

# 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[1-3]。例えば単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 内部での流体輸送において、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。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。2021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。

#### 2. 方法と結果

本研究では MD 計算を用いて、SWCNT の空洞内に水を流したときの体積流量を求め、それをマクロな流体力学の Hagen-Poiseuille (H-P) の式から予測される値と比較した。本研究で用いた計算モデルを図 1 に示す。このモデルでは、SWCNT の両端にグラフェンからなる壁を設置し、周期境界条件を課した。SWCNT とグラフェンと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 1 の  $z$  方向) に与えることで、SWCNT 両端に圧力差  $P_z$  を生じさせた。まず外力ゼロの状態 で温度変化の MD 計算を行った。350K で 500ps 以上保持した後、100K/ns で 250K まで温度を下げた。この計算から各温度のスナップショットを取り出し、それぞれの温度で熱平衡状

態になるまで計算した。熱平衡状態になったときの構造を取り出し、圧力差  $P_z$  を与えて水を流す計算を行った。なお本稿では紙面の都合により、圧力差  $P_z=200\text{MPa}$ 、温度  $T=270, 300, 350\text{K}$  における 3 種類の SWCNT (直径  $D=0.963, 1.24, 1.93\text{nm}$ ) での結果について主に述べる。いずれもチューブの長さは  $4.86\text{nm}$  である。

MD 計算結果から、まず  $z$  軸方向における水分子の平均流速  $v_z$  を求めた。一例として、 $D=1.24\text{nm}$  での解析結果を図 2 に示す。これらのデータを用いて、SWCNT 内を流れる水の体積流量  $Q_{\text{CNT}}$  を次式から求めた。

$$Q_{\text{CNT}} = \pi r^2 v_z \quad (1)$$

ここで  $r$  は SWCNT の空洞半径であり、次式のように定義した。式中の  $0.34\text{nm}$  は、SWCNT を構成する炭素原子の大きさである。

$$r = \frac{1}{2}(D - 0.34) \quad (2)$$

このようにして求めた  $Q_{\text{CNT}}$  を、H-P の式から見積もられる体積流量の理論値  $Q_{\text{H-P}}$  と比較した。図 3 に、 $Q_{\text{CNT}}$  と  $Q_{\text{H-P}}$  の比 ( $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$ ) の直径依存性を示す。図より、 $D < 1\text{nm}$  において  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  がとくに著しく増加することが分かる。また  $D \sim 1.2\text{nm}$  では、温度に依存して  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  に変化が見られる。すなわち、温度を小さくすると  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  が著しく減少する。この  $D \sim 1.2\text{nm}$  における温度に依存した  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  の著しい変化は、以下に述べるように、SWCNT 内部の水の構造の違いによるものと考えられる。

図 4 に、各直径・温度における SWCNT 内部の水の構造を示す。図より  $D=0.963, 1.93\text{nm}$  では、水の構造は温度に依らないことが分かる。すなわち、直径の小さい  $D=0.963\text{nm}$  では乱れた 2 本の水チェーンのような構造であり、直径の大きい  $D=1.93\text{nm}$  ではバルク水に似た液体的な構造である。これらに対し、 $D=1.24\text{nm}$  では温度に依って水の構造に違いが見られた。図 4 に示すように、 $D=1.24\text{nm}$  の SWCNT 内の水の構造は、 $T=300\text{K}$  では液体的であるが、 $270\text{K}$  では筒状の氷 (ice-NT) である。この構造変化が起こる温度は、 $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  に著しい変化が起こる温度と一致している。つまり、SWCNT 内の水が ice-NT のときには、液体のときに比べて  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  が減少する

\*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

( $Q_{\text{CNT}}$ が減少する)ことが示唆された。SWCNT 内の水の構造によって  $Q_{\text{CNT}}$ が減少する原因には、(1)SWCNT 内部の ice-NT (固相)と外部のバルク水 (液相)との相境界で流れが妨げられる、あるいは、(2)液体に比べて ice-NT では空洞壁と間の“摩擦”が大きい、などの可能性が考えられる。

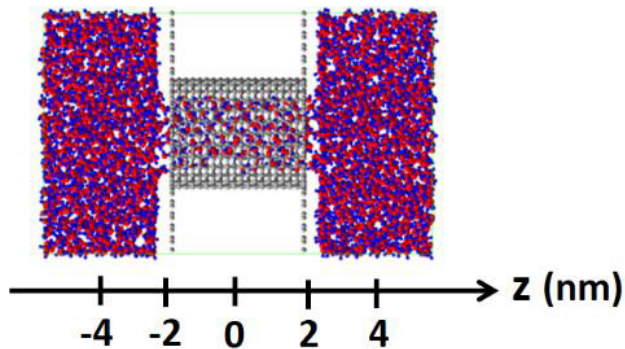


図 1. SWCNT による水輸送の MD 計算モデル。SWCNT のチューブ軸方向を  $z$  軸とした。水分子には SPC/E モデル[4]を用いた。本稿では、主に直径  $D=0.963, 1.24, 1.93\text{nm}$  の SWCNT での結果について述べる。

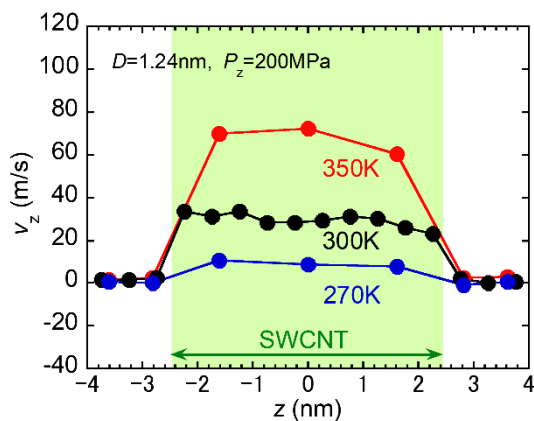


図 2. チューブ軸 ( $z$  軸) に沿って解析した水の流速分布 ( $D=1.24\text{ nm}$ ,  $P_z=200\text{ MPa}$ )。図中の緑色の網掛けの領域が、SWCNT 内を流れる水の流速である。

### 3. まとめと今後の展望

MD 計算により、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。本研究の MD 計算では、SWCNT を空間に固定し、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 のチューブ軸方向に与えることで、SWCNT 両端に圧力差  $P_z$  を生じさせた。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。また、圧力差の与え方が計算結果に与える影響についても慎重に検討する必要がある。今後は、このような計算モデルの妥当性についてもじゅうぶんな検証を行いながら、SWCNT におけるマクロ流体力学の破綻の原因を検討したい。

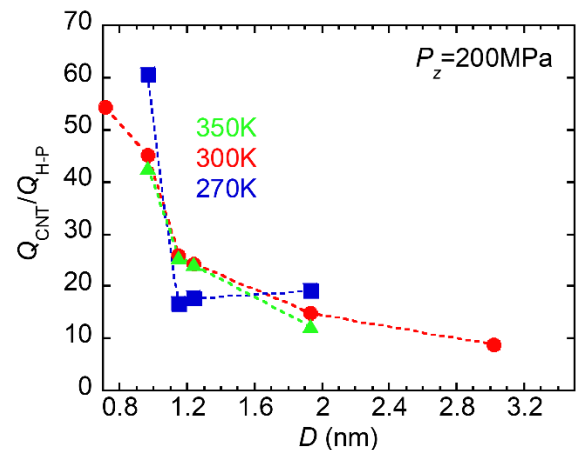
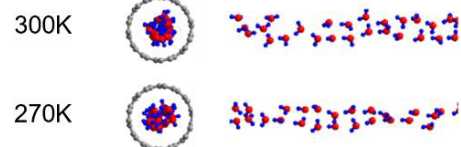
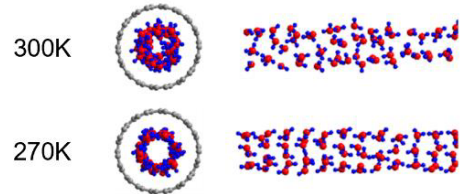


図 3. 体積流量の増大率  $Q_{\text{CNT}}/Q_{\text{H-P}}$  の SWCNT 直径依存性 ( $P_z=200\text{ MPa}$ )。  $Q_{\text{H-P}}$  は、マクロな流体力学の Hagen–Poiseuille (H-P) の式から予測される値である。

#### $D=0.963\text{ nm}$



#### $D=1.24\text{ nm}$



#### $D=1.93\text{ nm}$

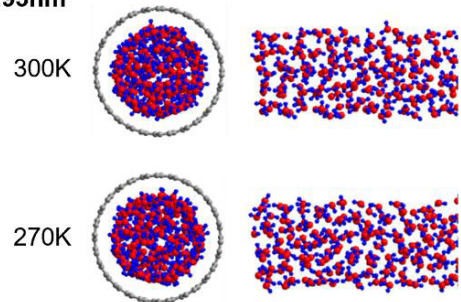


図 4. SWCNT 内部での水の構造のスナップショット ( $P_z=200\text{ MPa}$ )。  $D=0.963, 1.93\text{ nm}$  では温度に依らず水は乱れた液体様の構造である。一方  $D=1.24\text{ nm}$  では  $270\text{ K}$  以下で ice-NT 構造が形成される。

#### 参考文献

- [1] A. Noy, et al., NanoToday 2(6), 22-29 (2007).
- [2] J. C. Rasaiah, et al., Annu. Rev. Phys. Chem. 59, 713-740 (2008)
- [3] H.G. Park, et al., Chem. Soc. Rev. 43, 565–576 (2014).
- [4] H. J. C. Berendsen, et al., J. Phys. Chem. 91(24), 6269-6271 (1987).