

実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 Experimental Report 	承認日 Date of Approval 2017/4/7 承認者 Approver Kaoru Shibata 提出日 Date of Report 2017/4/7
課題番号 Project No. 2015A0311 実験課題名 Title of experiment ナノ流体中の溶媒分子の拘束状態の解析 実験責任者名 Name of principal investigator 矢野一久 所属 Affiliation (株)豊田中央研究所	装置責任者 Name of Instrument scientist 柴田 薫 装置名 Name of Instrument/(BL No.) DNA(BL02) 実施日 Date of Experiment 2017/1/19-2017/1/21

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

下表に示す銅ナノ粒子含有エチレングリコール溶液、及び、アルミナ含有水溶液、それらの比較としてエチレングリコール溶液(EG)について、DNA(BL02)にて中性子準弾性散乱測定を行った。

サンプル名	溶媒	ナノ粒子	濃度 [vol%]
EG	EG	-	-
Cu-EG2	EG	Cu	1.32
Cu-EG1	EG	Cu	2.53
Al ₂ O ₃ /水	水	Al ₂ O ₃	8.57

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
 Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

・実験方法
 DNA (BL02)にて中性子準弾性散乱測定を行った。外筒内径 14 mm, 内筒外径 13.6 mmの二重円筒容器の隙間に試料 0.39 ml を流し込み, He 下で密閉した。真空処理により, 容器が完全に密閉されていることを確認後, 測定に供した。測定は, 295K と 273K で行った。

・結果
 Cu/EG-1 の $Q=1.08 \text{ \AA}^{-1}$ での準弾性散乱スペクトルを図 1 に示す。横軸は ΔE , 縦軸は動的構造因子になる。また, ○印が実測値を示している。水素原子の時刻 0 での位置と t 秒後の位置の相関を表した関数が時間とともに指数関数的に減衰すると仮定し $\exp(-t/\tau)$, それをフーリエ変換するとローレンツ関数になる。下式に示すように, 遅い成分(並進運動)と速い成分(回転運動), 弾性散乱成分(δ)の 3つの関数からなると仮定して, フィッティングした結果が赤でプロットしてある。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

$$S(Q, E) = \{A_{\text{delta}} \delta(E) + A_{\text{fast}} L(\Gamma_{\text{fast}}, E) + A_{\text{slow}} L(\Gamma_{\text{slow}}, E)\} \otimes R(Q, E)$$

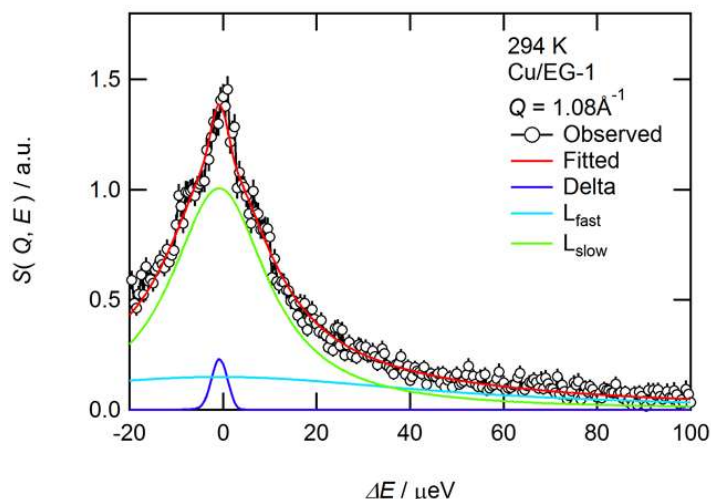


図1 中性子準弾性散乱スペクトルとそのフィッティング結果

フィッティング結果から、実測値は、ほとんどが、遅い成分（エチレングリコール分子の並進運動）によるものと考えられる。ローレンツ関数の半値半幅が $1/\tau$ になることから、遅い成分の半値半幅と Q^2 をプロットし、単純拡散モデルにより求めた並進運動の自己拡散係数を表2にまとめて示す。温度が高い方が、自己拡散係数が大きくなっており、これは、自明である。しかしながら、ナノ粒子の影響については、予想外の結果が得られた。SPRING8 での X線非弾性散乱測定の結果から、溶媒の集団的挙動が銅ナノ粒子の存在により、影響を受けることが分かっており、溶媒分子自体が動きにくいものと推測された。したがって、ナノ粒子の添加により、自己拡散係数は、減少するものと予測された。しかしながら、いずれの測定温度においても、銅ナノ粒子の濃度が高いほど、自己拡散係数が大きくなっており、並進運動がより活発になっていることが示唆された。この理由については、次の二つの理由が考えられる。第一は、不純物の影響である。ポリビニルピロリドン (PVP) をナノ粒子の分散剤として用いている。この PVP 量が多いために、自己拡散係数が大きくなった可能性がある。第二には、水素結合の影響がある。エチレングリコールは水素結合を有しており、その水素結合が影響を受けている可能性がある。水素結合数の低下により、溶媒がより高密度化し、熱伝導率が向上したが、エチレングリコール分子自体は、水素結合の減少により、動きやすくなっていることが示唆される。これらの仮説を検証するため、今後、NMR 測定、IR 測定を行い、PVP の割合、水素結合に関するデータを蓄積していく予定である。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

表 2 単純拡散モデルから求めた自己拡散係数

温度 [K]	サンプル	自己拡散係数 [$10^9 \text{m}^2/\text{s}$]
273	EG	0.033
	Cu/EG-2	0.050
	Cu/EG-1	0.079
295	EG	0.097
	Cu/EG-2	0.125
	Cu/EG-1	0.164

続いて、アルミナナノ粒子分散水溶液について測定を行った。なお、測定時間の関係から、純水についての測定は行わなかった。 $Q=0.325 \text{ \AA}^{-1}$ での準弾性スペクトルを図 2 に示す。

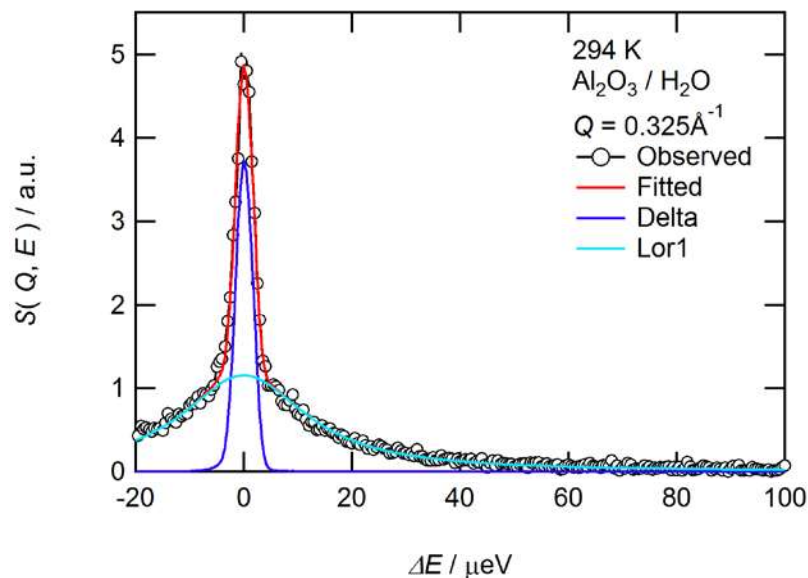


図 2 中性子準弾性散乱スペクトルとそのフィッティング結果

ピークの広がり小さいことから、遅い成分、速い成分は考えず、下式に従いフィッティングを行った。

$$S(Q, E) = \{A_{\text{delta}} \delta(E) + A_{\text{lor}} L(\Gamma, E)\} \otimes R(Q, E)$$

並進運動の自己拡散係数は、 $1.52 \text{E}10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ と算出された。Cu/EG 系に較べると高い値である。NMR 測定から求められた純水の自己拡散係数は $2.02 \text{E}10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ であり¹、本測定値は 75%程度の値である。アルミナナノ粒子の存在により、水の運動が抑制されている可能性が示唆された。本結果は、Cu ナノ流体で得られた結果と逆の結果である。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

アルミナナノ粒子の濃度が Cu ナノ粒子に較べて非常に高いために、溶媒が拘束された可能性がある。この点については、今後、濃度が薄い系、および純水について同装置で測定を行い、明らかにする必要がある。

・参考文献

1 <http://dtrx.de/od/diff/>