

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656134

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を用いるフッ素化炭化水素系新規ナノ流体の合成と熱物性評価

研究課題名(英文) Synthesis and Thermophysical Characterization of Fluorocarbon-base Nanofluid by Using Supercritical CO₂ Fluids.

研究代表者

佐藤 正秀 (Sato, Masahide)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10261504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素化炭化水素系流体(FC流体)の伝熱性能向上を目標として、金属酸化物分散FCナノ流体の合成を試みた。酸化チタンまたは酸化アルミニウムナノ粒子を水/フッ素化炭化水素系界面活性剤/超臨界二酸化炭素からなるマイクロエマルジョン中での金属アルコキシド加水分解反応によって合成した。得られたナノ粒子は、6ヶ月以上の長期に渡ってFC流体中に良好な分散状態を保った。非定常細線加熱法による酸化チタンナノ流体の熱伝導率測定値はHamilton-Crosser式で求めた推算値と良く一致した。酸化チタンナノ流体を冷媒とする単相流冷却試験を行ったところ、ベース流体に比べてヒーター表面温度は増加した。

研究成果の概要(英文)：Preparation of metal oxide nanoparticle dispersed perfluorocarbon fluid (FC) base nanofluid has been investigated for heat transfer enhancement of FC fluid. Titanium or aluminium oxide nanoparticle was prepared by controlled metal alkoxide hydrolysis in water-in supercritical CO₂ microemulsion using fluorocarbon surfactants for promoting well-dispersed TiO₂ or Al₂O₃ nanoparticles into FC base fluids. The good dispersion stability of TiO₂/Al₂O₃ dispersed FC nanofluid was maintained for over 6 months. The thermal conductivities of TiO₂ nanofluids obtained from transit thin hot wire method showed that thermal conductivity of the TiO₂ nanofluids was almost same as estimated values obtained by Hamilton-Crosser model. The experimental results of TiO₂ nanofluid single-phase liquid cooling test showed that the heater surface temperature was increased comparing with base fluid.

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノスケール伝熱

キーワード：ナノ流体 超臨界流体 フッ素化炭化水素系流体 熱伝導率 単相流冷却

1. 研究開始当初の背景

クラウドベースコンピューティングやインターネット各種サービス等の根幹をなすデータセンタサーバには、高発熱密度 CPU が実装されつつある。従来の空冷冷却では、この種のサーバの全消費電力に占める冷却ファン等の消費電力が数 10%以上となる。スーパーコンピュータの CPU 冷却には高誘電率のフッ素系液体(FC 流体)による直接液冷が実施されており、高性能データサーバでも冷却効率の高い直接液冷方式への変換が検討されている。FC 流体を用いた伝熱装置における最大の問題点は、FC 流体の熱伝導率や熱容量が代表的な伝熱流体である水やエチレングリコール等に比べ数 10 分の 1 程度と低いことである。この欠点を克服するため、Yang と Han は FC 流体へフッ素系界面活性剤/水あるいはフッ素系界面活性剤/酸化物ナノ粒子をそれぞれ添加し、超音波分散処理を行うことで数 nm サイズの微小水滴や酸化物ナノ粒子が FC 流体中に長期に渡って安定分散した FC ナノ流体を開発し、この流体がベース流体に比べ高有効熱伝導率を有することを示した (*App. Phys. Lett.* **88**, 261914(2006), **89**, 083111(2006), **92**, 013118(2008).)。しかしながらこの系では超音波分散処理等の外部エネルギーが必要である、機械的分散に基づくため長期分散安定性が不明である等の問題がある。

2. 研究の目的

本研究では FC 流体の熱輸送能力を飛躍的に向上させる新規な方法として、近年研究されている水/フッ素化炭化水素系界面活性剤/超臨界二酸化炭素系マイクロエマルジョン系におけるナノ粒子合成反応に着目した。この反応系でチタンアルコキッドから合成した TiO₂ ナノ粒子表面は、図 1 で示すようにフッ素化炭化水素系界面活性剤等に被覆されている可能性が高く、同様の化学ユニットをもつ FC ナノ流体と“良くなじむ”ことが想定され、従来にない自発的に (=外部エネルギーの投入無しで) かつ長期に渡り、FC 流体中に nm サイズで均一分散することが期待できる。

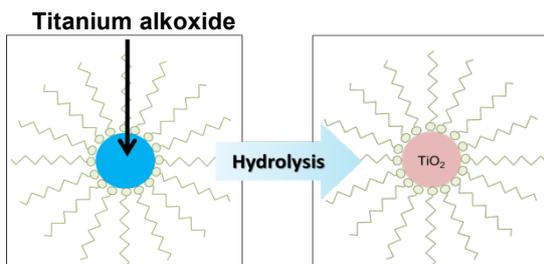


図 1 水/フッ素化炭化水素系界面活性剤/超臨界二酸化炭素系マイクロエマルジョン系におけるナノ粒子合成反応

この観点から、本研究では水/フッ素化炭化水素系界面活性剤/超臨界二酸化炭素から形成されるマイクロエマルジョン系で、フッ素化アルキル基被覆された酸化物ナノ粒子を合成出来る反応装置の開発を行う。この方法で合成したナノ粒子の化学的性状や FC 流体への分散安定性について調べ、本法により得られたナノ粒子を用いることで、FC 流体中に長期間に渡り安定に高度分散した新規ナノ流体の実現が可能であるか、さらに得られたナノ流体の熱伝導率や熱容量などの熱物性評価を行い、模擬 CPU への冷却実験を実施して、新規伝熱流体としての実現可能性を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

①水/フッ素化炭化水素系界面活性剤/超臨界二酸化炭素系マイクロエマルジョンを微小反応場とする FC 流体中に nm サイズで均一分散する金属・金属酸化物ナノ粒子の化学合成

図 2 に装置の概略を示す。高圧セルに Titanium(IV) tetraisopropoxide (TTIP) や Aluminum isopropoxide (AIP) を isopropanol(IPA)に所定量溶かした原料溶液 50[ml]、超純水 0.4[ml]、種々のフッ素化炭化水素系界面活性剤 1[ml]を攪拌しながら加えた。ポンプで二酸化炭素を室温下圧力 8.5~9.0[MPa]で高圧容器に送り込んだ後密封し、恒温槽にて 60[°C]まで加熱することで、内部圧力 27~28[MPa]を保ったまま 5 時間攪拌した後、減圧し加水分解・脱水縮合反応で生成した TiO₂ や Al₂O₃ ナノ粒子を回収した。得られた試料は遠心分離し、IPA を取り除いた後 Novec HFE-7200 に濃度 0.8wt. % で再分散させ TiO₂ や Al₂O₃ ナノ粒子が分散した HFE-7200 ベースナノ流体を得た。SAXS, SEM により TiO₂ および Al₂O₃ ナノ粒子のキャラクタリゼーションを行った。

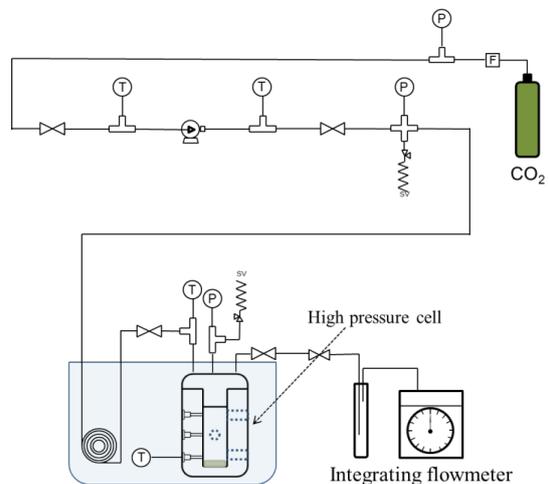


図 2 ナノ流体合成装置

②FC ナノ流体の熱物性評価

図 3 にナノ流体の熱伝導率を測定するのに用いた非定常細線加熱法実験装置の概要を示す。被測定溶液をいれた白金細線(φ20μm)加熱プローブを含む測定セルを恒温槽に入れ、常用標準白金抗温度計を用いて約 30 分間恒温槽温度が±0.1[°C]以内になるまで静置後、白金細線の抵抗がほぼ一定に推移するまで測定した。その後定電流電源を用い白金細線に電流を流し、白金線に流れる電流と電圧を 0.1 秒間隔で約 20 秒間測定することから求めた温度の経時変化 $d\Delta T/d\ln t$ から、(1) 式により熱伝導率 k を決定した。

$$k = \left(\frac{q}{4\pi} \right) / \left(\frac{d\Delta T}{d\ln t} \right) \quad (1)$$

ここで q は細線の単位長さ当たりの発熱量である。

③模擬 CPU の冷却伝熱実験を通じた FC ナノ流体の伝熱性能評価

ダミーCPU 熱源である薄型セラミックヒータを市販の CPU 冷却用水冷ヒートシンクを用いて冷却する構成の、図 4 に示す单相流伝熱性能評価試験装置を制作し、冷媒をナノ

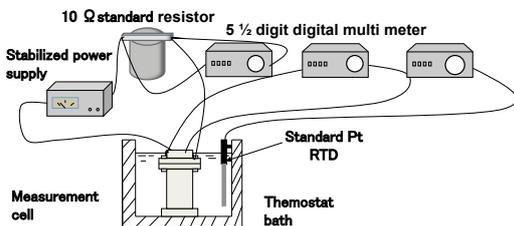


図 3 非定常細線加熱法による熱伝導率測定装置

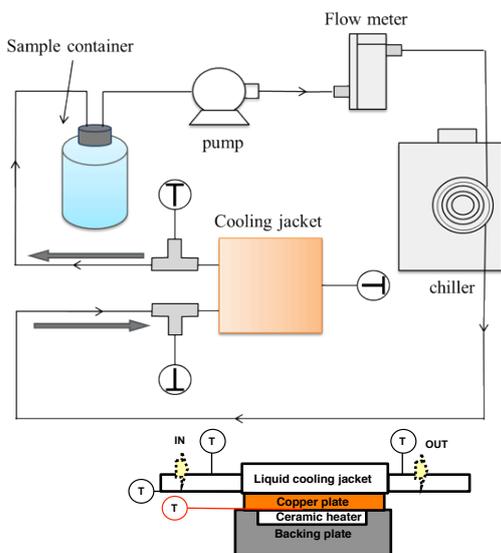


図 4 单相流液冷実験装置

流体にした場合の伝熱性能評価を行う。ここでは体積分率や粒子サイズと形状の異なる金属ナノ粒子、金属酸化物ナノ粒子を分散させた場合の伝熱性能について調べ、新規 FC ナノ流体の伝熱流体としての適用可能性について検討した。

4. 研究成果

①水/フッ素化炭化水素系界面活性剤/超臨界二酸化炭素系マイクロエマルジョンを微小反応場とする FC 流体中に nm サイズで均一分散する金属・金属酸化物ナノ粒子の化学合成

金属アルコキシドとして TTIP を、フッ素化炭化水素系界面活性剤として 3 種類の FOMBLIN(-HC/04, -HC/25, -HC/R)、2 種類の ZONYL(FSO, 7950)の計 5 種類をそれぞれ用いて TiO₂ ナノ粒子の合成を試みた。FOMBLIN を用い [TTIP]=0.4[mol] の条件で合成した試料の中で HFE-7200 に対する分散安定性が最も良かったのは、FOMBLIN-HC/25 を用いたもので、約 2 週間分散状態を維持した。図 5 に合成 TiO₂ ナノ粒子の SEM 画像を示す。

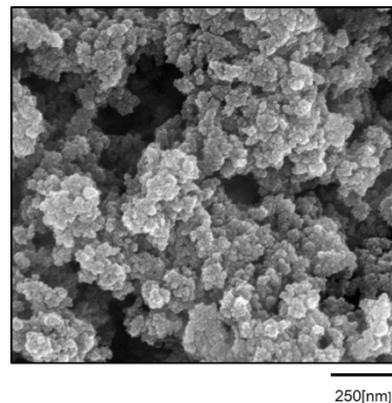


図 5 FOMBLIN HC/25 を用いて合成した TiO₂ ナノ粒子の SEM 像

Zonyl を用いた合成では TTIP 濃度を 0.04[mol/l]にして合成を行った。Zonyl-7950 を用いたものでは約 1 日間分散状態を維持した。さらに Zonyl FSO を用いた場合では大幅な分散安定性の向上がみられた。図 6 に Zonyl FSO を用いて合成した TiO₂ ナノ粒子の SEM 画像と、このナノ粒子を Novec 7200 中に分散させたナノ流体の様態をそれぞれ示す。40~50[nm]の粒子が凝集し二次粒子となり、HFE-7200 中に均一分散していると考えられる。また図 6 に示したナノ流体の良好な分散は、静置状態で約半年以上の長期に渡って維持できた。

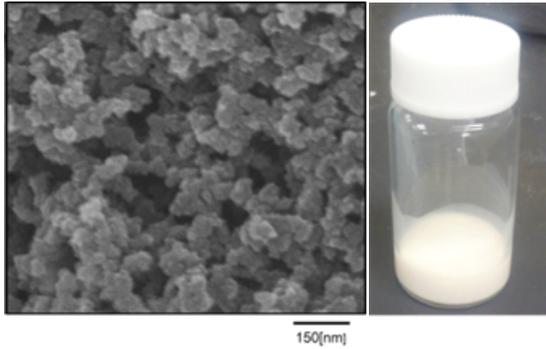


図6 Zonyl FSO を用いて合成した TiO₂ ナノ粒子の SEM 像と HFE-7200 ベース TiO₂ ナノ流体の様態

次に金属アルコキンドを AIP に、界面活性剤を Novec FC-4430, 4432 にそれぞれ変更して同様の合成条件により Al₂O₃ ナノ粒子の合成を試みた。図7に Novec FC-4432 を用いて合成した Al₂O₃ ナノ粒子の SEM 画像と、このナノ粒子を Novec 7200 中に分散させたナノ流体の様態をそれぞれ示す。約 50[nm] の粒子が凝集し二次粒子となり Novec HFE-7200 中に均一分散していると考えられる。また図5に示したナノ流体同様、約半年以上に渡って良好な分散状態を維持できた。



図7 Novec FC-4432 を用いて合成した Al₂O₃ ナノ粒子の SEM 像と HFE-7200 ベース Al₂O₃ ナノ流体の様態

以上の結果から、本研究で試みたフッ素化炭化水素系界面活性剤被覆ナノ粒子合成により、図6や図7に示すような、長期間に渡り均一分散状態を維持できる FC 流体ベース金属酸化物ナノ粒子分散型ナノ流体の合成に成功した。

②FC ナノ流体の熱物性評価

①で良好なナノ粒子分散状態を実現出来た図5で示す HFE-7200 ベース TiO₂ ナノ流体を被測定試料として、図3で示した細線加熱法実験装置を用いて有効熱伝導率の測定を行った。このうち TiO₂ ナノ流体の結果を表1に示す。表中でナノ流体温度が 20℃の場合には、ベース流体である HFE-7200 の文献

表1 HFE-7200 ベース TiO₂ ナノ流体の有効熱伝導率

T [°C]	Measurement value [W/(m·K)]	H-C model [W/(m·K)]
30	0.0696	0.0695
40	0.0703	-
50	0.0715	-

値と分散体である TiO₂ のバルク状態での文献値を使って、スラリー系など固-液混合系で良く用いられる熱伝導率推算式である、(2)式で示される Hamilton-Crosser 式で計算した推算値(H-C model)も示した。

$$k_{nf} = k_f \left[\frac{k_s + (n-1)k_f - (n-1)\phi_s(k_f - k_s)}{k_s + (n-1)k_f - \phi_s(k_f - k_s)} \right] \quad (2)$$

ここで k :熱伝導率、 ϕ :ナノ粒子の体積分率、添字 f 流体、 s :ナノ粒子、 nf ナノ流体をそれぞれ示す。また n はナノ粒子の形状係数であるがここでは球を仮定し $n=3$ とした。ナノ流体の有効熱伝導率は Hamilton-Crosser 式で求めた推算値より増大する場合があることが報告されているが、本研究のナノ流体では、両者は良い一致を見た。

③模擬 CPU の冷却伝熱実験を通じた FC ナノ流体の伝熱性能評価

ベース流体である HFE-7200 と②で熱伝導率を測定した TiO₂ ナノ流体を図4の単相流液冷装置の冷媒としてそれぞれ用いた際の、冷媒流量とセラミックヒータ表面温度の関係を図8に示す。400 ml/min から 1,000 ml/min の全ての流量域に関して、TiO₂ ナノ流体を用いた場合のほうが、ベース流体を用いた場合よりもヒータ表面温度が上昇して

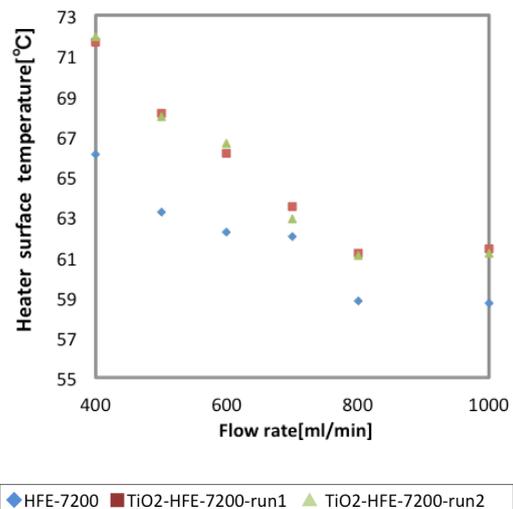


図8 HFE-7200 ベース TiO₂ ナノ流体を用いた単相流冷却試験結果

いる結果が得られた。実験終了後に回収したTiO₂ナノ流体中のTiO₂ナノ粒子の一部に凝集が認められ、この凝集物が流動抵抗や伝熱抵抗となって単相流液冷の伝熱性能を低下させた可能性がある。そこで現在、圧力・温度および時間などのナノ粒子合成反応条件の最適化、およびナノ流体合成反応の一連のプロセスの中で、ナノ粒子回収時に回収物全体を凍結乾燥する等により回収物中の未反応物や余剰界面活性剤の除去を行うことで、単相流液冷試験中でも極力凝集が生じない金属酸化物ナノ分散ナノ流体が調製可能であるか検討を行っている。

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)

[学会発表] (計 5 件)

- 1) M. Sato, Chemical aspects of nanofluids for heat transfer enhancements, Seventh International Conference on TWO-PHASE SYSTEMS FOR GROUND AND SPACE APPLICATIONS, Beijing, China, September 17-21 (2012). (Keynote lecture)
- 2) 大内泰斗, 佐藤正秀, 深萱正人, 新本康久, 大田治彦, 阿部宜之, 飯村兼一, 古澤毅, 鈴木昇: フッ素化炭化水素ベースナノ流体の調製とその伝熱特性, 日本機械学会熱工学カンファレンス 2012, 熊本大学, 2012年11月.
- 3) 山村秀, 佐藤正秀, 古澤毅, 鈴木昇: 超臨界二酸化炭素を用いるフッ素化炭化水素系新規ナノ流体の合成, 第50回日本伝熱シンポジウム, 仙台, 2013年5月.
- 4) S. Yamamura, M. Sato, T. Ouchi, K. Iimura, M. Fukagaya, Y. Shinmoto, H. Ohta, Y. Abe, T. Furusawa and N. Suzuki, Synthesis of Fluorocarbon-base Nanofluids and Their Applications for Thermal Management, Proceedings of eighth International Topical Team Workshop on TWO-PHASE SYSTEMS FOR GROUND AND SPACE APPLICATIONS, Bremen, Germany, September 16-19, (2013) (2 Pages).
- 5) 佐藤正秀, 山村秀, 鈴木新一郎, 古澤毅, 鈴木昇: 均一分散ナノ流体の熱物性および伝熱特性, 第79回化学工学会年会, 岐阜大学, 2014年3月.

ホームページ等

<http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/~masa>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 正秀 (SATO MASAHIDE)
宇都宮大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 10261504

(2) 連携研究者

阿部 宜之 (ABE YOSHIYUKI)
産業技術総合研究所
研究者番号: 10356371

佐藤 剛史 (SATO TAKAFUMI)
宇都宮大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 60375524