

## ナノ流体中における溶媒分子集団の動的挙動の解析 Analysis on Dynamic Behavior of Solvent Molecular Ensemble in Nanofluids

橋本 俊輔, 矢野 一久, 廣田 靖樹  
Shunsuke Hashimoto, Kazuhisa Yano, Yasuki Hirota

(株)豊田中央研究所  
Toyota Central R&D Labs., Inc.

粒子径が 100~1000 nm の SiO<sub>2</sub> 粒子をエチレングリコール(EG)水溶液に分散させたナノ流体の熱伝導率向上機構を検討するために、X 線非弾性散乱測定を実施し、熱伝導率の大小を反映すると考えられる高周波音速の温度依存性および粒子径依存性を検討した。得られたナノ流体の高周波音速は、EG 水溶液よりも大きかった。また、熱伝導率の粒子径依存性と同等の挙動が高周波音速においても観察され、高周波音速は 300 nm の場合に最大となった。

**キーワード：** ナノ流体、高分解能 X 線非弾性散乱、熱伝導率、フォノン、高周波音速

### 背景と研究目的：

新興国における経済発展・人口増加に伴うエネルギー消費量の増大に加えて、地球温暖化に対する二酸化炭素排出量削減の観点から、エネルギーの高効率利用は地球環境の保全、ならびに持続可能な社会の実現のために不可欠である。しかしながら、現状におけるエネルギー利用効率は低く、例えば自動車や工場では、70%ものエネルギーが排熱として捨てられている。我々は、熱エネルギーの変換・貯蔵と並んで熱マネジメントの重要な要素の一つである、熱エネルギーの搬送に着目している。通常ガソリン車におけるエンジン排熱利用はもちろんのこと、ハイブリッド車や電気自動車における高性能集積モジュールや磁気モジュールの過剰発熱除去、さらには燃料電池自動車における反応熱除去によるラジエーター小型化など、高効率エネルギー利用には、排熱を熱変換デバイスや蓄熱デバイスに運ぶための高効率な熱輸送媒体の開発が不可欠である。

近年、溶媒の熱伝導率を向上させる手法として、溶媒中に固体ナノ粒子を分散させたナノ流体が検討されている[1, 2]。わずか数 vol%の銅や銀、アルミナの添加により、水やエチレングリコール、ギアオイルなどの熱伝導率が 1.2~1.4 倍に向上したという報告が数多く存在する。しかしながら、それらの熱伝導率上昇値にはばらつきがある。また、ナノ流体中において熱伝導率が向上する要因としては、溶媒がクラスター構造を有するため、ナノ粒子のブラウン運動によるため、など諸説存在するが、実際の解析・報告例は少ない。我々は、粒子径が 100~1000 nm の SiO<sub>2</sub> ナノ粒子をエチレングリコール(EG)水溶液に分散させた熱輸送流体を検討している。これまでに、SiO<sub>2</sub> ナノ流体の熱伝導率は、Effective Medium Theory[3]による推算値と同等以上の値を示し、特に高温では実測値と推算値の差異が大きいこと、また、その粒子径依存性は顕著であり、300 nm 付近で極大値を示すことがわかった。シリカの熱伝導率は、アルミナと比較して小さいにも拘らず、ナノ流体にした際の熱伝導率向上効果が大きいことから、ナノ粒子周辺の溶媒分子のクラスター構造化が熱伝導率向上に寄与していると思われる。例えば、共同実験者の矢野らは、銅ナノ粒子周辺の溶媒分子のクラスター構造に関して報告している[4]。高熱効率な熱輸送流体を開発するためには、ナノ粒子による溶媒の熱伝導/熱伝達向上メカニズムを科学的に解明することが不可欠である。本研究の目的は、高分解能 X 線非弾性散乱(BL35XU)を利用して、ナノ流体中における溶媒分子からのコヒーレント散乱を測定・解析し、溶媒分子の集団的挙動を解明することにある。低波数領域(2~20 nm<sup>-1</sup>)における集団的ダイナミクスは、音響フォノンの励起として観測され、励起エネルギーと波数の分散関係より高周波音速が求まる。高周波音速は、熱伝導と溶媒分子の構造緩和を反映している。すなわち、X 線非弾性散乱測定から、ナノ流体の熱伝導に対するナノ粒子の影響を解明できる。ここでは、干渉性の非(準)弾性散乱を測定・解析し、熱伝導に直接関連する溶媒分子集団運動の情報を得ることにより、最適なナノ流体開発につなげたい。

**実験：**

試料：SiO<sub>2</sub> 粒子をエチレングリコール(EG)水溶液(50 wt%)に分散させたナノ流体(粒子濃度：7 wt%)

①純溶媒(EG 水溶液)、②100, 300, 500, 1000 nm の SiO<sub>2</sub> ナノ流体(合計：5 サンプル)

使用装置：BL35XU X線エネルギー(波長)：21.75 keV(0.057 nm) 入射形状：40 mm×75 mm

入射スリット：0.3 mm×0.3 mm 検出器：CdZnTe 露光時間：2 時間/1 条件

測定条件：

運動量移行ベクトル  $Q$ (範囲 1.5 ~ 6.5 nm<sup>-1</sup>, 分解能 ~0.92 nm<sup>-1</sup>), エネルギー  $\omega$ (範囲 -20~40 meV, 分解能 1.43~1.82 meV) 測定温度 300, 353 K

実験方法：

①EG 水溶液(純溶媒)、および異なる粒子径の SiO<sub>2</sub> 粒子を溶媒に分散させたナノ流体を、専用のサファイアセル(内径：2 mm)に所定量(高さ 15 mm 程度)注入し、銅蓋と接着剤で封止した。

②測定・温度制御用の真空チャンバにセルを設置し、セル周囲を真空引きした。

③室温測定の場合、そのまま X 線を照射し、非弾性散乱スペクトルを取得した。

④高温測定の場合、温調器を起動し、チャンバ内セル上部の銅ブロック温度が定常に到達した後、X 線を照射し、非弾性散乱スペクトルを取得した。

表 1. SiO<sub>2</sub> 粒子の主要物性

密度[kg/m <sup>3</sup> ]	屈折率(可視光)[-]	熱伝導率[W/(m・K)]	比熱[kJ/(kg・K)]
2000	1.43	1.30(25°C) 1.45(80°C)	0.77

**結果および考察：**

代表的なスペクトル( $S(Q, \omega)$ )を図 1 に示す。図中の縦軸は、規格化した値( $S(Q, \omega)/S(Q)$ )であり、測定装置の分解能関数も併せて表示している。得られたスペクトルに対して、式(1)に示すローレンツ関数と減衰調和振動子(Damped Harmonic Oscillator, DHO)の合成関数によってフィッティングを実施した。なお、ローレンツ関数は弾性散乱ピークに、DHO は 2 つの非弾性散乱ピークにそれぞれ対応する。

$$S(Q, \omega) = \left[ \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \right] \frac{A_0}{\pi} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0^2 + \omega^2} + \left[ \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \right] \times \frac{A_0}{\pi} \frac{4\omega\Gamma_Q \sqrt{\omega_Q^2 - \Gamma_Q^2}}{(\omega^2 - \omega_Q^2)^2 + 4\omega^2\Gamma_Q^2} \quad (1)$$

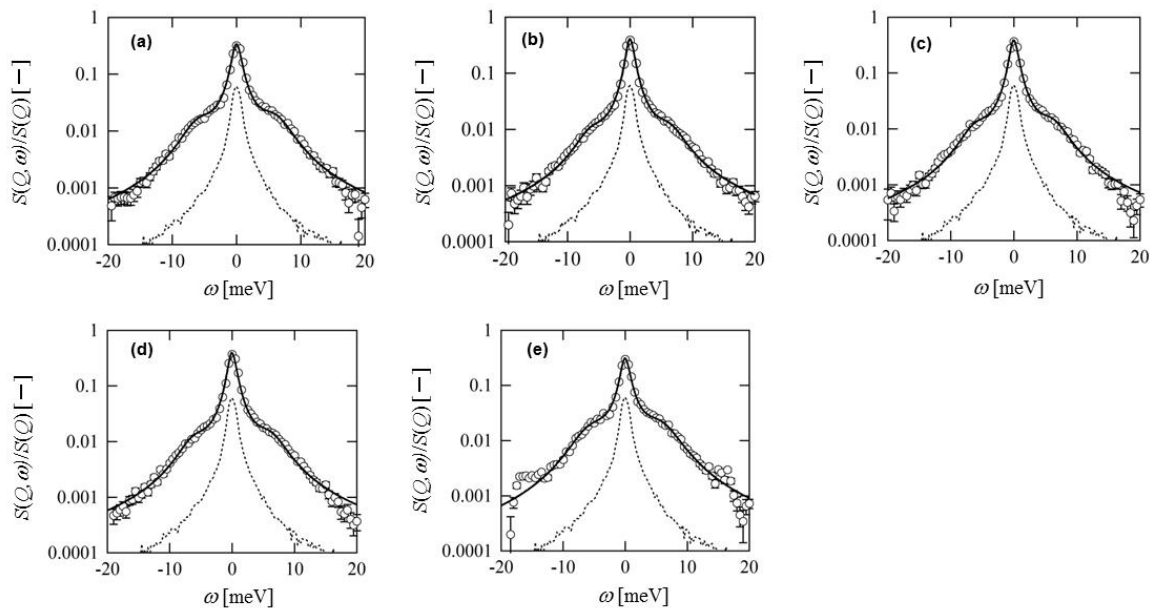


図 1. 代表的なスペクトル(353 K,  $Q = 4.25 \text{ nm}^{-1}$ ); (a)EG水溶液, (b)ナノ流体(100 nm), (c)ナノ流体(300 nm), (d)ナノ流体(500 nm), (e)ナノ流体(1000 nm)

ここで、 $A_0$ ,  $\Gamma_0$ は、それぞれ中央の弾性散乱ピークの強度と半値幅であり、 $\hbar$ ,  $k_B$ ,  $T$ は、それぞれディラック定数、ボルツマン定数、温度を表す。また、 $A_Q$ ,  $\Gamma_Q$ は、それぞれ非弾性散乱ピークの強度と半値幅である。式(1)によるフィッティングから、2つの非弾性散乱ピークの位置( $\pm\omega_Q$ )を決定することができる。

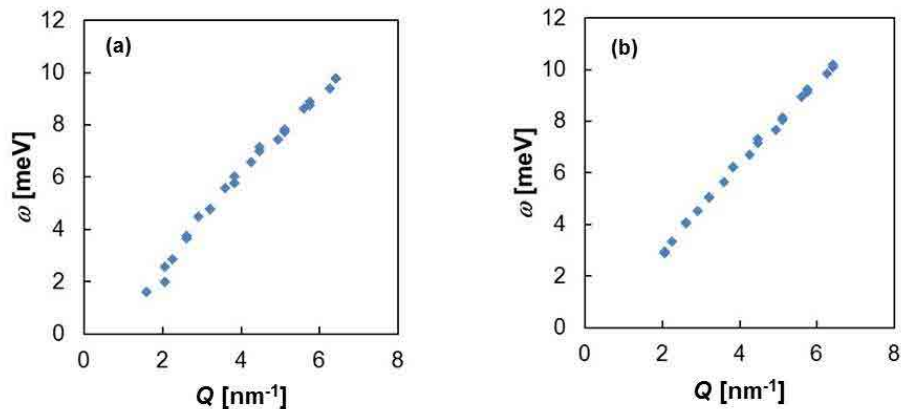


図2. 運動量移行ベクトルと励起エネルギーの関係(353 K); (a)EG水溶液, (b)ナノ流体(300 nm)

フィッティング結果より、種々の  $Q[\text{nm}^{-1}]$ に対する非弾性散乱ピークの励起エネルギーを得た。代表的な解析結果(運動量移行ベクトルと励起エネルギーの関係)を図2に示す。図2の傾きより、EG水溶液およびナノ流体の高周波音速を推算した。レーザーフラッシュ加熱方式により測定した熱伝導率、および高周波音速の粒子径依存性を図3に示す。解析結果より得られたナノ流体の高周波音速は、EG水溶液よりも大きかった。また、熱伝導率の粒子径依存性と同等の挙動が高周波音速においても観察され、高周波音速は300 nmの場合に最大となった。一方、熱伝導率で見られた温度依存性は、高周波音速においては観測されなかった。なお、300 Kにおける300 nmのナノ流体の場合のみ、高周波音速が異常に大きい値を示しているが、これはコロイド結晶由来と思われる散乱ピーク[5]が出現し、フィッティング誤差が大きくなったためである。300 nmのナノ流体でのみ、コロイド結晶のピークが検出された理由は不明であり、今後さらなる検討が望まれる。

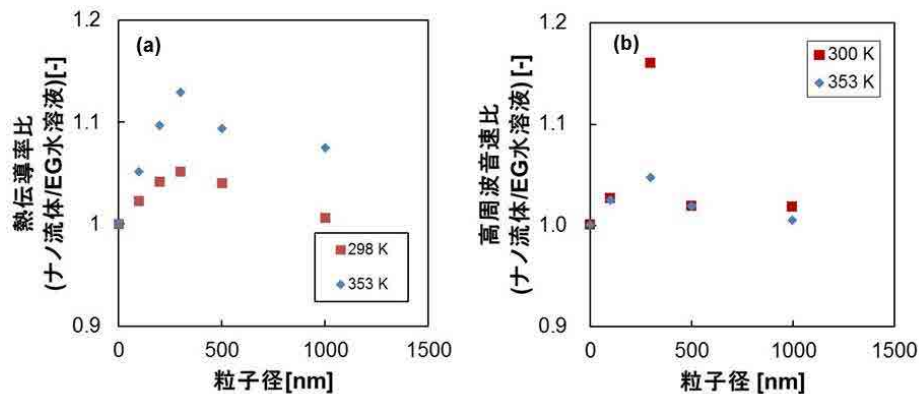


図3. ナノ流体における(a)熱伝導率の粒子径依存性, (b)高周波音速の粒子径依存性

#### 今後の課題：

- 熱伝導率と高周波音速の相関関係、その温度依存性が異なる理由に関する考察
- 300 nmのナノ流体においてのみ、コロイド結晶が観察されたことに関する考察

#### 参考文献：

- [1] E. V. Timofeeva et al., *Phys. Rev. E*, **76**, 061203 (2007).
- [2] G. Chen et al., *Nano Lett.*, **9**, 4128 (2009).
- [3] S. K. Das et al., *Heat Transfer Eng.*, **27**, 3 (2006).
- [4] K. Yano et al., *J. Mol. Liq.*, **248**, 468 (2017).
- [5] E. Burkel et al., *Physica B*, **263-264**, 412 (1999).