



ナノ窓の選択的イオン透過性に基づく高速イオン吸着材の設計 -単層カーボンナノチューブのナノ空間中でのイオンの水和構造-

大塚 隼人¹, 長田 勇樹², 河又 悠真¹
1 信州大学, 2 寿ホールディングス

キーワード：単層カーボンナノチューブ, 水和構造, イオン透過性, XAFS, 小角散乱

1. 測定実施日

2023年6月8日 BL8S3 (1シフト) 2023年6月27日 BL6N1 (2シフト)
2023年8月8日 BL6N1 (2シフト) 2023年11月28日 BL6N1 (2シフト)
2023年11月29日 BL6N1 (1シフト)

2. 概要

活性炭に代表されるナノポーラスカーボン材料は環境・エネルギー・医療分野において吸着材、触媒電極および分離膜など様々な用途で利用されている。ナノポーラスカーボン材料における喫緊の課題の一つとして特定の分子やイオンに対して、吸着などの極めて高い選択性を示す新規なカーボン材料の開発が挙げられる。我々は炭素材料のグラフェンシート上に付与したナノメートルサイズの孔（ナノ窓）のイオン選択性を利用した高速イオン分離を目指している。単層カーボンナノチューブ（SWCNT）をモデル系として選定し、独自の方法で調製した SWCNT 膜へのイオンの透過性を評価するために基礎的な検討を行った。本実験テーマでは SWCNT 膜へのナノ窓付与のための熱処理にともなう膜の構造変化と SWCNT の細孔内でのイオンの水和構造変化について小角 X 線散乱(SAXS) と XAFS 測定から検討した。XAFS 測定からカリウムイオンの K edge ピークのシフトや細孔内のカリウムイオンの水和数の変化が見られ、細孔内のイオンの構造ならびにナノ窓のイオン透過に関する知見が得られた。

3. 背景と研究目的

活性炭やカーボンナノチューブをはじめとする炭素材料は大きな比表面積を有し、浄水やエネルギー貯蔵など様々な分野で利用されている。電気二重層キャパシタや海水の脱塩においては炭素材料の細孔（ナノ空間）中のイオンの挙動が重要である。ナノ空間中のイオンの挙動についての研究はシミュレーションのみの議論であることが多く、実験による検討が強く求められている。ナノ空間中のイオンの水和構造は多孔性の炭素材料の特性を決める細孔構造とイオンの透過性を関連付ける重要な因子であり、これらの関連性の理解は多孔性炭素材料が鍵機能を示す製品をデザインする上で極めて重要である。

我々は、SWCNT のグラフェン壁に単一銅原子触媒を用いてナノ窓を付与し、特定の分子やイオンに対して極めて高い吸着選択性を持つ SWCNT の創製を試みている[1, 2]。ナノ窓は触媒を担持した SWCNT を酸素雰囲気下で酸化して付与するが、酸化時に SWCNT のバンドル構造が変化し分子やイオンの吸着挙動に影響を与えると考えられる。そこで本実験では酸化処理に伴うバンドル構造の変化を小角 X 線散乱測定により検討する。

また細孔内のイオンの構造について、一般的に細孔内のイオン溶液の濃度の決定は困難であるため、これまで細孔中のイオンの濃度について議論している研究はほとんどなかった。そこで本研究では試料の作成法や細孔外に付着した KCl の除去工程を工夫し、細孔内のイオン濃度を正確に決め、ナノ空間中のイオンの濃度と水和構造の関係を明らかにすることを目的とした。さらにナノ空間中のイオンの水和数と水和イオン半径を求め、細孔内に吸着する際のイオンの水和・脱水和のメカニズムを検討する。

4. 実験内容

名城ナノカーボン社製の SWCNT を Zn/Al 分散剤を用いて超音波処理によって水に分散させ SWCNT インクを調製した。テフロンシート上に滴下した SWCNT インクを風乾し高密度の SWCNT 膜を得た[3]。Zn/Al 分散剤は SWCNT 膜を硝酸溶液に浸して除去し、加えて残存する分散剤や金属触媒の除去のため、1800 °C の高温処理によって SWCNT 中の不純物を除去した。

真空含浸法により KCl 溶液を SWCNT 細孔中に導入した後、水分を取り除き KCl を導入した SWCNT 膜を得た。SWCNT の外表面に付着した KCl は洗浄により取り除き、洗浄後の SWCNT 1g あたりの KCl の重量を決定した。細孔内に KCl 溶液を導入した SWCNT 膜を水蒸気雰囲気セル内に入れ所定の相対湿度の水蒸気をフローして細孔内に KCl 溶液を調製し、カリウムの K 吸収端 XAFS 測定をした。各相対湿度での細孔内の KCl 溶液の濃度は KCl を導入した SWCNT 膜の水蒸気吸着等温線から見積もった水の導入量をもとに算出した。

熱処理に伴う SWCNT 膜のバンドル構造の変化は 1800 °C で高温アニーリング処理した SWCNT (HT-SWCNT) 膜およびナノ窓を付与した SWCNT 膜の SAXS 測定により検討した。SWCNT に吸着させた銅フタロシアニン分子の熱分解時の銅原子の酸化触媒を利用して、次のように、ナノ窓を付与した SWCNT 膜を作製した。HT-SWCNT 膜を銅フタロシアニン/トルエン溶液に含浸し、液相吸着法によって銅触媒を SWCNT 上に担持して酸素雰囲気下で加熱した。HT-SWCNT 膜およびナノ窓を付与した SWCNT 膜をロール状に巻いてキャピラリーに入れ、真空下で 3 h 前処理 ($< 1.0 \times 10^{-5}$ Pa, 250°C) してからキャピラリーを封じ切り SAXS 測定に使用した。

5. 結果および考察

SWCNT 膜の細孔内に導入された 1wt% の KCl 溶液のカリウムの K 吸収端の XANES スペクトルを図 1 に示す。XANES スペクトルは、バルクに比べカリウムの K 吸収端が細孔内では低エネルギー側にシフトしていることを示している。細孔内の 5wt% の KCl 溶液のカリウムも同様の傾向を示した。カリウムイオンの周囲に負電荷をもつ分子が多く存在すると低エネルギーシフトが起こるため、細孔内ではバルクに比べてカリウムイオンの周囲に水分子あるいは塩化物イオンが多く存在すると考えられる。

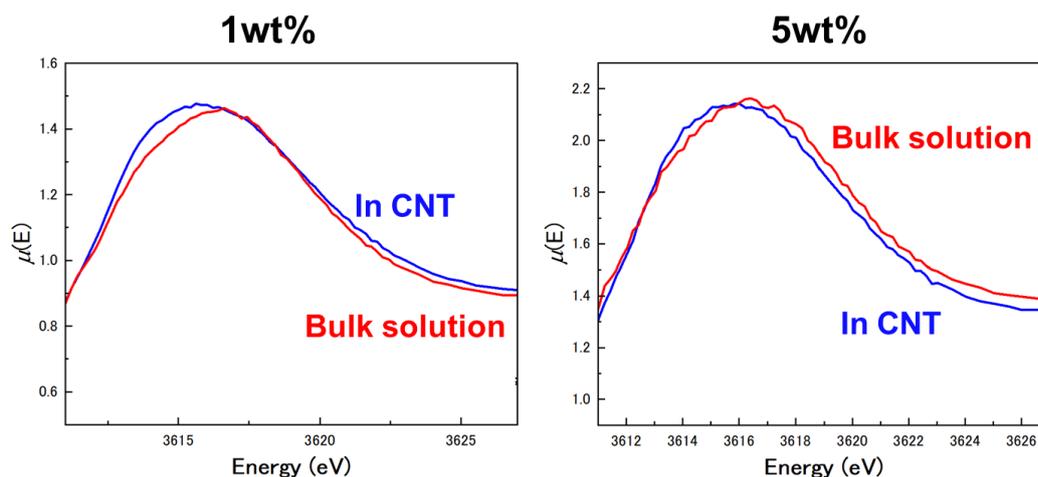


図 1 KCl の K 吸収端の XANES スペクトル

SWCNT 内の 1wt%と 5wt%の KCl 溶液のカリウムイオンの XAFS スペクトルから抽出した EXAFS 振動を図 2 に示す。濃度変化に伴うスペクトルの変化が見られる。これらのスペクトルをもとに水の配位数を求めると、1wt%では配位数が 3.5 であるのに対し 5wt%では配位数が 1.9 に減少した。バルクの配位数 6.1[4]に比べ、細孔内では配位数が小さくなっており、濃度が高いほど配位数は減少している。フィッティング解析により、5 wt%溶液にはカリウムイオン-塩化物イオンの相関に対応するピークが観測された。このピークはバルクでは確認されず、細孔内ではカリウムイオンと塩化物イオンのペアがより多く存在することを示唆する。この結果は XANES の結果とも整合性がある。すなわちナノスケールの円筒状細孔空間内での KCl の構造は、バルクにおける濃厚溶液と似た構造をとっていると考えられる。このイオンの濃厚化は本研究で明らかになった、新たなナノ制約効果と言える。

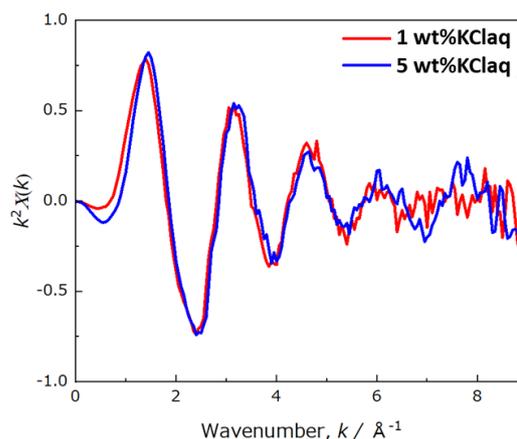


図 2 SWCNT 中のカリウムイオンの EXAFS 振動

最後に熱処理にともなう SWCNT 膜の構造変化についての検討結果を示す。不純物除去やナノ窓付与のために行った加熱や酸化に伴う SWCNT 膜の構造変化は SWCNT 膜へのイオンの透過性に影響を与える。そこで熱処理に伴う SWCNT 膜の構造変化を SAXS 測定により検討した。ナノ窓を付与した SWCNT 膜は加熱温度の低いものから CuPc-SWCNT-1,2,3,4 と命名した。図 3 に HT-SWCNT および CuPc-SWCNT-1,2,3,4 の SAXS プロファイルを示す。図には膜の形状に由来する小角散乱を補正した SAXS プロファイルを示している。HT-SWCNT で $Q = 2.52 \text{ nm}^{-1}$ に見られたピークが、酸化によって低角側にシフトし、酸化温度が高いほど低角側にシフトした。このピークのピーク位置は SWCNT のチューブ間の距離に相当し、酸化温度の上昇に伴いチューブ間距離が離れることを示唆する。今後の気体吸着測定などを用いてバンドル構造の変化に伴う吸着選択性の変化を検討する。

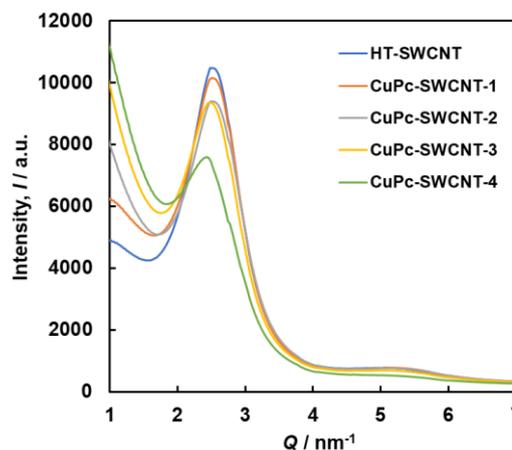


図 3 各酸化条件における SWCNT 膜の SAXS スペクトル

6. 今後の課題

今回の無償利用事業を通して、ナノ空間中のイオンの水和構造に関する新たな知見が得られたが、カウンターアニオンである塩化物イオンについての知見も得られると、SWCNT 中でのイオンの構造がより明確になると思われる。また今回の実験では平均細孔径が 1.8 nm の SWCNT を用いたが、よりナノ空間の制約効果が強い細孔径 1.0 nm 以下の SWCNT 中のイオンの構造についての検討も多孔性炭素材料を用いた高速イオン分離を実現するために必要である。すでに予備検討は進めているが、現状では 1 nm 程度の小さい細孔をもつ SWCNT の高純度化ができていない。今後検討を進めていく予定である。

7. 参考文献

- [1] Y. Nagata, R. Kukobat, A. Furuse, H. Otsuka, T. Hayashi, K. Kaneko, *Langmuir*, **2023**, 39, 5911-5916.
- [2] Y. Nagata, A. Furuse, H. Otsuka, R. Kukobat, P. Bairi, T. Hayashi, K. Kaneko, *Carbon*, **2023**, 213, 118287.

- [3] R. Kukobat, D. Minami, T. Hayashi, Y. Hattori, T. Matsuda, M. Sunaga, B. Bharti, K. Asakura, K. Kaneko, *Carbon*, **2015**, 94, 518-523.
- [4] V.-A. Glezakou, Y. Chen, J. L. Fulton, G. K. Schenter, L. X. Dang, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, 115, 86-99.