

平成 2 6 年 5 月 2 8 日現在

機関番号： 1 1 3 0 1

研究種目： 若手研究(B)

研究期間： 2012 ~ 2013

課題番号： 2 4 7 6 0 1 5 5

研究課題名（和文）イオン液体に金属ナノ粒子を高濃度分散させたナノ流体の熱伝導特性

研究課題名（英文）Thermal conductivity properties of IoNanofluids

研究代表者

富田 大輔（TOMIDA, DAISUKE）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号： 3 0 4 3 1 4 7 2

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,300,000 円、（間接経費） 390,000 円

研究成果の概要（和文）：イオン液体にナノ粒子を分散させたイオンナノ流体を作製し、熱流動特性を調査した。熱伝導率は非定常短細線法により測定した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子、Pdナノ粒子を標準イオン液体である1-hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amideに分散させ熱伝導特性を調べたところ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子と比較してPdナノ粒子を分散させたイオンナノ流体で高い熱伝導特性が確認された。また、ナノ流体の粘性率は分散させたナノ粒子の体積分率の増加に伴い上昇するが、Batchelorの式には従わなかった。

研究成果の概要（英文）：The IoNanofluids which disperse nanoparticles in the ionic liquids were prepared, and thermal conductivity and flow properties were investigated. Thermal conductivities were measured using the transient short hot-wire method. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles or Pd nanoparticles were dispersed in the 1-hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide which is the reference ionic liquid and thermal conductivity and flow properties were investigated. High thermal conductivity properties were confirmed by the IoNanofluid which dispersed Pd nanoparticles as compared with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles.

研究分野： 高圧流体物性

科研費の分科・細目： 機械工学・熱工学

キーワード： nanofluid ionic liquid thermal conductivity

## 1．研究開始当初の背景

ナノ流体は作動流体にナノオーダーの粒子を混合したものであり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  などのナノ粒子を水やエチレングリコールに分散させることにより熱伝導率が高くなることが知られている。

しかし、水やエチレングリコールに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  などのナノ粒子を高濃度で分散安定に保つのは難しく 5 vol%程度しか安定に分散しないため、熱伝導特性向上の効果は限られている。ナノ粒子をチオールなどで表面修飾することでシクロヘキサン中に高濃度分散させることは可能であるが、高温での使用は難しい。

近年、Castro らによりイオン液体にカーボンナノチューブを分散させたイオンナノ流体により高熱伝導率媒体を作製する試みがなされている<sup>1</sup>。イオン液体は広い温度範囲で液体状態を呈するという特徴を有する。一方、これまで報告されているイオン液体の熱伝導率は  $0.1\sim 0.2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 程度であり、熱媒体として用いるには熱伝導率の向上が求められる。

研究代表者はイオン液体の粘性率、熱伝導率に関する研究に加えて、イオン液体中で金属ナノ粒子を作製し、これを触媒として用いる研究を進めてきた。これらの経緯から、ナノ粒子の分散媒としてイオン液体を用いれば、イオン液体自体がナノ粒子の分散安定化剤として作用するため、ナノ粒子を表面修飾することなく高濃度に分散させることが期待でき、金属ナノ粒子を高濃度分散させることで飛躍的に熱伝導特性を向上できる可能性がある。また、熱媒体として利用するには、粘性率も重要な指標であり、ナノ粒子を分散させることで、粘性率にどのような影響を与えるか把握する必要がある。

そこで本研究ではイオン液体を分散媒としたナノ流体の粘性率、熱伝導率を測定し、熱流動特性について調べることとした。

## 2．研究の目的

本研究では、イオン液体に金属ナノ粒子を分散させることで熱伝導特性の向上を目指したイオンナノ流体の熱流動特性を調査する。

イオン液体に金属ナノ粒子を分散させ、金属ナノ粒子濃度と熱伝導率の関係を明らかにする。また、比較対象としてアルミナナノ粒子をイオン液体に分散させたイオンナノ流体の熱伝導率を測定する。

作動媒体として用いるには、熱伝導特性に加え、流動特性も重要になる。このため、金属ナノ粒子濃度が粘性率に与える影響について明らかにすることを目的とする。粘性率に関しても、比較対象としてアルミナナノ粒子を分散させたイオンナノ流体の粘性率を測定する。

## 3．研究の方法

### （1）イオンナノ流体の調製

標準イオン液体である 1-hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide ([HMIM][NTf<sub>2</sub>]) (図1) を分散媒としてイオンナノ流体を作製した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子は超音波により分散させた。Pdナノ粒子は [HMIM][NTf<sub>2</sub>] に酢酸パラジウムおよびエタノールを加え、室温で 24 h 攪拌した。その後、70℃で 24 h 真空乾燥させた。

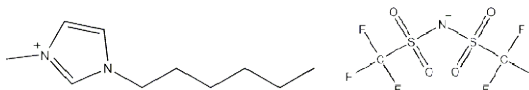


図 1 標準イオン液体[HMIM][NTf<sub>2</sub>]の構造

### （2）実験装置

イオンナノ流体の粘性率は細管法により測定した。細管粘性率計を図2に示す。細管には液面の通過時間を測定するための線が二箇所あり、液面が二箇所の線の間を通過する時間を測定した。また、イオン液体純成分の粘性率は転落球粘性率計で測定した。粘性率を求める際に必要な密度はピクノメータおよび振動管密度計で測定した。

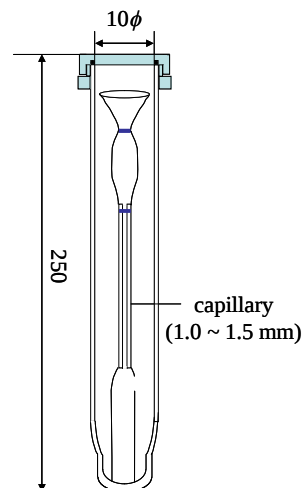


図 2 細管粘度計の概略図

熱伝導率は非定常短細線法により測定した。非定常短細線法の測定セルを図3に示す。本測定法は実験結果と数値解析結果を組み合わせることで非定常細線加熱法に比べ短い白金細線を用いることが可能であり、このため少量の試料で測定することができる。金属ナノ粒子を分散させたイオンナノ流体の測定においては、加熱電流の試料への漏れを防ぐために

絶縁被膜を行う予定であったが、直径50  $\mu\text{m}$  の白金細線に絶縁被膜を均一に作製することが困難であったため、白金細線の長さを短くすることで抵抗を小さくし、試料への加熱電流の漏れの影響を極力小さくした。

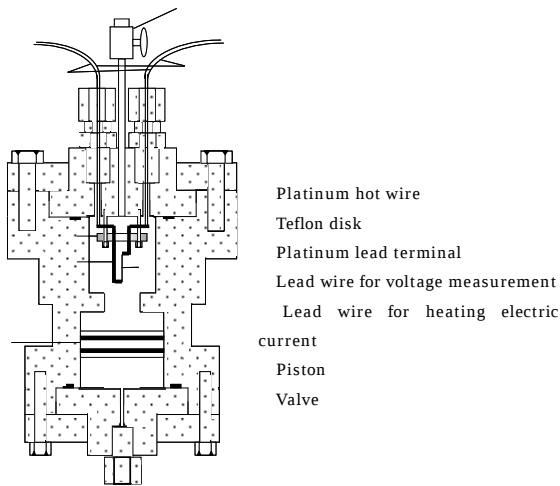


図3 非定常短細線法の測定セル

図4に測定回路の概略を示す。まず、微小電流をメイン回路に流し、標準抵抗部の電圧とプローブの電圧を測定する。標準抵抗部の電圧値から求められる電流値とプローブの電圧値からプローブの抵抗値を求め、プローブの抵抗と温度の検量線から初期温度を求める。次に、プローブの温度上昇が加熱開始から1秒後に1 K以内になるように加熱電流を設定し、ダミー回路側に電流を流す。電流が安定した後、メイン回路側にスイッチを切り替え、標準抵抗部の電圧とプローブの電圧を測定した。そして、白金細線の温度上昇の経時変化を求めた。この結果と実験条件に基づく数値解析から熱伝導率を算出した。

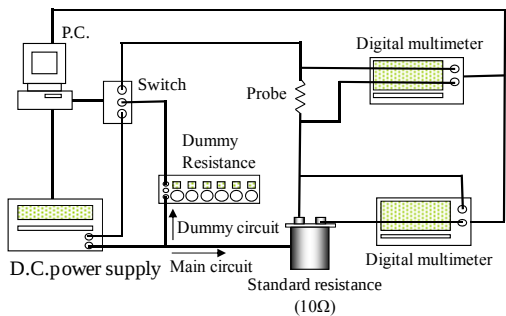


図4 測定回路の概略図

4. 研究成果

はじめに、分散媒であるイオン液体の粘性率、熱伝導率を測定し文献値との比較を行った。表1に合成したイオン液体のCHN元素分析結果を示す。合成したイオン液体は標準イオン液体[HMIM][NTf<sub>2</sub>]をはじめ、1-butyl-3-methyl imidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl] amide ([BMIM][NTf<sub>2</sub>])および 1-octyl-3-methyl imidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl] amide ([OMIM][NTf<sub>2</sub>])である。いずれのイオン液体も純度 99%以上の試料を得た。

表1 合成したイオン液体の純度評価

| Element     | [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] |       | [HMIM][NTf <sub>2</sub> ] |       | [OMIM][NTf <sub>2</sub> ] |       |
|-------------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
|             | Calculated                | Found | Calculated                | Found | Calculated                | Found |
|             | (mass%)                   |       | (mass%)                   |       | (mass%)                   |       |
| C           | 28.64                     | 28.41 | 32.21                     | 32.06 | 35.36                     | 35.12 |
| H           | 3.60                      | 3.39  | 4.28                      | 4.11  | 4.88                      | 4.73  |
| N           | 10.02                     | 9.98  | 9.39                      | 9.32  | 8.84                      | 8.62  |
| Water (ppm) | 91                        |       | 84                        |       | 79                        |       |
| [Cl] (ppm)  | —                         |       | —                         |       | —                         |       |

図5に[BMIM][NTf<sub>2</sub>]の粘性率と文献値の偏差を示す。いずれの文献値との比較においても5%以内で一致した。

図6に[HMIM][NTf<sub>2</sub>]の粘性率の IUPAC 推奨式<sup>2</sup>との偏差を示す。IUPAC推奨式はKandil

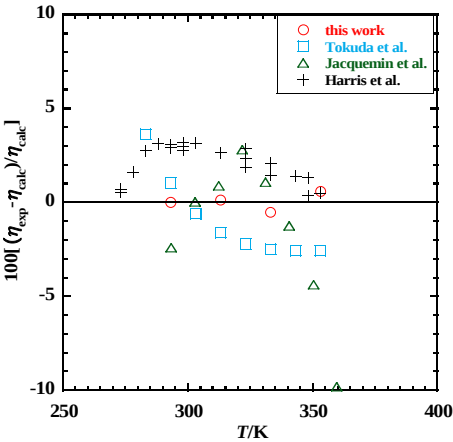


図5 [BMIM][NTf<sub>2</sub>]の粘性率の文献値との偏差

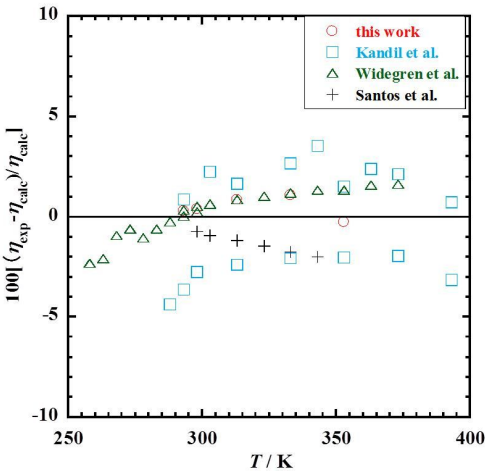


図6 [HMIM][NTf<sub>2</sub>]の粘性率の文献値との偏差

ら、Widegren ら、Santos らの測定値を用いて作成されている。本研究による測定値は IUPAC 推奨式に  $\pm 1.1\%$  以内で一致し、353.15 K の測定値を除いて Widergren らの測定値と非常に良く一致した。

図 7 に [OMIM][NTf<sub>2</sub>] の粘性率と文献値の偏差を示す。[OMIM][NTf<sub>2</sub>] の粘性率の温度依存性に関するデータは Tokuda らの報告以外に見当たらなかったが、4% 以内で文献値に一致した。

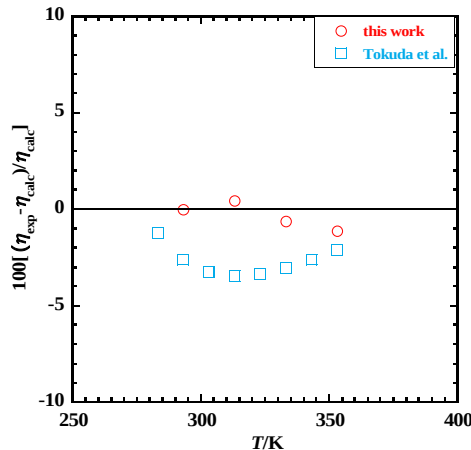


図 7 [OMIM][NTf<sub>2</sub>] の粘性率の文献値との偏差

図 8 にイオンナノ流体の粘性率増加比と体積分率の関係を示す。実線は Batchelor の式による計算値である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を分散させたイオン液体、Pd ナノ粒子を分散させたイオン液体ともに Batchelor の式に従わなかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を分散させた場合と比較して Pd ナノ粒子を分散させたイオン液体は粘性率の増加比は小さかった。

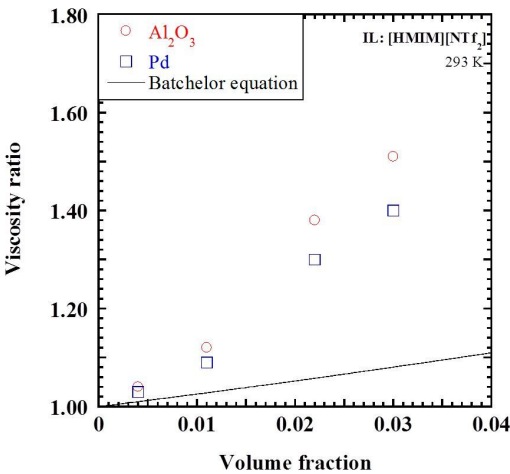


図 8 イオンナノ流体の粘性率増加比と体積分率の関係

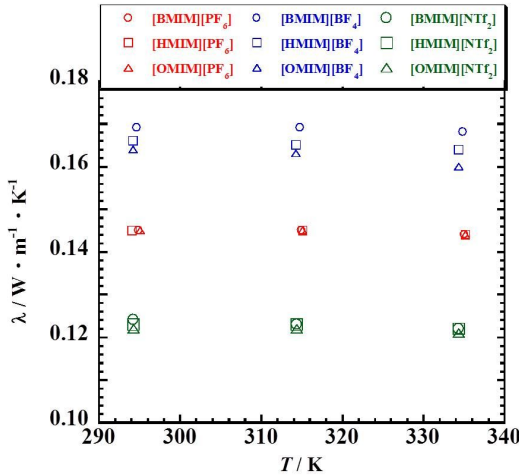


図 9 1-Alkyl-3-methylimidazolium 系イオン液体の熱伝導率の比較

本研究で測定した 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl] amide とこれまで測定してきたアニオンが異なる 1-alkyl-3-methylimidazolium 系イオン液体の熱伝導率の比較を図 9 に示す。NTf<sub>2</sub> をアニオンとする 1-alkyl-3-methylimidazolium 系イオン液体は PF<sub>6</sub> をアニオンとする 1-alkyl-3-methylimidazolium 系イオン液体と同様、熱伝導率のアルキル鎖長依存性が小さかった。

表 2 に Fröba らの推算値<sup>3</sup>との比較を示す。Fröba らの推算値はアルキル鎖の長さが増加するに従い、実験値と良好に一致した。

表 2 Fröba らの推算値との比較

| Ionic liquid              | $\lambda_{\text{exp}}$<br>W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> | $\lambda_{\text{pre}}$<br>W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> | Dev.<br>% |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] | 0.124                                                           | 0.116                                                           | 7.0       |
| [HMIM][NTf <sub>2</sub> ] | 0.123                                                           | 0.119                                                           | 3.4       |
| [OMIM][NTf <sub>2</sub> ] | 0.122                                                           | 0.121                                                           | 0.6       |

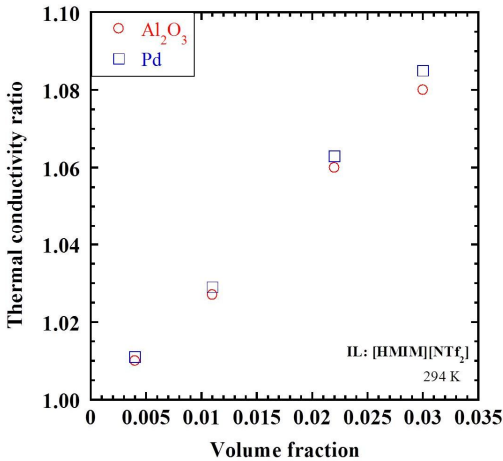


図 10 イオンナノ流体の熱伝導率増加比と体積分率の関係

図 10 にイオンナノ流体の熱伝導率増加比と体積分率の関係を示す。体積分率増加に伴い、熱伝導率の増加比は線形で増大した。Pd ナノ粒子を分散させたイオンナノ流体は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を分散させたイオンナノ流体に比べて、体積モル分率増加に対する熱伝導率の増加比は大きかった。しかし、Pd ナノ粒子では飛躍的に熱伝導率が高くなることはなかった。これは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の熱伝導率が  $36 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  であるのに対し、Pd の熱伝導率が  $72 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  と比較的熱伝導率が近いためであると考えられ、さらなる熱伝導率向上のためには Ag(熱伝導率  $429 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ) ナノ粒子をイオン液体に安定的に分散させる手法を確立させる必要がある。

#### 参考文献

1. C. A. Nieto de Castro, M. J. V. Lourenco, A. P. C. Riberio, E. Langa, S. I. C. Viera, P. Goodrich, C. Hardacre, “Thermal Properties of Ionic Liquids and Ionanofluids of Imidazolium and Pyrrolinium Liquids” *J. Chem. Eng. Data* **55**, 653 (2010).
2. R. D. Chirico, V. Diky, J. W. Magee, M. Frenkel, K. N. Marsh, “Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis[(Trifluoromethyl) Sulfonyl]amide (Including Mixtures) part 2. Critical evaluation and recommended property values (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.* **81**, 791 (2009).
3. A. P. Fröba, M. H. Rausch, K. Krzeminski, D. Assenbaum, P. Wasserscheid, A. Leipertz, “Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction” *Int. J. Thermophys.* **31**, 2059 (2010).

#### 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2件)

富田大輔、喬焜、横山千昭、イオン液体を分散媒としたナノ流体の熱流動特性、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学

Daisuke Tomida, Kun Qiao, Chiaki Yokoyama, Viscosity and Thermal Conductivity of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide at Pressures up to 20 MPa, The 10<sup>th</sup> Asian Thermophysical Properties Conference, 2013年9月30日, Korea.

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

富田 大輔 (TOMIDA DAISUKE)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：30431472

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし