



疎水性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

我々はこれまでに、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 イオンおよび Cl イオンの水和構造について検討を行ってきた。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。

これまでの我々の結果によると、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係する Pre-edge の存在を確認した。本実験では、これまでの結果の確認のために測定の再実験及び、比較実験として KCl 水溶液を導入後真空加熱処理により吸着水を脱着したナノチューブ、そして KCl を導入する前のナノチューブに対して同様の XAFS 測定を行ったのでその結果を示す。

2. 実験内容

単層カーボンナノチューブ(ox-NanoC)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、サンプルから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。

また KCl 水溶液を導入後、真空加熱処理（150 度 < 0.1 Pa, 2 h）を行った ox-Nano C、そして KCl の導入を行っていない ox-Nano C に対しても同様の測定を行った。これらのサンプルは大気中の水の混入を避けるために、あいち SR 内にあるグローブボックス内にて専用のセルに導入し測定した。

3. 結果および考察

図 1 に KCl 水溶液を導入した ox-Nano C 及び KCl 水溶液を導入していない ox-Nano C の Cl 元素の K 吸収端の NEXAFS 測定を行った結果を示す。KCl 水溶液を導入した ox-Nano C では前回の測定同様にバルクの水溶液に近いプロファイルとなり、Pre-edge も確認できた。しかしながら、ブランクとして測定した KCl 水溶液を導入していない ox-Nano C でもこの Pre-edge が見られた。このことは KCl 水溶液を導入していない ox-NanoC にも Cl 元素が不純物として相当量含まれており、Pre-edge が不純物に由来するものであることを示している。

一方で K 元素の K 吸収端では（図 2）、KCl 水溶液を導入していない ox-Nano C において K 元素による吸収が見られず不純物である K 元素が存在しないことがわかった。これらより以後は K イオンの水和構造についてのみ検討を行った。図 3 に KCl 水溶液を導入した ox-Nano C 及びに KCl 水溶液を導入後、水を脱着した ox-Nano C の K 元素の K 吸収端の EXAFS プロファイルを示した。水の脱着後も K 元素の吸収端が見られ、そのプロファイルはバルクの KCl 結晶とは異なるものとなった。これらのことは KCl がナノチューブの細孔中ではバルクのように大きな結晶構造を取れず配位状態がバルクの結晶とは大きく異なることを示唆している。さらに水の脱着により EXAFS プロファイルの強度の振幅が

小さくなっており、この変化は K イオンの脱水和に由来すると考えられる。今回の測定により EXAFS 測定により K イオンの水和状態を捉えられること及び Cl イオンは Nano C サンプル中に不純物として含まれていることが確認できた。今後は違う種類のカーボンナノチューブを用いて同様の測定を行うことを予定している。さらに、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う予定である。

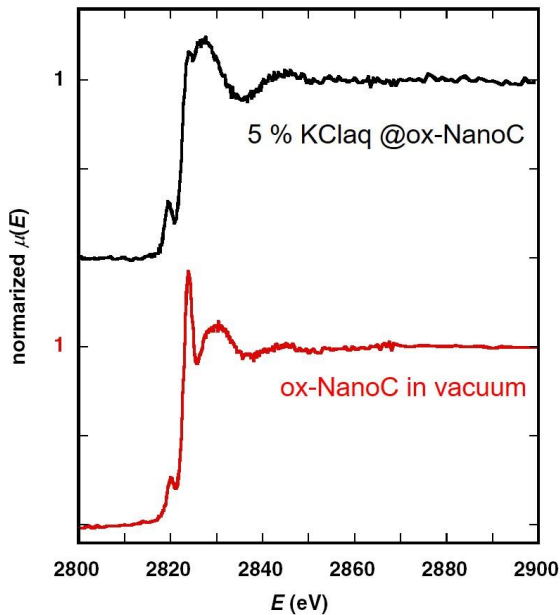


図 1 Cl 元素の NEXAFS プロファイル

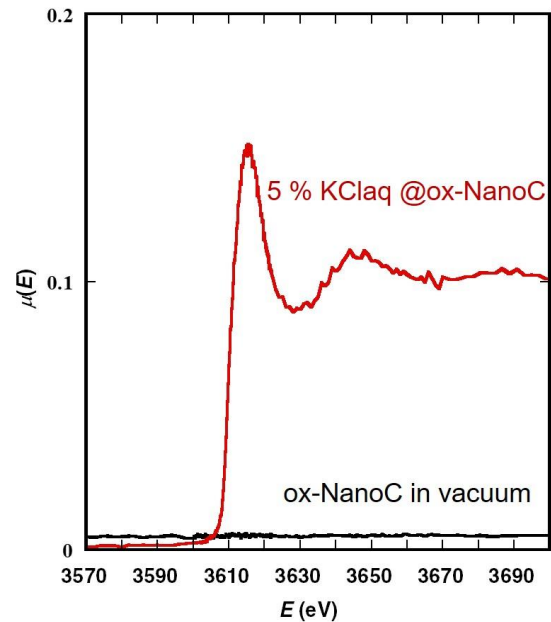


図 2 K 元素の NEXAFS プロファイル

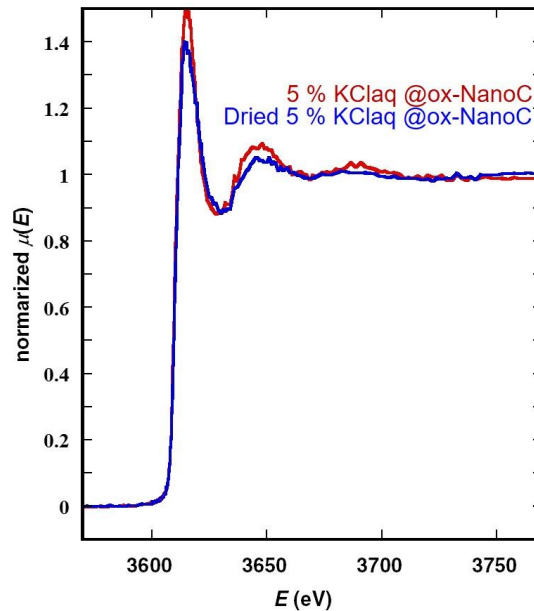


図 3 K 元素の EXAFS プロファイル

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).