

カーボンナノチューブに内包された 水の構造物性

松田 和之* 八尋 瞳** 相澤 啓仁*** 真庭 豊****

Structural properties of Water Encapsulated in Carbon Nanotubes

Kazuyuki MATSUDA* Hitomi YAHIRO** Hirohito AIZAWA*** Yutaka MANIWA****

1. はじめに*

単層カーボンナノチューブ (SWCNT: Single Walled Carbon Nanotube) は、グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしており、マイクロメートルオーダーの長さでナノメートルオーダーの直径を有するナノ構造物質である⁽¹⁾。SWCNT は内部に均一性の高い 1 次元的ナノ空間を有しており、様々な原子、分子を内包することができる。このようなナノ空間の原子・分子集団はバルクとは異なる特異な挙動を示すことが知られている⁽²⁾。

これまで、著者らは SWCNT に内包された水の挙動を調べ、内包水の構造や電気的性質が SWCNT 直径に大きく依存することを明らかにしてきた⁽³⁾⁽⁴⁾。平均直径 (2R) が 11 ~ 14 Å の SWCNT では内包水は低温で結晶化し、図 1 に示すようなアイスナノチューブ (Ice-NT) を形成する。Ice-NT は n 個の水分子から構成されるリング (n 員環) がチューブ軸方向に 1 次元的に積層した構造をしており、バルク氷と同様に各水分子は隣接する 4 個の水分子と水素結合で結ばれている。

Ice-NT の融点は、SWCNT 直径が小さいほど高くなる。すなわち、Ice-NT を構成するリングの水分子数 n が小さいほど融点は高くなる。この融点の空洞径依存性は、シリカガラスなどの細孔物質で知られている、バルク領域から ~20 Å まで細孔での融点降下とは逆の振る舞いである。現在見つかっている Ice-NT の中で最も細い 5 員環 Ice-NT の融点 ~300 K はバルク氷の 273 K を大幅に上回

る。ここでは、X 線回折実験と核磁気共鳴実験 (NMR) から明らかとなった $2R = 13 \sim 24$ Å の比較的大きな直径の SWCNT 内包水の挙動と構造を紹介する。

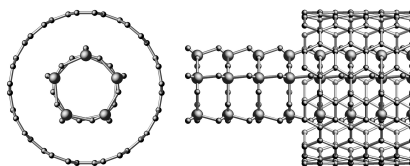


図 1. 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 内部に形成された 5 員環アイスナノチューブ (Ice-NT) の構造モデル. Ice-NT の大球は酸素原子, 小球は水素原子を表わす。

2. カーボンナノチューブ試料

実験には、アーク放電法にて作製された単層カーボンナノチューブ “MEIJO Arc-SO (名城ナノカーボン社)” を用いた。一般に、SWCNT は金属型と半導体型の混合物として合成される。本研究では未精製 SWCNT 試料に加え、密度勾配超遠心分離法により得られた金属型 SWCNT 試料についても実験を行った⁽⁶⁾。また、内包水の物性について SWCNT 直径依存性を調べるために、レーザーアブレーション法と e-DIPS 法により合成された直径の異なる 2 種類の試料についても実験を行った。後に示すように、これら SWCNT の平均直径は X 線回折実験により、アーク放電法の試料では $2R = 14.4$ Å, レーザーアブレーション法の試料では $2R = 13.5$ Å, e-DIPS 法の試料では $2R = 24.0$ Å と求められた。これら各試料は、チューブ内部空間を利用するために、電気炉を用いた空気中酸化によって穴あけ処理を施した後、室温で十分脱気された超純水蒸気にさらすことで水吸着を行った。

*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

**リサーチアシスタント 首都大学東京

Associate Professor, Institute of Physics

***特別助教 物理学教室

Research Assistant, Tokyo Metropolitan University

****教授 首都大学東京

Professor, Tokyo Metropolitan University

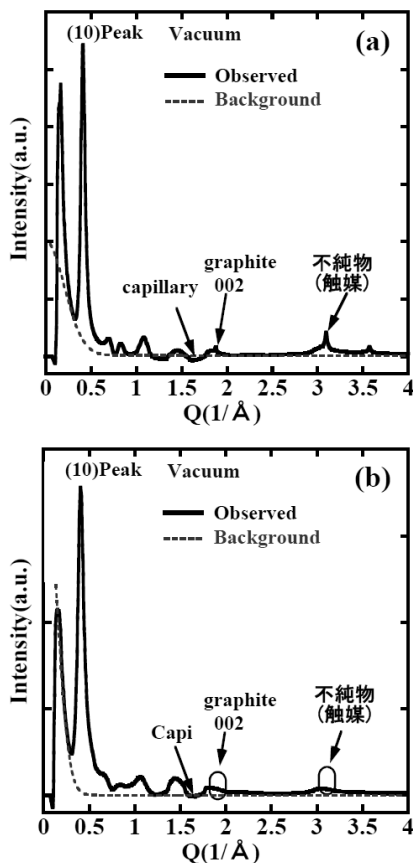


図 2. 水を内包していない状態でのアーク放電法の試料 (MEIJO Arc-SO) の X 線回折パターン. (a) 未分離試料. (b) 金属型試料.

3. カーボンナノチューブバンドルの構造

未精製のアーク放電法の試料 (MEIJO Arc-SO) とそれから抽出した金属型 SWCNT 試料について、水を吸着していない状態で得られた粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。横軸は散乱ベクトルの大きさ Q である。滑らかに変化するバックグラウンドに重なり、SWCNT バンドルの平均構造に由来する、ブロードではあるが明確なブランクピークが見られる。点線は空気や試料中のランダムな微細構造によるバックグラウンドである。 $Q \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 以下に見られる X 線回折強度の落ち込みは、入射してくる強い X 線からイメージングプレート (IP) を保護するためのビームストッパーの影である。また、 $Q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ のピークは、図 3 に示した 2 次元 3 角格子 (六方晶) のバンドル結晶の指数 (10) のピークである。この実験では、測定試料はガラスキャピラリー中にある。したがって、

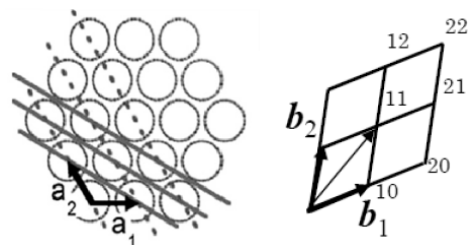


図 3. SWCNT バンドル断面図と指数標記の模式図. 左図の点線は (10) 面, 実線は (11) 面を表わす.

キャピラリーのみを測定し、その回折パターンをバックグラウンドとして差し引いてある。ここには示さないが、キャピラリーの回折パターンは石英ガラスのアモルファス的構造を反映して、 $Q \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍にブロードなピークを与える。

$Q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ の鋭いピークは、試料中に不純物として含まれるグラファイトの面間距離 $\sim 3.4 \text{ \AA}$ に対応する指数 (002) ピークである。また、 $Q \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークは、炭素の蜂の巣状のネットワークに由来するものである。 $Q \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の多数の鋭いピークは、SWCNT の合成に用いた金属触媒やその酸化物に由来する。しかし、これらは不純物グラファイトの寄与との区別が困難なため、本研究では $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 以下について詳細な解析を行った。図 2 から見てとれるように、金属型 SWCNT 試料では不純物に由来する鋭いピークがほぼ消失していることから、密度勾配遠心分離法による半導体・金属分離により、大部分の不純物が除去されたことがわかる。

次に、シンプルな SWCNT バンドル構造モデルを考え、回折理論に基づき、実験で得られた回折パターンの解析を行う。実際の SWCNT 試料では、1 本のバンドル内には様々なカイラルや直径を有する SWCNT が混在するが、本モデルではこれら SWCNT の平均の電子密度を用いてバンドルの平均構造を表す。すなわち、各 SWCNT は均一な電子密度を有する同一半径の円筒シリンダーと仮定する。バンドル i に属する SWCNT の平均直径 $2R_i$ 、2 本の隣接する SWCNT 間のギャップ g_i とすると、バンドルの三角格子の格子定数は $a_i = 2R_i + g_i$ と表される。X 線の散乱ベクトルを \mathbf{Q} とすると、X 線回折強度 $I(\mathbf{Q})$ は各バンドルからの寄与の和より、以下のように表わされる。

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{Q}) &\propto \sum_i \left| \int \rho_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV \right|^2 \\
 &\approx \sum_i |F_i|^2 \left| \sum_{all} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{all}) \right|^2 \\
 &\approx \sum_i |F_j|^2 \sum_{G(i)} (P_{G(i)}(\mathbf{Q}) N_{G(i)})
 \end{aligned}$$

ここで、SWCNT の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 、一本の SWCNT についてのフーリエ関数 (形状因子) F_j 、等価な逆格子ベクトルの数である多重度因子 N_{G_0} 、すべての格子点についてのラウエ関数を用いることにより、三角格子の逆格子 G を中心に持つピーク関数 $P_{G_0}(Q)$ で近似する。チューブの形状因子 F_i は十分に長い中空チューブにおいて、 Q がチューブ軸に垂直な平面からずれると急速にゼロになり、その大きさは円筒ベッセル関数 $J_0(QR)$ に比例する。したがって、SWCNT の半径 R 、SWCNT 中心軸からの位置ベクトル \mathbf{r}' 、チューブ側壁の面電子密度 σ_0 から、SWCNT の形状因子 F_{tube} は、

$$F_{tube} = \int \rho_{tube}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV \\ = 2\pi R \sigma_0 J_0(QR)$$

と表わされる。2次元三角格子の基本逆格子ベクトル ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$) を用いて回折の条件式は $\mathbf{Q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$ と表わせ、回折ピークは (h, k) と指数付けできる。

実際の試料では SWCNT 直径に分布がある。したがって、ガウス関数を用い、平均 SWCNT 直径 $2R_A$ 、直径分布の半値全幅 $\Delta 2R_A$ として計算する。また、ここでは隣接する SWCNT 間のギャップ g はバンドルの種類によらず一定、4種類のバンドルの太さ S_1, S_2, S_3, S_4 、4種類のバンドルの太さの存在割合 $u_1 : u_2 : u_3 : (1-u_1-u_2-u_3)$ とした。このとき、全体のピーク関数 $P_{all}(Q)$ は、次式のように各バンドル由来のピーク関数の和で表される。

$$P_{all}(Q) = u_1 S_1 P_1 + u_2 S_2 P_2 + u_3 S_3 P_3 \\ + (1-u_1-u_2-u_3) S_4 P_4$$

ピーク関数として $G = Q$ のとき極大値をもつ半値全幅 $2\pi/S$ のガウス関数を用いると、X線回折強度 $I(Q)$ は次式のように表わされる。

$$I(Q) \propto \exp(AQ^2) L(Q) \\ \times \int \frac{1}{\Delta R_A} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \frac{(R-R_A)^2}{(\Delta R_A)^2}\right) \\ \times |F_{tube}| \sum_G (P_G(Q) N_G) dR \\ + BG$$

ここでバンドル内の SWCNT の直径分布の作用 $\exp(AQ^2)$ 、ローレンツ因子 $L(Q)$ とする (A : 定数)。また、バックグラウンドとして次式を用いる (B_1, B_2, B_3 : 定数)。

$$BG = B_1 \exp\left(-\frac{Q^2}{B_2}\right) + B_3$$

上記の方法で行った解析結果を図 3 に示す。図からわかるように、平均直径 $2R = 14.4 \text{ \AA}$ 、平均直径の分布 $\pm 1.0 \text{ \AA}$ 、

バンドルの太さは $S_1: 266.82 \text{ \AA}$, $S_2: 88.94 \text{ \AA}$, $S_3: 44.47 \text{ \AA}$, $S_4: 20.52 \text{ \AA}$ 、また各バンドルの存在割合 $u_1 = 40\%$, $u_2 = 5\%$, $u_3 = 40\%$, $u_4 = 15\%$ 、さらにバンドル内のチューブの直径分布の作用定数 A は未分離試料では 0.05、金属試料では 0.5 とすることで実験結果をよく再現することができる。このことから、バンドル構造がよく発達していることがわかる。

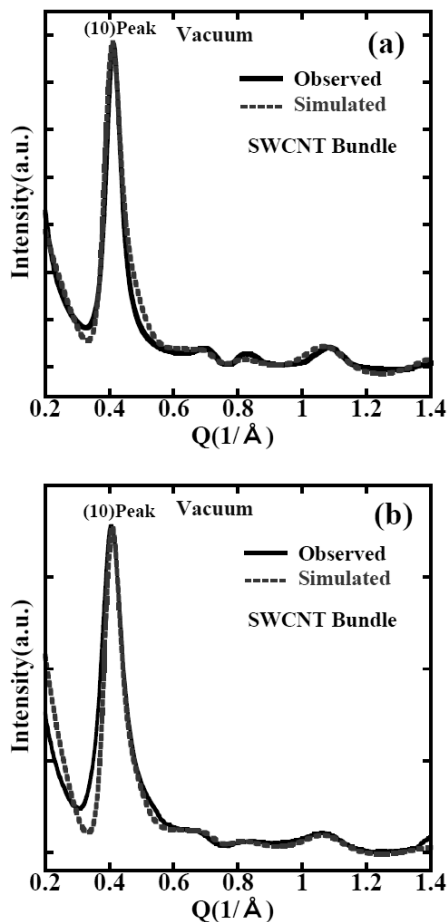


図 3. 水を内包していない状態での SWCNT 試料の X 線回折パターン (実線) とシミュレーション結果 (点線)。(a) 未分離試料。(b) 金属型試料。実線は図 2 に示したパターンからバックグラウンドを差し引いたものである。

比較のため、チューブ直径の異なる各試料で得られた回折パターンを図 4 に示す。これらについても同様の解析を行った結果、SWCNT の平均直径は、レーザーアブレーション法で合成された試料では $2R = 13.5 \text{ \AA}$ 、e-DIPS 法により合成された試料では $2R = 24.0 \text{ \AA}$ と得られた。図から明らかのように、(10) ピークは直径が細くなるに

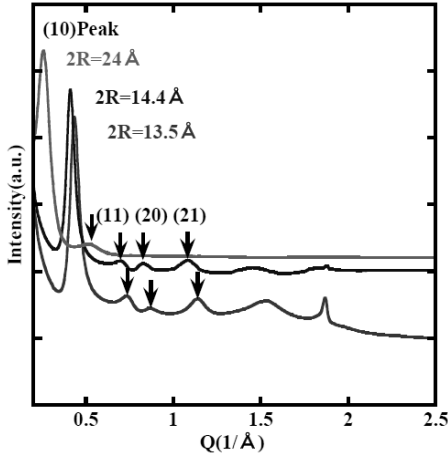


図 4. 水を内包していない状態でのアーク放電法の MEIJO Arc-SO 未精製試料 ($2R=14.4 \text{ \AA}$), レーザーアブレーション法試料 ($2R=13.5 \text{ \AA}$), e-DIPS 法試料 ($2R=24.0 \text{ \AA}$) の X 線回折パターン.

つれて高角側にシフトすることがよくわかる. また, 直径 $2R=24.0 \text{ \AA}$ の太い SWCNT では, (10) ピークに続く 3 つのピークはほぼ消失している.

4. 水分子内包カーボンナノチューブの構造

各試料について降温過程で得られた回折パターンの温度依存性を図 5, 6 に示す. 平均直径 $2R = 13.5 \text{ \AA}$ の細い SWCNT 試料では, 低温で $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ に新しいピークが出現する. このピークは Ice-NT を構成する水分子リングの積層構造から生じるピークである. すなわち, 内包水が低温で相転移を起こし, 図 1 にあるような Ice-NT が形成されたことを示している. この結果は以前の研究と矛盾しない⁴⁾. また, 平均直径 $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の未分離と金属型の試料についても同様の Ice-NT 由来のピークが確認できる. しかし, $2R = 24.0 \text{ \AA}$ の太い SWCNT 試料ではこのピークは現れないことから, 測定温度範囲内では Ice-NT は形成されることがわかる. すなわち $2R = 24.0 \text{ \AA}$ の太い SWCNT 内部では内包水は低温 $\sim 100 \text{ K}$ まで結晶化しない.

最初に $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ の Ice-NT 由来のピークについての解析結果を紹介する. 図 7 と 8 には, それぞれ図 5 と 6 に示した X 線回折パターンから, Ice-NT 由来のピークが見られない高温の回折パターンを差し引いた結果を示す. 基準となる高温での回折パターンとして, $2R = 14.4, 13.5, 24.0 \text{ \AA}$ の試料について, それぞれ 220, 240, 240 K での測定結果を用いている. 図からわかるように, $2R =$

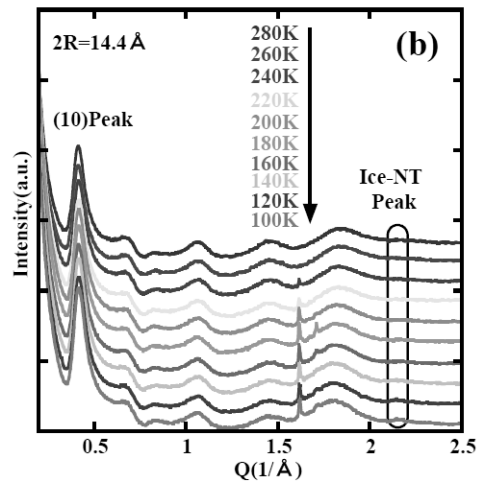
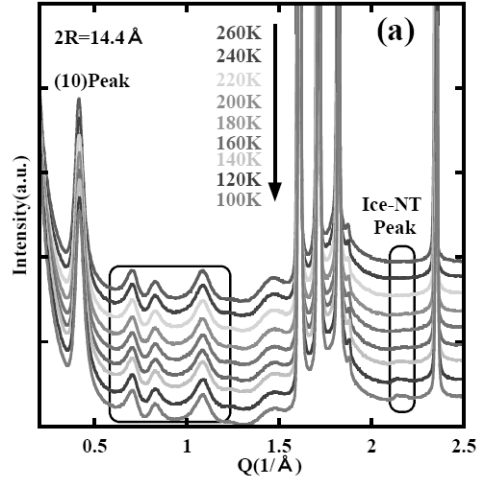


図 5. 水を内包した状態での (a) アーク放電法の未精製 Arc-SO 試料と (b) 金属型 Arc-SO 試料の X 線回折パターンの温度依存性.

3.5 \AA と 14.4 \AA の試料では $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ に 2 つのピーク A, B があることから, 2 種類の Ice-NT 構造が形成されていることがわかる.

これら 2 つのピーク強度を温度に対してプロットしたものが図 9 である. 直径が小さくなるにつれて, Ice-NT の形成温度が高温側にシフトすることが見てとれる. また, $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の試料では, 降温によりまずピーク A が成長した後, ピーク B が出現する. また低温ではピーク B の方が大きくなる. 一方 $2R = 13.5 \text{ \AA}$ の試料では, 低温でもピーク A の方が大きい. 詳細な解析の結果, これら 2 つのピーク A と B はそれぞれ, 7 員環と 8 員環の ice NT に帰属され, SWCNT の平均直径が大きくなると細い 7 員環 ice NT の割合が減少し, 代わりに太い 8 員環 ice-NT

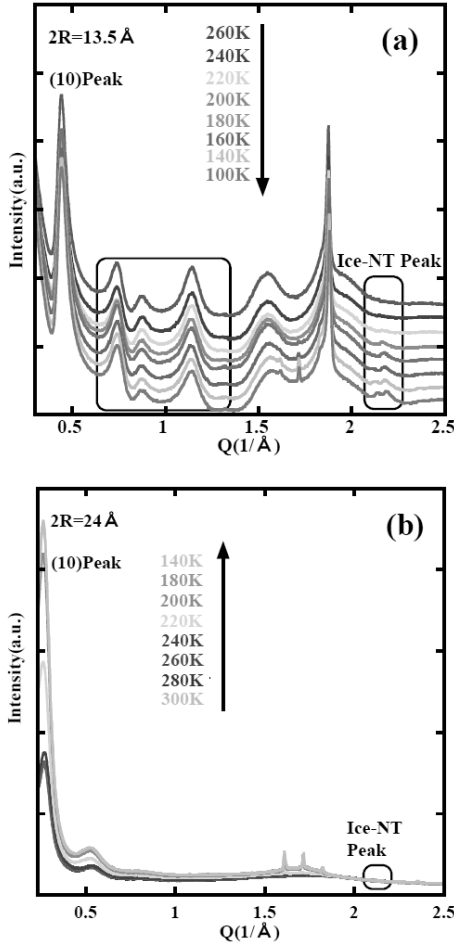


図 6. 水を内包した状態での (a) レーザーアブレーション法の試料と (b) e-DIPS 法の試料の X 線回折パターンの温度依存性。

の割合が増えることを示している。また、興味深いことに金属と未分離の試料ではほとんど違いが見られない。すなわち、内包水の挙動は SWCNT の電子状態には影響されない。したがって、以下では $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT については未分離試料についての結果のみを議論する。

次に、 $Q = 0.5 \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ での X 線回折パターンについての解析結果を紹介する。図 10 に、 $2R = 14.4, 13.5 \text{ \AA}$ の 2 つの試料について、高温の実験結果を差し引いた回折パターンを示す。この図から、図 4 にある指数 (11), (20), (21) の 3 つのピークの高温パターンからの変化がわかる。図 11 には、各ピーク強度の増加幅あるいは減少幅の温度依存性を示す。図 10 からわかるように、 $2R = 13.5 \text{ \AA}$ の試料では、降温に伴い (11) ピークは増大するのに対し、(20), (21) ピークは減少する。

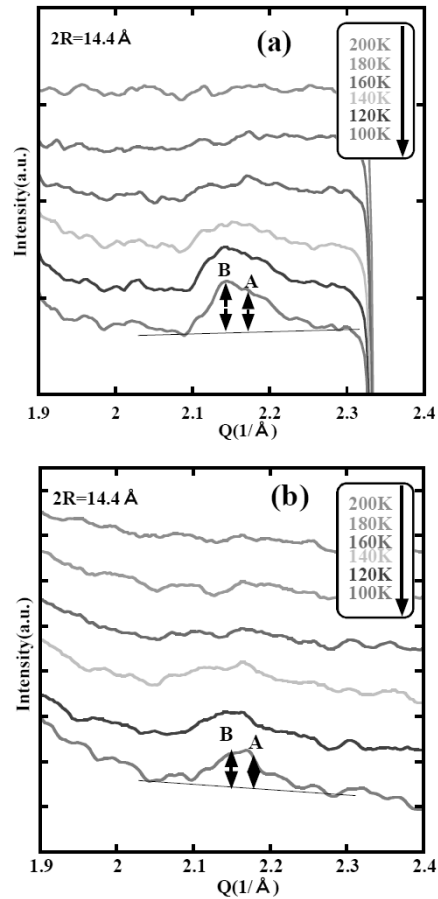


図 7. 水を内包した状態で測定した MEIJO Arc-SO ($2R = 14.4 \text{ \AA}$) の (a) 未分離試料と (b) 金属型試料の X 線回折パターン ($Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍) の温度依存性。7 員環と 8 員環の Ice-NT 由来のブラッグピークをそれぞれ A と B で示している。

さらに、これらの強度変化が起こる温度は、Ice-NT が形成される転移温度 220 K と一致している。これは、Ice-NT の形成によって水の分布が高温の一様分布から低温の中空チューブ状分布への変化したことによる。一方、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の試料では、ほとんど変化はみられない。したがって、この試料でも水の秩序化を示す $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ のピークが 180 K 以下で成長しているにもかかわらず、このとき内部での水の密度分布の変化は小さいと考えられる。この点について、後で詳細に議論する。これら指数 (11), (20), (21) の 3 つのピークに着目し、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT 試料の水の密度分布の温度変化を議論する。

図 12 に示すように、SWCNT バンドルには 3 種類の分子吸着サイトがある。SWCNT 内部空間の Tube (T)

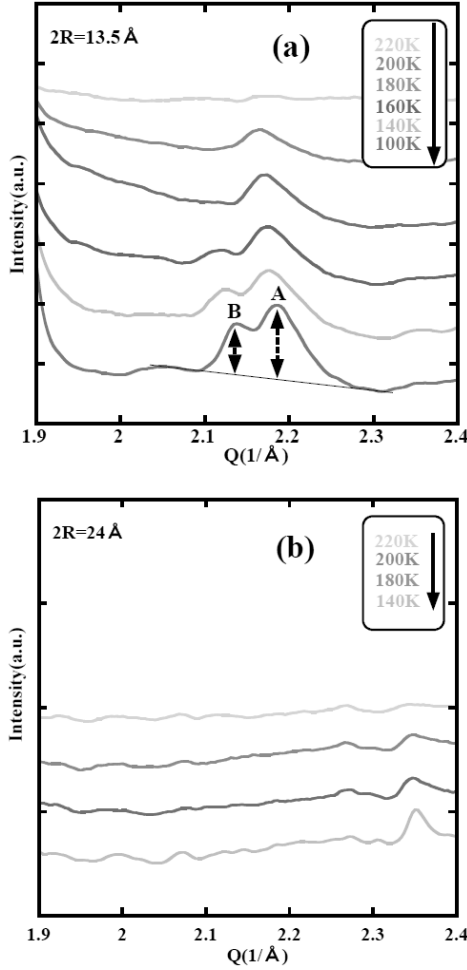


図 8. 水を内包した状態での (a) レーザーアブレーション法の試料 ($2R = 13.5 \text{ \AA}$) と (b) e-DIPS 法の試料 ($2R = 24.0 \text{ \AA}$) の X 線回折パターン ($Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍) の温度依存性。7 員環と 8 員環の Ice-NT 由来のブラッグピークをそれぞれ A と B で示している。

サイトに分子が吸着した場合、その内包分子の構造因子は次式で表される。

$$F_T = 2\pi \int \rho_T(r) J_0(QR) r dr$$

ここで、T サイトの電子密度 ρ_T 、チューブの中心からの距離 r とした。一方、3 本の SWCNT の隙間の Interstitial Channel (IC) サイトに分子が吸着した場合、内包分子の構造因子は、

$$F_{IC} = 2 \cos\left(\frac{aQ}{\sqrt{3}} \cos\phi\right) \times 2\pi \int \rho_{IC}(r) J_0(QR) r dr$$

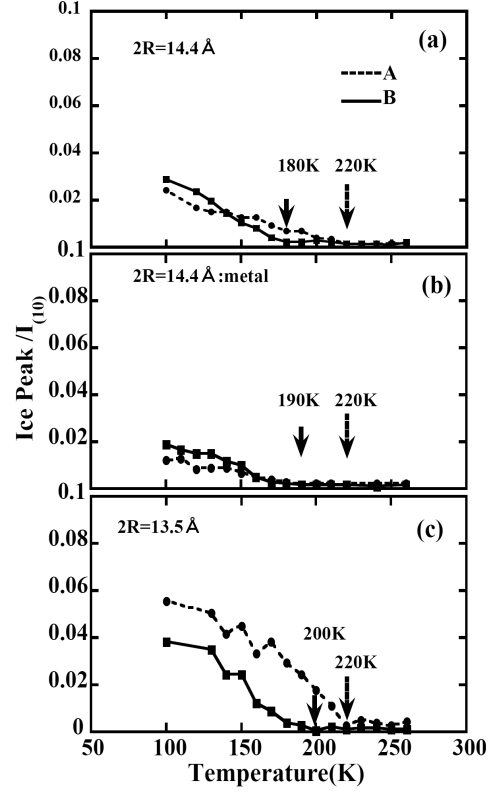


図 9. Ice-NT 由来のブラッグピークの温度依存性. (a) アーク放電法の MELJO Arc-SO 未精製試料, (b) Arc-SO 金属型試料, (c) レーザーアブレーション法試料. 点線で示した A は 7 員環 Ice-NT, 実線で示した B は 8 員環 Ice-NT からのブラッグピークにそれぞれ対応する。

と表わされる。IC サイトの電子密度 ρ_{IC} 、IC サイトの中心からの距離 r 、三角格子の格子定数 a とした。T サイトと IC サイトの両方に分子が吸着された場合には、その分子吸着 SWCNT バンドルの構造因子は次式のようにになる。

$$F = F_{tube} + F_T + F_{IC}$$

$2R = 13.5, 14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT では、サイズの関係上 IC サイトへの水分子吸着は考えにくいので、以下では T サイトのみに水が内包されていると考え、上記の式を用いて解析を行う。

すでに述べたように、 $2R = 13.5 \text{ \AA}$ の試料では低温で Ice-NT からピークが出現し、同時に高角側の (1 1), (2 0), (2 1) ピーク強度が変化するが、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の試料では Ice-NT 由来のピークが出現しても高角側の 3 つのピークの強度は顕著な変化を示さない。そこで、これら $2R =$

13.5, 14.4 Å の SWCNT について、内包水分子の分布を考慮した SWCNT 内部の電子密度分布モデルを考え、 $Q \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の (1 1) ピークのシミュレーションを行った。モデル A では、高温で SWCNT 内部に一様に分布していた内包水分子が、相転移以下で Ice-NT を形成することにより中空チューブ状の分布に変化する (図 13)。

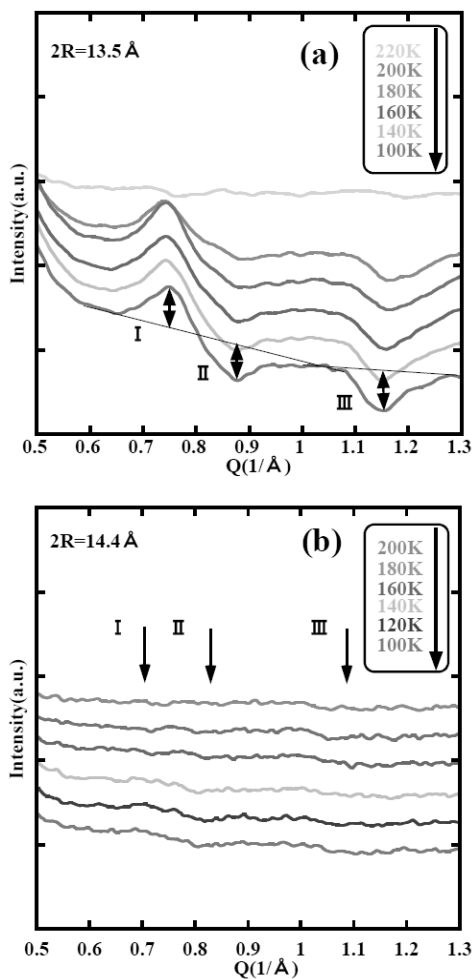


図 10. 水を内包した状態での (a) レーザーアブレーション法の試料 ($2R=13.5 \text{ \AA}$) と (b) アーク放電法の MEIJO Arc-SO 未精製試料 ($2R=14.4 \text{ \AA}$) の $Q \sim 0.5 \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ の X 線回折パターンの温度依存性。 (a) では 220 K, (b) では 240 K でのパターンをそれぞれ差し引いてある。図中の I, II, III はそれぞれ図 4 に示した指数 (1 1), (2 0), (2 1) のブラッグピークに対応している。両方の試料で Ice-NT が形成されるが、その際のピーク I, II, III の温度変化は大きく異なる。

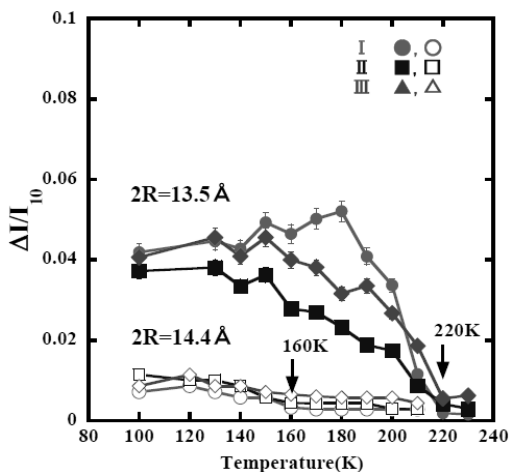


図 11. ピーク I, II, III (図 10 参照) の高温から強度変化量。レーザーアブレーション法の試料 ($2R=13.5 \text{ \AA}$) では Ice-NT 形成温度以下でピーク強度は大きく変化するが、アーク放電法の未精製試料 MEIJO Arc-SO ($2R=14.4 \text{ \AA}$) ではほぼ一定である。

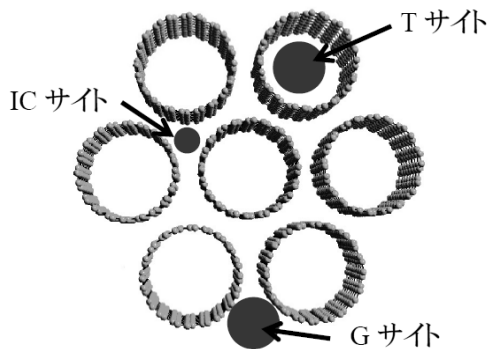


図 12. SWCNT のバンドル断面図。3 種類の分子・原子吸着サイトを示してある。

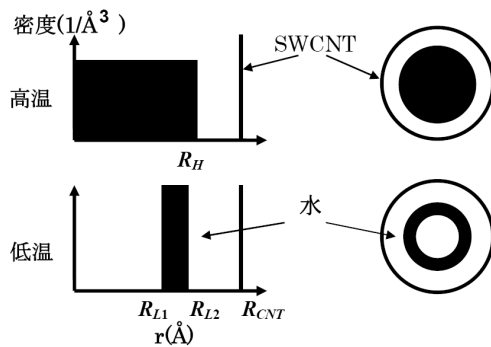


図 13. SWCNT 内の水分布モデル A.

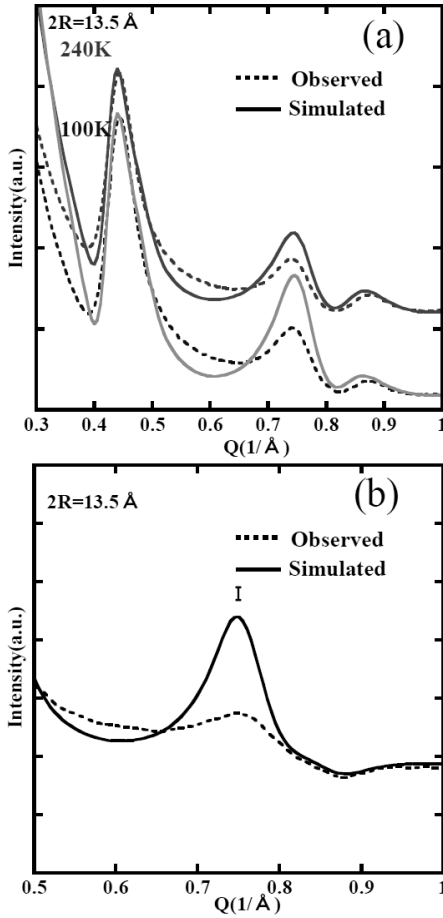


図 14. (a) レーザーアブレーション法の試料 ($2R = 13.5 \text{ \AA}$) の実験結果とモデル A に基づくシミュレーション結果の比較. (b) は高温 240 K と低温 100 K の差分を表わす.

$2R = 13.5 \text{ \AA}$ の SWCNT での実験結果と、モデル A に基づくシミュレーション結果を比較したのが図 14 である. SWCNT 半径 $R_{CNT} = 6.7 \text{ \AA}$, 高温 240 K での水分布半径パラメータ $R_H = 4.7 \text{ \AA}$, 低温 100 K でのパラメータ $R_{LI} = 2.8 \text{ \AA}$, 外側半径 $R_{L2} = 3.4 \text{ \AA}$ の計算結果を示している. 実験結果に比較しシミュレーション結果の (1 1) ピークが少し大きい, 実験の回折パターンを再現することができる. また図 14 からわかるように, (1 1) ピーク強度は内包水の秩序化により低温で増大する実験結果も, シミュレーションにより定性的に再現されている. したがって, 内包水の秩序化により, 高温で一様分布から低温で中空チューブ状分布へと変化したことが示唆される. これは, 比較的直径の小さな SWCNT ($2R = 11\sim 13 \text{ \AA}$) ですでに得られている結果と矛盾しない⁶⁾.

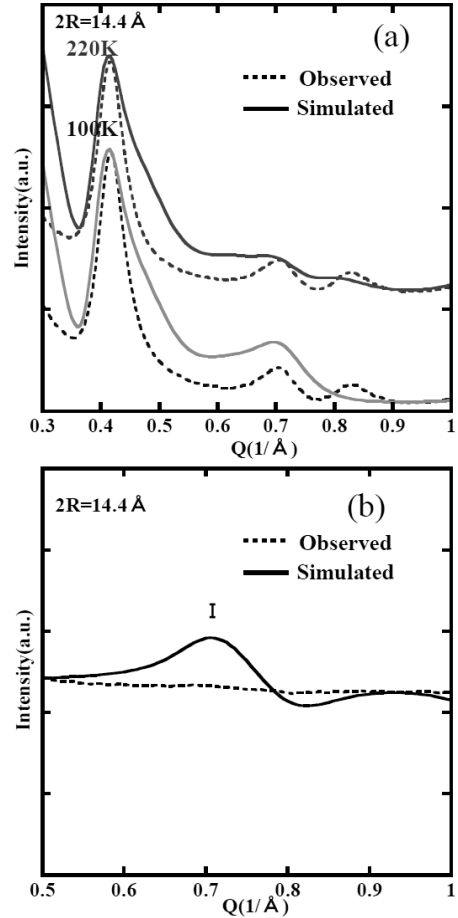


図 15. (a) アーク放電法の未精製 Arc-SO 試料 ($2R = 14.4 \text{ \AA}$) の実験結果とモデル A に基づくシミュレーション結果の比較. (b) は高温 220 K と低温 100 K の差分を表わす.

次に, $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の試料について, モデル A (図 13) に基づいたシミュレーション結果と X 線回折結果の比較を図 15 に示す. モデル A で SWCNT 半径 $R_{CNT} = 7.2 \text{ \AA}$, 水の分布パラメータ $R_H = 5.2 \text{ \AA}$, $R_{L1} = 3.5 \text{ \AA}$, $R_{L2} = 4.1 \text{ \AA}$ としたシミュレーション結果を示してある. 図から明らかのように, シミュレーション結果は内包水の秩序化により, $Q \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の (1 1) ピークが低温で大きく成長するが, X 線回折結果ではそのような変化は見られない. すなわち, $2R = 13.5 \text{ \AA}$ の場合とは異なり, $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT では内包水の一様分布から中空チューブ状分布への変化は起こっていないことを示している.

そこで, 新たに SWCNT の内壁に沿ったチューブ部分とチューブ中心軸部分に 2 つの電子密度を有するモデル B (図 16) を考える. このモデルでは, 高温ですでに

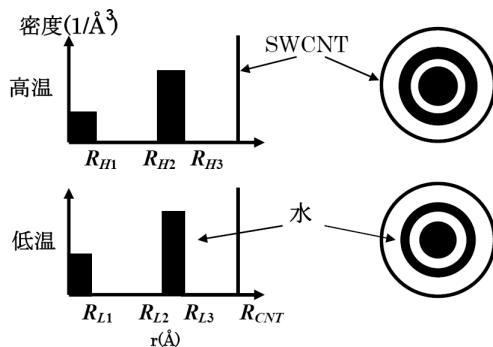


図 16. SWCNT 内の水分布モデル B.

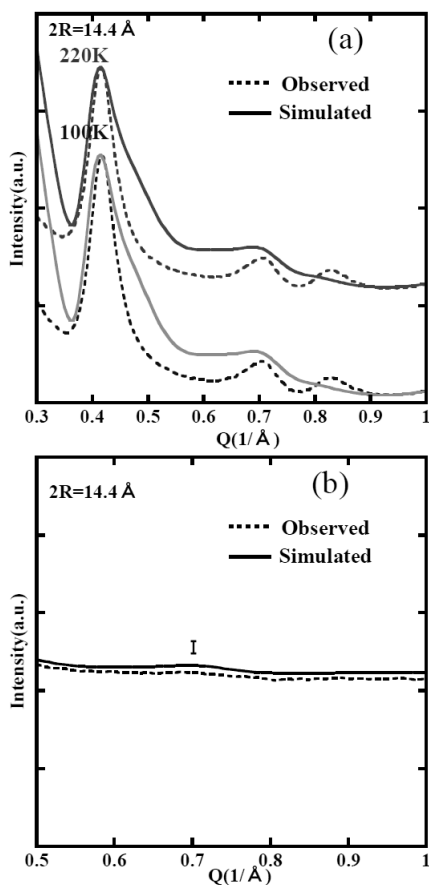


図 17. (a) アーク放電法の未精製 Arc-SO 試料 ($2R = 14.4 \text{ \AA}$) の実験結果とモデル B に基づくシミュレーション結果の比較. (b) は高温 220 K と低温 100 K の差分を表す.

SWCNT 内壁に接する水分子と、それに水素結合した水分子の 2 種類が存在することを想定しており、SWCNT

径が比較的大きく、かつ内包水分子数が多い場合に期待される分布である。チューブ状分布の水が低温で秩序化することで、実験で観測される $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ の Ice-NT 由来のピークの出現を説明することができる。このように、内包水分子の分布に大きな変化はないが、低温で明確な水の秩序化が起こることがモデル B の特徴である。この分布モデル B で、SWCNT 半径 $R_{CNT} = 7.2 \text{ \AA}$ 、水の分布パラメータ $R_{H1} = 0.5 \text{ \AA}$ 、 $R_{H2} = 3.5 \text{ \AA}$ 、 $R_{H3} = 4.1 \text{ \AA}$ 、 $R_{L1} = 0.4 \text{ \AA}$ 、 $R_{L2} = 3.6 \text{ \AA}$ 、 $R_{L3} = 4.1 \text{ \AA}$ とした計算結果を図 17 に示す。図からわかるように、シミュレーション結果は観測された X 線回折パターンを定性的に説明することができる。したがって、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT では相転移以下の低温で水分子の 1 次元チェーンを内包した Ice-NT が形成されると考えられる。

5. カーボンナノチューブ内の水分子ダイナミクス

以上では X 線回折結果をもとに SWCNT 内包水の構造を紹介した。ここでは、核磁気共鳴 (NMR) から得られた内包水のダイナミクスについて述べる。図 18 に、重水 ($^2\text{H}_2\text{O}$) を内包した $2R = 24.0 \text{ \AA}$ の SWCNT の ^2H 核 NMR スペクトルを示す。水分子の運動が完全に凍結した状態では、 ^2H NMR スペクトルは分裂幅 $\nu_Q \sim 150 \text{ kHz}$ (線幅 $\sim 200 \text{ kHz}$) のダブルピーク型となる。実際にバルクの六方晶氷 (Ih) では、そのような線幅の広いスペクトルが観測される⁷⁾。しかし、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、共鳴線が先鋭化することが知られている。SWCNT 内包水では、高温で線幅 10 kHz 以下の先鋭化された共鳴線が観測される (図 18)。また、 ^1H NMR でも同様に、水分子の運動により先鋭化された共鳴線が観測される。すなわち、水分子は回転・並進運動をしており、高温では内包水は液体状態にある。しかし、図からわかるように ^2H NMR 強度は低温で急激に減少する。これは、低温で液体-固体相転移が起き、水分子の運動が凍結したため NMR 共鳴線幅が増大し、本実験で用いた NMR の測定パルス系列での観測可能な周波数域を超えたためである。 $2R = 13.5, 24.0 \text{ \AA}$ の SWCNT で得られた ^2H NMR 共鳴線の積分強度の温度依存性を図 19 に示す。 $2R = 13.5 \text{ \AA}$ の SWCNT では、X 線回折実験で Ice-NT が形成される温度 $\sim 230 \text{ K}$ 以下で、NMR 強度が顕著に減少する。X 線回折と NMR の実験結果を合わせると、内包水は $\sim 230 \text{ K}$ で液体-固体相転移を起こして結晶化し、Ice-NT を形成することが示された。一方、 $2R = 24.0 \text{ \AA}$ の SWCNT では、X 線回折実験からは Ice-NT のような結晶由来のピークは

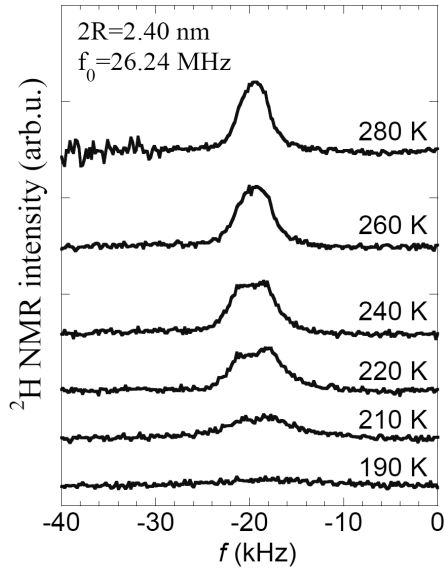


図 18. e-DIPS 法の SWCNT 試料 ($2R=2.40 \text{ \AA}$) に内包された重水の ^2H NMR スペクトルの温度依存性.

観測されないが、 $\sim 240 \text{ K}$ で水分子の運動の凍結を表わす、NMR 強度の急激な減少が見られる。さらに、X 線回折実験では $\sim 240 \text{ K}$ 以下で (10) ピークの急激な増大が観測されている。この (10) ピークの低温での急激な増大は、 $\sim 240 \text{ K}$ 以下で内包水の一部が SWCNT 外部へ排出される、一種の wet-dry 転移が起こっていることを表わしている。この転移で外部へ放出される水量は冷却速度に依存し、 $\sim 240 \text{ K}$ 近傍でアニールすることで大量の水が放出される。このような wet-dry 転移は $2R=13.5, 14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT では起こらず、直径が大きな SWCNT に特有の現象である。ここで、NMR は大部分の水が SWCNT 内部に残留する条件で測定しており、 $\sim 240 \text{ K}$ 以下で減少する NMR 信号はその SWCNT 内部に残留した水から生じていることに注意する必要がある。すなわち、内部に残留している水はやはり $\sim 240 \text{ K}$ で、ダイナミクスが急激に変化しており、何らかの相転移を起こしていると示唆される。

6. おわりに

平均直径の異なる 3 種類の SWCNT ($2R=13.5, 14.4, 24.0 \text{ \AA}$) に水を内包させ、その構造物性を X 線回折と NMR により調べた結果、内包水は SWCNT の直径にその依存し、多彩な相転移挙動を示すことが明らかとなった。 $2R=13.5, 14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT では、内包水は低温で液体-固体相転移を起こして結晶化し、7 員環と 8 員環の

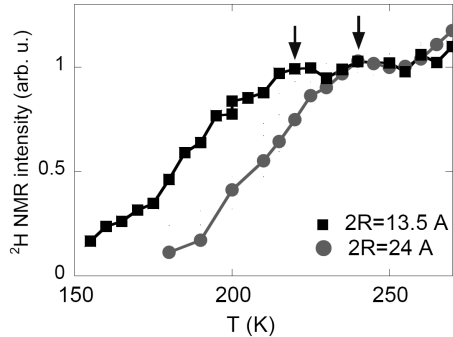


図 19. e-DIPS 法の SWCNT 試料 ($2R=2.40 \text{ \AA}$) とレーザーアブレーション法試料 ($2R=13.5 \text{ \AA}$) に内包された重水の ^2H NMR スペクトル強度の温度依存性.

ice-NT を形成する。ただし、 $2R=13.5 \text{ \AA}$ の SWCNT で形成される Ice-NT は内部が空洞であるのに対し、それよりも直径の大きな $2R=14.4 \text{ \AA}$ の SWCNT では、内部に水分子の 1 次元鎖を有する Ice-NT が形成される。一方、 $2R=24.0 \text{ \AA}$ の SWCNT では、内包水は $\sim 240 \text{ K}$ 以下で分子ダイナミクスが急激に凍結すると同時に、内包水の一部が SWCNT 外部へ放出される wet-dry 転移を示す。この wet-dry 転移と SWCNT 内部に残留した水のダイナミクスの急激な変化の関係は不明であり、これらの相転移機構と内包水の低温構造の解明は今後の課題である。

本研究は、客野遥助教、柳和弘准教授(首都大学東京)、斎藤毅博士、片浦弘道博士(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) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993) 603.
- (2) K. Matsuda, Y. Maniwa, and H. Kataura: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075421.
- (3) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira and K. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2863.
- (4) 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.
- (5) K. Matsuda, T. Hibi, H. Kadowaki and Y. Maniwa: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 073415.
- (6) K. Matsuda, K. Yanagi, H. Kyakuno, S. Sagitani, H. Kataura, and Y. Maniwa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 015001.
- (7) P. Waldstein, S. W. Rabideau and J. A. Jackson: *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3407.