



PRESS RELEASE

岡山大学記者クラブ

文部科学記者会

科学記者会

御中

令和 4 年 10 月 6 日

岡 山 大 学

炭素材料に吸着した水溶液は酸性？アルカリ性？中性？ ～カーボンナノチューブ界面に形成される酸性吸着層～

◆発表のポイント

- ・カーボンナノチューブに水溶液が吸着すると強酸性の界面が形成されることを見出しました。
- ・酸性吸着層の形成は、炭素材料を分散させた水溶液がアルカリ性を示すこととも密接に関連しています。
- ・この発見により、新たな炭素系吸着材の開発や酸性吸着層を利用した新たな化学反応の創出に繋がると期待できます。

岡山大学学術研究院自然科学学域（理）の大久保貴広准教授、武安伸幸准教授らの共同研究グループは、カーボンナノチューブに水溶液を吸着させた後の状態を分光学的に調べ、カーボンナノチューブと水溶液との界面^{*1}に強酸性の吸着層が形成されていることを発見しました。

研究成果は 2022 年 9 月 16 日、科学雑誌「*Journal of Colloid and Interface Science*」電子版に掲載されました。

炭素材料は脱臭や有害物質の分離除去を目的として古くから用いられている材料で、水溶液から有害なイオンを取り除く能力もあります。これまでに、炭素材料が水溶液からイオンを吸着する際にプラスのイオンである金属イオンよりも、共存するマイナスのイオンを多く吸着することはわかっていたのですが、その詳細なメカニズムは謎のままでした。今回、大久保准教授らの研究グループは、カーボンナノチューブにアルカリ金属硝酸塩水溶液を吸着させた試料をラマンスペクトル^{*2}により検討しました。その結果、中性の水溶液を用いたにも関わらずチューブ状細孔内の界面に水を主成分とする酸性の吸着層が形成されていることを見出しました。この結果は、炭素材料の界面が水溶液と接している際、その界面は酸性になる傾向にあり、マイナスのイオンと強く相互作用する環境にあることを示しています。また、アルカリ金属硝酸塩を吸着した後の水溶液はアルカリ性になります。日常的に水の浄化目的で炭素材料を使う場合がありますが、水がアルカリ性になることが多いです。この原因として、不純物が溶出するなど様々なことが言われていますが、炭素と水溶液との界面に形成される酸性吸着層も関係していることがわかりました。

本研究成果は、炭素材料によるイオンの吸着材としての開発指針を与えるだけでなく、炭素材料の界面を使った新たな化学反応場として利用できる可能性も示しています。今後、優れた吸着材や触媒としての研究が進むと期待できます。



PRESS RELEASE

学生たちが頑張って取得した実験結果の解釈に悩む日々が続きましたが、ようやく一つの成果としてまとめられました。基本的な現象が明らかになったことで、炭素材料の細孔に水や水溶液が吸着した際のモデルを改めて考え直す必要が出てきました。引き続き研究に励みたいと思います。



大久保准教授

■発表内容

<現状>

活性炭に代表される炭素材料は、有害な物質や空気中において成分を吸着して取り除く機能が高いことで知られています。例えば、水道水の浄化を目的として蛇口に活性炭フィルターを取り付けている家庭も多いのではないのでしょうか。炭素材料がこのような吸着材としての機能を発揮するためには、物質を吸着するための小さな空間が必要です。空間のサイズは、において成分の基となる分子のサイズや、水中に溶存する有害なイオンのサイズと同程度にまで小さくする必要があり、このような小さな空間はナノ空間³と呼ばれています。

古くから様々な用途で吸着材としての炭素材料が用いられていますが、炭素材料のナノ空間の中にイオンを含む水溶液（電解質水溶液）が浸透した際、イオンや水がどのように吸着しているのかという基本的な問題も未解決のままです。未だに多くの研究者が実験や理論計算により様々なモデルを提唱していることから、炭素材料のナノ空間に閉じ込められた電解質水溶液には謎が多いと言えます。もし研究が進展してナノ空間内での水溶液の構造や状態が明らかになれば、優れた吸着材を設計するための指針になると期待できます。

<研究成果の内容>

岡山大学学術研究院自然科学学域（理）の大久保貴広准教授、黒田泰重特命教授、同大学院自然科学研究科の中安博基大学院生の研究グループ、および同学術研究院自然科学学域（理）の武安伸幸准教授、同大学院自然科学研究科の竹内祐貴大学院生の共同研究グループは、市販の単層カーボンナノチューブのナノ空間内にアルカリ金属硝酸塩（硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、硝酸ナトリウム（ NaNO_3 ）、硝酸ルビジウム（ RbNO_3 ）、硝酸セシウム（ CsNO_3 ））水溶液をそれぞれ浸透させたとき、各イオンがどの程度吸着するのかを検討しました。その結果、全ての場合において各アルカリ金属イオンよりも硝酸イオンの方が多く吸着することがわかりました。例えば、 LiNO_3 の場合、リチウムイオンの吸着量の約2倍の硝酸イオンが吸着していました。ここで注目すべきは、酸性を示す原因となるプロトンの吸着量です。カーボンナノチューブ1グラムあたりに吸着するプロトンの吸着量を用いるアルカリ金属イオンの種類に無関係でほぼ等しくなりました。それに加えて、プロトンの吸着量と各アルカリ金属イオンの吸着量の総量はそれぞれの硝酸イオンの吸着量と等しくなりました。これらの結果とラマンスペクトルの結果を考えると、カーボンナノチューブのナノ空間内に吸着した界面近傍の水がプロトンの供給源となっており、それらのプロトンがプラスのイオンとマイナスのイオンの電気的バランスを一定に保つように働くことを示しています（図1）。

これまでの研究でも、炭素材料のナノ空間がプロトンを多く吸着することを示す研究結果が得ら

PRESS RELEASE

れており、化学反応の面でもナノ空間内のプロトンを利用できることも明らかにしてきました（参考文献 1、2）。しかし、本研究では、ナノ空間内のプロトンが空間内に均一に分布しているのではなく、カーボンナノチューブの細孔壁近くに集まっている描像をとらえることに成功しました。つまり、炭素材料のナノ空間内にイオンを含む水溶液が浸透すると、たとえ水溶液が中性であっても、プロトンを含む酸性の水溶液層が形成され、安定な状態を保つことができることがわかりました。炭素材料のナノ空間内で形成される酸性の吸着層の存在を示した報告はこれまでになく、電解質水溶液の吸着状態を考える上で、重要且つ全く新しい概念を提唱したことになります。

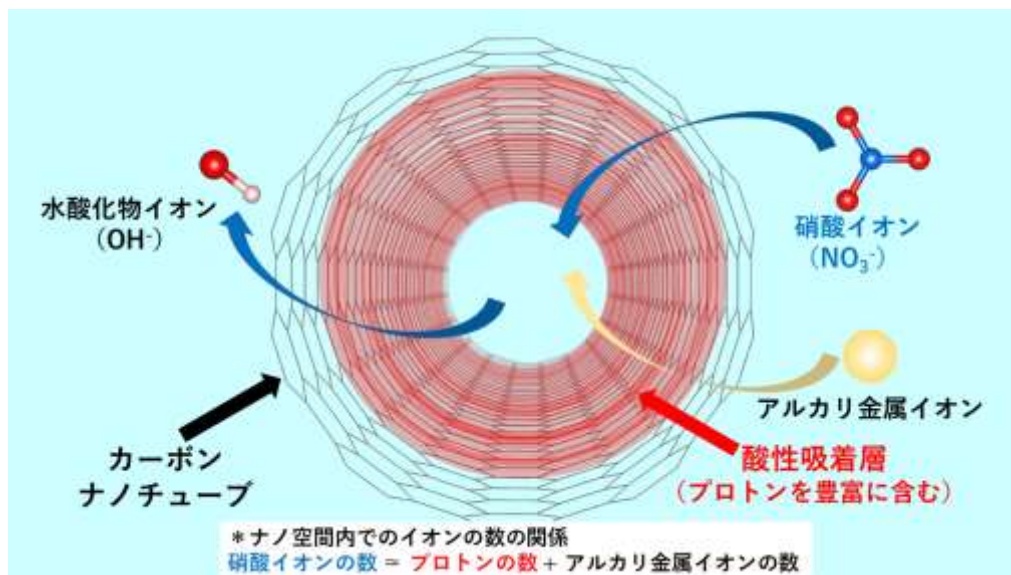


図 1. カーボンナノチューブのナノ空間内で形成される酸性吸着層のイメージ。吸着前に水溶液中に存在する硝酸イオンの数とアルカリ金属イオンの数は等しいが、ナノ空間内での硝酸イオンの数はアルカリ金属イオンの数と等しくはならない。また、硝酸イオンが吸着する時にナノ空間から水酸化物イオンが脱離するため、水溶液はアルカリ性を示す。

<社会的な意義>

炭素材料は身近なものでありながら、未だ謎が多い材料の一つです。本研究の成果は吸着材料を開発する上で重要な概念を述べており、イオンの吸着に適したナノ空間の設計指針を立てやすくなるのではないかと考えられます。また、身近なところの謎にも密接に関連した成果であると言えます。例えば、水槽に入れた水を活性炭で浄化する際、水がアルカリ性になることがしばしばあります。アルカリ性の水は生物が生息する上では好ましくない環境であるため、中和して用いることもあるようです。活性炭で浄化した水がアルカリ性になる原因については、インターネットで検索しても様々なメカニズムが提唱されていますが、本研究の成果によれば、炭素材料のナノ空間内ではプロトンの吸着層が形成されますが、同時に対イオンである水酸化物イオンも生成します。水溶液中に存在する陰イオンとナノ空間内の水酸化物イオンが入れ替わることで、水溶液がアルカリ性を示すと考えられます。活性炭には様々な不純物も含まれる場合もあることから全ての場合に当てはまる説明ではありませんが、不純物を含まない活性炭を用いたとしても、陰イオンが吸着すること



PRESS RELEASE

で水溶液はアルカリ性を示すこととなります。

■参考文献

1. M. Nishi, T. Ohkubo, M. Yamasaki, H. Takagi, Y. Kuroda, Surplus adsorption of bromide ion into π -conjugated carbon nanospaces assisted by proton coadsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 508, 415-418. doi: 10.1016/j.jcis.2017.08.066
2. T. Ohkubo, H. Hirano, H. Nakayasu, Y. Kuroda, Polyiodide production triggered by acidic phase of aqueous solution confined in carbon nanospace. *Chem. Lett.* **2022**, 51, 971-974. doi: 10.1246/cl.220303

■論文情報

論文名 : Acidic layer-enhanced nanoconfinement of anions in cylindrical pore of single-walled carbon nanotube

邦題名「単層カーボンナノチューブの円筒状細孔内における酸性層で増強された陰イオンのナノ閉じ込め」

掲載紙 : *Journal of Colloid and Interface Science*

著者 : Takahiro Ohkubo, Hiroki Nakayasu, Yuki Takeuchi, Nobuyuki Takeyasu, Yasushige Kuroda

DOI : 10.1016/j.jcis.2022.09.070

発表論文はこちらからご確認できます。

URL : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.09.070>

*2022年11月11日までの期間限定で以下のリンク (Share Link) から発表論文を確認できます。

<https://authors.elsevier.com/a/1fo514-sDXUS2>

■研究資金

本研究は、独立行政法人日本学術振興会 (JSPS)「科学研究費助成事業」(基盤(C)・15K05645)、公益財団法人クリタ水・環境科学財団、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団、および公益財団法人京都技術科学センターの支援を受けて実施しました。

■補足・用語説明

1) 界面 : 一般に、物質は固体、液体、気体のいずれかの状態 (相) で存在します。この時、ある1つの均一な相が別の相と接しているとき、その境界を界面と呼びます。界面の一方が気体 (または真空) のときは表面と呼ばれることもあります。

2) ラマンスペクトル : 物質にある波長の光を当てて散乱される光の中には、入射する光と同じ波長の散乱光の他に、入射光とは異なる波長の光も散乱されます (ラマン散乱光)。光の波長や振動数に対するラマン散乱光の強度分布を示したものがラマンスペクトルです。ラマンスペクトルを解析することで、分子の同定や振動状態を調べることができます。



PRESS RELEASE

3) ナノ空間：「ナノ」は単位に付随する接頭語で十億分の一を意味します。ナノ空間とは 1～数十ナノメートル程度の幅を有する空間を指します。

<お問い合わせ>

岡山大学学術研究院自然科学学域（理）

准教授 大久保 貴広

（電話番号）086-251-7843

（FAX）086-251-7843



岡山大学は持続可能な開発目標 (SDGs) を支援しています。