

ナノ材料の疎水性/親水性の研究

客野 遥*

Hydrophobic/hydrophilic Properties of Nanomaterials

Haruka KYAKUNO*

1. 緒言

このたび、公益財団法人新世代研究所（ATI）の主催する「ATI 研究奨励賞」を受賞することができた。ATI では、「ナノサイエンス」をキーワードとする若手研究者の研究を奨励することを目的とし、公募により毎年数件の研究テーマを採択して研究費の助成を行っている（ATI 研究助成）。ATI 研究奨励賞は、ATI 研究助成を受けた研究者を対象に、助成により研究計画が十分に達成され、かつ優れた研究成果を出したと評価しうる研究を表彰するものである。

筆者は、「水のナノ構造制御による新規物性・機能の設計」という研究課題で 2014 年度に ATI 研究助成を受け、その成果が評価されて今回の受賞に至った。当該研究課題において、筆者はナノ材料の「疎水性/親水性」に着目した。単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotubes; SWCNTs）の 1 次元円筒空洞を用いた実験により、温度と直径に依存する SWCNT の特異な疎水性/親水性を明らかにした。本稿では、その研究内容の概要を紹介する。

2. 研究の背景

疎水性/親水性は水に対する物質の親和性のことであり、疎水性の物質は水になじみにくく、親水性の物質は水になじみやすい。たとえば疎水性は、たんぱく質の折り畳みや生体分子の自己集合化、蓮の葉の自浄作用など、多くの自然現象において重要な役割を果たしていると考えられており[1-3]、その特性を応用した革新的な生体医療材料や自浄性材料、ナノ流体デバイスなどの創製が期待されている[4-6]。疎水性/親水性は、定量的には物質表面と水との間の接触角 θ を用いてしばしば表現される。すなわち、 θ が 90° 以下（もしくは θ が 0 に近い）表面を親水性、 θ が 90° 以上の表面を疎水性と呼ぶ。 θ の測定は、巨視的に材料表面を特徴づける方法として有用である。しかし一方で、より根本的かつ分子レベルで疎水性/親水性を理解するための試みも近年盛んに行われている[7-9]。たとえば、材料表面の疎水性/親水性は、水滴の大きさや水のミクロな構造に影響を受けることが指摘されている[7]。さらに、材料表面と氷とのなじみにくさを表す「疎氷性」という性質も近年注目されている。大変興味深いことに、疎水性の表面は必ずしも疎氷性ではない、という

報告もある[10-11]。ただし、これら研究のほとんどは平坦な材料表面について行われている。そのため、疎水性/親水性および疎氷性に関する根本的・多角的理解を深めるために、より複雑な材料表面を用いた研究が必要とされている。

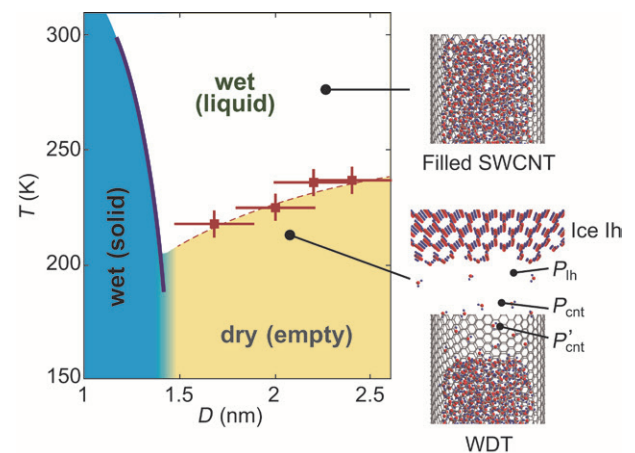


図1. SWCNT 内包水の性質に関する温度-直径(T - D)相図。実線と破線は、それぞれ液体-固体転移と wet-dry 現象の境界線を示す。図中の“wet (solid)”相では、内包水の構造は筒状の氷 (ice-NT) である。“wet (liquid)-dry (empty)”境界は、XRD 実験によって決定された[17]。右の模式図は、wet-dry 現象の様子を表す。

3. 研究の目的

以上のような背景をふまえ、我々はナノサイズの 1 次元円筒空洞を有する SWCNT の疎水性/親水性に着目した。SWCNT は炭素原子のみから成り、その空洞壁は原子レベルで滑らかである。また、その空洞サイズは 1 nm 以下から数 nm まで系統的に変化させることが可能である。SWCNT 空洞内に閉じ込められた水は、理論・実験の両面から広く世界的に研究されている[12-18]。近年になり、SWCNT 内包水の性質に関する温度-直径 (T - D) 相図が提案された[13, 17, 18] (図1)。この相図に示されるように、SWCNT に内包された水の性質は、温度と直径によって著しく変化する。すなわち、ある直径 D_c ($D_c \sim 1.4$ - 1.6 nm) 以下では、SWCNT のチューブ軸方向に一次元の周期性をもつ筒状の氷 (Ice-NT) が形成される。一方、 D_c より直径の大きい SWCNT では、内包された水がある温度 $T_{wd} \sim 220$ K 以下で SWCNT 内部から外部へと排出される現象 (wet-dry 現象、もしくは

*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

親水性-疎水性転移)が起こる. この wet-dry 現象は可逆的であり, 温度を上げると T_{wd} 以上で SWCNT 内部は再び水で満たされる. T_{wd} は直径 D に依存し, D が大きいほど高くなることも X 線回折 (XRD) 実験などによって示された[17]. しかし, このようなごく低温 (220 K 付近) で SWCNT 内外の水がどのように行き来するのか, そのメカニズムは明らかにされていなかった. そこで本研究では, 複数の実験手法を用いてこの wet-dry 現象のメカニズムを詳細に調べた.

4. 研究手法

本研究で用いた実験手法は, 光学顕微鏡観察, X 線回折 (XRD) 実験, 示差走査熱量 (DSC) 測定, 古典分子動力学 (MD) 計算などである. 本稿では紙面の都合により, 光学顕微鏡観察と MD 計算について主に紹介する.

光学顕微鏡観察には, Nikon Eclipse LV100D を用いた. 光学顕微鏡用温度制御システム (Linkam THMS350V) を使用することにより, wet-dry 現象のその場観察を可能にした. 試料には, eDIPS 法[19]によって作製された平均直径 1.68-2.40 nm の SWCNT 試料 (5 種類) を用いた. これらの試料は, 600 °C 以上の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. SWCNT 試料は, 0.7 mm ϕ の石英ガラス管に超純水の飽和水蒸気とともに封入した. 測定温度領域は室温から 150 K までとし, 冷却/加熱スピードは 10 K/min とした.

古典 MD 計算では, 有限長 SWCNT に内包された水のメニスカス (液面形状) を調べた. SWCNT を構成する炭素原子は空間に固定し, 水分子には SPC/E モデルを用いた. 数値積分法には Gear 法を用い, 数値積分の時間刻み幅は $\Delta t = 1.0$ fs として計算を行った. 系の粒子数と体積は一定とし, 温度は速度スケール法によって制御した. まず水の分子運動が十分に速い温度 (おおよそ 220 K 以上) で, 温度を一定としてシミュレーション時間 2 ns 程度の MD 計算を行い, 系を熱平衡状態にした. その後, 降温速度 25-50 K/ns で徐々に 100 K まで冷却した. 直径の異なる 2 種類の SWCNT ($D = 2.400$ nm と $D = 1.317$ nm) について独立した計算をそれぞれ 40 回以上行い, 内包水のメニスカスの解析を行った. $D = 2.400$ nm の SWCNT は長さ $L = 13.05$ nm で内包水分子数 $N = 395$ 個, $D = 1.317$ nm の SWCNT は $L = 7.166$ nm で $N = 100$ 個とした.

5. 実験結果と考察

5. 1. 光学顕微鏡観察

図 2 に, 得られた顕微鏡写真の一例を示す. 温度 T_{wd} (約 220 K) 以下まで冷却すると, 水滴が SWCNT 試料の表面に出現した (図中の矢印). 水滴は, SWCNT 試料表面だけでなく, 試料から遠く離れたガラス管の内壁にも成長した. よく観察すると, これらの水滴は多面体のような形状をしている. つまり, 氷結晶であると考えられる. 一方, 温度を上げると水滴は 240 K 近傍で消失した.

これらの振る舞いは, XRD 実験の結果とよく整合している. XRD 実験では, 温度を下げると T_{wd} 以下で SWCNT の内包水量が減少するとともに氷結晶 (ice Ih) が形成されること, 温度を上げると T_{wd} 以上で ice Ih が消失するとともに SWCNT 内部が再び水で満たされることが示唆されている[17, 18]. この XRD 実験の結果をふまえると, 顕微鏡観察で観察された水滴 (氷) は XRD 実験で観測された

氷 (ice Ih) と同一であり, その氷の源は 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と考えられる. また本顕微鏡観察により, T_{wd} 以下で起こる SWCNT 外部への水の排出 (もしくは T_{wd} 以上で起こる SWCNT 内部への水吸着) は, SWCNT 内外の水蒸気相を介して起こることが明白に示された.

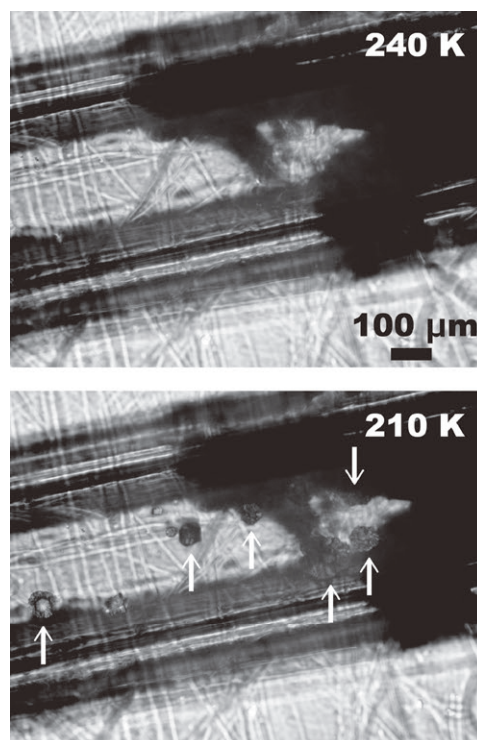


図 2. Wet-dry 現象の光学顕微鏡写真の一例. 黒色の領域が SWCNT 試料である. 矢印は, wet-dry 転移温度 T_{wd} 以下で出現した水滴 (または氷結晶) を示している.

5. 2. 古典 MD 計算

図 3 に, SWCNT 内部における水分子の分布を示す. 温度 285 K では, どちらの SWCNT でも内包水のメニスカスは親水的 (下に凸) な形状をしている. 一方低温では, 直径によってメニスカスの形状が異なる. 直径の小さい SWCNT ($D = 1.317$ nm) では, 温度を下げると内包水は ice-NT を形成し, これは強親水的なメニスカスと見なすことができる. それに対し, 直径の大きい SWCNT ($D = 2.400$ nm) では, 低温 (温度 185 K) のメニスカスは疎水性 (上に凸) に近い形状をしている. すなわち SWCNT 内壁と水との接触角を θ とすれば, $D = 2.400$ nm において 285 K では $\theta \sim 66^\circ$ であるのに対し, 185 K では $\theta \sim 90^\circ$ となっており, 降温とともに SWCNT 内壁が疎水性へと変化している. なお, 低温 (おおよそ 200 K 以下) における水分子の運動は非常に遅いため, 本 MD 計算のシミュレーション時間内では系を十分な熱平衡状態にすることができなかった. よって現実の系では, $D = 2.400$ nm の低温におけるメニスカスは MD 計算結果よりも疎水的な形状になり得ると考えている.

このようなメニスカスの変化は, 内包水の水素結合ネットワーク構造の発達と強い相関があると思われる. すなわち, 水素結合ネットワークの発達度が SWCNT の疎水性/親水性 (もしくはメニスカスの形状) を決める重要な要素になっており, それにより wet-dry

現象が引き起こされるのではないかと考えた。図4に、水分子の配位数の温度変化を示す。図の縦軸は、系の全水分子数に対して配位数4の水分子数が占める割合、 f_4 とした。まず、室温付近での値に着目する。温度285 Kでは、 $D=1.317$ nm よりも $D=2.400$ nmの方が f_4 は大きい(それぞれ、0.35と0.45)。このときの接触角はそれぞれ $\theta \sim 40^\circ$ と $\theta \sim 66^\circ$ であり、 $D=2.400$ nmの方が θ も大きい。このことから、もし f_4 がSWCNT直径 D とともに増加するならば、 D の大きいSWCNTはより疎水的であることが期待される。

次に低温での振る舞いに着目する。温度を下げると、 $D=2.400$ nmでは f_4 と θ どちらも徐々に増加する。一方 $D=1.317$ nmでは、250 K近傍で f_4 が急激な増加を見せると同時に $\theta \sim 0^\circ$ (強親水性)となる。つまり、どちらのSWCNTにおいても低温で f_4 は増加するが、接触角 θ の振る舞いが異なる。この違いは内包水の水素結合ネットワーク構造の違いによるものであると推測している。直径の大きいSWCNTでは、低温で発達した水素結合ネットワーク構造がSWCNT空洞の形状に適合しないために θ が増加する。一方、直径の小さいSWCNTでは、低温($D=1.317$ nmでは250 K近傍)でice-NTが形成されるために f_4 が急増する。このice-NTの構造はSWCNT空洞によく適合しており、 $\theta \sim 0^\circ$ となる。

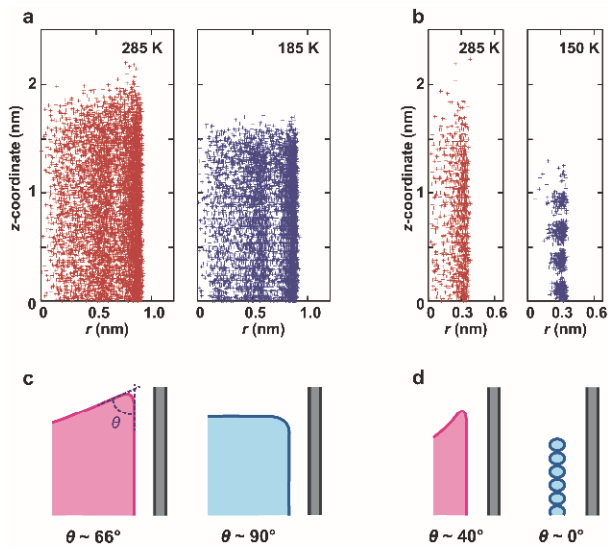


図3. r - z 面内での水の分布(MD計算)。ここで、 r はSWCNTのチューブ軸からの距離、 z はチューブ軸に沿った座標である。+印は、水分子内の酸素原子位置を示す。独立した40回のMD計算を行い、その結果を重ね合わせた。(a) 直径2.400 nm、(b) 直径1.317 nmでの結果。(b)の150 Kでは、内包水は7員環の中空ice-NTを形成している。(c)と(d)は、SWCNT壁と水との間の接触角 θ の模式図。

5. 3. Wet-dry 現象のメカニズム

これより、wet-dry 現象のメカニズムについて議論する。光学顕微鏡観察により、wet-dry 現象はSWCNT内外の水蒸気相を介して起こることが示された。そこでdry (wet) 現象は、SWCNT外部の飽和水蒸気圧 P_{ext} が、バルク氷(ice Ih)表面の飽和水蒸気圧 P_{Ih} より大きい(小さい)ときに起こると考える(図1)。水はSWCNTの円筒空洞に内包されているので、SWCNT内部の飽和水蒸気圧 P'_{cnt} は内包水のメニスカスに依存する。また、内包水とSWCNT壁との相互

作用のために、 P'_{cnt} は、 P_{ext} より大きいことが期待される。 P'_{cnt} は、古典的なケルビン方程式を用いると以下のように書ける[20]。

$$P'_{\text{cnt}} = P'_{\text{cnt}}(\infty) \exp\left(-\frac{4V_l}{D'RT} \gamma \cos \theta\right) \quad (1)$$

ここで、 V_l は水のモル体積、 γ は水の表面張力、 R は気体定数である。

D' は有効空洞径であり、 $D'=D-t$ と定義した。 t はSWCNT壁の厚みと水分子の大きさに相当し、 $t \sim 0.3-0.6$ nmとした。 $P'_{\text{cnt}}(\infty)$ は $\gamma \cos \theta \rightarrow 0$ での圧力であり、疎水性($\theta > 90^\circ$)の場合は $P'_{\text{cnt}} > P'_{\text{cnt}}(\infty)$ となる。式(1)は巨視的な系に適用されるものであるが、

最近のMD計算において、直径1 nm程度の水滴にもこの基礎的な方程式が使用できることが提案されている[21]。

以上を踏まえ、wet-dry 現象について準定量的な検証を行う。まず、式(1)を以下のように書き直してみる。

$$\begin{aligned} P_{\text{cnt}} &\approx P'_{\text{cnt}} \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right) P'_{\text{cnt}}(\infty) \exp\left(-\frac{4V_l}{D'RT} \gamma \cos \theta\right) \\ &\approx \exp\left(-\frac{100}{T}\right) P_{\text{sc}} \exp\left(-\frac{330}{T} \cos \theta\right) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $V_l \approx 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、 $\gamma \approx 7.6 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 、 $D' \approx 2 \text{ nm}$ とし、

これらの値は温度に依らず一定であると仮定した。 $P_{\text{cnt}}/P'_{\text{cnt}}$ は

$\exp(-U_0/RT)$ に等しいとし、さらにSWCNT内外の水分子のポテン

シャル差を $U_0/R \approx 100 \text{ K}$ と見なした[22]。また、バルク過冷却水の

飽和水蒸気圧 P_{sc} を $P'_{\text{cnt}}(\infty)$ として用いた。式(2)より、温度240 Kに

おいて内包水の接触角が $\theta \approx 78^\circ$ であったとすると、 $P_{\text{cnt}} = 0.50 P_{\text{sc}}$ と

なる。ここで θ の値は、MD計算結果の285 Kと185 Kの間を補間

した値である。文献[23]より温度240 Kにおいて $P_{\text{Ih}} \approx 0.71 P_{\text{sc}}$ である

ので、 $P_{\text{cnt}} < P_{\text{Ih}}$ となる。これは、温度240 K近傍において水はSWCNT

の内部に凝縮することを意味する。一方、もし温度200 K付近で

$\theta \geq 96^\circ$ ならば、 $P_{\text{Ih}} < 0.71 P_{\text{sc}} \leq P_{\text{cnt}}$ となるので、内包水は蒸発して

SWCNT外部のice Ihへと凝集する。

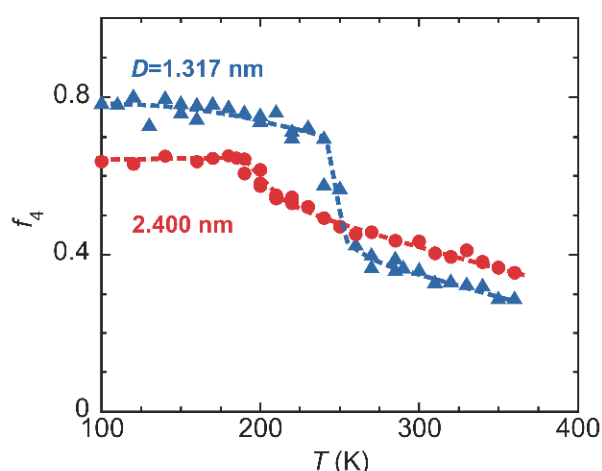


図 4. SWCNT に内包された水分子の配位数の温度変化 (MD 計算). 図の縦軸は、系の全水分子数に対して配位数 4 の水分子数が占める割合 f_4 . なお配位数は、ある水分子に着目したときに、その水分子に最隣接する水分子の数 (着目した水分子を中心として 距離 0.33 nm 以内の範囲に存在する水分子の数) と定義した. 計算は降温過程について行われた.

6. 結言

本研究により、温度と直径に依存する SWCNT の特異な疎水性/親水性が明らかになった. 光学顕微鏡観察では、直径 $D > D_c$ の SWCNT ($D_c \sim 1.4\text{--}1.6\text{ nm}$) に内包された水は T_{wd} 以下で SWCNT 外部へと排出されバルク氷 (ice Ih) を形成すること、そして水の排出は SWCNT 内外の水蒸気相を介して起こることが示された. MD 計算では、 $D = 2.400\text{ nm}$ と $D = 1.317\text{ nm}$ の SWCNT に内包された水のメニスカスを解析した. その結果、室温ではどちらの SWCNT も親水的であるのに対し、低温では直径によって異なる振舞いが見られた. 直径の小さい SWCNT に内包された水は、SWCNT の円筒空洞によく適合した水素結合ネットワーク構造を有する ice NT を低温で形成する. 一方、直径の大きい SWCNT においても低温で水素結合ネットワーク構造が発達するが、その構造は空洞の次元や形状に適合しない. その結果、メニスカスは降温とともに徐々に疎水的な形状に変化し、wet-dry 現象が引き起こされる. また、MD 計算の結果からは SWCNT 直径が大きいほどより発達した水素結合ネットワーク構造が形成されることが期待された. これは wet-dry 現象の転移温度 T_{wd} が直径によって増加することの要因となりうる. 本研究は SWCNT を用いて行われたものであるが、他のナノ材料の疎水/親水の性質を制御・デザインする上でも重要な知見を与えるものであると考えられる.

謝辞

本研究は、真庭豊教授 (首都大学東京)、斎藤毅博士 (産業技術総合研究所) をはじめとする多くの方々との共同研究として行われたものです. 共同研究者の方々に深く感謝いたします.

参考文献

[1] C. M. Dobson, *Nature* 426, 884-890 (2003).

- [2] S. Granick, and S. C. Bae, *Science* 322, 1477-1478 (2008).
 [3] Y.-T. Cheng, and D. E. Rodak, *Appl. Phys. Lett.* 86, 144101 (2005).
 [4] S. Huang, M. Bai, and L. Wang, *Sci. Rep.* 3, 2023 (2013).
 [5] R. Blossey, *Nature Mater.* 2, 301-306 (2003).
 [6] A. Noy, H. G. Parka, F. Fornasiero, J. K. Holt, C. P. Grigoropoulos, and O. Bakajin, *Nano Today* 2, 22-29 (2007).
 [7] L. Lupi, N. Kastelowitz, and V. Molinero, *J. Chem. Phys.* 141, 18C508 (2014).
 [8] T. A. Ho, D. V. Papavassiliou, L. L. Lee, and A. Striolo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108, 16170-16175 (2011).
 [9] J. Driskill, D. Vanzo, D. Bratko, and A. Luzar, *J. Chem. Phys.* 141, 18C517 (2014).
 [10] V. Hejazi, K. Sobolev, and M. Nosonovsky, *Sci. Rep.* 3, 2194 (2013).
 [11] M. Nosonovsky, and V. Hejazi, *ACS Nano* 6, 8488-8491 (2012).
 [12] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature* 412, 802-805 (2001).
 [13] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 39-43 (2008).
 [14] J. Bai, J. Wang, and X. C. Zeng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 19664-19667 (2006).
 [15] A. I. Kolesnikov, J.-M. Zanotti, C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loutfy, and C. J. Burnham, *Phys. Rev. Lett.* 93, 035503 (2004).
 [16] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, U. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, and Y. Okabe, *Chem. Phys. Lett.* 401, 534-538 (2005).
 [17] H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Chem. Phys.* 134, 244501 (2011).
 [18] H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, and Y. Maniwa, *J. Chem. Phys.* 145, 064514 (2016).
 [19] T. Saito, W.-C. Xu, S. Ohshima, H. Ago, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 110, 5849-5853 (2006).
 [20] W. Thomson, *Philos. Mag. Series 4*, 42, 448-452 (1871).
 [21] M. H. Factorovich, V. Molinero, and D. A. Scherlis, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 4508-4514 (2014).
 [22] K. Hanami, T. Umesaki, K. Matsuda, Y. Miyata, H. Kataura, Y. Okabe, and Y. Maniwa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 023601 (2010).
 [23] D. M. Murphy, and T. Koop, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 131, 1539-1565 (2005).