

# ナノ流体現象の機構解明とその応用

## : カーボンナノチューブによる水輸送

客野 遥\* 松田 和之\*\* 小倉 宏斗\*\*\* 宮田 耕充\*\*\*\* 真庭 豊\*\*\*\*

### Study on the Mechanism and Application of Nanoscale Fluid Flows

#### : Water Transport through Carbon Nanotubes

Haruka KYAKUNO\* Kazuyuki MATSUDA\*\* Hiroto OGURA\*\*\* Yasumitsu MIYATA\*\*\*\* Yutaka MANIWA\*\*\*\*

#### 1. 緒言

ナノ空洞内の物質は、バルク状態の性質からは予測できない新規な振舞いを示す。例えば単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 内部の流体においては、高速流体輸送、高速プロトン伝導などに関する多数の理論的・実験的報告がなされている[1-3]。とくに流体輸送については、SWCNTの“ナノサイズの管”において、マクロな流体力学のいわゆる「滑りなしの条件」が破綻することが示唆されている(図1)。これは摩擦なしの流れの実現可能性として注目されているが、その輸送メカニズムはまだじゅうぶんに明らかにされていない。

本プロジェクト研究は、ナノ空洞における流体のバルクとは異なる流動性の起源を明らかにすること、およびそれを応用したナノ材料の新規物性制御・新規機能開発を行うことを目的とする。2020年度は、SWCNTの水輸送について分子動力学(MD)計算による研究を行った。概要を以下に報告する。

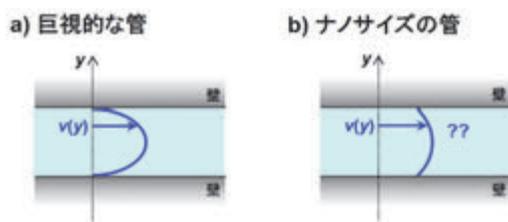


図1. 空洞内を流れる流体の動径方向の速度分布の模式図。a)の巨視的な管において流体は連続体として振舞い、壁面での流体の速度はゼロである(滑りなしの条件)。b)のナノサイズの管では、壁面との摩擦がない(または非常に小さい)流れの可能性が議論されている。

\*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

\*\*教授 物理学教室

Professor, Institute of Physics

\*\*\*特別研究員 工学研究所

Researcher, Research Institute for Engineering

\*\*\*\*客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

#### 2. 方法と結果

従来のマクロな流体力学によれば、水などの粘性流体が半径一定の円管内を流れるときの流速分布は、Navier-Stokes (N-S)方程式の厳密解として

$$v(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L}(R^2 - r^2) \quad (1)$$

と表される。ここで $\Delta P$ は管の両端の圧力差、 $R$ は管の半径、 $r$ は管中心からの半径方向の距離、 $L$ は管の長さ、 $\eta$ は流体の粘性係数である。また、このとき体積流量は

$$Q_{H-P} = \frac{\pi \Delta P}{8\eta L} R^4 \quad (2)$$

となる。この関係式はHagen-Poiseuille (H-P)の式と呼ばれる。

本研究ではMD計算を用いて、SWCNTの円筒空洞内に水を流したときの流速分布と体積流量を求め、それらをマクロな流体力学の式(1),(2)から予測される値と比較した。本研究で用いたMD計算モデルを図2に示す。このモデルでは、SWCNTの両端にグラフェンからなる水容器を接続し、容器とSWCNT空洞内を水で満たした。SWCNTとグラフェンはともに空間に固定されている。水分子を構成する全ての酸素原子と水素原子に等しい大きさの外力をSWCNTのチューブ軸方向(図2の $z$ 方向)に与えることで、SWCNT両端に圧力差 $\Delta P$ を生じさせた。

まず、MD計算結果からSWCNT内の水分子の平均流速を求めた。一例として、直径 $D=1.93$  nmのSWCNT円筒動径方向における水の流速分布を示す(図3)。式(1)から計算される流速分布(図中の破線)と比較すると、SWCNT内での水の流速は空洞中心部において5倍程度大きい。またSWCNT空洞の壁近傍において、空洞中心部と同程度の有限の流れが発生している。すなわち、マクロな流体力学の「滑りなしの条件」が破綻している。このようにメガパスカル単位の圧力差をSWCNTの両端に与えたときに滑りなしの条件が破綻することは、先行研究[4]で報告されている傾向と一致する。

次に、SWCNT内での水の体積流量 $Q_{CNT}$ を求めた。図4に、式(2)と比較した体積流量の増大率 $Q_{CNT}/Q_{H-P}$ の直径依存性を示す。

$\Delta P = 200$  MPa では, SWCNT 内の水は  $D$  に依らず乱れた液体様の構造であり,  $D$  が小さいほど  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  の値は大きい. 一方  $\Delta P \leq 100$  MPa では,  $D = 1.15$  nm の SWCNT 内の水は筒状の水 (ice-NT) 構造を形成し,  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  が減少した.  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  が減少する原因には, SWCNT 内部の ice-NT (固相) と外部のパルク水 (液相) との相境界で流れが妨げられる, または液体に比べて ice-NT では空洞壁との間の摩擦が大きい, などの可能性が考えられる.

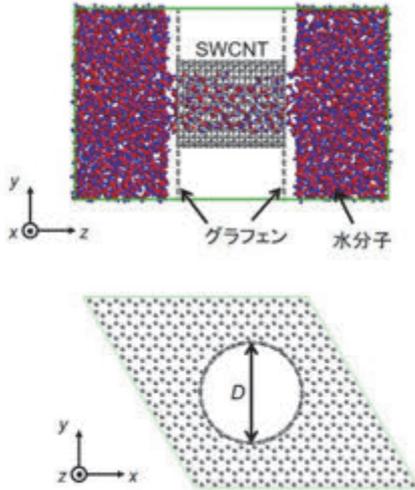


図 2. SWCNT による水輸送の MD 計算モデル. 水分子には SPC/E モデル[5]を用いた. 本研究では, 直径  $D = 1.15, 1.93$  nm の SWCNT について計算を行った. シミュレーション温度は 300 K である.

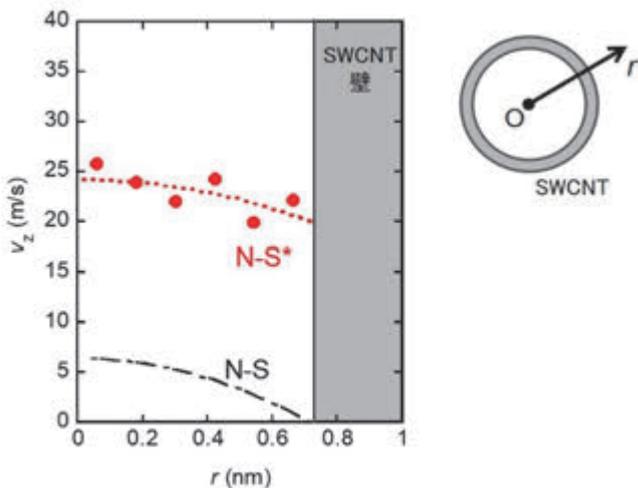


図 3. SWCNT 内の水の流速分布 ( $D = 1.93$  nm,  $\Delta P = 100$  MPa). 丸印が MD 計算の解析から得られた流速. 図中の破線 (N-S) は, 式(1)から予測される流速分布である. このとき  $\eta$  は 300 K でのパルク水の値である  $0.854 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  とした. 点線 (N-S\*) では, 壁面での流速が有限値になるように式(1)を修正し, かつ  $\eta = 1.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  とした. 挿入図は SWCNT 円筒断面の模式図.

### 3. まとめと今後の展望

MD 計算により, SWCNT 壁近傍の水が有限の流速をもつこと (滑りなしの条件が破綻していること), および体積流量  $Q_{\text{CNT}}$  はマクロ

な流体力学による予測値  $Q_{\text{H-P}}$  と比較して 1 ケタ以上大きいことが示された. また, SWCNT 内の水が ice-NT 構造のときには, 液体様の構造のときに比べて  $Q_{\text{CNT}}$  は減少した. これらの結果は, 先行研究と定性的におおむね一致するものである.

なお本研究では, SWCNT を空間に固定して MD 計算を行った. しかし, 現実系の SWCNT は熱振動をしており, それは SWCNT 壁と水との摩擦に無視できない影響を与える可能性がある. 実際に, これらの点を考慮した計算モデルがいくつか提唱されている[6]. これらのモデルを用いると, SWCNT を固定したモデルと比べて水分子の温度分布に明確な違いが現れるという報告もある. 今後は, このような計算モデルの妥当性をじゅうぶんに検討しながら, SWCNT におけるマクロ流体力学の破綻の原因を検討したい.

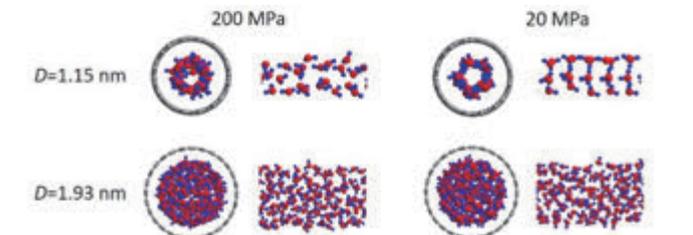
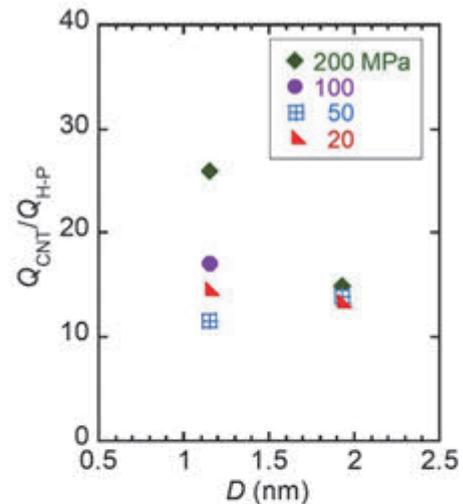


図 4. 体積流量の増大率  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  の SWCNT 直径依存性. 下図は SWCNT 内部での水の構造のスナップショット.  $D = 1.93$  nm では  $\Delta P$  に依らず水は乱れた液体様の構造である. 一方  $D = 1.15$  nm においては,  $\Delta P = 200$  MPa では乱れた構造であるのに対し,  $\Delta P = 20$  MPa では ice-NT 構造を形成している.

### 参考文献

- [1] A. Noy, H. G. Parka, F. Fornasiero, J. K. Holt, C. P. Grigoropoulos, O. Bakajin, NanoToday 2(6), 22-29 (2007).
- [2] J. C. Rasaiah, S. Garde, G. Hummer, Annu. Rev. Phys. Chem. 59, 713-740 (2008)
- [3] H.G. Park, Y. Jung, Chem. Soc. Rev. 43, 565-576 (2014).
- [4] J. A. Thomas, A. J. H. McGaughey, Nano Lett. 8(9), 2788-2793 (2008).
- [5] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials. J. Phys. Chem. 91(24), 6269-6271 (1987).
- [6] Y. Li, J. Xu, D. Li, Microfluid Nanofluid 9, 1011-1031 (2010).