Accounts of Materials & Surface Research

Anomalous Intermolecular Interactions of Molecules on Curved Graphene Interfaces

Kengo Shimizu and Tomonori Ohba^{*}

Graduate School of Science, Chiba University 1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522, Japan E-mail: ohba@chiba-u.jp

Molecules have strong interactions with solid interfaces and thus apparently different properties on interfaces. Graphite has simple interfacial structure, because of being composed of only carbon atoms. New carbons such as graphene, carbon nanotube, and fullerene are graphite allotropes. Carbon nanotube and fullerene have curved interfaces, whereas graphite and graphene ideally have flat interfaces. We here demonstrate the interfacial interactions of sodium and chloride ions, water, and N_2 as representative monopole, dipole, and quadrupole polarizable molecules, respectively on graphene as a material having flat interface and on carbon nanotube are stronger than those with convex and flat interfaces. The

tendency becomes significant when π -conjugation for those carbons is taken into account. Stronger polarizable molecules thus are suggested to obtain significant electrostatic stabilities in a curved π -conjugated system. The significant electrostatic stability induces the various water phase and anomalous hydration structures of ions by their curvature effects.



Keyword: Nanostructure, Hydrogen Bonds, Hydration, Carbon Nanotubes

Kengo Shimizu obtained a Bachelor of Science in Chemistry, Chiba University in 2016. He is in a master degree program in Chemistry, Chiba University from 2016.

Tomonori Ohba obtained a Ph.D. in chemistry from Chiba University, Chiba in 2002. From 2003 to 2005, He was a research fellow of Japan Society for the Promotion of Science. In 2005, he was a research associate at Gakushuin University, Tokyo. Following an assistant professor position in Chiba University from 2006 to 2014, he was an associate professor in Chiba University from 2014. His research group works at the molecular systems at the interfaces of nanoscale materials and nanoscale material chemistry. He published more than 150 papers. He is an editor of International Scholarly Research Notices succeeding from ISRN Nanotechnology from 2011. He received the awards from The Commendation for Science and Technology by the Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Young Scientist Award of the Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, the Kao Foundation for Arts and Sciences in 2015, Carbon Society of Japan in 2012, and the Japan Society on Adsorption in 2012, and Kurita Water and Environmental Foundation in 2012.





グラフェン曲率界面での特異分子相互作用の発現と挙動

清水 研吾、大場 友則* *千葉大学 大学院理学研究科*

1. はじめに

気体分子は固体表面との強い相互作用によ って強く吸着されることが知られており、表面 構造が吸着気体分子の挙動に極めて大きな 影響を及ぼす。 例えば、表面のステップやキ ンク等の表面欠陥サイトはテラスと比べ分子と 強い相互作用が働くために分子を優先的に 吸着する。このように表面構造に応じて、表 面近傍の分子は強く影響を受ける。 グラフ ェンは最も着目されているナノ材料の1つであ り、全ての原子が表面・界面に曝されている特 異な物質である。1 グラフェンの同素体として グラファイトの他にフラーレンやカーボンナノ チューブがある。² グラファイトはグラフェンが 積層した構造であり、グラフェン同様に平坦界 面を有する。 吸着挙動において、 グラファイト はその積層されたグラフェンからの相互作用 の足し合わせによって、単層のグラフェンより も強い相互作用を持つ。3 また、3 層以上積層 したグラフェンの相互作用はグラファイトとほと んど変わらなくなることが示されている。フラ ーレンや単層カーボンナノチューブはグラフ エンと同様、単層であるが曲率を有するため に異なる界面分子挙動がみられると考えられ る。本稿ではグラフェン界面上に吸着される 分子の挙動に着目し、平坦なグラフェン界面 と凹凸のあるグラフェン界面との挙動の違いに ついて概説する。

2. 平坦および曲率界面上の分子間相互 作用

平坦な界面との分子間相互作用の例として、 グラフェンから受ける窒素分子の安定化エネ ルギーをFigure laに示す。また、曲率界面と の分子間相互作用の例として、カーボンナノ チューブから受ける窒素分子の安定化エネル ギーをFigure lbに示す。ここで、窒素分子と 炭素原子との相互作用はレナードジョーンズ

Acc. Mater. Surf. Res. 2016, Vol.1 (No.3), 86-98.

ポテンシャルで計算できるとし、窒素分子のポ テンシャルパラメーターは $\sigma = 0.3632$ nm、 $\epsilon =$ 104.2 K を、炭素原子のポテンシャルパラメー ターは $\sigma = 0.28$ nm、 $\varepsilon = 28.0$ K を用いた。^{4,5} 窒素分子は2原子分子であり、グラフェン面と 並行に吸着されることが報告されているが、
⁶こ こでは窒素分子を球形近似で扱う。 グラフェ ン表面に吸着される窒素分子は8 kJ mol⁻¹の 安定化を受けるのに対し、カーボンナノチュー ブ中に吸着された窒素分子は 0.8、1.0、1.5 nmのカーボンナノチューブでそれぞれ25、15、 11 kJ mol⁻¹となる。すなわち、カーボンナノチ ューブ中の界面はグラフェン界面と比べ、窒 素分子は最大で3倍以上安定化される。カー ボンナノチューブの直径が小さいほど窒素分 子は強く安定化される。 言い換えると、カー ボンナノチューブの凹界面の曲率が大きくな るほどに強く安定化されるといえる。これらは カーボンナノチューブの直径が小さくなるほど、 炭素の6角網面の曲率が増加することに起因



Figure 1. Potential profiles of N₂ on graphene (a) and carbon nanotubes of diameter 0.8, 1.0, and 1.5 nm (b). The center of carbon atoms in graphene and the center of carbon nanotubes are positioned at r = 0.

する。平坦な界面と比べ、凸界面では吸着 分子近傍の炭素原子の密度が減少し、吸着 分子--カーボン原子の数分布が遠距離側へ とシフトするために、吸着分子ーカーボンナノ チューブ間の相互作用が弱められる。一方、 凹界面では吸着分子近傍の炭素原子密度が 増加し、吸着分子--カーボン原子の数分布が 近距離側へとシフトするために、吸着分子ー カーボンナノチューブ間の相互作用が強めら れる。さらに曲率の大きいカーボンナノチュ ーブの場合は凹界面上に吸着した分子は付 近のカーボンナノチューブ円周上にある炭素 原子全てから求心的な相互作用が加わること で、Figure 1 で示されたように直径が 1.0 nm 以下になると著しく安定化される。また、凹界 面上に吸着した窒素分子構造は平坦な界面 や凸界面と比べ、秩序だった構造がみられる ことが示されている。7一方で、カーボンナノ チューブの外側は凸界面であり、この界面へ の窒素吸着の安定化エネルギーは 0.8、1.0、 1.5 nmのカーボンナノチューブでそれぞれ6、 7、7 kJ mol⁻¹となる。これは平坦な界面と比べ、 小さな安定化エネルギーとなり、凹界面とは異 なり、曲率が大きくなるにつれて、安定化エネ ルギーはわずかに小さくなるが、影響は顕著 にはみられない。このように窒素分子の吸着 に対する曲率界面の影響は極めて大きく現れ る。

3. 分極した界面上の分子間相互作用

グラフェンと分子との相互作用をより正確に



理解するためには、グラフェンの部分電荷を 考慮することが必要であると考えられる。まず は、平坦なグラフェンの場合について説明す る。グラフェンは 6 角網面構造が炭素原子の sp²結合によって構成されている。グラフェン に酸素官能基が多量に存在している場合や エッジが多いナノグラフェンの場合はグラフェ ン上に部分電荷を有すると考える必要があり、 吸着分子との相互作用にも多大な影響を及 ぼすが、一般的なグラフェンは部分電荷をも たないと考えて扱うことが多い。⁸⁻¹⁰しかしなが ら、グラフェンは上述の通りsp²結合によって構 成されているため、界面上には π 電子雲によ って、わずかにマイナスの部分電荷を帯びて いるはずである。

Figure 2a にコロネンの b3lyp/6-31+g レベル の密度汎関数計算の結果を示した(Gausssian '09により計算11)。コロネン表面はマイナスの 部分電荷を有しており、エッジ部はプラスの部 分電荷を有している。よって、一般的には中 性の界面として扱っているグラフェン界面にお いても π 電子雲によるマイナスの部分電荷を 有していると考えたほうがより正確である。 べ ンゼンの場合は π 電子雲による部分電荷を考 慮したモデルが提唱されており、このモデルを 用いてグラフェンモデルを構築した。12,13 レナ ードジョーンズポテンシャルは先のパラメータ ーを用いており、各炭素原子中心からの距離 でポテンシャルを求め、部分電荷は6員環の 中心にプラスの部分電荷を、そこから0.04 nm 離れた位置にマイナスの部分電荷を配置した (Fig. 2b)。 ただし、先の部分電荷を有さない レナードジョーンズポテンシャルパラメーター も、極性の小さな分子との相互作用から実験 的に求められたものであるため、π電子雲によ る相互作用が含まれている。この等方的なポ テンシャルに異方的なπ電子によるポテンシャ ルが加わっているために、一定程度オーバー エスティメートしている。しかしながら、従来モ デルの等方的に平均化した π 電子の寄与を 差し引くことは困難であるため、ここでは、この モデルを用いて、異方的な π 電子を考慮した モデルとπ電子の寄与を平均化した従来のモ

デルとの差異を議論する。

部分電荷を有したグラフェンによる吸着分子 への影響を調べるために、窒素分子に対して も4 重極子モーメントを考慮した部分電荷を含 んだポテンシャルモデルを用いた(ε/k_B =35.6 K, $\sigma = 0.3318$ nm, q/e = ± 0.373 C, N-N distance = 0.1094 nm)。^{10,14} エッジを有したナ ノグラフェンの場合、窒素分子はエッジサイト よりも6角網面上の基底面へ優先的に吸着す る。ここでは周期境界条件を用いて、エッジ のない均一なグラフェンを仮定し、吸着挙動 の違いを議論する。10 ここで、従来の異方的 なπ電子を考慮していないグラフェンモデルを averaged graphene と呼び、異方的な π 電子を 考慮したモデルを π-electron graphene と呼ぶ。 2 つのモデルを用いた窒素の吸着ポテンシャ ルと吸着等温線をFigure 3に示す。2つのモ デルで差異はみられず、グラフェンの部分電 荷に対する窒素分子の4 重極子モーメントの 影響は十分に小さいことがわかる。 このこと から、異方的な π 電子を考慮したモデルと π 電子を考慮していないモデルとでの差異はみ られず、π 電子の影響はほとんどないと考えら れる。 逆にいうと、極性の小さな分子との相 互作用から求められた従来の等方的なポテン シャルは π 電子の影響が極めて小さく、異方 的なπ電子による付加的なポテンシャル(本モ



Figure 3. (a) Potential profiles of N₂ on graphene in the averaged graphene model (black curve) and the π -electron graphene model (red curve). Graphene is located at *z* = 0. (b) N₂ adsorption isotherms for the averaged graphene (black curve) and the π -electron graphene (red curve) at 77 K.

Acc. Mater. Surf. Res. 2016, Vol.1 (No.3), 86-98.

デル)でのオーバーエスティメートは十分に少ないと考えられる。よって、 π 電子の寄与を平均化した従来のモデルでの π 電子の影響は非常に小さいと考えられるため、付加的な異方的な π 電子を考慮した本モデルを用いて π 電子の効果を調べる。

4.極性分子と平坦界面の分子間相互作 用

3項から4重極子モーメントを持つ窒素分子 は比較的小さな電荷の偏りとなるため、グラフ ェンの π 電子雲と弱く相互作用することが分 かった。 それではより大きな電荷の偏りを持 つと考えられる双極子モーメント、単極子モー メントの場合、異方的な π 電子を考慮したグラ フェンモデル (π -electron graphene model)との 相互作用や分子挙動はどうなるだろうか。 双 極子モーメント、単極子モーメントをそれぞれ 有する分子の代表として水分子とナトリウムイ オン、および塩化物イオンを用いて、グラフェ ンとの相互作用について考えていく。 水分 子モデルとして Mahoney と Jorgensen による TIP5P モデルを用いた(酸素原子と2 つの水 素原子、孤立電子対を考慮したモデル; $\varepsilon_{\text{H2O}}/k_{\text{B}} = 80.5 \text{ K}, \sigma_{\text{H2O}} = 0.312 \text{ nm}, q_{\text{H2O}}/e = \pm$ 0.241 C)。¹⁵ イオンのモデルはレナードジョ ーンズポテンシャルとクーロン相互作用を考 慮したモデルを用いた($\epsilon_{Na}/k_{B} = 43.0 \text{ K}, \sigma_{Na} =$



Figure 4. Potential profiles of water (a), Na ion (b), and Cl ion (c) on graphene with and without partial charges. Solid and dashed curves represent potential profiles in the π -electron and the averaged graphene, respectively. Graphene is located at *z* = 0. $0.273 \text{ nm}, q_{Na}/e = +1.0 \text{ C}; \epsilon_{Cl}/k_{B} = 20.2 \text{ K}, \sigma_{Cl} =$ $0.486 \text{ nm}, q_{Cl}/e = -1.0 \text{ C})_{\circ}^{16}$ Figure 4 に水分 子、ナトリウムイオン、塩化物イオンのグラフェ ンとのポテンシャルを示す。 水分子の場合 (Fig. 4a)も先の窒素分子のときと同様に異方 的なπ電子を考慮したグラフェンモデルと従来 の異方的な π 電子を考慮していないグラフェ ンモデルとの差異はわずかしかみられなかっ た。ここで、水分子の配向は水素原子がz軸 の正を向くように配置した。水素原子がグラ フェン側に向いているとき(水分子が z < 0 のと き)、異方的な π 電子を考慮したグラフェンモ デルの方が従来のモデルと比べ、安定化エネ ルギーが増加する(Fig. 4a: 6 kJ mol⁻¹から9 kJ mol⁻¹)。 一方で、イオンの場合(Fig. 4b and c) は2 つのモデルの違いが顕著に現れ、異方 的な π 電子を考慮したグラフェンモデルにお いて、ナトリウムイオンは著しく安定化エネル ギーが増加するのに対し、塩化物イオンは安 定化エネルギーが負になる(ナトリウムイオン: 4 kJ mol⁻¹から45 kJ mol⁻¹、塩化物イオン:5 kJ mol⁻¹から-35 kJ mol⁻¹)。このことから、大 きな極性を有する分子は従来のモデルでのポ テンシャルとは全く異なっており、異方的な π 電子を考慮したモデルを用いることで、π 電子 の影響を明瞭に現すことができたと考えられる。 一方で、従来のモデルは極性の小さな分子と の相互作用から求められたために、十分に π



Figure 5. Number distributions of Na ions (red curves), Cl ions (blue curves), and water (black curve) against the π -electron graphene. (a) A single ion is in the system and (b) multi-molecular water and ions are in the system.

電子の寄与が含まれていないと考えられる。

これらポテンシャルプロファイルから明 らかなように、1 つのナトリウムイオン、 塩化物イオンの分布を統計力学分子シミュ レーションにより求めると、ナトリウムイ オンはグラフェン界面に接触して多く存在 し、塩化物イオンはグラフェン界面からで きる限り離れて存在していることが、明ら かになった (Fig. 5a)。 一方で、多くのイ オン、水分子が存在する凝縮系での分子分 布 (Fig. 5b) をみると、ポテンシャル (Fig. 4) や単分子分布 (Fig. 5a) から推測される 分布とは異なり、グラフェンの単分子層で の分布が若干多くみられるのみで、ブロー ドに分布している。 これはイオンや水同 士の分子間相互作用(水和や水素結合形成) によって、イオンとグラフェンとの相互作 用の影響が弱められるためである。 すな わち、凝縮系での平坦界面上への分子吸着 においては π 電子雲の影響が明瞭にはみら れない。13

5. 曲率界面上の分子間相互作用

次に曲率をもったグラフェンの場合について 解説する。Figure 6にナトリウムイオンと塩化物



Figure 6. Potential profiles of Na ion (a) and Cl ion (b) for the 1.0 nm carbon nanotube in the averaged carbon nanotube model (dashed curve) and the π -electron carbon nanotube model (solid curve). Carbon nanotube center is located at *z* = 0.

イオンの直径 1.0 nm のカーボンナノチューブ とのポテンシャルを示す。 グラフェンとの相 互作用(Fig. 4b and c)の場合も異方的な π 電 子を考慮したグラフェンに対して、π 電子雲と のクーロン相互作用によって、ナトリウムイオン は安定化され、塩化物イオンは不安定化され ていたが、カーボンナノチューブ中では、安定 化エネルギーにおけるその傾向が一層顕著と なった(ナトリウムイオン: 7 kJ mol⁻¹ から 485 kJ mol⁻¹、塩化物イオン: 16 kJ mol⁻¹から-470 kJ mol⁻¹)。 一方で、カーボンナノチュー ブの外側の界面では異方的な π 電子を考慮 したグラフェンと考慮していないグラフェンモ デルでの差異は小さい(ナトリウムイオン: 3 kJ mol⁻¹から 19 kJ mol⁻¹、塩化物イオン: 4 kJ mol^{-1} から-15 kJ mol⁻¹)。 これはカーボンナ ノチューブ内部の凹曲率界面においてπ電子 の密度が高くなり、プラスイオンであるナトリウ ムイオンにとっては極めて安定な場となり、逆 にマイナスイオンの塩化物イオンにとっては不 安定な場となったといえる。 ただし、カーボン ナノチューブの凸曲率界面においても、界面 上に π 電子雲が薄く広がっているために、凹 曲率界面と同様になる。このような分子の指



Figure 7. (a) Snapshot of Na and Cl ions, and water adsorbed on a π -electron carbon nanotube. Green and yellow spheres represent Na and Cl ions, respectively. Water was depicted by a blue sphere (O atom) and two red spheres (H atoms). A carbon nanotube was depicted by black. (b) Number distribution of water (top), Na ions (middle), and Cl ions (bottom) from the center of a carbon nanotube. 向性は負に帯電させたカーボンナノチューブ においてもみられる現象であるが、¹⁷カーボン ナノチューブのような π 電子共役系では本質 的にみられる挙動であると考えられる。

この異方的な π 電子を考慮したポテンシ ャルモデルを用いた統計力学分子シミュレ ーションによって、凝縮系での分子構造を 調べた。 Figure 7a に異方的な π 電子を考 慮した 1.0 nm のカーボンナノチューブモデル に対するスナップショットを示した。また、 Figure 7b にカーボンナノチューブの中心から の各分子の存在分布を示した。 1.0 nm のカ ーボンナノチューブであるので、Figure 7bのr = 0.5 nm の位置にカーボンナノチューブが存 在し、r < 0.5 nm の分子分布はカーボンナノチ ューブ内部、r>0.5 nm はカーボンナノチュー ブ外部の分子分布を表す。 この分布からナ トリウムイオンはカーボンナノチューブ中に優 先的に吸着されていることがわかり、塩化物イ オンはカーボンナノチューブの外部かつ遠方 に存在することがわかった。 水分子はカーボ ンナノチューブ内部・外部ともに存在し、異方 的な π 電子を考慮したモデルの方が界面付 近により多く秩序だって分布している。13

これらイオンの分布は Figure 6のポテンシャ ルから推測される結果と一致した。 凝縮系に おいて平坦界面では単極子モーメントを有し たイオンでさえも、界面との相互作用は弱めら れ、流体間相互作用が主体的になる。 一方、 曲率界面ではその著しく強いポテンシャル場 によって、イオン挙動は界面の曲率に合わせ て変化する。 すなわち、曲率界面での特異 的な分子間相互作用が発現されたと考えられ る。

6. 特異水素結合による曲率界面に応じ た多様な相の発現

水分子は水素結合によって強く安定化され ることが知られている。 カーボンナノチューブ 中の水のダイナミクスは生体中の水チャネル 機構を調べるためのシンプルなモデルとして 考えることができ、カーボンナノチューブ中の 水の挙動を調べることで、水チャネル機構の

理解が促進されるといえる。 その点からも、 カーボンナノチューブ中の水の構造やダイナ ミクスを調べることは重要な課題となっている。 18-20 異方的な π 電子を考慮したカーボンナノ チューブモデルにおいて、曲率界面により秩 序だった構造形成がみられているが、従来の 異方的な π 電子を考慮していないカーボンナ ノチューブモデルにおいても、吸着された水 分子の構造は高次に制限された空間によって、 リング状の氷様構造形成が常温常圧下、高圧 化においてみられている。^{21,22} また、100 K 程 度の低温下において高圧下での計算でみら れたようなリング構造が発現することが報告さ れている。²³ さらに、1 nm 程度のカーボン ナノチューブ中の水が通常よりも早く輸送され ることが Holt らによって実験的に報告されて おり、24水分子間の双極子モーメントが輸送特 性と関連していることが示されている。25 一方 で、直径の大きなカーボンナノチューブ中の 水の輸送は電子顕微鏡の直接観察によってメ ニスカスを有しながら輸送されることが明らか となっている。26-28 すなわち、カーボンナノチ ューブの直径に応じた水分子ダイナミクスが 発現すると考えられる。 水分子のダイナミク スについて吸着速度による直接的な輸送速 度測定と赤外分光による振動モードからのク ラスター解析を行った結果、直径の小さなカ ーボンナノチューブでは水分子間の水素結合 が制限されるために単分子での速い輸送とな



Figure 8. Transmission electron microscopic images of carbon nanotubes of averaged diameter 1, 2, 3, and 5 nm, and their diameter distribution obtained from the images (bottom-right).

ることが明らかとなった。一方、直径の大きな カーボンナノチューブ中では水素結合によっ てクラスターを形成するため、輸送が遅くなる。 ²⁹ カーボンナノチューブ中の水の構造にお いても 1.0 nm 前後のわずかな直径の違いに 敏感に応じた構造変化がみられ、³⁰ カーボン ナノチューブの曲率の影響が強く現れること が示唆されている。

ここでは曲率(直径)の異なるカーボンナノ チューブ中に水蒸気を凝縮させた際に現れる 水構造、およびダイナミクスについて示す。 Figure 8 に各カーボンナノチューブの透過型 電子顕微鏡観察イメージとそこから求めたカ ーボンナノチューブの直径分布を示す。 用 いたカーボンナノチューブは Figure 8bより平 均直径が 1, 2, 3, 5 nm のものであり、それぞ れ HiPCO 法、Super Growth 法、CVD 法、 CVD 法によって合成されたものである。³¹ 1, 2, 3, 5 nm のカーボンナノチューブはそれぞ れシングルウォール、シングルウォール、ダブ



Figure 9. Potential profiles of water for the 1.0 (blue), 2.0 (red), 3.0 (green), and 5.0 nm carbon nanotubes (orange) in the averaged carbon nanotube model. Carbon nanotube center is located at z = 0. Solid curves represent interaction potentials by single-walled carbon nanotubes. Dashed curves for the 3.0 and 5.0 nm carbon nanotubes represent double- and quintuple-walled (five layered-walled) carbon nanotubes, respectively.

ルウォール、マルチウォールのカーボンナノチ ューブであり、ここで示した直径はカーボンナ ノチューブの内径である。

カーボンナノチューブ直径が小さいほど Figure 1 で示したのと同様に水分子は 1.0 nm のカーボンナノチューブとの強い相互作用を もち、2.0、3.0、5.0 nm のカーボンナノチューブ と相互作用が弱くなる(Fig. 9)。 実際のカー ボンナノチューブは Figure 8 に示したような直 径分布を有し、3 nm、5 nm カーボンナノチュ ーブはそれぞれ2層、多層カーボンナノチュ ーブであり、ここでは多層カーボンナノチュー ブを5層と仮定し、層数を考慮したポテンシャ ルプロファイルをFigure 9に破線で示した。こ こで、3 層以上のとき、外側のカーボンナノチ ューブはカーボンナノチューブ内部のポテン シャルに大きく寄与しないことが確認された。 層数を考慮すると1.0, 2.0, 3.0, 5.0 nm のカー ボンナノチューブでは水分子はそれぞれ 10.4、 7.4, 8.8, 9.3 kJ mol⁻¹安定化される。よって、 その相互作用の差は3kJ mol⁻¹である。室温 での水の運動エネルギーは kT~2.5 kJ mol-1 であり、カーボンナノチューブ直径に応じたポ テンシャルの差異と同程度であること、また後 述するが、カーボンナノチューブ中に吸着し た水分子の安定化エネルギーは 40 kJ mol⁻¹ 程度であることから、カーボンナノチューブ直 径による水分子の安定化の差異は大きくない。 すなわち、カーボンナノチューブ直径の違い による分子挙動の違いは空間的制約の程度 に強く影響されると考えられる。さて、実験的 にはカーボンナノチューブ中への水蒸気の導 入されやすさには大きな違いがあり、直径が 小さいほど導入されやすく、大きくなるにつれ て導入されにくくなる。 1.0 nm のカーボンナ ノチューブは比較的強い安定化場の影響で 導入されやすいことが推測されるが、他のカ ーボンナノチューブ直径のポテンシャルから はこの傾向を説明することができない(Figure 9)。これは、1つの水分子のポテンシャルプ ロファイルの安定化を求めたものであるためで あり、曲率の大きなカーボンナノチューブ(直 径の小さなカーボンナノチューブ)中における

Acc. Mater. Surf. Res. 2016, Vol.1 (No.3), 86-98.

水の方がより空間的な制約効果により、水分 子同士がクラスター形成を誘起され、強い水 分子間相互作用(水素結合)により安定化さ れるためにみられたと考えられる。³²

Figure 10a にカーボンナノチューブ中に 吸着された水の X 線回折パターンを示す。 また、数理科学的回折パターンフィッティン グ・統計力学的シミュレーションによって、計 算されたパターンも示した。 バルクの液体の 水は実験値とシミュレーションによって得られ た回折パターンとほぼ完全に一致した。³³ 一 方で、カーボンナノチューブ中に吸着した水 の回折パターンはシミュレーションでは実験の 回折パターンに比べ、細かな振動が残存して



Figure 10. (a) X-ray diffraction patterns of water adsorbed in carbon nanotubes of averaged diameter 1, 2, 3, and 5 nm, and bulk water. Solid curves: Experiment and dashed curves: Simulation. (b) Snapshots of hydrogen bonding of water (depicted by blue bar) in carbon nanotubes (depicted by black honeycomb structure) and bulk water.

おり、完全な一致とまでは至っていない。こ の主な原因は、シミュレーションではカーボン ナノチューブのモデルとしてある均一な直径 を有した理想的な構造を仮定している一方で、 実際には Figure 8 に示したように直径分布や 構造欠陥を有することに起因する。 それゆえ、 カーボンナノチューブ中の水のシミュレーショ ンパターンは完全な一致とまでは至っていな い。このカーボンナノチューブ構造の違いに もかかわらず、本制約のもとではよく一致して いるといえる。この回折パターンから得られた 水吸着構造イメージから水素結合を表したス ナップショットを Figure 10b に示した。ここから、 1 nm のカーボンナノチューブではカーボンナ ノチューブ軸に沿った1次元的な水素結合が 形成されており、その他の次元に対しては水 素結合形成が阻害されている。この水素結 合形成の阻害は先述の赤外分光測定からも みられており、1 nm のカーボンナノチューブ における速い輸送の原因となる。 一方、その 他のカーボンナノチューブ中の水やバルクの 水は3次元的な水素結合形成がみられた。

水素結合を統計的に評価するために、水 素結合数の分布を各カーボンナノチューブに 対してプロットした(Fig. 11)。 水素結合数の 分布から、バルクの水の水素結合数は1分子 あたり 2.2 となった。これは他の手法によって 得られた水素結合数と比べると少ない数であ るが、弱い水素結合の数をカウントせず、比較 的強い水素結合のみをカウントしている値とな る。22,34 5 nm のカーボンナノチューブではバ ルクの水とほとんど同じ水素結合数、分布で あるので、液体の水の構造であるといえる。 これに対し、1 nm のカーボンナノチューブは1 分子あたりの水素結合数が1.2となり極めて小 さく、水素結合数の観点からは超臨界水と同 様の構造を形成していると考えられる。また、 2 nm、3 nm のカーボンナノチューブでは水素 結合数が増加し、氷様の構造を形成している ことが示唆された。 特に2 nm のカーボンナノ チューブの系で詳細に調べると、水蒸気を導 入していく過程で、充填率が 0.5 を超えると急 速に氷様のクラスター構造が形成される一方

で、水蒸気を抜いていく過程ではそのようなク ラスター構造はみられない。^{35,36} このように水 蒸気が曲率の異なる界面に導入されると、気 体(水蒸気)が小さな凹曲率の5 nmのカーボ ンナノチューブ中で液化(水)し、凹曲率が少 し大きくなった 2 -3 nmのカーボンナノチュー ブ中では固化(氷)し、凹曲率の最も大きい 1 nmのカーボンナノチューブ中では超臨界気 体となる。 すなわち、ナノスケールの凹曲率 界面上で様々な相が発現することが示され た。

7. 極性分子構造の曲率界面の影響

水やイオンなどの極性分子の曲率界面との 相互作用については先の項で述べたが、まさ にこれは電解液の系である。 同様に、極性 有機分子を溶媒、イオンとした系もまた電解液 の系となる。これらの電解液が電極界面と物 理的、または化学反応を伴った吸着によって 作用すると電気を蓄えることができ、この現象 を利用することによる蓄電デバイスが開発され ている。37-41 水系電解液とグラフェン電極界 面の系では水がイオンのスムーズな輸送をサ ポートしている。42 また平坦界面に囲まれた ナノ空間においても、イオンと水、または極性 有機分子との特異的な相互作用によって、脱 溶媒和がみられ、これによって高い蓄電容量 が可能となる。43-47 曲率界面の場合は空間的 により制限されることになるため、脱溶媒和、 異常溶媒和構造の効果が強く発現する。48,49





曲率の効果はスーパーキャパシターの性能に 重要であることが報告されている。⁴⁰曲率界 面中の塩化ナトリウム水溶液の構造を前項と 同様にX線回折による構造解析とその数理科 学的回折パターンフィッティング・統計力学的 シミュレーションによって解析すると、カーボン ナノチューブ中で強固な水和構造が形成され ていることが明らかとなった。^{50,51}

Figure 12 にスナップショット(Fig. 12a)と各成 分の安定化エネルギー(Fig. 12b)を示す。 バ ルクの水は 41 kJ mol⁻¹の安定性がみられ、蒸 発熱のエンタルピー44 kJ mol⁻¹と熱エネルギ



Figure 12. (a) Snapshots of aqueous electrolyte solution in carbon nanotubes and bulk by hybrid reverse Monte Carlo simulation. Green and yellow spheres represent Na and Cl ions, respectively. Water is depicted by a blue sphere (O atom) and two red spheres (H atoms). A carbon nanotube is depicted by black. (b) Stabilized energies for each component of water-water, water-carbon nanotube, ion-ion, and ion-water interactions.

-3 kJ mol⁻¹程度の差となった。 バルクの電 解液は水分子間との相互作用による安定化 が33 kJ mol⁻¹と減少するが、イオンと水との水 和エネルギー11 kJ mol⁻¹、およびイオン対形 成によって、50 kJ mol⁻¹の安定化が得られる。 これらに対し、凹曲率界面中の安定性はどう なるであろうか。 水の場合は水分子間の安 定化が減少し、28 kJ mol⁻¹となるが、水分子と 凹曲率界面との比較的強い相互作用によっ て、バルクの水と同程度安定化エネルギー40 kJ mol⁻¹を獲得した。 電解液の場合は、曲率 界面上の水分子よりもさらに水分子間の安定 化が減少するが(18 kJ mol⁻¹)、イオンと水との 強固な水和構造形成による著しい安定化(22 kJ mol⁻¹)によって、全体では 51 kJ mol⁻¹安定 化される。 凹曲率界面の分子は先述の凹曲 率界面からのポテンシャルからも強く安定化さ れるとともにバルクとは異なる安定化構造がみ られ、水分子間の相互作用は弱められるが、 強固な水和構造がみられることからイオンの 著しい安定化の影響は強く現れる。

8. まとめ

本稿では曲率グラフェン界面の及ぼす分子 間相互作用とそれによる分子構造・挙動を平 坦グラフェン界面と比較しつつ概説した。曲 率グラフェン界面に吸着される分子の安定化 は平坦グラフェン界面と比べ高くなる。また、 グラフェン界面の持つ π 電子雲は凸の曲率 界面では低密度化し、凹の曲率界面では高 密度化する。分子とπ 電子共役系の界面と の相互作用では凹曲率界面でより顕著に現 れ、特に単極子モーメントを持つイオンの場 合、プラスイオンでは著しく安定化され、マイ ナスイオンは不安定化される。これにより、凹 曲率界面のイオンはプラスイオンが濃縮され るのに対し、マイナスイオンが希釈され、極め て特異な挙動を示す。

凹曲率グラフェン界面の特異な構造形成は X線回折からも明らかとなっており、水蒸気は 曲率の比較的小さな界面では液体の水として 振る舞い、曲率が大きくなるにつれ、氷構造、 超臨界水構造へと変化する。凹曲率の大き な界面では界面に囲まれることによる著しい 安定化と分子間相互作用の制限により、上記 の特異な構造形成がみられる。また、電解 液の場合は強い水和構造形成がみられ、分 子間相互作用が誘起された。このように凹曲 率界面では分子間相互作用から推測される 構造と他分子系の構造とは大きく異なる挙動 を示す。曲率界面上の分子は平坦界面とは 異なり、特異な挙動を示すことが明らかとなり つつあり、機能の発現に貢献している。^{40,52} しかしながら、その分子挙動は未だ明らかに なっていないことが多く、曲率界面の分子科 学の解明のために更なる当該研究の推進が 不可欠である。

9. 謝辞

Super Growth 法によるカーボンナノチューブ は産業技術総合研究所の畠博士から提供を 受けた。 透過型電子顕微鏡観察は千葉大 学共用機器センターの装置を用いて測定を 行った。 本研究は、科学研究費若手研究(A) 26706001、萌芽研究 15K12261、クリタ水・環 境科学振興財団、双葉電子記念財団の研究 助成によって遂行された。

参考文献

- 1) A. K. Geim, Science 2009, 324, 1530-4.
- A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat Mater* 2007, 6, 183-91.
- T. Ohba, A. Takase, Y. Ohyama, H. Kanoh, *Carbon* 2013, *61*, 40-46.
- 4) W. A. Steele, Surf. Sci. 1973, 36, 317-352.
- M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, G. C. Maitland, Editor, Oxford University Press, 1986.
- 6) L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 1375-1382.
- T. Ohba, T. Matsumura, K. Hata, M. Yumura, S. Iijima, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 15660-15663.
- L. R. Radovic, B. Bockrath, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5917-5927.

- L. R. Radovic, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17166-17175.
- T. Ohba, H. Kanoh, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 511-516.
- 11) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- P. Bonnaud, C. Nieto-Draghi, P. Ungerer, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 3730-3741.
- 13) T. Ohba, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016.
- 14) C. S. Murthy, S. F. O'Shea, I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **1983**, *50*, 531-541.
- 15) M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, J. Chem. Phys. 2000, 112, 8910-8922.
- 16) A. A. Chialvo, P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, J. *Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9379.

Acc. Mater. Surf. Res.

- L. Yang, S. Garde, J. Chem. Phys. 2007, 126, 084706.
- 18) B. Liu, X. Li, B. Li, B. Xu, Y. Zhao, Nano Lett. 2009, 9, 1386-1394.
- 19) J. Köfinger, G. Hummer, C. Dellago, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 15403-15417.
- 20) M. S. Sansom, P. C. Biggin, *Nature* 2001, 414, 156-9.
- 21) K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature* 2001, 412, 802-5.
- 22) R. J. Mashl, S. Joseph, N. R. Aluru, E. Jakobsson, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 589-592.
- 23) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka,
 S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda,
 H. Kadowaki, Y. Okabe, *Chem. Phys. Lett.*2005, 401, 534-538.
- 24) J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science* 2006, *312*, 1034-7.
- 25) G. Zuo, R. Shen, S. Ma, W. Guo, ACS Nano 2010, 4, 205-210.
- 26) M. P. Rossi, H. Ye, Y. Gogotsi, S. Babu, P. Ndungu, J.-C. Bradley, *Nano Lett.* 2004, *4*, 989-993.
- M. Whitby, N. Quirke, *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, 87-94.
- D. Mattia, Y. Gogotsi, *Microfluidics and Nanofluidics* 2008, 5, 289-305.
- 29) T. Ohba, K. Kaneko, M. Endo, K. Hata, H. Kanoh, *Langmuir* **2013**, *29*, 1077-82.
- 30) K. Koga, G. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature* 2001, 412, 802-805.
- 31) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 2004, 306, 1362-4.
- 32) T. Ohba, S. Yamamoto, T. Kodaira, K. Hata, *Langmuir* 2015, *31*, 1058-1063.
- 33) T. Ohba, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 126, 8170-8174.

- 34) T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, P. Koumoutsakos, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 1345-1352.
- 35) T. Ohba, S. Taira, K. Hata, K. Kaneko, H. Kanoh, *RSC Adv.* 2012, *2*, 3634-3637.
- 36) T. Ohba, S. Taira, K. Hata, H. Kanoh, J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 1211-1215.
- 37) S. Kondrat, C. R. Pérez, V. Presser, Y. Gogotsi, A. A. Kornyshev, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 6474.
- P. Simon, Y. Gogotsi, Acc. Chem. Res. 2012, 46, 1094-1103.
- 39) Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* 2011, 23, 4828-50.
- 40) J. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 6614-6626.
- E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 2001, 39, 937-950.
- 42) T. Ohba, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15185-15194.
- 43) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* 2006, *313*, 1760-3.
- 44) J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3392-5.
- 45) T. Ohba, K. Kaneko, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 17092-17098.
- 46) T. Ohba, N. Kojima, H. Kanoh, K. Kaneko, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 12622-12624.
- 47) A. Tanaka, T. Iiyama, T. Ohba, S. Ozeki, K. Urita, T. Fujimori, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 2112-3.
- 48) T. Ohba, H. Kanoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5658-63.
- 49) Q. Shao, J. Zhou, L. Lu, X. Lu, Y. Zhu, S. Jiang, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 989-94.
- 50) T. Ohba, K. Hata, H. Kanoh, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17850-3.

- 51) T. Ohba, ChemPhysChem 2014, 15, 415-419.
- 52) K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, L. Bocquet, *Nano Lett.* 2010, *10*, 4067-73.