

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 23 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540421

研究課題名（和文） 制限された空間内の水：ミクロからマクロへ

研究課題名（英文） Water in restricted geometry

研究代表者

真庭 豊 (MANIWA YUTAKA)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70173937

研究成果の概要（和文）：

ナノ炭素の細孔中の水の状態を X 線回折実験、NMR、分子動力学計算などの手段を用いて研究した。ナノ細孔として直径  $D$  が 1.2nm から 2.4nm 領域の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を用い、水のグローバル相図を完成した。1.4nm 付近を境に質的に異なる振る舞いが見られ、細い領域では特異な融点の  $D$  依存性を示し、一方太い領域では低温で wet-dry 転移を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Water confined within nano-structural carbon based materials was investigated by X-ray diffraction, NMR, and molecular dynamics calculations. A global temperature ( $T$ )-diameter ( $D$ ) phase diagram of water inside single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) was established in a SWCNT diameter range between 1.2 and 2.4 nm. A crossover behavior was observed around  $D=1.4$  nm.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・生物物理

キーワード：化学物理、カーボンナノチューブ、水、計算機シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

水はありふれた物質であるが、沸点が高い、 $4^{\circ}\text{C}$  で密度が最大になる、比熱が大きいなど多数の特異な性質をもつ。水はまた生体機能の発現にも必要不可欠であり、たとえば細胞膜に埋め込まれたチャンネルやタンパク質などの生体機能も水中で発現する。岩盤、地殻、ツンドラ地帯の土壤中など様々な環境下にも存在し、その性質に直接的間接的に関わっている。宇宙空間にさえ存在し、何らかの

機能や役割を担っていると予測されている。このような水についての研究は、幅広い分野において古来より様々な手法により研究されてきたが、いまだその本質は十分に明らかではない。化学物理の分野では、バルク水の性質を理解するために第 2 臨界点仮説が提案されているが、第 2 臨界点が過冷却水の実現不可能な温度-圧力領域、いわゆる "no man's land" に位置するため実験的なアプローチが極めて限られ、いまだ検証されてい

ない。この状況を克服する一つの方法が nano-confinement 効果を使って過冷却状態を安定化する試みである。本研究でもこの nano-confinement 効果を使って水の状態を研究した。従来の多くの研究においては親水性の細孔が利用されているのに対して、本研究では単層カーボンナノチューブ (SWCNT) などの疎水的なナノ炭素材料を用いた。また空洞径を原子スケールで制御し、マイクロ領域からバルク領域へ迫る系統的な実験を行った。

本研究の開始当初、本研究者は SWCNT 内の水についての研究を行い、いくつかの知見を得ていた。以下にそれらをまとめる。(1) 直径が 1.4nm 程度以下の SWCNT は、室温、飽和蒸気圧下で水を容易にその 1 次元空洞内へ吸着する。(2) 多くの場合水は室温で液体的であるが、温度を下げると液体-固体様の相転移を起し、その低温構造は計算機実験により予測されていたチューブ状の氷、すなわちアイスナノチューブとなる。(3) アイスナノチューブの形成温度あるいは SWCNT 内の氷の融点は、バルクのキャピラリーの場合と逆の空洞径依存性を示す。すなわち、細くなるほど融点は上昇し、直径 1.2nm 程度の SWCNT 内の水は室温で 5 員環のアイスナノチューブを形成する。

## 2. 研究の目的

本研究では、以上の状況を踏まえ、SWCNT などのナノ細孔を用いた水の研究を行い、細孔径を次第に大きくしたとき、水の状態がどのようにしてバルク状態へ移行してゆくかを明らかにすることが目的である。本研究の成果として、nano-confinement 効果や細孔中の水の緒物性が明らかになるとともに、バルク水の本質に関する知見が得られることを期待した。

## 3. 研究の方法

SWCNT として、e-DIPs 法と呼ばれる方法で作製された、平均直径が 1.4nm から 2.4nm 程度の数種類の高純度 SWCNT 試料を用意した。放射光を用いた粉末 X 線回折実験により、SWCNT 内部への水の吸・脱着と相挙動を調べた。(実験ステーション PF BL8B) 水は高純度の軽水および重水を用い、水のダイナミクスを調べるために  $^1\text{H-NMR}$  および  $^2\text{H-NMR}$  を観測した。原子スケールの構造とダイナミクスを明らかにするために分子動力学計算を行った。SWCNT は疎水的な 1 次元細孔を与えるが、他の細孔壁と細孔次元を有するナノ材料を探索し、比較実験を行った。

## 4. 研究成果

図 1 に乾燥 SWCNT 試料の X 線回折パターンを示す。明確に SWCNT バンドルの三角格子に由来する指数 (1, 0) および (2, 0) ピークを見る

ことができ、バンドルが比較的によく発達した高純度試料であることが分かる。SWCNT の内部空洞を利用するために、空气中酸化の方法で開口処理を行い、室温で水の飽和蒸気とともにガラス管内に封入し、X 線回折実験および NMR 実験を行った。図 2 に X 線回折パターンの温度変化の例を示す。325K では、水は SWCNT に吸着されないが、室温近傍以下では (1, 0) ピークが減少して、SWCNT 内部に水が吸

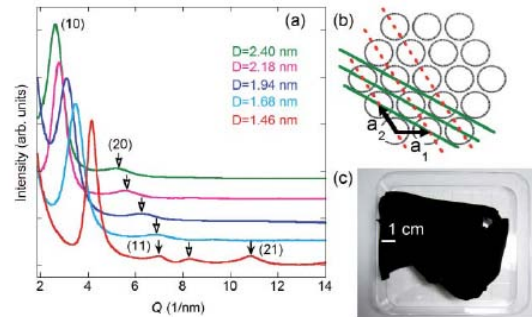


図 1 左) 使用した試料の粉末 X 線回折パターン。下から SWCNT の平均直径は、1.46, 1.68, 1.94, 2.18, 2.40nm。右上) バンドルの断面のスケッチ。右下) 未処理試料の写真。

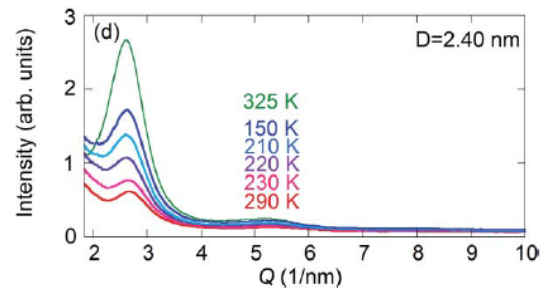


図 2 水とともに封入された平均直径 2.40nm の SWCNT の X 線回折パターンの温度変化。

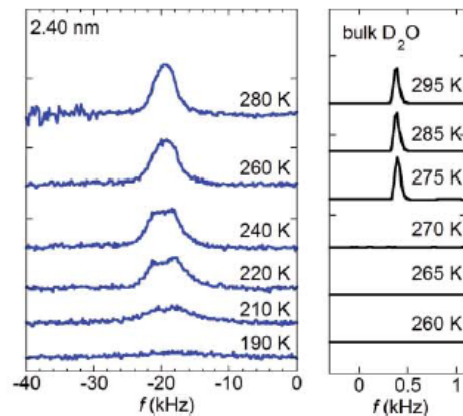


図 3 重水とともに封入された平均直径 2.40nm の SWCNT 試料の NMR スペクトルの温度変化。スペクトルの消失は水が凍結したことを示す。右) 比較のためのバルク重水のスペクトル。

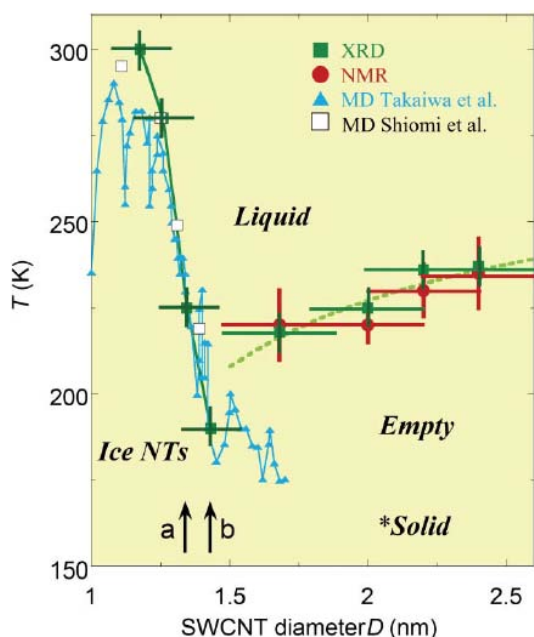


図4 SWCNT 内の水のグローバル相図。横軸：SWCNT 直径  $D$ 。縦軸：温度。 $D \sim 1.45$  nm 以下のデータは本研究以前の結果。三角は takaiwa らの分子動力学計算の結果。 $D \sim 1.45$  nm 以上では低温で水が SWCNT 内部から外部に排出される wet-dry 転移を示す。急冷すると SWCNT 内部で凍る (星印)。クロスオーバー領域の構造を図5に示す。

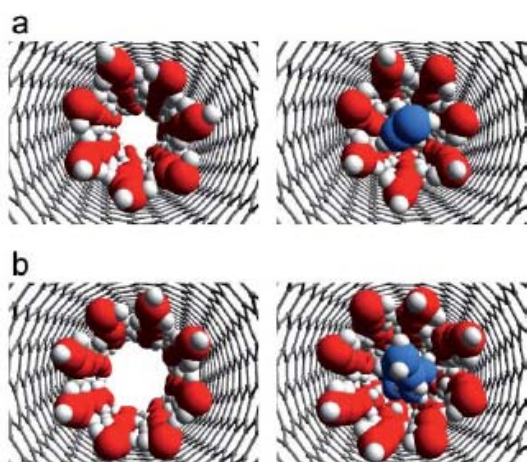


図5 クロスオーバー領域  $D \sim 1.4$  nm の水の構造 (分子動力学計算の結果)。この領域の水の構造は、吸着量により異なる。吸着量が少ない場合は、中空のアイスナノチューブとなる。吸着量が増えると、中央に1次元鎖の水を含んだアイスナノチューブとなる。

着されたことが分かる。しかし温度をさらに降下させると 230K 近傍あたりで再度 (1, 0) ピークが増大した。これは何らかの相転移を示唆しているものと考えられるが、固体-液体

相転移の可能性を含め詳細に解析した結果、低温で水が SWCNT 内部から排出される wet-dry 転移であることが明らかになった。また NMR 実験により、この転移温度以上では水は液体的であることが分かった (図3)。他の直径の SWCNT 試料についての結果を含め、以上の結果をまとめて図4に相図を示す。

SWCNT 内の水は、 $D \sim 1.4$  nm 近傍 (クロスオーバー領域) を境に質的に全く異なったふるまいをする。 $D \sim 1.4$  nm 以下の領域では、温度降下によりアイスナノチューブを形成し、その融点は SWCNT 直径が小さくなると上昇する。一方、太い領域では wet-dry 転移を起こす。その転移温度はバルクキャピラリーの融点の空洞径依存性と定性的に同じであるが、wet-dry 転移の起源との関連は今のところ明らかではない。

一方、クロスオーバー領域における水の構造は興味深い吸着量依存性を示す。水の吸着量が少ない場合は、中空構造のアイスナノチューブとなるが、吸着量が増えると充填型アイスナノチューブとなる (図5)。これは SWCNT の端の効果であり、吸着量が増して水がチューブ端に達すると疑似圧力を発生するためと解釈できる。

以上のように本研究において、SWCNT 内の水について原子スケールから質的に異なるバルク領域へのクロスオーバーの観察にはじめて成功した。しかし、いまだ既知の典型的なバルク領域の振る舞いには到達できておらず、今後の課題として残された。本研究ではまた、比較のために3次元的なナノ細孔構造を有するゼオライト鑄型炭素 (ZTC) を用いた研究も行った。ZTC 内に水が大量に吸着され、200K 以下まで液体的であり、さらに低温ではアモルファスな新規水の水素結合ネットワークを形成することが明らかになった。バルク水の理解につながる、液体・アモルファス水研究の新規舞台を提供するものと期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] 計 6 件)

- ① H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length, J. Chem. Phys. 134, 244501-14, (2011), Doi: 10.1063/1.3593064
- ② H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, T.

Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, Global Phase Diagram of Water Confined on the Nanometer Scale, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 083802-1~4 (2010)

- ③ F. Mikami, K. Matsuda, H. Kataura, Y. Maniwa, Dielectric Properties of Water inside Single-Walled Carbon Nanotubes, ACS Nano, **3**, pp1279-1287 (2009), DOI:10.1021/nn900221

[学会発表] (計 22 件)

- ① 客野遥, 松田和之, 中井祐介, 福岡智子, 高部陽介, 真庭豊, 西原洋知, 京谷隆, 「ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) 内の水の構造と相挙動」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学西上ヶ原キャンパス (大阪府西宮市), 2012 年 3 月 24 日-27 日, 25aAH-2
- ② 高部陽介, 真庭豊, 中井雄介, 松田和之, 「ゼオライト鑄型炭素による幾何学的閉じ込め効果を用いた, 希ガスの物質相探索」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学西上ヶ原キャンパス (大阪府西宮市), 2012 年 3 月 24 日-27 日, 27aPS-50
- ③ 鷲谷智, 松田和之, 福岡智子, 中井佑介, 柳和宏, 真庭豊, 片浦弘道, 「 $^{13}\text{C}$  NMR と X 線回折による  $\text{C}_{60}$  ピーポッド-2 層カーボンナノチューブ変換過程の研究」, 第 42 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学, 2012 年 3 月 6 日-8 日, 3 月 6 日
- ④ 客野遥, 松田和之, 中井祐介, 福岡智子, 真庭豊, 西原洋知, 京谷隆, 「ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) に吸着した水の構造と相挙動」, 第 42 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学, 2012 年 3 月 6 日-8 日, 3 月 8 日
- ⑤ H. KYAKUNO, K. MATSUDA, T. FUKUOKA, Y. MANIWA, H. NISHIHARA, and T. KYOTANI, Water Adsorption in Zeolite Templated Carbon, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, Sendai, Japan (November 23 - 26, 2011), November 25.
- ⑥ 客野遥, 松田和之, 福岡智子, 高部陽介, 真庭豊, 西原洋知, 京谷, 「水を吸着したゼオライト鑄型カーボン (ZTC) の研究」, 日本物理学会 2011 年秋季大会 (2011 年 9 月 21 日 (水)~24 日 (土)), 富山大学五福キャンパス (富山県富山市), 22aTD-8
- ⑦ 客野遥, 松田和之, 八尋瞳, 伊波悠, 福岡智子, 宮田耕充, 柳和宏, 真庭豊, 片浦弘道, 斎藤毅, 湯村守雄, 飯島澄男,

「単層カーボンナノチューブに内包された水の相転移挙動: X線回折実験を用いた研究」, 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学, 2011 年 3 月 1 日 (中止, web 公開), 28pGV-1

- ⑧ 松田和之, 福岡智子, 高部陽介, 客野遥, 真庭豊, 西原洋知, 京谷隆, 「ゼオライト鑄型カーボンに吸着した水の挙動: X線回折と NMR による研究」, 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学, 2011 年 3 月 1 日 (中止, web 公開), 28pGV-2
- ⑨ 三上史記, 松田和之, 真庭豊, 「カーボンナノチューブ (CNT) 内包水の誘電特性」, 日本物理学会第 64 回年次大会, 東京, 3 月 27 日-30 日, 27pRF-4, (2009).
- ⑩ 原田啓太郎, 花見圭一, 松田和之, 真庭豊, 手島正吾, 中村壽, 「単層カーボンナノチューブに内包された酸素の第一原理電子状態計算」, 日本物理学会第 64 回年次大会, 東京, 3 月 27 日-30 日, 29pYH-1, (2009).

[図書] (計 2 件)

- ① 松田和之, 真庭豊, 「10.2 水内包 SWCNT」 pp196-199, および 「10.3 酸素など気体分子内包 SWCNT」 pp199-201 カarbonナノチューブ・グラフェンハンドブック, コロナ社, 2011 年, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編
- ② Y. Maniwa and H. Kataura, Synthesis and Applications of Water Nanotubes, T. Kijima (Ed.): INORGANIC AND METALLIC NANOTUBULAR MATERIALS, Topics in Applied Physics 117, pp247-259 (DOI 10.1007/978-3-642-03622-4\_18), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010

[産業財産権]

○取得状況 (計 3 件)

名称: ガス透過性の制御方法、及びガス透過性の制御装置

発明者: 真庭豊, 松田和之, 鷹子貴之, 坪根徳明, 片浦弘道

権利者: 公立大学法人首都大学東京, 独立行政法人産業技術総合研究所

番号: 特許第 4863444

取得年月日: 平成 23 年 11 月 18 日

国内特許

名称: アイスナチューブ の作製方法、アイスナチューブ 及び アイスナチューブ の使用方法

発明者: 真庭豊, 片浦弘道,

権利者: JST-産総研

番号: 特許第 4604169

取得年月日: 平成 22 年 10 月 15 日

## 国内特許

名称：ガスハイドレード生成用煤、煤の製造方法、ガスハイドレード生成用煤の使用法、煤の使用法、ガスセンサ、圧力センサ、及び分子ふるい

発明者：真庭豊、片浦弘道、松田和之、小笠原俊介、鈴木信三

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

番号：特許第 4518966

取得年月日：平成 22 年 5 月 28 日

国内特許

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

真庭 豊 (MANIWA YUTAKA)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70173937