

表面状態が異なる細孔性炭素に対するストロンチウムイオンの吸着現象の解明

(¹岡山大院自然, ²京都大 iCeMS)

○津留崎 一真¹・大久保貴広¹・板谷篤司²・黒田泰重¹

[緒言] 固体ナノ空間で形成される水和金属イオンはバルク中とは異なる特異な吸着構造を示すことが知られている. これまで当研究室では, 炭素材料のミクロ孔内の水和金属イオンの解析を行ってきたが^{1),2)}, メソ孔内で形成されるイオンの水和構造に関する知見はない. そこで本研究では, 活性炭のメソ孔内で形成されるストロンチウムイオン(Sr^{2+})の水和構造について検討した.

[実験] 吸着材として, メソ孔を多量に含む活性炭(W15; $w = 2\text{-}8\text{ nm}$)を用いた. 表面官能基の有無がイオンの吸着構造に与える影響を検討するため, W15 をアルゴン雰囲気下, 1 h, 900 °C で加熱し, 表面官能基を除去した試料(Ar-W15)を得た. また, 表面官能基量の違いを検討するために 60%硝酸中で 24 h, 室温で撹拌もしくは 60%硝酸中で 6 h, 80 °C で撹拌し, 酸化処理した試料(ox-W15-M, ox-W15-H)を得た. 各試料の細孔内に Sr^{2+} を導入するために 0.5 M 塩化ストロンチウム(SrCl_2)水溶液中で 24 h 以上撹拌し, 試料(W15-Sr, ox-W15-M-Sr, ox-W15-H-Sr)を得た. 試料の細孔構造の評価を窒素吸着等温線(77 K)測定, 水蒸気吸着等温線(303 K)測定, 表面状態の評価を CHN 元素分析, 熱重量分析, Boehm 法により行った. また, 細孔内での Sr^{2+} の充填状態を確認するために Sr^{2+} 吸着等温線(303 K)測定を行い, 細孔内の Sr^{2+} 近傍の水和構造を明らかにするためには各試料の水蒸気導入前後における Sr K-edge(16107 eV) *in situ* XAFS スペクトル測定(KEK PF-BL7C, PFAR-NW10A)を行った.

[結果と考察] W15の窒素吸着等温線(77 K)測定の結果, 全細孔容量が 1.00 ml g^{-1} に対して, メソ孔容量が 0.92 ml g^{-1} であり, 多量のメソ孔を含むことが確認できた. Sr^{2+} 吸着等温線(303 K)をFig. 1に示す. CHN元素分析と熱重量分析から, 各試料の表面官能基量はAr-W15は2.5%, ox-W15-Mは10.9%, ox-W15-Hは19.1%となり, 表面官能基量が増加しているにも関わらず, 各試料の Sr^{2+} の飽和吸着量はすべて約 0.10 mmol g^{-1} であった. これは表面官能基の H^+ と Sr^{2+} のイオン交換による吸着量はわずかであり, 吸着した Sr^{2+} のほとんどが試料の細孔内に吸着したと考えられる. また, 水蒸気導入後の各試料(Ar-W15-Sr-H₂O, ox-W15-M-Sr-H₂O, ox-W15-H-Sr-H₂O)のEXAFSスペクトルを解析して得られた構造パラメータをTable 1に示す. 各試料の構造パラメータを $\text{SrCl}_2\text{ aq.}$ (バルク水溶液)と比較すると, 各パラメータは表面官能基量の増加に伴い, バルク水溶液に近い構造をとっている. 講演では Sr^{2+} の局所構造と細孔内で形成される水溶液の充填状態との関連について発表する.

1) T. Ohkubo et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14954 (2011).

2) M. Nishi et al., *Nanoscale*, **5**, 2080(2013).

Elucidation of adsorption mechanism of strontium ions on porous carbon having different surface chemistry

K. TSURUSAKI¹, T. OHKUBO¹, A. ITADANI², Y. KURODA¹ (¹Okayama Univ., ²Kyoto Univ. ohkubo@okayama-u.ac.jp)

Although the hydration metal ions in micropores of carbon materials have been elucidated, there is little knowledge of the hydration structure of ions formed in mesopores. In this study, we examined the hydration structure of strontium ion (Sr^{2+}) formed in mesopores of activated carbons having different amounts of surface functional groups. The amount of functional groups of mesoporous activated carbon were controlled, and the structural analysis of the hydration structure of Sr^{2+} formed in mesopores was performed by XAFS (Sr K-edge). In addition, it is confirmed that surface functional groups did not affect to adsorbed amount of Sr^{2+} . Hydration structure of Sr^{2+} formed in mesopore having large amounts of functional groups was similar to that of bulk aqueous solution.

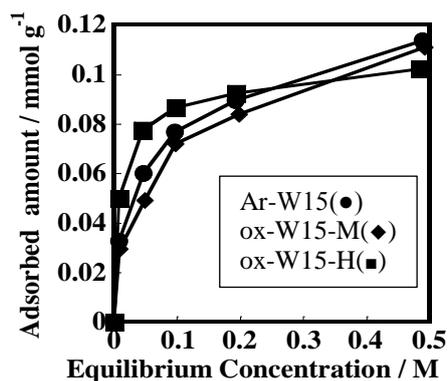


Fig. 1 Adsorption isotherms of Sr^{2+} on activated carbons (303 K)

Table 1 Structure parameters obtained from XAFS spectra

| | N | $r_{\text{Sr-O}} / \text{nm}$ | $\sigma_{\text{Sr-O}}^2 / 10^{-5} \text{ nm}^2$ |
|--|-----|-------------------------------|---|
| Ar-W15W-Sr-H ₂ O | 7.3 | 0.258 | 11.0 |
| ox-W15-M-Sr-H ₂ O | 7.2 | 0.258 | 11.6 |
| ox-W15-H-Sr-H ₂ O | 8.0 | 0.258 | 13.2 |
| $\text{SrCl}_2\text{ aq.}(0.5\text{ M})$ | 8.6 | 0.259 | 13.2 |

N : Coordination number, r : Coordination distance, σ : Debye-Waller factor