

令和元年6月10日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02079

研究課題名(和文) ナノスケール低次元構造水の相転移と物性の解明

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・理学部第一部物理学科・教授

研究者番号：30385512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,600,000円

研究成果の概要(和文)：単層ナノチューブ(CNT)の内部や外表面、グラフェンやシリカ表面に形成されるナノスケールの低次元構造の水分子の集合体に着目し、これらの特異な水素結合構造、相転移現象および相図(圧力-温度)を実験と理論によりに研究した。CNTの内外で水分子が特異な吸着構造をとり、相図や融点、水分子の運動の自由度がバルク水とは大いに異なることを明らかにした。グラフェンの表面では2層構造の吸着水が形成され、第1層目は、主として4員環構造からなる水素結合ネットワークを有するのに対し、2層目は無秩序構造であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質表面やナノスケール空間における水分子の役割・機能は重要であるが、その構造や物性理解に必要不可欠な相図(圧力-温度)が明らかになっていなかった。本研究では、単層ナノチューブの内部や外表面、グラフェン表面等に形成されるナノスケールの低次元(1~2次元)構造の水分子の集合体に対して、分子レベルの構造を明らかにするとともに、特異な相転移現象および相図を解明した。これは、物質表面の水の新しい学理を先導する成果である。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the assembly of nanoscale low-dimensional water molecules formed on the inner and outer surfaces of single-walled nanotubes (CNTs), graphene and silica, we have investigated their unique hydrogen-bonding structure, phase transition phenomenon and pressure-temperature phase diagram by experiment and theory. It was revealed that water molecules have unique adsorption structures inside and outside of CNTs, and the phase diagram, melting point, and freedom of movement of water molecules are much different from those of bulk water. It was found that adsorbed water with a two-layer structure is formed on the surface of graphene, and the first layer has a hydrogen-bonding network mainly composed of four-membered rings, whereas the second layer has a disordered structure.

研究分野：ナノ構造物理学

キーワード：水分子 相図 相転移 カーボンナノチューブ グラフェン

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水は最も身近な純物質であるにも関わらず、多様な相 (phase) や多くの特異性 (anomaly) を呈し、現在も新たな相やその物性の探求が進められている。また、バルク物性だけでなく界面や物質表面、触媒反応や生体反応など分子・ナノスケールでの役割も注目され、その積極的な利用が望まれているが未だその多くが解明されていない。特にナノスケールにおける水の物性は非常に興味深い。その中でも単層カーボンナノチューブ (単層 CNT) 内に閉じ込められ内包された水は、実験や計算手法によって盛んに研究され、例えば 0 以上での固相 (ice ナノチューブ: ice NT) の存在や [1], その融点が単層 CNT 直径に依存する [2] など、興味深い特性が数多く報告されている。しかし、一般に物質の物性理解における基礎である圧力 (P) および温度 (T) に基づく相図は、最近シミュレーション研究による報告 [3] がされたが、単層 CNT 内部の水の圧力を直接計測することは不可能であり実験では明らかにされていない。単層 CNT 内包水だけでなくナノ構造物質の物性は、通常バルクと同様にその相図 (P-T) を明らかにすることで理論計算等との直接の比較が可能になり、それを踏まえナノ構造に由来するサイズ効果や次元性などを包括的に議論・理解する必要がある。

2. 研究の目的

物質表面やナノスケール空間における水分子の役割・機能は重要であるが、その多くの特性や構造ですら明らかになっていない。特に物性理解に必要不可欠なその相図 (圧力 P-温度 T) は実験での圧力計測が非常に難しいため得られていないことから、理論結果との比較も困難である。本研究課題では、単層ナノチューブの内部や外表面、グラフェン表面等に形成されるナノスケールの低次元 (1~2 次元) 構造の水分子の集合体 (ナノ低次元構造水) に着目し、制限空間の特異な相転移現象および相図 (P-T) を実験的に測定することを目的とする。同時に相図を元に理論計算と比較することでその構造や物性等を明らかにする。さらに水だけでなくナノスケールの低次元構造物質における相転移現象の解明を目指す。

3. 研究の方法

単層 CNT (SWCNT) やグラフェン、酸化ナノ細孔材料など、高度に構造が制御された物質をテンプレートして形成される内包水や表面吸着水等のナノ低次元構造水における相転移現象を、実験的に計測することで、その相図を作製していく。さらに理論計算等を用いて、その物性や構造を解析し明らかにしていくと同時に、ナノ低次元構造水の誘電特性や光学応答特性、輸送特性を理論的に解明していく。また、相図において、ナノ構造に由来する閉じ込め効果やサイズ効果、構造の次元性が相に与える影響を統計力学の視点から明らかにすることで、ナノ低次元構造水の相転移現象を統一的に理解するとともに、その熱力学的解釈の妥当性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) CNT 内包水・外表面吸着水の計測

単層 CNT 内部に閉じ込められた水 (内包水) の挙動を、微細構造間に架橋された一本の CNT を用いて近赤外蛍光分光法により詳細に分析した。ここで観察された蛍光スペクトルの変化が、内包水の誘電率変化によるものであることを理論計算によって裏付け、環境温度・圧力によって変化する内包水の相 (固、液、および気相) を同定することに成功した。これにより、直径 1 nm の単層 CNT に内包された水について、圧力・温度に対する相図を明らかにした。CNT 内部ではバルクの水に比較して、固液境界、気液境界ともに低圧・高温側にシフトしており、ice NT の融点は圧力とともに上昇した。また、CNT の 1 次元ナノ空間の特殊性を反映して、固相 - 液相の変化は急峻な遷移ではなく、固相と液相が共存する領域を有する緩やかな遷移となった。

さらに、内包水の固相 - 液相変化の温度 (ice NT の融点) を支配する要因を明らかにするため、様々なカイラリティの CNT を用い、固相の融点の CNT 直径依存性を精密に計測した。この結果、閉じ込め空間と固相 (ice NT) の相対的なサイズに依存して融点に変化することを明らかにした。すなわち、図 1 に示すように、ice NT と CNT との半径の差がファンデルワース距離に等しいときに融点が極大になり、それより CNT の内部空間が狭くても広くても融点が低下した。

CNT 外表面の吸着水に関しては、-40 程度までは相転移的挙動を示さず、温度の低下とともに CNT に圧縮歪を及ぼした。この

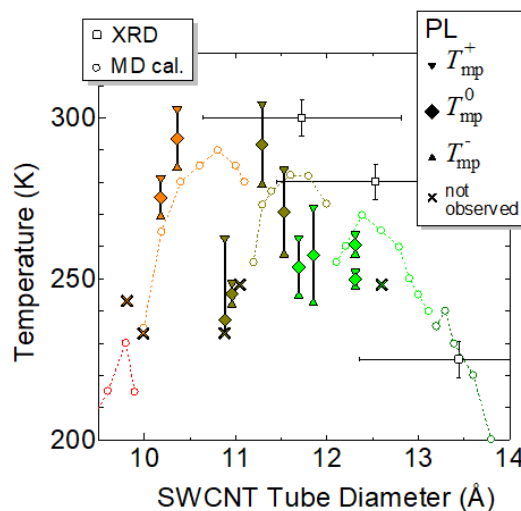


図1 Ice NTの融点のCNT直径依存性。緩やかな相変化の上限 T_{mp}^+ と下限 T_{mp}^- を示す (論文)。

水吸着層は液体よりも固体に近い性質を持つといえる。

(2) CNT 内包水・外表面吸着水の相転移ダイナミクス計測

CNT 内包・吸着水の $^1\text{H-NMR}$ 測定を、室温から 150K 程度まで広い温度範囲で行った。この結果 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、主に異なる 2 サイトからなることを見出し、そのサイト分離に成功した。さらにスピン-格子緩和率の測定結果から、この 2 つのサイトは分子運動の性質が大きく異なり、運動自由度がほとんど無い水分子と、比較的運動自由度がある水分子であることを見出した。比較的運動自由度のある水分子は CNT 内包水に対応すると考えられ、温度降下に伴い運動が凍結していくことを見出した。ただし、この運動凍結過程は急峻なものではなく、1 次元ナノ空間の特殊性を反映した連続的な変化となっている。また、比較的運動自由度を有する高温領域においても、内包水の運動は 3 次元バルク水と異なり完全な運動自由度を有しておらず、回転や併進の運動に強い制限がかかっていることを明らかとした。

(3) 親水性表面の構造水の解析

親水性基板である水晶の表面における水の構造を解析するため、低温・低圧下で温度と水蒸気圧を制御できる環境制御セルを製作した。このセルに表面吸着種からの信号を選択的に計測可能な偏光変調外部反射測定を組み合わせ、液体窒素温度で水晶(0001)面に吸着成長する氷は基板の面内方向にのみ結晶様の構造秩序を持つ表面特異的な構造をとることを明らかにした(図2)。さらに基板温度を -190 から -80 まで上昇させたところ表面水の振動スペクトル形状に連続的な変化が見られ、水晶表面水の水素結合は約 -130 から -95 の範囲で最も強くなるという興味深い結果が得られた。

また試料表面の分子からの振動スペクトルを選択的かつ高感度取得可能な、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光装置を製作した。その結果、この装置では他の分光法で検出感度を下回る程のごく微量な表面汚れまで明瞭に検出できることが確かめられた。さらに、常温常圧でシリカ表面に吸着した水の構造を解析したところ、吸着水は周囲の湿度に応じてその配向まで含めた大きな構造変化を起こすことが示唆された。

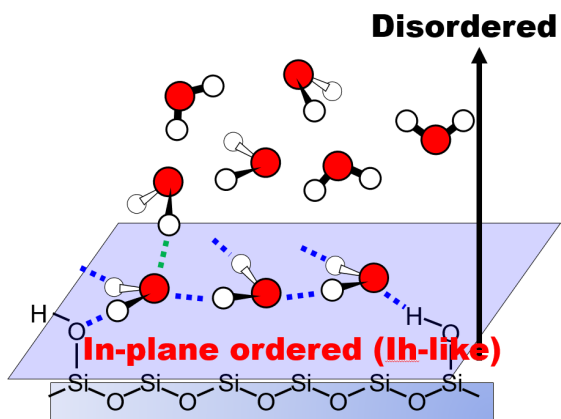


図2 -193 で水晶(0001)面に吸着成長した氷の構造。最表面では基板面内方向にのみ結晶様の構造秩序を持つ。

(4) 水の構造・物性の理論的解析

グラフェン表面に凝集した水の水素結合ネットワーク構造を分子動力学計算によって調査するとともに、グラフェン表面凝集水の赤外吸収スペクトルを第一原理電子状態計算に基づく振動解析するためのシミュレーション技術を開発した。また、グラフェンとナノグラファイトの間の摩擦に及ぼす水の影響について、分子動力学法によって調査した。

グラフェンに凝集した水の分子動力学計算を実施し、低水蒸気圧下ではグラフェン上に1層構造の吸着水が形成され、水蒸気圧を上昇させると2層構造となることを見出した。また、図3に示すように、1層構造の吸着水の水素結合ネットワークは主として4員環構造によって形成されていることが明らかとなった。2層構造の吸着水の第1層目も、同様に主として4員環構造からなる水素結合ネットワークを有するが、2層目は秩序構造が確認できず無秩序構造であることが明らかとなった。

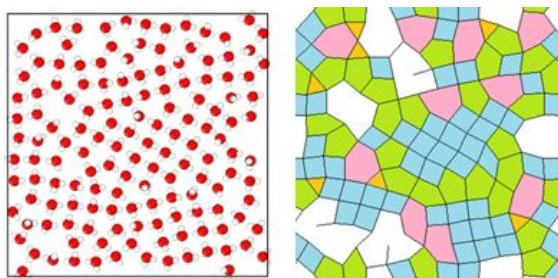


図3 グラフェン表面の界面水第1層目の分子配置(左)と水素結合ネットワーク(右)(論文)。

さらに、水の IR スペクトルを高精度に計算するための新手法を開発した。従来法では、IR スペクトルの実験結果を再現できなかったが、電子状態を取り入れた新手法では、実験結果を見事に再現した。この新手法を「グラフェン表面の水」の IR スペクトルに応用した結果、 $2,950\text{ cm}^{-1}$ 付近にバルク水には無いスペクトル構造を見出し、この起源がグラフェン表面に形成される水クラスターであることを明らかにした。

(5) まとめ

直径 1 nm の単層 CNT に内包された水について、圧力・温度に対する相図を得た。CNT 内部ではバルクの水に比較して、固液境界、気液境界ともに低圧・高温側にシフトしており、固

液相境界は急峻な遷移ではなく、固相と液相が共存する領域を有する緩やかな遷移となった。また、閉じ込め空間と固相の相対的なサイズに依存して融点が大きく変動した。

CNT 外表面の吸着水に関しては、分光計測から CNT に圧縮歪を及ぼすことから、液体よりも固体に近い性質を持つと考えられる。これは $^1\text{H-NMR}$ で計測された運動自由度がほとんど無い水分子に相当すると考えられる。

液体窒素温度で水晶(0001)面に吸着成長する氷は基板の面内方向にのみ結晶様の構造秩序を持つ表面特異的な構造をとる。常温常圧のシリカ表面における吸着水は、周囲の湿度に応じてその配向まで含めた大きな構造変化を起こすことが示唆された。

グラフェン上には2層構造の吸着水が形成され、第1層目は、主として4員環構造からなる水素結合ネットワークを有するが、2層目は無秩序構造である。

以上、CNT・グラフェン表面及びシリカ表面では、それぞれ表面の疎水性、親水性に応じて水分子が特異な吸着構造をとり、相図や融点、水分子の運動の自由度がバルク水とは大いに異なることが明らかになった。

<引用文献>

- [1] K. Koga, G. T. Gao, Hideki Tanaka, and X. C. Zeng, Nature 412, 2001, 802-805
- [2] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, PNAS, 105, 2008, 39-43
- [3] K. Mochizuki and K. Koga, PNAS, 112, 2015, 8221-8226

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

Yuki Maekawa, Kenji Sasaoka, and Takahiro Yamamoto, Prediction of infrared spectrum of water on graphene substrate using hybrid classical/quantum simulation, Japanese Journal of Applied Physics, 58, 2019, 068008_1-4

DOI: 10.7567/1347-4065/ab0da4

Shohei Chiashi, Yuta Saito, Takashi Kato, Satoru Konabe, Susumu Okada, Takahiro Yamamoto, and Yoshikazu Homma, Confinement Effect of Sub-nanometer Difference on Melting Point of Ice-Nanotubes Measured by Photoluminescence Spectroscopy, ACS Nano, 13, 2019, 1177-1182

DOI: 10.1021/acsnano.8b06041

Hiroharu Yui, Toshinori Morisaku, and Akira Suzuki, Vibrational spectroscopic study on the phase transition of water in nanospaces and at interfaces, Surface and Interface Analysis, 51, 2019, 136-140

DOI: 10.1002/sia.6599

Hiroharu Yui, Yuu Someya, Yuta Kusama, Kenta Kanno, and Motohiro Banno, Atmospheric discharge plasma in aqueous solution: Importance of the generation of water vapor bubbles for plasma onset and physicochemical evolution, Journal of Applied Physics, 124, 2018, 103301_1-8

DOI: 10.1063/1.5040314

Yuki Maekawa, Kenji Sasaoka, Takuji Ube, Takashi Ishiguro, and Takahiro Yamamoto, Hybrid classical/quantum simulation for infrared spectroscopy of water, Japanese Journal of Applied Physics, 57, 2018, 58005_1-3

DOI: 10.7567/JJAP.57.058005

Kazuki Yoshino, Takashi Kato, Yuta Saito, Junpei Shitaba, Tateki Hanashima, Kazuma Nagano, Sohei Chiashi, and Yoshikazu Homma, Temperature Distribution and Thermal Conductivity Measurements of Chirality-assigned Single-walled Carbon Nanotubes by Photoluminescence Imaging Spectroscopy, ACS Omega, 3, 2018, 4352-4356

DOI: 10.1021/acsomega.8b00607

Yuki Maekawa, Kenji Sasaoka, and Takahiro Yamamoto, Structure of water clusters on graphene: A classical molecular dynamics approach, Japanese Journal of Applied Physics, 57, 2017, 35102_1-7

DOI: 10.7567/JJAP.57.035102

Tomohiro Koyama, Takumi Inaba, Katsuyoshi Komatsu, Satoshi Moriyama, Maki Shimizu, and Yoshikazu Homma, Effect of Interfacial Water Formed Between Graphene and SiO_2/Si Substrate, Applied Physics Express, 10, 2017, 075102_1-3

DOI: 10.7567/APEX.10.075102

[学会発表](計32件)

新道 裕介, 林 拓斗, 橋本 賢太, 古川 哲也, 本間 芳和, 伊藤 哲明, CNT 内包水・外側吸着水の $^1\text{H-NMR}$ 測定, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019

本間 芳和, 千足 昇平, 単一 SWCNT 分光, 第56回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2019

- 木岡 夕星, 前川 侑毅, 笹岡 健二, 山本 貴博, Molecular Dynamics Simulations of the Influence of a Single Water Layer on the Electrical Conductivity of Graphene, 第 56 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, 2019
- Yuichiro Tanaka, Yuta Saito, Kazuki Yoshino, Akihiko Ozao, Shohei Chiashi, and Yoshikazu Homma, Temperature Dependence of Photoluminescence Spectra from a Suspended Single-Walled Carbon Nanotube with Water Adsorption Layer, 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2018
- Shohei Chiashi, Kazuki Yoshino, Takashi Kato, Yuta. Saito, Junpei Shitaba, Tateki Hanashima, Kazuma Nagano, and Yoshikazu Homma, Thermal conductivity measurement of a suspended single-walled carbon nanotube by photoluminescence spectroscopy, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018), 2018
- Koki Harada, Kenji Sasaoka, and Takahiro Yamamoto, Water droplet affects charge distribution of carbon nanotube, The 21st Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN-21), 2018/10/29
- Yusei Kioka, Yuki Maekawa, Kenji Sasaoka, and Takahiro Yamamoto, Ab Initio Calculations of Electronic States of Water Adsorbed Graphene, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 2018/10/23
- 田中 湧一郎, 齋藤 裕太, 吉野 数基, 小竿 明彦, 千足 昇平, 本間 芳和, 水吸着した単層カーボンナノチューブにおける光励起発光の温度依存性, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018
- 由井宏治, 物質・材料表面における水の選択的「その場」計測に向けて-東京理科大学ウォーターフロンティアサイエンス&テクノロジー研究センターの試み-, 第 67 回分析化学学会年会, 2018
- 木岡 夕星, 前川 侑毅, 笹岡 健二, 山本 貴博, Ab Initio Calculations of the Influence of Surface Water on Graphene, 第 55 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, 2018
- Yoshikazu Homma and Shohei Chiashi, Water in Nanospace, Water on Materials Surface 2018, 2018
- Yusuke Shindo, Tetsuya Furukawa, Tetsuaki Ito, Yuta Saito, and Yoshikazu Homma, ¹H-NMR study of liquid-solid change of water confined in carbon nanotubes, Water on Materials Surface 2018, 2018
- Yoshikazu Homma and Shohei Chiashi, Single SWNT Spectroscopy for Nano-metrology, 7th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy WONTON 2018, 2018
- 石谷暁広, 清水麻希, 本間芳和, 原子間力顕微鏡を用いたグラフェン表面・界面水の評価, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018
- 本間芳和, 齋藤裕太, 田中湧一郎, 清水麻希, 千足昇平, 二次元シートとしてみた単層カーボンナノチューブ, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018
- 木岡 夕星, 前川 侑毅, 笹岡 健二, 山本 貴博, 水が凝集したグラフェンの第一原理電子状態計算, 第 54 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, 2018
- Hiroharu Yui, Toshinori Morisaku, and Akira Suzuki, Vibrational Spectroscopic Study on the Phase Transition of Water in Nanospaces and at Interfaces, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 17, 2017
- Yuta Saito, Takashi Kato, Kazuki Yoshino, Shohei Chiashi, and Yoshikazu Homma, Investigation of Water Encapsulated in Single-walled Carbon Nanotubes by Photoluminescence Spectroscopy, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 17, 2017
- Kenji Sasaoka, Yusei Kioka, Yuki Maekawa, and Takahiro Yamamoto, Computational Exploration of Microscopic Structures of Water on Graphene, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 17, 2017
- Yoshikazu Homma and Shohei Chiashi, Measurements of Thermodynamic Properties on Nano-Scale by Single Carbon Nanotube Spectroscopy, 2017 International Conference on Functional Carbons (ICFC), 2017
- 21 齋藤裕太, 加藤高士, 吉野数基, 千足昇平, 本間芳和, 蛍光分光法を用いた単層カーボンナノチューブ内部における内包水の融点の測定, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017
- 22 Yoshikazu Homma and Shohei Chiashi, Single Carbon Nanotube Spectroscopy, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMAS-ICAM 2017), 2017

[図書](計 1 件)

Shohei Chiashi, Yoshikazu Homma, and Shigeo Maruyama, World Scientific Publishing, Chapter 9, Raman Spectroscopy for Practical Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Various Environments in Handbook of Carbon Nanomaterials Vol. 10:

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：由井 宏治

ローマ字氏名：(YUI, hiroharu)

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：理学部第一部化学科

職名：教授

研究者番号(8桁): 20313017

研究分担者氏名：山本 貴博

ローマ字氏名：(YAMAMOTO, takahiro)

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：工学部教養

職名：准教授

研究者番号(8桁): 30408695

研究分担者氏名：伊藤 哲明

ローマ字氏名：(ITOU, tetsuaki)

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：理学部第一部応用物理学科

職名：准教授

研究者番号(8桁): 50402748

研究分担者氏名：千足 昇平

ローマ字氏名：(CHIASHI, shohei)

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学研究科機械工学専攻

職名：准教授

研究者番号(8桁): 50434022

(2)研究協力者

研究協力者氏名：小鍋 哲

ローマ字氏名：(KONABE Satoru)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。