

一次元疎水性ナノ空間における水クラスター構造 (千葉大院理¹、産総研²、信州大³)

○ 平成一¹、畠賢治²、金子克美³、加納博文¹、大場友則¹

【緒言】

生体内では水が疎水性ナノ空間の生体膜を通過しており、疎水性ナノ空間中での水の構造を知ることは、生体内の水分子の機能を知る上で非常に有用である。従って、ナノ空間に束縛された水について今まで数多くの研究がなされてきた。二次元の疎水性ナノ空間をもつ活性炭内に束縛された水は、構造の秩序化や特異的な相転移挙動など、バルクにはない特異的な挙動を示すことが明らかになってきている¹⁾。また、疎水性ナノ空間中に水が吸着するメカニズムとして、水がクラスターを形成しながら吸着し、そのクラスター形成によって水分子が疎水性ナノ空間中で安定化されていることが報告された²⁾。単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は一次元の疎水性ナノ空間を有しており、二次元ナノ空間と比べてより生体内の水チャンネルに即した構造であると考えられる。低温において SWCNT 中の水は、アイスナノチューブとよばれる氷構造を形成していることが提唱されている³⁾。しかしながら、SWCNT 中の水分子の氷形成過程や挙動など詳細な構造は未だ解明されていない。そこで本研究では、SWCNT に水蒸気を吸着させ、充填率による水分子の構造変化から、一次元疎水性ナノ空間における水分子の構造をより詳細に検討した。

【実験】

産業技術総合研究所の畠博士から提供された Super Growth SWCNT⁴⁾を、酸素気流下において 723 K, 1 h 酸化処理し、SWCNT の開孔処理を行った。この開孔処理により SWCNT の内部空間に水が吸着される試料を調製した。真空加熱処理 (383 K, < 0.1 Pa, 2 h) 後、容量法で 303 K における水蒸気吸着等温線測定を行った。X 線回折測定のため、SWCNT に真空処理 (< 0.1 Pa, 2 h) を行った後、303 K で水の充填率=20, 50, 80, 100%に対応する水蒸気を SWCNT に吸着させた。(平衡時間 > 3 h)。シンクロトロン放射線施設 SPring-8 にて、X 線回折測定 ($\lambda=0.1000$ nm、積算時間 30 min) を行った。得られた X 線回折から電子動径分布関数を求め、一次元疎水性ナノ空間中の水の構造を調べた。

【結果・考察】

SWCNT のキャラクタリゼーションを行うため、真空加熱処理(423 K, < 0.1 Pa, 2 h)後、容量法で 77 K における N₂ 吸着等温線測定を行った。N₂ 吸着等温線解析から、平均細孔径 2.5 nm, 細孔容量 0.45 ml g⁻¹, 比表面積 1600 m² g⁻¹ である。Fig.1 にバルクの水、氷(I_h)、SWCNT に吸着した水(充填率=20%, 50%, 80%, 100%)の X 線回折パターンを示す。ここで吸着した水分子の X 線回折パターンは、水が吸着した SWCNT の X 線回折パターンから、SWCNT の X 線回折パターンを差し引いて得られたものである。バルクの水の X 線回折パターンをみると、散乱パラメータ $s = 20$ nm⁻¹ の位置に第 1 ピークがみられ、距離に換算すると 0.30 nm である。これは水分子間の酸素-酸素間の距離に相当する。これに対し、SWCNT 中の水の第 1 ピークはすべて低波数側にシフトしており、水分子間の酸素-酸素間の距離が広がっていることがわかる (20% : 0.34 nm, 50% : 0.39 nm, 80% : 0.38 nm, 100% : 0.37 nm)。充填率について比較すると、充填率=20%で

はバルクの水と似た X 線回折パターンを示しているのに対し、充填率=50%では酸素-酸素間の距離が広がり、氷の回折位置により近くなっている。つまり、充填率=50%の SWCNT 中の水分子は氷のような構造を形成していると考えられる。更に、充填率=50%~100%では充填率の増加に伴い、酸素-酸素間の距離が徐々に短くなっていることから、充填率=50%において、SWCNT 中の水は最も酸素-酸素間の距離が離れた構造を形成していると考えられる。

Fig.2 に電子動径分布関数を示す。バルクの水のプロファイルを見ると、 $r=0.30, 0.45, 0.67$ nm の位置にピークがみられ、それぞれバルクの水の第1、第2、第3最近接分子に相当する。これに対し、SWCNT 中の水(充填率=100%)はバルクとは明らかに異なるプロファイルを示しており、 $r=0.28, 0.37-0.51, 0.60$ nm 以降の位置にピークがみられる。まず、 $r=0.28$ nm のピークは SWCNT 中の水の第1最近接分子に相当し、氷の第1最近接分子の距離(0.275 nm)に近くなっていることから、水素結合が強まり氷のような構造を形成している可能性がある。また、0.37-0.51 nm は第2最近接分子に相当し、ピークがいくつも存在していることから、クラスターのような秩序構造を形成していると考えられる。更に、0.60 nm 以降は第3最近接分子以降の秩序構造を示しており、バルクの水にはみられない 0.86 nm の位置にピークがみられたことから長距離秩序性があることが示唆される。充填率=20%まではバルクの水と似たプロファイルを示しているが、充填率=50%以上ではクラスター構造のプロファイルを示していることから、充填率=50%からクラスター構造が形成されていることがわかる。以上のことから、SWCNT 中の水は構造が秩序化したクラスター構造を形成し、充填率=50%からクラスター成長過程があることが示唆された。

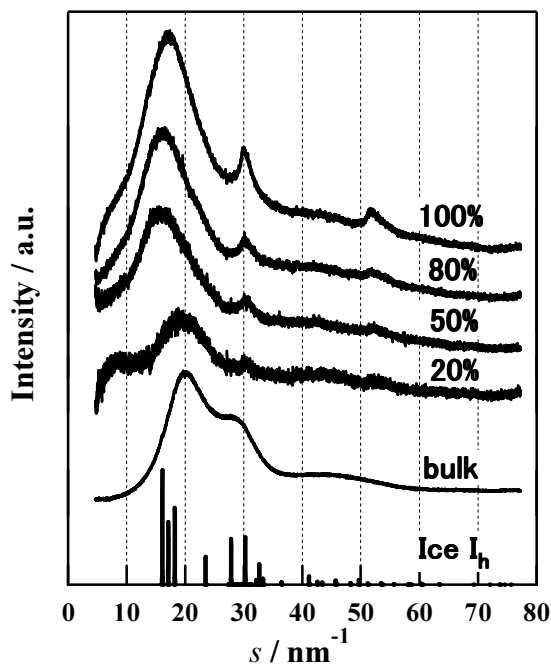


Fig.1 SWCNT 中の水の X 線回折パターン

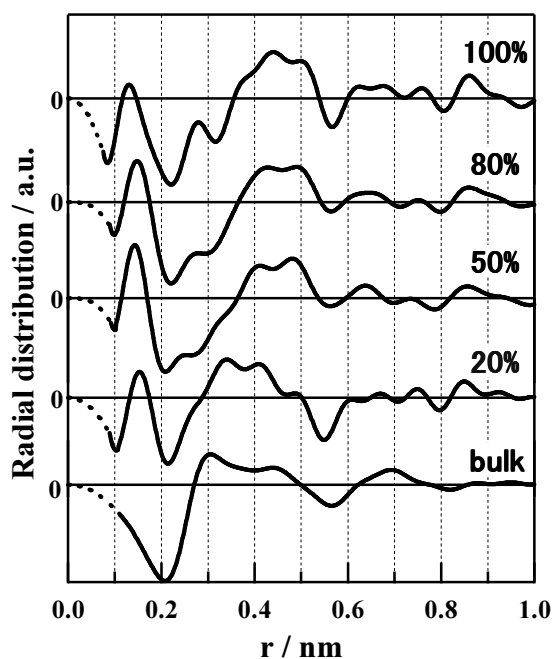


Fig.2 SWCNT 中の水の動径分布関数

【参考文献】

- 1) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 274, 152-158.
- 2) T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1560.
- 3) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, 71, 2863-2866.
- 4) K. Hata, Don N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science.*, **2004**, 306, 1362.