



ナノチューブ中のイオンの水和構造

二村竜祐¹ 服部義之² 金子克美¹

1 信州大学 先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所

2 信州大学 繊維学部

キーワード : カーボンナノチューブ, 水和構造, カリウムイオン, EXAFS 測定

1. 背景と研究目的

単層カーボンナノチューブの内側の疎水的ナノ空間中における水の動的特性と構造の理解は生体内の水チャンネルにも関係して広く関心を持たれ、まだ十分な理解が得られていないことから比較的多くの研究がなされている[1-3]。しかしながら、より重要性の高いナノチューブ細孔内での水とイオンの共存状態については、詳細な検討を行った例は少ない。現在申請者はドイツとフランスのグループとの共同研究によって、中性子散乱から K と Cl イオンが共存するときの、水のダイナミックスを検討している。この研究に対応して、単層カーボンナノチューブ中のイオンの水和状態がどのようになっているかが明らかになると、ナノスケールの疎水性空間中における“イオン水溶液”の理解が深まる。本実験では元素種選択性のある XAFS 測定により K イオンの最近接の酸素原子数を決めて詳細な水和構造を決定して、上記目的にある理解をふかめる。

2. 実験内容

単層カーボンナノチューブのチューブ細孔中に KCl を予め導入し、その後水蒸気吸着によって、チューブ細孔内に“5 wt%KCl 水溶液”を作成した[4]。また比較のためにバルクの 5 wt%KCl 水溶液も実験室で調製しあいち SR に持ち込んだ。測定対象はカリウムイオンの K 吸収端(3.6074 keV)であり、持ち込んだサンプルについて BL6N1 ラインにて XAFS 測定を行った。他の気体の吸着をさけるために He 雰囲気下にて測定を行った。

3. 結果および考察

バルクの KCl 粉末(黒)、5 wt%KCl 水溶液(青)及びナノチューブ細孔中の 5 wt%KCl 水溶液(赤)のカリウム元素の K 吸収端の XANES プロファイルを図 1 に示す。バルクの KCl 粉末では 3.630 keV 以下において 3.612、3.616 及び 3.629 keV に 3 つのピークが見られる。一方、バルクの 5 wt%KCl 水溶液では 3.618 keV のみピークが見られ、細孔中の 5 wt%KCl 水溶液でも、ピーク位置は低エネルギー側にシフトしたが(3.616 keV)、バルクの水溶液のものに近い形状となった。これらのことは我々の手法により調製したカーボンナノチューブサンプルにおいて、カリウムイオンが導入されており且つ、カリウムイオンは水和構造を形成していることを示唆している。詳細な構造について検討を行うために EXAFS 測定を行い、フーリエ解析により水和半径及び隣接水分子数を決定した。図 2 に求めた動径構造関数を示す。KCl 粉末では最近接原子間距離が 0.306 nm となり、これは KCl の結晶構造から見積もられる値と良い一致を示している。バルク及びカーボンナノチューブ細孔中の KCl 水溶液ではそれぞれ 0.271 nm 及び 0.265 nm となり、細孔中のものが若干小さくなったが、これらは以前に報告された値(0.260-0.295 nm)と良い一致を示している[5]。また配位数は、バルク水溶液では 5.08 であり、カーボンナノチューブ細孔中の水溶液では 4.08 へ減少した。これらのことは、制約空間の効果のために、単層カーボンナノチューブ細孔中において形成されるカリウムの水和構造はバルクとは大きく異なることを示している[4]。更なる詳細な議論は、今後 EXAFS 測定の積算時間を増やし、振動をより詳細に検討する必要がある。

4. 参考文献

1. K. Koga G.T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature* **412**, 802 (2001).
2. Y. Maniwa et al. *Chem. Phys. Lett.* 401, 534-538 (2005).
3. G. F. Reiter, A. Deb, Y. Sakurai, M. Itou, A. I. Kolesnikov, *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4433-4437 (2016).
4. T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11860 (2002).
5. H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **93**, 1157-1204 (1993).

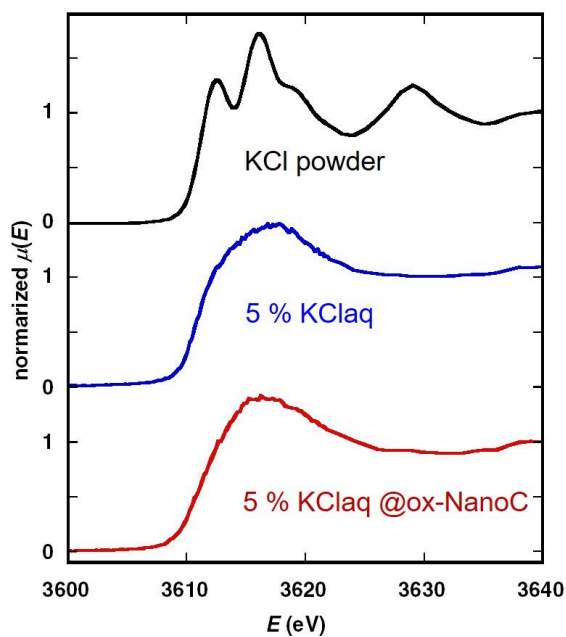


図1 XANES プロファイル

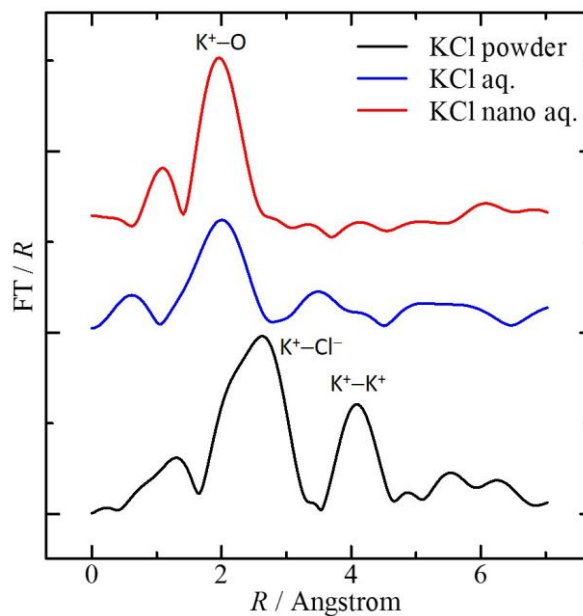


図2 EXAFS 測定より求めた動径構造関数