

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04894

研究課題名(和文) 炭素ナノ空洞を利用した極性分子の配列・配向制御による極微小誘電体の作製と物性解明

研究課題名(英文) Study on dielectric materials formed by controlling the arrangement and orientation of polar molecules with carbon nanocavities

研究代表者

松田 和之 (Matsuda, Kazuyuki)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：60347268

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルスケールの細孔内部の分子集団はバルク状態とは異なる特異な振る舞いを示すことが知られている。本研究では単層カーボンナノチューブの内部空洞に極性分子である水を吸着させ、その構造と誘電物性を電気伝導度測定、原子間力顕微鏡観測、核磁気共鳴、x線回析、分子動力学シミュレーションの手法により調べた。平均直径が1.4, 2.0 nmの単層カーボンナノチューブで作製した各フィルム試料において、水吸着により電気抵抗の減少が室温で観測された。また、一軸加圧により扁平化させたカーボンナノチューブ内部では、プロトンが秩序化したリボン状の水が形成されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノメートルスケールで構造が制御された物質は、これまでにない機能を発現させることが可能である。本研究では直径が数nmの単層カーボンナノチューブに極性分子の一種である水を内包させることで、そのフィルム試料の電気抵抗を変化させたり、扁平化ナノチューブ内部で形成される氷はその構造に依存し、誘電特性が変化することが示された。これら性質を利用した新規デバイスの開発につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：Molecules confined in nanometer-scale pores exhibit unusual behavior not seen in bulk systems. Here we have studied structures and dielectric properties of water adsorbed in the inner cavity of single-walled carbon nanotubes by means of electrical conductivity measurements, atomic force microscope observations, nuclear magnetic resonance, x-ray diffraction, and molecular dynamics simulations. A decrease in electrical resistance due to water adsorption was observed in film samples synthesized from single-walled carbon nanotubes with an average diameter of 1.4, 2.0 nm. It was found that proton-ordered ribbon-like ice is formed inside carbon nanotubes flattened under uniaxial stress.

研究分野：物質科学

キーワード：ナノ細孔 カarbonナノチューブ 水分子 誘電体

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルスケールで構造が制御された物質は、通常バルク状態の物質からは予測できないような特異な性質を発現することが期待される。そこで、カーボンナノチューブのような細孔物質がもつ数 nm の細孔に分子や原子を吸着させることで物質構造をナノスケールで制御し、新規物性の発現を目指す研究が、実験と理論の両側面から精力的に行われている。しかし、このようなナノ空間内部の物質の構造や性質を調べる有効な実験的手法が限られているため、分子動力学を用いた計算機シミュレーションのような理論的な研究が先行している。

このような状況のなか、われわれは単層カーボンナノチューブが吸着した水が示す特異な挙動を実験的に明らかにしてきた。単層カーボンナノチューブは1枚のグラフェンシートを丸めた構造をしており、その内部に原子レベルで一様な壁に囲まれた直径が数 nm の1次元的な円筒型の空洞をもっている。また、通常は数十本から数百本の単層カーボンナノチューブが凝集してバンドルを形成している。

これまでの研究の一例としては、計算機シミュレーションにより理論的に予測されていた、カーボンナノチューブ内部空洞に吸着した水の多員環氷(アイスナノチューブ)への液体-固体相転移を x 線回折や核磁気共鳴などの実験的手法により観測した。カーボンナノチューブ内部に形成されるアイスナノチューブは n 個の水分子から構成されたリング (n 員環) がナノチューブ軸方向に積層した構造をしており、通常バルク氷 (Ih) と同様に各水分子は 4 個の隣接する水分子と水素結合している。

平均直径が 1.1 ~ 1.4 nm の比較的に直径が小さい単層カーボンナノチューブを用いた実験では、その単層カーボンナノチューブの空洞直径に依存して $n=5, 6, 7, 8$ のアイスナノチューブが形成されることを、これまでに実験的に確認している(図1)。空洞内部の水の液体-固体相転移に関しシリカガラス等の細孔物質を用いて空洞直径が約 1.4 nm 以上の領域での研究が行われており、空洞直径が小さくなるに従い氷の融点はバルク状態の氷の 273 K から降下することが報告されている。これに対し、単層カーボンナノチューブでは空洞直径が約 1.4 nm 以下で小さくなるに従い、空洞内部で形成される氷の融点は 8 員環アイスナノチューブの 190 K から 5 員環アイスナノチューブの 300 K まで上昇し、この振る舞いは従来から知られていた空洞直径約 1.4 nm 以上で形成される氷の融点降下の空洞直径依存とは逆である。

一方、直径 1.5 nm 以上の比較的に太い単層カーボンナノチューブ内部の水では、低温で wet-dry 転移が起こり一部の水が外部へ放出される。また、単層カーボンナノチューブ内部に留まった水は凝固した際に直径 1.4 nm 以下で形成されるアイスナノチューブとは異なる構造をとることがわかっている。

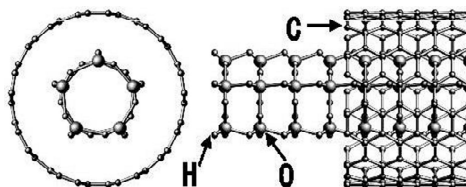


図1. 単層カーボンナノチューブのナノ空洞内部に形成された 5 員環アイスナノチューブ。ナノチューブ軸に沿って 1 次元水分子チェーン 5 本が並んでいる構造をしている。

2. 研究の目的

水分子は永久電気双極子をもつ極性分子である。したがって、単層カーボンナノチューブの内部空洞に水分子を吸着させることで、その空洞直径と空洞形状に依存した構造をもつナノメートルスケールの誘電体を作製することができる。さらに、空洞内部の水分子の配列や配向の状態を制御することで、その誘電体の特性を制御することができる。自発分極をもつ強誘電性を発現する可能性もある。そこで、本研究では内部空洞に水を吸着させた単層カーボンナノチューブを作製し、その水のダイナミクスと構造、および電気的な特性が空洞直径や空洞形状によりどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では主に平均直径 1.4 nm、2.0 nm の 2 種類の単層カーボンナノチューブに水を吸着させた後、核磁気共鳴、x 線回折、原子間力顕微鏡観測、電気抵抗測定を用いた実験を行った。これら 2 種類ともに、金属型と半導体型の単層カーボンナノチューブが混在した試料を実験に用いた。また、これら実験と並行して古典分子動力学に基づく計算機シミュレーションを行った。

電気抵抗測定と原子間力顕微鏡観測には、単層カーボンナノチューブを超音波照射によりエタノール中に分散させた溶液をシリコン基板上に滴下して作製した薄膜試料、および分散溶液から作製したフィルム状試料の 2 種類を用いた。単層カーボンナノチューブは、溶液分散させる前に電気炉を用いて空気雰囲気中 600 程度で試料重量が 20 ~ 40% 程度減少するまで燃焼させ、単層カーボンナノチューブ内部空洞に水分子が十分に浸入できる状態にした。また、分散溶液を作製する際の超音波の照射時間を調整することで単層カーボンナノチューブバンドルの直径分

布が異なる 2~3 種類の試料を作製した。作製した試料は電気炉による 600 程度の高温状態、ターボ分子ポンプによる 7×10^{-5} Pa 程度の減圧下で脱気処理を行った。この処理条件により試料作製時に単層カーボンナノチューブ内部空洞に侵入した不純物を除去できることは x 線回折実験の結果から確認されている。また、当初は計画していなかったが、水吸着単層カーボンナノチューブの物性と比較するために、水と比較し極性が無視できる分子として *n*-ヘキサンと *n*-デカンを取り上げ、それらアルカンの単層カーボンナノチューブへの吸着も行った。これら分子を吸着させた単層カーボンナノチューブ試料において、内部空洞への分子の充填率および構造を x 線回折により、分子の運動状態を ^1H 核磁気共鳴実験によりそれぞれ調べた。

また、分子動力学シミュレーションでは、通常の状態における単層カーボンナノチューブの円筒型空洞だけでなく、チューブ軸に垂直に一軸圧を加えることで扁平化させた空洞についても、水の構造を調べた。

4. 研究成果

平均直径 2.0 nm の単層カーボンナノチューブにおいて、直径 100 ~ 400 nm 程度の比較的太いバンドルから主に構成されている試料について、水蒸気雰囲気中に試料を曝すことにより水を吸着させた。この試料の電気伝導実験を行った結果、水吸着により室温において試料の電流-電圧特性が変化し、直流電気抵抗が減少することを確認した。同じ吸着方法により、水分子が単層カーボンナノチューブ内部空洞に吸着されることを、x 線回折実験により確認している。また、同じ単層カーボンナノチューブ直径でバンドル直径が 100 nm 以下の比較的細いバンドルから主に構成される試料においても水吸着による電気抵抗の減少が観測された。さらに、平均直径 1.4 nm の細い単層カーボンナノチューブにおいても、測定試料を構成するバンドルの直径分布に依らず同様に電気抵抗の減少が観測された。

これら直径 2.0 nm と 1.4 nm の両方の単層カーボンナノチューブにおいて、水分子の ^1H 核磁気共鳴の実験結果から、室温では水分子は並進・回転運動をしており、水は液体であることが示されている。電気抵抗測定に用いた試料では、1 本の単層カーボンナノチューブ自体の電気抵抗の他に、同じバンドル内における単層カーボンナノチューブ間や異なるバンドル間を電流が流れる際の電気抵抗が含まれる。したがって、水が極性分子であるため、電気抵抗測定の際に印可された電場により、空洞内部の水分子が部分的に電場方向に配向し、バンドル内での単層カーボンナノチューブ同士や異なるバンドルの接触部分において、ナノチューブ間の接触を強くする力がはたらき、これら箇所ので生じている電気抵抗の減少を引き起こしていることが考えられる。これを調べるために、水と比較し極性が無視できる分子として *n*-ヘキサンと *n*-デカンを単層カーボンナノチューブに吸着させた試料を作製し x 線回折実験を行った結果、*n*-ヘキサンと *n*-デカンともに単層カーボンナノチューブの内部空洞に充填されることを明らかにした。それら試料について電気抵抗測定を行い、その結果を水吸着の場合と照らし合わせて吸着分子の極性が電気抵抗に与える効果を考察することは今後の課題である。

直径が数 nm の単層カーボンナノチューブは通常の状態では円筒型の内部空洞をもつが、ナノチューブ軸に対し垂直方向に一軸圧を印可することで内部空洞を扁平化させることが可能である。そこで、古典分子動力学に基づく計算機シミュレーションを用いて、単層カーボンナノチューブを扁平化させ、その空洞内部の水の構造と物性を調べた。その結果、一定の臨界扁平率を超えると単分子層の水からなるリボン状の氷が形成されることを見出した。リボン状氷は、水分子が水素結合により 1 次元的に配列した水分子チェーンがナノチューブ軸に沿って整列した構造をしている。直径 1.24 nm の単層カーボンナノチューブでは、水分子チェーン 4 本から成るリボン状氷が形成され、この氷の融点が約 280 K であることを明らかにした。水分子チェーンを構成している水分子ではプロトンが秩序化しているため、水分子チェーン 1 本は電気双極子をもつ強誘電性である。このリボン状氷では、4 本のチェーンは電気双極子が互いに反平行の状態に隣接して整列しており、リボン状氷全体としては反強誘電性を示すことがわかった。

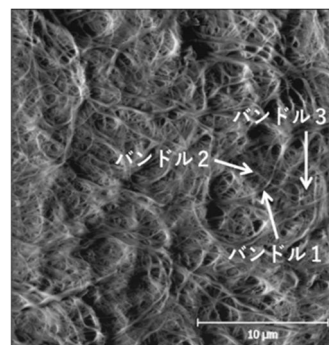


図2. 単層カーボンナノチューブ試料の原子間力顕微鏡画像。この試料は主に直径 100 ~ 400nm のバンドルから構成されることがわかる。

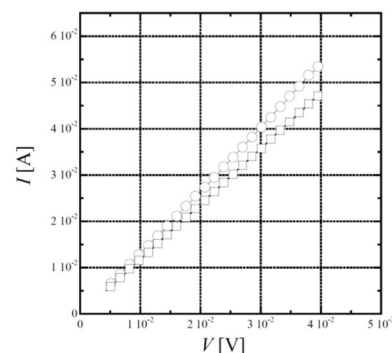


図3. 単層カーボンナノチューブのフィルム試料で測定された電流電圧特性。水を吸着前(□)から水吸着後(○)に変化する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Haruka Kyakuno, Hiroto Ogura, Kazuyuki Matsuda, and Yutaka Maniwa	4. 巻 122
2. 論文標題 Ice Nanoribbons Confined in Uniaxially Distorted Carbon Nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 18493-18500
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b04289	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 客野遥, 井口准甫, 伊藤大基, 松田和之, 真庭豊, 緒方啓典, 秋山良, 千葉文野
2. 発表標題 カーボンナノチューブに吸着した直鎖アルカンの構造とダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口准甫, 伊藤大基, 客野遥, 松田和之, 真庭豊, 緒方啓典, 秋山良, 千葉文野
2. 発表標題 カーボンナノチューブにおけるヘキサンやデカンの吸着
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 つぶれたカーボンナノチューブに内包された水の構造とダイナミクスIV
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小倉宏斗, 客野遥, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 形状を変化させたカーボンナノチューブ内の水II
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 一次元リボン状氷のプロトン輸送
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小倉宏斗, 客野遥, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 カーボンナノチューブの内部空洞における水輸送
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 つぶれたカーボンナノチューブに内包された水の構造とダイナミクスII
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Kyakuno, K. Matsuda, R. Ichimura, T. Saito, K. Hata, Y. Maniwa
2. 発表標題 Fast molecular dynamics and phase transition of water confined inside carbon nanotubes
3. 学会等名 The 12th Mini-Symposium on Liquids
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 つぶれたカーボンナノチューブに内包された水の構造とダイナミクスIII
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小倉宏斗, 客野遥, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 形状を変化させたカーボンナノチューブ内の水
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------