

正の表面張力温度依存性を持つ金属ナノ粒子分散液(ナノ流体)の調製と特性評価

宇都宮大学 松山 渉、佐藤 正秀、飯村 兼一、古澤 毅、鈴木 昇
産業技術総合研究所 阿部 宜之

Preparation and Characterization of Metallic Nanoparticles Suspensions (Nanofluids) with Positive Surface Tension Temperature Dependency.

Wataru Matsuyama, Masahide Sato, Takasi Furusawa and Noboru Suzuki
Dept. Appl. Chem., Fac. Eng., Utsunomiya-univ. 7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585
Yoshiyuki Abe
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) AIST Tsukuba
Central 2, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

E-Mail: masa@chem.utsunomiya-u.sc.jp

Abstract:

We have found the enhancement of the positive temperature dependency for surface tension of dilute aqueous solution of n-butanol by coexisting aqueous suspensions of Au and Ag nanoparticles (nanofluids). Au nanoparticles were prepared by reduction of HAuCl_4 with sodium borohydride (NaBH_4), while Ag nanoparticles were prepared by reduction of AgNO_3 with Ethylene glycol heating with microwave energy. We measured the nanoparticle size distribution, surface tension and visible spectra at various temperatures. Nanofluids with several times larger positive surface-tension gradient with temperature can be developed by adding small amount of higher alcohols into prepared suspensions of the gold nanoparticles. It was found that the surface tension dependency was greatly affected by the size of the nanoparticles.

1. 緒言

通常の液体は温度上昇とともに表面張力は低下する、しかし、C4以上の長鎖アルコールや塩化アルキルアンモニウムの希薄水溶液では、Fig.1に示すように、表面張力がある温度で最小値をとり、それ以上の温度では温度上昇とともに増加する。Self-wetting流体とはそのような特異な表面張力挙動を示す水溶液の総称である。このような表面張力特異性を有するため、この液体を加熱伝熱面への冷媒として用いるとFig.2に示す矢印のように通常の液体とは逆向きに、低温部から高温部に向かう流れが生じ、顕著な沸騰伝熱促進につながり、熱伝導効率の大幅な低下をもたらすDry outの防止が期待でき、航空機による短時間微小重力環境下で、この流体を作動液とするヒートパイプの伝熱特性について検討が行なわれている[1]。

ところで、これとは別に加熱伝熱面への冷媒として使われている水等の流体に、金属、金属酸化物等のナノ粒子を分散させた熱輸送流体(ナノ流体)が

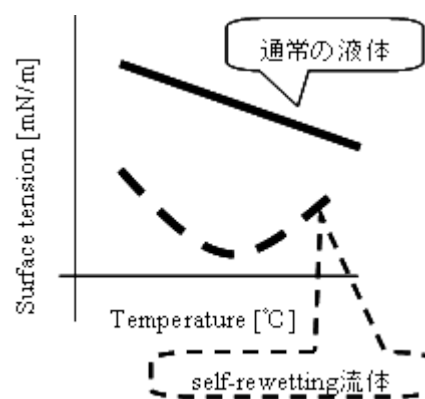


Fig. 1 Surface tension temperature dependency of self-wetting fluid

最近着目されており、このナノ流体が、既存のものとは比べて、非常に高い熱伝導度と優れた熱伝達特性を持っていることが報告されている[2,3]。

この2つの流体の性質を兼ね備えたものは、表面張力、ぬれ性などの効果が顕著に現れる微小重力環

境下で卓越した性能をもつ熱輸送流体となる可能性がある。このような観点から、本研究では、金属(金・銀)ナノ流体に BuOH を加えた新規流体 (Nano-self-wetting 流体)を調製し、その表面張力や粒子径の温度依存性について検討を行った。

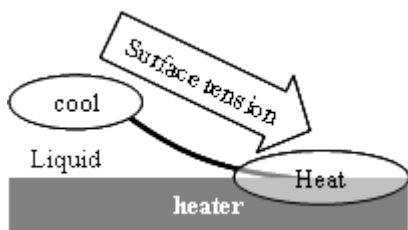


Fig.2 Liquid flow driven by surface tension near three-phase interface of vapor bubble /heater meniscus region

2. 実験

- ・ Au NaBH₄ BuOH aq の調製 超純水 1000 [ml] に H₂AuCl₄ · 4H₂O (2.5 × 10⁻⁴ [mol / l]) およびクエン酸三ナトリウム (2.5 × 10⁻⁴ [mol / l]) を溶解した。次に、水素化ホウ素ナトリウム (0.1 [mol / l]) を作製し氷水に浸した。H₂AuCl₄ · 4H₂O とクエン酸三ナトリウムの混合液に氷冷しておいた水素化ホウ素ナトリウム水溶液 30 [ml] をスターラーで攪拌しながら一気に加えた。このように調製したナノ流体を、Au NaBH₄ aq とした。その後、BuOH を 5 [wt%] 加え、Au NaBH₄ BuOH aq とした。

- ・ Ag PVP BuOH aq の調製 Ethylene glycol に AgNO₃ (92 × 10⁻³ [mol / l]) , H₂PtCl₆ · 6H₂O (2.3 × 10⁻⁵ [mol]) を溶解し、さらに分散安定剤として Polyvinylpyrrolidone (PVP) (0.524 [mol / l]) を加え、スターラーによる攪拌を行いながらマイクロ波加熱を行った。2 [min] で 198 [°C] まで加熱し、その後 198 [°C] を 2 [min] 保持した。反応終了後は室温にて徐冷した。PVP は 10K, 40K, 360K のものをそれぞれ用いた [4] 。その後、2.5 × 10⁻⁴ [mol Ag / l H₂O] に超純水で希釈し、Ag PVP aq とした。その後、BuOH を 5 [wt%] 加え、Ag PVP BuOH aq とした。

- ・ 表面張力測定 恒温槽付 Welhelmy plate 式表面張力計 (Digital Tensionmeter K10ST ; Krüss 製) を使用し各種流体の表面張力温度依存性の測定を行った。

- ・ 粒子径分布測定 ZetaPALS(BROOKHAVEN INST. CO 製)を使用し、動的光散乱法による粒子径分布温度依存性の測定を行った。

- ・ 可視光吸収スペクトル測定 粒子径変化に伴う、Au, Ag ナノ流体の表面プラズモン吸収のピーク変化を調べる目的で、紫外可視分光光度計 (V-550 ; 日本分光製) にペルチェ恒温セルホルダ (ETC-505 ; 日本分光製) を取り付け、可視光吸収スペクトル温度依存性の測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.3 に表面張力測定結果を示す。5 [wt%] BuOH / H₂O は約 45 [°C] で表面張力が最小値を示すことが分かる。Au NaBH₄ BuOH aq は、BuOH aq と比べて、表面張力の温度依存性が負から正に変わる温度が低温側 (35 ~ 40 [°C]) にシフトし、表面張力の温度依存性が正の領域での勾配が大きくなるという結果が得られた。Ag PVP BuOH aq の場合は、表面張力が最小値を示す温度は BuOH aq とほとんど変わらないが、表面張力の温度依存性が正の領域での勾配が大きくなった。また、Fig.4 に示した粒子径分布温度依存性と Fig.5 に示した表面プラズモン吸収スペクトルのピーク値の変化から Ag 粒子の大きさは Ag PVP40K BuOH aq ≅ Ag PVP10K BuOH aq < Ag PVP360K BuOH aq であると考え、Fig. 3 の結果とあわせて考えると、25 [°C] でほぼ同じ粒子径の Ag PVP40K と Ag PVP10K が、ほぼ同じ温度 (50 [°C] 付近) から表面張力の温度依存性が正の領域での勾配が大きくなり、

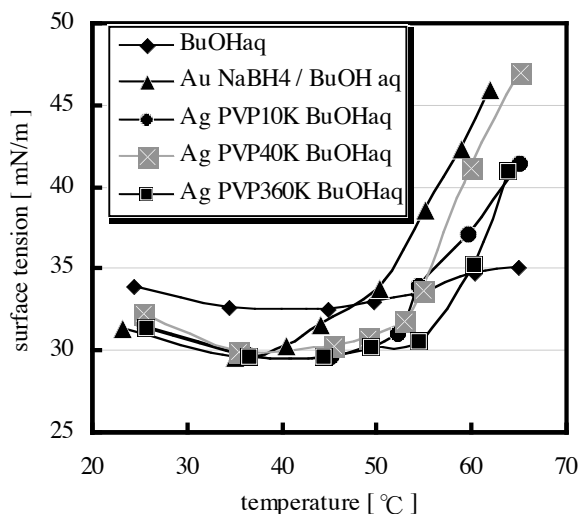


Fig. 3 The effect of temperature on surface tension of fluids

粒子径の大きい Ag PVP360K はそれよりも少し高温 (55[°C]付近)から勾配が大きくなっており、粒子径の大きいナノ流体ほど、表面張力の増加勾配が大きくなる温度が、高温側にシフトするという結果が得られた。ナノ粒子を共存させることで、表面張力の正の温度依存性が増幅する機構についてはまだ未解明であるが、Figs. 4,5 の結果から、ナノ粒子の粒子径変化との相関が考えられるため、今後、銀ナノ流体の表面張力が大きく変化し始める高温(>50[°C])での可視光吸収スペクトルの測定をし、さらに銀についての考察を行う予定である。

4. 参考文献

1. Y. Abe, "About Self-Rewetting Fluids-Possibility as a new working fluid", *Therm. Sci. Eng.*, **8**, 2003, pp. 1-10
2. Y. Xuan and Q. Li., "Heat Transfer Enhancement of Nanofluids", *Int. J. Heat Fluid Flow*, **21**, 2000, pp. 58-64
3. S. K. Das, N. Putta and W. Roetzel, "Pool Boiling Characteristics of Nano-Fluids", *Int. J. Heat Mass Trans.*, **46**, 2003, pp. 851-862
4. 辻正治, 橋本昌幸, 西澤幸, 久保川雅俊, 松本貴生, 宮前治広, 辻剛志, 引野幸枝, 尹聖昊, 持田勲 "マイクロ波加熱を用いた金属ナノ材料の迅速合成と形態制御" 九州大学大学院総合理工学報告, **27(2)**, 2005, pp.219-228

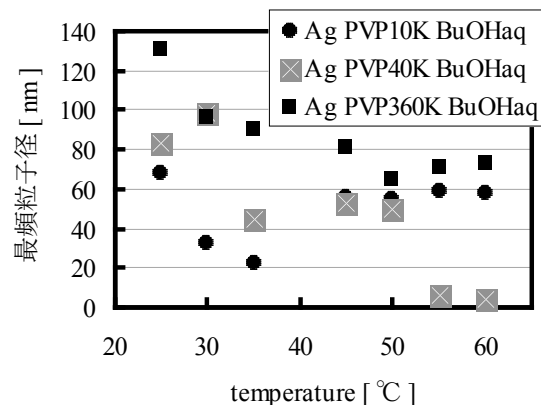


Fig. 4 The effect of temperature on particle size distribution of Ag nanofluids containing BuOH

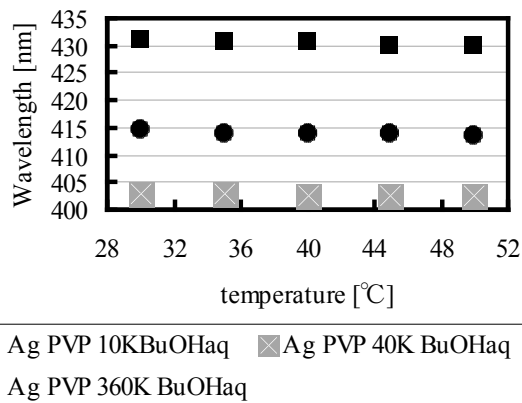


Fig. 5 Surface plasmon resonance peak shift of Ag nanofluids