

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400437

研究課題名(和文) NMRと計算機実験によるカーボンナノ空間における高圧下での水の構造と相転移の研究

研究課題名(英文) NMR and molecular simulation study of structure and phase transition of water under pressure inside nanocarbon materials

研究代表者

松田 和之 (MATSUDA, KAZUYUKI)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：60347268

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)： ナノメートルスケールの空間に閉じ込められた水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。本研究ではナノカーボン物質の細孔内部に閉じ込められた水の構造と挙動を核磁気共鳴法と分子動力学シミュレーションなどにより調べた。その結果、ゼオライト鑄型炭素の細孔に閉じ込められた水は、加圧により水分子の運動相関時間が長くなることを明らかにした。また、水分子を内包したカーボンナノチューブのwet-dry転移と内包水の液体固体相転移を明らかにした。

研究成果の概要(英文)： Water confined in a nanometer cavity shows unusual behavior that cannot occur in the bulk. Here we have studied the structure and dynamics of water confined in nanocavities of nanocarbon materials by several experimental methods, including nuclear magnetic resonance measurements and molecular dynamics simulations. As for water adsorbed on zeolite-templated carbons, we have observed that the rotational correlation time of nanoconfined water molecules become longer by applying pressure. Furthermore, we have revealed wet-dry transition of water-adsorbed single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and liquid-solid phase transition of confined water inside SWCNTs.

研究分野：物性物理学実験

キーワード：ナノカーボン 分子内包 液体固体相転移 核磁気共鳴 分子動力学シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブのような細孔物質がもつナノメートルサイズの空間に分子や原子を吸着させることにより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。ナノ空間内部の物質は、通常のパルク状態の物質とは異なる性質を持つことが期待される。しかし、このようなナノ空間内部の物質を調べる有効な実験的手法は限られており、分子動力学に基づく計算機シミュレーションによる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 (SWCNT) の 1 次元のナノ空洞に内包された水が示す特異な挙動を実験的に明らかにした。特に、計算機シミュレーションにより予測されていた、SWCNT 内部の水の多員環氷 “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 (NMR) などの実験手法により観測することに成功した。このアイスナノチューブは  $n$  個の水分子からなるリング ( $n$  員環) がチューブ軸方向に 1 次元的に積み重なった構造をしており、通常のパルク氷 Ih と同じように、各水分子は 4 個の水分子と水素結合している。

これまでに、平均直径 1.1~1.4 nm の比較的細い SWCNT では、その直径に応じて 5 員環から 8 員環までのアイスナノチューブが形成されることを確認し、さらにこれらアイスナノチューブの融点は空洞直径が小さくなるほど上昇することを明らかにしている。シリカガラス等を用いて直径 1.4 nm 以上の空洞内の水の凝固・融解挙動が調べられ、空洞径が小さくなるに従い、融点はパルク氷の値 273 K から降下することが知られていた。アイスナノチューブの融点は、この従来から知られていた細孔内の水の融点降下の空洞径依存性とは逆の傾向を示す。

一方、直径 1.5 nm 以上の比較的直径が大きな太い SWCNT では、内包水が低温で SWCNT 外部に放出される、いわゆる wet-dry 転移が起こることを明らかにしている。しかし、この太い SWCNT の内包水については、wet-dry 転移の発現機構や、SWCNT 外部に放出されずに低温まで内部に留まった水が示す相転移挙動や低温凝縮構造については未解明のままである。

ゼオライト鑄型カーボン (ZTC) は SWCNT と同程度のサイズのナノ細孔をもつナノカーボン物質である。しかし、SWCNT の細孔が円筒形状なのに対し、ZTC では直径約 1.2 nm の均一なナノ細孔が規則正しく 3 次元的に配列し、それらが連結した構造をしており、これら 2 種類のナノカーボンの細孔形状は異なる。したがって、同じグラフェン壁によるナノ細孔であっても、空間形状の幾何学的な効果により、ZTC の細孔内の水は SWCNT の細孔内とは異なる挙動を示すことが期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、2 種類のナノカーボン物質 SWCNT と ZTC について、これらがもつグラフェン壁に囲まれたナノ細孔内部での水の挙動と構造を、常圧下と高圧下での核磁気共鳴 (NMR)、分子動力学シミュレーション、X 線回折などの手法を用いて明らかにすることを目的とする。特に、SWCNT に関しては直径 1.4 nm 以上の比較的直径が大きな SWCNT 試料について系統的に実験を行い、内包水の挙動の直径依存性を明らかにする。さらに、ZTC についても細孔内部の水の挙動を調べ、SWCNT 内包水で得られた結果と比較することで、ナノ空間の水の物性の空間形状の幾何学効果と空間サイズ効果について知見を得る。

## 3. 研究の方法

実験に用いる 2 種類のナノカーボン物質 SWCNT と ZTC の試料は、X 線回折と  $^{13}\text{C}$  核 NMR により試料純度などを確認した後、SWCNT 試料は室温飽和水蒸気中で水を吸着させ、ZTC 試料は室温空气中で水を滴下させることにより吸着させた。水を吸着させたナノカーボン試料は X 線回折実験により細孔内部に水が内包されたことを確認した。

これらの水吸着ナノカーボン試料の NMR 実験を常圧および高圧下で行い、得られた核スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ )、核スピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ )、NMR 線形の測定結果から水分子のダイナミクスについて調べた。なお、高圧下 NMR ではクランプ式圧力セルにより、試料に圧力を印加した。NMR は軽水の  $^1\text{H}$  核、重水の  $^2\text{H}$  核について測定を行った。 $^2\text{H}$  核 NMR からは水分子回転運動の状態とその運動の相関時間に関する知見を得ることができるのに対し、 $^1\text{H}$  核 NMR からは回転運動に加え並進運動の知見を得ることができる。また、X 線回折により細孔に内包された水の構造を調べた。これらの測定に加え、細孔内部の水の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。

これらの実験を平均直径の異なる SWCNT (平均直径 1.4~4.0 nm) 試料と ZTC 試料について行い、細孔内部の水の相転移挙動が細孔の形状とサイズによりどのように変化するかを調べた。

## 4. 研究成果

平均直径 1.4 nm から 4.0 nm の比較的直径が大きな SWCNT 内部空間に内包された水の物性を調べるために、NMR、古典分子動力学シミュレーション、X 線回折などを行い、これまでに報告されていた平均直径 1.4 nm 以下の SWCNT の内包水とは異なる振る舞いを明らかにした。

平均直径 2.00 nm の水を内包した SWCNT は  $T_{\text{wd}} \sim 220$  K で内包水が SWCNT 外部に放出される wet-dry 転移が起こり、同時に SWCNT 外部に一般的な氷 Ih が形成されることを X 線回折実験により明らかにした。また、 $T_{\text{wd}}$  以下で SWCNT 外部へ放出された水による氷の形成は

顕微鏡観察からも直接確認された。さらに、古典分子動力学シミュレーションからも、低温では水分子はSWCNT内部よりも外部の方がエネルギー的に安定であり、かつSWCNT内部から放出された水が外部で氷Ihを形成する結果を得た。

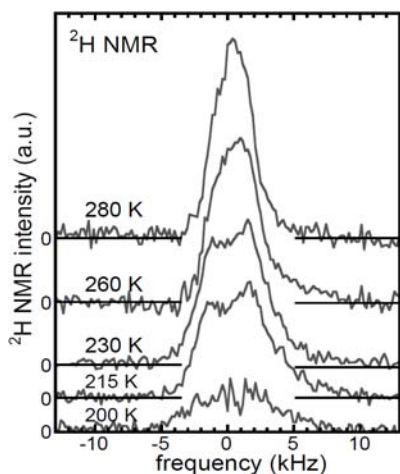


図 1. 単層カーボンナノチューブ (平均直径 2.00 nm) に内包された水の  $^2\text{H}$  核 NMR スペクトル。

X線回折実験により直径 2.00 nm の水内包 SWCNT について冷却速度を制御することで wet-dry 転移温度  $T_{\text{wd}}$  以下でも SWCNT 内部に水が十分残留 (~80%以上) することを明らかにし、この条件下で測定した水内包 SWCNT の  $^2\text{H}$  核 NMR スペクトルとその信号強度 (NMR スペクトル積分強度と温度の積) の温度依存性をそれぞれ図 1 と図 2 (a) に示す。観測された  $^1\text{H}/^2\text{H}$  核 NMR 共鳴線は水分子の運動による先鋭化が起きており、内包水は液体状態にあることを示している。図 2 (a) から見てとれるように  $^2\text{H}$  核 NMR 信号強度は  $T_{\text{wd}}$  以下で降温とともに減少し始める。この信号強度の減少は回転運動が NMR の時間スケール  $10^{-6}$  s で凍結した水分子が出現したことによる。しかし、 $T_{\text{wd}}$  以下でも NMR 信号が観測されることから wet-dry 転移温度以下でも SWCNT 内部に残留した内包水は液体状態にあることを示している。

また X線回折実験から図 2 (b) に示すように、平均直径 2.00 nm の水内包 SWCNT で得られた内包水の構造に由来する X線回折ピーク位置が  $T_c \sim 200$  K 付近を境に大きくシフトすることを見出し、 $T_c$  を境に内包水の構造が変化していることを明らかにした。また、 $T_c$  以下で  $^2\text{H}$  核 NMR 信号強度もほぼ消失し水分子の運動が凍結していることから、 $T_c$  で内包水の液体-固体相転移が起きていることがわかった。

直径が異なる SWCNT についても同様に NMR 実験と X線回折実験を行い、系統的に wet-dry 転移温度以下で SWCNT 内部に残留した水の液体-固体相転移温度  $T_c$  を調べた結果、平均直径 2.00 nm では  $T_c \sim 200$  K、2.20 nm では  $T_c \sim$

204 K、2.40 nm では  $T_c \sim 208$  K となり、SWCNT 直径が大きくなるほど  $T_c$  が上昇することがわかった。この  $T_c$  の SWCNT 直径依存性はすでに報告していた直径 1.4 nm 以下の細い SWCNT の内包水の氷であるアイスナノチューブの融点の振る舞いとは逆であり、直径 1.4 nm を境に水の相転移挙動が大きく変化することを明らかにした。

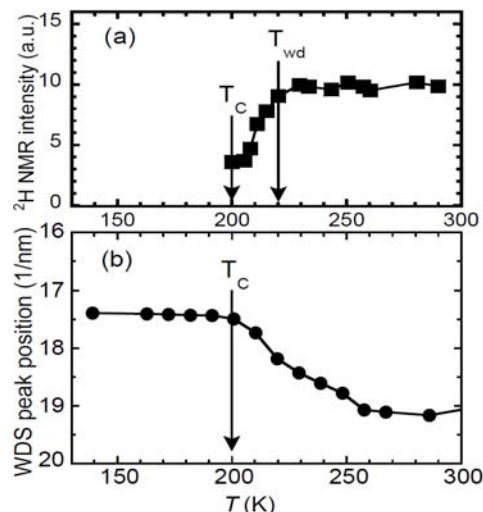


図 2.  $^2\text{H}$  NMR (a) と X線回折実験 (b) から得られた単層カーボンナノチューブ (平均直径 2.00 nm) に内包された水の wet-dry 転移温度,  $T_{\text{wd}}$ , と液体-固体相転移温度,  $T_c$ .

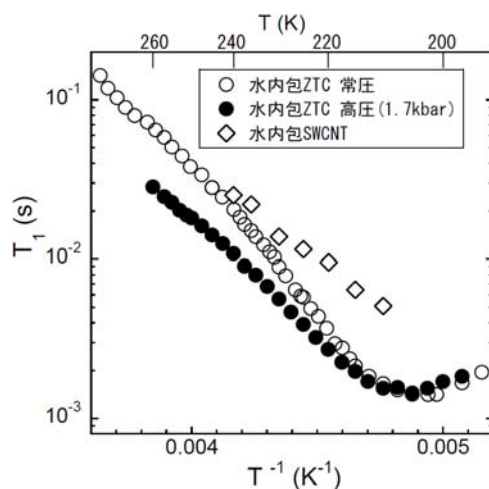


図 3. 単層カーボンナノチューブとゼオライト鑄型カーボンに内包された水の  $^2\text{H}$  核スピン-格子緩和時間,  $T_1$ , の温度依存性。

重水を内包した ZTC と平均直径 1.45 nm の SWCNT の  $^2\text{H}$  核スピン-格子緩和時間  $T_1$  の測定結果を図 3 に示す。ZTC と SWCNT で得られた  $T_1$  の違いは内包水分子の回転相関時間が異なることに起因しており、同じグラフェン壁による細孔であっても、その細孔の空間形状の幾何学的な効果により内包水分子のダイナミクスが異なることを示す。さらに水内包 ZTC については、高圧下で  $^2\text{H}$  核の  $T_1$  測定を行

い、加圧により 220 K 以上では内包水分子の回転相関時間が長くなることを明らかにした。

また、水内包 SWCNT の関連研究として、水分子以外のいくつかの分子の内包を試み、酸素内包 SWCNT では SWCNT 内部に 1 次元配列した酸素分子による特異な磁性を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

①Noboru Serita, Yusuke Nakai, Kazuyuki Matsuda, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Takeshi Saito, and Yutaka Maniwa, Intertube effects on one-dimensional correlated state of metallic single-wall carbon nanotubes probed by  $^{13}\text{C}$  NMR, *Physical Review B* 95 (2017) 035128-1-035128-5 (査読有).

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.035128

②Haruka Kyakuno, Mamoru Fukasawa, Ryota Ichimura, Kazuyuki Matsuda, Yusuke Nakai, Yasumitsu Miyata, Takeshi Saito, and Yutaka Maniwa, Diameter-dependent hydrophobicity in carbon nanotubes, *The Journal of Chemical Physics*, 145 (2016) 064514-1-064514-12 (査読有).

DOI: 10.1063/1.4960609

③ Masayuki Hagiwara, Masami Ikeda, Takanori Kida, Kazuyuki Matsuda, Shin Tadera, Haruka Kyakuno, Kazuhiro Yanagi, Yutaka Maniwa, and Kouichi Okunishi, Haldane State Formed by Oxygen Molecules Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the Physical Society of Japan*, 83 (2014) 113760-1-113760-4 (査読有).

DOI: 10.7566/JPSJ.83.113706

[学会発表] (計 9 件)

①客野遥, 松田和之, 中井祐介, 市村遼太, 斎藤毅, 宮田耕充, 真庭豊, 単層カーボンナノチューブに内包された水のダイナミクスと相転移挙動, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学 (大阪府・豊中市) 2017 年 3 月 20 日.

②深澤衛, 客野遥, 市村遼太, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 斎藤毅, 真庭豊, カーボンナノチューブ内包水の wet-dry 転移: 古典分子動力学法を用いた研究, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学 (大阪府・豊中市) 2017 年 3 月 20 日.

③客野遥, 光山遼, 高部陽介, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 西原洋知, 京谷隆, 真庭豊, ナノ細孔を用いた新規アモルファス希ガス固体の作製, 日本物理学会 2016 年秋

季大会, 金沢大学 (石川県・金沢市) 2016 年 9 月 13 日.

④客野遥, 深澤衛, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 斎藤毅, 真庭豊, 単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 VI, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学 (宮城県・仙台市) 2016 年 3 月 21 日.

⑤客野遥, 深澤衛, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 斎藤毅, 真庭豊, 単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 V, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学 (大阪府・吹田市) 2015 年 9 月 18 日.

⑥H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, Y. Maniwa, Unusual drying transition of confined water in carbon nanotubes, 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, Mainz (Germany) May 26, 2015.

⑦客野遥, 市村遼太, 深澤衛, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 斎藤毅, 真庭豊, 単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 IV, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学 (東京都・新宿区) 2015 年 3 月 22 日.

⑧客野遥, 松田和之, 市村遼太, 中井祐介, 宮田耕充, 真庭豊, 斎藤毅, 単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 III, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学 (愛知県・春日井市) 2014 年 9 月 7 日.

⑨市村遼太, 塚田諒, 芹田昇, 客野遥, 中井祐介, 宮田耕充, 松田和之, 斎藤毅, 梶賢治, 真庭豊, 水・カーボンナノチューブ複合体の物性, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学 (愛知県・春日井市) 2014 年 9 月 7 日.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松田 和之 (MATSUDA, Kazuyuki)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号: 60347268