



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, 村田 克之², 河又 悠真¹

1 信州大学, 2 株式会社タカギ

キーワード：水和構造, 単層カーボンナノチューブ, 水蒸気雰囲気下 EXAFS 測定

1. 測定実施日

2024 年 5 月 29 日 BL6N1 (1 シフト)
2024 年 7 月 17 日 BL6N1 (2 シフト)
2024 年 8 月 21 日 BL6N1 (2 シフト)
2024 年 8 月 22 日 BL6N1 (1 シフト)
2024 年 10 月 10 日 BL6N1 (2 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や電極、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。SWCNT 中のカリウムイオンと塩化物イオンの水和構造を EXAFS 測定によって決定し、これらが SWCNT 中心に濃縮されて存在していることを見出した。

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だが、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を基盤とする製品をデザインする上で極めて重要である。

ナノ空間中の水の構造とイオンの水和構造が、キャパシタンスやイオン透過率などの重要な物性と深く関連していることが見出されてきている。これらのマクロな物性を分子レベルでの構造と関連させて理解することは非常に重要であるが、実験的な困難さから構造的観点からの研究は少ない。そこで、本研究では、極めて高純度であり結晶化度の高い SWCNT を調製し、SWCNT ナノ細孔中に KCl ナノ水溶液を閉じ込め、その構造を調べた。ナノ空間中の水溶液の構造において、イオンの水和構造と水の構造、ナノ空間中でのイオンの分布が重要である。ナノ空間中における水の構造とイオンの分布について X 線回折 (XRD) 測定とグランドカナニカルモンテカルト (GCMC) シミュレーションを用いて検討し、昨年報告した¹。本課題では EXAFS 測定により、イオンの水和構造を明らかにし、ナノ空間中の KCl 水溶液の構造を包括的に理解することを目的とした。

4. 実験内容

名城ナノカーボン社製の SWCNT(平均直径 2.1 nm)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^{2,3}。Zn/Al 分散剤は SWCNT 膜を 1 M 硝酸溶液に浸して除去し、さらに残存する分散剤や金属触媒の除去のため、1800 °C で真空加熱処理をして SWCNT 中の不純物を除去した。

SWCNT は先端に end-cap があり、これにより物質は SWCNT 中へ入ることができない。そこで、調製した SWCNT 膜を空気下で 823 K において酸化して SWCNT の end-cap を除去した。続いて SWCNT 膜を真空含浸して、end-cap を除去した SWCNT 細孔中に KCl 水溶液を導入した。KCl 水溶液を導入した SWCNT 膜を乾燥後、SWCNT のチューブ外壁に付着した KCl を除去するために、SWCNT 膜を蒸留水で洗浄した。これにより SWCNT 細孔中のみに KCl が存在する SWCNT 膜を調製した。

KCl 導入 SWCNT 膜を厚さが約 1 mm になるように折りたたみ、超純水を染み込ませたテフロン濾紙とともに、ポリプロピレンフィルム（厚さ 6 μm ）中に封入した。ポリプロピレンフィルム内は飽和水蒸気雰囲気とし、SWCNT 中に水蒸気を吸着させ、SWCNT 中に KCl ナノ水溶液を調製した。プロピレンフィルムに封入した SWCNT 膜を XAFS 測定セルにカーボンテープを用いて貼り付け、He 大気圧下で部分蛍光収量法によって K K edge と Cl K edge を測定した。

5. 結果および考察

Fig. 1(a)(b)に SWCNT 中の水和 K^+ とバルクの 0.3 wt% KCl 水溶液の EXAFS 振動と、これをフーリエ変換して得た動径分布関数を示す。水和 K^+ の EXAFS 振動と動径分布関数は、SWCNT 中とバルクの差異は小さく、 K^+ は SWCNT 中とバルクで似た水和構造を有すると考えられる。水和 K^+ の構造パラメータをバルク中における K^+ と水分子間の距離 $r = 2.73 \text{ \AA}$ と水和数 $N = 6$ は先行研究の値を参照し、これらを固定値として SWCNT 中の K^+ の構造パラメータをフィッティングにより決定した。水和数 N や原子間距離 r は SWCNT 中とバルク中で大きな変化はないが、Debye-Waller 因子が SWCNT 中ではやや大きいため、バルクに比べ秩序性の低い水和構造を有していることが示唆される。以上より、 K^+ は SWCNT 中で、バルクとよく似た水和構造をとっていることが示唆され、SWCNT 中の壁面に接しているような非対称的な水和構造はとっていないものと考えられる。

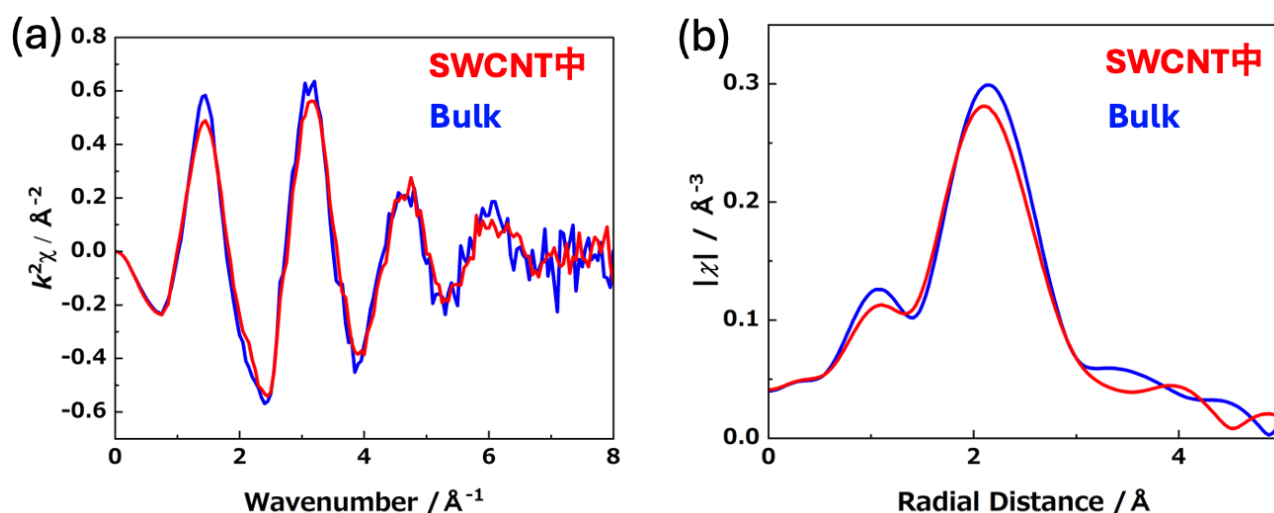


Fig. 1 SWCNT 中の水和カリウムイオンの(a)EXAFS 振動と(b)動径分布関数

一方で、水和 Cl の構造には変化があった。Fig. 2(a)(b)に SWCNT 中の水和 Cl とバルクの水和 Cl の動径分布関数と XANES スペクトルを示す。動径分布関数では、SWCNT 中のメインピークはバルク

よりも近距離側にある。このメインピークは Cl⁻と水分子中の酸素原子による相関であり、このことから Cl⁻と水分子間の距離が SWCNT 中ではバルクに比べ短くなっていることがわかる。K⁺の解析と同様に、バルク中の Cl⁻と酸素原子の原子間距離を $r = 3.15 \text{ \AA}$ 、水和数を $N = 7.0$ と固定し、Fitting によって SWCNT 中の水和 Cl⁻の構造パラメータを算出した。SWCNT 中では、Cl⁻と水分子の原子間距離 r は $3.06 \text{ \AA}$ とバルク中の値 $3.15 \text{ \AA}$ に比べて小さい。これは Cl⁻に水和している水分子の一部が H₃O⁺である可能性を示唆する。近年、SWCNT 中の水は強酸性であり、H₃O⁺の濃度が高くなっていることが報告されている⁴。またバルク水溶液による研究では、Cl⁻イオンと H₂O の原子間距離が $3.14 \text{ \AA}$ であるのに対し、Cl⁻と H₃O⁺の原子間距離は $2.97 \text{ \AA}$ と距離が短という報告がある⁵。塩酸のように Cl⁻が H₂O と H₃O⁺のどちらとも水和構造を形成している場合、それぞれの原子間距離 $3.14 \text{ \AA}$ と $2.97 \text{ \AA}$ の間の値が得られると推定され、今回得られた Cl⁻と水分子の原子間距離は $3.06 \text{ \AA}$ であるから、以上に示した先行研究の結果も踏まえると、H₃O⁺イオンが水和構造に寄与している可能性が高い。

XANES スペクトルでは、SWCNT 中とバルクともに、二つのピークが確認できる。この 2 つのピークは第 2 水和圏の形成を示し⁶、バルク同様 SWCNT 中においても Cl⁻は水和圏を有すると考えらる。このことから Cl⁻の大多数は SWCNT 壁面ではなく中心部に存在すると考えられる。

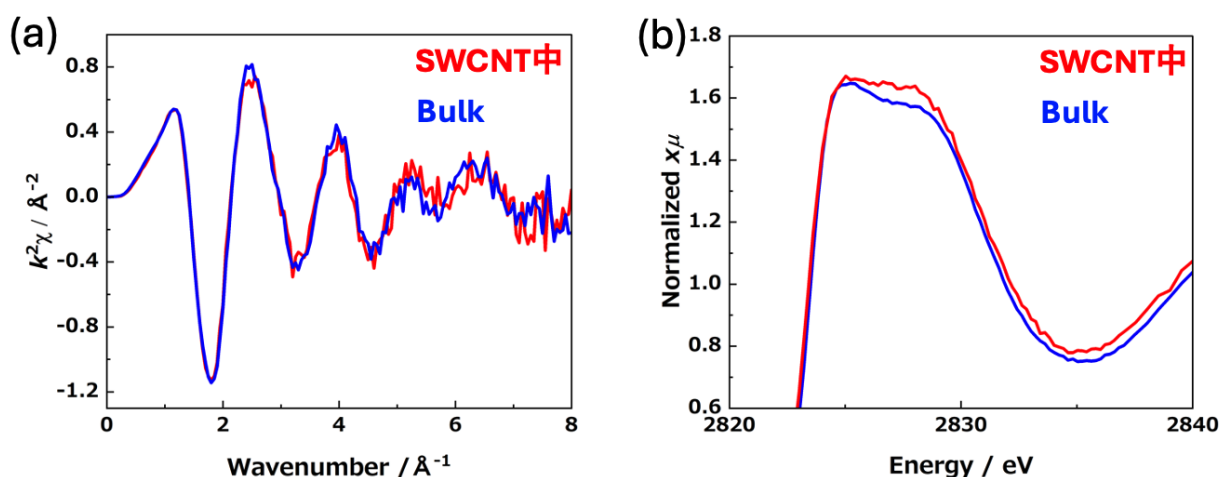


Fig. 2 SWCNT 中の水和 Cl⁻の(a)動径分布関数と(b)XANES スペクトル

6. 今後の課題

XRD 測定の結果から SWCNT 壁面に存在する氷様の水分子層が極めて重要であることが示唆されている。氷様の水分子層が安定なため、K⁺と Cl⁻は SWCNT 壁面ではなく、SWCNT 中心部に濃縮すると考えられる。今後 SWCNT 壁面の水分子層とイオンの水和構造についての関連性を明らかにするため、SWCNT 中の壁面の水分子層が不安定となるような高温領域での SWCNT 中の水和イオン構造の検討する必要がある。またイオンの水和構造の SWCNT の直径に対する依存性の検討は壁面の水分子層の曲率変化と中心部のイオンの水和構造の関連性を解明するために有効である。水素結合の情報を鋭敏に与える分光法と組み合わせて、より包括的なナノ空間中での水とイオンの相互作用を明確にできるため、今後検討を進めていく。

7. 参考文献

1. Kawamata, Y., Iiyama, T., Futamura, R., Otsuka, H. & Kaneko, K. Concentric Structure of Coexistent KCl Core Solution and Water Adlayer Inside a Highly Hydrophobic Single-Wall Carbon Nanotube. *J. Phys. Chem. C* 128, 12632–12641 (2024).
2. Kukobat, R. et al. Sol–gel chemistry mediated Zn/Al-based complex dispersant for SWCNT in water without foam formation. *Carbon N. Y.* 94, 518–523 (2015).
3. Kukobat, R. et al. Thermally stable near UV-light transparent and conducting SWCNT/glass flexible films. *Carbon N. Y.* 152, 7–15 (2019).
4. Ohkubo, T., Nakayasu, H., Takeuchi, Y., Takeyasu, N. & Kuroda, Y. Acidic layer-enhanced nanoconfinement of anions in cylindrical pore of single-walled carbon nanotube. *J. Colloid Interface Sci.* 629, 238–244 (2023).
5. Fulton, J. L. & Balasubramanian, M. Structure of Hydronium (H_3O^+)/Chloride (Cl^-) Contact Ion Pairs in Aqueous Hydrochloric Acid Solution: A Zundel-like Local Configuration. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 12597–12604 (2010).
6. Antalek, M. et al. Solvation structure of the halides from x-ray absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 145, 044318 (2016).