

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17738

研究課題名(和文) 制限空間内の水の研究：圧力依存性とwet-dry現象

研究課題名(英文) Water in confined geometry of carbon nanotubes: pressure-dependent properties and a wet-dry transition

研究代表者

客野 遥 (Kyakuno, Haruka)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：10746788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、直径1.45 nm以上の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)に内包された水の性質を、X線回折実験、NMR測定、古典分子動力学計算などの手法により調べた。その結果、(1) SWCNT内包水のwet-dry現象のメカニズムを解明した。(2) 内包水は低温(約220 K)まで速い回転運動をしていることを実験で明らかにした。(3) 220 K以下で内包水の構造とダイナミクスは不連続転移を起こし、その転移温度 T_c はSWCNT直径に依存することを明らかにした。本研究はSWCNTの疎水性円筒空洞内の水の物性理解に留まらず、バルク水の未解明物性の解明にもつながる知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Confined water inside single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) of diameters moere than 1.45 nm was studied by several experimental methods such as x-ray diffraction experiments and NMR measurements, and molecular dynamics calculations. The findings are as follows: (1) The mechanism for a wet-dry transition of the confined water was suggested. (2) The confined water continues fast molecular rotation until ca. 220 K. (3) Upon cooling below 220 K, the confined water undergoes a discontinuous transition at T_c which is dependent on the SWCNT diameters. These results provide new insights into the properties of confined water inside hydrophobic pores, but also contain information for further studies into the unsolved properties of bulk water.

研究分野：物性物理学実験、ナノサイエンス

キーワード：水のナノサイエンス カーボンナノチューブ 疎水性/親水性 液体-液体転移

1. 研究開始当初の背景

水は私たちにとって最も身近な物質のひとつであり、あらゆる環境下に存在する。中でも、空間的に制限された領域に閉じ込められた水/氷は、バルクとは異なる振る舞いを示す。このような空間的な制限下にある水/氷は生体や地殻内などに多数存在し、非常に重要な役割を担っている。例えば、生体チャネル機構やタンパク質の折り畳み、粘土鉱物の膨潤などの現象が例に挙げられる。しかしこれらの現象の多くは、詳細な機構が未だ十分に明らかにされていない。

単層カーボンナノチューブ (SWCNT、図 1) は、グラフェンのリボンを筒状に丸めてつなげた中空円筒空間を有する 1 次元性のナノ炭素物質である。SWCNT に内包された水の研究は、我々の研究も含めて世界的に盛んに行われてきた。直径が比較的小さい SWCNT ($1.1 < D < 1.5$ nm) に内包された水に関しては、低温で筒状の水 (Ice NTs) が形成されることが実験と計算機シミュレーションによって明らかにされていた [1, 2]。しかし、より直径の大きい SWCNT ($D > \sim 1.5$ nm) に関しては、実験、シミュレーションともに報告が少なく、最重要課題の一つとして残されていた。計算機シミュレーションでは、直径の大きい SWCNT に内包された水の低温構造として、多層筒状水や螺旋構造の多層筒状水が予測されているが [3]、実験による検証は未だ十分に行われていない。近年、我々は比較的大きな SWCNT を用いた実験を行い、内包水の一部が低温 (220–230 K 付近) で SWCNT 内部から外部へと排出される現象 (wet-dry 現象) を発見した [4, 5]。しかし、このような低温下で水が SWCNT 内外をどのように行き来するのか、そのメカニズムの解明には至っていなかった (図 2)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、直径の大きい SWCNT ($D > 1.5$ nm) に内包された水の性質を実験と計算機シミュレーションの両面から明らかにすることであり、具体的には以下の 2 点に取り組んだ。

- (1) SWCNT に内包された水の wet-dry 現象のメカニズムを明らかにする。
- (2) 様々な空洞径を持つ SWCNT 試料について温度や圧力などを制御した測定を行い、wet-dry 現象をはじめ、内包水の物性 (構造、ダイナミクスなど) についての温度-圧力-空洞径への依存性を系統的に明らかにする。

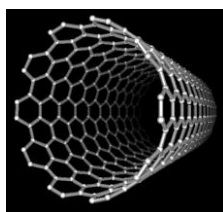


図 1. SWCNT の模式図。

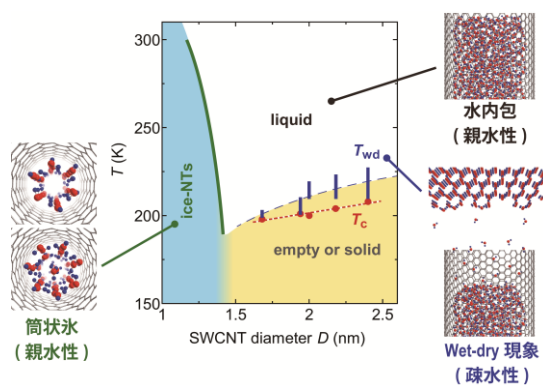


図 2. SWCNT 内包水の温度-直径 (T - D) 相図。 $D < 1.5$ nm では低温で筒状の水 (Ice-NTs) が形成される。 $D > 1.6$ nm では、 $T_{wd} \sim 220$ K において、水は SWCNT の外部に排出される (wet-dry 現象)。本研究により、wet-dry 現象のメカニズムが明らかになった。また、 T_{wd} より低温 ($T_c \sim 210$ K) において、内部に取り残された水の構造とダイナミクスが不連続に変化する相転移挙動が見出された (発表論文①、②)

3. 研究の方法

(1) 実験手法

粉末 X 線回折 (XRD) 実験、核磁気共鳴 (NMR) 測定、示差走査熱量 (DSC) 測定、光学顕微鏡観察、古典分子動力学 (MD) 計算などを用いた。

- ① XRD 実験：高エネルギー加速器研究機構 (つくば) 内の放射光科学研究施設、ビームライン 8B にて行った。実験で得られた XRD パターンを解析し、SWCNT 内部への水の吸・脱着、内包水の構造、相転移挙動を調べた。
- ② NMR 測定：パルスフーリエ変換 NMR 法を用いた。外部磁場 4 T の下で重水の ^2H -NMR を観測し、内包水の回転ダイナミクスを調べた。
- ③ DSC 測定：降温/昇温時の DSC 曲線を測定し、内包水の状態変化に由来する熱の出入りを観測した。
- ④ 光学顕微鏡観察：冷却/加熱ステージを用いて試料温度を制御し、wet-dry 現象のその場観察を行った。
- ⑤ MD 計算：有限長の SWCNT 内部に水分子 (SPC/E モデル) を配置し、NVT アンサンブルで古典 MD 計算を行った。内包水のミクロな構造や分子ダイナミクスを調べるため、計算結果を用いて XRD パターンや水分子の回転相関時間などを求めた。これらの結果は、対応する実験結果と比較して議論した。

(2) SWCNT 試料

e-DIPS 法および SG 法によって作製された 5 種類の高純度 SWCNT 試料 (平均直径 1.45 nm から 4.0 nm まで) を用いた。一般に、未処理の SWCNT 試料はチューブ先端が閉じた構造をしている。そこで 600°C 以上で空気中加熱処理を行うことによりチューブの先端や壁面に穴を開け、内部空洞を利用可能にした。XRD 実験、NMR 測定、光学顕微鏡観察では、

これらの試料を室温の飽和水蒸気（高純度の軽水または重水）とともに石英ガラス試料管に封入した。DSC 測定では、アルミニウムセル中に SWCNT 試料と水を密封し、水の出し入れが可能のようにセル上蓋に小さな穴をあけた。

4. 研究成果

(1) wet-dry 現象のメカニズムの解明

光学顕微鏡観察により、wet-dry 現象のその場観察に成功した。図 3 に示すように、試料温度を変化させながら観察した結果、wet-dry 転移温度 $T_{wd} \sim 220$ K 以下で、SWCNT 試料表面や試料管内壁に水滴が現れた。これは wet-dry 現象によって SWCNT 内部から外部へと排出された水である。試料から遠く離れた試料管内壁にも水滴が出現したことから、wet-dry 現象は SWCNT 内外の水蒸気相を介して起こることが示唆された。すなわち降温時には、 T_{wd} 以下で内包水は SWCNT 外部へと蒸発し、外部で凝縮して通常の氷（氷 1h）を形成する。一方昇温時には、外部の氷 1h は転移温度以上で蒸発し、SWCNT 内部に吸着して凝縮すると考えられる。

一方 MD 計算では、有限長 SWCNT に内包された水のメニスカス（液面）の形状を調べた。その結果、直径の大きい SWCNT では、メニスカスは室温では親水的（下に凸）であるのに対し低温では疎水的（上に凸）になることが示唆された（図 4）。このメニスカスの形状変化によって SWCNT 内部の飽和水蒸気圧が変化し、内包水の蒸発や凝縮（すなわち、wet-dry 転移）が起こると考えられる。なお、直径の小さい SWCNT では、メニスカスは温度に依らず親水的であり、低温で ice NT が形成された。これは実験結果と整合している。以上より、SWCNT の親水/疎水性は、“空洞径”と“温度”に依存して変化し、SWCNT の円筒空洞は、低温かつ直径が大きいほど疎水的であることが明らかになった（発表論文②）。

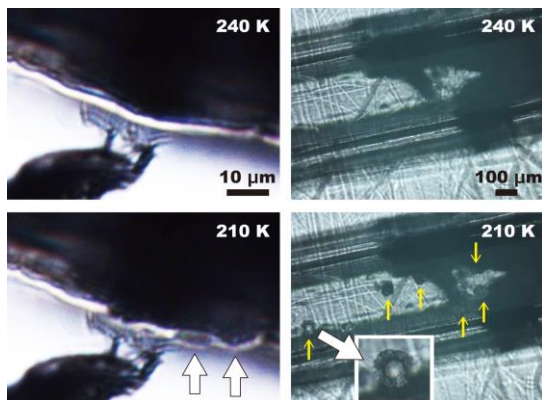


図 3. 水内包 SWCNT 試料の光学顕微鏡写真。黒い部分が SWCNT 試料。試料は室温の飽和水蒸気とともにガラス管に封入した。240 K（上）と 210 K（下）を比較すると、210 K では試料表面やガラス管内壁に液滴が見られる（図中の矢印）。

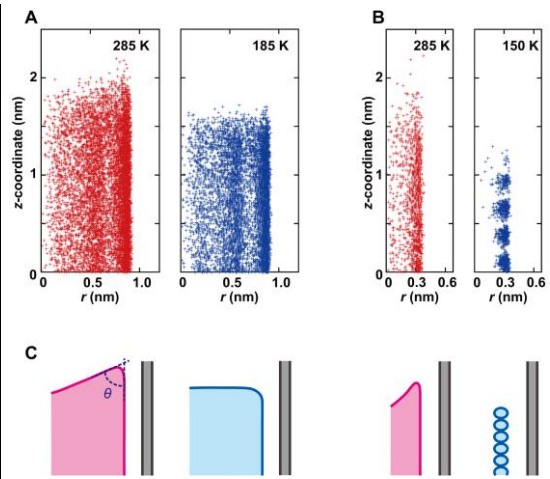


図 4. 有限長 SWCNT 内部での水分子の分布 (MD 計算結果)。縦軸は SWCNT 長さ方向の位置座標 z 、横軸は SWCNT 中心軸からの距離 r である。(A) は SWCNT 直径 $D=2.40$ nm、(B) は $D=1.32$ nm の結果。(C) は、それぞれのメニスカス形状の模式図。

(2) 内包水の構造転移

Wet-dry 現象によって SWCNT 外部へ排出される水はごく一部（多くとも内包水量の 50% 以下）であり、転移温度以下でも SWCNT は多量の水を内包している。そこで、wet-dry 転移温度よりも低温で SWCNT 内部にとどまっている水の構造を調べた。図 5(A) に、XRD 実験によって得られた回折パターンの一例を示す。これは SWCNT に内包された水の構造に由来する回折パターンであり、water diffuse scattering (WDS) パターンと呼ばれる。図 5(B) に、WDS パターンのピーク位置の温度依存性を示す。図より、ある温度 T_c で WDS ピーク位置が著しく変化することが分かる（例えば $D=2.40$ nm では、 $T_c=210$ K）。これは、内包水の構造が T_c で変化することを示している。 T_c は wet-dry 転移温度 T_{wd} よりも低い。すなわち、wet-dry 転移よりも低温で、SWCNT 内部に取り残された水が構造転移を起こすことが明らかになった。さまざまな直径の SWCNT 試料を用いた実験により、 T_c は SWCNT 直径に依存することも分かった（図 5(B)）。WDS パターンの解析により、内包水は T_c を境にバルク水様の液体構造から、水素結合ネットワークがより発達した構造へと変化することが示された。ただし、低温構造の詳細な同定にはまだ至っていない。

一方 DSC 測定では、降温/昇温時の DSC 曲線において内包水由来の発熱/吸熱ピークが観測された。このピークが出現する温度は XRD 実験で決定された T_c とほぼ一致している。よって、内包水の構造転移に由来する発熱/吸熱現象が観測されたものであると考えられる。転移挙動の詳細を明らかにするため、冷却速度と昇温 DSC 曲線の関係を調べた。その結果、冷却速度を変えてもピーク強度に顕著な変化は見られなかった（図 6）。すなわち、

この構造転移は冷却速度に依存しない熱量をとともう転移であり、一次相転移である可能性が高いことが示唆された。

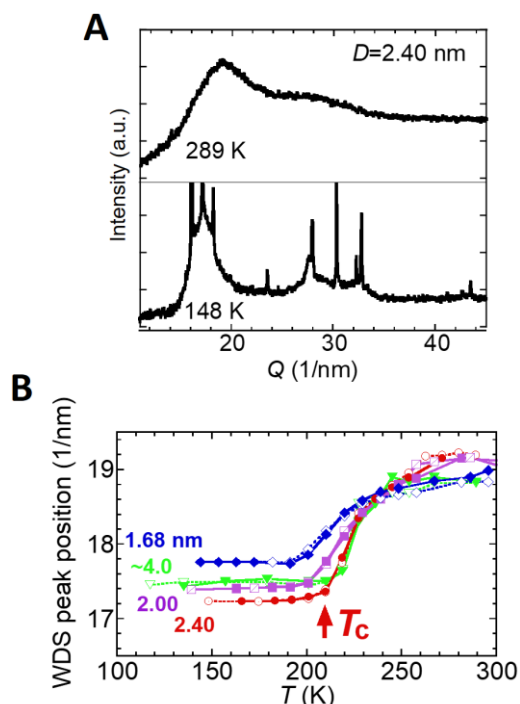


図 5. (A) SWCNT 内包水の XRD パターンの一例。 $D=2.40$ nm での結果。(B) $Q=18$ (1/nm) に出現する回折のピーク位置の温度変化。ある温度 T_c で、ピーク位置が著しく変化するの分かる。

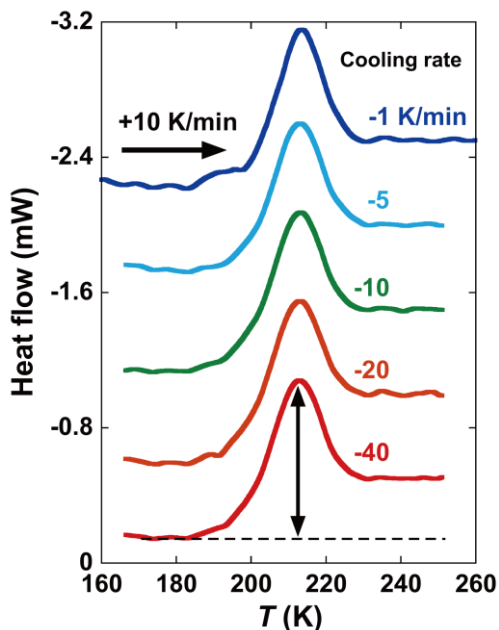


図 6. 吸熱ピークの冷却速度依存性。図中の各データは、各速度の昇温 DSC 曲線からベースラインを差し引き、上下方向にシフトさせたものである。SWCNT 試料 2.48 mg に水を 9.36 mg (377 wt%) 加えた。

(3) SWCNT 内包水のダイナミクス

NMR 実験により、SWCNT に内包された水 (重水) の ^2H 核スピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性を測定した。得られた T_1 から、水分子の回転運動の相関時間 τ_{rot} を見積もった。図 7 に τ_{rot} の温度依存性を示す。図より、バルクの水や MCM-41 (親水性細孔) に内包された水と比べて、SWCNT 内包水は室温以下でも非常に速い回転運動を行っていることが分かる。MD 計算を用いた詳細な解析により、空洞径が小さく空洞壁がより疎水的なほど、内包水は高速の回転運動をすることが示唆された。

一方、より低温 (220-200 K) において、SWCNT 内包水は速い回転運動の状態から遅い回転運動の状態へと不連続的な転移を起こすことが明らかになった。この転移の起こる温度領域は、4. (2) において述べた構造転移の転移温度 T_c にほぼ一致している。すなわち T_c において、内包水はダイナミクスと構造の異なる 2 状態間 (液体状態と固体状態の間、もしくは運動の速い液体状態から運動の遅い液体状態の間) で 1 次相転移挙動を示すことが分かった。

図 8 に示すように、転移温度 T_c は SWCNT 直径 D に依存し、 $1/D \rightarrow 0$ の極限 (すなわちバルクへの外挿) では、 $T_c \sim 230$ K となる。この温度は、バルク過冷却水において様々な物性異常が起こると予測されている温度 $T_s \sim 228$ K とほぼ一致する。この結果は、水には 2 つの液体相が存在するという仮説 [6] と整合しており、SWCNT 内包水がバルク水の未解明物性の解明へと繋がる知見を与え得ることが示された (発表論文①)。

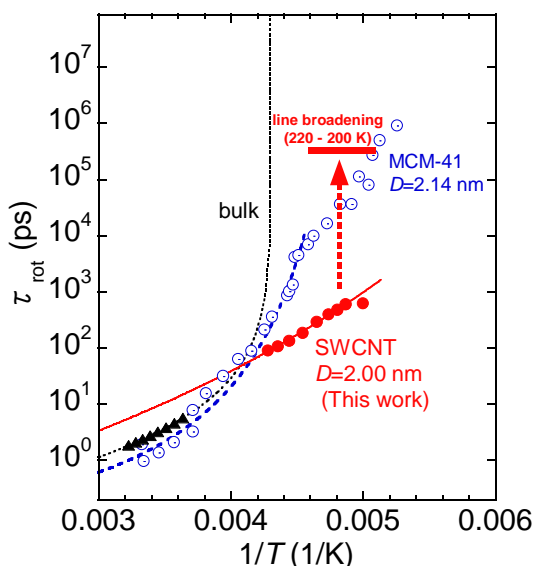


図 7. 水分子の回転相関時間 τ_{rot} の温度依存性。 τ_{rot} が小さいほど、水分子の回転運動は速い。図は、SWCNT 直径 $D=2.00$ nm での結果。SWCNT 内包水の τ_{rot} は、低温ではバルク水や MCM-41 内包水よりも小さい (回転運動が速い)。また、220 K-200 K 付近で不連続に変化する。

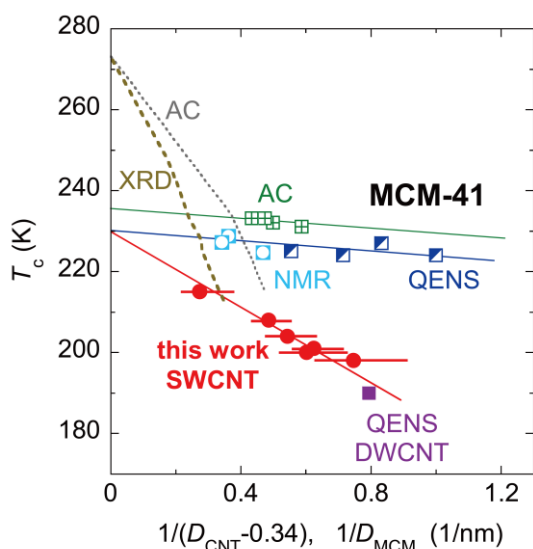


図 8. 構造転移の転移温度 T_c の空洞径依存性。MCM-41 (親水性細孔) に比べて、SWCNT (疎水性細孔) の T_c は空洞径に著しく依存することが分かる。MCM-41 と二層カーボンナノチューブ (DWCNT) の結果は、文献からの引用。

(4) SWCNT 薄膜の熱電特性

当初予定していた研究計画を遂行する中で、予期せぬ進展があった。SWCNT は、実用フレキシブル熱電材料として期待されている。そこで、SWCNT 薄膜の熱電物性 (電気抵抗率、ゼーベック係数など) を調べた。その結果、水や硝酸にさらすことによって SWCNT 試料は著しくホールドープされ、パワーファクター (単位面積・単位温度差あたりの発電電力の尺度) が改善されることが示された (発表論文③、④)。

<引用文献>

- [1] K. Koga et al., Nature 412, 2001, 802.
- [2] Y. Maniwa et al. Chem. Phys. Lett. 401, 2005, 534.
- [3] J. Bai et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 103, 2006, 19664.
- [4] H. Kyakuno et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 2010, 083802.
- [5] H. Kyakuno et al., J. Chem. Phys. 134, 2011, 244501.
- [6] O. Mishima et al., Nature 396, 1998, 329.

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 4 件)

- ① H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, R. Ichimura, T. Saito, Y. Miyata, K. Hata, Y. Maniwa, Rotational dynamics and dynamical transition of water inside

hydrophobic pores of carbon nanotubes, Scientific Reports, 査読有, Vol. 7, 2017, 14834.

DOI: 10.1038/s41598-017-13704-6

- ② H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, Y. Maniwa, Diameter-dependent hydrophobicity in carbon nanotubes, The Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 145, No. 6, 2016, 064514.

DOI: 10.1063/1.4960609

- ③ D. Hayashi, Y. Nakai, H. Kyakuno, T. Yamamoto, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, Improvement of thermoelectric performance of single-wall carbon nanotubes by heavy doping: Effect of one-dimensional band multiplicity, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 9, No. 12, 2016, 125103.

DOI: 10.7567/APEX.9.125103

- ④ D. Hayashi, T. Ueda, Y. Nakai, H. Kyakuno, Y. Miyata, T. Yamamoto, T. Saito, K. Hata, Y. Maniwa, Thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube films: Effects of diameter and wet environment, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 9, No. 2, 2016, 025102.

DOI: 10.7567/APEX.9.025102

[学会発表] (計 9 件)

- ① 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊, 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, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018.
- ② H. Kyakuno, K. Matsuda, R. Ichimura, T. Saito, Y. Maniwa, Fast molecular dynamics and phase transition of water confined inside carbon nanotubes, Liquids 2017 (10th Liquid Matter Conference), 2017.
- ③ 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, 2017.
- ④ 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, 2017.
- ⑤ 林大介, 中井祐介, 客野遥, 宮田耕充, 山本貴博, 真庭豊, 単層カーボンナノチューブの接合界面の熱電物性, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.
- ⑥ 中井祐介, 林大介, 客野遥, 山本貴博, 宮田耕充, 柳和宏, 真庭豊, 高濃度ドーピングによる単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性の向上, 日本物理学会

2016 年秋季大会, 2016.

- ⑦ 客野遥, 深澤衛, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 齋藤毅, 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, 2016.
- ⑧ 客野遥, 深澤衛, 松田和之, 中井祐介, 宮田耕充, 齋藤毅, 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 秋季大会, 2015.
- ⑨ H. 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, 2015.

[図書] (計 1 件)

- ① 中村雅一監修 (第 5 章執筆: 林大介, 客野遥, 中井祐介, 真庭豊), シーエムシー出版, フレキシブル熱電変換材料の開発と応用 (第 5 章 カーボンナノチューブのゼーベック効果), 2017, 58-68.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

客野 遥 (KYAKUNO, Haruka)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号: 10746788