

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740262

研究課題名（和文）核磁気共鳴と誘電率測定によるカーボンナノチューブ内に吸蔵した水の構造と挙動の研究

研究課題名（英文）Nuclear magnetic resonance and dielectric study of confined water inside carbon nanotubes

研究代表者

松田 和之 (MATSUDA KAZUYUKI)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：60347268

研究成果の概要（和文）：ナノ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する事が知られている。この研究では、単層カーボンナノチューブの内部空間に閉じ込められた水の構造と挙動を調べ、水の液体-固体相転移温度のチューブ直径依存性を明らかにし、チューブ内部の水のグローバル相図を得た。また、チューブ内部の水の低温固体相であるアイスナノチューブの誘電特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Water confined on the nanometer scale exhibits unusual behavior that cannot be observed in the bulk. In this research, we have studied structure and dynamics of confined water inside single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). We have determined experimentally global phase diagram of water confined inside SWCNTs and revealed ferroelectric properties of a new form of ice “ice nanotube” inside SWCNTs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：物性

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：カーボンナノチューブ、分子性固体、ナノ空間、分子挙動、相転移

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブが有する1次元的なナノメートルあるいはサブ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、物性を制御したり新奇機能を発現させようとする研究が、実験・理論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、バルク領域の物質とは異なる性質を持つことが期待され、物理学の対象として興味深い。しかし、このようなナノ空間内部の物質

系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きた。

このような状況のなか、我々は単層カーボンナノチューブ(SWCNT)内部に吸蔵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内部での水の多員環氷“アイスナノチューブ”への液体-固体相転移を、実験的に観測することに成功した。現在

までに直径 1.1~1.4 nm (空洞直径 0.8~1.1 nm) の範囲で平均直径の異なるSWCNT試料に吸蔵された水について系統的な実験を行い、そのSWCNT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ている。さらにアイスナノチューブの融点は空洞径が小さくなるほど上昇することを見出した。

シリカガラスなどを用いたこれまでの研究では、細孔内の水の相転移挙動が調べられ、空洞直径 1.3 nm 以上では水の融点は空洞直径が小さくなるほど低下することが報告されている。すなわちアイスナノチューブの融点はこれまでに報告されていた細孔内の水の融点低下とは逆の傾向を示し、バルク領域の水からの融点低下では単純には説明できない。この空洞直径に依存した水の相転移挙動の大きな変化はバルク領域から原子・分子スケールのサブナノメートル領域へのクロスオーバーが起きているためであると考えられる。

このサブナノメートル領域で見つかったアイスナノチューブの特異な融点の直径依存性の起源を明らかにするためには、より大きな直径のSWCNTを用い空洞内の水の構造と相転移挙動を調べる必要がある。

2. 研究の目的

上記のように、我々はこれまでに直径 1.1~1.4 nm の比較的細い SWCNT 内部の水がバルクとは異なる挙動を示すことを明らかにしてきた。最近の SWCNT 作製技術の著しい進展により、現在では直径 2.0 nm を超える太い SWCNT 良質試料を用いた実験が可能となっている。そこで、太い SWCNT (直径 1.4~2.4 nm) 内部に吸蔵した水の構造と相転移挙動を NMR 測定により調べる。さらに、太い SWCNT で得られた知見は、既に得られている細い SWCNT 内部の水の結果と合わせ、空洞が原子・分子スケールのサブナノメートル領域からバルク領域に移行するときに空洞内部の水の相転移挙動がどのように変化するかを解明する。また、低温固体相のアイスナノチューブの誘電特性を明らかにする。

3. 研究の方法

飽和水蒸気中で SWCNT へ水を吸着させ、x 線回折実験と核磁気共鳴 (NMR) 実験により SWCNT 内部空間への水吸着を確認する。水吸着 SWCNT の NMR 実験を行い、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 線形の測定結果より、水の分子ダイナミクスに関する知見を得る。ここで NMR は SWCNT に吸着した軽水と重水の ^1H 核、 ^2H 核について測定を行う。 ^1H 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、 ^1H 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 線回折実験により SWCNT 内部の水の構造を調べる。これらの測定に加え、SWCNT 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う。これらの実験により得られた水の挙動と構造に関する情報から、SWCNT 内部の水の液体-固体相転移挙動を調べる。上記の実験を平均直径の異なる SWCNT (1.4 nm ~2.4 nm) について行い、SWCNT 内部の水の相転移挙動がチューブ直径によりどのように変化するかを明らかにする。さらに、以前の研究で明らかになっている、直径 1.1 nm~1.4 nm の比較的細い SWCNT にて低温で形成されるアイスナノチューブの誘電特性を計算機シミュレーションにより予測するとともに、誘電率測定によりその検証を行う。

4. 研究成果

平均直径 $1.5 \text{ nm} < D < 2.4 \text{ nm}$ を有する比較的直径の大きな SWCNT の内部に吸着した水の挙動を調べ、既に明らかになっていた平均直径 $1.1 \text{ nm} < D < 1.5 \text{ nm}$ の比較的直径の小さな SWCNT では見られなかった、新しい水の相転移が、直径の大きな SWCNT で起こることを見いだした。直径の小さな SWCNT ($1.1 \text{ nm} < D$

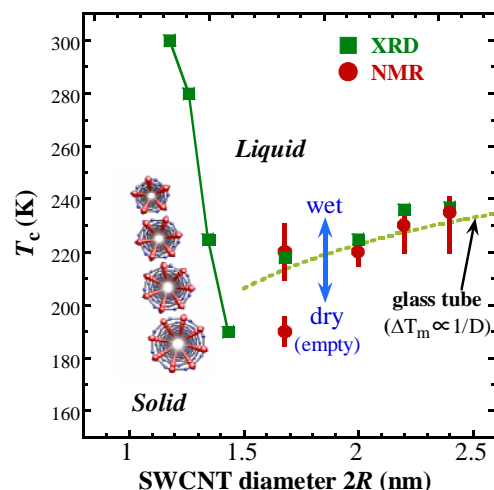


図 1) SWCNT 内部の水のグローバル相図

<1.5 nm) では、水はチューブ内部にとどまったまま低温で液体-固体相転移を起こし、アイスナノチューブが形成される。一方、直径の大きな SWCNT では、内部の水が低温でチューブから放出される“wet-dry 転移”を起こすことを、x 線回折実験により見出した。さらに、この相転移にともない水分子の回転運動と並進運動が凍結することを ^1H , ^2H 核の NMR により確認した。この wet-dry 相転移温度を NMR と x 線回折実験により決定し、その SWCNT 直径依存性を調べた結果、相転移温度は直径が大きくなるとわずかに上昇することを明らかにした。この振る舞いは、直径の小さな SWCNT で観測されている、アイスナノチューブが形成される液体-固体相転移温度が、直径が大きいほど低下するのとは対照的である。この直径依存性は従来から知られているシリカガラスなどで調べられたバルク領域の空洞内の水の相転移温度と同じ振る舞いである。このことは、wet-dry 転移が水の SWCNT 内部での液体-固体相転移と関係していることを示唆している。本研究により得られた SWCNT 内部の水のグローバル相図を図 1 に示す。また、7 員環と 8 員環のアイスナノチューブでは、SWCNT への水吸着量を増やすと、チューブのエッジ効果により、アイスナノチューブ内部に水分子の 1 次元鎖が形成されることが、x 線回折実験と計算機シミュレーションにより示された。

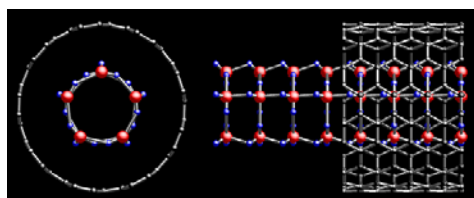


図 2) SWCNT 内部に形成された 5 員環アイスナノチューブの構造

また、5, 7 員環の奇数環アイスナノチューブ (図 2) は強誘電体の性質を有し、6, 8 員環の偶数員環アイスナノチューブは反誘電体の性質を有することが、計算機シミュレーションにより示されたが、現在のところ誘電率測定により検証するには至っていない。さらに、アイスナノチューブは水分子の 1 次元鎖から構成されているが、チューブ軸方向へ電場を印加することにより水 1 次元鎖が 1 本単位で揃い、その分極過程はステップ状の変化を示すことがシミュレーションにより示された。この結果は印加電場により分極を制

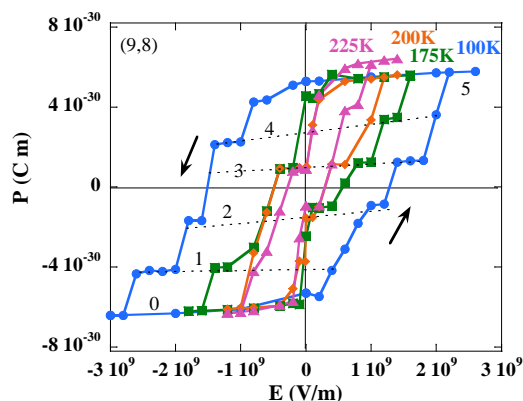


図 3) 5 員環アイスナノチューブの強誘電体ヒステリシス(チューブ軸方向に電場を印加)

御できることを示しており、アイスナノチューブの誘電特性は極微小サイズの強誘電体メモリへの応用が期待される。

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 5 件)

1) 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, Journal of the Physical Society of Japan, (査読有) 79 (2010) 083802-1--083802-4.

2) K. Hanami, T. Umesaki, K. Matsuda, Y. Miyata, H. Kataura, Y. Okabe, and Y. Maniwa, One-Dimensional Oxygen and Helical Oxygen Nanotubes inside Carbon Nanotubes, Journal of the Physical Society of Japan, (査読有) 79 (2010) 023601-1--023601-4.

3) K. Yanagi, H. Udoguchi, S. Sagitani, Y. Oshima, T. Takenobu, H. kataura, T. Ishida, K. Matsuda, and Y. Maniwa, Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Networks, ACS Nano, (査読有) 4 (2010) 4027-4032.

4) F. Mikami, K. Matsuda, H. Kataura, and Y. Maniwa, Dielectric Properties of Water inside Single-Walled Carbon Nanotubes, ACS Nano, (査読有) 3 (2009) 1279-1287.

5) K. Matsuda, Y. Konaka, Y. Maniwa, S. Matsuiishi, and H. Hosono, Electronic state and cage distortion in the room-temperature stable electride $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(O^{2-})_{2-x}(e^-)_{2x}$ as probed by 27Al NMR, Phys. Rev. (査読有) B 80, 245103 (2009) 245103-1--245103-5.

〔学会発表〕(計 12 件)

1) 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、高井和之、榎敏明、片浦弘道、斎藤毅、湯村守雄、飯島澄男、"有限長SWCNTに内包された水の構造：SWCNTエッジ効果"，第 40 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム，(愛知県名古屋市，名城大学) 2011 年 3 月 9 日

2) 松田和之，福岡智子，佐藤康史，客野遥，柳和宏，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"，第 40 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム，(愛知県名古屋市，名城大学) 2011 年 3 月 9 日

3) 鷺谷智，米森啓太，柿原隆介，羽淵隆文，平山大裕，林博和，姜健，岩澤英明，島田賢也，生天目博文，谷口雅樹，石井廣義，門脇広明，松田和之，柳和宏，真庭豊，"金属型単層カーボンナノチューブから作製した二層カーボンナノチューブの光電子分光"，第 40 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム，(愛知県名古屋市，名城大学) 2011 年 3 月 9 日

4) 客野遥，松田和之，八尋瞳，福岡智子，宮田耕充，柳和弘，真庭豊，片浦弘道，斎藤毅，湯村守雄，飯島澄男，"SWNTに内包された水のグローバル相図"，第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム，(京都府京都市，京都大学) 2010 年 9 月 7 日

5) 松田和之，福岡智子，鷺谷智，鶴戸口浩樹，柳和宏，真庭豊，片浦弘道，"金属型単層カーボンナノチューブの 13C-NMR"，第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム，(京都府京都市，京都大学) 2010 年 9 月 7 日

6) 花見圭一，梅崎智之，松田和之，柳和宏，門脇広明，岡部豊，真庭豊，宮田耕充，片浦弘道，"酸素を内包したカーボンナノチューブの構造と磁性"，日本物理学会 第 65 回年次大会 (岡山県岡山市，岡山大学)，2010 年 3 月 20 日

7) 守屋理恵子，鈴木拓也，柳和宏，内藤泰

久，片浦弘道，松田和之，真庭豊，"金属型・半導体型単層カーボンナノチューブ薄膜の光電気化学測定"，日本物理学会 第 65 回年次大会 (岡山県岡山市，岡山大学)，2010 年 3 月 23 日

8) 鶴戸口浩樹，柳和宏，鷺谷智，大島勇吾，竹延大志，片浦弘道，松田和之，真庭豊，"金属型・半導体型単層カーボンナノチューブバッキーペーパーの電気伝導特性"，第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム，(愛知県名古屋市，名城大学) 2010 年 3 月 3 日

9) 八尋瞳，客野遥，福岡智子，松田和之，真庭豊，片浦弘道，斎藤毅，大嶋哲，湯村守雄，飯島澄男，"太い単層カーボンナノチューブに内包された水分子の相転移"，日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本県熊本市，熊本大学)，2009 年 9 月 26 日

10) 花見圭一，土居直弘，梅崎智之，松田和之，柳和宏，門脇広明，真庭豊，片浦弘道，"酸素を内包したカーボンナノチューブの構造と物性"，日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本県熊本市，熊本大学)，2009 年 9 月 26 日

11) 松田和之，福岡智子，鶴戸口浩樹，鷺谷智，柳和宏，真庭豊，片浦弘道，"金属型単層カーボンナノチューブの 13C-NMR"，日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本県熊本市，熊本大学)，2009 年 9 月 26 日

12) 松田和之，八尋瞳，客野遥，福岡智子，柳和弘，真庭豊，斎藤毅，大嶋哲，湯村守雄，飯島澄男，片浦弘道，宮田耕充 "太いSWCNT内の水の相転移"，第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム，(茨城県つくば市，つくば国際会議場)，2009 年 9 月 1 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/nanotube/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 和之 (MATSUDA KAZUYUKI)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：60347268