

氏名	西 政康
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第5339号
学位授与の日付	平成28年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	単層カーボンナノチューブの一次元マイクロ孔内で形成される分子・イオンの特異的状态の解明
論文審査委員	准教授 大久保 貴広      教授 黒田 泰重      教授 田中 秀樹

### 学位論文内容の要旨

固体ナノ空間内に制約された分子や溶媒和イオンの構造はバルク中とは異なり、空間の次元、サイズを反映した特徴的な構造となる。本研究では主に単層カーボンナノチューブ(SWCNT)のシリンダー型マイクロ孔内に制約された分子や溶媒和イオンの吸着状態、吸着メカニズムについて調査した。

#### (1) 活性炭および SWCNT のマイクロ孔内に制約された水和亜鉛錯体の構造解析

炭素ナノ空間内において、電解質イオン周りの溶媒和分子の数が減少した脱溶媒和構造を形成することが見出されている。しかし、脱溶媒和という、エネルギー的に不利な過程を伴ってまでイオンが炭素ナノ空間へ吸着する理由については必ずしも明瞭な解が得られておらず、ナノ空間中に制約された溶媒和イオン近傍の構造および化学状態を明瞭にする必要がある。そこで、平均細孔径 1 nm 以下の活性炭および SWCNT のマイクロ孔内に制約された酢酸亜鉛水溶液の構造を X 線吸収スペクトル(XAFS)測定を用いて検討した。XAFS 測定の結果、マイクロ孔内に制約された亜鉛イオンは水分子が配位した(溶解)状態と配位していない(未溶解)状態の混合状態で存在していることがわかった。そこで、溶解した状態のみの構造を解析すると、1 nm 以下のマイクロ孔を有する活性炭および SWCNT の細孔内において、バルク水溶液に比べ水和水が減少した脱水構造が形成されていることを示唆する結果を得た。この結果は、マイクロ孔の強力なポテンシャル場により、バルク中では不安定な脱水構造が 1 nm 以下の炭素マイクロ孔内で形成できることを示している。

#### (2) SWCNT のチューブ内に選択的に吸着した窒素、水および水和亜鉛錯体の状態解明

SWCNT はチューブ内部に様々な分子やイオンを吸着することができる。しかし、SWCNT はバンドル構造を形成しており、チューブ内部だけでなく、チューブ外やチューブ間にも分子やイオンを吸着できるため、チューブ内部に吸着した分子やイオンのみの状態について議論することが困難であった。そこで、閉孔・開孔処理した SWCNT の吸着等温線の差をとることにより、チューブ内部のみの細孔構造評価及び分子の吸着状態を評価できる手法を開拓した。ラマンスペクトル、XRD 測定、Boehm 法による表面官能基の定量から、SWCNT の構造や表面状態を変えずに開孔できたことを確認した。そこで、閉孔・開孔処理した SWCNT の窒素吸着等温線を測定し、開孔した SWCNT の窒素吸着量から閉孔した SWCNT の吸着量を差し引くことにより得られた差吸着等温線を解析した結果、チューブ内部のみの細孔構造のみを抽出・評価できることがわかった。さらに、水の差吸着等温線を解析した結果、SWCNT のチューブ内部の水の密度を正確に算出することができた。

#### (3) ミクロ孔性炭素材料による臭化物イオンの過剰吸着現象

固体ナノ空間中に制約されたカチオンの状態に関する理解が進む一方で、アニオンに関する研究例は必ずしも多くない。そのような中、我々はミクロ孔性炭素材料に臭化ルビジウム(RbBr)を吸着させた試料において、Br<sup>-</sup>がRb<sup>+</sup>よりも過剰に吸着されていることを見出した。そこで、マイクロ孔を有する SWCNT および活性炭の臭化物イオンの吸着特性について検討した。各材料に臭化ルビジウム(RbBr)を吸着させた試料について Rb, Br 各 K 吸収端の XAFS 測定を行った結果、各試料で Br<sup>-</sup>が Rb<sup>+</sup>に比べて 10 倍以上過剰に吸着することがわかった。さらに、電解質吸着前後における pH 変化の検討を行った結果、各試料とも吸着後に水溶液の pH が増加していることがわかった。この結果は Br<sup>-</sup>が炭素材料に吸着する際、H<sup>+</sup>が共吸着することを示唆しており、H<sup>+</sup>が電荷バランスを保ちつつ Br<sup>-</sup>が過剰に吸着すると考えられる。

## 論文審査結果の要旨

本学位論文は、単層カーボンナノチューブ（以下、SWCNTと略記）のマイクロ孔内で形成される水和亜鉛錯体の構造特異性に関する研究成果、並びにSWCNTに対して水溶液中のアニオン種がその対イオンよりも優先的に吸着する現象の研究成果をまとめたものである。これらの研究を進めるにあたり、SWCNTの末端構造を開閉する手法の開発にも取り組み、SWCNTのマイクロ孔が発現する諸現象の解明を進めるための礎も構築した。

SWCNTは1~2 nmの円筒状細孔を形成しており、金属錯体や水和イオンのサイズと拮抗することから、それらが吸着した際の配位構造の変化や、細孔内へイオンが吸着するメカニズムについて基礎研究の立場からの解明が望まれている。本研究では、放射光X線を用いた吸収分光実験を通じて、水和亜鉛錯体の構造を明らかにすると共に、吸着等温線などからイオンの吸着密度についても明らかにするなど、微視的、巨視的視点から水和亜鉛錯体の構造を明らかにした。特に、SWCNTのマイクロ孔内で亜鉛近傍の水和数がバルク中よりも少ないという知見は、本研究を通じて実験的に初めて証明でき、基礎研究の立場から興味深い結論を導いた。

一方、臭化ルビジウム水溶液を吸着質として用いた場合、SWCNTの表面電位が負であるにもかかわらず、臭化物イオンが優先的に吸着するという興味深い現象を見出した。臭化物イオンが優先的に吸着するためには、水溶液中のプロトンが共吸着する必要があることを本研究により示した。表面電位から予想される結果に反してアニオン種が優先的に吸着する現象はこれまでに報告例がないばかりか、炭素材料に対するプロトンの吸着現象を基礎研究の立場から詳細に論じた報告がないことから、本研究の成果は、SWCNTのマイクロ孔が発現する全く新しい吸着現象を提唱する内容である。

以上の点から、本研究は博士（理学）の学位に値すると判断できる。