

高強度 CNT を用いた耐衝撃緩和メカニズムに関する数値研究

Numerical studies on impact resistance mitigation mechanism using high-strength CNT

手島 正吾

一般財団法人 高度情報科学技術研究機構 計算科学技術部

1. 研究目的

ダイラタント現象は遅いせん断刺激には液体のように振る舞い、より速いせん断刺激に対してはあたかも固体のような抵抗力を発揮する現象である。一方で、ダイラタント現象自体の物理的発現メカニズムは十分に解明されていないため、ダイラタント現象を発現させるための材料設計指針も確立していない。我々はイオン液体を適切に選びダイラタント現象を制御することで極めて強い耐衝撃 CNT の実現できると考え、実験と分子動力学シミュレーションを融合したダイラタント現象発現メカニズムの解明に取り組んできた。

2. 研究成果の内容

【イオン液体】 CNT の分散液として用いられるイオン液体[EMI][BF₄]は高せん断速度下でシェアニングを生じることが知られている。イオンが流動するときを感じるエネルギー障壁の大きさ E_0 がせん断応力によって低められるという Eyring モデルに基づき、LAMMPS を用いた分子動力学シミュレーションによって E_0 の成分を調査した。RESP 電荷のスケーリングによるシェアニング変化を計算したところ、電荷を小さくするとシェアニングの量も小さくなった(図 1)。さらにこの粘度曲線に 1 次元の Eyring モデルを当てはめて E_0 を求め、RESP 電荷倍率の二乗(c^2)に対してプロットしたところ一つの直線が得られた(図 2)。

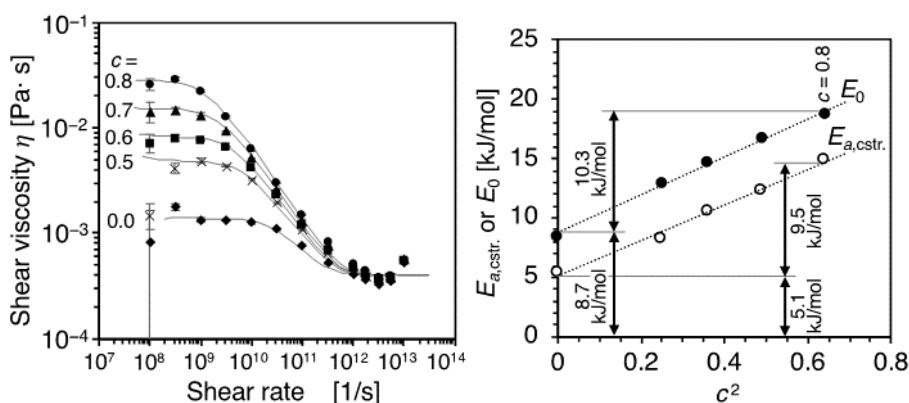


図 1 図 2

エネルギー障壁全体の大きさ $E_0=19.0$ kJ/mol に対して、電荷を完全に無くした場合の大きさは $E_0=8.7$ kJ/mol となったため、 E_0 の 54%が静電相互作用由来と考えられ

た。また、イオンの拡散係数から求めた流動活性化エネルギー $E_{a,\text{cstr.}}$ の d に対するプロットは、切片を除いて E_0 と同じ振る舞いをしていた。イオンの拡散係数が Eyring モデルによって説明されることは一般的に支持されているので、シェアニングもまた Eyring モデルによって説明されることが裏付けられた。以上の結果を英文誌 (T.Yamada et al., *Chem.Phys.Lett.* **816**,140387(2023))にて報告した。

【CNT 分散】 一般に CNT は溶液への分散能が非常に低いことが知られており、CNT の精製・紡糸・STF への浸漬の全過程で水への溶解度改善が必要である。そこで CNT を水中に分散させるための分子設計指針を分散自由エネルギーの観点から検討した。図 3 は 2 本の無限に長い pristine CNT (pCNT) を水中で平行に配置した系について、CNT 軸間距離を変えたときの自由エネルギー変化をプロットしたものである。本研究で新たに開発した自由エネルギーを pCNT/pCNT 間相互作用、pCNT/H₂O 間相互作用、H₂O/H₂O 間相互作用に分解する解析を行ったところ、赤線で示したように pCNT/pCNT 間相互作用による安定化は $15 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ 程安定となり π - π 相互作用による強力な安定化機構が示された。一方で青線で示した pCNT/H₂O 間相互作用は pCNT 同士が接触している時は不安定で、分散している方が安定化していることがわかった。用いた汎用分子間相互作用パラメタは pCNT の炭素と水の酸素間 ($\epsilon^{C/O}=1.04 \text{ kcal mol}^{-1}$) は CNT の炭素間 ($\epsilon^{C/C}=1.04 \text{ kcal mol}^{-1}$) とくらべて 1.4 倍も大きいことから pCNT と水は近接して相互作用したほうが一見安定である。しかし溶液としての水分子の間隔 ($\sim 0.35 \text{ nm}$) と比べ pCNT 表面の炭素原子間隔 ($\sim 0.14 \text{ nm}$) が示すように pCNT 表面の炭素原子は非常に密に配置されており、結果として炭素炭素間相互作用の数が多いため pCNT/水間相互作用よりも pCNT/pCNT 間相互作用の効果が上回ることがわかった。

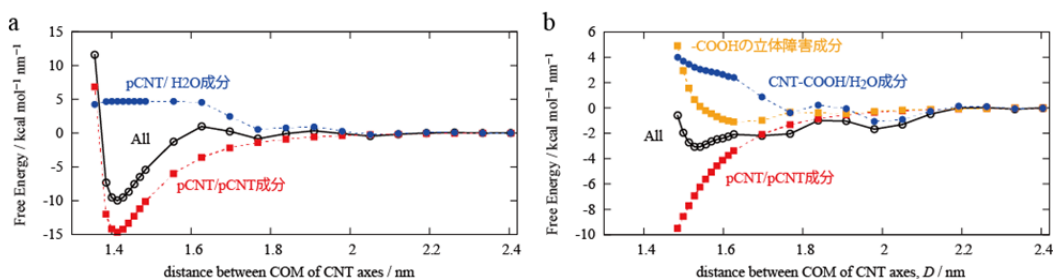


図 3 (a)水中 CNT(b)水中 CNT-COOH の分散自由エネルギーと成分分解表示

続いて水溶液に CNT を分散させるために表面を化学修飾した場合について分散自由エネルギーを求めた。図 3b は pCNT 周りにカルボキシル基を均等に配置した構造 CNT-COOH の水中分散自由エネルギーである。定義から明らかなように、pCNT/pCNT 相互作用由来の自由エネルギーは前述の図 3a と同じであるが、付加した官能基の立体障害によって急激な不安定化が CNT 間距離 1.6 nm から始まっていることがわかる。この効果により pCNT/pCNT 間相互作用が働かない距離で安定化することがわかった。以上の内容を *Chemistry Letters* 誌 52 巻 156 頁にて発表した。

3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

非平衡定常状態を得るためには系の大規模化および長時間シミュレーションの両立が必須であり、学際共同利用によって初めて実施できる内容である。

4. 今後の展望

カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン等の炭素材料を用いた非平衡分子動力学シミュレーションを行うことで、ナノレオロジーの理解へ貢献する。

5. 成果発表

(1) 学術論文

① Ryota Jono, Syogo Tejima, and Jun-ichi Fujita

Dispersion Free Energy of Carbon Nanotubes in Water Systems

Chem.Lett. **52**, 156(2023)

② Tatsuya Yamada, Patrick A. Bonnaud, Syogo Tejima, Jun-ichi Fujita

Modelling Shear Thinning of Imidazolium-based Ionic Liquids

Chem.Phys.Lett. **816**, 140387(2023)

(2) 学会発表

(3) その他

使用計算機	使用計算機に ○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus	○	12600	
Wisteria/BDEC-01			
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			