

# 世界で初めて室温の アイスナノチューブを発見

## ナノメートルスケールでの水分子の挙動解明につながる成果

産総研ナノテクノロジー研究部門と東京都立大学理学研究科は、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）内の水の構造を、KEK（大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構）の放射光施設を用いた X 線構造解析により詳細に調べ、低温でチューブ状の水（アイスナノチューブ：Ice-NT）が形成されることを明らかにした。Ice-NT の融点は、SWCNT の直径により大きく変化し、SWCNT の直径が細いほど融点が高いという、既知の規則とは逆の傾向を示した。特に、直径が 1.17 nm の SWCNT 内の水の場合、300K 以下で結晶化、つまり室温で Ice-NT が形成されることが明らかとなった。さらに、SWCNT 内の水は約 45℃で気化し噴出することがわかり、これからナノサイズのインクジェット等への応用の可能性も考えられる。

### はじめに

ナノメートルスケールの空間に閉じこめられた分子の挙動は大変興味深い。特に水分子の場合、分子間に働く相互作用について未知の部分が多く、その挙動の解明は、ナノテクノロジーやナノバイオテクノロジーの観点からも極めて重要である。水は、真空中に噴霧すると、水分子同士が弱い水素結合で結ばれる、クラスターを形成することが知られているが、液体中においても動的に類似のクラスター構造をとる可能性が議論されており、その観点からも興味深い。

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）は、直径が 1nm 程度の中空構造で、内側に直径 1nm 以下の空洞を持っている。そこには、フラーレンや有機分子など多彩な分子が内包されることが知られているが、水分子も大量に吸着される。この吸着された水の構造を調べれば、ナノ空間に閉じこめられた水の挙動に関して知見を得ることができると考えられるが、水分子は水素と酸素という軽元素から構成されているため、電子顕微鏡観察等により直接分子を観察することは困難である。ナノ空間での水の構造は、これまでは計算機シミュレーションによる研究が主流であり、SWCNT 内に生成されるアイスナノチューブ（Ice-NT）は、2001 年に計算機シミュレーションにより、高圧力下という条件のもと、予測されていた。

SWCNT は、一般にバンドルやロープと呼ばれる束構造をとる。この束構造は試料の純度が増すに従って

太く成長し、高純度試料では束の直径が 100 nm を超える程度になる。SWCNT の直径が均一であれば、束構造は擬似的に 2 次元結晶としてふるまい、X 線回折にバンドル構造由来のパターンが観測されるようになる。これまでの研究から、この回折パターンを詳細に解析することにより、SWCNT だけでなく、内部に吸着した水の構造をも詳細に調べることが可能であることが見いだされ、2002 年に初めて、1 気圧以下の圧力、 $-38^{\circ}\text{C}$  以下の温度で SWCNT 内に Ice-NT が形成される事を明らかにした。

産総研では、SWCNT の非線形光学素子への応用を目指して、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）の産業技術研究助成のもと、精密な直径制御技術の開発を行っている。今回、その成果を応用して、新たに平均直径の異なる 6 種類の高純度 SWCNT を準備することにより、Ice-NT の生成と構造が SWCNT の直径にどのように依存するかを詳細に調べることにした。石英のキャピラリーにキャップを取り除いた SWCNT 試料を飽和水蒸気と共に封じ込め、KEK の X 線構造解析装置を使用し、90K から 360K の範囲で回折パターンの温度依存性を測定した。測定と解析は都立大・JST グループによって行われた。

### SWCNT 内部の水の構造

精密 X 線構造解析によって、水分子吸着が SWCNT の内側か外側か、及びその密度分布等がわ

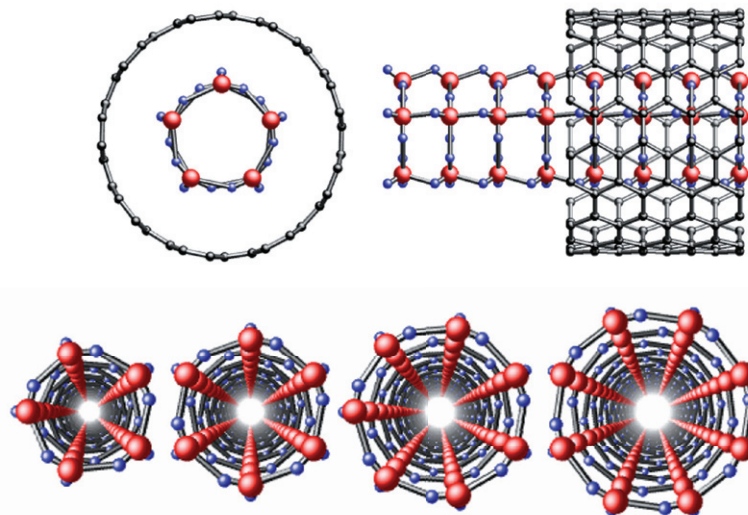


図1 Ice-NTの模式図

上：SWCNT 内部に形成された 5 員環アイスナノチューブ。

下：左から 5 員環、6 員環、7 員環、8 員環 Ice-NT。赤：酸素、青：水素、黒：炭素。

かる。300K 付近においては、すべての試料において、SWCNT 内側に水分子が充填されていることを確認した。密度は通常の水とほぼ同等であり、また、水分子は SWCNT 内空洞の直径に比して小さいため、比較的自由に動くことが可能で、1次元性はそれほど顕著ではない。この点は分子サイズの大きなフラレンが SWCNT 内で典型的な 1次元性を示すのとは異なる。

試料を冷却すると、すべての試料において内部の水が筒状の結晶、すなわち Ice-NT となることが明らかとなった。SWCNT の直径が変化すると、それにつれて Ice-NT の直径も変化し、4 種類の直径の

異なる Ice-NT が観測された。図 1 に Ice-NT の模式図を示す。Ice-NT は、整数個 (N 個) の水分子が水素結合により環を形成し、それが積み重なった筒状の構造をとると考えられている。環同士は、水分子の残りの水素原子を使って結合しており、結合のルールは通常の 3次元水の結晶と同様である。ただし、Ice-NT の環内と環間の分子結合の角度は 90 度となり、孤立水分子の水素-酸素-水素の結合角 104.5 度や 3次元水における酸素-酸素-酸素の結合角 109.5 度と比較してずっと小さくなる。そのため、Ice-NT 内の水分子間の結合が通常の水より弱いことが予想される。環の大きさは水分子の数 N で決まり、

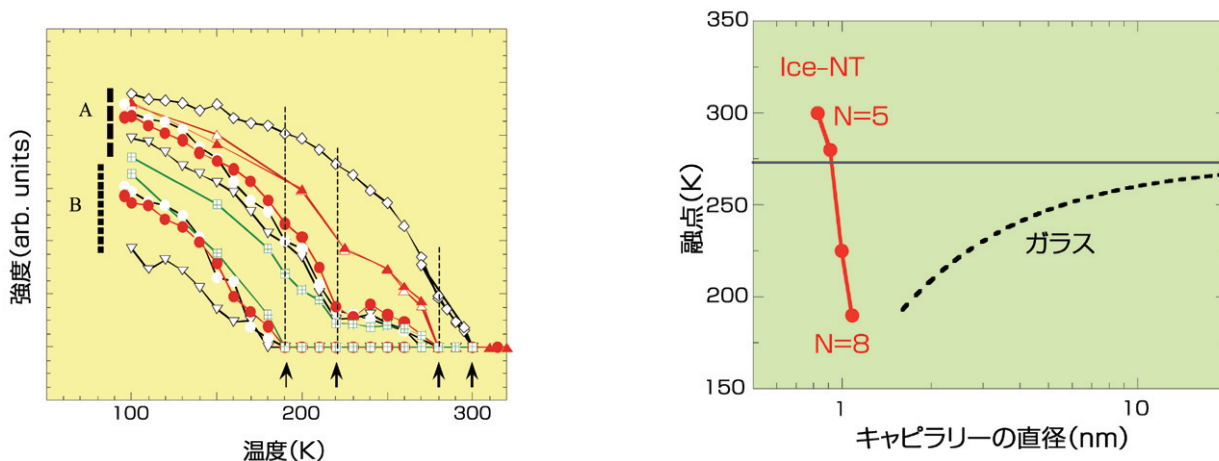


図2 Ice-NTの融点の直径依存性

左：結晶化ピーク強度の温度依存性。右：Ice-NTの融点。点線はガラスの細管中の融点の直径依存。

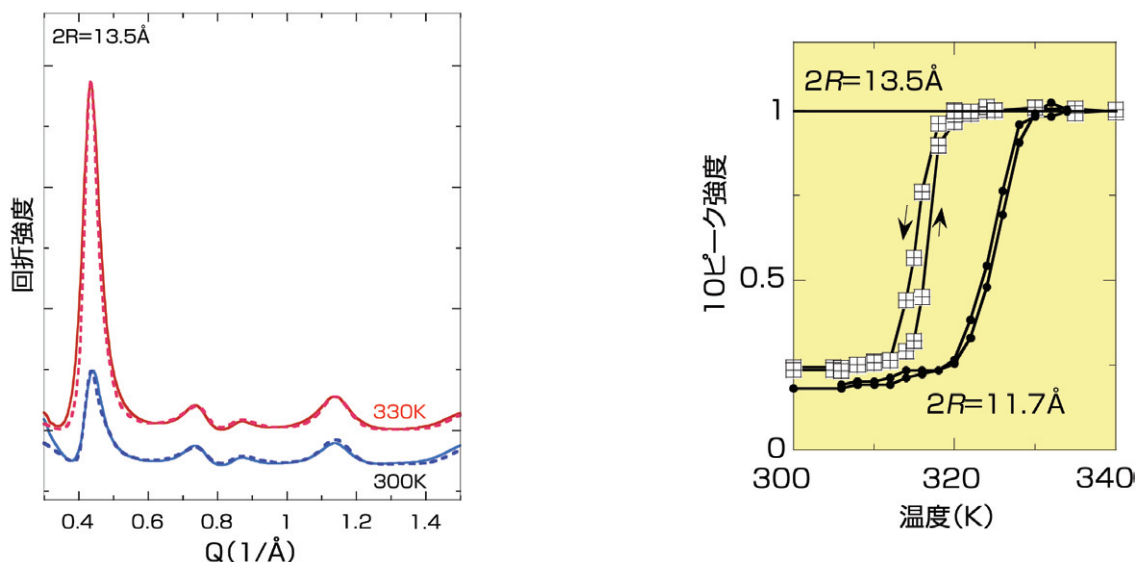


図3 室温の飽和水蒸気 (0.036 気圧) 中の開口 SWCNT 試料の X 線回折パターン  
 赤 :330K、青 :300K。実線は実測値。点線はシミュレーション。右は、 $Q \sim 0.45(1/\text{Å})$  のピーク強度の温度依存性。

我々は N 員環 Ice-NT と呼んでいる。図 1 は今回観測された 5 員環から 8 員環の Ice-NT を示している。Ice-NT と SWCNT の壁との間隔はほぼ一定の値を保っているため、太い SWCNT 内には N の大きな Ice-NT が、細い SWCNT 内には N の小さな Ice-NT が生成される。

## Ice-NT の不思議

Ice-NT の生成は、結晶化を示す固有の回折ピーク (アイスピーク) の出現によって検出することができる。図 2 (左) はアイスピークの強度を温度の関数として示してあるが、図から 4 種類の融点が存在することがわかる。図 2 (右) には Ice-NT の融点と SWCNT 直径の空洞の大きさの関係を示してある。8 員環 Ice-NT の融点は 190K (-83℃) となり、普通の氷よりずっと低い。これだけでは特に不思議はない。細管中で氷の融点下がることは良く知られている事であり、数 nm 程度までの空洞内部の水について同様の傾向が観察されている。不思議なのは、細い Ice-NT ほど融点が高くなるという結果で、これは既知の傾向と全く逆である。特に興味深いのは、直径 1.17 nm の SWCNT 内に形成された 5 員環 Ice-NT で、その融点は 0℃ を超えて、27℃ に達している。通常のサイズの 3 次元氷でも室温氷は実現できるが、それには 10 万気圧程度の高圧が必要となる。5 員環

Ice-NT は、1 気圧以下の圧力で生成していることから、既知の室温氷とは全く違う状態であることが想像される。

この異常に高い融点の起源はまだ明らかになっておらず、その解明は今後の研究にゆだねられているが、おそらくはクラスター形成と大きな関わりがあることが想像される。真空中で形成される水のクラスターには様々な形状のものがあるが、その中でも 5 員環のリング状クラスターは比較的安定な構造であると考えられている。今回、もっとも高い融点を示した 5 員環 Ice-NT は、この 5 員環が積み重なってできたチューブ構造であり、SWCNT 内の空洞のサイズが、ちょうど構造的に安定な 5 員環クラスターにフィットしたために、室温で容易に結晶化したものと想像される。

## そしてナノジェットへ

以上は、主に低温での内包水の挙動であるが、温度を上げると、別の興味深い現象が観測された。図 3 に 300K と 330K における SWCNT の X 線回折パターンを示す。 $Q=0.45(1/\text{Å})$  付近に観測される 10 ピークの強度が大きく変化していることがわかる。このピーク強度は水の内包と直接関係しており、SWCNT 内に水が内包されると、強度が小さくなる。精密なシミュレーションの結果、300K では SWCNT



は水で満たされているが、330K では空になっている事がわかった。挿入図は 10 ピーク強度の温度依存性を示している。2 種類の SWCNT の結果が示されているが、どちらの場合もおよそ 315 ~ 320K 付近でピーク強度の急激な変化が観測されている。これは、315K 付近で、水の気化が起こっていることを示している。つまり、SWCNT を加熱すると、45℃ 付近で気化し、SWCNT から噴出する事を示している。水を吸蔵した SWCNT の小片を真空容器に入れ、一部を軽く加熱するとガスが噴出し、SWCNT 小片が飛び上がるという現象はこれまでも観測されていたが、今回の実験でその原因が SWCNT 内部からの水分子の噴出であることが確認された。

この現象は、ナノサイズのインクジェットとして応用が可能であると考えられる。今回観測した SWCNT は最大でも空洞の直径が 1 nm 程度と色素分子等を充填するには細いが、より太い SWCNT を用いて同様の特性が利用できれば、色素だけでなく、金属粒子等も一緒に吹き出す事も可能であると期待される。Ice-NT の融点が直径に大きく依存するのと異なり、気化の現象は直径にはあまり依存しない可能性が高い。

吹き出す位置の制御は、SWCNT の性質をうまく使うことにより可能になる。SWCNT は、近赤外の波長域に、1 次元構造に由来した非常に強い光吸収構造があり、その吸収波長は螺旋度（炭素原子の配列）の違いによって変化する。従って、螺旋度の異なる SWCNT を整列して配置し、光照射により加熱すれば、光を 1 本の SWCNT に集光する必要はなく、「単色光」を SWCNT 集合体全体に照射するだけで、その中の特定の SWCNT だけがその光を吸収するため、特定の SWCNT だけを加熱する事が可能になる。この原理を用いれば、インク吹き出しの位置を SWCNT の直径レベル、つまりナノメートルスケールで制御可能である。図 4 にその概念図を示す。

## 終わりに

室温で Ice-NT の形成を確認し、ナノジェットのインクジェットへの応用の可能性を示した。しかし、未知の部分も数多く残されており、研究としてはまだまだ初歩の段階である。今後も継続して基礎研究に重点を置く必要があるが、将来、応用上大きな発展を遂げる研究課題であると確信している。

本研究は、産総研・東京都立大学・JST の研究グルー

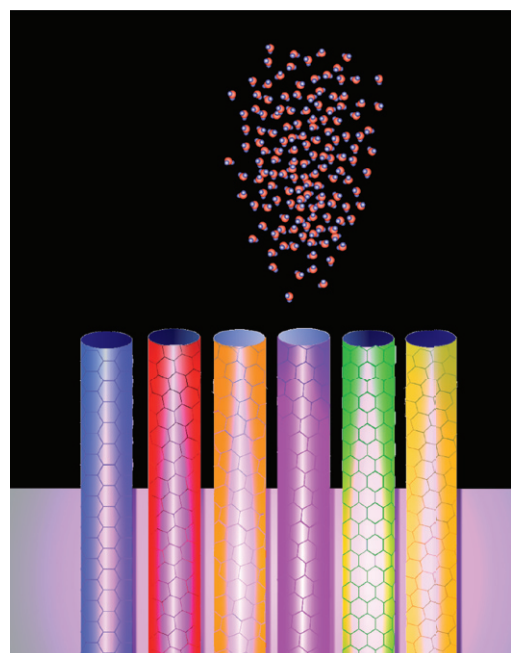


図 4 ナノジェットの模式図

照射した光を吸収する SWCNT だけが加熱され、水分子が噴出する様子を示している。SWCNT の光吸収は近赤外の波長域であるが、ここでは便宜上可視光の波長（色）で示してある。

プにより成されたもので、平成 15 年度の NEDO の産業技術研究助成事業の補助金による成果を活用した。本件に関する詳しい内容は、Chemical Physics Letters 401 (2005) pp. 534-538. に「Ordered water inside carbon nanotubes: Formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes」というタイトルで掲載されている。

### ●問い合わせ

独立行政法人 産業技術総合研究所  
ナノテクノロジー研究部門 自己組織エレクトロニクスグループ  
グループ長 片浦 弘道

E-mail : h-kataura@aist.go.jp  
〒 305-8562  
茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 4

東京都立大学理学研究科物理学専攻  
助教授 真庭 豊

E-mail: maniwa@phys.metro-u.ac.jp  
〒 192-0397  
東京都八王子市南大沢 1 - 1