

炭素ナノ材料に内包された水の熱物性

客野 遥* 佐々木 志剛**

Measurement of Thermophysical Properties of Water Confined in Carbon Nanomaterials

Haruka KYAKUNO* Munetaka SASAKI**

1. 緒言

ナノサイズの空間に束縛された水は、バルクとは異なる振る舞いを示す^[1]。このような水の性質を理解することは、ナノサイエンスの分野に留まらず、バルク水の未解明物性（たとえば、4℃で密度が最大になることなど）を明らかにする上でも重要な知見を与えるものと期待されている。

バルク水の物性を理解するための仮説の1つとして、「低温の水には2種類の液体状態が存在する」という説（水のポリアモルフィズム）が現在広く議論されている^[2]。この水のポリアモルフィズムを検証するためには、過冷却状態の水を調べる必要がある。しかし過冷却領域には、バルク水が急速に結晶化してしまう圧力-温度領域（たとえば1気圧下では、235K から150K までの温度領域）が存在するため、実験による検証は非常に困難である。そこで、ナノサイズの空洞に水を閉じ込めてその結晶化を抑制し、低温での液体状態を調べる試みが行われている。これまで、多孔質シリカ材料などを用いた研究が盛んに行われ、シリカ空洞中の水が230K 近傍で異常な振る舞いを示すことが様々な実験によって報告されている。この異常を、水のポリアモルフィズムによる2液体状態間のクロスオーバーであると主張する研究グループもあり、議論を呼んでいる^[3-5]。

以上をふまえ、本研究では、炭素ナノ材料に内包された水の振る舞いを熱物性の観点（状態変化やそれに伴う潜熱など）から明らかにすることを目的とし、示差走査熱量測定（differential scanning calorimetry; DSC）を行った。

2. 炭素ナノ材料と水

本研究で用いた炭素ナノ材料は、ゼオライト鋳型炭素（zeolite-templated carbon; ZTC）と単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotubes; SWCNTs）である。本節では、ZTC および SWCNT に内包された水の性質について、主に X 線回折（XRD）実験、核磁気共鳴（NMR）測定、古典分子動力学（MD）計算などの手法によってこれまでに明らかになっていることを簡単に紹介する。

ZTC とは、Y 型ゼオライトを鋳型として合成された新しい多孔性炭素材料であり、均一な直径（1.2nm）のナノ細孔、および鋳型

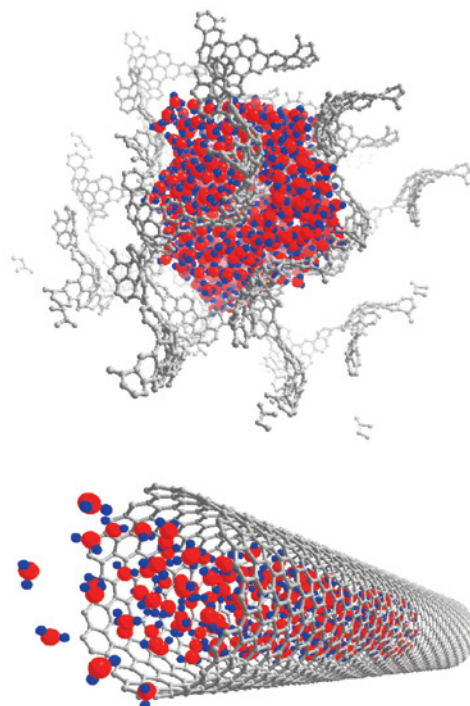


図1 水を内包した ZTC（上）および SWCNT（下）の模式図。水内包 SWCNT では、低温（ $T_{wd}=220\sim 230\text{K}$ ）で内包水の一部が SWCNT 外部へ排出される現象（wet-dry 転移）が起こる。図中の灰色が炭素原子、赤色と青色は水分子（それぞれ酸素原子と水素原子）を表す。

である Y 型ゼオライトに由来する規則的な3次元構造を有する^[6]。一方 SWCNT 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（直径1～4nm 程度）を有する1次元性のナノ炭素物質である^[7]。ZTC と SWCNT はともに、疎水性である炭素原子から構成されるにも関わらず、その空洞内に高密度の水を内包することができる。

ZTC に内包された水は、室温ではバルク水様の振る舞い（構造、ダイナミクス）を示す。ところが温度を下げると、200K 以下まで十分に速い回転運動をし（すなわち液体状態であり）、結晶化しない。低温構造は、発達した水素結合ネットワークをもつ低密度アモルファス様固体であり、そのガラス転移温度は $T_g\sim 143\text{K}$ であると見積られている^[8]。SWCNT では、内包水の振る舞いは SWCNT 直径 D によって異なる。比較的直径の小さい SWCNT（ $1.1\text{nm}<D<$

*助教 物理学教室

Assistant Professor, Institute of Physics

**准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

1.45nm) においては、内包水は低温で液体－固体様転移を起こし、筒状の氷を形成する^[9-11]。一方、より直径の大きいSWCNT (1.6nm < D < 4nm) においては、内包水の一部が低温 ($T_{wd}=220\sim 230\text{K}$) でSWCNT 内部から外部へと排出される現象 (wet-dry 転移) が起こる^[11,12]。ごく最近、wet-dry 転移温度 T_{wd} より低温 ($T_c=200\sim 210\text{K}$) において、内包水 (wet-dry 転移後も SWCNT 内部に留まった水) の構造が著しく変化することも示唆された^[12]。

3. 示差走査熱量測定 (DSC)

物質の状態が変化する (融解、結晶化、ガラス転移、化学反応など) ときには、必ず熱の出入りがある。この熱の出入りに注目した熱分析手法が DSC であり、物質の融点、ガラス転移温度、潜熱、熱容量などを比較的容易に調べることができる。DSC による熱分析は、医薬品や食品をはじめ、高分子材料や電子材料などの研究開発や品質管理において大いに役立っている^[13]。

3.1. 測定原理

DSC は熱の出入りに注目した熱分析手法である。熱を直接測定することは困難なので、実験で直接測定している量は、試料と基準物質との温度差である。本研究では、株式会社島津製作所の島津示差走査熱量計 DSC-60を使用した (図2)。

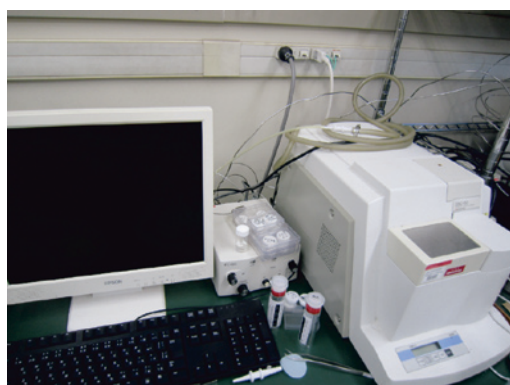


図2 測定装置 (島津示差走査熱量計 DSC-60)。

DSC には熱流束 DSC と入力補償 DSC の2種類があり、DSC-60 は熱流束 DSC である。熱流束 DSC では、試料と基準物質の外側にある温度計の示す温度差 (ΔT) を記録する。例えば、融解現象を観測すると図3のような信号が記録される。ここで T_r 、 T_s はそれぞれ基準物質系と試料系の温度である。融解開始まで定常状態を実現していたものが、融点では融解が終わるまで試料の温度が一定にとどまるので、基準物質と試料との温度差が大きくなる。融解が終了すると、周囲と試料の温度差が大きいため急速に熱が流入し、やがて定常状態に戻るようになる。このように、DSC では試料の融解、気化、昇華などの相転移現象やガラス転移を検出することができる。また、ピーク面積は試料の発熱 (吸熱) 量に比例するため、ここから潜熱や熱容量の情報を得ることができる。

DSC-60では、熱源温度 (T_h) と試料系温度 (T_s) の測定にクロメル－アルメル熱電対を、 ΔT の測定にクロメル－コンスタンタンによる示差熱電対を用いている。温度は PID 式で制御しており、ヒーター加熱、冷媒として液体窒素を用いている。温度と熱容量は、標準試料としてインジウムを用いて校正した。試料部の雰囲気は外

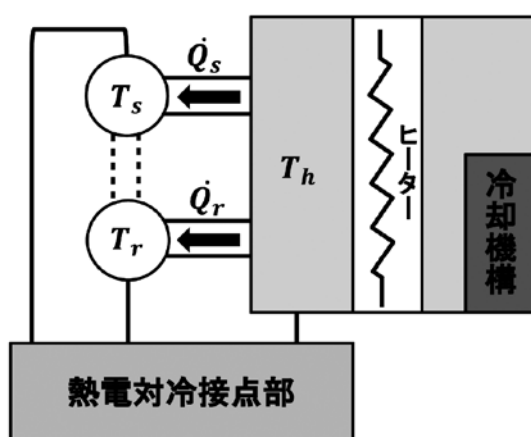
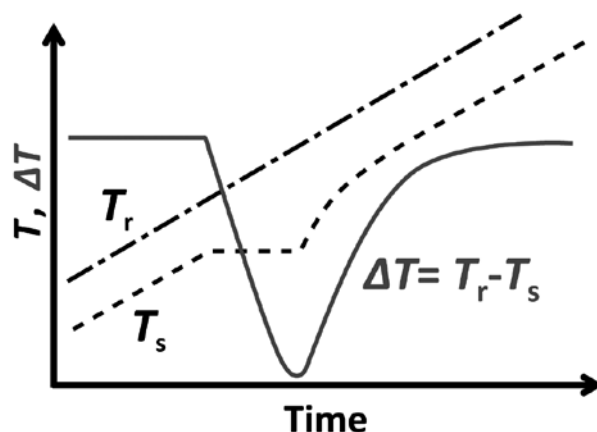


図3 典型的な DSC 信号 (上) と測定装置の模式図 (下)。 \dot{Q}_s と \dot{Q}_r はそれぞれ、試料系と基準物質系に流れ込む熱量。

部からガスを供給することで制御できる。本研究では窒素 (または乾燥空気) ガスを 30ml/min で供給し、ガス雰囲気下での測定を行った。

3.2. 「ナノ炭素材料+水」系の DSC 測定の方法

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℃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。本研究では、平均直径の異なる7種類 (1.33 < D < 2.5nm) の SWCNT 試料を用いた。本報では、主に平均直径 2.18nm の測定データについて説明する。

DSC 測定セルには、密封可能なアルミニウムセルを使用した。アルミニウムセルの中にナノ炭素試料 (ZTC 粉末または SWCNT 試料) を 2mg~4mg 程度入れ、上蓋を圧着させて封じた。その後、水の出し入れが可能なように上蓋に小さな穴をあけた。リファレンスセルには、空の同種のアルミニウムセルを用いた。試料に水を吸着させるため、測定セルは超純水の飽和水蒸気中に6時間程度放置した。吸着量が目標量に達していない場合はさらにピペットで超純水を滴下した。

4. 測定結果と考察

4.1. 「ZTC + 水」系の DSC 曲線と内包水量の見積り

ZTC に水を加えたときの典型的な DSC 曲線を図4に示す。水の量が比較的多い場合には、降温/昇温時に発熱/吸熱ピークが260K と 275K 付近にそれぞれ現れる。これらのピークは、その出現温度からバルク水のものであると考えられる。すなわち、260K のピークは過冷却されたバルク水の凍結、275K のピークはバルク氷の融解に対応する。測定セルに加える水の量を徐々に少なくすると、やがてバルク水によるピークは消失する。これは、測定セル内の水が全て ZTC の内部空洞に吸着されたためであると考えられる。また図4の DSC 曲線には、バルク水のピーク以外には明白なピークが見られない。これは、ZTC 内包水が少なくとも150K 以上では相転移様の振る舞いを起こさないことを示唆している。

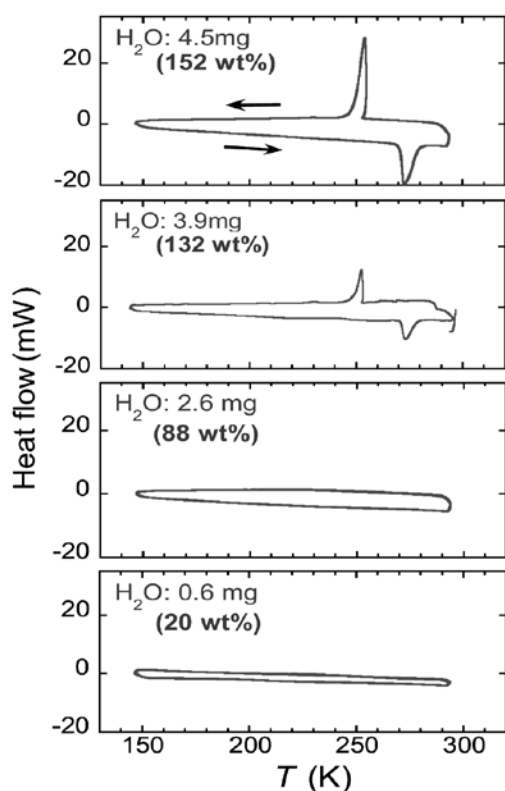


図4 ZTC+水系の DSC 曲線. ZTC 試料量は2.96mg である.

次に、ZTC の内部空洞に吸着された水を定量的に見積る。図5に、測定セルの含水量とバルク氷の吸熱ピークの熱量との関係を示す。含水量の多い領域においては、バルク氷の融解ピーク強度と水量が比例すると考えて外挿し、横軸と交わる点を内部空洞に吸着された水の量とする。すると、ZTC 試料2.96mg に吸着された水の量は 3.48mg と見積られた。これは ZTC 重量あたりに換算すると、～118wt %に相当する。この内包水量は、XRD 実験や MD 計算の結果から見積られた内包水量と良く一致しており、ZTC 内部空洞がほぼ完全に水で満たされうること示している。

4.2. ZTC 内包水の比熱測定

比熱測定には、ステップワイズ法を用いた^[14]。この方法では、試料温度を階段状に変化させる。これにより、DSC 曲線のベースラインの影響を受けずに試料の熱容量を直接測定することができ

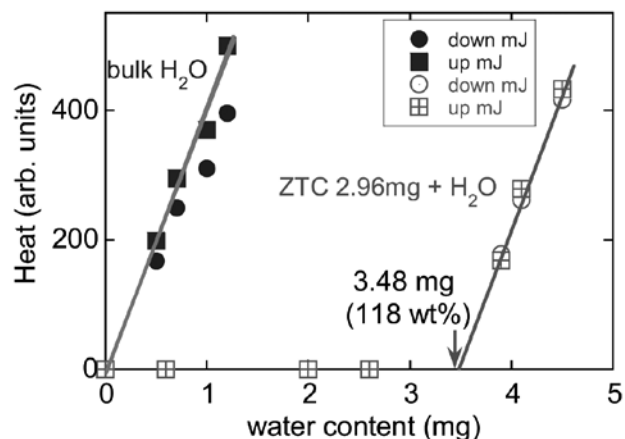


図5 ZTC+水系におけるバルク氷由来の吸熱ピーク強度の含水量依存性.

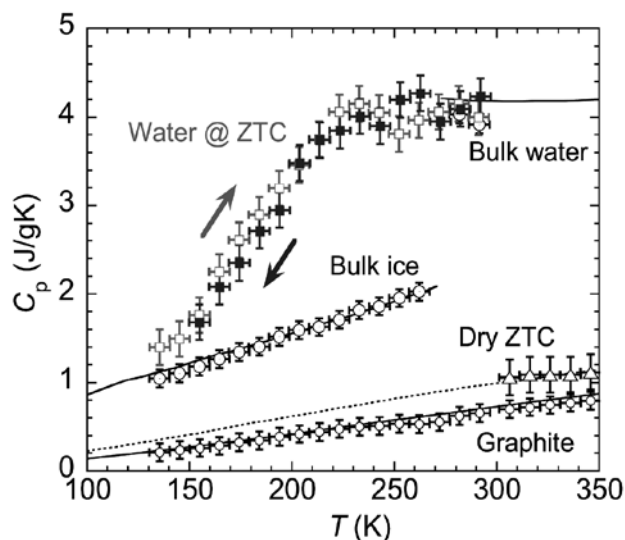


図6 ZTC 内包水の比熱の温度依存性. ZTC 試料量は3.7mg, 含水量は約4mg である.

る。今回の測定では、冷却/加熱速度を5K/min とし、温度を10K 変化させるごとに3分間温度一定を保つようにした。標準試料として、バルク超純水とグラファイト粉末（純度>99.99%）の比熱をそれぞれ測定し、測定の信頼性を確認した。

測定結果を図6に示す。内包水の比熱は、含水 ZTC 試料および乾燥 ZTC 試料の測定をそれぞれ行い、これらの差分をとることで求めている。図より内包水の比熱は、室温近傍ではバルク水と同程度の値であるが、温度を下げるとバルク水とは異なる振る舞いを示し、～230K 以下でその値が急激に減少することが分かる。これと類似する比熱の異常な振る舞いは、多孔質シリカ材料などの細孔に内包された水でも観測されており、水の2つの液体状態（高密度液体と低密度液体）の間のクロスオーバー現象に由来する異常であると考えられている^[5]。

ZTC 内包水の構造については、これまでに XRD 実験や MD 計算によって調べられており、室温ではバルク水に類似した液体構造（すなわち高密度様液体）、低温では発達した水素結合ネットワークをもつ低密度アモルファス様固体であることが示唆されていた。し

かし、高密度様液体から低密度様液体へのクロスオーバーを明白に示す実験結果は得られていなかった。本研究結果は、ZTC 内包水には2つの液体状態が存在し、それらが230K 近傍でクロスオーバーを起こすことを強く示唆するものである。すなわち、水のポリアモルフィズムを支持する結果といえる。

4.3. 「SWCNT+水」系の DSC 曲線

開口処理をした SWCNT に水を加えて測定した DSC 曲線（昇温時）を図7に示す。ZTC 内包水の DSC 曲線と同様、275K 付近に現れるピークは、バルク氷の融解による吸熱ピークである。前節で述べた ZTC の測定と同じように含水量を調整した測定を行い、SWCNT の内包水量を見積った。その結果、例えば平均直径2.18nm の SWCNT 試料の内包水量は～53wt %と見積られ、XRD 実験や MD 計算の解析結果とほぼ一致した。

4.4. SWCNT 内包水の DSC ピーク

次に、低温側のピーク（図7の peaks I, II）に注目する。測定セル内の含水量が減少するとともに、バルク氷由来の吸熱ピーク強度も小さくなる。これに対し、peaks I, II の強度はほとんど変化しない。これは、peaks I, II が SWCNT に内包された水に由来することを示唆している。

図8に、水を過剰に加えた場合と、SWCNT の内部空洞をほぼ100%充填できる水量を加えた場合の DSC 昇温曲線を示す。図より、過剰に水を加えると Peak II が消失することがわかる（図中の矢印）。これは、SWCNT の周囲をバルクの氷が覆ってしまい、wet-dry 転移が妨げられたためと推測される。すなわち、Peak II は wet-dry 転移にともなう吸熱ピークであると考えられる。

次に、Peak I の起源を検討するために、冷却速度と昇温 DSC 曲線の関係を調べた。結果を図9に示す。昇温速度はすべて10K/min とした。ガラス転移を有する物質の場合、冷却速度を遅くするにしたがって構造緩和が進んでいくため、緩和エンタルピーが大きくなり、昇温時のガラス転移にともなう熱量が増大するはずである。しかし図9のように、冷却速度を変えても Peak I の強度に顕著な変化は見られなかった。すなわち、Peak I の起源はガラス転移ではない。冷却速度に依存しない熱量をとまなう転移なので、1次構造相転移の可能性が高い。対応する XRD 実験では、Peak I の出現する温度範囲で内包水の構造変化が起こることが示唆されている。本 DSC 測定は、この構造変化が1次構造相転移である可能性を示唆するも

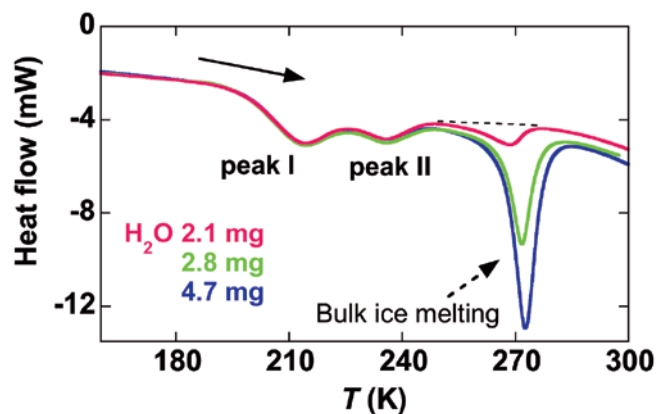


図7 開口 SWCNT の DSC 昇温曲線。加えた水の量は2.1mg, 2.8mg, 4.7mg, SWCNT 試料量は3.24mg である。破線はベースライン。

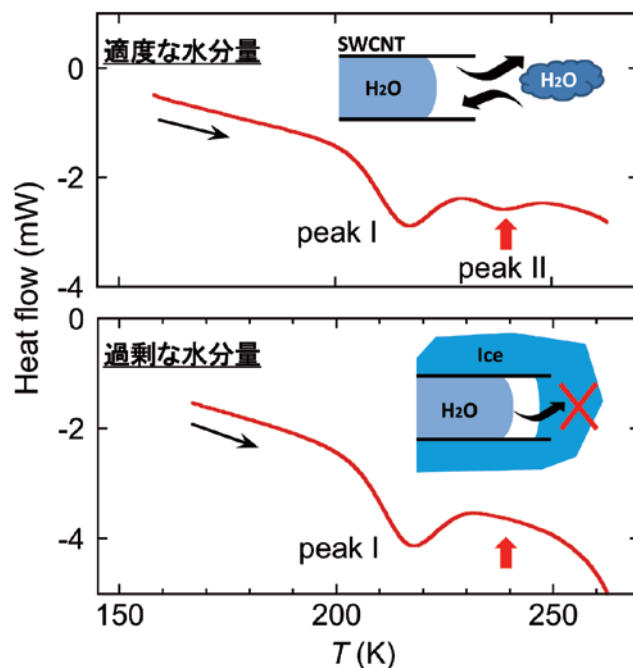


図8 SWCNT+水系の DSC 曲線の含水量依存性。上図：含水量1.33mg（SWCNT との重量比54wt %に相当し SWCNT 内部空洞をほぼ100%充填する水量）。下図：含水量10.95mg（SWCNT との重量比442wt %）。スキャン速度は上図、下図とも±10K/min。使用した SWCNT 試料量は2.48mg。

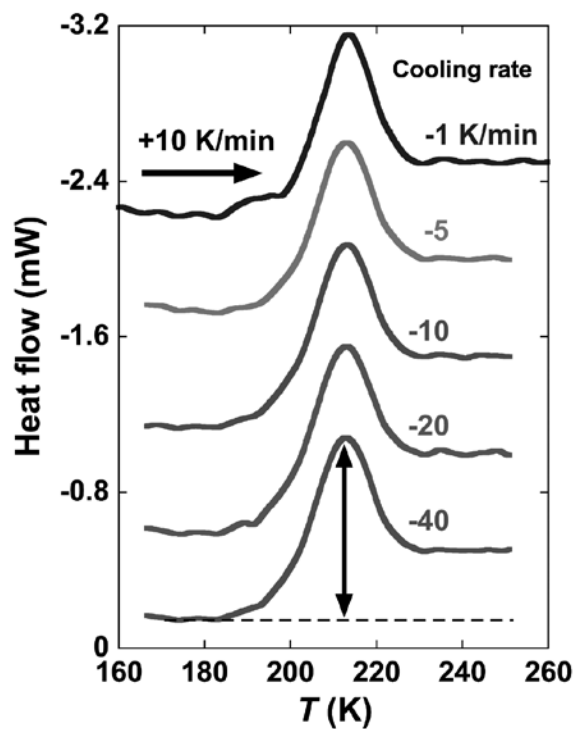


図9 Peak I の冷却速度依存性。図中の各データは、各速度の昇温 DSC 曲線からベースラインを差し引き、上下方向にシフトさせたものである。SWCNT 試料2.48mg に水を9.36mg（377wt %）加えた。設定した冷却速度は順に1K/min, 5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min である。

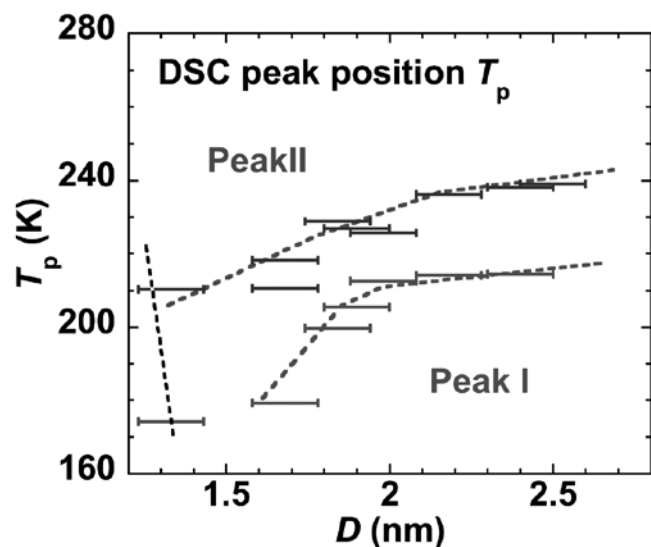


図10 Peaks I, IIそれぞれのピークトップ温度とSWCNT直径の関係。エラーバーは、試料のSWCNTの直径分布幅を目安とした。

のである。

直径の異なるSWCNT試料についても、同様にDSC測定を行った。その結果、平均直径1.6~2.5nmの試料においてpeaks I, IIの出現が確認された。図10に、peaks I, IIそれぞれのピークトップの温度とSWCNT直径との関係を示す。図より、SWCNT直径が大きくなるほど、peaks I, IIの出現温度が上昇することが分かる。また、どの直径においても、Peak IIの方がPeak Iよりも高温で出現する。すなわち、室温から温度を下げるとまずwet-dry転移が起こり、SWCNT内包水の一部は外部へと排出される。さらに温度を下げると、内包水(wet-dry転移後もSWCNT内部に留まった水)は構造転移を起こす、ということを示唆している。以上の結果は、内包水のwet-dry転移と構造転移を調べたXRD実験の結果とも矛盾しない。

5. 結言

本研究では、炭素ナノ材料に内包された水のDSC測定を行った。ZTC内包水の測定では、~118wt%もの大量の水がZTCに内包され、この内包水が150K以上では相転移様の振る舞いを起こさないことを明らかにした。また、ZTC内包水の比熱を初めて測定し、230K近傍で比熱の急激な減少を観測した。この比熱の異常は、ZTC内包水に2つの液体状態が存在し、それらが230K近傍でクロスオーバーを起こすことを強く示唆するものである。SWCNT内包水の測定では、内包水の転移挙動に由来する2つのDSCピーク(Peak IとPeak II)を観測した。高温で出現するPeak IIは、wet-dry転移にともなう熱量のピークであることがわかった。低温で出現するPeak Iは内包水の構造変化に由来するものであり、この構造変化が1次相転移である可能性が示唆された。本研究では、先行研究を補間する結果が得られただけでなく、先行研究では裏付けが不十分であった内包水の転移現象を熱物性の観点から明らかにすることができた。今後も研究を進め、炭素ナノ材料内包水の研究を通して水のポリアモルフィズムの検証を行っていきたい。

謝辞

本研究は、真庭豊教授、市村遼太氏(首都大学東京)、斎藤毅博士(産業技術総合研究所)、京谷隆教授、西原洋知准教授(東北大学)をはじめとする多くの方々と共同研究として行われたものである。共同研究者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] N. E. Levinger, Water in confinement, *Science* 298(5599), 1722-1723 (2002).
- [2] O. Mishima and H. E. Stanley, The relationship between liquid, supercooled and glassy water, *Nature* 396(6709), 329-335 (1998).
- [3] L. Liu et al., Quasielastic and inelastic neutron scattering investigation of fragile-to-strong crossover in deeply supercooled water confined in nanoporous silica matrices, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, S2261-S2284 (2006).
- [4] J. Swenson and J. Teixeira, The glass transition and relaxation behavior of bulk water and a possible relation to confined water, *J. Chem. Phys.* 132(1), 014508 (2010).
- [5] A. Nagoe et al., Findings of C_p Maximum at 233 K for the Water within Silica Nanopores and Very Weak Dependence of the T_{max} on the Pore Size, *J. Phys. Chem. B* 114(44), 13940-13943 (2010).
- [6] H. Nishihara et al., A possible bucky bowl-like structure of zeolite templated carbon, *Carbon*, 47(5), 1220-1230 (2009).
- [7] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363(6430), 603-605 (1993).
- [8] H. Kyakuno et al., Amorphous water in three-dimensional confinement of zeolite-templated carbon, *Chem. Phys. Lett.* 571, 54-60 (2013).
- [9] Y. Maniwa et al., Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 401(4), 534-538 (2005).
- [10] F. Mikami et al., Dielectric properties of water inside single-walled carbon nanotubes, *ACS nano* 3(5), 1279-1287 (2009).
- [11] H. Kyakuno et al., Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length, *J. Chem. Phys.* 134(24), 244501 (2011).
- [12] H. Kyakuno et al., Diameter-dependent hydrophobicity in carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 145(6), 064514 (2016).
- [13] 吉田博久, 古賀信吉, 熱分析第4版, 講談社 (2017).
- [14] M. J. O'Neill, Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry, *Anal. Chem.* 38(10), 1331-1336 (1966).