

# ナノカーボン材料表面の濡れ

東京理科大学 理学部第一部 物理学科 教授 **ほんま 本間 芳和**  
 東京理科大学 工学部 教養 准教授 **やまもと 山本 たかひろ 貴博**

## はじめに

我々は物の表面の濡れの影響を経験的に体得している。例えば、雨に濡れた床が滑りやすいこと、瓶のスクリュキャップを開ける時、手が汗で濡れていると滑って力が伝わらないことなど。また、水に濡れやすいものとそうでないものがあることも知っている。ハスの葉や昆虫の羽は水を弾くのにに対し、衣服は水に濡れやすい。一方では、濡れやすさは単純に材質だけでは決まらないこともある。例えば、同じガラスであっても、洗剤でよく洗った直後には水によく濡れるが、暫く時間が経つと濡れにくくなっているのに気付いたことはないだろうか。

このように、物（材料）の表面の水に対する濡れは身近な現象であるが、これを科学的に説明することは単純ではない。特に、水分子のレベルにまで踏み込んだ理解には、まだまだ多くの壁がある。

ウォーターフロンティアサイエンス&テクノロジー研究センターでは、材料表面の濡れの分子レベルでの構造とその機能の解明に取

り組んでいる。その中で、我々はカーボンナノチューブ（CNT）やグラフェンというナノカーボン材料を、濡れを研究する標準物質として用い、研究を行っている。ナノカーボン材料を標準物質とする理由は、これらが炭素原子だけから成る六員環（いわゆる亀の子）構造を基本骨格としており、水分子との間に水素結合を形成しないからである。すなわち、CNTやグラフェンは水分子と水素結合を作らない材料の代表であり、かつ、その構造には図1に示すように平面であるグラフェンと、グラフェンを円筒に丸めた形のCNTがあり、平面と円筒の2種類の形状の影響を調べることができる。

ここで、水素結合を作らないということは、水分子が材料表面の原子と結合しないということであり、水素結合を作る親水性材料に対して、一般的には疎水性と考えられている。しかし、疎水性は材料表面の化学的性質だけでなく、形状の効果によるところが大きい。

例えば、CNTが基板表面に垂直に高密度

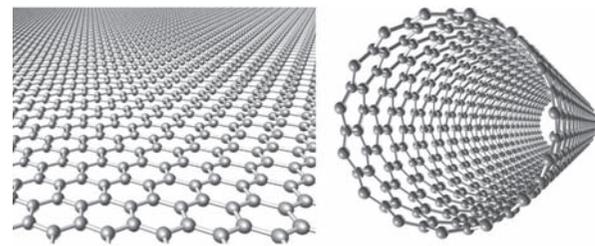


図1 グラフェンとカーボンナノチューブ



写真1 垂直配向CNT上の水滴

に並んだ垂直配向CNTは、写真1に示すように水に濡れない超撥水性を示す。しかし、これはハスの葉が撥水性であるのと同様に、微細な構造を持つ表面が水を弾くことによる形状の効果といえる。したがって、CNTやグラフェン自体の表面が水分子と「濡れる」かどうかとは異なることに注意されたい。

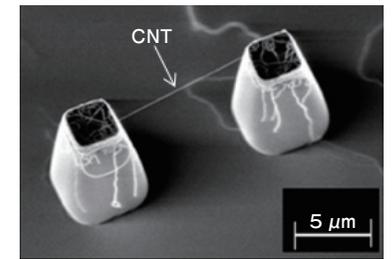


写真2 微細柱間に架橋したCNT

## CNTと水との相互作用の研究手段

グラフェンは炭素原子の六員環が規則的に並んだ構造で、原子層1層の厚みの物質である。層状物質であるグラフェイトの1層分ということができる。CNTは、構造的にはグラフェンを筒状に丸めた形状で、直径がナノメートル（ $10^{-9}$ m）という極細の円筒である。

構造はグラフェンの方が基本的なものであるが、我々の水の研究はCNTとの相互作用から始まった。その理由は、CNTの特異な光学特性にある。電子は波としての性質を持ち、電子の波長はCNTの円筒の長さと同じくは変わらない。一方、CNTの軸方向は電子の波長に比べて無限に長い。このため、電子は1次元の空間に閉じ込められているとみなすことができる。このような状況でCNT中の価電子帯にある電子に光のエネルギーを与えて高いエネルギーに励起すると、室温でも電子は価電子帯にできた正孔（電子の抜けた孔で正の電荷を持つように振舞う）に束縛され、水素原子における陽子の周りの電子のように、励起子と呼ばれる束縛状態を形成する。励起子の束縛エネルギーの大きさは、CNTの周りの誘電率に強く影響を受ける。これは、CNTが単原子層の厚みしかないため、電子と正孔の間のクーロン力が周囲の誘電体によって遮蔽されるためである。

半導体的なCNTでは、励起子が再結合して消滅する際に光を放出するが、その光の波長が励起子の結合エネルギーの影響を受けて変化する。後述するように、我々はこのようなCNTの蛍光特性から、CNT周囲に水分子

が吸着することを明らかにした。

一方、実験では水分子がCNTに吸着することが分かっていても、その分子レベルでの構造を解明することは容易ではない。そこで、分子動力学シミュレーションを用いて、CNTに水分子が吸着するかどうかを理論的に解析した。これには、CNTが水分子に及ぼす分子間力と水分子同士にはたらく力を正確に取り入れて、CNTの周りの多数の水分子の運動をニュートン力学と統計力学に基づいて解析すればよい。水分子同士の間には、強い水素結合が形成されるのに対し、水分子とCNTの間には弱い分子間力が作用している。

## CNT表面への水分子吸着の計測

我々は、直径1nmのCNTを写真2のように微細な柱の間に電線のように固定して、これにレーザー光を照射して励起子を生成することにより1本のCNTからの蛍光を計測することができる。柱の高さと間隔は約10 $\mu$ mである。また、試料は環境セル中に設置し、温度や周囲の圧力を変化させることができる。環境セルを真空にしたときと、水蒸気を導入したときとで、CNTの蛍光を生じさせるための励起波長と蛍光自体の波長が、図2に示すように明確に変化することが明らかになった。

真空雰囲気では、励起波長が765nm、発光波長が1,250nmであったものが、飽和水蒸気圧中ではそれぞれ790nmと1,290nmに変化している。これを発光波長に着目して、その水蒸気圧依存性をさまざまな温度に対し

てプロットすると図3のようになる。

このグラフは、温度に依存したある水蒸気圧（遷移圧力）で急に発光波長が長波長側にシフトすることを示している。発光波長の長波長側へのシフトは、CNTの周りの誘電率が増加したことを意味している。この場合には、水蒸気圧を変化させているので、遷移圧力を境として、CNT周囲に水分子が吸着したと解釈できる。水蒸気圧が低いときには、水分子はCNT表面に吸着しても、直ぐに脱離するだけで、吸着層を作ることはいない。しかし、水蒸気圧が高くなってくると、CNT表面に水分子が凝縮して吸着層を形成すると考えられる。

遷移圧力以上では、発光波長が水蒸気圧とともに徐々に増加しているものの、遷移圧力におけるような大きな変化は現れていない。この遷移圧力は、温度が高い場合や、CNTの直径が小さい場合には増加する。すなわち、温度が高いほど、また、直径が小さいほ

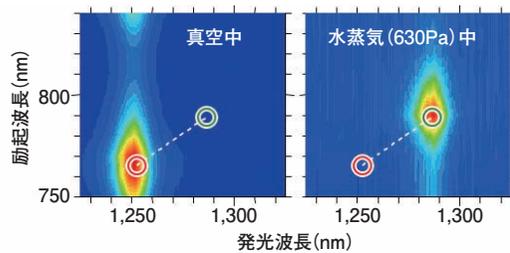


図2 架橋CNTの励起波長と発光波長マップ  
赤丸は真空中、緑丸は水蒸気圧中での位置。

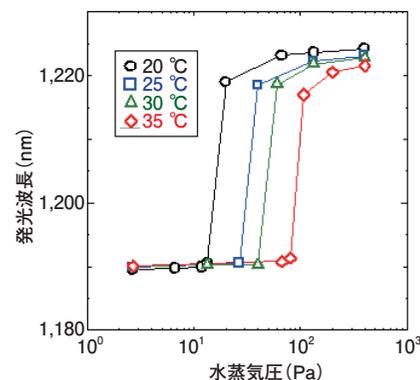


図3 CNTの発光波長の水蒸気圧依存性

ど水分子の凝集が起こりにくい。1 nmの直径のCNTの場合、室温での遷移圧力は水蒸気圧にして数十Pa、湿度にすれば10%に満たない。このことは、日本では冬の乾燥した気候の中でもCNTの表面が水で覆われていることを意味している。

### 水吸着層の分子レベルの構造

このように、疎水性といわれているCNTの表面は通常の大気中では水の吸着層で覆われていることが明らかになった。しかし図3の実験結果からは、この吸着層の分子レベルでの構造は分からない。そこで我々は分子動力学シミュレーションにより、吸着層の構造を探った。5.5 nm×5.5 nm×8.52 nmのセルが長手方向に周期的に繰り返される構造の中に直径が1.05 nmのCNTを置き、1つのセルあたりの水分子数を600個から1,000個程度まで変化させてシミュレーションを行った。

この結果、図4に示すように、CNTを囲む水分子の層が再現された。水分子は吸着層と外界の気相との間でダイナミックに出入りを繰り返すが、CNTの周りに2層の構造が形成されており、さらに水分子の数を増やしても、吸着層は2層以上に増えることはなかった。

水吸着層の厚みが2層にとどまる理由は、この層の中の水分子の水素結合の分布を解析することにより明らかになった。図5にCNTの軸方向について模式的に示すよう

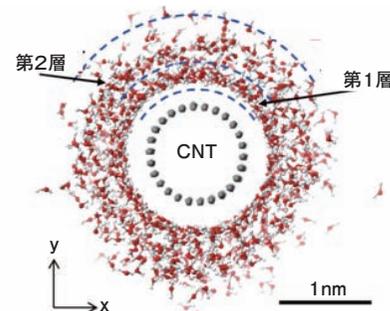


図4 分子動力学シミュレーションによって得られたCNTの水吸着層

に、1層目の水分子はCNTと水素結合を作れないため、水素原子はCNTの表面には向かず、これに平行になって隣の水分子と水素結合を形成する。その水分子の他方の水素原子は、同じ面内で別の水分子と水素結合を形成するか、約90°回転してCNT表面と反対方向を向く。すると、この反対方向を向いた水素原子は2層目の水素分子と水素結合を形成する。

すなわち、1層目と2層目の水分子は相補的に結合し、2層で水素結合が閉じた安定構造を形成する。2層目の水分子は1層目ほど明確に配列していないが、基本的にはこのような閉じた構造を作るため、それより外側の水分子との結合が弱く、3層目が形成されないのである。言い換えれば、CNTの周囲に形成される水分子は2層で閉じているため、外界との相互作用が弱く、それ以上には濡れが広がらない。すなわち、CNTは水で薄く濡れているのに、それ以上には濡れないのである。

### グラフェン表面の濡れについて

平面であるグラフェンの方が表面の濡れを計測するのが簡単そうに見えるが、現実にはさまざまな問題がある。

まず、CNTのように1次元の電子構造に共鳴させた分光計測ができないので、計測にはある程度大きな面積のグラフェンが必要である。現在、大きな面積のグラフェンを合成するには銅やニッケルといった金属基板が必要であるが、グラフェンは単原子層の厚みしかないため、それを基板上に載せると水に濡れる、濡れないといった性質が基板表面の性質に強く影響される。基板を化学的に溶解してグラフェンをメッシュにすくい上げることでより基板に接していないグラフェンを得ることは可能である。しかし、このようにして処理したグラフェンの表面には何らかの汚染が残り、清浄な試料を得ることが難しい。

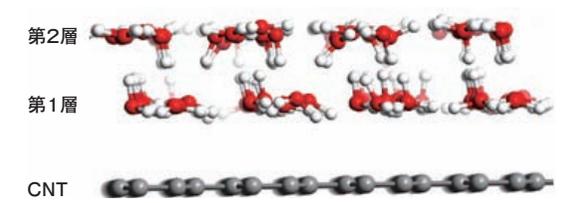


図5 CNTの水吸着層の構造モデル

このように実験的には、計測に必要な純粋な試料を得ることが困難であるものの、グラフェン自体の濡れ性はCNTの実験結果から予測可能である。CNTとグラフェンの違いは、表面の曲率である。一般に、曲率が大きい（直径が小さい）ほど、分子は表面に吸着しにくくなる。我々の実験結果にもその傾向が表れている。したがって、グラフェンの平坦な表面の方が水が吸着しやすいことが予想される。また、その構造は、図5のような2層構造になるはずである。実際、最近の分子動力学計算により、このような2層構造の吸着層が生じることが示されている。

### おわりに

疎水性と考えられているCNTの表面に、常温の大気中で水の吸着層ができていることは、だれも予想しなかったことである。それは、CNTの表面では水分子に対して分子間力による引力がはたらくものの、親水性表面の水素結合に比べるとはるかに弱い力にすぎないからである。

このように弱い力場であっても、水分子同士が水素結合で結び付き、2層の安定な構造をとることにより、吸着層を形成すると考えられる。分極を持たないCNTやグラフェンに水の吸着層が形成されることは、分極を持った表面にはより容易に水吸着が起こるので、通常の大気環境中ではすべての物質表面が水の吸着層で覆われていることを意味する。このような水吸着層が大気中での材料表面の特性に影響を及ぼしていると考えられる。