

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750013
 研究課題名（和文） ナノ制約下における電解質の溶解・析出メカニズム
 研究課題名（英文） Mechanism of Dissolution and Deposition for Electrolytes under Nano-Restricted Conditions

研究代表者

大久保 貴広 (OHKUBO TAKAHIRO)
 岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
 研究者番号：30385554

研究成果の概要（和文）：活性炭の細孔内における酢酸亜鉛水溶液の構造を放射光による大強度 X を用いて検討した。平均細孔径が 0.7 nm の細孔内における亜鉛イオンの水和数は約 5 であったが、イオン-水分子間の距離がバルクの水溶液よりも減少し、歪んだ正八面体構造を形成していることがわかった。また、1 nm 以下の細孔内で形成される水溶液で約 2 nm 周期の構造規則性が生じ、1 nm 以下の細孔内で異方的かつ規則性の高い水溶液が形成されることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The hydration structure of zinc ions confined in nanospaces of activated carbons was determined by XAFS and powder XRD measurements. XAFS spectra indicate that the distorted hydration structure whose structure is remarkably different from that in the bulk aqueous solution is formed in the nanospace. In addition, XRD band at $d=2.0$ nm was appeared for the aqueous solution confined in the nanospace whose average pore width is 0.7 nm, stemming from the ordering of molecular assembly of aqueous solution of zinc acetate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：無機物性化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面物性、炭素材料、X線吸収分光、電解質水溶液、液相吸着、ナノスペース

1. 研究開始当初の背景

近年における材料研究分野の進歩により、ナノ空間が発現する特異的な物性の解明が飛躍的に進んだ。その結果、実用面で

優れた材料が数多く報告され続けている。一方、基礎研究の観点から考えると、ナノ空間に関する本質的な解明が終わっているとは言い難い側面もあった。例えば、細孔

径が 1 nm 以下の炭素ナノ空間中において、電気二重層容量が急激に上昇するという報告が今でも話題に挙がることもある。この報告で、ナノ空間中での電解質溶液の吸着状態がイメージとして描かれているものの、はっきりとした溶液の描像を捉えきれていないために、1 nm 以下の空間で起こる現象を説明しきれない状況であった。

申請者らは、本研究課題をスタートさせる以前に疎水性固体ナノ空間中における電解質水溶液（ナノ溶液）の構造を明らかにし、バルクとは異なる異常水和の可能性を報告した。電気二重層キャパシターのような応用利用研究が進む一方で、基礎研究としてナノ溶液を理解することは重要であるという立場であった。

申請者は、ナノ溶液の構造を解明すると同時に、ナノ空間中における電解質溶液の形成メカニズム、とりわけ、電解質の溶解・析出過程を解明する必要があるとの考えに至った。ナノ空間中における分子の凝縮・融解過程を解明する研究や、分子の動的過程を分光学的に解明する試みは多い。しかし、ナノ溶液の形成メカニズムに関する報告はなく、上述したナノ溶液の理解との関連で、不可避な研究課題であり、多角的な研究が必要であるとの考えに至った。

2. 研究の目的

上述のような背景から、本研究課題では、固体ナノ空間中における電解質の溶解・析出過程を、X 線吸収微細構造 (XAFS) および粉末 X 線回折 (XRD) 測定により、金属イオン近傍の水和構造の変化から明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究課題では、金属イオンとして銅および亜鉛に着目して研究を行った。誌面が限られている関係から、本報告では亜鉛に関する結果を中心に述べる。一方、ナノ細孔性材料としては、平均細孔径の異なる2種類のピッチ系活性炭素繊維 (activated carbon fiber; ACF-P7 および P20) を用いた。炭素系ナノ空間材料を使う最も大きな利点として、表面の電荷の偏りが殆どなく、細孔内におけるイオンの解析においてイオン-細孔表面間のクーロン力の存在を無視できるという点が挙げられる。本研究で用いた ACF の平均細孔径は、77 K における窒素吸着等温線測定の結果の解析により、それぞれ P7 が 0.7 nm、P20 が 1.1 nm と求められた。

P7 または P20 を 0.5 M の酢酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) 水溶液または 0.26 M の酢酸銅 ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) 中に分散させ、24 時間攪拌後にろ過、洗浄および乾燥処理を行った試料を得た。マイクロ孔内における水溶液構造を検討するために XAFS (KEK-PF BL-9C 並びに PF-AR BL-NW10A) および XRD (SPring-8 BL-02B2) 測定を行った。XAFS、XRD 共に真空加熱脱気 (423 K で 2 時間以上) 後と飽和蒸気圧まで水を吸着させた後のそれぞれの試料について測定した。

XAFS 測定は透過法で行うと共に、本研究課題の主題でもある溶解・析出過程を検討するために Quick モードで水の吸着・脱離過程における 1 分毎の XAFS (QXAFS) スペクトルも測定した。測定する際には新たに製作した *in situ* XAFS 測定専用のステンレス製チャンバーと、本研究を行うために改造を施した真空ラインを用いて行った。

4. 研究成果

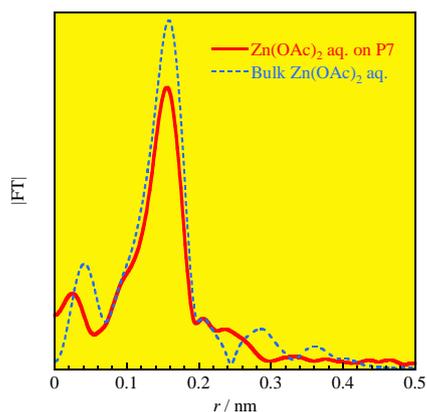


図1 P7の細孔内およびバルクのZn(OAc)₂水溶液の亜鉛イオンを中心とした動径構造関数

まず、細孔内における亜鉛イオン近傍の水和構造と活性炭の平均細孔径との関連を P7 と P20 を用いて EXAFS (extended X-ray absorption fine structure; 広域 X 線吸収微細構造) により検討した結果、両者の EXAFS スペクトルはほぼ重なる結果となったため、ここでは、P7 の細孔内で形成されるナノ溶液に特化して議論する。図 1 に P7 の細孔内で形成される水溶液、及びバルクの Zn(OAc)₂ 水溶液 (0.5 M) 中における亜鉛イオンを中心とした動径構造関数 (RSF) を示す。まず、ナノ溶液の動径構造における第一水和殻に起因する 0.18 nm 付近のピーク (ただし、位相シフト等の補正はしていないので、正確な配位距離を反映していない) の大きさがバルクの場合よりも小さくなっていることがわかる。カーブフィッティングによる解析結果を考慮すると、第一水和殻の構造が細孔内とバルク中とで異なることで、細孔内では散乱波の干渉が起こりフーリエ変換後のピークが減少している可能性が示唆された。また、第一水和殻以遠の水和構造についてみると、バルクの水溶液中では明瞭な水和殻由来のピークがあるのに対し、ナノ溶液中では、連続的な分布を示し、バルクの 0.28 nm 付近のピークが短距離側にシフトしていることが

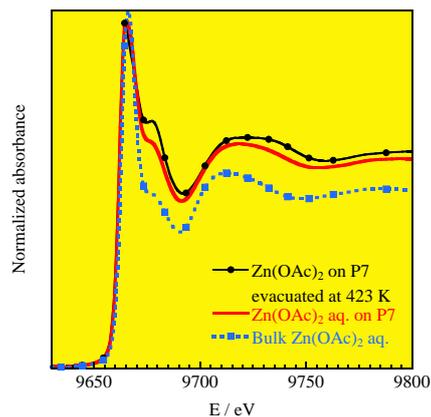


図2 各試料に対する Zn K 吸収端の XANES スペクトル

わかる。これらのことから、細孔内における亜鉛イオン近傍において、第一水和殻の位置に配位した水分子はバルクの水溶液中とは異なる配位状態で水和構造を形成していることが予想され、また、P7 の細孔内では明瞭な第二水和殻を形成できないことがわかった。

次に、亜鉛イオンの第一水和殻の構造を詳細に検討するために、XANES (X-ray absorption near edge structure; X 線吸収端近傍構造) スペクトルの結果を考察する。まず、図 2 に 423 K で真空加熱脱気した後の P7 の細孔内における Zn(OAc)₂、及びその試料に水を飽和蒸気圧まで吸着させた状態での Zn K 吸収端の XANES スペクトルを示す。比較のために、バルクの水溶液のスペクトルも示す。尚、図 2 に示す結果は、吸収端付近の最も強い吸収ピーク (ホワイトライン) の最大値で規格化している。これまでの他の研究者による検討で、亜鉛に対するホワイトラインの強度は、その配位構造に大きく影響されることが知られている。この図から、水の吸着後にホワイトラインの強度が相対的に強くなっていることから、Zn イオンが正八面体に近い水和構造を形成しようとする傾向があることがわかる。しかし、バルクの水溶液と

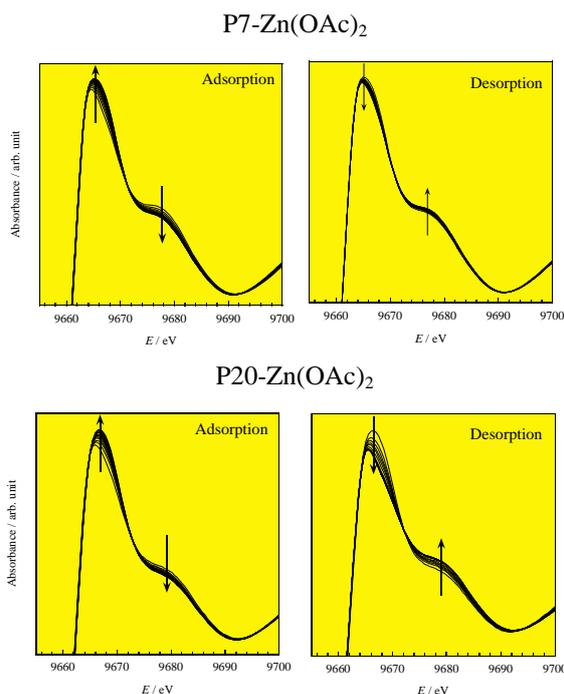


図3 水蒸気吸着直後から30分間(左)と脱離開始直後から30分間(右)におけるP7(上)とP20(下)に吸着したZn(OAc)₂のZn K吸収端のXANESスペクトルの変化(図中の矢印は時間変化に伴うピーク強度の変化を示す。)

比べると、ホワイトラインの相対強度が弱いことから、空間的な制約により等方的な水和構造を形成することができず、バルクで形成されるような正八面体構造とは異なり、歪んだ構造を形成している可能性が高い。

図2で示したXANESスペクトルを更に詳しく検討するために水の吸脱着過程におけるQXAFS測定によりその変化を調べた。図3にP7およびP20にZn(OAc)₂を吸着させた試料を423 Kで真空加熱脱気後に水を気相から吸着させはじめてから30分間、及び飽和蒸気圧で吸着平衡に達した後にロータリーポンプにより脱離操作を開始してから30分間のXANESスペクトルの変化を2分間隔で示す。

P7およびP20に対する水の吸着過程において

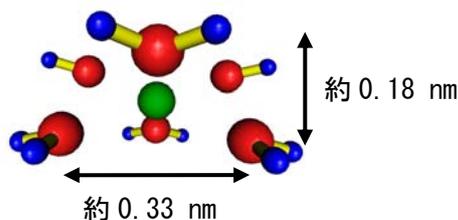


図4 スリット型ナノ空間中でのZnイオンの水和構造の一例

等吸収点を伴いながらホワイトラインの強度が増加していく速度はほぼ等しいのに対し、脱離過程におけるスペクトル変化をみると、P20の場合には可逆的にホワイトラインの強度が減少しているが、P7の場合にはホワイトラインの強度が完全には戻っていないことがわかる。これは、P7の細孔内における水の配位構造が細孔場の影響を受けて安定化されていることを示している。

以上までの結果で、P7の細孔内でバルクとは異なる安定な水和構造が形成されている可能性が示された。しかし、どのような構造的な違いがあるのかという点については、実験結果のみで議論することは困難であり、XANESの理論計算から、その可能性を検討した。その結果、図4中に示すような”Distorted 6-coordination”(D6C)モデルについて計算を行うと、XANESスペクトルのホワイトラインの強度が、4配位構造のものよりも強いが、正八面体の6配位構造のものよりも弱くなり、実験結果と良い一致を示した。ここでD6Cの構造は一つの可能性に過ぎないが、少なくとも、バルクの水溶液中のような等方的な対称性の高い構造が歪められている可能性を示す結果を得ることができた。

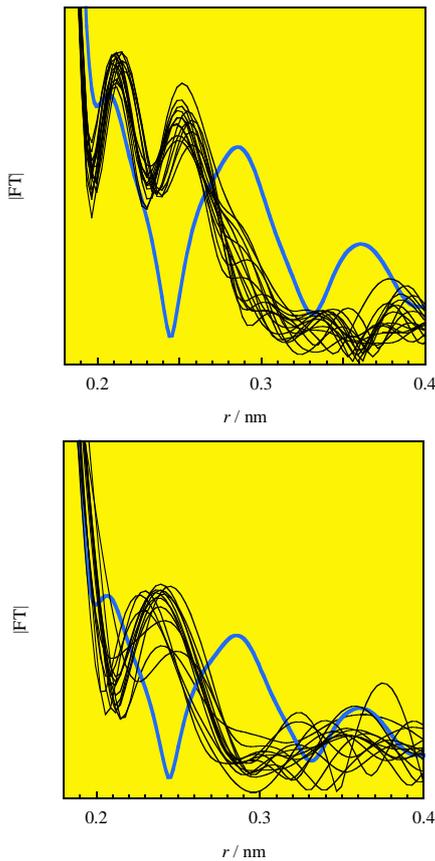


図 5 水蒸気吸着直後から 30 分間における P7 (上) と P20 (下) に吸着した $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ の亜鉛イオンを中心とした動径構造関数の変化 (青線はバルクの $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 水溶液を示す)

一方、亜鉛イオンの第二配位以遠の構造を詳しく検討するために QXAFS スペクトルから得られる動径構造関数の比較を行った。図 5 に P7 および P20 に $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ を吸着させた試料を 423 K で真空加熱脱気後に水を気相から吸着させはじめてから 30 分間の第二配位以遠の RSF を 2 分間隔で示す。両者とも 0.24 から 0.26 nm 付近のピークがピーク強度、ピーク位置共に連続的な変化を示さずに大きく揺らいでいることがわかる。このピークはバルクの $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 結晶における第二配位とほぼ近い距離であることから、水の吸着により溶解と析出を繰り返していることが考え

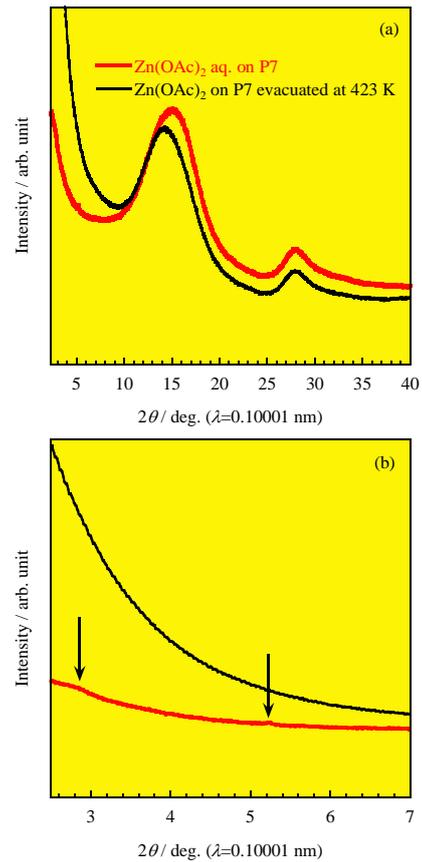


図 6 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ が吸着した P7 へ水を吸着させる前後における XRD パターンの変化

られる。また、P20 の細孔内では 0.3 nm よりも長距離側で構造が大きく揺らいでいるのに対して、P7 の細孔内では、揺らいではいるものの 0.29 と 0.33 nm 付近に構造形成に由来するピークを確認できた。特に 0.33 nm 付近のピークはバルクの水溶液や $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 結晶では現れないことから、P7 の細孔内における特異的な構造の形成に由来するピークであると言える。図 1 で示した RSF は長時間にわたる平均構造を示しており、P7 の細孔内で形成される水溶液の RSF において 0.2 nm 以遠がほぼ連続的な分布を示しているように見えるが、図 4 と関連付けて考えると、第二配位以遠で水分子が連続的な分布をしているのではなく、複数の安定位置が存在することで揺らいでいることがわかった。

ここまでの XAFS による検討で、P7 の細孔内における $Zn(OAc)_2$ 水溶液は非常に安定で、亜鉛近傍ではバルクとは異なる構造規則性を有する歪んだ水和構造を形成していることが明らかとなった。本研究では更に、構造規則性の検討を行う目的で、SPring-8 における放射光を利用した XRD 測定を行った。P7 に $Zn(OAc)_2$ を吸着させた試料に水を吸着させる前後における XRD パターンの変化を図 6 に示す。図 6(a) に示す広角領域の変化はこれまで報告されている ACF への水吸着に対する変化と対応している。しかし、図 6(b) に示すとおり、 $Zn(OAc)_2$ を含む P7 では、水の吸着後において低角領域に新たな回折ピークが出現した。回折ピークの位置について検討した結果、P7 の細孔内で約 2 nm の構造規則性を有していることがわかった。この傾向は、P20 の細孔内における $Zn(OAc)_2$ および ACF の細孔内における $Cu(OAc)_2$ では認められなかった。P7 の細孔内で水の吸着後にのみ比較的長距離にわたる構造規則性が生じることは興味深く、今後、構造のモデル化を目標に検討を継続する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① 大久保貴広, 固体細孔内の電解質溶液—ナノ溶液—, Adsorption News, 査読無, **23**, 3-6, (2009).

② 大久保貴広, ナノ制約下における電解質溶液の構造特性, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会 NEWSLETTER, 査読無, **33**, 2-6, (2008).

[学会発表] (計 7 件)

① 大久保貴広, 黒田泰重, 活性炭ミクロ孔内における亜鉛イオンの水和構造, 日本化

学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 29 日, 近畿大学 (大阪府) .

② Takahiro Ohkubo, Restricted State of Electrolytic Solution in Carbon Micropores, Molecular Science and Engineering International Symposium (Invited), 2010 年 3 月 15 日, 国立台北科技大学 (台湾) .

③ Takahiro Ohkubo, Confined Structure of Hydrated Metal Ions in Carbon Nanospace (Invited), Symposium for Chemistry - Okayama University and national Taiwan University, 2010 年 3 月 12 日, 国立台湾大学 (台湾) .

④ 大久保貴広, 固体ナノ空間中における特異な溶液構造 (依頼講演), 第 10 回表面力セミナー, 2010 年 3 月 6 日, 東北大学 (宮城県) .

⑤ 大久保貴広, 表面で囲まれた微細な空間—ナノ空間の化学— (招待講演), 第 27 回関西界面科学セミナー, 2009 年 7 月 24 日, ニチイ学館ポートアイランドセンター (兵庫県) .

⑥ 大久保貴広, 細孔内の構造からみたナノ溶液化学 (招待講演), 第 22 回日本吸着学会研究発表会, 2008 年 10 月 25 日, 九州大学 (福岡県) .

⑦ 大久保貴広, ナノスペースにおける溶液構造 (依頼講演), 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 2008 年 9 月 9 日, 九州大学 (福岡県) .

[その他] ホームページ等
<http://chem.okayama-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 貴広 (OHKUBO TAKAHIRO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 30385554