

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17990

研究課題名(和文) 沸騰熱伝達による高効率除熱実現に向けた自己浸濡性流体の機構解明

研究課題名(英文) Research of thermodynamics of self rewetting fluids to achieve enhanced boiling heat transfer

研究代表者

金子 敏宏 (Kaneko, Toshihiro)

東京理科大学・理工学部機械工学科・助教

研究者番号：00711540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では沸騰熱伝達において高密度な熱流束を実現する作動流体として期待されている自己浸濡性流体(温度上昇に伴い表面張力が上昇する流体)において、この性質が発現する分子レベルの機構を明らかにすることを目的として研究した。典型的な自己浸濡性流体である1-ブタノール水溶液に注目し、全原子分子動力学シミュレーションにより、理想的な気液平衡状態を再現した。水溶液濃度が一定の条件で温度を変化させながら、表面張力や表面過剰を測定するとともに気液界面に存在する1-ブタノール分子の描像を解明し、両者の関係を考察した。

研究成果の概要(英文)：The molecular mechanism of surface tension rise with increasing temperature of self rewetting fluids which is candidate working fluid for high performance boiling heat transfer is investigated. Using all-atom molecular dynamics simulations, liquid-vapor equilibrium of 1-butanol aqueous solutions is obtained. 1-butanol aqueous solutions is typical example of self rewetting fluid. By changing temperature at constant concentration, surface tension, surface excess, and the behavior of 1-butanol molecules at the interface are studied and the relation among them is discussed.

研究分野：分子熱流体工学

キーワード：表面張力 気液界面 気液平衡 1-ブタノール水溶液 自己浸濡性流体 分子動力学 化学物理

## 1. 研究開始当初の背景

集積化された電子回路、宇宙機器、発電プラントなど、機械工学が対象とする様々な局面において、加熱された表面からの効率的な除熱が求められており、高密度な熱流束の実現は熱工学における重要な研究課題のひとつである。そのための工夫のひとつに沸騰熱伝達があげられる。沸騰熱伝達は強制対流による方法と比べて 10~100 倍程度の熱伝達率を実現できる長所に加えて、沸騰形態の制御や作動流体の選択により、さらなる熱伝達率向上の余地を残した方法である。

沸騰熱伝達において熱伝達率を向上させる工夫のひとつに自己浸濡性流体 (self-wetting 流体) の利用が注目されている。水をはじめとする一般的な流体が温度増加に伴い表面張力が減少することにたいして、自己浸濡性流体は温度増加に伴い表面張力も増加する。このため自己浸濡性流体を用いた沸騰熱伝達では, Marangoni 効果によって温度の低い気液界面部分から、温度の高い伝熱面近傍の固液気 3 相界線に向かって対流が生じることで、伝熱面のドライアウトを防ぐことができ、熱伝達率が向上することが知られている。さらに、自己浸濡性流体は伝熱面の形状加工や濡れ性の変更といった伝熱促進のための他の手段と競合することなく、熱伝達率向上への寄与があるという長所もある。実際に自己浸濡性流体であるブタノール水溶液やペンタノール水溶液を沸騰熱伝達に使用することで、純水の場合に比べて、核沸騰領域において熱伝達率が 10-20 % くらい向上することが報告されている。

現在までにアルコール水溶液やアルカン水溶液など様々な水溶液の表面張力の温度依存性が実験的に測定されているが、自己浸濡性はブタノール水溶液やペンタノール水溶液のような炭素数 4 以上のアルコール水溶液でしか報告されていない。一方で、ブタノールやペンタノールは可燃性液体であるため、沸騰熱伝達の作動流体としては危険が伴う。また、表面張力が温度に対して急激に上昇する流体を見つめることができれば、自己浸濡性による伝熱促進効果がさらに顕著になると期待できる。そこで、これらアルコール水溶液に代替する沸騰熱伝達のための作動流体が求められており、そのためには自己浸濡性流体の分子論的な描像を明らかにし、表面張力が増加するメカニズムを明らかにする必要がある。さらに、アルコール水溶液にナノ粒子を添加することで熱伝達特性を向上させようとする研究も注目されており、適切なナノ粒子の添加の指針を決定する上でも、自己浸濡性流体の分子論的な描像の理解が不可欠である。

自己浸濡性が報告されている最も簡単な水溶液である 1-ブタノール水溶液に注目する。熱力学理論にもとづいて、表面張力変化を議論するためには、1-ブタノール水溶液とその蒸気が平衡状態になった系において各物理量を測定する必要がある。しかし、多くの表面

張力測定は大気中で行われており、理想的な 2 成分系で気液共存状態において 1-ブタノール水溶液の表面張力を測定した例は報告されていない。また、1-ブタノール水溶液の表面張力は濃度に鋭敏に依存することが知られており、表面張力測定 of 難しさから、実験ごとに異なる測定値が報告されている。このため、自己浸濡性流体の機構理解は十分に進んでいない。

一方で、分子動力学シミュレーションは分子間相互作用に基づいて全原子座標を Newton の運動方程式に従って時間発展させるシミュレーション手法である。不純物の混入していない理想的な気液共存状態を容易に作成できること、得られた原子座標を解析することで物性値の算出や分子レベルの特徴を抽出することなどの長所がある。そこで、この手法により自己浸濡性流体の分子論的な描像を詳細に研究することができると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では将来的に沸騰熱伝達のための作動流体の探索に向けて、1-ブタノール水溶液の表面張力が温度とともに変化する熱力学的・分子論的な機構を明らかにすることを目指している。この目標に向けて、理想的な気液平衡系において 1-ブタノール水溶液の表面張力を評価することと、気液界面の 1-ブタノール分子の描像を明らかにすることを目的として研究を実施した。

## 3. 研究の方法

1-ブタノールと水のみが気液平衡状態にある系の分子動力学シミュレーションを実施するため、図 1 のような計算系を準備した。7 nm × 7 nm × 28 nm の直方体シミュレーションセルの中心部に TIP4P/2005 モデルの水分子を 20140 分子、OPLS-AA モデルの 1-ブタノール分子を 610 分子ランダムに配置し 20 °C で 45 ns 計算することで 20 °C における気液平衡状態を作成した。これを初期条件にして、30 °C から 170 °C まで 10 °C 刻みで系を準備して 6 ns 計算し最後の 2 ns を平衡状態とみなして物理量を算出した。比較のため純粋な水の気液平衡系 (TIP4P/2005 モデル 2,000 分子、シミュレーションセル 4.18 nm × 4.18 nm × 8.36 nm) と純粋な 1-ブタノールの気液平衡 (OPLS-AA モデル 2,000 分子、シミュレーションセル 7.31 nm × 7.31 nm × 14.62 nm) を作成し、純粋な物質の表面張力も算出した。Coulomb 相互作用は PME 法、Lennard-Jones 相互作用はカットオフ法で計算した。以上の条件のもと GROMACS 4.6.7 を用いて分子動力学シミュレーションを実行した。

表面張力計算は Bakker の式をもとに界面

(a) 1-ブタノール水溶液

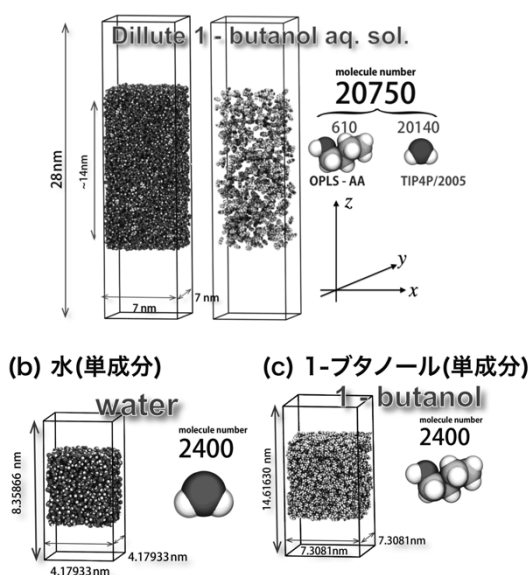


図 1 模式的な計算系.

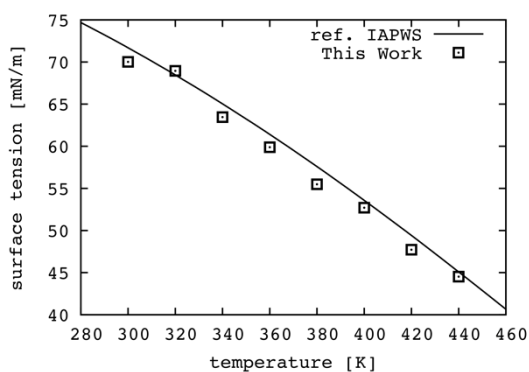


図 2 水単成分の気液平衡状態における表面張力の計算結果と IAPWS 推奨値.

垂直方向の応力と界面平行方向の応力から計算した [1]. さらにカットオフ距離を超えた Lennard-Jones 相互作用が表面張力に与える影響を補正するため, 文献 [2, 3] をもとに表面張力補正を計算するコードを自作した.

水分子の数密度と 1-ブタノール分子の数密度のプロファイルを計算し, 界面の位置を決定し, 表面過剰を計算した. また, 表面に存在する 1-ブタノール分子のみを可視化し, 界面に吸着した 1-ブタノール分子の様子を観察した.

#### 4. 研究成果

まず, 単成分の水 (TIP4P/2005) および単成分の 1-ブタノール (OPLS-AA) の気液平衡系をそれぞれ作成し, 表面張力を算出した. 図 2 に

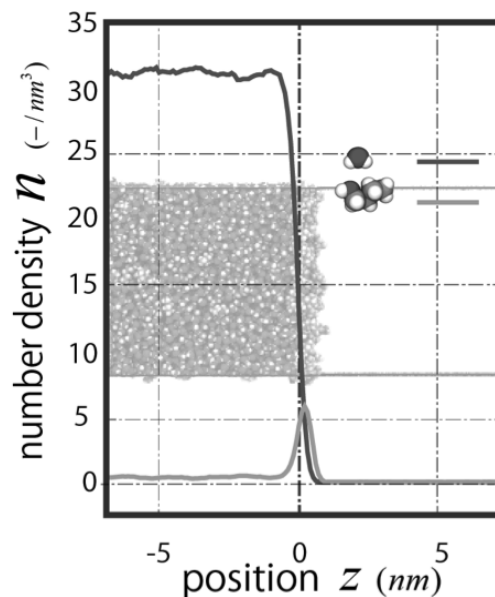


図 3 密度プロファイル計算例.

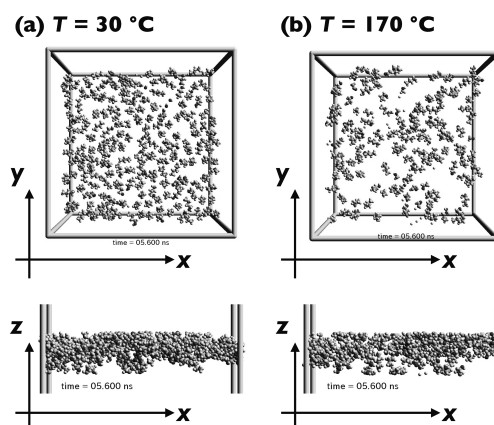


図 4 典型的なスナップショット. 低温 (a) では 1-ブタノール分子が揃っているのに対して, 高温 (b) ではバラバラになっている.

単成分の水の表面張力を計算した結果を示す. IAPWS の推奨値を再現していることを確認できた.

次に, 1-ブタノールと水が混合した系で, 単位体積あたりの水分子とブタノール分子の個数の比を固定して温度を変化させて測定を実施した. バルク液相中の 1-ブタノール水溶液濃度に注目すると 1.0 %~1.5 % の範囲でほぼ一定であり, 本研究は 1-ブタノール水溶液濃度一定で温度を変化させることとほぼ同等であることを確認できた. 温度 20 °C~90 °C の低温領域では温度上昇にともない表面張力が減少するが, 90 °C~170 °C の高温領域では温度を上昇させても表面張力がほぼ変

化しないことを明らかにした。

水分子の重心の密度プロファイルと1-ブタノール分子の重心の密度プロファイルの計算例を図3に示す。これらを解析し、表面過剰を算出した。20°Cにおける表面過剰は約4nm<sup>2</sup>であり、実験値に一致している。温度を上昇させると表面過剰が減少することを明らかにした。界面の熱力学をふまえて表面張力変化機構を考察すると、表面エントロピーと1-ブタノールの化学ポテンシャルが表面張力温度依存性に関係していると考えられる。

最後に、気液界面に吸着した1-ブタノール分子を可視化すると図4のような結果が得られた。低温に比べて高温状態では気液界面に吸着した1-ブタノール分子が減少しており、表面過剰が減少したことに対応している。また、1-ブタノール分子の配向を解析すると低温では揃っているのに対して、高温ではバラバラになっていることが明らかになった。

以上より、理想的な気液平衡状態における1-ブタノール水溶液の表面張力と、界面に吸着した1-ブタノール分子に関する基礎的な知見が得られた。

#### 参考文献

- [1] Vega, C.; de Miguel, E., *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 154707.  
[2] Alejandre, J.; Tildesley, D. J.; Chapela, G. A., *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 4574-4583.  
[3] Blokhuis, E.; Bedeaux, D.; Holcomb, C.; Zollweg, J., *Molecular Physics* **1995**, 85, 665-669.

#### 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0件)

[学会発表] (計7件)

- ① 金子敏宏\*, 坂口裕宜, 土屋翼, 上野一郎, “気液平衡状態における1-ブタノール/水混合系の分子動力学シミュレーション,” 第55回日本伝熱シンポジウム, 札幌, 2018年5月29日-31日.  
② 土屋翼\*, 坂口裕宜, 金子敏宏, 上野一郎, “アルコール水溶液における表面張力温度依存性の解明,” 第31回分子シミュレーション討論会, 金沢, 2017年11月29日-12月1日.  
③ Y. Sakaguchi, T. Kaneko\*, and I. Ueno, “Molecular dynamics simulation of liquid-vapor coexistence of dilute 1-butanol aqueous solution”, The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids

Engineering Conference (TFEC9), Okinawa, Japan, 28-30, Oct., (2017).

- ④ Y. Sakaguchi, T. Kaneko\*, and I. Ueno, “Temperature dependence of surface tension of 1-butanol aqueous solution”, 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana, Slovenia, 17-21, July, (2017).  
⑤ 坂口裕宜, 金子敏宏\*, 上野一郎 “1-ブタノール水溶液の表面張力温度依存性の研究”, 第54回日本伝熱シンポジウム, 大宮, 2017年5月24日-26日.  
⑥ 坂口裕宜\*, 金子敏宏, 上野一郎 “水/アルコール2成分系における表面張力温度依存性の解明”, 第30回分子シミュレーション討論会, 大阪, 2016年11月30日-12月2日.  
⑦ 坂口裕宜\*, 金子敏宏, 上野一郎, “水/アルコール2成分系における表面張力温度依存性の解明”, 第29回分子シミュレーション討論会, 新潟, 2015年11月30日-12月2日.

備考: \*印は発表者です。

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

金子敏宏個人ページ <http://toshihiro-kaneko.tonkotsu.jp/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 敏宏 (KANEKO, Toshihiro)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号: 00711540