

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310094

研究課題名(和文)カーボンナノチューブのナノ表面・ナノ空間における水の構造と物性

研究課題名(英文)Structure and properties of water confined in the nano-surface and space of carbon nanotube

研究代表者

本間 芳和 (Homma, Yoshikazu)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：30385512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,800,000円

研究成果の概要(和文)：構造が制御されたナノ空間として1本の単層カーボンナノチューブ(SWNT)を用い、SWNTと水分子のナノスケールにおける相互作用を解明することを目的として研究を行った。分光実験および理論計算から、SWNTの外表面には2分子層の厚さの水の吸着層が形成されることを明らかにした。この吸着水は、2層で水素結合が閉じるため「疎水的」に振る舞うこと、ラマン分光における動径呼吸モードの周波数を増加させることが分かった。SWNT内部のナノ空間に内包された水に対しては、温度と水蒸気圧により液相・固相を制御することができた。また、内包過程において、SWNT内部で凝縮相と空の空間に相分離することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the interaction of single-walled carbon nanotube (SWNT) and water molecules in the nanoscale using singly suspended SWNTs as a controlled nanospace. Based on optical measurements of individual SWNTs in water vapor together with theoretical simulations, we found that water molecules form a stable adsorption layer of 2 ML thickness on the outer surface of SWNT. This adsorption layer shows hydrophobicity because of the closed hydrogen bonding within two layers, and increases the radial breathing mode frequency in the Raman spectrum of SWNT. We also succeeded in controlling the phase of water confined in the inner space of SWNT with the temperature and water vapor pressure. It is suggested that phase separation (empty or gas phase and condensed phase) of water molecules occurs during the encapsulation process.

研究分野：ナノ構造物理学

キーワード：カーボンナノチューブ 水 相図 ナノ空間

1. 研究開始当初の背景

水は最も身近な存在であり、生命維持には欠かせないものである。その役割は、分子やイオンの拡散の場、化学反応の場を提供することである。しかし、物質表面における水分子の振る舞いには依然未解明の部分が多い。ナノ物質の表面やナノ空間の内部における水分子の挙動を解明することは、水分子の物質との相互作用の本質を理解するのに有用なばかりでなく、ナノ・バイオテクノロジーへの展開が期待できる。

ナノ空間を提供する物質として単層カーボンナノチューブ(SWNT)は理想的である。化学的に安定なグラフェンから成る直径0.4~3 nmの1原子層の円筒であり、内部ナノ空間とともに、曲率の極めて大きな外表面を有する。SWNT に内包された水が室温付近まで氷の状態を取ること(Maniwa, et al. Chem. Phys. Lett. 2005)やその直径依存性(Kyakuno, et al. J. Phys. Soc. Jpn. 2010)が見出されているが、その状態図の全様は未解明である。一方、SWNT表面は疎水性と考えられているにもかかわらず、大気雰囲気では水吸着が生じているという確かな実験結果がある。しかし、吸着層の構造や吸着機構は調べられていない。

これらの現象に対する研究が進んでいない背景には、一般に SWNT は様々な直径のものが束(バンドル)を形成しているため、その測定データには直径依存性が複雑に重なり合うこと、SWNT のバンドル間の空間と内部空間の区別が困難なことがある。また、測定に真空を必要とする分析・観察手法は、真空を導入することにより水が蒸発するので適用が困難である。ましてや圧力を制御した実験は不可能である。

2. 研究の目的

一本の SWNT の分光をさらに高度化することにより、水分子の SWNT の外壁への吸着および内部空間への内包を精密測定し、理論解析と併せて SWNT のナノ表面 / 空間における水の構造と物性を定量的に解明する。

・疎水性といわれる SWNT の外表面に存在する水吸着層の特異な構造、吸着機構を SWNT の分光計測と理論計算から明らかにする。

・SWNT 内部のナノ空間に内包された水に対して、温度と水蒸気圧に対する状態図を明らかにする。

・これら吸着水および内包水の誘電特性、SWNT やグラフェンへの格子振動への影響を解明する。

・SWNT 表面へのガス分子吸着・脱離現象および内

包現象の解析を様々な分子・物質に対して実施し、SWNT やグラフェンと分子・物質の相互作用に関する標準データを得る。

3. 研究の方法

SWNT ナノ表面 / 空間における分子・物質の状態を解析し、ナノスケールでの熱・統計力学を展開するために、以下の研究を遂行する。

・蛍光分光およびラマン散乱分光による吸着・内包水の状態分析法を確立する。

・架橋 SWNT の作製技術・開端技術を向上し、SWNT 内の温度・圧力を精密に制御する。

・理論計算により吸着物質、内包物質の構造を原子レベルで解明する。

・SWNT 表面 / 内部の溶媒および他の物質の状態・構造を明らかにする。

・SWNT のナノ表面 / 空間における熱・統計力学を構築する。

(1) 実験的アプローチ

1 本の孤立架橋 SWNT 表面は理想的なナノサイズの円筒表面を有し、ガス分子の吸着脱離の研究には最適である。現実には、十分長い架橋 SWNT が必要であり、SWNT の長さ制御には触媒の活性寿命の制御を検討する。また、SWNT への内包の実験には、SWNT 先端のキャップを効率的に開端する技術を確立する。計測では、既の実現しているレーザー励起蛍光分光法による単一 SWNT の測定に加えて、結晶構造の情報を含むラマン散乱を同時に測定することで、更に多角的な分析を進める。吸着や内包により生じる両者のスペクトルの変化を比較することにより、構造相転移にともなう誘電率や力場の変化と蛍光やラマンスペクトル変化の関係を解明する。この分析手法により、ナノ空間での水や他の分子・物質の状態図を作成する。

(2) 理論計算によるアプローチ

SWNT 表面およびグラフェンへの水分子の吸着・脱離プロセスと吸着水構造、SWNT 内部への水分子の吸蔵・放出プロセスと内包水構造を分子動力学計算により解析し、SWNT 表面および内部における水分子の特異な構造とダイナミクスを解明する。また、水分子の表面被覆率など実験的に評価困難な物性をシミュレーションにより評価し、実験データの解釈と物性制御を理論的に支援する。さらに、水蒸気中での SWNT や水分子内包 SWNT の振動解析を行い、吸着水や内包水が SWNT のフォノン物性に及ぼす影響

を調べ、SWNT のラマン分光やコヒーレントフォノン計測などのフォノン物性計測への影響を明らかにする。

既存の密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いて、SWNT 内空隙、外壁に構築される、水分子低次元凝集相の基底状態における安定構造の探索を行う。得られた構造に対する定量的な電子構造の解析から、内包構造が誘起する SWNT 電子構造の変調を明らかにし、実験で得られている電子構造の変調との比較から実験的に実現されている内包物の低次元凝集構造の同定を行う。

4. 研究成果

(1) 計測技術開発

レーザー励起蛍光分光法による単一 SWNT への水吸着層の検出と、結晶構造の情報を含むラマン散乱の同時測定を実現するとともに、蛍光分光法におけるイメージング・スペクトル解析により水吸着の空間分布の解析法を開発した。また、水蒸気圧を制御した状態で、架橋 SWNT の温度を $-40 \sim 50$ の広い範囲で変化させて蛍光分光測定を行えるように、2 重真空槽構造の環境制御チャンバを製作した。試料技術としては、架橋 SWNT 試料の制御性を向上するため、孤立成長率の向上および余分なカーボンの堆積の低減を狙いとした低圧合成法を検討した。この結果、これまで最大 $10 \mu\text{m}$ だった架橋 SWNT 長さを飛躍的に増加させることに成功し、最長 $17 \mu\text{m}$ の長さの架橋 SWNT を合成することができ、その表面や内部に対するより詳細な観察・分析が可能になった。

(2) SWNT 表面の水吸着層

SWNT の励起・発光波長は、SWNT の擬 1 次元空間に閉じ込められた励起子の束縛エネルギーが SWNT 周囲の誘電環境によって変化するため、水吸着層の有無によりシフトを示す。励起・発光波長は、水蒸気分圧を変化させた場合、SWNT の直径に応じた圧力で急激な遷移を示すことから、吸着した水分子は分子吸着の状態(気相)と 2 次元凝縮相の間で相転移を起こすことがわかった。また、相転移を起こす蒸気圧の温度依存性の測定から SWNT 表面への水分子の凝縮エネルギーを評価した結果、 100 kJ/mol というバルクの水の 2 倍以上の高い凝縮エネルギーが得られた[論文]。これは一次元方向の自由度が失われたことによるエントロピー効果と考えられる。

分子動力学計算により、その凝縮層の構造を解析したところ、図 1 に示すように、疎水性の SWNT 表面

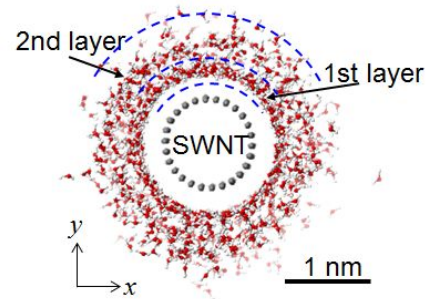


図 1. SWNT 表面の 2 分子層の水吸着[論文]

の炭素原子が作る分子間力ポテンシャルの谷間に、1 分子層から 2 分子層の厚みの水吸着層が安定に形成されることを明らかにした。1 層目の水分子は SWNT 表面に平行な水素結合を形成するとともに、2 層目の水分子と SWNT 表面に垂直な水素結合を形成する。このため、2 層の水素結合が相補的に閉じて、その外の水分子との相互作用が弱くなる。このような特殊な構造のため、水が吸着しても SWNT は疎水的に振る舞うことがわかった[論文]。

SWNT 外表面の吸着層に対して吸・脱着遷移圧力における水の振る舞いを詳細に解析するとともに、吸着層構造の温度変化を調べた。過渡的な現象に対しては、親水性のピラーの影響が懸念されたが、最近、 $10 \mu\text{m}$ 以上の長い架橋 SWNT を用いた蛍光イメージング分光が実現でき、水の吸着・脱離の素過程の解析を進めている。また、開発した環境制御チャンバを用いて、SWNT 表面の水吸着層の温度変化に着目して計測を行った。室温から -20 までの冷却により、水吸着層が連続的に収縮することが観察されたが、液相 - 固相転移に相当するような不連続な変化は認められなかった。吸着層は液相より固相に近い密度になっている可能性が示唆された。

(3) SWNT 表面吸着層のラマンスペクトルへの影響

SWNT の直径評価が動径呼吸モード (RBM) と呼ばれる直径の伸縮振動に起因するラマン散乱ピークの波数を用いて行われるので、正確な直径評価のためには水吸着の影響を明らかにする必要がある。さまざまな直径の SWNT について、水吸着・脱離を蛍光分光により確認した状態で同時ラマン計測を行うことにより、RBM ピーク波数が水吸着により $5 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ほど増加すること、真空中では SWNT 本来の RBM 振動数を示すことが分かった。この結果は、分子動力学計算と良い一致を示した。さらに、力学モデルによる吸着層の影響の解析から、環境効果を含む RBM 振動数の SWNT 直径依存性に対する一般式を導出した[論

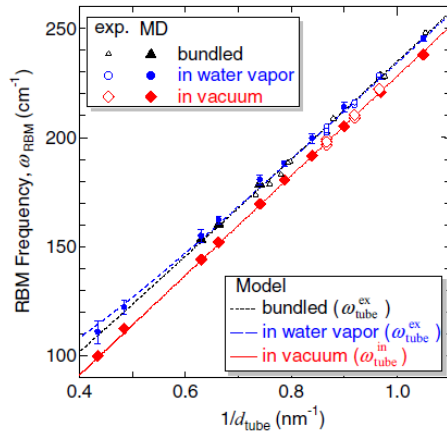


図 2. ラマン RBM 振動数の SWNT 直径依存性
水吸着効果とバンドル効果を示す[論文].

文]。また、バンドル化した SWNT の RBM も水吸着層と同様に振る舞うことも明らかになった。これらにより、従来は経験的に求められていた RBM 振動数と SWNT 直径との関係式における環境効果に対し、理論的な裏付けを与えることができた(図 2:論文)。

(4) SWNT 内包水

SWNT の内部空間に存在する水分子に関して、SWNT の蛍光スペクトル解析から水の存在形態を検討した。この結果、SWNT 内部に導入された水分子は、分子数が少ない場合でも SWNT の内部に希薄に分布するのではなく、水分子のクラスタを形成し、SWNT の内部空間は空の部分と水分子で密に満たされた部分とに相分離することが分かった(図 3:論文)。水分子数の増加とともに空の部分が埋め尽くされ、最終的に内部空間が水分子で飽和する。このことは、直径 1 nm のナノ細孔において水分子が安定して存在できる最小サイズが存在し、SWNT の外の蒸気圧の増加とともに、クラスタ数およびサイズが増加していくことを意味する。

SWNT の内部空間の水分子の状態に関しては複数のカイラリティの SWNT について内包された水の液相 - 固相転移に相当する蛍光スペクトル変化を観察でき、その相転移温度は直径に大きく依存し、内包される水の構造の違いを反映していることが示唆された。

(5) SWNT と DNA の相互作用

SWNT と吸着分子との相互作用解明の一環として、DNA を対象とした検討を行い、純粋に 1 本の DNA-SWNT 複合体の蛍光測定を可能にした。単一塩基構造の一本鎖 DNA が吸着した SWNT からの蛍光スペクトルを計測したところ、図 4 に示すように、発

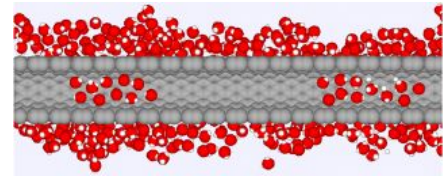


図 3. SWNT の内包水の相分離[論文]

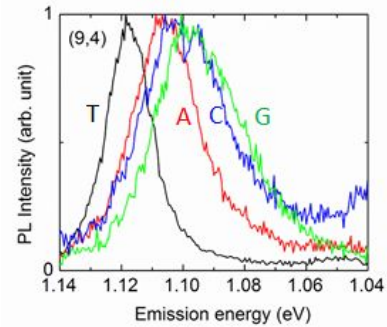


図 4. DNA の塩基構造に応じた SWNT 発光スペクトルの変化

光波長が塩基の種類(A, C, G, T)に依存して変化することを見出した。SWNT 中の励起子エネルギーに塩基の局所的な分極が影響していることが示唆される。これに対して、第一原理計算を用いて解析した結果、SWNT の E_{11} ギャップは塩基種、塩基の配向に依存せず、20-60meV 程度減少するだけであった。他方、静電ポテンシャルの解析からこれら塩基が CNT の周りに分極を誘起することが明らかになった。DNT 吸着が SWNT の励起子に及ぼす効果の理論的な解析はさらに継続する。

(6) 成果の意義と今後の展望

SWNT の疎水性表面に、大気中で安定な水吸着層が形成されること、およびそのメカニズムを解明したことは、水分子と物質との相互作用の本質に迫るものであり、生体も含めた物質表面における水分子の役割の解明につながる。SWNT 内部に内包された水の状態の計測と制御技術の確立は、ナノ空間における分子の振る舞いの理解に貢献する。また、SWNT と水分子・DNA との相互作用に関して、ラマン分光や蛍光分光における標準データを得ることができた。

今後は、SWNT のナノ空間・表面における水の状態図を、SWNT の直径の効果も含めて完成させるとともに、グラフェン表面の水に対しても実験的・理論的に水和構造を解明する。また、SWNT 中の励起子に対して、吸着分子の局所構造が及ぼす影響を理論的に解明する。

5. 主な発表論文

(雑誌論文) (計 8 件)

S. Chiashi, K. Kono, D. Matsumoto, J. Shitaba, N. Homma, A. Beniya, T. Yamamoto, and Y. Homma, Adsorption Effects on Radial Breathing Mode of Single-walled Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B 査読有 91, 155415-1-5 (2015).

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.155415

A. Ozao, S. Chiashi, S. Watanabe, G. Yamaguchi, H. Kato, Y. Homma, Gold deposition effects on photoluminescence and Raman scattering spectra of suspended single-walled carbon nanotubes, J. Jpn. Appl. Phys. 査読有 54, 055102-1-4 (2015).

DOI: 10.7567/jjap.54.055102

K. Nomura and S. Okada, An anomalous dipole-dipole arrangement of water molecules encapsulated into C₆₀ dimer, Chem. Phys. Lett. 査読有 Vol. 608, pp. 351-354 (2014). DOI: 10.1016/j.cplett.2014.06.013

M. Ito, T. Kobayashi, Y. Ito, T. Hayashida, D. Nii, K. Umemura, and Y. Homma, Intense photoluminescence from dried double-stranded DNA and single-walled carbon nanotube hybrid, Appl. Phys. Lett. 査読有 104, 043102-1-3 (2014). DOI: 10.1063/1.4863272

S. Chiashi, T. Hanashima, R. Mitobe, K. Nagatsu, T. Yamamoto, and Y. Homma, Water Encapsulation Control in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser Irradiation, J. Phys. Chem. Lett. 査読有 5, 408-412 (2014). DOI: 10.1021/jz402540v

S. Konabe and S. Okada, Enhanced Photocurrent in Single-Walled Carbon Nanotubes by Exciton Interactions, Appl. Phys. Lett. 査読有, 102, 113110-1-3 (2013). DOI:10.1063/1.4798274

Y. Homma, S. Chiashi, T. Yamamoto, K. Kono, D. Matsumoto, J. Shitaba, and S. Sato, Photoluminescence Measurements and Molecular Dynamics Simulations of Water Adsorption on the Hydrophobic Surface of a Carbon Nanotube in Water Vapor, Phys. Rev. Lett. 査読有, 110, 157402-1-4, (2013).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.157402

K. Kono, D. Matsumoto, S. Chiashi, and Y.

Homma, Simultaneous measurement of photoluminescence and Raman scattering spectra from suspended single-walled carbon nanotubes, Surface and Interface Analysis, 査読有, 44, 20122, 686-689, (2012). DOI: 10.1002/sia.4819

(学会発表) (計 34 件 .うち, 招待講演 6 件)

N. Homma, S. Chiashi, Y. Homma, T. Yamamoto, Effect on RBM from Water Adsorption Layer on an SWNT Surface in Water Vapor, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 2014 年 11 月 6 日, Kinibiki Messe (Matsue, Shimane)

G. Yamaguchi, S. Chiashi, J. Kuwabara, Y. Homma, Temperature Dependence of Photoluminescence Spectra from Water-Adsorbed Single-walled Carbon Nanotubes, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 2014 年 11 月 6 日, Kinibiki Messe (Matsue, Shimane)

J. Kuwabara, S. Chiashi, G. Yamaguchi, H. Kato, Y. Homma, Water Adsorption and Desorption on Vertically-aligned Single-walled Carbon Nanotubes, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 2014 年 11 月 4 日, Kinibiki Messe (Matsue, Shimane)

M. Ito, Y. Ito, D. Nii, H. Kato, K. Umemura, Y. Homma, The effect of DNA adsorption on optical transition in mono-dispersed single-walled carbon nanotube, The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT14), 2014 年 7 月 3 日, University of Southern California, (Los Angeles, USA)

本間芳和, 千足昇平, 山本貴博, カーボンナノチューブの水との相互作用, 第 46 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, (招待講演)2014 年 3 月 4 日, 東京大学(東京都文京区)
本間芳和, “疎水性”カーボンナノチューブ外表面に形成される水和層, 日本学術振興会 水の先進理工学 第 183 委員会第 20 回研究会, (招待講演)2014 年 1 月 28 日, 東京理科大学(東京都新宿区)

Y. Homma, S. Chiashi, Suspended Single- Walled Carbon Nanotubes as the Probe for Nano-Surface Science, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and

Devices '13 (ALC13), (招待講演)2013年12月5日, Sheraton Kona (Kona, Hawaii, USA)

S. Chiashi, K. Kono, D. Matsumoto, J. Shitaba, S. Sato, T. Yamamoto, Y. Homma, Water Adsorption on the Surface of a Single-walled Carbon Nanotube, 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2013年11月8日, Royton Sapporo (Sapporo, Hokkaido)

N. Homma, S. Sato, S. Chiashi, Y. Homma, T. Yamamoto, RBM of Single-Walled Carbon Nanotubes in Water Vapor, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials, 2013年9月19日, Doshisha University (Kyotanabe, Kyoto)

J. Shitaba, S. Chiashi, D. Matsumoto, A. Ozao, Y. Homma, Evaluation of Water Adsorption States on the Surface of Single-Walled Carbon Nanotube by Photoluminescence Spectroscopy and Imaging Spectroscopy, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials, 2013年9月19日, Doshisha University (Kyotanabe, Kyoto)

S. Chiashi, D. Matsumoto, J. Shitaba, A. Ozao, T. Yamamoto, Y. Homma, Water Adsorption Effects on the Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials, 2013年9月17日, Doshisha University (Kyotanabe, Kyoto)

Y. Homma, S. Chiashi, D. Matsumoto, J. Shitaba, N. Homma, T. Yamamoto, Water Adsorption on "Hydrophobic" Carbon Nanotube Surface, The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT13), 2013年6月25日, Aalto University (Espoo, Finland)

岡田晋, グラファイト複合構造体の物性, ニューダイヤモンドフォーラム 平成24年度第1回研究会 (招待講演), 2012年6月15日, 東京大学(東京都文京区)

S. Chiashi, T. Yamamoto, Y. Homma, Study on Photophysics of Single-Walled Carbon Nanotubes, Symposium on Surface and Nano Science 2013, (招待講演), 2013年1月16日, ホテル樹林(山形県山形市)

Y. Homma, J. Xie, S. Chiashi, Study on Photophysics of Single-Walled Carbon Nanotubes, International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics CNTNE 2012(招待講演), 2012年6月13日ルブラ王山(愛知県名古屋市)

(他, 国内学会発表 19件)

[図書] (計1件)

尾上順, 大澤映二, 松尾豊, 高井和之, 榎敏明, 石橋幸治, 本間芳和, 近代科学社, ナノカーボン炭素材料の基礎と応用, 2012, pp. 107-126

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本間 芳和 (HOMMA Yoshikazu)
東京理科大学・理学部 教授
研究者番号: 3 0 3 8 5 5 1 2

(2) 研究分担者

山本 貴博 (YAMAMOTO Takahiro)
東京理科大学・工学部・講師
研究者番号: 3 0 4 0 8 6 9 5

岡田 晋 (OKADA Susumu)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号: 7 0 3 0 2 3 8 8

千足 昇平 (CHIASHI Shohei)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号: 5 0 4 3 4 0 2 2

(3) 連携研究者

加藤 大樹 (KATO Hiroki)
東京理科大学・理学部 助教
研究者番号: 7 0 5 7 9 8 4 6