

Title	分子スケールの曲率を有するカーボンナノチューブの濡れ
Author(s)	今立, 呼南
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72382
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (今 立 呼 南)	
論文題名	分子スケールの曲率を有するカーボンナノチューブの濡れ
論文内容の要旨	
<p>濡れ性は固体表面と液体との接触角で定義され、3つの界面に働く界面張力のバランスで決まる。分子スケールの曲率を有する表面構造をもつカーボンナノチューブ (CNT) の接触角は、直径10nm以下のとき直径に依存して変化することが実験により示唆されている。しかしながら、CNTの曲率によって実際に界面張力がどのように変化するのは明らかになっていない。また、界面が分子スケールの曲率を有する場合に、そもそも接触角と界面張力の関係を表すYoungの式が成立するか明らかとなっていない。さらに、CNT内部空間に存在する液体の濡れ (本研究ではCNT内壁の濡れと呼ぶ) はCNTの曲率による影響に加えて、液体がナノメートルスケールの狭い空間に閉じ込められることによっても濡れ性が変化する可能性がある。しかし、閉じ込めによる影響が発現し得る内径2nm以下のCNT内部の濡れ現象の可視化には至っていない。また、CNT内壁の濡れ性や界面張力に対する曲率効果に着目した議論はほとんどなされていない。そこで、本研究では分子スケールの曲率を有するCNTの表面および内壁の濡れを調べた。</p> <p>CNT表面の濡れに関しては、濡れの変化が直径に依存する直径10nm以下のCNTの濡れ性が直径に依存する要因を分子論的な観点から明らかにするために、分子動力学解析を行った。実際には直径1.55nm~7.00nmのCNTがアルゴン (Ar) 単原子分子からなる液体 (Ar液体) に浸かった系について、CNTの接触角およびCNTに働く濡れによる力を調べた。また、CNTのような円筒形状の固体表面の界面張力を計算する新たな方法を考案し、CNTの界面張力の直径依存性を調べた。CNT内壁の濡れに関しては、CNT内部に充填された白金 (Pt) の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、液体が内壁となす接触角の内径依存性を調べた。実際にはTEM内で開端CNTの先端もしくはCNT側壁に形成した空孔から通電加熱によりPtの充填を試みた。</p> <p>分子動力学解析の結果、CNT表面の接触角は先行研究で得られた濡れ性と同様にCNTの直径に依存することがわかった。しかし、接触角の直径依存性の傾向は界面の位置をどこに定義するかにより異なることも示された。接触角が変化する要因として以下の2つを明らかにした。まず、直径3.89nm以下のCNTにおいては接触線近傍のAr液体に対してCNTから外力を受けていることが分かった。この外力は接触線近傍のAr分子がCNT壁面をなす炭素六員環にピニングされることで生じたものと考えられた。原子レベルで凹凸の無いグラフェンで構成されているCNTにおいてこのようなピニング効果が発現することは大変興味深いことである。もう一つの要因は曲率による界面張力の変化である。これについては本研究で新たに導いた円筒面に対する界面張力の計算式を用いてCNTの固気および固液界面張力が直径7.00nm以下において変化することを示した。さらに、本研究で行った計算により得られた結果から、接触角と界面張力の関係を表すYoungの式がCNT直径3.89nm以下においては適用できず、ピニング力を考慮した補正項を加える必要があることが明らかとなった。</p> <p>CNT内壁の濡れに関しては、先端の開いたCNTの先端から充填する方法では内径4.8nmのCNT内部に融解したPtを充填することに成功した。一方で、酸素プラズマ処理により2層CNTの側壁に空孔を形成し、その空孔からPtを充填することで、最小1.7nmの内径のCNTに充填できた。内径2nm以下のCNT内部に液体が浸入する過程を直接観察した例はこれまでになく、本研究が初めてである。PtがCNT内部に浸入するメカニズムは2つの行程からなることが示唆された。まず、充填口に接触しているPt粒子の一部がCNT内壁に接触する。このときPt粒子の直径がCNTの内径よりも大きい場合には、Pt粒子全体がCNT内部に充填されずに、一部浸入した状態になった。この状態から、別のPt粒子からPt原子が供給されることにより、CNT内部にPtが浸入する。通電加熱下で、内径1.7nm~7.5nmのCNT内部に充填された液体のPtが内壁となす接触角を調べた結果、内径3.8nm以上のCNTでは接触角は一定値を示したが、内径1.7nm~4.8nmのCNTでは内径の減少に伴う接触角の減少が見られた。内径3.8nm以上においては接触角の誤差が最大で20° と大きいため、分子動力学解析により得られたCNT表面の濡れの結果を考慮すると、この領域において曲率による界面張力の変化によって接触角が変化しても矛盾はないと考えられた。また、内径1.7nm~4.8nmにおいて見られた内径の減少に伴う接触角の減少は、液体分子が狭い空間に閉じ込められることによる影響を受けたと考えられた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (今 立 呼 南)			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	准教授	平原佳織
	副 査	教授	芝原正彦
	副 査	教授	高谷裕浩
	副 査	准教授	山口康隆

論文審査の結果の要旨

固体表面に微細構造が存在する場合、Cassie 状態のようにみかけの表面エネルギー変化による濡れ性の変化がみられることがあるが、分子・原子レベルの微細構造では表面エネルギーそのものが変化しうる。カーボンナノチューブ (CNT) は、グラフェンが一樣な曲率で湾曲して継ぎ目なく閉じた理想的な円筒構造体であり、究極に微細な曲面形状を有する固体表面における濡れ現象を解き明かす対象物質として最適といえる。Wilhelmy 法に基づいた CNT 1 本レベルの力計測実験からは、直径 10nm 以下のとき直径に依存した接触角変化が示唆されているが、CNT 表面の有する分子スケールの曲率が実際に界面張力にどのように影響するかは未解明である。そもそも、そのような曲率の界面を有する系において Wilhelmy の式や Young の式が成立するかも明らかとされていない。さらに、円筒状 CNT の内部空間における液体の濡れは、そのような狭い空間への閉じ込めという幾何学的制約にも影響される可能性があり、様々な予測はなされているが可視化による実証はない。本論文では、分子スケールの曲率を有する固体表面における濡れ現象を解き明かすために、CNT の表面の濡れに関する分子動力学解析および内壁の濡れの透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。前者ではアルゴン (Ar) 単原子分子からなる液体に直径 1.55~7.00nm の CNT が浸かった系について CNT に働く濡れによる力および接触角を評価した。後者では、融解した白金 (Pt) を直径 2nm 以下の CNT 内部へ充填する手法を開発し、液体の Pt が内壁となす接触角を評価した。以下に、主な成果を要約する。

- 分子動力学解析の結果、接触角は CNT の直径に依存することが示された。ただし、その依存性の傾向は界面の位置の定義の仕方によることも示され、それについては議論の余地があるが CNT 壁面に界面を取る場合には先行研究での実験結果と一致した。また、CNT 直径が 3.89nm 以下のとき、接触線近傍の Ar 分子に対して CNT から外力を受けることが示唆された。これが接触角変化の要因のひとつと考えられる。この外力は、CNT 表面が正の曲率を有することによってそれをなす炭素六員環が Ar 分子のピンングサイトとなり得る、と考えればそれに由来するものとして矛盾なく説明できるが、これに関してはさらなる検証が必要である。
- 円筒面に対する界面張力の計算式を本論文で新たに導出した。これにより直径 7.00nm 以下の CNT において固気および固液界面張力が変化することを示した。
- 接触角と界面張力の計算結果から、それらの関係を表す Young の式は、CNT 直径 3.89nm 以下の場合には、ピンング力を考慮した補正項を加えることにより成立することを明らかにした。この補正項を加えた関係式は、界面の位置を CNT 壁面から Ar の第一吸着層の間に存在する空乏層のどの位置にとっても成立することも示された。
- 固体物質が液面に引きこまれる力と接触角および界面張力の関係を示す Wilhelmy の式について、本論文での計算結果をもとに検証した結果、直径 7.00nm 以下の CNT に適用できることが示され、Wilhelmy 法による接触角計測実験の妥当性を裏付けた。
- TEM 内でマニピュレータを用いて、開端させた 1 本の CNT の先端から通電加熱により融解した Pt を充填する方法では、充填に成功した CNT の内径は最小で 4.8nm であった。閉じ込め効果の発現しうる内径は 2nm 以下であり、そのような細い CNT に対しても充填可能な新たな方法の開発に取り組んだ。その結果、酸素プラズマ処理により

CNT 側壁に空孔を形成して融解した Pt を浸入させる方法を確立した。内径 2nm 以下の CNT 内部への液体浸入過程を可視化できたのは本研究が初めてであり、その浸入機構にはマクロスケールで見られる毛管現象とは異なる要素が存在することも示唆された。さらに、Pt ナノ粒子の表面にグラフェン層を析出させることにより、Pt がカプセル状 CNT に内包された状態を形成するという第 3 の方法も見いだした。これらの方法によって、最小 1.7nm の内径の CNT への液体 Pt の充填に成功し、そのような系における液体の観察手法を確立した。

- ・ 通電加熱下で融解した状態の Pt が内径 1.7nm~4.8nm の CNT 内部へ浸入する過程において、CNT 内壁となす接触角が内径の減少に伴い減少することを TEM 観察から実証した。

以上のように、本論文で得られた成果は分子スケールの曲率を有する固体表面における濡れを本質的に解き明かす鍵となりうるものであり、ナノスケールの視点から濡れに関する科学技術の進展に寄与するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。