

令和元年6月24日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03843

研究課題名(和文) 高発熱源の熱制御を目的とした新しい金属ナノワイヤ流体の開発と基本特性の評価

研究課題名(英文) Development of metal nanowire suspension for heat control of high thermal source and their basic properties

研究代表者

B J E Y A D E V A N (Balachandran, Jeyadevan)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：80261593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,300,000円

研究成果の概要(和文)：磁場下において磁性流体中の非磁性体が見かけに反磁性体として振舞い、磁力線に沿って整列する現象に着目し、熱伝導異方性を有しかつ能動的に制御可能な新しい機能性流体を提案した。特に本研究では、ポリオール法により銀ナノワイヤの寸法特性を精密に制御する技術を確認し、高アスペクト比の銀ナノワイヤの合成に成功した。また銀ナノワイヤの溶媒置換技術を確認し、銀ナノワイヤの極性溶媒から無極性溶媒への分散に成功した。さらに、0.11 vol.%の低濃度で銀ナノワイヤを磁性流体中に分散させることで、印加磁場の方向により $\pm 7\%$ の熱伝導変化を実現し、その物理現象を実験、数値解析、および理論解析により明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新たな金属ナノワイヤ分散磁気機能性流体と熱伝導、熱流制御技術の開発という極めて重要な工学的応用を提案した。これは、材料科学、界面化学、流体工学、伝熱工学、電磁気学、磁性流体力学、数値流体力学などの分野横断型・複合領域研究であり、学術における新たな横断的・学際的な分野を開拓した。本研究の遂行により、流体の熱伝導率を外場で制御する技術を確認し、その物理現象を明らかにするとともに、小型集積回路などの高精度・高性能熱輸送や蓄熱・放熱技術、精密熱流制御技術などへの工学応用の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Non-magnetic particles dispersed in magnetic fluid apparently behave as a diamagnetic body under a magnetic field and form chain-like structure along the magnetic field. This structure leads to an anisotropic thermal conductivity, which is regulated by the intensity and direction of the magnetic field. In this work, the synthesis of the silver nanowires with precisely-controlled shape as well as a high aspect ratio has been successfully achieved by the polyol method. The solvent substitution of the silver nanowire from the polar to nonpolar solvent was also proposed and realized. Furthermore, by dispersing silver nanowires in the magnetic fluid at a low concentration of 0.11 vol.%, a change of  $\pm 7\%$  in thermal conduction was realized depending on the direction of the applied magnetic field. The above observed physical phenomena was explained experimentally, numerically and theoretically.

研究分野：材料科学，界面化学，流体工学，伝熱工学，電磁気学，磁性流体力学，数値流体力学

キーワード：金属ナノワイヤ 熱伝導異方性 磁性流体 銅ナノワイヤ 銀ナノワイヤ 磁性ナノ粒子 ポリオール法 溶媒置換

## 1. 研究開始当初の背景

高効率化や環境負荷の観点から自動車や電子機器などの開発において、放熱・断熱の性能向上や熱の有効利用(蓄熱)が重要課題であり、精密な熱流制御が可能な熱伝導異方性材料へのニーズが高まっている。しかし、熱伝導異方性を能動的に制御するような技術は未だ確立されていない。精密な熱流制御が確立されれば、より高効率な産業機器や新しい技術の誕生にもつながる。

熱伝導異方性材料の開発に関する最近の研究報告は数少ない。例えば、磁性流体の熱伝導異方性に関する研究(Fu et al., Phys. Lett. A, 375, 2011, 3588)があるが、これは磁場印加により磁性微粒子がクラスタ構造を形成することでその異方性を能動的に制御することが可能であるものの、磁性微粒子の熱伝導率が低いために熱伝導異方性の飛躍的な向上は期待できない。飛躍的な熱伝導異方性の向上には、高い熱伝導性を有し、かつ異方性を簡易に制御できる特性を併せ持った新しい材料の開発が必要不可欠である。

研究代表者、高熱伝導ナノワイヤ(以下、NWと略す)の合成に成功している(特願2015-006211, 特願2014-036073)。申請者らは、この熱伝導性に優れた金属NWが一定方向に配向するなどの異方性を持った構造を形成し、その構造の能動的な制御による高熱伝導異方性を有する新しい材料の開発を考えた(図1参照)。このような材料開発に向けての有効な手段として磁気機能性流体に着目した(特許第6470992号)磁気機能性流体中に分散した非磁性粒子が磁場下において反磁性体のように振舞い、磁力線に沿って整列することが、理論的・実験的に確認されている。この既存研究により申請者らは、非磁性体として高熱伝導銀ナノワイヤ(以下、Ag NWと略す)が磁性流体中に分散する磁気機能性流体(Ag Nano Wire Dispersed-Magnetic Functional Fluid, 以下 Ag NWD-MFFと略す)を創製し、外部磁場により熱伝導異方性を能動的に制御できる熱スイッチや、充放熱可変型熱貯蔵システムなどの熱流制御装置を企図した。

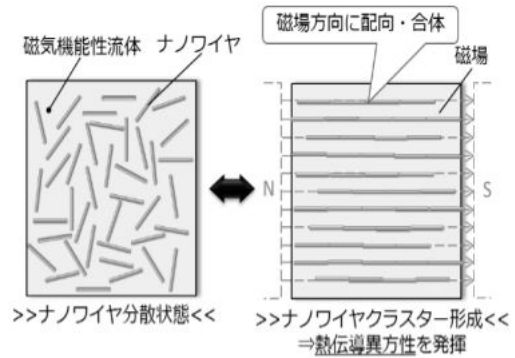


図1 NWD-MFFの磁場内での振舞い

は、非磁性体として高熱伝導銀ナノワイヤ(以下、Ag NWと略す)が磁性流体中に分散する磁気機能性流体(Ag Nano Wire Dispersed-Magnetic Functional Fluid, 以下 Ag NWD-MFFと略す)を創製し、外部磁場により熱伝導異方性を能動的に制御できる熱スイッチや、充放熱可変型熱貯蔵システムなどの熱流制御装置を企図した。

## 2. 研究の目的

磁場下において磁気機能性流体中の非磁性体が磁力線に沿って整列する現象に着目し、熱物性や機械的性質が空間的に異方性を有する新しい流体を提案する。特に本研究では、熱伝導率が非常に高いAg NWを用いることで、外部磁場により熱伝導異方性を能動的に制御可能な新たな磁気機能性流体の創製と工学的応用を目指す。磁場印加による磁気機能性流体の挙動変化や熱伝導異方性の制御性を明らかにするとともに、Ag NWの直径や長さ、濃度などの調整を行い、熱伝導異方性を強く発揮する最適条件を明らかにし、蓄熱・放熱に関する工学的応用を目指すと共に、本研究の遂行により、材料科学、流体工学、伝熱工学などの学術・産業における横断的・学際的な分野の開拓を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究は、材料科学、界面化学、流体工学、伝熱工学、電磁気学、磁性流体力学、数値流体力学などの分野横断型・複合領域研究であり、それぞれの分野の研究者が集い、磁場により熱伝導異方性を能動的に制御可能な新たな機能性流体を創製するため、以下(1)~(5)の学際的研究を行った。

### (1) ポリオール法を用いたアスペクト比の異なる Ag NW の合成

エチレングリコール(EG)を還元剤および溶媒として用い、ポリビニルピロリドン(PVP)の存在下でAgNO<sub>3</sub>を滴下することによりAg NWsを合成した。また、合成したAg NWsを出発物質として、超音波処理および合成したAg NWsを核とした不均一核生成手法を用いて、熱伝導特性の最適化を行う目的で異なるアスペクト比を持つAg NWsの作製を行った。Ag NWsの形状と結晶構造評価には、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)およびX線回折(XRD)を用いた。

### (2) 適切な表面修飾を施した Ag NW の調整と磁気機能性流体の創製

熱伝導異方性へはAg NWの形状のみならず溶媒の熱伝導率も影響を与える。そこでAg NWsに吸着している配位子を置換することにより溶媒置換(極性≠無極性)を試みた。溶媒置換の評価には熱重量分析(TG)を用いた。また、(1)で合成したアスペクト比の異なるAg NWsを水分散磁性流体中に分散し、磁場下での熱伝導異方性を評価するための磁気機能性流体を作製した。

### (3) 熱伝導異方性の強化を目的とした、暗視野顕微鏡および離散粒子法に基づく数値解析による磁気機能性流体内のマイクロ構造形成の可視化とそのメカニズムの解明、最適化

暗視野顕微鏡を用いてAg NWD-MFFの内部構造を可視化し、磁場印加によってAg NWの直径や長さ、母液、濃度がその内部構造やAg NWsの運動挙動に与える影響を調査した。また、

離散粒子法により磁場印加による Ag NWs の運動挙動を調査するとともに、有限体積法によりその熱伝導異方性について数値解析的に調査を行った。さらに、解析的に 2 本の Ag NW の接近時間について調査を行った。

#### (4) 熱伝導異方性などの基本特性評価と NW 濃度・形状などの調整による最適化

非常常熱線法と定常平行プレート法の 2 種類の計測方法を用い、磁場下における Ag NWD-MFFs の熱伝導異方性の計測を行った。図 2 に定常平行プレート法を用いた実験装置の概略を示す。アスペクト比の小さい容器の上部を加熱、下部を冷却することにより、対流の影響を限りなく小さくし、Ag NWs の磁場配向による熱伝導率異方性への影響を定量的に計測することが可能である。特に Ag NW の濃度および形状、溶媒の種類が熱伝導異方性へ与える影響を体系的に調査した。

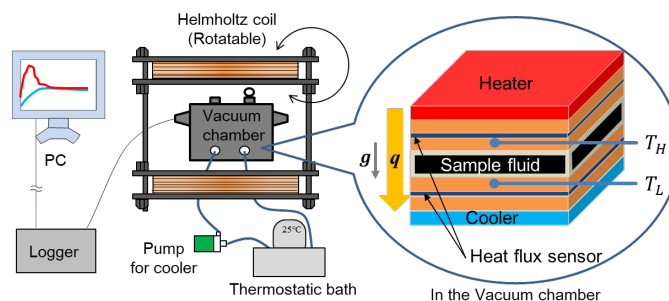


図 2 定常平行プレート法

#### (5) 以上の実験・解析結果を踏まえた熱流制御装置の試作とその基本的特性の把握

上記(1)～(4)の結果を踏まえ、Ag NWD-MFF の工学的応用の一例として、熱流制御装置を試作し、その性能評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ポリオール法を用いたアスペクト比の異なる Ag NW の合成

研究者は、ポリオール法の反応機構に関する研究(Takahashi et al., *New Journal of Chemistry*, 40, 2016, 8632)を実施し、さまざまな金属ナノ材料の開発に取り組み、その一環として銀または銅 NW の合成に成功した(Sugiyama et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 527, 2018, 315)。適当な条件下で作製した Ag NWs を出発物質として、長時間の超音波処理や不均一核生成を行うことで、寸法特性を制御された高アスペクト比の Ag NW の合成に成功した。長時間の超音波処理の結果では、出発物質から長さが 1/2, 1/4 の Ag NWs を得ることができ、直径を固定した長さの異なる Ag NWs の作製に成功した。一方、不均一核生成では、出発物質を反応溶液中に導入することで、Ag NWs の表面のみに Ag NPs を析出させ、直径のみを増大させることで、長さを固定した直径の異なる Ag NWs の作製に成功した。また、Ag NW に加えて Cu および Cu@Ni NW の合成技術開発および寸法制御に関する研究も実施し、成功した(Cuya et al., *Journal of Nanotechnology*, 2018, 1698357, Yokoyama et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 531, 2018, 109, Ishijima, et al., *New Journal of Chemistry*, 42, 2018, 13044)。

#### (2) 適切な表面修飾を施した Ag NW の調整と磁気機能性流体の創製

Ag NWD-MFF の溶媒置換では、初期合成時の Ag NWs に吸着している配位子の PVP 分子を 1-ドデカンチオール分子に置換することで、極性溶媒から無極性溶媒に Ag NW を分散させることに成功した。また、配位子置換処理による PVP 除去の程度を熱重量分析(TG)曲線から評価した結果、1-ドデカンチオールで置換された Ag NWs の重量減少開始温度や量に差があり、PVP の脱着に成功したことを確認した。マグネタイトナノ粒子分散磁性流体中に合成した Ag NW を分散させ、極性および無極性溶媒分散磁気機能性流体(NWD-MFF)の作製に成功した。

#### (3) 熱伝導異方性の強化を目的とした、暗視野顕微鏡および離散粒子法に基づく数値解析による磁気機能性流体内のマイクロ構造形成の可視化とそのメカニズムの解明、最適化

磁気機能性流体中に非磁性体が存在する場合、磁場を印加することにより非磁性体は見かけの反磁性体として振舞う。そのため、Ag NWs (非磁性体)は磁場印加方向に回転し、配向する。その配向時間は、Ag NWs のアスペクト比に依存し、アスペクト比が小さいほど早いことを明らかにした。また、この配向メカニズムを明らかにするために、離散粒子法を用いた数値解析コードを開発し、アスペクト比が異なる NWs の動的な配向過程を明らかにした。さらに、2本の Ag NW が見かけの磁化により接触するまでの時間を解析的に計算し、接触へは  $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^5$  min の時間を要することがわかった。一方で、有限体積法により、Ag NW 同士が接触せずとも、熱伝導異方性を発揮することを明らかにした。

#### (4) 熱伝導異方性などの基本特性評価と NW 濃度・形状などの調整による最適化

Ag NWD-MFFs の熱伝導率異方性への影響を調査するために、直径が等しい Ag NWs のアスペクト比を 3 種類用いて実験を行った。熱流方向に対して、平行および垂直方向に磁場を印加した際の結果を図 3 に示す。平行磁場下では無磁場時よりも熱伝導率が増加し、垂直磁場下では熱伝導率が減少することがわかった。また、Ag NW の体積濃度およびアスペクト比に依存し

て供試流体の熱伝導率が変化する。アスペクト比が 162 および体積割合 0.11 vol.% の場合、無磁場時に対して平行磁場印加により熱伝導を最大 7 % 促進でき、垂直磁場印加により熱伝導が最大 7 % 抑制させることができた。

さらなる熱伝導率異方性向上のために、溶媒自体の熱伝導率の影響を調査した。母液として、油ベースの磁性流体 (HC-20) と水ベースの磁性流体 (W40) の 2 種類を用いて実験を行った。その結果、HC-20 を用いた際、無磁場時では 0.16 W/mK、磁場印加時では 0.20 W/mK と 25% の増加率を示した。また、W40 を用いた際、無磁場時では 0.45 W/mK、磁場印加時では 0.50 W/mK と 11% の増加率を示した。

以上の結果から、本研究では、直径 68.5 nm、長さ 4.84  $\mu\text{m}$ 、アスペクト比 162 の Ag NW が熱伝導率異方性材料として適切であり、高粘度かつ低熱伝導率を有する磁性流体を用いることでさらなる熱伝導率異方性を有するナノワイヤ流体を実現することが可能であることが明らかになった。

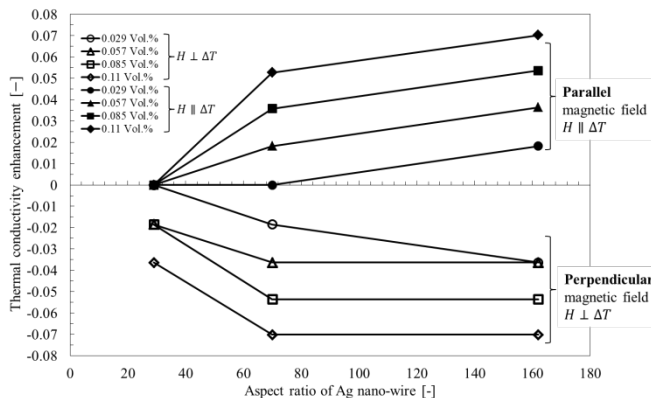


図3 直径を一定とした際の磁場印加による Ag NWD-MFFs の熱伝導率変化率

##### (5) 以上の実験・解析結果を踏まえた熱流制御装置の試作とその基本的特性の把握

Ag NWD-MF を用いた熱流制御装置の性能評価を行うために、図 2 の定常パラレルプレート法を改良した熱流制御装置を試作し、その性能を評価した。その結果、磁場印加の有無により、放熱量が最大 20% 変化することを確認した。この結果から、本研究により提案した Ag NWD-MFF を熱輸送媒体として用いることで、20% 以上もの熱量を精密に制御可能であることを示した。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

Y. Iwamoto, A. Yoshioka, Y. Ido, J. Cuya, B. Jeyadevan, H. Yamasaki, H. Yamaguchi, Dynamic Behavior of Two Ag Nanowires Dispersed in Magnetic Fluid, Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics, 査読有, Vol.27, No.1, 2019, pp.128-133.

<http://www.jsaem.gr.jp/jjaem.html>

Y. Iwamoto, S. Kondoh, Y. Ido, H. Yamamoto, H. Nishida, H. Yamasaki, H. Yamaguchi, B. Jeyadevan, Influence of Size on Anisotropic Thermophysical and Rheological Properties of Magnetic Suspensions, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 査読有, Vol.58, No.3, 2018, pp.371-385.

DOI: 10.3233/JAE-180048

S. Sugiyama, S. Yokoyama, J.L. Cuya, S. Ida, T. Matsumoto, D. Kodama, K. Sato, H. Miyamura, Y. Hirokawa, J. Balachandran, Design of monoalcohol- Copolymer system for high quality silver Nanowires, Journal of Colloid and Interface Science, 査読有, Vol.527, 2018, pp.315-327

DOI: 10.1016/j.jcis.2018.05.011

J.L. Cuya, I. Urushizaki, B. Jeyadevan, Large-scale Cu Nanowire Synthesis by PVP-Ethylene Glycol Route, Journal of Nanotechnology, 査読有, Vol. 2018, 2018, Article ID 1698357.

<https://doi.org/10.1155/2018/1698357>

M. Ishijima, J.L. Cuya, S. Yokoyama, K. Shinoda, M. Uchikoshi, H. Miyamura, B. Jeyadevan, In-Situ Spectroscopic Studies for One-Pot Synthesis of Composition-Controlled Cu-Ni Nanowires with Enhanced Catalytic Activity, New Journal of Chemistry, 査読有, Vol.42, 2018, pp.13044-13053.

DOI: 10.1039/C8NJ01641K

S. Yokoyama, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji, Environmentally friendly synthesis and formation mechanism of Cu NWs with controlled aspect ratios from aqueous solution with ascorbic acid, Journal of Colloid and Interface Science, 査読有, Vol.531, 2018, pp.109-118.

DOI: 10.1016/j.jcis.2018.07.036

Y. Iwamoto, A. Yoshioka, T. Naito, J. Cuya, Y. Ido, R. Okawa, B. Jeyadevan, H. Yamaguchi, Field Induced Anisotropic Thermal Conductivity of Silver Nanowire Dispersed-Magnetic Functional Fluid, Experimental Thermal and Fluid Science, 査読有, Vol.79, 2016, pp.111-117.

<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.07.005>

K. Takahashi, S. Yokoyama, T. Matsumoto, J.L. Cuya, J-Y Piquemal, H. Miyamura, B. Jeyadevan, Towards Designed Synthesis of Metallic Nanoparticles, New Journal of Chemistry, 査読有, Vol.40, 2016, pp.8632-8642.

〔学会発表〕(計15件)

依頼講演, 岩本悠宏, 井門康司, 磁性ナノ粒子を用いた磁性流体応用技術の最前線, 平成31年電気学会全国大会, 北海道, 2019年3月12日~14日

依頼講演, 岩本悠宏, 磁性流体の電磁力ダイナミクスと研究開発, 第49回名古屋駅前イノベーションハブ技術シーズ発表会, 名古屋, 2018年12月14日

井門康司, 岩本悠宏, Cuya Jhon, Balachandran Jeyadevan, 山崎晴彦, 山口博司, 銀ナノワイヤを混合した磁性流体の基本特性, 日本機械学会 第96期流体工学部門講演会 北海道, 2018年11月29日~30日

Invited Talk, Y. Iwamoto, Y. Ido, J. Cuya, B. Jeyadevan, H. Yamasaki, H. Yamaguchi, Tunable Anisotropic Thermal Conduction of Magnetic Suspensions, The 2nd International Conference on Mechanics, Yilan, Taiwan, October 15-18, 2018.

Y. Iwamoto, A. Yoshioka, Y. Ido, J. Cuya, B. Jeyadevan, H. Yamasaki, H. Yamaguchi, Kinetic Behavior of Two Ag Nanowires Dispersed in Magnetic Fluid, Asia-Pacific Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics 2018, Yogyakarta, Indonesia, July 24-27, 2018.

近藤修平, 岩本悠宏, 井門康司, 山本久嗣, 西田均, 山崎晴彦, 山口博司, パラチャンドロン ジャヤデワン, 磁気機能性流体の熱物性に対する異径磁性微粒子混合割合の影響, 第30回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 長野, 2018年5月23日~25日

S. Kondoh, Y. Iwamoto, Y. Ido, H. Yamamoto, H. Nishida, H. Yamasaki, H. Yamaguchi, Investigation of steady-state rheological properties and thermal conductivity in magnetic suspensions dispersing nm- and/or  $\mu$ m-size magnetic particles, Taiwan-Japan International Conference on Magnetic Fluids 2017, Tainan, Taiwan, December 14-16, 2017.

Invited Talk, Y. Iwamoto, Y. Ido, J. Cuya, B. Jeyadevan, H. Yamasaki, H. Yamaguchi, Active Thermal Conductivity Control of Magnetic nanofluids, The 4th Micro and Nanoscale Heat Transfer and Energy Workshop, Sun Moon Lake, Taiwan, September 30 – October 1, 2017.

Y. Iwamoto, S. Kondou, Y. Ido, H. Yamamoto, H. Nishida, Anisotropic Thermal Properties of Magnetic Compound Fluids, The 18th International Symposium on Applied Electromagnetics and Materials, Chamonix-Mont-Blanc, France, September 3-6, 2017.

近藤修平, 岩本悠宏, 井門康司, 山本久嗣, 西田均, 山崎晴彦, 山口博司, 印加磁場下における磁気混合流体の粘度特性と熱伝導特性, 日本実験力学会 2017年度年次講演会, 岡山, 2017年8月28日~30日

依頼講演, 岩本悠宏, 磁性流体の先進的な応用展開, 表面技術協会第135回講演大会, 埼玉, 2017年3月9日~10日.

大川亮, 井門康司, 岩本悠宏, J. Cuya, B. Jeyadevan, 山口博司, 山崎晴彦, 磁性流体中銀ワイヤの運動挙動の可視化, 平成28年度磁性流体連合講演会, 北海道, 2016年12月8日.

Y. Iwamoto, H. Yamasaki, J. Cuya, Y. Ido, B. Jeyadevan, H. Yamaguchi, Anisotropic Thermal Conductivity of Ag Nanowire Dispersed-Magnetic Fluid, 14th International Conference on Magnetic Fluids, Ekaterinburg, Russia, July 4-8, 2016.

大川亮, 岩本悠宏, 井門康司, 内藤拓也, J. Cuya, B. Jeyadevan, 吉岡篤志, 山崎晴彦, 山口博司, 磁性流体中の非磁性金属ナノワイヤの挙動の可視化, 第28回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 神奈川, 2016年5月18日~20日.

岩本悠宏, 大川亮, 井門康司, 内藤拓也, B. Jeyadevan, 吉岡篤志, 山崎晴彦, 山口博司, 磁性流体内部構造の調査とその熱伝導率への影響, 第28回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 神奈川, 2016年5月18日~20日.

取得状況(計1件)

名称: 磁場配向性金属ナノワイヤ分散流体

発明者: パラチャンドロン ジャヤデワン, クヤ ウアマン ジョン レマン, 井門康司, 岩本悠宏, 佐藤王高

権利者: 公立大学法人滋賀県立大学, DOWAエレクトロニクス株式会社, 国立大学法人名古屋工業大学, 学校法人同志社

種類: 特許

番号: 特許第6470992号

取得年: 平成31年

国内外の別: 国内

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：井門 康司

ローマ字氏名：**Yasushi Ido**

所属研究機関名：名古屋工業大学

部局名：工学（系）研究科（研究院）

職名：教授

研究者番号（8桁）：**40221775**

### (2)研究分担者

研究分担者氏名：山口 博司

ローマ字氏名：**Hiroshi Yamaguchi**

所属研究機関名：同志社大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：**80191237**

### (3)研究分担者

研究分担者氏名：岩本 悠宏

ローマ字氏名：**Yuhiro Iwamoto**

所属研究機関名：名古屋工業大学

部局名：工学（系）研究科（研究院）

職名：助教

研究者番号（8桁）：**30707162**

### (4)研究分担者

研究分担者氏名：山崎 晴彦

ローマ字氏名：**Haruhiko Yamasaki**

所属研究機関名：大阪府立大学

部局名：工学（系）研究科（研究院）

職名：助教

研究者番号（8桁）：**10780900**