



カーボンナノ空間でカリウムイオンと塩素イオンの形成する水和構造

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、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。我々はこれまでにあいち SR における BL6N1 ビームラインでの 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。さらに Cl 元素の NEXAFS プロファイルには、配位結合の歪みに関する Pre-edge の存在を確認した。本実験では、ナノチューブ系との比較のために、活性炭素繊維細孔中の塩化カリウム水溶液についても同様の測定を行いカーボンナノ空間での K および Cl イオンの水和構造に対する知見を得ることを目指した。

2. 実験内容

単層カーボンナノチューブ(ox-NanoC)および活性炭素繊維 A20 の細孔中に 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]。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。測定は He 雰囲気下にて行い、サンプル部は水の脱着を抑えるために X 線の吸収の影響の少ないポリマーフィルムでシールした。

3. 結果および考察

図 1 に各サンプルに対し、K 元素の K 吸収端の EXAFS 測定を行った結果を示した。今回新たに調製した A20 サンプル（青）においても、バルクの水溶液のもの（緑）に似た K イオンの EXAFS プロファイルが得られた。このことは A20 サンプル中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している。水和構造の解析のためにフーリエ解析を行い、得られた動径分布関数を図 2 に示した。バルク（緑）でみられる第一水和半径に由来する 2.33 Å のピークは、A20 細孔中（青）では近距離側（2.29 Å）へシフトした。このことは活性炭素繊維細孔中においても、K イオンの水和構造に対し空間制約の効果が見られることを示している。カーボンナノチューブ細孔中（赤）ではさらに近距離側（2.03 Å）へのシフトが見られ、活性炭素繊維の有するスリット型細孔中のものに比べてシリンダー状細孔を有するナノチューブ細孔中において空間効果の効果が大きいことを示唆している。

図 3 に Cl イオンの K 吸収端における NEXAFS（左）および EXAFS（右）プロファイルを示した。NEXAFS において、カーボンナノチューブ細孔中の 5 wt%KCl 水溶液(赤)では Pre-edge が確認できた。しかしながら A20 細孔中のものではこの Pre-edge が見られず、このことはカーボンナノチューブ細孔中における Cl イオンの水和結合の特異性を示すものである。現在、これらの EXAFS プロファイルを用い

て水和半径および水和数に対する詳細な構造解析を行っており、またデータの再現性と信頼性向上のために11月下旬に追加で測定を行う予定である（実験番号：201704034）。

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).

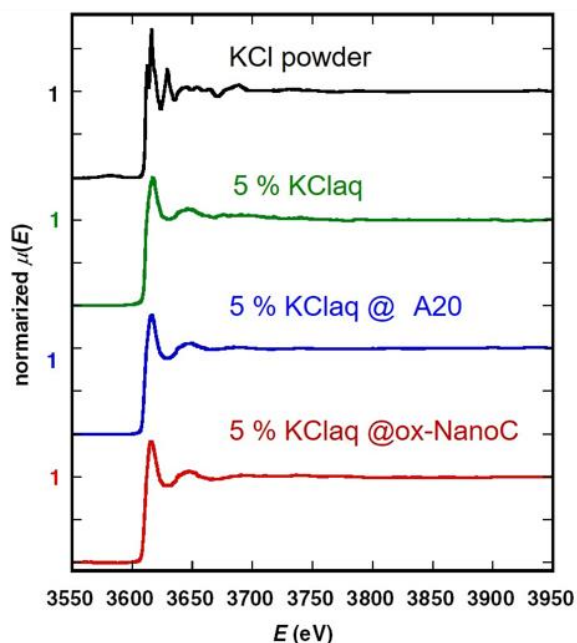


図1 K元素のK吸収端におけるEXAFSプロファイル

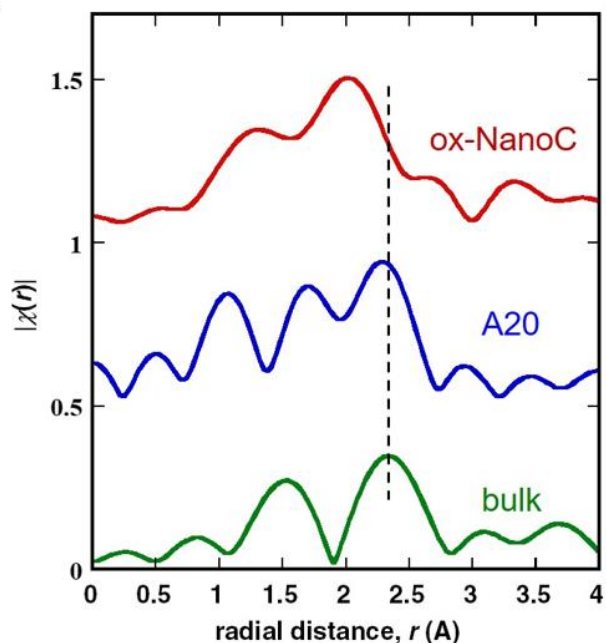


図2 EXAFSから求めたKイオンの動径分布関数

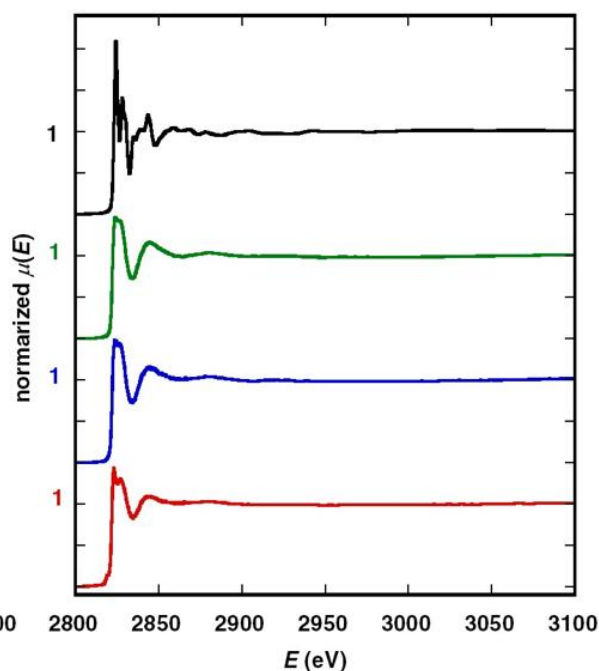
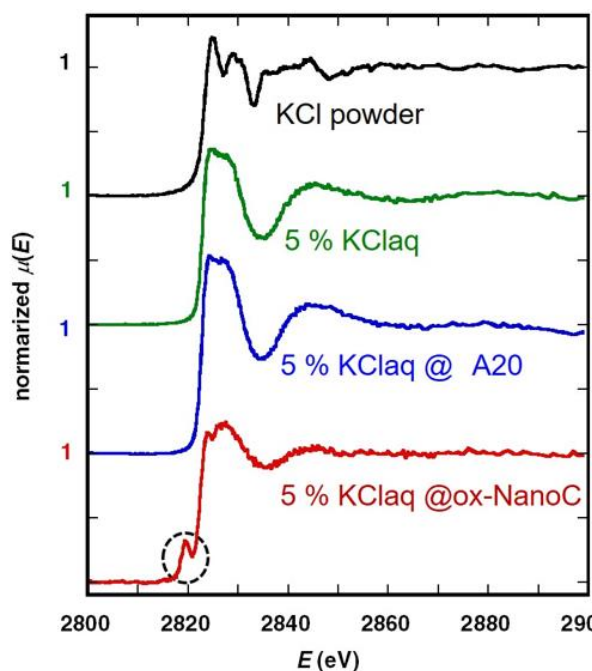


図3 Cl元素のK吸収端におけるNEXAFS（左）およびEXAFSプロファイル（右）