

# 水のナノ構造制御による新規物性・機能の設計

首都大学東京 大学院理工学研究科 物理学専攻

客野 遥

## 要旨

ナノ構造をもつ水は、バルクとは異なる性質を持つ。よってナノ構造物質を用いて水の構造を制御すれば、新規物性・機能を発現させることが可能であると考えられる。そこで本研究では、特にナノ材料との界面における水の安定性に着目した。単層カーボンナノチューブ (SWCNT) に内包された水について詳細な研究を行った結果、SWCNT の特異な親水/疎水性の起源は、水の水素結合ネットワーク構造の SWCNT 空洞に対する適合性にあることが示唆された。本研究成果は、SWCNT に限らず、その他のナノ材料の親水的・疎水的性質を制御・デザインする上で重要な知見を与えるものである。

## 1. 研究背景と目的

ナノ構造を持つ水がバルクとは異なる性質を持つことは大いに注目されている。たとえば、ナノ細孔における非常に高いプロトン伝導度[1, 2] や水輸送度[3]などがその一例である。これらの特異な性質には、ナノ構造水のバルクとは異なる水素結合ネットワーク構造やダイナミクスが強く影響していると考えられる。我々はこれまで、炭素ナノ材料に内包された水の構造、ダイナミクス、および相転移挙動に着目して研究を行ってきた[4, 5]。これらの研究において、特に単層カーボンナノチューブ (SWCNT) については、系統的にその直径を変化させることにより、異なるナノ構造を持つ水を作製することに成功している。これを踏まえ、ナノ構造物質を用いて水の構造を制御すれば、新規物性・機能を発現させることが可能であると考えた。そこで本研究では特に、ナノ材料との界面における水の振る舞いに着目し、その物性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 結果および考察

先行研究[4]では、比較的直径の太い SWCNT (直径  $D > \sim 1.6$  nm) に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 転移) が見出されていた (図 1)。しかし、そのメカニズムは明らかになっていなかった。そこで本研究では、X 線回折 (XRD) 実験、示差走査熱量 (DSC) 測定、古典分子動力学 (MD) シミュレーションなどの手法を用いて、水内包 SWCNT の wet-dry 転移のメカニズムを議

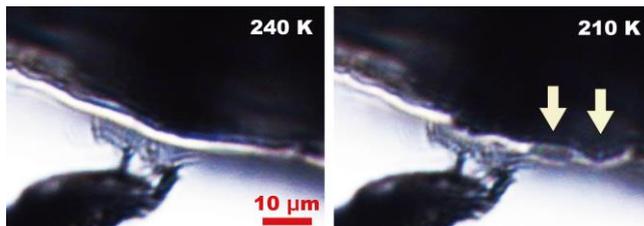


図 1. 水内包 SWCNT 試料の光学顕微鏡写真. 黒い部分が SWCNT 試料 (直径約 2 nm)。240 K (左) と 210 K (右) を比較すると、210 K では試料表面に液滴が見られる (図中矢印)。

論した。XRD 実験においては、内包水の構造に由来する回折パターンを詳細に解析し、内包水が低温で構造転移を起こすことを明らかにした。DSC 測定では、wet-dry 転移および内包水の構造転移に対応する潜熱の異常がそれぞれ観測された。一方 MD シミュレーションでは、有限長 SWCNT に内包された水のメニスカス（液面）の形状を調べた。その結果、メニスカスは室温では親水的（下に凸）であるのに対し低温では疎水的（上に凸）になることが示唆された。XRD 実験と DSC 測定で観測された内包水の構造転移の転移温度  $T_c$  は wet-dry 転移の転移温度  $T_{wd}$  のごく近傍 ( $T_{wd} - T_c = \sim 10$  K) にあるため、この構造転移が wet-dry 転移のメカニズムに深く関係していると予測される。総じて、水の水素結合ネットワーク構造の SWCNT 空洞に対する適合性が wet-dry 転移の誘因であることが示唆された。

### 3. まとめと今後の課題

本研究により、SWCNT 空洞内における水の安定性（すなわち、SWCNT の親水/疎水性）が明らかになった。このような性質は、SWCNT に限らず、その他のナノ材料の親水的・疎水的性質を制御・デザインする上で重要な知見であると考えられる。今後さらに研究を続け、プロトン伝導や水輸送などの物性と水のナノ構造との関係も明らかにしていきたい。また、本研究によって見出された内包水の低温での構造転移は、制限空間内における液体-アモルファス転移（または液体-液体転移）を示唆する結果であり、学術的な観点から非常に興味深い。この構造転移を詳細に調べることを目的とした研究課題は、平成 27 年度科学研究費助成事業若手研究（B）に採択され、現在研究が進行中である。

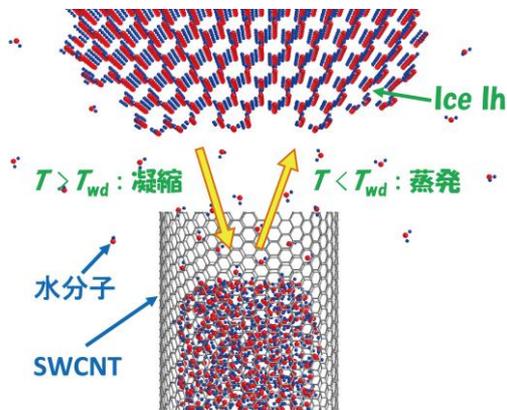


図 2. Wet-dry 転移のイメージ図。

Wet-dry 転移温度  $T_{wd} = \sim 220$  K を境にして、SWCNT 内外を水が出入り（凝縮・蒸発）する。蒸発した水は、SWCNT 外部でバルク氷 Ih を形成する。

### 成果リスト

<学会発表>

1. 客野遥 他, 「単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 IV」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学, 2015 年 3 月 22 日.
2. H. Kyakuno *et al.* "Unusual drying transition of confined water in carbon nanotubes", 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, Mainz, Germany, 26th May 2015.
3. 客野遥 他, 「単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 V」, 日本物理学会

2015 年秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月 18 日.

<関連する研究費>

4. 文部科学省平成 27 年度科学研究費助成事業 若手研究 (B), 「制限空間内の水の研究 : 圧力依存性と wet-dry 現象」(2015 年 4 月~2018 年 3 月) .

<原著論文 (投稿中) >

5. H. Kyakuno *et al.* “Structural transition of confined water and hydrophobicity in thick carbon nanotubes”, submitted.

### **参考文献**

- [1] R. Pomes *et al.*, *Biophys. J.* **71**, 19 (1996).
- [2] C. Dellago *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 105902 (2003).
- [3] J. K. Holt *et al.*, *Science* **312**, 1034 (2006).
- [4] H. Kyakuno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 244501 (2011).
- [5] H. Kyakuno *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **571**, 54 (2013).