを、ドデシル硫酸ナトリウムを含むエチレングリコール中で超音波処理した。熱移動が28%上昇した。

#### 【0038】

本発明のベストモードまたは好ましい実施態様

本発明のベストモードまたは好ましい実施態様は、伝熱流体から沈降することなく妥当な 50

濃度で懸濁液を維持することができ、最も高い可能な熱伝導率を有するカーボンナノ粒子を使用するものである。これは、たとえば、水、エチレングリコールなどの伝熱流体と相互作用する、共有結合された官能基を有する単層ナノチューブにより好適に達成される。具体的には、たとえばポリエーテルなどの官能基は、水中における優れた懸濁の維持を提供する。ポリエーテルは、最初にナノチューブを次亜塩素酸ナトリウムの 5 . 5 % 水性溶液中で酸化し、ついで塩酸と反応させ、1 から 2 の pH を提供し、ポリヒドロキノンを形成することにより、任意のタイプのナノチューブに共有結合される。この生成物は洗浄され、水酸化ナトリウムと反応され、7 よりも大きな pH とされる。ポリヒドロキノンの単離された塩は等当量の有機酸化剤、たとえばエチレンオキサイドと反応され、水中におけるナノチューブの溶解性および懸濁性を提供する末端アルコール基を有するポリエーテルを生成する。 10

#### 【 0 0 3 9 】

s p<sup>3</sup> 結合のダイヤモンドは例外的に高い熱伝導率を有し、懸濁液に維持されるとすれば伝熱流体の熱伝導率を向上させることができる。ダイヤモンドナノ粒子は好ましくは、ダイヤモンドナノ粒子を取り囲むか又はカプセル化してダイヤモンドを懸濁状態に維持する多環エーテルまたはシクロデキストリンを含む、エチレングリコールまたは、水とエチレングリコールとの混合物と混合される。典型的には、ダイヤモンドナノ粒子 1 グラムモルに対して、1 グラムモルのシクロデキストリンまたは多環エーテルが使用される。

#### 【 0 0 4 0 】

#### 参考文献

- 1 . Choi , U . S . , " Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles , " Developments and Applications of Non - Newtonian Flows , eds . D . A . Siginer and H . P . Wang , The American Society of Mechanical Engineers , New York , FED - Vol . 66 , pp . 99 - 105 ( 11 月、 1995 ) .
- 2 . Lee , S . P . , and Choi , U . S . , " Application of Metallic Nanoparticle Suspensions in Advanced Cooling Systems , " Recent Advances in Solids / Structures and Application of Metallic Materials , eds . Y . Kwon , D . Davis , and H . Chung , The American Society of Mechanical Engineers , New York , PVP - Vol . 342 / MD - Vol . 72 , pp . 227 - 234 ( 11 月、 1996 ) . 30
- 3 . Eastman , J . A . , Choi , U . S . , Li , S . , Thompson , L . J . , and Lee , S . , " Enhanced Thermal Conductivity through the Development of Nanofluids , " Invited paper presented at Materials Research Society 1996 Fall Meeting , Boston , 12 月、 2 - 6 , 1996 . Also published in Proceedings of Symposium on Nanophase and Nanocomposite Materials II , Materials Research Society , Boston , Vol . 457 , pp . 3 - 11 ( 1997 ) . 40
- 4 . Lee , S . , Choi , U . S . , Li , S . , and Eastman , J . A . , " Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles , " ASME Tran . J . Heat Transfer , Vol 50

- . 121, pp. 280 - 289 (1999).
5. Wang, X., Xu, X., and Choi, U. S., "Thermal Conductivity of Nanoparticle-Fluid Mixture," J. of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 13, No. 4, pp. 474 - 480, 10月 - 12月、(1999).
6. Eastman, J. A., Choi, S. U. S., Li, S., Yu, W., and Thompson, L. J., "Anomalous Increase in Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles," To appear in Applied Physics Letters, 2001.
7. Masuda H., Ebata A., Teramae K., and Hishinuma N., "Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-Fine Particles (Dispersion of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  Ultra-fine particles)," Netsu Bussei (Japan), Vol. 4, No. 4, pp. 227 - 233 (1993).

10

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
16 January 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/004944 A2

- (51) International Patent Classification: F25B (74) Agent: TEPLITZ, Jerome, M.; 6740 East Bacobi Circle, Tucson, AZ 85750 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/03856 (81) Designated States (national): CA, JP.
- (22) International Filing Date: 29 January 2002 (29.01.2002) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/265,547 30 January 2001 (30.01.2001) US  
Not furnished 29 January 2002 (29.01.2002) US
- (71) Applicant: MATERIALS AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH (MER) CORPORATION [US/US]; 7960 South Kolb Road, Tucson, AZ 86706 (US).
- (72) Inventors: WITHERS, James, C.; 6594 East Celsius Place, Tucson, AZ 85750 (US); LOUTFY, Raouf, O.; 6507 N. Ventana Canyon Drive, Tucson, AZ 85750 (US).

Published:  
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/004944 A2

(54) Title: NANO CARBON MATERIALS FOR ENHANCING THERMAL TRANSFER IN FLUIDS

(57) Abstract: A novel fluid heat transfer agent suitable for use in a closed heat transfer system, for example, wherein heat energy is transferred between an evaporator and a condenser in heat exchange relationship with the heat transfer agent that is caused to flow from one to the other. The novel heat transfer agent is a complex comprising a body of heat transfer fluid, for example, ethylene glycol or water, having suspended therein carbon nanoparticles in a quantity sufficient to enhance the thermal conductivity of the body of heat transfer fluid, per se. The carbon nanoparticles are selected from carbon in the form of sp<sup>2</sup> type and sp<sup>3</sup> type bonding and preferably comprise nanotubes or fullerenes and may have a coupling agent bonded thereto or enclosed therein when the nanotube or fullerene forms a hollow capsule. The coupling agent may be a polar organic group covalently bonded to the carbon nanoparticles and miscible in the fluid medium.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

**Nano Carbon Materials for Enhancing Thermal Transfer in Fluids**

This application claims the benefit of U.S. Provisional Application No. 60/265,547, filed January 30, 2001.

**Background of the Invention**

Improvements in the heat transfer ability of working fluids in thermally-based energy systems can lead to increased conversion efficiencies, lower pollution, decreased costs including operation and maintenance cost, improved reliability, and could facilitate the miniaturization of energy systems. Traditional heat transfer fluids, such as water, oils, ethylene glycol and its mixtures are inherently poor heat transfer fluids, but they have been the classics as nothing better existed. There is a strong need to develop advanced heat transfer fluids, with significantly higher thermal conductivities that achieves improved heat transfer characteristics than are presently available. Despite considerable previous research and development focusing on industrial heat transfer requirements, major improvements in heat transfer capabilities have been held back because of a fundamental limit in the thermal conductivity of conventional fluids. Low thermal conductivity is a primary limitation in the development of energy-efficient heat transfer fluids that are required in a plethora of heat transfer applications.

It has been demonstrated that the addition of metal and oxide nanoparticles that are small enough to remain in suspension in a fluid can substantially enhance the thermal conductivities of the fluid and thus substantially enhance heat transfer [refs 1-7]. The smaller the particle size the greater the effect of increasing the nanofluid thermal conductivity as well as the higher the thermal conductivity of the nanoparticle. For example, the thermal conductivity of a nanoparticle copper in a fluid provides a higher thermal conductivity than aluminum oxide because copper metal has a higher thermal conductivity than aluminum oxide.

To improve the suspension of copper in ethylene glycol, Eastman et al [ref 6] found that the addition of thioglycolic acid substantially enhanced thermal conductivity of the nanofluid.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

## BRIEF STATEMENT OF INVENTION

An ideal nanoparticle which has high thermal conductivity is carbon in the structure or type of nanotube or diamond. Nanotubes can be produced in the architecture of single wall, double wall and multiwall. These forms of carbon can be chemically modified by addition of select chemicals that absorb or chemically attach to the carbon surface as well as functionally bond to the surface to provide a stable nanosuspension.

Briefly stated, the present invention is concerned with the provision of a novel heat transfer agent in the form of a fluid complex comprising a body of heat transfer fluid having suspended therein carbon nanoparticles in a quantity sufficient to enhance the thermal conductivity of the heat transfer complex, as compared to that of the body of heat transfer fluid per se.

The novel heat transfer agent, comprising the complex of a nanoparticle suspension in the heat transfer fluid provides improved heat transfer in a method wherein the fluid heat transfer agent is caused to flow in a closed path between first and second bodies, such as an evaporator and condenser of a heat exchange system, with which the fluid passes in heat exchange relationship as it flows through the closed system, thereby transferring heat energy from the warmer to the cooler of said bodies when at different temperatures.

Advantageously, the carbon nanoparticles are selected from carbon in the forms of  $sp^2$  and  $sp^3$  bonding types, which includes graphite and fullerenes, as well as diamonds.

The preferred form of carbon includes nanotubes, both single-walled and multi-walled.

Advantageously, the invention further involves the use of one or more coupling agents to further enhance the effectiveness of the carbon nanoparticles in the fluid heat exchange complex. Such coupling agents may be chemically bonded to the nanoparticle and may be organic radicals or compounds, organo-metallic radicals or compounds, or individual elements, such as those set forth below in this specification.



WO 03/004944

PCT/US02/03856

When the nanoparticles are of elongated form, such as a nanotube or elongated fullerene, as distinguished from a buckyball form, the length to diameter ratio ( $l/d$ ) should be greater than one (1) and preferably greater than two (2).

In one specific embodiment, the suspended nanoparticles consist essentially of fullerenes in the form of a fullerene epoxide and the body of heat transfer fluid comprises water in which the epoxide is soluble.

In another specific example, the suspended nanoparticles consist essentially of nanotubes having an organic coupling agent attached thereto and the body of heat transfer fluid comprises ethylene glycol.

In certain embodiments of the invention, the coupling agent may be incorporated within the molecular structure of the nanotube, which may be a fullerene or nanotube that comprises an endohedral compound encapsulating the coupling agents. Furthermore, the endohedral molecular structures comprising the nanotube may also be modified on its exterior by the provision of one or more coupling agents which, for example, may be radicals or compounds molecularly bonded thereto.

Advantageously, the nanotubes suspended in the fluid complex should have a maximum cross sectional size of about 100 nanometers and preferably of about 25 nanometers.

#### DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

Carbon nanofluids will result in significant energy and cost savings for heat transfer thermal management, and will support the current trend toward miniaturization by enabling the design of smaller and lighter heat exchanger systems. Thermal resistances are reduced and power densities can be increased while dramatically reducing heat exchange pumping power with the use of nanofluids.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

The connective heat transfer coefficient can be greatly increased in a solid-fluid two-phase system by adding carbon-based nanoparticles. Some of the reasons heat performance of carbon based nanoparticles in a fluid improve thermal conductivity or heat transfer of the fluid are:

1. The suspended carbon nanoparticles increase the surface area and the heat capacity of the fluid.
2. The suspended carbon nanoparticles increase the effective (or apparent) thermal conductivity of the fluid.
3. The interaction and collision among carbon particles, fluid and the flow passage surface are intensified.
4. The mixing fluctuation and turbulence of the fluid are intensified.
5. The dispersion of carbon nanoparticles flattens the transverse temperature gradient of the fluid.

Some additional factors which can affect heat transfer in carbon nanofluids include:

1. Heat transfer takes place at the surface of the nanoparticles, thus the smaller the carbon nanoparticle and higher the surface area, the greater the potential to enhance heat transfer at a higher rate.
2. When carbon nanoparticles are small enough to behave like molecules in the liquid, the greater the heat transfer potential as well as eliminating agglomeration and clogging in small passages.
3. Motion of nanoparticles cause microconnections that enhances heat transfer, thus smaller higher surface area carbon nanoparticles can increase motion and increase heat transfer.
4. Motions of carbon nanoparticles are strongly influenced by the chemical properties of the particle surface and the hosting fluid, and the configuration of the particle.
5. The concurrent motion of sedimentation, shearing flow and fundamental wave motion probably coexist in nanofluids and thus independently and collectively affect heat transfer.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

6. Nanoparticle suspensions increase viscosity of the fluid, but chemically modified carbon nanoparticles have a diminished affect on viscosity.
7. The "square/cube" law that shows that as the surface area of the particle decreases as the square of the length dimension while the volume decreases as the cube of the length dimension, thus the surface area-to-volume ratio increases orders of magnitude the smaller and longer the particle. A corollary is heat transfer could be enhanced if the carbon nanoparticles have a large l/d and/or form chain geometries leading to higher heat transfer along the nanotube length.
8. High mass and/or hard particles can abrade surfaces they contact thus eroding the heat transfer surface. A corollary is soft and/or lubricating (low coefficient of friction) particles reduce the friction coefficient and reduce or eliminate wear.

The instant invention is the utilization of all forms of carbon nanoparticles in all-molecular forms in sizes less than 100 nanometers and preferably less than 50 nanometers and ideally less than 25 nanometers. The carbon forms claimed in the instant invention are as follows:

**Nanotubes:** Single wall (SWNT), double walled (DWNT) and multi-walled (MWNT) including functionalization of the nanotubes with organic and organo-metallic groups.

**Fullerenes/buckyballs:** In various molecular weights, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>96</sub>, C<sub>500</sub>, etc including functionalization of the fullerenes with organic and organo-metallic groups.

**Doped** nanotubes and fullerenes: (metal and metal compounds internal to the molecular structure, etc) as well as functionalization of the doped or endohedral carbon nanoparticle.

**Diamond:** including the use of additives that absorb or chemically attach to the surface.

**Graphitic** forms of carbon in a particle or fibrous architecture with an l/d and including the use of additives that absorb or chemically attach to the surface.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

The present invention is the use of carbon nanoforms in any liquid medium to enhance the thermal conductivity of that liquid at any temperature from cryogenic to any temperature wherein a fluid exists. Example fluids are water, ethylene glycol, oils, silicon oils and other fluids that are typically used in heat transfer applications. The instant invention is the use of nanocarbon forms in any liquid to enhance the thermal conductivity. The instant invention includes the use of chemical coupling agents and carbon nanoforms that have addition nuclei chemically bonded to the nanoform. Nuclei that are chemically attached to the carbon nanoform include organic radicals or compounds, organo-metallic radicals or compounds, and individual elements. Individual elements or compounds can be incorporated within the molecular structure such as fullerenes and nanotubes that are often referred to as endohedral compounds. The endohedral molecular compounds may also be modified on the exterior by coupling agents and molecular bonded radicals or compounds.

The instant invention includes fullerenes/buckyballs and nanotubes that have encapsulated within their structure elements such as Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Mo, Ta, Au, Th, La, Ce, Pr, Nb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Pd, Sn, W, as well as alloys of these elements such as for example Co-X where X=S, Bi, Pb, Pt, Y, Cu, B, Mg and compounds such as the carbide i.e. TiC, MoC, etc. Elements, alloys and compounds contained within the core structure of fullerenes/buckyballs and nanotubes of all types can enhance the thermal conductivity of the materials which translates to a higher thermal conductivity nanofluid when these materials are suspended in a heat transfer fluid.

Attaching elements, radicals and compounds to the surface of fullerenes/buckyballs and nanotubes of all types can also enhance their thermal performance as well as aid in suspending them in a fluid. The instant invention includes fullerenes/buckyballs, nanotubes of all types without an element, alloy or compound within its core as well as the material containing an element, alloy or compound within its core as well as diamond particles which contain one or more chemically bonded elements, radicals or compounds. A term often used to describe the attachment of an element, radical or compound is functionalization. Functionalized derivatives can be represented by the general formula: (F (-X-R-Z))<sub>n</sub> wherein F is a fullerene or nanotube.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

Each X is independently  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CHY}-$  (where Y= alkyl, aryl or alkylaryl),  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{N}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{CO}_2-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONY}-$  (where Y =alkyl, or aryl),  $-\text{OP}(\text{O})-\text{O}_2$

Each R is independently an alkyl, aryl, alkyl aryl, alkyl ether, aryl ether, alkylaryl ether, or  $-\text{C}(\text{O})-$ .

And each Z is independently  $-\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{NHY}$  (where Y=alkyl, aryl or alkyl aryl),  $-\text{NY}_2-$  (where Y= alkyl, aryl, alkylaryl),  $-\text{NC}$ ,  $\text{CO}_2\text{Y}$  (where Y= H, alkyl, aryl,) arylalkyl, or a metal cation), alkyl, aryl, alkyl aryl, alkyl ether, aryl ether, alkylaryl ether,

Example synthesis methods are as follows, however, any synthesis method is considered acceptable to produce the functionalized compound that is the instant invention of utilizing the functionalized material in a fluid to enhance heat transfer.

Compounds with  $\text{X} = -\text{CH}_2-$  or  $-\text{CHR}-$  in the general formula can be synthesized by reacting the fullerene or the nanotubes in the presence of an olefin, alcohol, or halide terminated compounds in the presence of super acids or a Lewis acid.

Compounds with  $\text{X} = -\text{C}(\text{O})-$  in the general formula can be synthesized by reacting the fullerene or the nanotubes in the presence of carboxylic acid, or anhydride in the presence of super acids or a Lewis acid.

Compounds with  $\text{X} = -\text{C}(\text{O})-\text{Y}$  (where  $\text{Y}=\text{O}$ ) in the general formula can be synthesized by oxidation in the presence of sulfuric/nitric acids mixture.

Compounds with  $\text{X} = \text{H}$ , alkyl or alkene in the general formula can be synthesized by sonication in an organic solvent.

Compounds with  $\text{X} = \text{O}$  in the general formula can be synthesized by oxidation with hypochlorite followed by acid treatment.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

Compounds with X= S in the general formula can be synthesized by oxidation in the presence of a hypothio-chlorite.

Compounds with X= N in the general formula can be synthesized by reacting the compound (where X= O and R= H) in the presence of thionyl chloride and an amine followed by hydrogenation of the imine.

All compounds represented by the general formula can be synthesized from the above-described compounds, by common organic reactions such as alkylation, substitution, esterification and amidation.

Anyone skilled in the art can synthesize these examples or other compounds or functionalized derivatives attached to fullerenes in any molecular weight, nanotubes of any type or carbon/diamond particles, but when used in a fluid to enhance thermal transfer is covered by the instant invention.

Another nanoparticle form that is covered by the instant invention includes a metal alloy or compound attached to either or both ends of a nanotube.

Nanotubes are often synthesized using a catalyst of a single metal or metal compound as well as metal alloys. One example is iron ferrocene. When the nanotube is grown a metal or metal compound such as carbide is attached to the tip or end of the nanotube. The nanotube can be utilized as synthesized with the catalyst attached to the tip or removed by dissolution. In the instant invention, the catalyst or purposely-added metal, alloy or compound remains on the nanotube tip and is used in a fluid to enhance the heat transfer characteristics. The instant invention includes the suspension of a nanotube of any type which contains a metal, alloy or compound on one or both ends suspended in a fluid to produce a nanofluid to enhance thermal conductivity.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

Certain fullerene and carbon nanotube adducts described above and which we embraced by claims can be specifically named or classified as:

- Polyalkyl substituted fullerene adducts and polyalkyl substituted carbon nanotube adducts where F is the fullerene and carbon nanotube core respectively and X is methylene ( $\text{CH}_2$ ) and R is a hydrogen (H) or  $(\text{CH}_2)_n$  with n is equal to 1 or greater than 1, and Z is a hydrogen (H).

For example:

- Polymethyl substituted fullerene adducts and polymethyl substituted carbon nanotube adducts where X is  $\text{CH}_2$  and R is H.
- Polyethyl substituted fullerene adducts and polyethyl substituted carbon nanotube adducts where X and R are  $\text{CH}_2$  and Z is H.

This group of polyalkyl substituted fullerene and carbon nanotube adducts include higher homologous polyalkyl substituted fullerene and carbon nanotube adducts. The alkyl substituents can be linear, with chain branching or combined.

- The polyaryl substituted fullerene adducts and polyaryl substituted carbon nanotube adducts where F is the fullerene and carbon nanotube core respectively and X is an aryl group, benzene, naphthalene or any polynuclear aromatic compounds, R is a hydrogen (H) or  $(\text{CH}_2)_n$  with n is equal to 1 or greater than 1, and Z is a H. The alkyl group on the aromatic core can also be linear, branched or a combination of both.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

- The polyetheralkyl and aryl fullerene and carbon nanotube adducts where X is an oxygen (O), R is a  $(CH_2)_n$  with n is equal to 1 or greater than 1, or aryl and Z is an H.
- The polythioalkyl and aryl fullerene and carbon nanotube adducts where X is an sulfur (S), R is a  $(CH_2)_n$  with n is equal to 1 or greater than 1, or aryl and Z is an H.
- The polyaminealkyl and aryl fullerene and carbon nanotube adducts, where X is a nitrogen (N), R is an alkyl or aryl, and Z is an H.
- The polyketone alkyl and aryl fullerene and carbon nanotube adducts where X is C=O, R is an alkyl or aryl, and Z is an H.
- The polyester alkyl and aryl fullerene and carbon nanotube adducts, where X is CO<sub>2</sub>- and R is an alkyl or aryl and Z is an H.
- The polycarboxylic acid fullerene and carbon nanotube adduct, where X is CO<sub>2</sub>- and R is an H.
- The polyamide alkyl and aryl fullerene and carbon nanotube adducts, where X is CO-N, R is an H, an alkyl, or an aryl.
- All of the compounds named above may also have functional groups anywhere along their chain. These groups include but are not limited to these following functions
  - Hydroxy (-OH) and ether (-O-R), where R can be an alkyl or aryl
  - Thiol (-SH) and thio-ether (-S-R), where R can be an alkyl or aryl
  - Carboxylic acid (-CO<sub>2</sub>H)
  - Ester -CO<sub>2</sub>R, where R can be an alkyl or aryl
  - Amine (-NH<sub>2</sub>, -NHR, or -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>), where R can be an alkyl or aryl
  - Amide (-CO-NH<sub>2</sub>, -CO-NHR, or -CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>), where R can be an alkyl or aryl



WO 03/004944

PCT/US02/03856

- Nitro  $-NO_2$
- Cyano  $(-CN)$
- Halide  $(-Cl, -Br \text{ and } -F)$
- Sulfone  $(-SO_2R)$  and Sulfoxide  $-S=O(R)$ , where R can be an alkyl or aryl

Phosphonic acid  $-P=O-(OH)_2$ , phosphonate ester  $-P=O(OR)_2$ , where R can be an alkyl or aryl or H.

Example of enhancement of thermal conductivity is shown as follows:

A glass tube 15cm in length was filled to the 12cm level with a liquid and immersed two cm deep into oil heated to 90°C. The glass tube was insulated with a ceramic blanket. A thermocouple was placed just under the surface of the liquid. The time it took the temperature of the liquid to rise 10°C was taken as an indication of the thermal transfer or thermal conductivity was increased with the use of carbon nanoforms added to the liquid.

#### Example 1

Ethylene glycol was used as the fluid and with no additives it took 8 minutes and 30 seconds for the fluid to increase 10°C. Next, 1 volume percent single wall nanotubes were ultrasonically dispersed in the ethylene glycol and the time measured for the temperature at the surface to increase by 10°C. The time was 7 minutes 13 seconds, or about 15% less than with no nanotubes, thus indicating a higher heat transfer or thermal conductivity of the nanofluid.

#### Example 2

Example 1 was repeated with five volume percent single wall nanotubes. The time it took for the temperature to increase 10°C was 6 minutes 23 seconds, or about a 25% increase in heat transfer ability.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

**Example 3**

Example one was repeated with 10 nanometers diamond particles and a suspending agent of Triton X-100 utilized. The time for the temperature to increase 10°C was 5 minutes 57 seconds, or about a 30% increase in heat transfer ability.

**Example 4**

Example one was repeated using one volume percent multiwalled nanotubes with an iron catalyst ball remaining on the tip of the nanotube. The time for the temperature to increase 10°C at the top of the liquid suspension was 5 minutes 37 seconds or about a 34% increase in heat transfer ability.

**Example 5**

A double walled nanotube was stirred in sodium hypochlorite at room temperature for 24 hours. Concentrated HCl was added until the mixture became acid. The mixture is filtered and washed with distilled water and oven dried. The dried nanotube with the attached OH in the presence of a basic solution was stirred with 2-chloro-ethanol ( $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) which produces nanotube-O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . This compound was added in one volume percent to ethylene glycol and the time for a 10°C temperature rise in an experimental set up as described in Example 1 was 5 minutes and 20 seconds or about 37% increase in heat transfer ability.

**Example 6**

Mixed fullerenes containing  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  and other molecular weights were stirred in tetrahydrofuran (THF) containing powdered sodium in a ratio of 1:6. To this mixture was added propylene epoxide with stirring followed by distilled water to quench the reaction. The product is fullerene-O- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  that makes the fullerene soluble in water. The fullerene epoxide provided a 12% increase in heat transfer over water without the fullerene epoxide.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

**Example 7**

Mixed fullerenes were synthesized using a cobalt-doped rod for the arcing that is known in the art to produce an endohedral fullerene. One volume percent cobalt endohedral fullerene was sonicated in ethylene glycol containing sodium dodecyl sulfate and found to increase the thermal transfer by 28%.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

**Best Mode or Preferred Embodiment of the Invention**

The best mode or preferred embodiment of the invention is to utilize a carbon nanoparticle that has the highest possible thermal conductivity that can be maintained in suspension in reasonable concentration without settling out of the heat transfer fluid. This is preferably attained with single-wall nanotubes containing a covalently bonded functional group that has an interaction with the heat transfer fluid such as water, ethylene glycol, etc. Specifically, a functional group such as a polyether provides excellent suspension retention in water. The polyether is covalently bonded to a nanotube of any type by first oxidizing the nanotubes in a 5.5% aqueous solution of sodium hydrochloride, which is then reacted with hydrochloric acid to provide a pH of 1 to 2, thus forming the polyhydroquinone. This product is washed and reacted with sodium hydroxide to provide a pH greater than 7. The isolated salt of polyhydroquinone is reacted with an equivalent of an organic oxide, such as ethylene oxide to produce a polyether with a terminal alcohol group that provides solubility and suspension of the nanotubes in water.

Diamond in the  $sp^3$  bonding form has exceptional high thermal conductivity that can enhance the thermal conductivity of a heat transfer fluid if maintained in suspension. Diamond nanoparticles are preferably mixed with either ethylene glycol or a mixture of water and ethylene glycol containing a polycyclic ether or cyclo dextrin, which surrounds or encapsulates the diamond nanoparticle to maintain the diamond in suspension. Typically one-gram mole of cyclo dextrin or the polycyclic ether is used per gram mole of diamond nanoparticle.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

### References

1. Choi, U.S., "Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles," Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, eds. D.A. Siginer and H.P. Wang, The American Society of Mechanical Engineers, New York, FED-Vol. 66, pp. 99-105 (Nov. 1995).
2. Lee, S.P., and Choi, U.S., "Application of Metallic Nanoparticle Suspensions in Advanced Cooling Systems," Recent Advances in Solids/Structures and Application of Metallic Materials, eds. Y. Kwon, D. Davis, and H. Chung, The American Society of Mechanical Engineers, New York, PVP-Vol. 342/MD-Vol. 72, pp. 227-234 (Nov. 1996).
3. Eastman, J.A., Choi, U.S., Li, S., Thompson, L.J., and Lee, S., "Enhanced Thermal Conductivity through the Development of Nanofluids," Invited paper presented at Materials Research Society 1996 Fall Meeting, Boston, Dec. 2-6, 1996. Also published in Proceedings of Symposium on Nanophase and Nanocomposite Materials II, Materials Research Society, Boston, Vol. 457, pp. 3-11 (1997).
4. Lee, S., Choi, U.S., Li, S., and Eastman, J.A., "Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles," ASME Tran. J. Heat Transfer, Vol. 121, pp. 280-289 (1999).
5. Wang, X., Xu, X., and Choi, U.S., "Thermal Conductivity of Nanoparticle-Fluid Mixture," J. of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 13, No. 4, pp. 474-480, October-December (1999).
6. Eastman, J.A., Choi, S. U.S., Li, S., Yu, W., and Thompson, L.J., "Anomalous Increased Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles," To appear in Applied Physics Letters, 2001.
7. Masuda H., Ebata A., Teramae K., and Hishinuma N., "Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-Fine Particles (Dispersion of  $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  Ultra-fine particles)," Netsu Bussei (Japan), Vol. 4, No. 4, pp. 227-233 (1993).

WO 03/004944

PCT/US02/03856

What is claimed is:

1. A fluid complex suitable for use as a heat transfer agent comprising a body of heat transfer fluid having suspended therein carbon nanoparticles comprised of carbon selected from carbon in the forms of  $sp^2$  type bonding and  $sp^3$  type bonding in a quantity sufficient to enhance the thermal conductivity of said fluid, as compared to the thermal conductivity of said heat transfer fluid per se.
2. In a method of transferring heat energy between thermally separated first and second bodies comprising flowing a fluid heat transfer agent in a closed path between said first and second bodies wherein successive portions of the heat transfer agent pass in heat exchange relationship with each of said first and second bodies whereby heat energy is transferred from the hotter of said bodies to the colder body when they are at different temperatures, the improvement wherein said heat transfer agent consists essentially of a fluid complex comprising a body of heat transfer fluid having suspended therein carbon nanoparticles comprised of carbon selected from carbon in the forms of  $sp^2$  bonding and  $sp^3$  type bonding in a quantity sufficient to enhance thermal conductivity of said fluid as compared to the thermal conductivity of said heat transfer fluid per se.
3. The fluid complex of claim 1, wherein the carbon nanoparticles consist essentially of nanotubes.
4. The fluid complex of claim 1, wherein the carbon nanoparticles consist essentially of diamonds.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

5. The fluid complex of claim 4, wherein the complex further includes a suspending agent in the form of Triton X-100.
6. The fluid complex of claim 3 wherein the carbon nanoparticles consist essentially of multiwalled nanotubes having the original growth iron catalyst ball attached to, at least, one end thereof.
7. The fluid complex of claim 1, wherein the nanoparticles consist essentially of fullerenes.
8. The fluid complex of claim 7, wherein the fullerenes are comprised essentially of fullerenes in the form of fullerene epoxide.
9. The fluid complex of claim 8, wherein the carbon nanoparticles consist essentially of fullerene -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)OH.
10. The fluid complex of claim 8, wherein the body of heat transfers fluid comprises water in which the fullerene epoxide is soluble.
11. The fluid complex of claim 9, wherein the body of heat transfer fluid comprises water in which the fullerene -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)OH is soluble.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

12. The fluid complex of claim 3, wherein the carbon nanoparticles consist essentially of single walled nanotubes.
13. The fluid complexes of claim 3, wherein the carbon nanoparticles consist essentially of double walled nanotubes.
14. The fluid complex of claim 13, wherein the double walled nanotubes consist essentially of nanotube -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.
15. The fluid complex of claim 3, wherein the body of heat transfers fluid comprises ethylene glycol.
16. The fluid complex of claim 14, wherein the body of heat transfers fluid comprises ethylene glycol.
17. The fluid complex of claim 1, wherein the carbon nanoparticles comprise capsule structures having encapsulated therein-another element.
18. The fluid complex of claim 17, wherein the encapsulated element is selected from among: Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Mo, Ta, Au, Th, La, Ce, Pr, Nb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Pd, Sn, W and alloys of any of these elements.



WO 03/004944

PCT/US02/03856

19. The fluid complex of claim 17, wherein the encapsulated element is present as a compound of such element.
20. The fluid complex of claim 18, wherein the encapsulated element is present as a compound of such element.
21. The fluid complex of claim 17, wherein the capsule structures comprises a fullerene.
22. The fluid complex of claim 18, wherein the capsule structures comprises a fullerene.
23. The fluid complex of claim 19, wherein the capsule structures comprises a fullerene.
24. The fluid complex of claims 21, wherein the capsule structure comprises a fullerene in the form of a buckeyball.
25. The fluid complex of claims 22, wherein the capsule structure comprises a fullerene in the form of a buckeyball.
26. The fluid complex of claims 23, wherein the capsule structure comprises a fullerene in the form of a buckeyball.
27. The fluid complex of claims 17, wherein the capsule structure comprises a nanotube.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

28. The fluid complex of claims 18, wherein the capsule structure comprises a nanotube.
29. The fluid complex of claims 19, wherein the capsule structure comprises a nanotube.
30. The fluid complex of claim 7, wherein the fullerene comprises cobalt endohedral fullerene.
31. The fluid complex of claim 30, wherein the body of heat transfers fluid comprises ethylene glycol.
32. The fluid complex of claim 31, wherein the body of heat transfers fluid also contains sodium do-decal sulfate.
33. The fluid complex of claim 1, wherein nanoparticles have a length to diameter (l/d) of greater than one (1).
34. The fluid complex of claim 33, wherein the l/d ratio is at least two (2).
35. The fluid complex of claim 1, wherein the nanoparticles have a cross sectional size of less than 100 nanometers.
36. The fluid complex of claim 35, wherein the nanoparticles have a cross sectional size of less than 25 nanometers.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

37. The complex of claim 1, wherein the thermal conductivity of said heat transfer fluid is further enhanced by the presence of a coupling agent in said complex.
38. The complex of claim 37, wherein the coupling agent consists essentially of an organic radical bonded to said nanoparticles.
39. The complex of claim 37, wherein the coupling agent comprises a metallic element.
40. The complex of claim 39, wherein the metallic element is present as a constituent of a metallic alloy.
41. The complex of claim 39, wherein the metallic element is encapsulated within the carbon nanoparticles.
42. The complex of claim 37, wherein the carbon nanoparticle is a fullerene or nanotube, wherein the coupling agent is attached thereto and is a functionalized derivative represented by the formula  $F(-X-R-Z)_n$ , wherein F is the fullerene or nanotube, wherein each X is independently  $-CH_2-$ ,  $-CHY-$  (where Y=alkyl, aryl or alkylaryl),  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N-$ ,  $-C(O)-$ ,  $CO_2-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONY-$  (where Y = alkyl, or aryl),  $-OP(O)-O_2$ , wherein each R is independently an alkyl, aryl, alkyl aryl, alkyl ether, aryl ether, alkylaryl ether, or  $-C(O)-$  and wherein, each Z is independently  $-H$ ,  $OH$ ,  $SH$ ,  $-NH_2$ ,  $NHY$  (where Y=alkyl,

WO 03/004944

PCT/US02/03856

aryl or alkylaryl), -NC, CO<sub>2</sub>Y (where Y=H, alkyl, aryl, arylalkyl, or a metal cation), alkyl, aryl, alkylaryl, alkyl ether, aryl ether, alkylaryl ether.

43. The complex of claim 12, wherein the single-wall nanotubes contain a covalently bonded functional group that has an interaction with the heat transfer fluid comprising the body of heat transfer fluid, whereby the suspension retention of the suspended nanoparticles are enhanced.
44. The complex of claim 43, wherein the functional group consists essentially of polyether chains bonded to the single-wall nanotubes.
45. The complex of claim 44, wherein the polyether includes a terminal alcohol group that enhances the suspension of the nanotubes in water.
46. The complex of claim 44, wherein the body of heat transfer fluid is comprised essentially use this of water.
47. The complex of claim 45, wherein the body of heat transfer fluid is comprised essentially use this of water.
48. The complex of claim 4, wherein the diamond nanoparticles are suspended in a body of heat transfer fluid comprising of ethylene glycol.

WO 03/004944

PCT/US02/03856

49. The complex of claim 4, wherein the diamond nanoparticles are suspended in a body of heat transfer fluid comprising of water.
50. The complex of claim 4, wherein the body of heat transfer fluid is comprised of a mixture of ethylene glycol and water.
51. The complex of claim 48, wherein the diamond nanoparticles are encapsulated in polycyclic ether to enhance the suspension in the heat transfer fluid.
52. The complex of claim 48, wherein the diamond nanoparticles are encapsulated in cyclo dextrin to enhance their suspension in the heat transfer fluid.
53. The complex of claim 51, wherein the polycyclic ether is present in equimolar amount of the diamond nanoparticles.
54. The complex of claim 52, wherein the cyclo dextrin is present in equimolar amount of diamond nanoparticle.
55. The complex of claim 42, wherein the carbon nanoparticle is a fullerene or nanotube, wherein the coupling agent is attached thereto and of polyalkyl substituted fullerene or adducts or polyalkyl substituted carbon nanotube adducts, wherein F is the fullerene or carbon nanotube core, respectively, wherein X is methylene ( $\text{CH}_2$ ); wherein, R is a

WO 03/004944

PCT/US02/03856

hydrogen or  $(\text{CH}_2)_n$ , with  $n$  being one (1) or greater than one (1), and; wherein,  $Z$  is a hydrogen (H).

56. The complex of claim 55, wherein  $X$  is  $\text{CH}_2$  and  $R$  is H, whereby the fullerene and carbon nanotube adducts are polymethyl substituted fullerene and carbon nanotubes, respectively.

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
16 January 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/004944 A3(51) International Patent Classification: C09K 3/18, (74) Agent: TEPLITZ, Jerome, M.; 6740 East Bacobi Circle,  
B82B 3/00 Tucson, AZ 85750 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/03856 (81) Designated States (national): CA, JP.

(22) International Filing Date: 29 January 2002 (29.01.2002) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, MC,  
(25) Filing Language: English NI, PT, SE, TR).(26) Publication Language: English Published:  
— with international search report(30) Priority Data: 60/265,547 30 January 2001 (30.01.2001) US (88) Date of publication of the international search report:  
Not furnished 29 January 2002 (29.01.2002) US 10 July 2003(71) Applicant: MATERIALS AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH (MER) CORPORATION [US/US];  
7969 South Kolb Road, Tucson, AZ 86706 (US). For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance  
Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.(72) Inventors: WITHERS, James, C.; 6594 East Celsius  
Place, Tucson, AZ 85750 (US); LOUTFY, Raouf, O.;  
6507 N. Vonnahme Canyon Drive, Tucson, AZ 85750 (US).

WO 03/004944 A3

(54) Title: NANO CARBON MATERIALS FOR ENHANCING THERMAL TRANSFER IN FLUIDS

(57) Abstract: A novel fluid heat transfer agent suitable for use in a closed heat transfer system, for example, wherein heat energy is transferred between an evaporator and a condenser in heat exchange relationship with the heat transfer agent that is caused to flow from one to the other. The novel heat transfer agent is a complex comprising a body of heat transfer fluid, for example, ethylene glycol or water, having suspended therein carbon nanoparticles in a quantity sufficient to enhance the thermal conductivity of the body of heat transfer fluid, per se. The carbon nanoparticles are selected from carbon in the form of sp<sup>2</sup> type and sp<sup>3</sup> type bonding and preferably comprise nanotubes or fullerenes and may have a coupling agent bonded thereto or enclosed therein when the nanotube or fullerene forms a hollow capsule. The coupling agent may be a polar organic group covalently bonded to the carbon nanoparticles and miscible in the fluid medium.

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/US02/03856						
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : C09 K 3/18; B82 B 3/00 US CL : 165/18; 252/70 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 165/18; 252/70 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) East-heat transfer fluid, buckey balls, diamonds, nano particles								
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X,P ... Y,P</td> <td>US 6,330,259 B1 (DAHM) 11 December 2001 (11.12.2001) Column 14, lines 3-6 and lines 18-35.</td> <td>1,2,4,7,10,11,17-26,31,37,38,41,48 3,15,32-36,41,48,49,50</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X,P ... Y,P	US 6,330,259 B1 (DAHM) 11 December 2001 (11.12.2001) Column 14, lines 3-6 and lines 18-35.	1,2,4,7,10,11,17-26,31,37,38,41,48 3,15,32-36,41,48,49,50
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X,P ... Y,P	US 6,330,259 B1 (DAHM) 11 December 2001 (11.12.2001) Column 14, lines 3-6 and lines 18-35.	1,2,4,7,10,11,17-26,31,37,38,41,48 3,15,32-36,41,48,49,50						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.								
<table border="0"> <tr> <td colspan="2">           * Special categories of cited documents:            "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier application or patent published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td>           "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family						
Date of the actual completion of the international search 11 April 2003 (11.04.2003)		Date of mailing of the international search report 22 APR 2003						
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Henry Bennet Telephone No. (703)308-0861						

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)



---

フロントページの続き

(72)発明者 ローティフィ ラウフ オー

アメリカ合衆国 アリゾナ州 8 5 7 5 0 ツーソン パンタナ カンヨン ドライブ 6 5 0 7  
エヌ

F ターム(参考) 4G146 AA07 AC03A AD20 BA01 BA02 BA04 CB14 CB16 CB37