



# ナノチューブ中でカリウムイオンの形成する水和構造

二村竜祐<sup>1</sup> 服部義之<sup>2</sup> 金子克美<sup>1</sup>

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、塩化物イオン、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。前回のあいちSRにおけるBL6N1ビームラインでの実験(実験番号：201606118)で、EXAFS測定により単層カーボンナノチューブ中のKイオンの水和構造についての知見を得た。この結果によると、制約空間の効果のためにKイオンの水和数は細孔中でバルクと比べ減少した。今回の実験では、EXAFS測定の積算時間を増やし、高エネルギー領域までS/N比の高いデータを得ることで、より信頼性の高い水和構造の解析を目指した。

## 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(3.61 keV)および塩化物イオンのK吸収端(2.82 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

今回のXANES測定でも前回の測定結果同様に、カーボンナノチューブ細孔中の5 wt% KCl水溶液のプロファイルは、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。

今回(青)と前回(赤)のカーボンナノチューブ細孔中の5 wt% KCl水溶液のEXAFS測定から得た $k\chi(k)$ 関数の比較を図1に示す。低波数領域は両者ともよい一致を示した。しかしながら今回の測定において、原因についてはよくわかっていないが、 $8.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に鋭いノイズがみられた。このノイズが解析に大きく影響を与えるために、今回の測定データからはフーリエ解析による詳細な議論が困難となった。

そのために、さらなる実験の機会を設け、2017年8月のあいちSRのシフトで同様の測定を行うことを予定している(実験番号：20173025)。サンプルからの水の蒸発がこのノイズの原因として挙げられるため、次回測定ではサンプルをキャピラリーに封管したものを持ち込み、測定することを予定している。

今回予備測定としてClのK吸収端についてのXANES測定も行った。図2に粉末のKCl結晶(黒)、バルクの5 wt% KCl水溶液(青)およびカーボンナノチューブ細孔中の5 wt% KCl水溶液(赤)のプロファイルを示す。KイオンのK吸収端同様に細孔中の5 wt% KCl水溶液のプロファイルはKCl結晶ではなくバルクの水溶液のプロファイルに近い形状となり、細孔中でClイオンが水和構造を形成していることがわかる。また非常に興味深いことに、2.819 keVにおいて、KCl結晶およびバルクの5 wt% KCl水溶液では見られないプリエッジが確認できた。このことは細孔中でのClイオンの水和結合の特異性を示してお

り、制約空間の効果が K イオンよりも Cl イオンに顕著に表れていることを示唆している。次回の測定では Cl の K 吸収端の EXAFS 測定も予定しており、この特異な水和構造の解明を目指す。

#### 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).

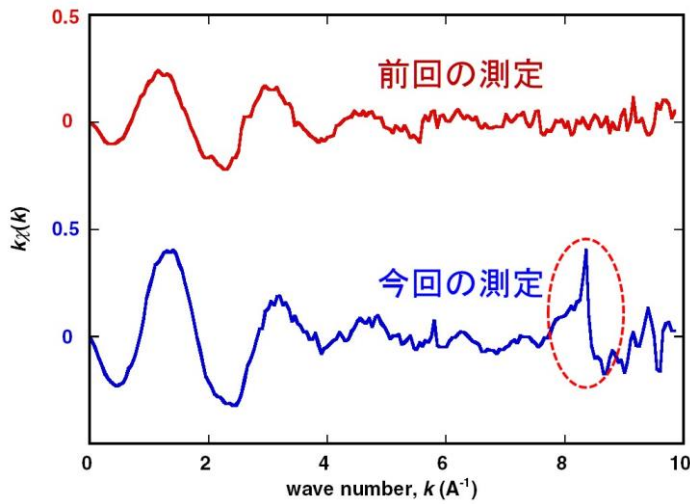


図 1  $k\chi(k)$ 関数の比較

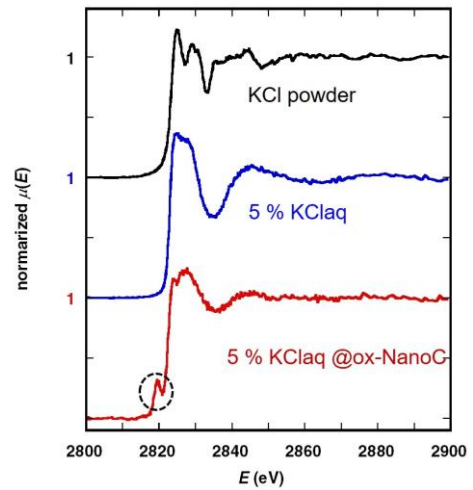


図 2 Cl 元素の K 吸収端の XANES プロファイル