



カーボンナノチューブ内部の1次元的ナノ空間での 水の相転移挙動

松田 和之*

Phase Transition of Water Confined Inside Pseudo-one-dimensional Nanoscopic Space of Carbon Nanotubes

Kazuyuki MATSUDA*

1. はじめに

一般に、分子を原子レベルで制御された微細な細孔に閉じ込められると、その細孔のサイズと幾何学的形状、さらには細孔壁との相互作用により、分子の運動や配向性が空間的に制御されるため、バルク状態では見られない特異な挙動を示す。特に水分子に関しては、地球上のあらゆるところに存在しており、このような細孔に閉じ込められた水も、細胞、たんぱく質、地層などに存在し、これらの物質の性質や機能の発現に深く関与している⁽¹⁾⁽²⁾。これらの発現機構を明らかにするためにも、細孔内での水の挙動を調べることは重要である。これまでの多孔質固体に吸着した水の挙動の研究では、主にゼオライト、シリカガラス、活性炭が用いられてきた。シリカガラスに吸着した水では、細孔径が小さくなるにつれて融点が低下すること、また細孔壁に束縛された水分子は不凍水として振舞うことなどが報告されている⁽³⁾。また、活性炭素繊維に吸着した水は、バルクの水に比較し、秩序化しているとの報告もある⁽⁴⁾。しかし、これら細孔内の水について実験的に得られる情報が限られているために、その相転移挙動や秩序構造については、未解明な部分が数多く残されている。本報では、放射光を用いた精密X線回折(XRD)実験と水分子の水素核(^1H , ^2H)の核磁気共鳴(NMR)実験により明らかとなった、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)内部の水の相転移挙動を紹介する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。SWCNTはグラフェンシート1枚を円筒状に巻いた構造をしており、ナノメートルサイズの直径とミクロンサイズの長さを持つ⁽¹⁰⁾。このため、SWCNT

は他の系にはない均一性の高い疎水性壁に囲まれた1次元的ナノ空間を有していることが特徴である。

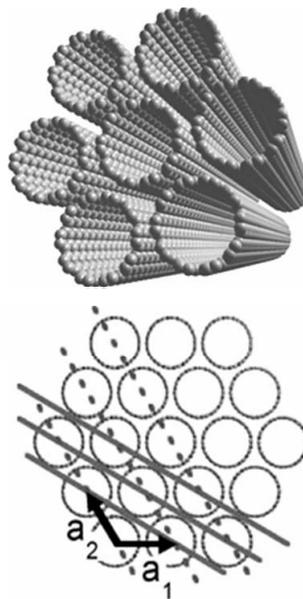


図1 SWCNTのバンドル構造。下図はバンドルの断面の模式図と単位格子ベクトル。点線と実線はそれぞれ2次元三角格子の(10)面と(11)面を示している。

2. 水内包カーボンナノチューブのNMRとX線回折

通常、SWCNTは多数本のナノチューブがファン・デル・ワールス力により凝集し、図1に示すように2次元三角格子(2次元六方晶)を組むバンドル構造をとって

*准教授 物理学教室
Associate Professor, Institute of Physics

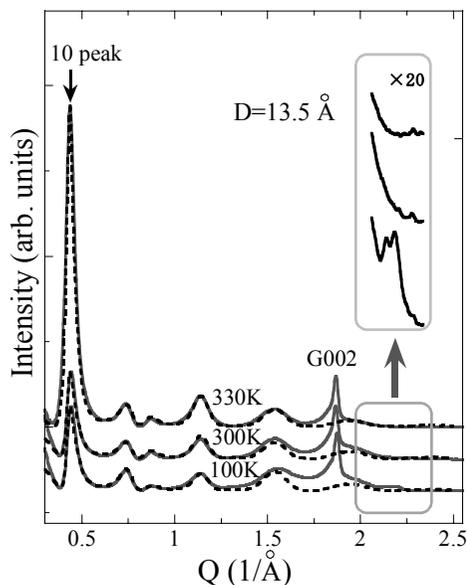


図2 水を吸着したSWCNT試料(平均直径13.5 Å)の粉末XRDパターンの温度依存性。実線は測定結果、点線はシミュレーションの結果を示している。G(002)は不純物グラファイトの002回折ピーク。挿入図は、平均直径の異なる2つの試料の10ピークの温度変化。それぞれ、空のSWCNTのピーク強度で規格化している。また、 $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークの拡大図も図中に示してある。格子の(10)面と(11)面を示している。

いる。実験には、直径制御されたバンドル構造がよく発達した高品質SWCNT試料を用いた⁽¹¹⁾。このような試料では、1本のバンドルに含まれる各々のSWCNTの空洞が規則的に配列しているため、X線回折法により空洞内部の物質の構造を調べることが可能である⁽¹²⁾。実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光施設(粉末X線回折実験ラインBL1B, BL8B)において、波長 $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ で行なわれた。

実験には平均直径(D)が $D = 11.7, 13.0, 13.5, 13.4, 13.8, 14.4, 16.8, 19.4, 21.8, 24.0 \text{ \AA}$ の合計10種類のSWCNT試料を用いた。これらの試料のうち、比較的小さな平均直径($D = 11.7 \sim 13.8 \text{ \AA}$)のSWCNT試料はレーザー蒸発法、 14.4 \AA の試料はアーク放電法にて作製された。また、大きな平均直径($D = 16.8 \sim 24.0 \text{ \AA}$)のSWCNT試料は改良直噴熱分解合成法(enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis: e-DIPS)にて作製された⁽¹³⁾。それぞれのSWCNT試料の直径分布については、アーク放電法とレーザー蒸発法にて作製された試料では $\pm 1.2 \text{ \AA}$ 、e-DIPS法にて

作製された試料では $\sim \pm 2.5 \text{ \AA}$ であることがXRD実験の結果より示された。したがってこれらのSWCNT試料を合わせると、 $10.5 \sim 26.5 \text{ \AA}$ 程度の直径をカバーしている。

試料は精製後、空气中酸化の方法によりチューブ端開口処理された。XRDパターンを測定するために、試料は直径 $0.5 \sim 0.7 \text{ mm}$ の石英キャピラリーに詰められ、真空中($\sim 10^{-2} \text{ Torr}$)において $\sim 600 \text{ K}$ 以上でよく脱気した後⁽¹⁴⁾、 300 K の真空脱気した純水の飽和蒸気(27 Torr)とともに封入された。実験では窒素ガス噴き付け型の冷凍機を用いて、キャピラリーの試料部分(キャピラリーの先端から $1 \sim 2 \text{ mm}$)のみを温度制御し、キャピラリーの他端は常に室温(300 K)に維持された。したがって、キャピラリー内の水の蒸気圧は、室温以上においては 27 Torr 、室温以下では試料端の温度の水の蒸気圧($< 27 \text{ Torr}$)に一致する。また、NMR実験には、上記の平均直径の $13.5, 16.8, 20.0, 21.8, 24.0 \text{ \AA}$ のSWCNT試料を用い、 90° パルス法により吸着した水の ^1H , ^2H 核のNMRスペクトルを測定した⁽⁷⁾。

3. 直径の小さなカーボンナノチューブ内部の水の挙動

3. 1 カーボンナノチューブ内部の水の構造

図2に水を内包したSWCNT試料(平均直径 $D = 13.5 \text{ \AA}$)の典型的なXRDパターンを示す。 Q は散乱ベクトルの大きさである。SWCNTバンドルの平均構造に由来するいくつかのブラッグピークを確認することができる。これらのピークは、図1に示すようなバンドル構造の2次元三角格子で指数付けできる。また、 $Q \sim 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ に見られる回折ピークは、試料中に混入したグラファイト様不純物によるものである。

図2において、 $Q \sim 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍の(10)回折ピークに注目すると、そのピーク強度は室温以上で急激に大きくなり、 330 K でのXRDパターンは Q のすべての領域で水がない場合と完全に一致する。図3には、平均直径 13.5 \AA と 11.7 \AA の2種類の試料で測定された(10)ピーク強度の温度依存性を示す。この変化は、SWCNTバンドルへの水の吸着・脱着が、ある温度において急激にかつ可逆的に起きることを示している。XRDパターンの詳細な解析によると⁽⁶⁾⁽¹⁶⁾、この(10)ピークの減少は空であったSWCNT内部に水が吸蔵されたことを示し、得られる室温の平均組成は $\text{C}_7(\text{H}_2\text{O})$ である。さらにSWCNTの内径を 10 \AA と仮定すると、SWCNT内の水の密度 0.9

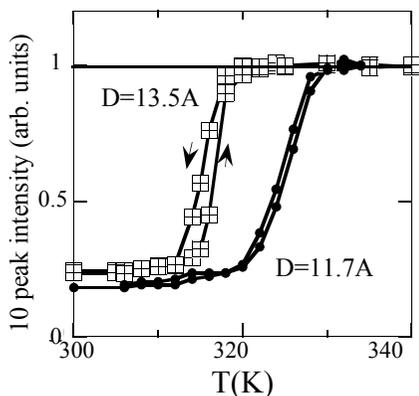


図3 水を吸着した SWCNT 試料 (平均直径 13.5, 11.7 Å) の XRD パターンの 10 ピーク強度の温度変化。

g/cm^3 が得られる。この値はバルク状態の水の密度に近い。また、室温付近では水を吸着しても新しいブラッグピークは出現しない。したがって、室温付近では SWCNT 内部の水は長距離秩序を持たない液体的状態であることが示唆される。後述するように、この状態では水分子は並進運動していることが NMR 実験の結果より示される。これらのことから、室温以上の急激な変化は、SWCNT 内部の水が液体的状態から気体的状態へ移行する相転移挙動であると考えられる。

一方、低温では、 $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に新しいブラッグピ

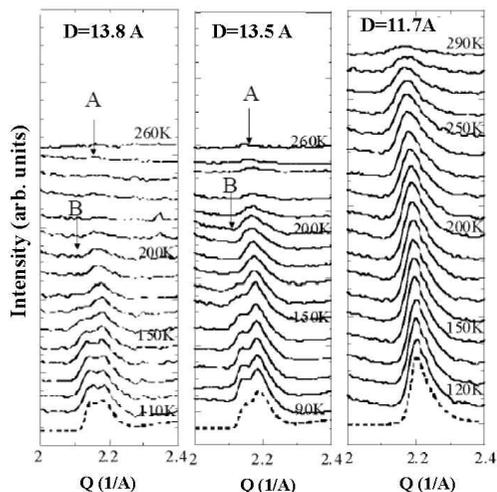


図4 平均直径の異なる SWCNT 試料のアイスピークの回折パターンの温度依存性。高温($\sim 300 \text{ K}$)との差をプロットしてある。

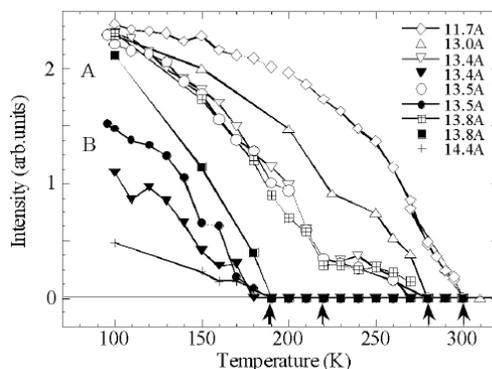


図5 アイスピーク A, B の強度の温度依存性。図中にそれぞれの ice-NT の転移温度、 300 K (5 員環 ice-NT), 280 K (6 員環), 220 K (7 員環), 190 K (8 員環) を矢印で示してある。▼, ●, ■, + はアイスピーク B、それ以外はピーク A の強度を示している。

ーク (以後、アイスピークと呼ぶ) が出現する。これは、SWCNT 内部の水が構造相転移を起こし、 $d = 2\pi/Q = 2.8 \sim 2.9 \text{ \AA}$ の周期を持つ秩序構造を形成したことをあらわす。この値は、バルク氷の酸素間の水素結合距離に近い。さらにアイスピークは、 Q の大きな方に裾を引いた、1次元系に特徴的な形をしている。また、第2, 第3のピーク強度比に注目すると明らかに、低角領域 $Q < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ の回折パターンが顕著に変化する。これらの XRD パターンの解析により、この秩序化に伴って SWCNT 内部の水分子の密度分布が中空のチューブ状に変化したことがわかった。図2は、測定結果と均一電子密度の中空円筒モデルに基づくシミュレーション結果との比較も示している^{(5),(6),(12)}。

図4に、3種類の試料についてアイスピークの温度依存性を示す。SWCNT 試料の平均直径により、アイスピークの出現する温度が異なることがわかる。また、平均直径 $D = 13.8, 13.5 \text{ \AA}$ の SWCNT でのアイスピークには、出現温度が異なる2種類の成分 (アイスピーク A, B と呼ぶ) が重なっている。平均直径が異なる6種類の試料で得られたアイスピーク A, B の強度の温度依存性を図5に示す。昇温と降温過程におけるヒステリシスは 5 K 以内では見られていない。図5から、4つの転移温度 $300, 280, 220, 190 \text{ K}$ の存在がわかる。SWCNT の直径は連続的に分布しているにもかかわらず、その内部の水の転移温度がこのように離散的であることは、4種類の異なる水の秩序構造が存在することを示唆している。また、アイスピークには、SWCNT の直径依存性が明確にみられる。すなわち、平均直径の大きな SWCNT ほど、より

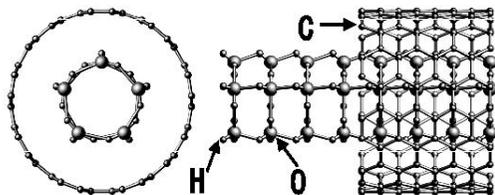


図6 SWCNT 内部に形成された5員環 ice-NT の構造モデル。

低い転移温度の秩序構造が形成される。この事実は、アイスピークの起源がSWCNT内部の水に秩序化によるものであることを保証する。

以上の結果をまとめると、XRD 実験により低温相での水の秩序構造について以下の3つが明らかとなった。

- (i) 水はSWCNT 内部にチューブ状に分布している。
- (ii) 1次元周期構造を有し、その周期はバルク氷の水素結合距離2.8 Åに近い。
- (iii) それぞれ異なる転移温度 300, 280, 220, 190 K をもつ4種類の構造が存在する。

これらの特徴は、低温相で水がアイスナノチューブ (ice-Nanotube; ice-NT) 構造をとることを強く示唆している。ice-NT は n 個の水分子のリング (n 員環) がチューブ軸方向に1次元的に積み重なった構造をしており、バルク氷と同様に各水分子は4個の水分子と水素結合で結ばれている。甲賀・田中らは、このような ice-NT がSWCNT 内部に形成されることを計算機実験の手法により指摘していた^{(15),(16)}。図6にSWCNT 内部に形成された5員環 ice-NT の構造モデルを示す。また4つの転移温度が存在することは、SWCNT の直径に対応し、その内部に形成される ice-NT の直径が離散的であり、かつ各々の ice-NT の転移温度が異なることによって理解できる。これらのSWCNT 試料は、直径10.9 ~ 15.2 Åの直径をカバーしているので、SWCNT と ice-NT 間の距離として3.5 Åを仮定すると、ice-NT 直径は3.9 ~ 8.2 Åと見積もることができる。さらに、水素結合距離2.8 Åを考慮すると、使用したSWCNT 内部には、4員環 (直径4.0 Å) から8員環 (直径7.3 Å) の5種類の ice-NT が形成されることがわかる。これは、実験で見つかった転移温度の数4にほぼ一致する。それぞれの試料で測定されたアイスピークについて、ice-NT 構造に基づく詳しい解析を行った結果、5員環 (転移温度 300 K) , 6員環 (280 K) , 7員環 (220 K) , 8員環 (190 K) の ice-NT の存在が明らかとなった⁽⁶⁾。また、赤外吸収測定の結果からも、このような ice-NT 構造の形成が示されている⁽¹⁷⁾。

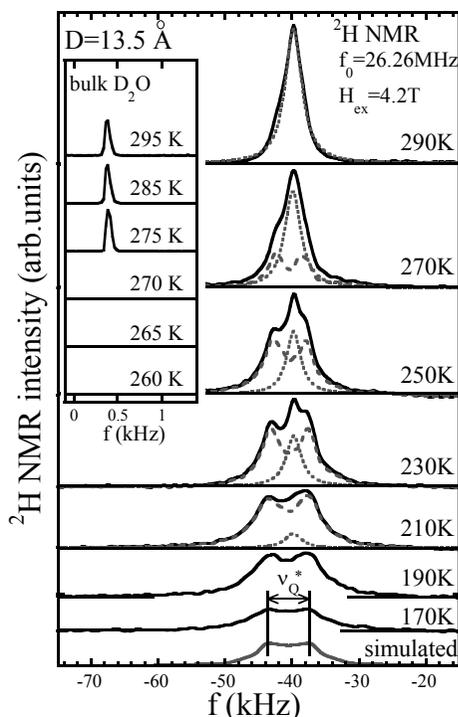


図7 SWCNT (平均直径13.5 Å) 試料に吸着した水 (H_2O) の ^2H NMR スペクトルの温度依存性。点線と破線は、それぞれシングルピーク (ローレンツ関数) 成分とダブルピーク成分を表す。最下部に示したスペクトルは、シミュレーションの結果。

3. 2 カーボンナノチューブ内部の水の動的挙動

すでに述べたように、小さな直径のSWCNT ($D < 15$ Å) 内の水は相転移を起こし、低温で秩序化した ice-NT 構造を形成することが、XRD 実験により示された。ここでは、水分子の ^1H , ^2H 核の核磁気共鳴 (NMR) の結果をもとに、SWCNT 内部の水分子のダイナミクス、さらに ice-NT 構造におけるプロトンダイナミクスについて述べる。NMR 測定を行ったSWCNT 試料 (平均直径 $D=13.5$ Å) では、7員環, 8員環の ice-NT の形成が、XRD 実験により確認されている⁽⁷⁾。

図7に、平均直径 $D=13.5$ ÅのSWCNT に吸着した水の代表的な ^2H NMR スペクトルを示す。また、挿入図にバルク水の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示す。両スペクトルともに昇温過程で測定されたものである。 ^2H 核 (核スピン $I=1$) は、核四重極モーメント (2.8×10^{-3} barns) をもつために ^2H 核位置の電場勾配と核四重極相互作用

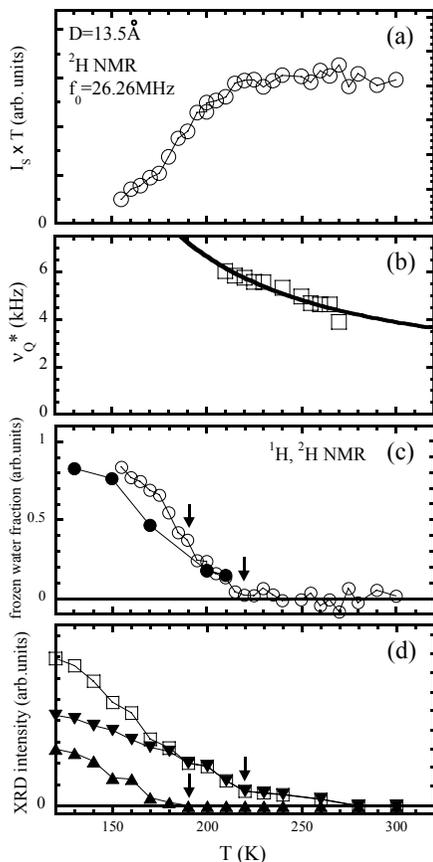


図8 (a) ^2H NMR スペクトルのダブルピーク型共鳴線の分裂幅の温度依存性. 実線は $\nu_Q = 1.12 \text{ kHz}$, $T_0 = 365 \text{ K}$ としたとき $\nu_Q^* = \nu_Q \exp(T_0/T)$ の計算結果を示す. (b) ^2H NMR スペクトルの積分強度の温度依存性. (c) $^1\text{H}/^2\text{H}$ NMR 強度から見積もった固体状態の水 (運動が凍結した水分子数) の割合の温度依存性. ●と○は、それぞれ ^1H と ^2H NMR の結果を示す. この試料では 280 K 付近からわずかに 6 員環 ice-NT が形成されることが XRD 実験により確認されているが、6 員環 ice-NT が占める割合は非常に小さいために、NMR 強度からはその形成は観測されていない. (d) 平均直径 13.5 Å の SWCNT 試料で観測されるアイスピークの強度の温度依存性. ▼と▲はそれぞれ 7 員環、8 員環 ice-NT からのピーク強度、□はそれら 2 つの強度の和を表す.

する⁽¹⁸⁾. また、水分子の ^2H 核位置の電場勾配テンソルの主軸 ($V_{zz} = 3.1 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$) は O-H 共有結合の方向を向いている. したがって、水分子の運動が完全に凍結した場合には、 ^2H NMR スペクトルは分裂幅 $\nu_Q \sim 150 \text{ kHz}$ (共鳴線幅 $\sim 200 \text{ kHz}$) のダブルピーク型となる. 実際に

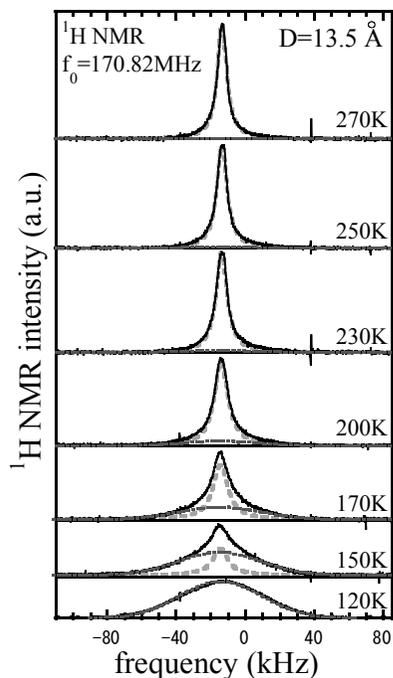


図9 SWCNT (平均直径 13.5 Å) 試料に吸着した水 ($^1\text{H}_2\text{O}$) の ^1H NMR スペクトルの温度依存性. 点線と破線は、それぞれ、液体と固体状態の水からの共鳴線成分に対応する.

バルクの六方晶氷 (Ih) では、そのようなスペクトルが報告されている⁽¹⁹⁾. しかし、本研究で行った 90° パルス法による NMR 測定では、共鳴線幅が 100 kHz 程度以上のスペクトルは観測が不可能であることがわかっている. したがって、運動が凍結した水分子からの NMR スペクトルを測定することはできない. 水分子が ^2H NMR の時間スケール $\sim 10^6 \text{ s}$ に比較し十分速い運動を行っている場合には、共鳴線が先鋭化を起こすことが一般的に知られている⁽¹⁸⁾. ^2H NMR 共鳴線幅は、分子内での核四重極相互作用により決まるため、水分子の回転運動が共鳴線の先鋭化を引き起こす要因となる. 図 7 にあるように、バルク水では、液体状態で水分子の回転運動により先鋭化された NMR スペクトルが観測されるが、固体状態では回転運動が凍結しているために共鳴線幅が増大し観測できなくなり、スペクトルが消失している.

SWCNT に吸着した水でも、高温では線幅 10 kHz 程度の先鋭化された NMR スペクトルが観測される. すなわち、SWCNT 内部で水分子が回転運動していることを示している. また後で詳しく述べるように、低温になるにつれ水分子の運動が等方的な自由回転からわずかにずれ

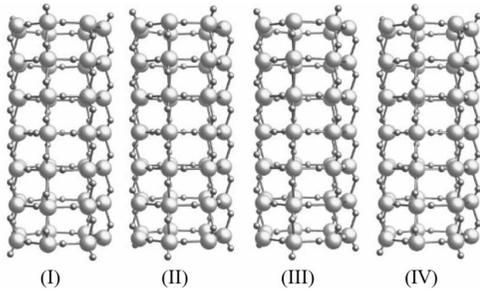


図 10 互いにエネルギーが等価なプロトン配置を持つ4種類の7員環 ice-NT の構造モデル。

るために、低温ではスペクトルに構造が現れる。ここでは、 ^2H NMR スペクトルの強度に注目する。NMR スペクトル積分強度 (I_S) は核磁化に比例するために、キュリー則に従い降温度とともに増大する。したがって、スペクトル強度と温度の積 ($I_S \times T$) は NMR 観測に寄与する水分子数に比例する量である。図 8(a) に示すように、高温では $I_S \times T$ はほぼ一定値をとるが、220 K 以下で減少していることがわかる。この 220 K 以下の減少は、一部の水分子の運動が凍結することにより、観測できない大きな線幅のスペクトル成分が出現したことによると考えられる。XRD 実験によりこの試料では 220 K 以下で 7 員環 ice-NT の形成が確認されている。したがって、水分子が ice-NT を形成することにより、その運動が凍結したと考えるのが自然である。図 8(c), (d) に示すように、 ^2H NMR から見積もった、運動が凍結した水分子数 (固体状態の水の割合) の温度依存性は、XRD のアイスピークの成長とよく一致している。

図 9 に ^1H 核の NMR スペクトルの温度依存性を示す。 ^1H 核 ($I = 1/2$) の NMR では、共鳴線幅は ^1H 核間の磁気双極子相互作用により決まり、その相互作用には分子内の ^1H 核間のものに加え、異なる分子間からの寄与もある。したがって、水分子の回転運動だけでなく並進運動によっても、共鳴線の先鋭化が起り得る。7 員環と 8 員環の ice-NT 構造の不動格子モデルに基づき ^1H 核の双極子磁場を計算すると、それぞれ共鳴線半値全幅 49.1 kHz, 48.6 kHz が得られる⁽⁷⁾。図 9 に示すように、120 K 以下では共鳴線の半値全幅 ~ 56 kHz が観測される。このことは、ice-NT の水分子の運動は NMR の時間スケールで凍結していることを示している。図 10 に示すように、ice-NT には水素原子位置に関して縮退した構造があり、水分子が協同的な水素結合ネットワークの組み替えを起こすことにより、これらの構造間を移ることができる⁽¹⁵⁾。しかし、実験結果は NMR の時間スケールではプロトン

ダイナミクスは凍結しており、水素結合の組み替えに要するポテンシャル障壁は ~ 100 K よりも大きいことを示唆している。

次に、高温相での水分子ダイナミクスについて述べる。すでに述べたように、220 K 以上では、SWCNT 内の水分子は回転運動をしていることは明らかである。ここでは、特に並進運動について議論するために、簡単なモデルとして水分子が ice-NT 構造の各格子点上で、NMR の時間スケールに比較し十分速い、自由回転をしている場合を考える。この場合、分子内の ^1H 核間磁気双極子相互作用は平均化され消失し、残った異なる水分子間の磁気双極子相互作用が NMR 共鳴線幅を決める。このモデルから計算された共鳴線の半値全幅 24 kHz は、220 K 以上で観測される線幅 6 \sim 8 kHz に比較し十分大きい。すなわち、220 K 以上では水分子は 10^6 s に比較し十分速い並進運動をしており、SWCNT 内の水は液体的である。この結果は、田中・甲賀らによる分子動力学に基づく計算機シミュレーションにより得られた、拡散定数 $\sim 10^5$ cm²/s と矛盾しない⁽¹⁶⁾。

最後に ^2H NMR スペクトルの構造から得られる、水分子の回転運動の特徴について議論する。図 7 にあるように、観測される ^2H NMR スペクトルは、ローレンツ関数で表されるシングルピーク型共鳴線 (点線) と線幅の大きなダブルピーク型共鳴線 (破線) の 2 成分に分けることができる。水分子が等方的な自由回転運動をしている場合、 ^2H 核位置での電場勾配テンソルが運動により平均化され消失するために、シングルピーク型スペクトルとして観測される。実際に、高温ではシングルピーク型スペクトルが観測され、水分子は自由回転運動をしていることを示している。一方、水分子の運動が等方的な自由回転からずれる場合、電場勾配テンソルは回転運動による平均化後も有限の値が残る。したがって、ダブルピーク型スペクトルが観測される。しかし、その分裂幅 ν_0^* はバルク氷 (Ih) で得られる値 ($\nu_0 \sim 150$ kHz) に比較し小さくなる。図に示したように、低温で観測されるスペクトルは、回転運動の相関時間が 10^6 s よりも十分短く、 $\nu_0^* = 6.8$ kHz として計算した結果でよく再現することができる⁽⁷⁾。水は極性分子であるため、水分子と SWCNT 壁の相互作用は水分子の向きに依存しているはずである。このために水分子の回転運動は、完全には等方的ではなくなると考えられる。同様の ^2H NMR スペクトルは、シリカガラス、ゼオライト、生体膜に吸着した水でも観測されている⁽²⁰⁾⁽²²⁾。図 8(b) にダブルピーク型共鳴線の分裂幅 ν_0^* の温度依存性を示す。温度が高くなるにしたがって回転運動がより等方的になるために ν_0^* は小さくなる。図

に示すように、 ν_0^* の温度依存性は熱活性化型の式 $\nu_0^* = \nu_0 \exp(T_0/T)$ でフィットすることができ、得られる活性化エネルギーは $T_0 = 365 \text{ K} \sim 0.031 \text{ eV}$ である。

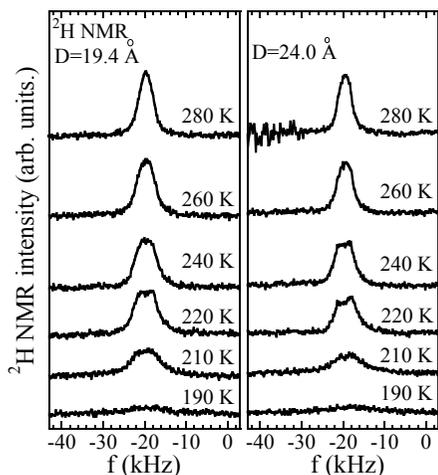


図11 SWCNT (平均直径 19.4, 24.0 Å) 試料に吸着した水 (H_2O) の ^2H NMR スペクトルの温度依存性。

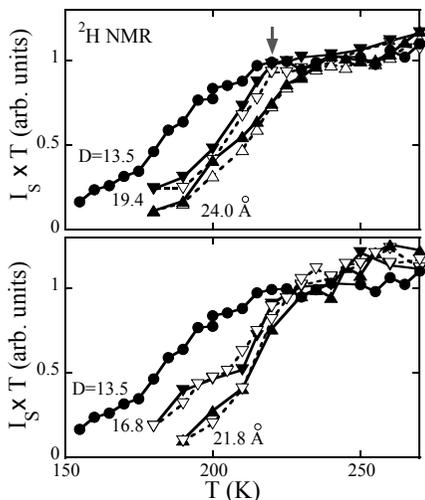


図12 平均直径が $D=19.4, 24.0 \text{ Å}$ (上図) と $D=16.8, 21.8 \text{ Å}$ (下図) の SWCNT 試料で測定された ^2H NMR スペクトル積分強度の温度依存性。実線と点線はそれぞれ昇温過程と降温過程に対応する。比較参考のため平均直径 13.5 Å の結果も示してある。矢印は NMR 積分強度の温度変化をもとに決定された 19.4 Å の SWCNT での水の相転移温度を示している。

4. 直径の大きなカーボンナノチューブ内部の水の挙動

SWCNT 直径が $\sim 15 \text{ Å}$ を超えると、内部の水の相転移挙動の様相が変化する。ここでは、大きな平均直径 ($D=16.8, 19.4, 21.8, 24.0 \text{ Å}$) の SWCNT に吸着した水の相転移挙動を述べる^{(8),(9)}。図11に平均直径 20.0 Å と 24.0 Å の SWCNT 試料で得られた ^2H NMR スペクトルの温度変化を示す。直径の小さな SWCNT ($D=13.5 \text{ Å}$) の場合と同じように、高温では水分子の回転運動により先鋭化されたスペクトルが観測される。すなわち、高温では内部の水は液体状態にある。低温では水が液体から固体へ相変化し、水分子の回転運動が凍結するために、約 240 K 以下でスペクトル強度の減少がみられる。図12に、スペクトル強度の温度依存性を示す。ここではスペクトル強度が急激に減少し始める温度を T_{NMR} と定義する。図からチューブ直径が大きくなるにしたがい、 T_{NMR} が上昇する傾向が見て取れる。

図13に水を内包した平均直径 19.4 Å と 24.0 Å の SWCNT 試料で測定された XRD パターンの温度依存性を示す。図13(a)からわかるように、 340 K での XRD パターンは水を吸蔵していない空の状態での XRD パターンと一致する。この結果は、高温では SWCNT は水を内包していないことを示している。また、 300 K 以下に冷却すると SWCNT は水を内包するために、(10)ピーク強

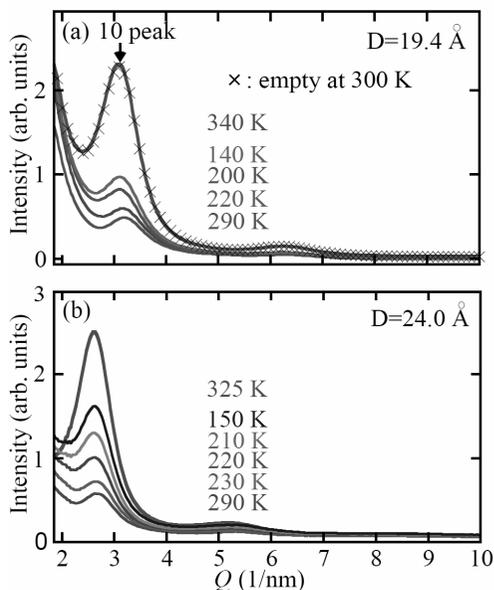


図13 水を吸着した平均直径 19.4 Å (上図) と 24.0 Å (下図) の SWCNT 試料の粉末 XRD パターンの温度依存性。

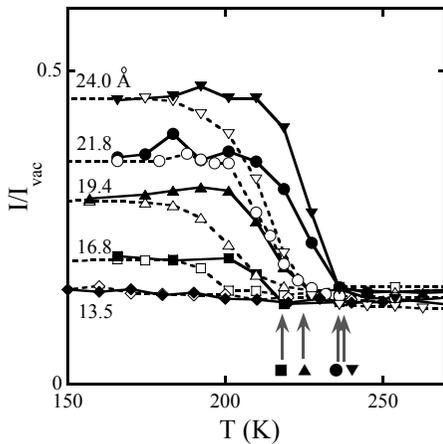


図14 水を吸着したSWCNT試料のXRDパターンの(10)ピーク強度の温度変化. 実線と点線はそれぞれ昇温過程と降温過程に対応する. 矢印はそれぞれのSWCNTでの相転移温度を示す.

度は急激に減少する。これらは既に述べた直径の小さなSWCNTの振る舞いと同一である。しかし、さらに低温ではまったく異なる振る舞いが観測される。(10)ピーク強度は温度を下げていくと約240 Kで顕著な増大を示し、再び温度を上昇させると約240 Kで減少し元の値にもどる。図14に平均直径 $D=16.8, 19.4, 21.8, 24.0$ ÅのSWCNTでの(10)ピーク強度の温度依存性を示す。(10)ピーク強度の温度依存性には降温過程と昇温過程でヒステリシスが観測される。この(10)ピーク強度の変化は、SWCNT内部の水の秩序化による、水分子の密度分布の変化では説明することはできない。また、直径の小さなSWCNTで観測されたような水の秩序構造を示すアイスピークは観測されない。これらの実験結果は、臨界温度以下になるとSWCNT内部の水が外部に排出され、さらにその排出された水は、温度が上昇し臨界温度を超えると再びSWCNT内部に移動することを示している。この振る舞いは一種のwet-dry転移ととらえることができる。すでに述べたように、直径が小さなSWCNT試料ではこのようなwet-dry転移は観測されない。ここでは図14に矢印で示すように、昇温過程において(10)ピーク強度が元の値にもどる温度をwet-dry転移温度(T_{WD})と定義する。図から明らかなように、 T_{WD} はSWCNT直径が大きくなるとわずかに上昇する。また、 T_{WD} はNMR実験から決定した水が凍結し始める温度 T_{NMR} とよく一致する。これは水の液体-固体相転移とwet-dry転移がほぼ同時に起こっていることを示している。

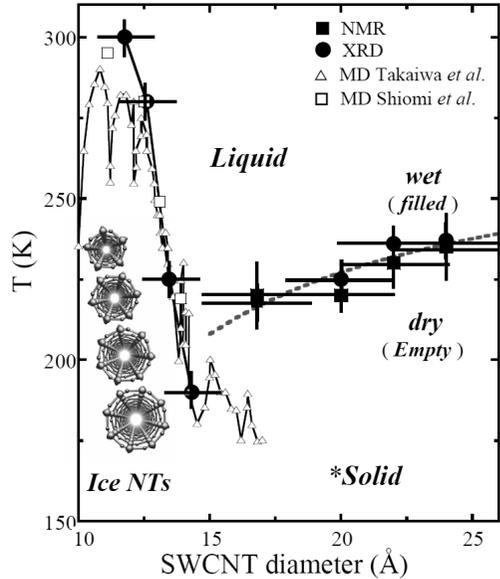


図15 SWCNT内部の水のグローバル相図. ■と●はそれぞれNMRとXRD実験により決定された相転移温度. また、点線はバルク水の液体-固体相転移温度からの外挿を示している⁹⁾. □と△は、それぞれ塩見らと高岩らによる計算機シミュレーションから得られた相転移温度^{24), 25)}. 挿入図は、それぞれ5, 6, 7, 8員環ice-NTを軸方向から見た構造モデル.

5. SWCNT内部の水のグローバル相図

XRDとNMR実験の結果から得られたSWCNT内部の水の相図を図15に示す。大きな直径領域($D \sim 15$ Å)では、SWCNT内部の水はwet-dry転移を起こし、低温で外部に排出され凍結する。図にはNMR実験により求めた液体-固体相転移温度 T_{NMR} とXRD実験結果から決定したwet-dry転移温度 T_{WD} を示してある。従来からガラスキャピラリー内部に形成された氷の融点 T_m は、空洞径 d が小さくなるにしたがい、バルク状態の氷の融点273 Kから降下することがよく知られている。この場合、融点降下 ΔT_m Kは空洞径に反比例し、 $\Delta T_m = 273 - T_m \propto 1/d$ と表わされる。SWCNT内の水の相転移温度 T_{NMR} と T_{WD} の直径依存性は、この式により説明することができることから、wet-dry転移は水の液体-固体相転移が引き金となっていると考えられる。このwet-dry転移のメカニズムについては、今後詳細に議論する必要があるが、直径が大きなSWCNTに内包された水は氷を形成する際に不安定な状態となり、wet-dry転移を起こすのではないかと予測

される。

小さな直径領域 ($D < \sim 15 \text{ \AA}$) では水は液体-固体相転移を起こし、低温で ice-NT を形成することが実験的に明らかとなった。ice-NT の融点は空洞直径が小さくなるほど上昇し、大きな直径領域で観測されるような、従来から知られている融点降下とは逆の傾向を示す。特に、5員環 ice-NT では、バルク氷の融点 273 K を大幅に上回っている。この ice-NT の融点の空洞径依存性は、単純に1次元性や界面の効果によるものとは考えにくい。これらの効果は、空洞径が小さくなるほど融点を下げるはずである。この異常な空洞径依存性は、計算機シミュレーションにより再現されることが報告されている^{(24),(25)}。筆者らは、この SWCNT 直径 $D \sim 15 \text{ \AA}$ を境に変化する融点の振る舞いは、バルクから原子スケール領域へのクロスオーバーが起きたことによると考えている。すなわち、SWCNT 直径 $D \sim 15 \text{ \AA}$ 以下の微細な空洞内では、もはやバルクスケールと同じ構造の水は形成されず、代わって空洞壁との相互作用の助けを借りた、原子スケール領域での新しい水素結合ネットワークが形成される。このとき、ice-NT の形成は水の孤立クラスター (H_2O)_n から考えたほうが自然である。 n が 5 以下の孤立クラスターでは、リング構造が安定であることが知られている⁽²³⁾。Ice-NT 構造は、このような水のリングの1次元結晶と捉えることができる。 n 員環 ice-NT の融点は、SWCNT 内における n 員環クラスターの安定性と密接に関連していると推測される。

6. まとめ

SWCNT に吸着した水の構造と相転移挙動について、XRD と NMR 実験の結果を紹介した。高温では SWCNT 内部の水分子は 10^6 s よりも十分速く並進運動しており、水は液体状態であることが示された。低温に下げると、水は液体-固体構造相転移を起こし、直径の小さな SWCNT では1次元的な秩序構造をもつ ice-NT が形成される。また直径の大きな SWCNT では、wet-dry 転移を起こし、水は SWCNT 外部に排出されることが明らかとなった。この wet-dry 転移温度の SWCNT 直径依存性は、従来から知られている融点降下と同じ傾向を示すことから、SWCNT 内部の水の液体-固体相転移と密接に関連していることが示唆される。

また、ここで紹介した SWCNT よりさら細い直径 8 \AA 程度の SWCNT 内部では、水分子が1次元チェーンを形成し、非常に高いプロトン伝導性を示すことが理論的に予測されており、水内包 SWCNT のプロトン伝導度を調

べる必要がある⁽²⁶⁾。 n 員環 ice-NT 構造は水分子の1次元チェーン n 本の集合体とみなすことができる。よく知られているように水は極性分子であり大きな双極子モーメントを有することから、この水分子1次元チェーンは強誘電性を示すことが考えられ、Ice-NT の誘電物性は興味深い⁽²⁷⁾。また、SWCNT は水分子の他にも様々な分子や原子を内包することができる。したがって SWCNT 内部の1次元的空間を利用した新しいナノ構造体の作製が可能であり、これらの物質での新奇物性の発現が期待される。

本研究は、真庭豊教授、柳和宏准教授(首都大学東京)、片浦弘道博士、齋藤毅博士(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) V. Buch and J.P. Devlin (Eds.): *Water in confining geometry* (Springer, 2002).
- (2) M.S.P. Sanson and P.C. Biggin: *Nature*, **414** (2001) 156.
- (3) K. Morishige and K. Kawano: *J. Chem. Phys.*, **100** (1999) 4867.
- (4) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki and K. Kaneko: *Chem. Phys. Lett.*, **274** (1997) 152.
- (5) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira and K. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2863.
- (6) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki and Y. Okabe: *Chem. Phys. Lett.*, **401** (2005) 534-538.
- (7) K. Matsuda, T. Hibi, H. Kadowaki and Y. Maniwa: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 073415.
- (8) H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 083802.
- (9) 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** (2011) 244501.
- (10) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993) 603.
- (11) H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba and W. Kraetschmer: *Synth. Met.*, **121** (2001) 1195.
- (12) 真庭豊, 片浦弘道, 藤原明比古: *放射光学会誌*, **16** (2003) 296.
- (13) T. Saito, W. C. Xu, S. Ohshima, H. Ago, M. Yumura, and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 5849.

- (14) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, and H. Suematsu: *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 241402(R).
- (15) K. Koga, R. D. Parra, H. Tanaka and X. C. Zeng: *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 5037.
- (16) K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka and X. C. Zeng: *Nature*, **412** (2001) 802.
- (17) O. Byl, J.-C. Liu, Y. Wang, W.-L. Yim, J. K. Johnson and J. T. Yates, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2005) 3198.
- (18) A. Abragam: *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, London, 1961).
- (19) P. Waldstein, S. W. Rabideau and J. A. Jackson: *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3407.
- (20) D. W. Hwang, A. K. Sinha, C-Y. Cheng, T-Y. Yu and L-P. Hwang: *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 5713.
- (21) D. Goldfarb, H-X. Li and M. E. Davis: *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 3690.
- (22) M. Kodama, Y. Kawasaki, H. Aoki and Y. Furukawa: *Biochim. Biophys. Acta*, **1667** (2004) 56.
- (23) K. Liu, J.D. Cruzan and R.J. Saykally, *Science* **271** (1996) **929** (references therein).
- (24) J. Shiomi, T. Kimura, and S. Maruyama: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 12188.
- (25) D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** (2008) 39.
- (26) C. Dellago, M. M. Naor, and G. Hummer: *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 105902.
- (27) F. Mikami, K. Matsuda, H. Kataura, and Y. Maniwa: *ACS Nano* **3** (2009) 1279.