

2010B 期 萌芽的研究支援課題研究報告書

研究題目： カーボンナノ空間中における溶媒和イオンの
構造解析

千葉大学大学院理学研究科 博士後期課程 2 年

小嶋 夏子

平成23年8月31日

2010B 期 萌芽的研究支援課題研究報告書

下記のとおり課題を実施しましたので、報告いたします。

記

研究題目：カーボンナノ空間中における溶媒和イオンの構造解析

課題番号：2010B1668

ビームライン：BL02B2

研究の概要：疎水性ナノ細孔中におけるカルシウムイオン水溶液の水和構造を明らかにするため、活性炭素繊維に塩化カルシウム水溶液を吸着させ、細孔内のカルシウムイオン濃度の測定と粉末 X 線回折測定を行った。細孔内ではカルシウムイオンの濃度が細孔外の水溶液よりも高くなっていた。しかし、細孔内での塩化カルシウム水溶液の構造に対するイオンの影響は小さく、水分子の構造が細孔内で強固になっていることが示唆された。

【緒言】

細孔中に閉じ込められた分子は、バルク構造には見られないナノ空間の幾何学的構造に依存した特異的な分子集団を形成する事が報告されている¹⁾。また、ナノ空間は、その中に入った分子に対して、擬似的な高圧効果(擬高圧効果)を及ぼすため、バルクでは室温・常圧下において不安定な高圧相の分子集団構造が形成される事が示唆されている²⁾。これは、制限された空間内における強いポテンシャル場が大きく寄与しており、数ナノメートルオーダーの制限空間内で実現される。このような微小空間の特異的性質の利用により、電気二重層キャパシタへの応用や物質創成場としての利用が期待される。

生体内にもナノ空間は存在する。細胞膜に存在するウォーターチャンネルやイオンチャンネルは1nm以下の疎水性空間を有し、ここを通りイオンや水分子が細胞内外を出入りすることで体内の様々な反応を制御している。特に、カルシウムイオンはホルモンシグナルの仲介、神経刺激の伝達など生体内で重要な働きをしているため、疎水性ナノ細孔におけるカルシウムイオン水溶液の構造を明らかにすることは生体内の機能調節機構の解明にもつながる重要な研究課題である。当研究室では、カルシウムイオンの水和構造が疎水性ナノ空間ではバルクよりも水和数が減少し、水分子が平面状に配位していることを分子シミュレーションを用いて示した³⁾。しかし、水分子やカルシウムイオンは原子番号が小さい上、ナノ空間内に存在する量は微量であるため、実験室レベルでのX線測定では詳細な構造解析が困難である。本研究では、疎水性ナノ空間を持つ活性炭素繊維を用い、その細孔内にカルシウムイオン水溶液を吸着させたものをSPring-8でX線回折測定を行い、構造解析を試みた。

【実験方法】

1. 吸着測定

メノウ乳鉢で粉末にした活性炭素繊維 P10 (平均細孔径 0.85 nm、細孔容量 $5.12 \times 10^{-7} \text{ L mg}^{-1}$) を用い、カルシウムイオンの吸着量を測定した。まず、活性炭素繊維を約 100 mg バイアル瓶に入れ 423 K で 2 時間加熱し、細孔内に含まれる水分を除去した後、活性炭素繊維の質量を測定した。次に塩化カルシウム水溶液 (0.01, 0.1, 0.5, 1, 3, 5 mol L⁻¹ のうち 1 つ) を 2 ml 加え密閉し、303 K の水浴中に 10 日間入れ、カルシウムイオンを吸着させた。その後、バイアル瓶の中の塩化カルシウム水溶液を 1 ml 取り出し、10 倍希釈後キレート滴定をおこなった。滴定は 1 サンプルにつき 5 回行い、その平均値から吸着されなかったカルシウムイオンの量を求めた。この値を用いて下式から細孔内でのカルシウムイオン水溶液

の濃度を求めた。

$$\text{細孔内のCa}^{2+}\text{濃度(mol l}^{-1}\text{)} = \frac{\text{吸着前Ca}^{2+}\text{濃度(mol l}^{-1}\text{)} \times 0.002(\text{l}) - \text{吸着しなかったCa}^{2+}(\text{mol})}{\text{活性炭素繊維量(mg)} \times \text{細孔容量(l mg}^{-1}\text{)}}$$

なお、カルシウムイオンは活性炭素繊維の表面には吸着していないとみなして計算している。

溶液吸着はサンプルによるばらつきが大きいため、1つの濃度に付きサンプルを5つ作成し、平均をとった。

2. X線回折測定

1でカルシウムイオンを吸着した活性炭素繊維(吸着させたCa²⁺濃度0.01-1 molL⁻¹)をキャピラリー(φ=0.5 mm)につめて粉末X線回折測定(温度303 K、測定時間30分、波長0.9987 Å)を行った(SPring-8 BL02B2)。また、比較のために活性炭素繊維のみ、塩化カルシウム水溶液のみ、水のみをキャピラリーにつめたものも同様に測定を行った。

【結果と考察】

Fig.1 に吸着測定の結果を示す。左のグラフは横軸が吸着後における水溶液中のカルシウムイオン濃度(バルクの濃度)、縦軸が細孔内のカルシウムイオン濃度としてプロットしたものである。このグラフから、バルクの濃度が高いほど細孔内の濃度が高くなっていることがわかった。また、Langmuir プロット、Freundlich プロットをとり比較してみたが、どちらもR²=0.95程度の直線性が得られ、明瞭な差異はみられなかった。そこで、細孔内のカルシウムイオン濃度とバルクの濃度の比をとり、バルクの濃度とのプロットをとった(Fig.1 右図)。すると、全ての濃度比が1以上であり、細孔内の濃度がバルクよりも高い、すなわち細孔内にカルシウムイオン水溶液が濃縮されていることが示された。濃縮比はバルクが0.01 mol L⁻¹は8.9、0.1 mol L⁻¹では3.1とバルクの濃度が低いほど細孔内でより濃縮されていた。一方でバルクの濃度が1 mol L⁻¹以上では濃縮比は1.5-1.7とほぼ一定になっていた。このような現象がおこる理由として次のことが考えられる。活性炭素繊維の細孔は疎水的であるため、水分子はイオンに配位して水和構造をとり安定になろうとする。その結果、細孔内のカルシウムイオン濃度はバルクよりも高くなる。濃度が低い場合、イオンの絶対数が少ないため、細孔内にイオンがより多く入り、濃度比がより高くなる。

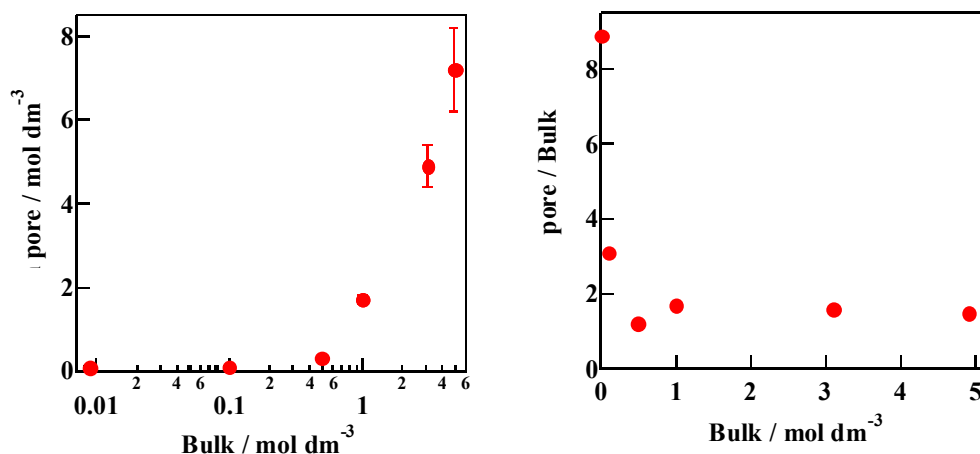


Fig. 1 左：細孔内のカルシウムイオン濃度
右：細孔内外のカルシウムイオン濃度の比

次に X 線回折測定の結果を示す。グラフの横軸は全て散乱ベクトルで表されている ($s = 4\pi\sin\theta / \lambda$)。

バルクの水もしくは塩化カルシウム水溶液の回折パターンをみると (Fig.2) どれも $s = 2, 3$ に大きなピークが存在している。これはそれぞれ水分子間距離のうち、O-O 間、H-O 間の距離に相当する。カルシウムイオンの濃度が高くなるにつれて $s = 2$ のピーク幅が広くなり右側へシフトし、 $s = 3$ のピークが不明瞭になっている。文献値⁴⁾の Ca-O、Cl-O 間距離からそれぞれのピークのあらわれる位置を計算すると Ca-O は $s = 2.5$ 、Cl-O は $s = 1.7$ 付近である。そのため、イオンの濃度がたかくなるにつれて、イオン-水分子間距離に由来するピークが大きくなり、 $s = 2$ のピーク幅が広がっているように見える。また、イオンに水分子が引き付けられることでイオン周辺の水分子が密につまり水分子間の距離が狭くなるため、ピーク位置が右側に移動していると考えられる。

活性炭素繊維に塩化カルシウム水溶液もしくは水分子を吸着させたサンプルの X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。サンプル名は“P10-吸着後における水溶液中のカルシウムイオン濃度”で表している (吸着後の濃度が 0.1mol L^{-1} の場合は P10-0.1M となる)。なお、水のみ吸着させたサンプルは P10-water 活性炭素繊維のみのサンプルは P10 と表記する。

P10 の回折パターンから、活性炭素繊維には $s = 1.6, 3, 5.2$ と 3 つピークが存在する。これらはそれぞれグラファイトの(002)(10)(11)に対応する。水もしくは水溶液を吸着させたサンプルの回折パターンと比較すると、 $s < 3$ で違いが見られるが、 s が 3 より大きい範囲ではピーク位置、形状とも一致していた。これは

Fig.2 の液体の X 線回折パターンと同じである。また、 $s > 3$ で差が無いということは、 $d < 2 \text{ \AA}$ の構造変化が無い。すなわち分子内構造の変化はないことが示唆された。

s が 3 以下の回折パターンを詳しくみるために、少角散乱を差し引き拡大した図が Fig.4 である。Fig.2 と同様に $s = 1.6$ 付近のピークがイオンの濃度が高くなるにつれて右側へシフトしている。このピーク位置から得られる P10-water と P10-1M の面間隔の差は 0.06 \AA であり、Fig.2 の water と 1M の面間隔の差 0.08 \AA に近い値をしめした。吸着実験の結果より、細孔内ではバルクよりもイオンが多く存在しているにもかかわらず、変化量がバルクと同程度であることから、細孔内にある水溶液の構造変化に対するイオンの影響は弱められていることが考えられる。一方、P10 と P10-water の面間隔の差をみると 0.23 \AA と非常に大きい。したがって細孔内の構造は水分子の影響が大きくあらわれている。

活性炭素繊維はスリット状の細孔を有するので、細孔径 0.9 nm のスリット状の細孔に水分子を充填させた時の構造を分子シミュレーションを用いて解析したところ、水分子は 3 層構造をとっており、層間距離は $2\text{-}3 \text{ \AA}$ 、細孔壁に接している水分子層間の距離は $3\text{-}4 \text{ \AA}$ であった。P10-water の $s = 1.6$ 付近のピークの面間隔が 3.62 \AA であるので、細孔壁に接している水分子層に由来していると考えられる。

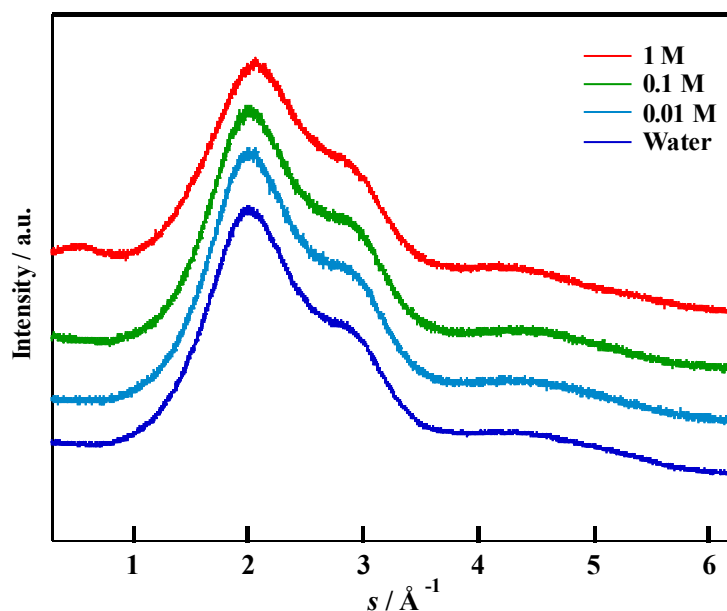


Fig. 2 液体の X 線回折パターン

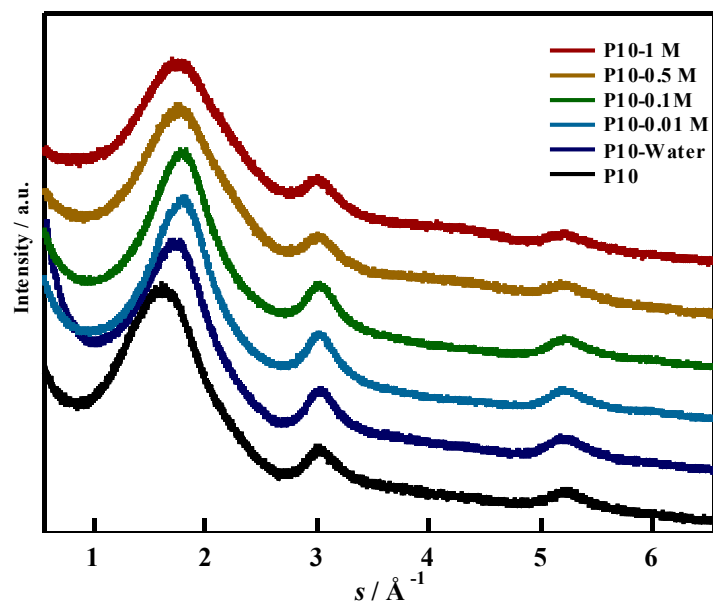


Fig.3 吸着後の活性炭素繊維の X 線回折パターン

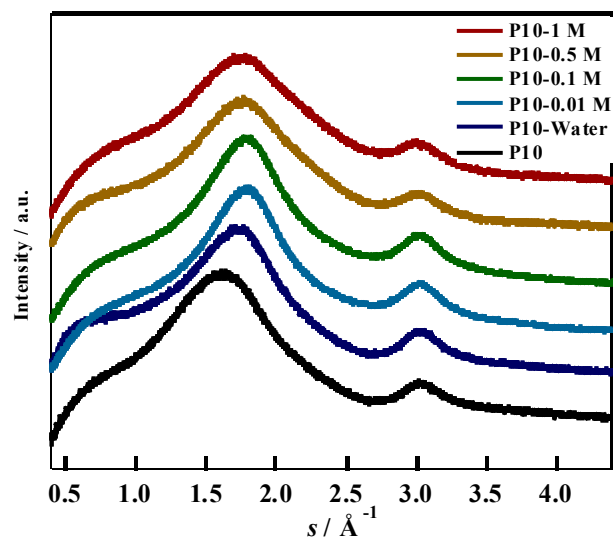


Fig.4 Fig.3 より少角散乱を差し引いたもの

【まとめ】

疎水性カーボンナノ細孔中において、カルシウムイオンの濃度は濃縮され、元の濃度が薄いほど濃縮比率は高くなった。したがって、細孔内でカルシウムイオンが多く存在するほど構造は安定になっていると考えられる。バルクの塩化カルシウム水溶液の X 線回折測定結果から、濃度が高くなるほどイオン-水分子間距離に由来するピークが大きくなった。したがって細孔内の溶液ではより大きな構造変化が見られると考えられたが、実際にはバルクと同程度の変化しかなく、水分子が存在することの影響が大きかった。したがって、細孔内で水分子間の構造はより強固なものになっているため、イオンの構造に与える寄与が小さくなっていると考えられる。また、細孔内でイオン濃度が高くなっているにも関わらず、イオン-イオン間距離に由来するピークがみられなかったことから、細孔内ではイオンはイオン対を形成しにくいと考えられる。

【参考文献】

- 1) K. Kaneko et al., *Adsorption* **2005**, *11*, 21.
- 2) T. Iiyama et al., *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3037.
- 3) T. Ohba et al., *J Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12622.
- 4) H. Ohtaki et al., *Chem. Rev.* **1983**, *93*, 1157.