

2B18

1 次元ナノ空間中の電解液構造の解明

(千葉大院・理¹, 産業技術総合研究所²) ○大場 友則¹, 加納 博文¹,
畠 賢治²

Structure evaluation of electrolytes in one-dimensional nanospaces
(Chiba Univ.¹, AIST²) ○Tomonori Ohba¹, Hirofumi Kanoh¹, and Kenji Hata²

【序】電解液中のイオンは様々な科学現象において重要な役割を果たす。例えば、生体膜中のイオンチャネルでの選択的イオン透過、バッテリー・電気二重層キャパシタでのイオン輸送など電解液中イオンの挙動が機能の発現をコントロールしている。^{1,2} これらイオン挙動が起因する機能の発現はナノサイズに制約された空間(ナノ空間)中でおきることが知られており、ナノ空間中の電解液挙動の解明は極めて重要な課題となっている。理論的研究、特に分子動力学シミュレーションを用いて、これまでナノ空間中電解液のメカニズム解明に向けた研究がなされている。^{3,4} これらの研究により、ナノ空間が効率的にイオンを識別し分離できること、バルクと比べ著しい脱水和がみられることが明らかとなった。また、ナノ空間中での重金属イオンの脱水和は実験的にもサポートされている。⁵ しかしながら、ナノ空間中での電解挙動の解明には未だ様々な検討が必要とされる。

我々はこれまでナノ空間中の水の挙動・構造の解明に取り組んできた。^{6,7} ナノ空間中では水はクラスターを形成し安定化していることが明らかとなっている。この系に対し、イオンが加わった電解液の挙動の解明も同様に調べることで、ナノ空間中の電解液挙動の解明へのアプローチができると考えられる。本研究ではナノ空間中の NaCl 水溶液の構造・挙動を X 線散乱、およびモンテカルロシミュレーションを用いて解明に取り組んだ。⁸⁻¹⁰ 本要旨では実験によって得られた結果を要約する。

【実験】ナノ空間を提供するものとしてスーパーグロース法で合成されたカーボンナノチューブ (CNT) を用いた。¹¹ CNT 中に水、1 mol L⁻¹ NaCl 水溶液を入れ、SPring-8 にて X 線散乱測定をおこなった。(波長 0.1000 nm, 温度 303 K) ここで、CNT 中への電解液の導入は CNT の真空脱気後、電解液を導入した。続いて、吸着平衡のため 5 日間静置し、CNT 外表面の電解液を濾過・洗浄後、湿度 80-90% でコントロールすることで CNT 内部のみに電解液が導入されたサンプルを調整した。CNT 中への水の導入も同様におこなった。

【結果】電解液、水を吸着した CNT の X 線散乱プロファイルと真空における CNT の X 線散乱プロファイルとの差から主に CNT 中に吸着した電解液、水の X 線散乱プロファイルが得られる。これら X 線散乱の差プロファイルから電子動径分布関数を求めた(図 1)。バルクにおける電解液、水の電子動径分布関数も同様に求めた。バルクにおける最近接分子間距離は電解液、水ともに

0.31 nm であり, 0.5, 0.7 nm に第 2, 第 3 近接分子間距離に相当するピークがみられた。 それに対し, CNT 中の水は 0.30, 0.40–0.53, 0.72–0.80 nm にピークがみられ, 特に第 2 近接分子間距離 0.40–0.53 nm のピークが他の系と比べ著しかった。 これは CNT 中でナノスケールの氷を形成しているためであると考えられる。⁷

CNT 中の電解液の場合, 0.34 nm に最近接分子間距離由来のピークがみられた。 これは水分子間距離が他の系よりも 0.03 nm 伸長しており, イオンと水との相関が強められたことを示唆している。 また, 第 2 近接分子間距離に由来するピークは CNT 中の水と比べ著しく弱められる。 CNT 中の水は強い水素結合によりクラスターを形成し, それによって第 2 近接分子間距離に著しいピークがみられるが, CNT 中の電解液では水分子間の相関が弱められることを示唆している。 また, 遠距離側の電子動径分布関数から長距離秩序性がみられず, CNT 中の水と同様の構造であると推測される。 CNT 中の電解液は水分子間の水素結合が弱められ, イオンと水との水和構造が強められることから, CNT 中の電解液は水分子間の水素結合が弱められる代わりに強固な水和構造が形成されると考えられる。

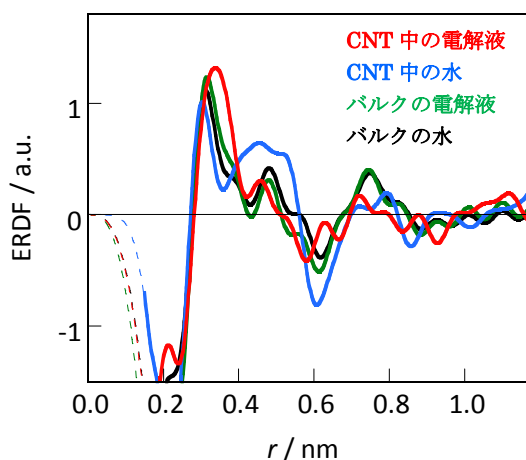


図 1 CNT 中の電解液, 水, およびバルクにおける電解液, 水の電子動径分布関数。

【謝辞】 SPring-8 にて X 線散乱測定にご助力いただいた金博士, 辻博士, 小原博士に厚く御礼申し上げます。 また, 本研究をおこなうにあたり助成いただきました日揮・実吉奨学会, イオン工学振興財団, 村田学術振興財団に感謝いたします。

1. R. Mackinnon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4265.
2. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845.
3. J. H. Park, S. B. Sinnott, and N. R. Aluru, *Nanotechnology* **2006**, 17, 895.
4. X. Gong, J. Li, K. Xu, J. Wang, and H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1873.
5. T. Ohkubo, Y. Takehara, and Y. Kuroda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 154, 82.
6. T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1560.
7. T. Ohba, S. Taira, K. Hata, and H. Kanoh, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1211.
8. T. Ohba, N. Kojima, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 12622.
9. T. Ohba, K. Hata, and H. Kanoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17850.
10. T. Ohba and H. Kanoh, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2013**, 15, 5658.
11. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* **2004**, 306, 1362.