

## 遷移金属イオンが形成するナノ制約水溶液の構造

### Structures of Nano-Confined Aqueous Solution around Transition Metal Ions

(日本化学会推薦)

代表研究者 岡山大学 大久保 貴広 Okayama University Takahiro OHKUBO

Herein, we describe the hydration structure of transition-metal ions confined in the nanospaces of activated carbon fibers (ACFs) having different average pore widths by means of X-ray absorption fine structure (XAFS) technique. Zinc acetate ( $\text{Ac}_2\text{Zn}$ ) and copper acetate ( $\text{Ac}_2\text{Cu}$ ) were used for the electrolytes and each electrolyte was impregnated into the nanospaces of ACFs of P7 and P20 whose average pore widths are 0.7 and 1.1 nm, respectively. The experimental and theoretical XAFS spectra and radial structure functions obtained by Fourier transformation of each spectrum indicate that the distorted hydration structure without 2<sup>nd</sup> hydration shell can be formed around a zinc ion restricted in the nanospace of P7, although strongly restricted 2<sup>nd</sup> hydration shell can be observed around a copper ion in the nanospace whose pore width is less than 1 nm. The trend of the hydration structure around each metal ion stems from the strong potential well formed by carbon pore walls of ACFs and the weak interaction potential between a metal ion and a water molecule which is located at longer distance than that of 1<sup>st</sup> hydration shell.

#### 研究目的

亜鉛をはじめとする遷移金属イオンは生体中で必須な微量元素であり、私たちが生存する上で不可欠なイオンである。その中でも微量元素としての量が鉄に次いで多い亜鉛は、タンパク質と「亜鉛フィンガー」として知られる特徴的な構造を形成することから、現在でもタンパク質工学分野では盛んに研究が進められている。生体必須イオンに関する研究が生物学的観点から行われている一方で、物理化学的観点からの基礎的な理解は殆ど進歩していないと考えている。例えば、亜鉛がタンパク質などの構造形成に使われる必然性、生体内において異種分子によって束縛状態にあるイオンの特異性など、解決すべき課題は山積している。

我々はこれまでに、固体ナノ空間中における分子やイオンの構造と機能解明について先駆的な研究を行い、バルク相とは異なる構造形成の可能性を示してきた。この中でも、固体ナノ空間中における電解質溶液（ナノ溶液）の構造異常の可能性が明らかになったことは興味深く、ナノオーダーで束縛されたイオンという観点からも重要な知見であると考えている。更に、ナノ溶液に関する理解は、電気二重層キャパシターをはじめとする各種電極材料の開発にも繋がり、応用研究の観点からも必須の研究課題である。本研究では、固体ナノ空間中における金属のナノ溶液の機能を明らかにするという最終目標に向けて、亜鉛および銅を主とした金属ナノ溶液の構造について検討することにした。

## 研究経過

ナノ空間を与える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 (ACF; P7 と P20) を用いた。77 Kにおける窒素吸着等温線測定の結果から求まるそれぞれの平均細孔径はP7が0.7 nm、P20が1.1 nmであった。これらのACFに亜鉛または銅の酢酸塩を水溶液中で吸着させ、洗浄、乾燥した試料を得た。

### 1) ナノ空間中における亜鉛イオンの水和構造

まず、ナノ空間中における酢酸亜鉛( $\text{Ac}_2\text{Zn}$ )水溶液の充填状態をマクロな視点から検討した。これらの試料について、熱重量測定から算出されるP7およびP20のナノ空間中における $\text{Ac}_2\text{Zn}$ の吸着量と、 $\text{Ac}_2\text{Zn}$ を吸着させた試料に対する303 Kにおける水吸着等温線測定の結果から、ナノ空間中における $\text{Ac}_2\text{Zn}$ 水溶液の濃度を求めた。その結果、P20のナノ空間中では $0.14 \text{ mol L}^{-1}$ であったのに対し、P7では $5.0 \text{ mol L}^{-1}$ となった。 $\text{Ac}_2\text{Zn}$ をナノ空間中へ導入する際に用いた水溶液の濃度が $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ であったことを考えると、1 nm以下の空間で電解質が著しく濃縮された状態で吸着していることがわかった。以後、P7のナノ空間内における電解質水溶液の構造を中心に検討した。

次に、ナノ空間中における亜鉛イオンの水和構造について検討した。イオンを吸着させた試料を専用の試料ホルダーにセットし、真空加熱処理による乾燥後、及び水を飽和蒸気圧まで吸着させた試料のX線吸収スペクトル(XAS)を測定し、解析から亜鉛イオン近傍の水和構造の情報を求めた。本研究では、XASのうちEXAFS (extended X-ray absorption fine structure)、およびXANES (X-ray absorption near edge structure)と呼ばれるエネルギー領域のそれぞれについて検討した。

P7のナノ空間中で形成される水溶液、及びバルクの $\text{Ac}_2\text{Zn}$ 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を検討した結果、第一水和殻に起因するピークの高さがバルクの場合よりも小さくなった。これは、水和する水分子数の減少が主な原因として考えられるが、カーブフィッティングによる解析結果を見る限り水和数に差異がないことから、第一水和殻の構造がナノ空間での水溶液中とバルクの水溶液中とで異なり、ナノ空間中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と考えられる。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認められるのに対し、ナノ空間中では、連続的な分布を示し、ショルダー状のピーク位置が短距離側にシフトしていることがわかる。これらのことから、ナノ空間中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ている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おり、また、イオンからの相互作用が弱い第二水和殻では、吸着分子が細孔壁から受ける強調化されたポテンシャル場に支配され、水和殻を形成できない可能性が高い。一方、EXAFSスペクトルの解析から求まる各試料の構造パラメーターを比較すると、ナノ空間中における亜鉛の第一水和殻までの距離がバルクの場合よりも短かくなっている。この傾向は過去に検討したアルカリ金属イオンの場合にも認められた。亜鉛イオン近傍で局所的に高密度な水和構造が形成されている可能性が示された。

亜鉛イオンの第一水和殻の構造を更に検討するために、XANESスペクトルの解析を行った。まず、Fig. 1に383 Kで真空加熱脱気した後のP7のナノ空間中における $\text{Ac}_2\text{Zn}$ 、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。

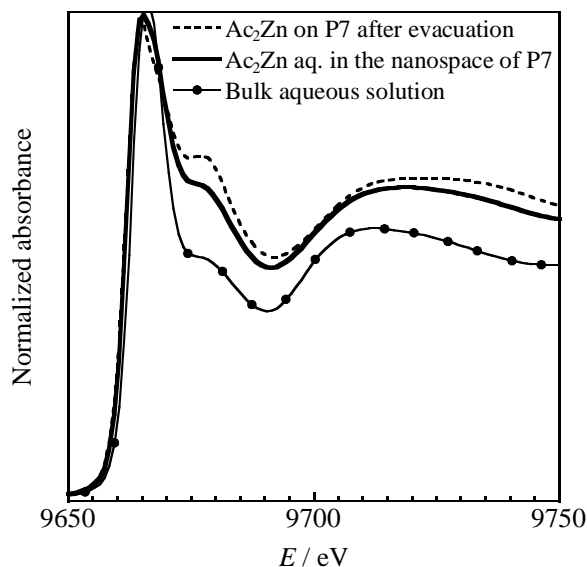


Fig. 1 K-edge XANES spectra of zinc for restricted state in the nanospace and bulk aqueous solution

比較のために、バルクの水溶液のスペクトルも示す。尚、Fig. 1 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ある。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。しかし、どのような歪み方をしてい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。Fig. 2 に、亜鉛の水和構造に関して、FEFF (ver. 8.2)プログラムから求めた各構造に対する XANES スペクトルの計算結果を示す。

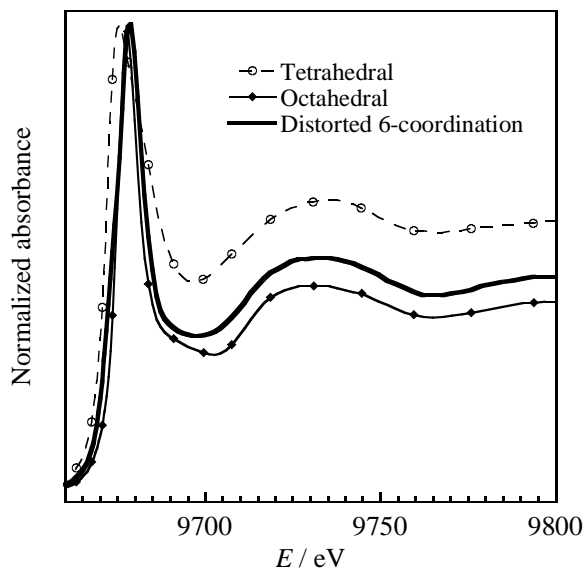


Fig. 2 Simulated K-edge XANES spectra of zinc for different models

この結果もホワイトラインの強度で規格化してある。この中で、正四面体構造と正八面体構造に対するスペクトルの違いは過去の文献、及び我々の実験結果と一致した。一方、ナノ空間中における歪んだ水和構造の一つの可能性として、2次元方向に歪んだ“Distorted 6-coordination”モデルについても同様に計算を行った。このモデルは、正四面体を形成する4つの水分子のうちから3つを採用し、残りの3つの水分子については、金属イオンを中心に先に決めた3つの水分子を対称移動させてつくった仮想的なモデルである。この“Distorted 6-coordination”モデルから得られる XANES スペクトルのホワイトラインの強度は、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。ここで示した歪んだ6配位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。

## 2) ナノ空間中における銅イオンの水和構造

上述した亜鉛イオンの水和構造と比較して検討するために、ナノ空間中における酢酸銅 ( $\text{Ac}_2\text{Cu}$ )水溶液についても検討した。ナノ空間を与える材料は  $\text{Ac}_2\text{Zn}$  の場合と同様に ACF を用い、ACF に  $0.26 \text{ mol L}^{-1}$  の水溶液中で  $\text{Ac}_2\text{Cu}$  を吸着させ、洗浄、乾燥した試料を得た。1) の場合と同様に P7 および P20 のナノ空間中における  $\text{Ac}_2\text{Cu}$  水溶液の濃度を求めたところ、それぞれ  $3.2 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $1.9 \text{ mol L}^{-1}$  と求めた。  $\text{Ac}_2\text{Zn}$  の場合と同様に  $1 \text{ nm}$  以下の空間で電解質が著しく濃縮された状態で吸着していることがわかった。

Fig. 3 に EXAFS スペクトルから求めた各サンプルの銅原子を中心とした動径構造関数を示す。

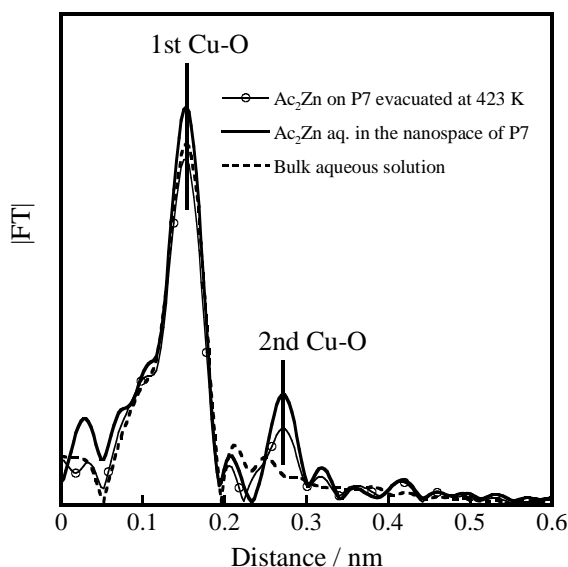


Fig. 3 Radial structure functions around a Cu atom restricted in the nanospace of P7 and bulk aqueous solution of  $\text{Ac}_2\text{Cu}$

P7 のナノ空間中で形成される銅イオン近傍の構造は、バルクの水溶液の構造とは全く異なる構造を形成している。即ち、 $\text{Ac}_2\text{Cu}$  が吸着した状態の P7 に水を飽和蒸気圧まで吸着させると、

最近接の原子に由来するピーク強度の増大が見られ、その大きさはバルクの水溶液や  $\text{Ac}_2\text{Cu}$  結晶のものよりも大きくなった。解析の結果、ナノ空間中における銅イオンの第一水和殻は、構造の不規則性に起因する Debye-Waller 因子の差は認められなかったものの、配位数がバルクの水溶液よりも 1 程度大きい結果となった。これは、バルクの水溶液中で形成される水和構造では、ヤン・テラー歪みにより異方的な水和構造が形成されており、EXAFS スペクトルでは全 6 配位のうち z 軸方向を除く 4 配位分の水分子が観測された一方で、ナノ空間中では固体細孔壁が形成する強調化されたポテンシャルの影響で歪みの程度が小さくなり、z 軸方向に配位した水分子も観測されたものと考えられる。更に Fig. 3 を見ると、ナノ空間中での銅原子を中心とした動径構造関数では、バルクの水溶液では観察できなかった第二水和殻由来のピークも観察された。これは、バルクの水溶液では第二水和殻の大きな Debye-Waller 因子のために明瞭なピークが観察されないものの、ナノ空間中では細孔場の影響で第二水和殻中の水分子の運動が抑制され、Debye-Waller 因子が小さくなったことでこのようなピークが観察されたと考えられる。ここで、1) で議論した  $\text{Ac}_2\text{Zn}$  の結果と比較すると、P7 のナノ空間中における水和構造が亜鉛と銅で全くことなることがわかる。即ち、ナノ空間中における  $\text{Ac}_2\text{Zn}$  水溶液では第一水和殻以遠では明瞭な水和殻は観察されず、連続的な水和構造の存在が示唆されたが、 $\text{Ac}_2\text{Cu}$  では、第二水和殻由来のピークが観察された。この違いについては、中心金属イオンと第一水和殻以遠の水分子間との相互作用を詳細に検討する必要があるが、金属イオン-水分子間相互作用の違いが 1 nm 以下の固体空間中で形成される水和構造の違いに反映されているものと考えられ、構造解析のみならず、相互作用の解析も行うことで、今後、これらの水和構造が異なる原因を突き止めたい。

## 考察

活性炭のナノ空間中で形成される酢酸亜鉛および酢酸銅水溶液の構造を金属イオンの水和構造という観点から検討した結果、両者で全く異なる水和構造が形成されている可能性が示された。この違いは、金属イオンと水分子間の僅かな相互作用の違いを反映している可能性が高い。亜鉛イオンにおける第一水和殻以遠の構造が明瞭には観察されなかったことから、生体中における亜鉛イオンが最近接の配位構造の形成にのみに関与し、生体高分子の不要な構造変化を誘発しにくいという点においては優れた金属イオンであると考えられる。

## 研究発表

### 口頭発表

1. 大久保貴広 ; 「ナノスペースにおける溶液構造」、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会 (福岡、2008) 依頼講演
2. 大久保貴広 ; 「細孔内の吸着構造からみたナノ溶液化学」、第 22 回日本吸着学会研究発表会 (福岡、2008) 招待講演
3. 大久保貴広 ; 「ナノ空間における分子・イオンの構造とその解析手法」、東京理科大学 総合研究機構 ものづくり・先端計測科学研究部門 第 1 回セミナー (2008、野

田) 依頼講演

4. 大久保貴広 ; 「表面で囲まれた微細な空間－ナノ空間の化学－」、第 27 回関西界面科学セミナー (神戸、2009) 依頼講演
5. 大久保貴広 ; 「固体ナノ空間中における特異な溶液構造」、第 10 回表面力セミナー (仙台、2010) 依頼講演
6. Takahiro Ohkubo; “Confined Structure of Hydrated Metal Ions in Carbon Nanospace”, Symposium for Chemistry – Okayama University and National Taiwan University (Taipei, 2010) Invited Lecture
7. Takahiro Ohkubo; “Restricted State of Electrolytic Solution in Carbon Micropores”, Molecular Science and Engineering International Symposium (Taipei, 2010) Invited Lecture
8. 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 (東大阪、2010)

誌上発表

1. 大久保貴広 ; 「固体細孔内の電解質水溶液－ナノ溶液－」、Adsorption News, **23**, 3-6 (2009).