

ナノカーボンによる Br イオンの選択的吸着メカニズムの解明

大久保 貴広

岡山大学大学院自然科学研究科

概要 ナノ空間内に制約されたイオンが形成する構造やその物理化学的性質は、キャパシター材料におけるイオンの蓄電状態等とも密接に関係することから、基礎・応用の両面から重要な知見となり得る。これまでの研究で我々は、陰イオン(Br イオン等)が炭素材料のマイクロ孔に選択的に吸着する可能性を示す実験結果を得た。本研究では、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)および活性炭(AC)のマイクロ孔(平均細孔径 2 nm 以下)を用いることで Br イオンを水中から選択的に分離できるメカニズムの解明を試みた。

本研究では、1 種類の SWCNT(平均細孔径 1.2 nm)および平均細孔径の異なる 2 種類のピッチ系 AC(A7; 0.63nm, A20; 1.03 nm)を用いた。各試料に吸着した Br イオンの吸着量をイオン選択性電極により求めると共に、化学状態を X 線光電子分光スペクトル(XPS)により評価した。また、各材料に吸着した Rb および Br イオンの量を半定量的に解析する目的と、マイクロ孔内で形成される Br イオン近傍の構造を検討するために XAFS スペクトルの解析を行った。XAFS スペクトル測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー(KEK-PF)で Br および Rb の K 吸収端について透過法で行った。

SWCNT および AC 共に Rb よりも Br の方が多く吸着している傾向にあることがわかった。しかし、AC(A7)では平均細孔径が小さいため水和した Br イオンがマイクロ孔内へ入りにくく、吸着量が他よりも著しく少ないことがわかった。

一方、SWCNT および AC への Br イオンの吸着前後での水溶液の pH 変化を検討した結果、Br イオンの吸着量の増加と共に水溶液からのプロトンの吸着量も増加することがわかった。XPS の結果も考慮すると、細孔内に Br イオンが過剰に吸着することで生じる電荷のアンバランスをプロトンが吸着することで補っている可能性が示唆された。つまり、水溶液中のプロトンが炭素のマイクロ孔内に吸着することで Br イオンが選択的に吸着する可能性を得ることができた。

1. 研究目的

固体ナノ空間は分子やイオンの貯蔵能に優れており、活性炭やゼオライト等の比較的安価なナノ空間材料は既に広く使われている。活性炭やゼオライトへの吸着特異性を論じる場合、比表面積の大小を問題にすることも多いが、ナノ空間の特異性は空間内で吸着分子が吸着材から受ける強力な相互作用により発現する。即ち、比表面積が等しい無孔性材料とナノ空間材料があった場合、これら2つの材料に対する吸着能や吸着した分子の性質は全く異なる。例えば、Steele らにより提唱された計算式¹⁾により無極性である窒素分子1個が1 nm以下のシリンダー型炭素ナノ空間(実在系の単層カーボンナノチューブ

(SWCNT)に相等)内に閉じ込められた場合の安定化エネルギーを計算すると、最大で 20 kJ/mol にも及ぶ。この値は一般的な水素結合エネルギーに匹敵し、無極性分子ですら強力な安定化エネルギーを受けることになる。そのため、ナノ空間内に閉じ込められた分子は、このようなポテンシャルエネルギーの寄与と、細孔の幾何形状の双方に起因した特異な分子構造を形成することになり、その構造に起因した特異な物理化学的性質を発現することになる。

ナノ空間内に制約された分子に関する研究が古くから続けられている一方で、ナノ空間内に閉じ込められたイオンの振る舞いについては必ずしも理解が進んでいる訳で

はない。ナノ空間内に制約されたイオンが形成する構造やその物理化学的性質は、例えば、キャパシター材料におけるイオンの蓄電状態とも密接に関係することから、基礎・応用の両面から重要な知見となり得る。筆者らによるこれまでの研究から、炭素材料のマイクロ孔(細孔径2 nm以下)内で、イオンが部分的に脱水して歪んだ状態で安定に存在でき²⁻⁷⁾、バルク中では起こり得ない光化学反応さえ起こる⁸⁾ことが明らかとなっている。筆者らによる一連の研究と並行して、他の研究者による研究も進み、実験・理論の両面からナノ制約空間内におけるイオンの特異的な溶媒和構造の描像が少しずつ明らかになっている⁹⁻¹¹⁾。それらを背景とした研究を行う中で、筆者らは陰イオンが炭素材料のマイクロ孔に選択的に吸着する可能性を示す実験結果を得た。例えば、RbBr水溶液中にSWCNTを分散させ、吸着平衡後に回収した試料のRbおよびBrそれぞれのK吸収端X線吸収微細構造(XAFS)スペクトルの吸光度を比較すると、Fig. 1に示すようにBrの吸光度がRbの約10倍となった。ちなみに、RbBr水溶液についても同様の実験を行うと、BrとRbの吸光度が等しくなる。文献値¹²⁾により両者のモル吸光係数がほぼ等しいことから、分光学的に一般的に用いられているLambert-Beerの式で考察すると、RbBr水溶液の結果はBrとRbの濃度が等しいことを示している。一方、Fig. 1に示した結果は、SWCNTに吸着したBrイオンがRbイオンよりも約10倍多いことを示しており、Brイオンを選択的に吸着し得ることを示唆している。この結果は炭素材料の活躍の場を更に広げる可能性

を示すものである。特に、水中からのハロゲン化物イオンの選択的な吸着・回収は水質浄化や資源の有効活用の点で重要な技術であり、例えば海水から臭化物イオンやヨウ化物イオンを安価な材料で選択的に回収できれば資源の有効活用に繋がる。そこで本研究では、SWCNT および活性炭(AC)をナノ空間材料として用いることで、Brイオンを水中から選択的に分離できるメカニズムを解明することを目的に研究を行った。

2. 研究方法

2.1 試料・材料

ナノ空間材料としてSWCNT(名城ナノカーボン製SOタイプ)および平均細孔径の異なる2種類のピッチ系AC(アドール社製 A7, A20)を用いた。一方、吸着質として臭化ルビジウム(RbBr; 和光純薬工業製; 純度 99.0%)をそのまま用いた。また、一部の実験では溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO; 和光純薬工業製; 純度 99.0%)を用いた。

2.2 キャラクターゼーション

用いたSWCNT および AC については 77 K における窒素吸着脱離等温線の解析から細孔容量や比表面積、或いは平均細孔径などの各種構造パラメータを求めた。特に、SWCNT についてはラマンスペクトルから得られる動径呼吸モード(radial breathing mode(RBM))のバンド位置から、チューブ径の大きさを算出することで窒素吸着等温線測定から得られる平均細孔径と比較・検討した。

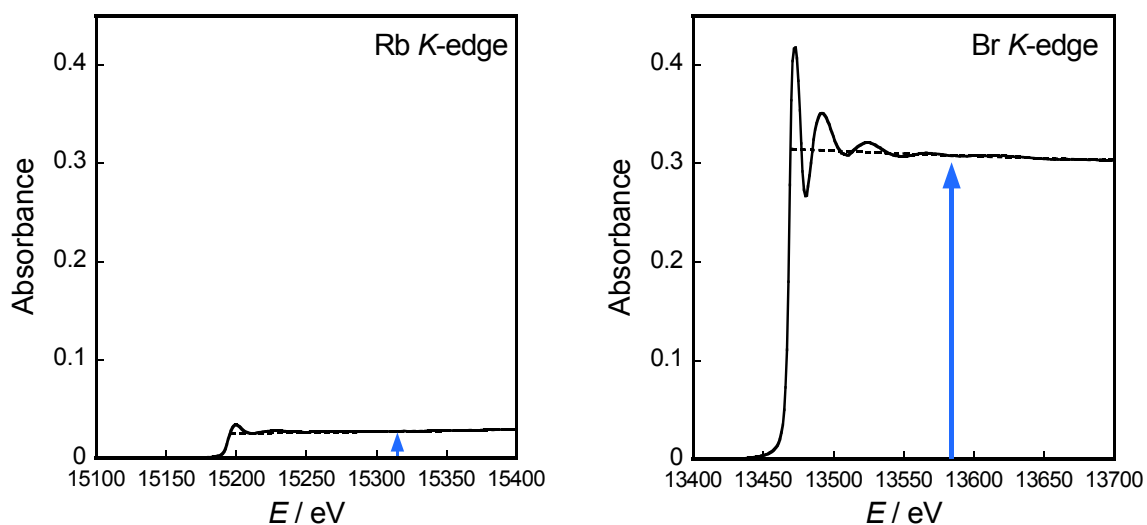


Fig. 1. XAFS (XANES) spectra of Rb (left) and Br (right) K-edge of RbBr adsorbed on SWCNT

尚、本研究における Raman スペクトルは、励起波長 532 nm (Nd:YVO₄ レーザー) で測定を行った。また、各吸着材の表面官能基量を Boehm の手法¹³⁾により滴定法から評価した。一方、各試料に吸着した Br イオンの吸着量をイオン選択性電極を用いた濃度変化から算出すると共に、その化学状態を評価するために X 線光電子分光スペクトル (XPS) により、Br 原子の 3d バンドの変化から検討した。

各材料に吸着した Rb および Br イオンの量を半定量的に解析する目的と、マイクロ孔内で形成される Br イオン近傍の構造を検討するために XAFS スペクトルの解析を行った。XAFS スペクトル測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (KEK-PF) で Br K 吸収端 (13.471 keV) および Rb K 吸収端 (15.204 keV) について透過法で行った。試料は全て専用の *in situ* チャンバー¹⁴⁾を用いて測定し、圧力と温度を常にモニターしながら測定した。測定する際にはまず、1 mPa 以下、423 K で 2 時間以上真空加熱脱気を行った後に室温に戻して XAFS 測定を行い、その後、飽和蒸気圧まで水蒸気を吸着させた試料の測定を行い、バルクの水溶液構造との比較を行った。得られたスペクトルは FEFF6¹⁵⁾を理論パラメータの算出に用いる IFEFFIT プログラム¹⁶⁾を用いて解析した。

3. 研究結果

3.1 SWCNT および AC の細孔構造

窒素吸着等温線およびラマンスペクトルの解析の結果得られた SWCNT および AC の各種構造パラメータを **Table 1** に示す。この中で SWCNT と AC (A7) を比較すると、比表面積やマイクロ孔容量は両者でほぼ等しいにもかかわらず平均細孔径が異なっている。これは、細孔の幾何形状が異なることを意味しており、SWCNT ではシリンダー

型、AC (A7) ではスリット型である。SWCNT については、RBM のバンド位置からチューブ直径を算出することができるので、過去の文献^{17, 18)}を参考に計算すると約 1.4 nm と求めた。RBM のバンド位置から計算されるチューブ直径は、SWCNT を構成する炭素原子の中心間の距離であるのに対し、窒素吸着等温線の結果得られる平均細孔径は、その値から炭素原子のサイズを除いた長さになる。一方、窒素吸着等温線では SWCNT 以外の細孔の情報 (例えば、不純物として含まれるアモルファスカーボンのマイクロ孔など) も含まれるのに対し、RBM では SWCNT のみの情報が得られるという違いもある。これらの点をまとめて考えると、本研究で用いた SWCNT は不純物を殆ど含まず、チューブ内部の空間へアクセス可能な開孔が付与された形状を有しているとの結論に至った。

3.2 SWCNT および AC に吸着した Rb および Br K 吸収端 XAFS スペクトル

AC に吸着した RbBr の Rb および Br K 吸収端 XAFS スペクトルを **Fig. 2** に示す。Fig. 1 に示した SWCNT の場合と同様、Rb イオンよりも Br イオンの方が多く吸着していることがわかる。先述したとおり、吸収端前後における吸光度の差 (エッジジャンプ) の相対値が SWCNT または AC に吸着した Br と Rb の比に対応するためその値を算出し、**Table 2** にまとめた。SWCNT と AC (A20) では Rb イオンの吸着量に対して 10 倍以上の Br イオンが吸着しているとの結果を得た。一方、AC (A7) では [Br]/[Rb] 比が SWCNT や AC (A20) の約半分になっている。この違いについては後ほど考察するが、平均細孔径のサイズから考えると AC (A7) の細孔内に水和した Br が入りにくいことが関係していると考えられる。

Table 1. Pore parameters of SWCNT and ACs

Sample	Micropore				Mesopore			
	a_{tot}	a_{ext}	a_{micro}	W_{micro}	a_{meso}	W_{meso}	w	d
SWCNT	1015		867	0.35	148	0.45	1.22	1.4
AC(A7)	904	25	879	0.28	n.a.	n.a.	0.63	n.a.
AC(A20)	1780	73	1707	0.88	n.a.	n.a.	1.03	n.a.

a_{tot} : Total surface area / m² g⁻¹, a_{ext} : External surface area, a_{micro} : Specific surface area of micropore / m² g⁻¹, W_{micro} : Micropore volume / mL g⁻¹, a_{meso} : Specific surface area of mesopore / m² g⁻¹, W_{meso} : Mesopore volume / mL g⁻¹, w : Average pore size / nm, d : Pore diameter of SWCNT obtained by the position of RBM / nm, n.a.: not available

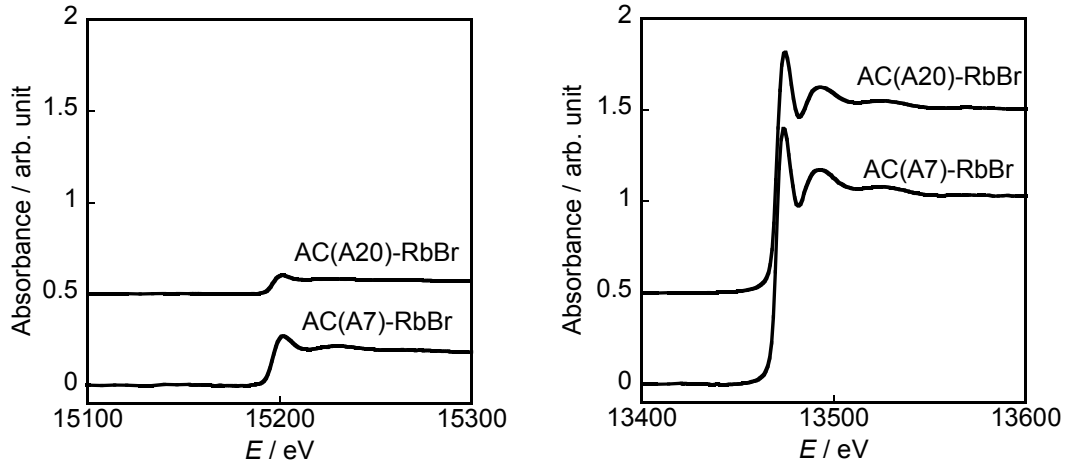


Fig. 2. XAFS (XANES) spectra of Rb (left) and Br (right) *K*-edge of RbBr adsorbed on ACs

Table 2. Molar ratio of adsorbed Br ions over Rb

Sample	[Br]/[Rb]
SWCNT	11
AC(A20)	11
AC(A7)	5

Table 3. Structural parameters for 1st hydration shell obtained by XAFS analysis.

Sample	$N_{\text{Br-O}}$	$r_{\text{Br-O}} / \text{nm}$	$\sigma_{\text{Br-O}}^2 / 10^{-5} \text{nm}^2$
SWCNT-RbBr	5.5	0.331	18.6
AC(A20)-RbBr	4.5	0.330	18.5
RbBr aq.	6.0	0.333	19.4

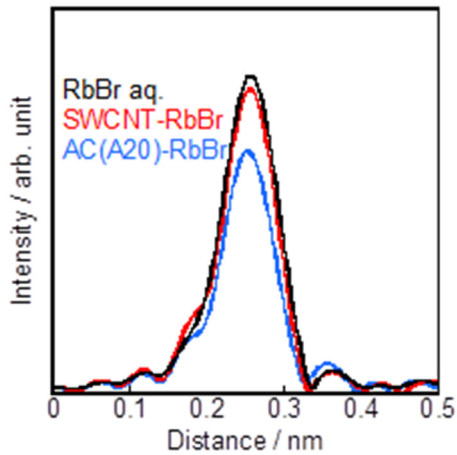


Fig. 3. Radial structure functions around a Br atom of RbBr adsorbed on carbons and in bulk aqueous solution

前述したとおり、SWCNT および AC(A20) についてはそれぞれの細孔内に Br イオンが過剰に吸着していると考えら、Br 原子近傍の構造について XAFS スペクトルをフーリエ変換して得られる動径構造関数 (RSF) を用いて更に検討した。Fig. 3 にそれぞれのナノ空間材料に吸着した RbBr の Br を中心とした RSF をバルクの RbBr 水溶液の

$N_{\text{Br-O}}$: Coordination number of oxygen atoms around a Br, $r_{\text{Br-O}}$: Interatomic distance between Br and O atoms, $\sigma_{\text{Br-O}}$: Debye-Waller factor of hydrated structure around a Br

結果と共に示す。尚、ナノ空間材料に吸着した RbBr については水溶液と比較するためにチャンバー内を飽和蒸気圧条件で保持した状態で測定した。0.25 nm 付近に見られる最も大きいピークは Br 原子の第一水和殻の水分子 (酸素原子) に帰属できる。AC(A20) の系ではピーク強度 (バンド強度) が小さくなっていることから、Br 近傍の水和数が他の系に比べて少ないと考えられる。実際、第一水和殻の構造を解析した結果 (Table 3) を見ても、バルクの水溶液と比べての平均 1.5 程度少ないとの結果が得られた。

3. 3 SWCNT および AC への Br イオン吸着量および化学状態の検討

SWCNT および AC への Br イオンの吸着量並びに吸着前後での水溶液の pH 変化を Table 4 に示す。SWCNT への吸着量が最も多く AC(A20) への吸着量の 1.7 倍であ

Table 4. pH values of aqueous solution of RbBr before and after the adsorption to each carbon and specific adsorbed amount of Br ions

Sample	pH(initial)	pH(final)	Δ pH(final-initial)	*Adsorbed Br ⁻ / mmol g ⁻¹
SWCNT	6.13	9.73	+3.60	0.40
AC(A20)	6.13	8.61	+2.48	0.24
AC(A7)	6.13	6.67	+0.54	0.05

*Initial concentration of aqueous RbBr solution=0.5 M

る。一方、Br イオンは AC(A7)へ殆ど吸着していないことがわかる。また、Br イオンの吸着量と水溶液の pH 変化に相間がある点は興味深い。即ち、Br イオンの吸着量の増加と共に水溶液からのプロトンの吸着量も増加していることを示している。前述のとおり、Br イオンの吸着量は Rb イオンの吸着量よりも数倍から 10 倍程度多いという結果が得られたが、マイクロ孔内で電荷バランスを維持するためには陽イオンの吸着が不可欠である。本研究で用いた水溶液の場合、陽イオンとして機能するのは Rb イオンと水素イオンのみであり、このことから、Table 4 で示した pH 変化の結果は Br イオンの過剰吸着によるマイクロ孔内での電荷バランスを補うためにプロトンが吸着したことを示唆している。尚、SWCNT や AC には Br と強く相互作用する可能性のある塩基性表面官能基が存在するが、AC(A7)と AC(A20)についてその量を求めたところそれぞれ 0.31 mmol/g、0.25 mmol/g という結果になった。この結果は Br イオンの吸着量と相間がないことから、塩基性表面官能基が Br イオンの吸着に与える影響は無視できるほど小さいと考え、細孔内への物理吸着現象として考察することにした。

次に、SWCNT および AC(A20)に吸着した RbBr のうち Br の化学状態を解析する目的で測定した XPS の結果を Fig. 4 に示す。SWCNT に吸着した場合、Fig. 4 (a) に示すとおり 67.6 eV と 68.9 eV 付近にそれぞれ 3d_{5/2} と 3d_{3/2} に帰属できるバンドが観測された。一方、AC(A20)の場合には Fig. 4 (b) にあるとおり SWCNT の場合とは異なる位置(69.1 eV と 70.1 eV)に観測された。このうち、AC(A20)に吸着した Br の状態を解析する目的で、参照試料として AC(A20)に HBr を吸着させた試料についても同様の測定を行った結果、Fig. 4 (c) に示すとおり Fig. 4 (b) と

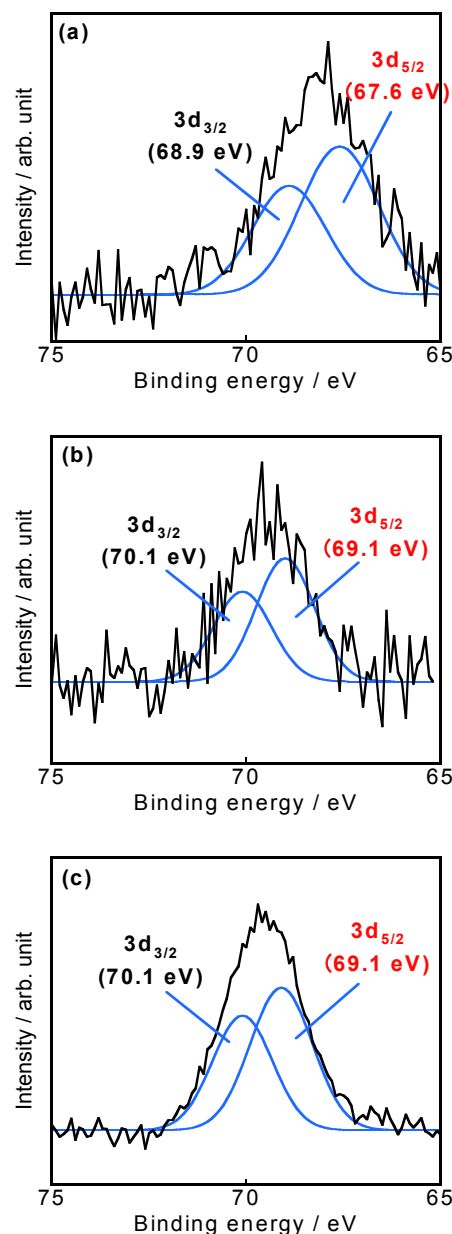


Fig. 4. XPS spectra of Br for (a) RbBr-deposited SWCNT, (b) RbBr-deposited AC(A20), and (c) HBr-deposited AC(A20)

同じ位置にバンドを観測することができた。このことから、AC(A20)に吸着した Br イオンは細孔内で HBr を形成している可能性が高いことがわかった。一方、SWCNT に吸着した Br にみられるバンド位置は既報¹⁹⁾ から Br₂と同じ位置であることが判明した。しかし、この解析結果は Fig. 3 に挙げた XAFS の実験結果と矛盾するため、Fig. 4 (a) の実験結果は更に詳細な検討が必要であると考えている。

4. 考察

本研究では、Br イオンを水中から選択的に分離できるメカニズムを解明する目的で研究を行った。その結果、細孔内に Br イオンが過剰に吸着することで生じる電荷のアンバランスをプロトンが吸着することで補っている可能性が示唆された。炭素材料の表面は π 電子系で構成されており、その表面は電子が豊富な状態である。そのため、SWCNT や AC が RbBr 水溶液中に分散された場合、まず、電荷間の相互作用の関係からプロトンの吸着が起こり、次いで Br イオンの吸着が進行するものと推察される。予めプロトンが吸着するため、Rb イオンは細孔内で電荷バランスをとる必要はなく、本研究で得られたような Br イオンの過剰吸着現象が発現したものと考えられる。実際、非プロトン性溶媒である DMSO を溶媒として同様の実験を

行った場合、Fig. 5 に示すとおり Br イオンと Rb イオンの AC(A20) への吸着量の比がほぼ 1 になったことから、プロトンの吸着過程が Br イオンの過剰吸着現象に大きく関係していることがはっきりとした。また、Br イオンがマイクロ孔へ吸着する際にはサイズの効果も大きく受け、水和状態の Br イオン(約 0.96 nm)を下回る細孔には吸着しにくいとの結論にも至った。

5. 今後の課題

Br イオンがマイクロ孔内に吸着した状態の SWCNT と AC(A20)の実験結果によると、水和数や Br の化学状態の観点から両者で大きく異なっている結果も得られた。この結果は細孔の形状や微妙なサイズの違いによりイオンの水和状態が著しく異なっていることを示しており、細孔サイズや形状の揃ったサンプルを用いての検討や理論解析を通じて更に理解を深める必要があると考えている。

謝辞

XPS 測定は新潟大学工学部板谷篤司助教の協力を得て行った。また、XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構における共同利用研究課題(課題番号:2014G027)として行うことができた。

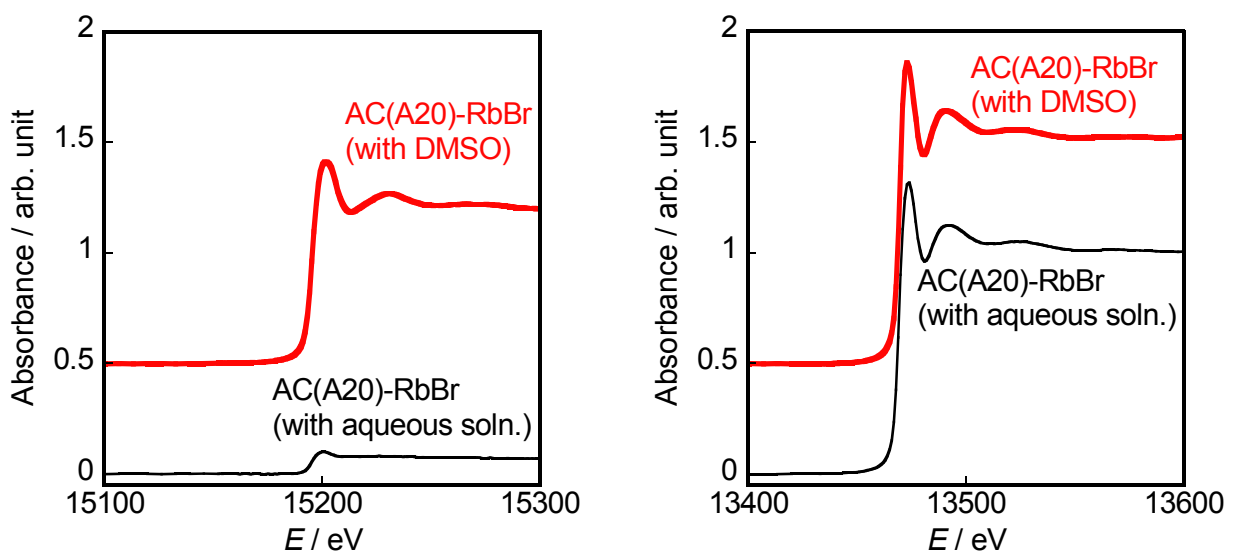


Fig. 5. XAFS (XANES) spectra of Rb (left) and Br (right) K-edge of RbBr adsorbed on ACs(A20) by use of aqueous (black lines) and DMSO (red lines) solutions.

引用文献

- 1) W. A. Steele and M. J. Bojan, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76-77**, 153-178 (1998).
- 2) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11860-11861 (2002).
- 3) T. Ohkubo, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Konishi, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13616-13622 (2003).
- 4) T. Ohkubo, M. Nishi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14954-14959 (2011).
- 5) T. Ohkubo, Y. Takehara and Y. Kuroda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **154**, 82-86 (2012).
- 6) M. Nishi, T. Ohkubo, K. Tsurusaki, A. Itadani, B. Ahmmad, K. Urita, I. Moriguchi, S. Kittaka, and Y. Kuroda, *Nanoscale*, **5**, 2080-2088 (2013).
- 7) B. Ahmmad, M. Nishi, F. Hirose, T. Ohkubo, and Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 8264-8270 (2013).
- 8) T. Ohkubo, M. Ushio, K. Urita, I. Moriguchi, B. Ahmmad, A. Itadani, and Y. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.*, **421**, 165-169 (2014).
- 9) B. S. Fox, O. P. Balaj, I. Balteanu, M. K. Beyer and V. E. Bondybey, *Chem. Eur. J.*, **8**, 5534-5540 (2002).
- 10) T. Ohba, N. Kojima, H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12622-12624 (2009).
- 11) K. A. Phillips, J. C. Palmer and K. E. Gubbins, *Mol. Sim.*, **38**, 1209-1220 (2012).
- 12) W. H. McMaster, N. Kerr Del Grande, J. H. Mallett, and J. H. Hubbell, "Compilation of X-ray Cross Sections", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-50174 Section II Revision I, (1969).
- 13) H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 179-274 (1966).
- 14) 大久保貴広(分筆), 「XAFS/EELS による局所構造解析・状態分析技術」, 第4章第9節「カーボンナノチューブ細孔内に吸着した水和錯体の XAFS による構造解析」, 情報機構 (2014).
- 15) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. L. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller, *Phys. Rev. B*, **52**, 2995-3009 (1995).
- 16) M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 322-324 (2001).
- 17) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118-1121 (2001).
- 18) P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 067401/1-067401/4 (2007).
- 19) J. Zheng, H. T. Liu, B. Wu, C. A. Di, Y. L. Guo, T. Wu, G. Yu, Y. Q. Liu, and D. B. Zhu, *Sci. Rep.*, **2**, 662 (2012).

Elucidation of Mechanism on Selective Adsorption of Br Ion by Nanocarbons

Takahiro Ohkubo

Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

Summary

Restricted molecules and ions in solid nanospace can play an important role in various phenomena such as catalytic reaction and energy storage. Consequently, elucidation of molecular structure and specific properties under nano-restricted condition is a kind of important research subjects. I have studied restricted structure of hydrated ion species confined in carbon nanospaces having different pore geometries and sizes. I could also find a specific adsorption phenomenon to selectively adsorb anions such as bromide ions into the micropore of carbon materials. Herein, I have investigated the adsorption mechanism of bromide ions into the carbon micropores using a kind of single-walled carbon nanotube (SWCNT) and two kinds of activated carbons (ACs) having different pore sizes.

SWCNT ($d=1.2$ nm) and ACs ($w=0.63$ nm (denoted as A7) and 1.03 nm (A20)) were selected as microporous carbons. RbBr was deposited into the micropores of carbon materials in aqueous solution. Both the pristine and the RbBr-adsorbed samples were characterized by adsorption isotherms ($N_2@77$ K), Raman, XPS, and XAFS spectra. Also, basic functional groups were quantitatively investigated by the titration method (Boehm method).

The results obtained strongly indicate that more Br ions can be adsorbed in the micropores of SWCNT and AC(A20), although small amounts of the ions can be restricted in the micropore of AC(A7) stemming from the size limitation of a hydrated Br ion into the narrower micropore. In addition, the pH values of the aqueous solution after the adsorption of Br ions were increased when more Br ions into the micropores, indicating that the protons can effectively initiate the co-adsorption of Br ions to neutralize excess-negative charge in the micropore. The results of XPS spectra strongly support such results because the band assigned to the bond between H^+ and Br^- can be observed for RbBr-deposited AC(A20). The results obtained in the present study can open new insights into the adsorption phenomena of anions to the microporous carbons.