

1D04

カーボンナノチューブ中の水の特異構造形成

(千葉大院・理) ○大場 友則

Size-dependent water structure in carbon nanotubes

(Chiba Univ.) ○Tomonori Ohba

【序】 疎水性界面における水の挙動は種々の化学反応や生化学活性の発現に強く影響を及ぼす。特に疎水性ナノ空間において水は疎水性表面とは異なり比較的低い水蒸気圧で凝縮することが知られているが、その挙動は十分には明らかとなっていない。カーボンナノチューブはカーボンのみで構成された1次元の疎水性ナノ空間を有しているため、疎水性ナノ空間の水挙動を調べるのに適している。¹ カーボンナノチューブ中で高圧下において特異な水リング構造が発現することが分子動力学シミュレーションにより示されている。² このような中で我々は室温におけるカーボンナノチューブ中の水の特異なクラスター構造の発現や高速輸送機構の解明について報告してきた。³⁻⁵ 本研究ではカーボンナノチューブのチューブ径に依存した水の集合構造について報告する。⁶

【実験】 本研究では4種類の直径の異なるカーボンナノチューブを用いた；HiPCO法によって合成されたカーボンナノチューブ（Unidym Inc.）、Super Growth法によって合成されたカーボンナノチューブ（Hata Group）、2種の一般的な化学蒸着法によって合成されたカーボンナノチューブ（NanoLab Inc.）。⁷ 今後、下記実験により得られたチューブ径から1 nm-、2 nm-、3 nm-、5 nm-CNTと呼ぶ。カーボンナノチューブの平均直径を透過型電子顕微鏡観察（JEM-2100F; JEOL Co.）、77 KでのN₂吸着等温線、ラマン分光（NRS-3100; JASCO Co.）測定から求めた。カーボンナノチューブを真空下で処理(< 0.1 Pa, 2 h)をおこなった後、303 Kで水蒸気をカーボンナノチューブに吸着させた。その後、カーボンナノチューブ中に導入された水のX線回折をSPRING-8にて測定をおこなった。（ $\lambda = 0.1000$ nm）また、モンテカルロ法によるカーボンナノチューブ中の水分子シミュレーションをおこなった。ここで用いたポテンシャルモデルとして水分子間にはTIP5Pモデルを水-炭素間にはLennard-Jonesポテンシャルモデルを用いた。^{8,9}

【結果】 図1にカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像、およびカーボンナノチューブ径分布を示す。チューブ径分布は200本以上のカーボンナノチューブの内径から求めた。ここで得られたチューブ径は窒素吸着等温線から得られた平均チューブ径とも大まかに一致している。Raman散乱からはチューブ径の小さなカーボンナノチューブのみ検出することができ、1 nm-、2 nm-CNTでは2 nm以下のチューブ径に由来するピークが観察された。これらカーボンナノチューブに水を吸着させ、X線回折を測定することで吸着した水

の構造を調べることができる。水を吸着したカーボンナノチューブのX線回折パターンからカーボンナノチューブのみのX線回折パターンを差し引くことで吸着した水のX線回折パターンを得ることができる(図2参照)。第一ピークのX線回折パターンをバルクの水のX線回折パターン、および1 nmの氷を仮定したときのX線回折パターンでフィッティングすると2 nm-、3 nm-CNTでは1 nmサイズの氷のパターンに近いパターンとなり、おおよそ80%の水が氷様の構造を形成していることが示唆される。よって、カーボンナノチューブ中でクラスターを形成すると考えられる。このことは分子シミュレーションを用いた解析によっても示唆されており、2 nm-、3 nm-CNTでは水素結合数が多く、5 nm-CNTではバルクの水と同程度であり、1 nm-CNTでは水素結合数はバルクよりも少なくなった。

以上より、5 nmのカーボンナノチューブ中の水はバルクと同様の構造を形成するのに対し、2-3 nmのカーボンナノチューブ中の水は著しくクラスター形成が誘起され氷様の構造が発現する。さらに1 nmのカーボンナノチューブでは水素結合数から超臨界水と同様の構造であると推測される。これらの結果から、カーボンナノチューブのナノ空間サイズに応じた多様な水集合構造を形成していることが示唆された。

【謝辞】 SPring-8にてX線散乱測定にご助力いただいた金博士、辻博士、小原博士に厚く御礼申し上げます。

- (1) Sansom, M. S.; Biggin, P. C. *Nature* **2001**, *414*, 156-159.
- (2) Koga, K.; Gao, G. T.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. *Nature* **2001**, *412*, 802-805.
- (3) Ohba, T.; Taira, S.; Hata, K.; Kaneko, K.; Kanoh, H. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3634-3637.
- (4) Ohba, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Hata, K.; Kanoh, H. *Langmuir* **2013**, *29*, 1077-1082.
- (5) Ohba, T.; Taira, S.; Hata, K.; Kanoh, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1211-1215.
- (6) Ohba, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**.
- (7) Hata, K.; Futaba, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S. *Science* **2004**, *306*, 1362-1364.
- (8) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910-8922.
- (9) Yin, Y. F.; McEnaney, B.; Mays, T. J. *Carbon* **1998**, *36*, 1425-1432.

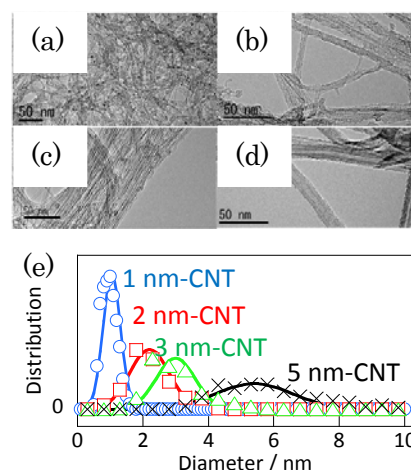


図1 カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像(a-d)と直径分布(e)

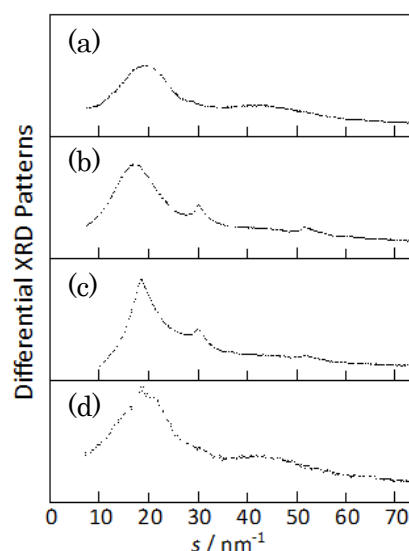


図2 カーボンナノチューブ中の水のX線回折差パターン (a) 1 nm-CNT、(b) 2 nm-CNT、(c) 3 nm-CNT、(d) 5 nm-CNT