



# 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の空間制約依存性

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

<sup>1</sup>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

<sup>2</sup>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(Nano-C, チューブ径 1 nm)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内側の疎水的ナノ空間中における水溶液の動的特性と構造の理解は、生体内のイオンチャネルにも関係して広く関心を持たれているが、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。また Nano-C 中には Cl が不純物として含まれるため、Cl イオンの水和構造に対する EXAFS 測定からの検討が困難であることがわかった。本実験では、カーボンナノチューブのチューブ径が水和構造に与える影響について検討を行うために、1.5 nm のチューブ径を有する単層カーボンナノチューブである e-Dips（株式会社名城ナノカーボン社製）に KCl 水溶液を導入し、その EXAFS 測定を行ったのでその結果を示す。

## 2. 実験内容

酸化処理を行った単層カーボンナノチューブ（ox-eDips, チューブ径 1.5 nm）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[1]。測定対象はカリウムの K 吸収端(3.61 keV)および塩素の 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 の導入を行っていない ox-eDips に対しても同様の測定を行った。

## 3. 結果および考察

図 1 に、5% KCl 水溶液を導入した ox-eDips（赤）及び導入していない ox-eDips（黒）の K（カリウム）の K 吸収端における NEXAFS プロファイルを示す。KCl 水溶液を導入した ox-eDips でもこれまでの測定と同様にバルクの水溶液に近いプロファイルとなり、e-Dips カーボンナノチューブ細孔中においても K イオンの周りに水が配位した水和構造を形成していることがわかる。また KCl 水溶液を導入していない ox-eDips ではカリウムによる吸収は顕著ではなく、不純物であるカリウムがほとんど存在しないことがわかった。

一方で Cl（塩素）の K 吸収端の NEXAFS プロファイル（図 2）では、KCl 水溶液を導入していない ox-eDips でも吸収端での鋭い立ち上がりが確認できた。このことは、ox-eDips に塩素が不純物として含まれていることを意味している。KCl 水溶液の導入により、NEXAFS プロファイルはバルクの水溶液のプロファイルに近くなったが、e-Dips に含まれている不純物由来の 2.82 keV 付近のプリエッジが存在した。このため EXAFS プロファイルの解析による Cl イオンの水和構造についての詳細な解析は困難であると考えられる。今後 e-Dips に含まれる塩素の不純物の除去もしくは Br（臭素）イオンに変えて水和構造の検討を行うことを計画している。

図 3 に示すように、5 wt% KCl 水溶液を導入した ox-eDips のカリウムの K 吸収端における EXAFS

プロファイルも測定した。今後これらに対しフーリエ解析を行い、水和半径及び水和数について詳細に検討を行う予定である。

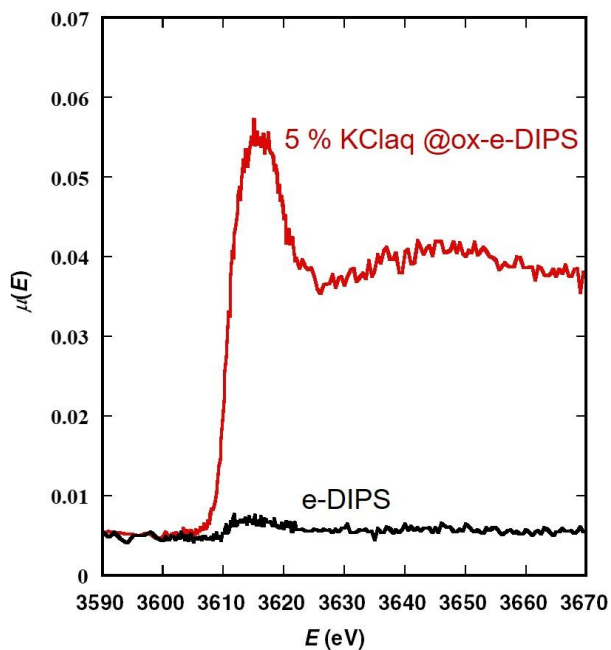


図 1 カリウムの NEXAFS プロファイル

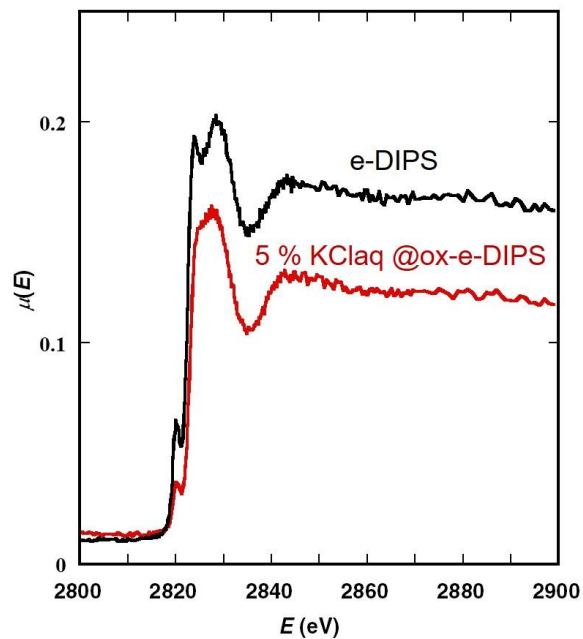


図 2 塩素の NEXAFS プロファイル

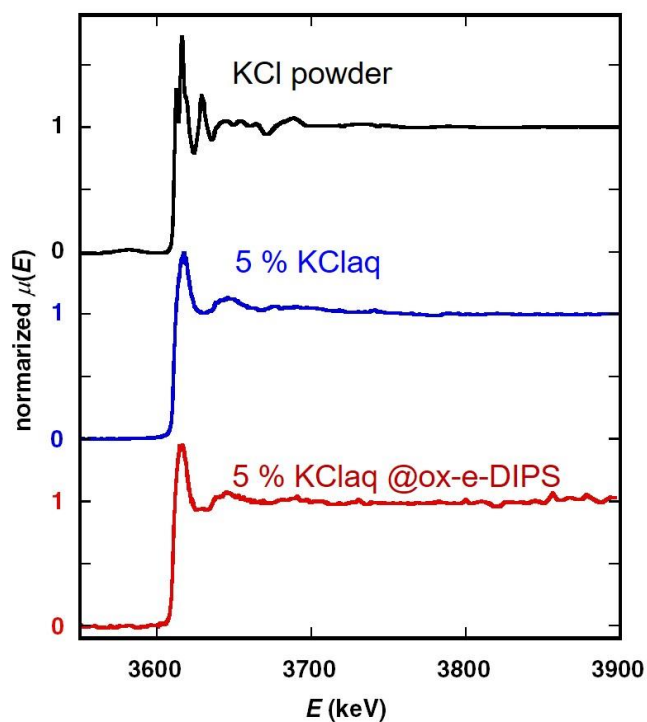


図 3 カリウムの EXAFS プロファイル

#### 4. 参考文献

1. T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko, J. Am. Chem. Soc. 124, 11860 (2002).