

産業応用分野;医薬・食品、研究分野;疎水空間中水の構造、中性子手法;全散乱(高压)
 利用BL; BL11 超高压中性子回折装置 (PLANET); High Pressure Neutron Diffractometer(PLANET)
 Beam Time; 5.0日 / Allocated Beam Time; 5.0日 / Requested Beam Time; 5.0日
 課題番号;2014B0188

課題名 単層カーボンナノチューブのナノ空間内の水の常温付近での高压下における相変化挙動解析
 Phase-change of water in single wall carbon nanotube under high-pressure at ambient temperatures

実験代表者;金子 克美 **所属;** 信州大学・総合工学系研究科

背景; 疎水性空間中の水は特異な水素結合により特殊な構造をとることが報告されている。一方、ナノ空間に閉じ込められた物質は、細孔内超高压効果により数万気圧以上にも及ぶ圧力で圧縮された構造をとることが明らかになってきた。カーボンナノチューブ中の水の高压下での相変化挙動の解析は、疎水空間中の特異な水素結合の解明による生体内の水チャンネルの理解などにより医学上の重要な進歩につながると期待される。

中性子実験の必要性; 高压下での水の構造因子を出来るだけ広いQ領域で測定する必要がある。

試料;
 1. 空気流下380°Cで酸化処理した口径約1nmの単層カーボンナノチューブ (Nano-CPT100;Nano-C, Inc); ox-SWCNT
 2. 重水含有440mg/g ox-SWCNT。これらの粉末試料を980NでPLANETの試料セルに入るようペレット化した。
実験; 6軸型マルチアンビル高压発生装置「圧姫」を用い、酸化SWCNTおよび重水内包SWCNT試料を室温で常圧(比較)、および-70°C 0.7GPの圧力下での回折像を測定した。

実験結果; 図1(a)に常温・常圧での ox-SWCNTと重水内包 ox-SWCNTの中性子回折像および、ox-SWCNTからの寄与を差し引いた内包重水の構造因子を図1(b)に示した。図1(b)に通常の重水(Bulk-D₂O)の構造因子も比較のために示した。通常重水と比較して内包重水のS(Q)では第一ピークの高さが高く、位置が低-Q側にシフトした。これらの構造因子から得られた道警分布関数を図2に示した。Ox-SWCNT中の重水の第1、第2、第3近接ピーク位置が長距離側にシフトし、さらに第2、第3近接ピーク強度が増大した。これは、細孔中では水に類似した水素結合になり、長周期規則性が増大したためと推測される。

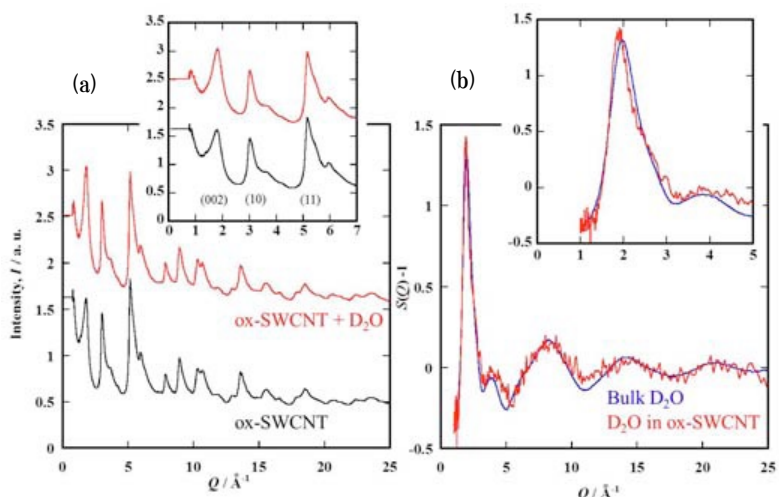


図1 (a)常温・常圧下での中性子回折像、(b)内包水の構造因子

-70°C 0.3MPaにおけるox-SWCNC内包重水の中性子回折像を常温常圧下の結果とともに図3に示した。図3には氷IIと氷I_hのブラッグピーク位置も示した。図3の鋭いピークは氷IIのブラッグピーク位置に対応している。これはox-SWCNT外表面の水の結晶由来であり、これにより試料が高压下にあることが確認された。図3の点線で示した細孔内包重水由来の幅広いピークが観測された。このピーク中心は通常の重水のピーク位置と比較して大きい0.195nm⁻¹であった。この要因として下記が推察される。

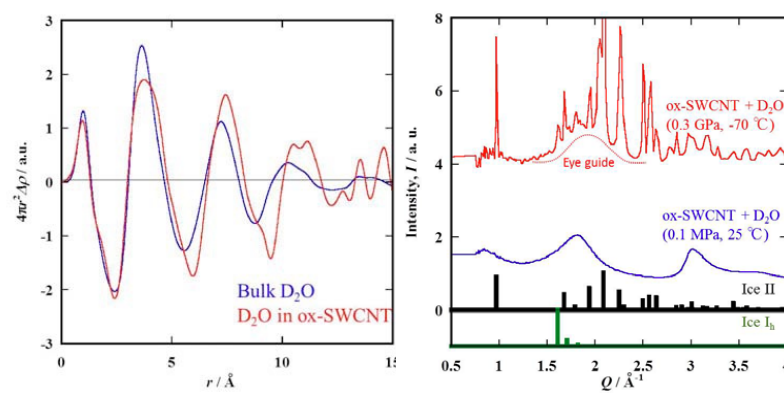


図2. 重水および内包重水の動径分布関数

- 1) 細孔内の空間的制約のため水の長周期構造が形成できなかった。
- 2) 水分子内原子間結合距離が高压により縮んだ。高压下での回折像では氷IIのブラッグピークが多く重なるためより詳細な解析は困難であった。リヴァース・モン・テ・カルロ法などのシミュレーションも併用した今後の解析が必要である。

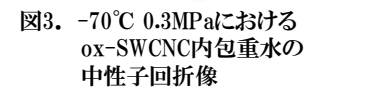


図3. -70°C 0.3MPaにおける ox-SWCNC内包重水の中性子回折像

本実験により細孔内包水の異常性を示唆する重要な結果が得られた。より詳細な実験と解析が必要と判断される。

