

発表番号 6

対イオンの溶媒和構造に着目したイオン交換分離選択性向上戦略

助成研究者：岡田哲男（東京工業大学大学院理工学研究科）

共同研究者：原田 誠（東京工業大学大学院理工学研究科）

イオン交換はイオンの分離法として最も一般的なものであり、応用、実用性の高い方法である。きわめて古くから固相抽出・吸着剤、クロマトグラフィー担体、分離膜などとして用いられ、合成法から使用法までほぼすべての段階において確立された方法であると一般には認識されている。しかし、その分離選択性発現のメカニズムは十分にはわかっていない。特に分離選択性発現機構の分子論的側面に関しては全くと言っていいほど研究例がない。

本研究では、イオン交換の分離発現機構がイオン交換樹脂対イオンの水和構造と関係していると考え、イオン交換樹脂における対イオンの局所構造を明らかにすることを目的とした。また、対イオンの局所構造に基づいて目的とするイオンの分離選択性を向上させるためのイオン交換樹脂の設計を最終的な目標とした。この研究を進めるに当たり、方法論として(1)イオン交換樹脂への水の吸着等温線測定、(2)X線吸収微細構造(XAFS)による対イオンの局所構造の決定、(3)樹脂の膨潤熱の測定を用いた。樹脂は予め様々な水蒸気圧下で水を吸着させておき、種々の水和状態のものを調整した。本研究では陰イオンに着目し、Br⁻およびCl⁻について検討した。

XAFS のスペクトルの解析から、水が十分にあるときでも対イオンはイオン交換基に結合していることがわかった。この影響を取り除いたスペクトルは配位している水の影響のみを反映しており、その解析から対イオンは最終的に平均 3.5-4 個の水分子で配位されていることがわかった。この値を参考にして水の吸着等温線を解析したところ、3分子の水が配位するまでは段階的に水和が進み、その後6分子以上の水が配位することで対イオンがイオン交換基から一部解離することがわかった。Br⁻、Cl⁻いずれの場合も、全体の30%程度の対イオンが解離している。また、熱量測定の結果から解離した対イオンはイオン交換基の影響下から完全に離れるのではなく、解離後もイオン交換基付近に存在することが示唆された。

陰イオンでは、水中で30%が解離、70%が解離せず3分子（あるいはより少数）の水により水和されている。このことは、イオン交換樹脂内では部分的に脱水和していることを意味している。この部分的脱水和はイオン交換選択性を高めていると考えられることから、脱水和の割合をイオン交換基構造により制御できれば、イオン交換選択性を変化させられるのではないかと考えられる。

4

助成番号 0204

対イオンの溶媒和構造に着目したイオン交換分離選択性向上戦略

助成研究者：岡田哲男（東京工業大学大学院理工学研究科）

共同研究者：原田 誠（東京工業大学大学院理工学研究科）

① 研究目的

イオン交換はイオンの分離法として最も一般的なものであり、応用、実用性の高い方法である。きわめて古くから固相抽出・吸着剤、クロマトグラフィー担体、分離膜などとして用いられ、合成法から使用法までほぼすべての段階において確立された方法であると一般には認識されている。しかし、その分離選択性発現のメカニズムは十分にはわかっていない。特に分離選択性発現機構の分子論的側面に関しては全くと言っていいほど研究例がない。したがって、分離選択性をどのようにして変化させることができるのか、目的とする分離の選択性向上をいかに行うのか、といった研究開発上必要不可欠な検討がほぼ完全に試行錯誤によってきた。

図1にイオン交換選択係数をイオンの水和エネルギーに対してプロットものを示す。この図はイオンの水和が弱いほどイオン交換の選択性が高くなること、価数が同じ時には陰イオンの方が陽イオンに比べて水和エネルギーによって強く識別されていることを示唆している。このような傾向は樹脂の種類によらず見られ、イオン交換機構が本質的な側面で溶媒和と密接に関係していることを伺わせる。

本研究では、イオン交換の分離発現機構がイオン交換樹脂対イオンの水和構造と関係していると考え、イオン交換樹脂における対イオンの局所構造を明らかにすることを目的とした。また、対イオンの局所構造に基づいて目的とするイオンの分離選択性を向上させるためのイオン交換樹脂の設計を最終的な目標として設定した。この研究を進めるに当たり、方法論として(1)イオン交換樹脂への水の吸着等温線測定、(2)X線吸収微細構造(XAFS)による対イオンの局所構造の決定、(3)樹脂の膨潤熱の測定を用いることにした。特に、XAFSは、原子選択性が高く、試料の状態を選ばず構造解析ができる方法であり、イオン交換樹脂のような複雑な試料中に含まれる目的イオンだけを選択的に捉えるには最適の方法である。しかし、放射光を用いるために実験的な敷居が高いこともあり、これまでイオン交換樹脂の選択性を検討する手段としてはほとんど用いられてこなかった。本研究では陰イオンに着目し、BrおよびClについて検討した。

② 研究方法

2.1 イオン交換樹脂

イオン交換樹脂はトリメチルアンモニウムイオン型の陰イオン交換基を持つ AmberlistA26 (Cl⁻型) を洗浄後、10 μm 程度の微粉末とし、さらに洗浄を行った後 P₂O₅ 上で繰り返し真空乾燥した。Br⁻型樹脂試料は Cl⁻型樹脂を Br⁻に置換した後同様に調製した。それぞれの樹脂を以下では R4Br および R4Cl と略記する。樹脂を乾燥後適量量りとり、0.1M NaClO₄ 水溶液中に分散させた後、硝酸銀溶液による沈殿滴定によってイオン交換容量を求めた。R4Cl、R4Br の交換容量はそれぞれ 4.26 mmol g⁻¹、3.62 mmol g⁻¹であった。

2.2 水の吸着等温線

乾燥樹脂試料を、飽和水蒸気圧が既知の適当な飽和塩水溶液および硫酸-水混合溶液とともに 25°C で密閉容器中に入れ、吸着平衡に達するまで一週間以上放置した¹⁾。吸着平衡は質量変化を追跡することにより確認した。質量変化からイオン交換基 (あるいは対イオン) 1 分子当たりに吸着する水の分子数を求め、吸着等温線とした。

2.3 XAFS 測定

微粉末にし、水との吸着平衡に達した樹脂をポリエチレン製の袋に入れ、外気との接触を断った状態で、XAFS 測定を行った。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の BL10B(Br⁻)および BL9A(Cl⁻)で行った。

2.4 熱測定

イオン交換樹脂の膨潤熱を測定した。測定は東京理工製恒温型熱量計を用いた。ガラスアンプル中に乾燥樹脂または水を一定量吸着した樹脂を封入し、25°C で水中に分散した際に発生する熱量を測定した。

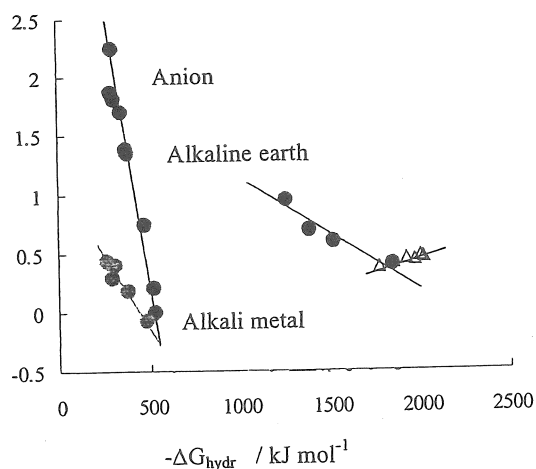


Fig.1 Relations between the hydration energies and the logarithmic selectivity coefficients

③ 研究結果および考察

3.1 イオン交換樹脂による水の吸着等温線

図2にR4ClおよびR4Brによる水の吸着等温線を示す。いずれの場合も、水蒸気分圧の増加と共に一度急速に吸着が進んだ後、R4Clではイオン交換基当たり約2分子、R4Brでは約1分子の水を吸着した状態を保つ。その後、相対飽和度が0.8を越えた付近から急速に水の吸着が進み最終的にはイオン交換基当たり10分子以上の水を吸着することがわかる。

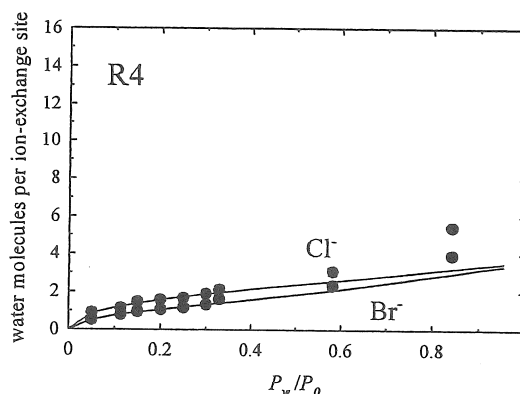


Fig.2 Adsorption isotherms of water on R4Cl and R4Br.

すべての水蒸気分圧に対してR4Clの方が多くの水分子を吸着するが、これはCl⁻の水和がBr⁻に比べて強いことと一致している。吸着等温線全体の形は、多孔性固体に対する気体の吸着曲線であるBET吸着などに似ており、高水蒸気分圧の下では、毛管濃縮が起きていると考えることができる。したがって、イオン交換基(対イオン)への水吸着を考えるには、毛管濃縮が起きる部分を除外する必要があると考え、低水蒸気分圧部分だけを用いて以下の解析を行うことにした。しかし、この曲線からだけでは水の吸着数に関する情報すら十分に得ることは難しいので、XAFS測定による情報を併用して解析を行うことにした。

3.2 イオン交換樹脂対イオンのXAFS

既報において、各種溶媒中で膨潤させたイオン交換樹脂対イオンのBr⁻の構造を明らかにした²⁾。非プロトン性溶媒中ではイオン交換基とBr⁻は直接結合しており、乾燥樹脂中のBr⁻と全く同じ構造であった。これに対して、水やメタノール中では溶媒とイオン交換基の両方からの影響が明確に現れており、イオン交換基に結合したまま溶媒和している、あるいは溶媒和により部分的にイオン交換基から解離していることが明らかになっている。今回、調整したイオン交換樹脂試料についても同様の傾向が見られる。図3にR4ClとR4Brの χ スペクトルを示す。水を吸着させた樹脂試料のスペクトルは、乾燥樹脂のスペクトルと水和ハロゲン化物イオンのスペクトルの特徴を併せ持っていることがわかる。明らかに水の量の増加により、乾燥樹脂のスペクトルから水和イオンのスペクトルに移行していくが、十分に水を吸収させた場合でも、イオン交換基からの影響が明確に残っており、水和により対イオンが完全にイオン交換基から解離してしまうことはない。

第1次近似として、水の吸着量とは無関係にイオン交換基からの影響は一定であるとして次の解析を行った。R4Brのスペクトルから、乾燥樹脂のものを引き算することによって残っ

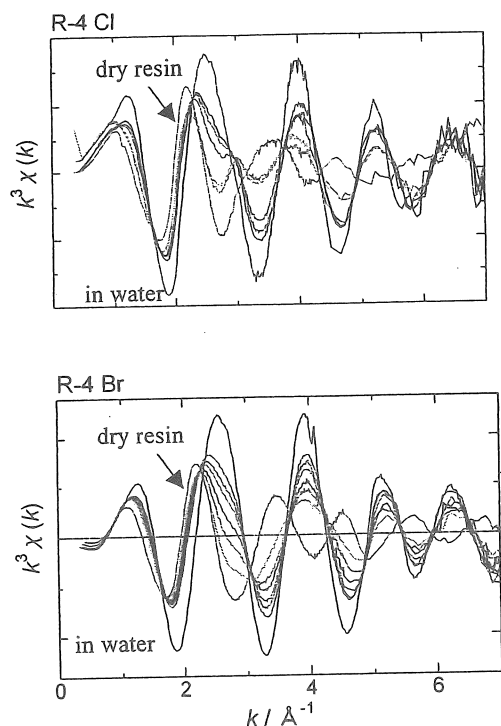


Fig.3 $k^3\chi$ spectra for R4Cl and R4Br at Cl and Br K-edge.

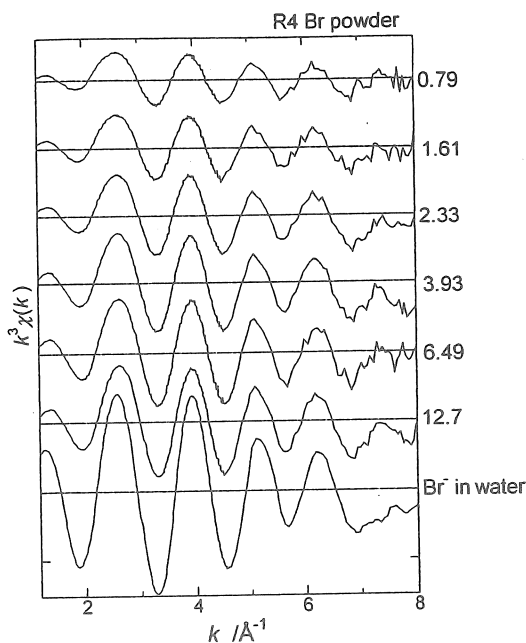


Fig.4 $k^3\chi$ spectra for R4Br at Br K-edge after correcting effects of binding to ion-exchange sites.

たスペクトルを図4に示す。この操作は、水の吸着量にかかわらずすべての対イオンがイオン交換基上に結合しており、その状態で水和水が進んでいくと考えることに相当する。後述するように、実際には部分的に解離しているものと考えられるが、水和水によるスペクトル強度は樹脂上に結合しているものに比べて大きく、多少の解離があっても図4のスペクトルにほとんど差はない。図4には水和水のスペクトルも同時に示す。スペクトルの強度は水の量と共に変化しているが、振動の周期は一致しており、すべて配位している水からの影響であると結論することができる。表1に解析結果を示す。Br-Oの距離は水和水のものと同じであり、図4からの推論は正しいことがわかる。

表1に示すNの値はイオン周りの配位数を表しており、水の吸着と共に変化している。この値を樹脂による水の吸着分子数(n)に対してプロットしたのが図5である。R4Cl、R4Brいずれの場合も始め樹脂への水吸着と共にNが増加し、n=3付近を境に一定値に収束している。十分に水が存在しているときの対イオン周りの平均水和水数は3.5-4程度であり、注目すべきことにClとBrでほとんど差がない。しかし、この解析法は非常に複雑であるので、解析結果には水和水数として0.5程度の誤差が含まれているものと考えられる。

シミュレーションによる検討では、水の吸着は対イオンに対して優先的に起き、イオン交換基への水和は無視できることがわかっている³⁾。そこで、XAFSによる結果と3.1で述べた水の吸着等温線の両方を説明するために、2つのモデルを考えた。

TABLE 1 XAFS parameters

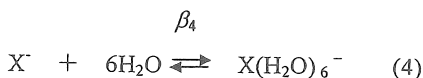
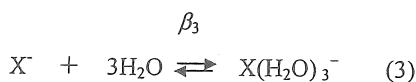
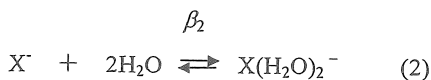
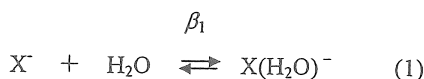
| <i>n</i> | <i>r</i> /Å | <i>N</i> | <i>σ</i> /Å |
|--------------------------|-------------|----------|-------------|
| 0.79 | 3.12 | 1.4 | 0.08 |
| 1.61 | 3.18 | 2.5 | 0.11 |
| 2.33 | 3.20 | 3.0 | 0.12 |
| 3.93 | 3.20 | 3.9 | 0.13 |
| 6.49 | 3.20 | 4.2 | 0.13 |
| 12.7 | 3.20 | 4.7 | 0.13 |
| dry resin | 3.61 | (5.4) | 0.19 |
| Br ⁻ in water | 3.20 | 6 | 0.13 |

Parameters were calculated after the subtraction of the contribution of the dry resin. No corrections were made for the dry resin and Br⁻ in water.

- ① 対イオンに対して水和が段階的に起き、一つの対イオン当たり最終的に4～5分子程度の水が配位する。対イオンはイオン交換基に結合したままであり、解離は起きない。
- ② 段階的に水和が起きるが、イオン交換基に結合したままでは3分子程度までが限度であり、次の段階では水中と同じ6配位となる。すなわち、最終的には対イオンはイオン交換基から解離する。

図2に示した水の吸着等温線のうち、毛管濃縮が起きていないと考えられる低水蒸気圧部分について、上述のモデルに基づいて計算をしたところ、モデル①では吸着等温線を説明できないことがわかった。したがって、モデル②が個々まで検討したすべての実験結果を合理的説明できることがわかった。

表2にモデル②に基づいて求めたイオン交換樹脂中でのCl⁻とBr⁻の水和イオンの全生成定数を示す。生成定数は以下の平衡に関して求めたものである。



ただし、4式の平衡については、イオン交換基にも水和する可能性があり、その場合水の分子数を6以上に設定する必要がある。しかし、吸着等温線とXAFSの結果を説明する上ではこの違いは本質的ではない。表

TABLE 2 Hydration constants in the resin

| | Cl ⁻ | Br ⁻ |
|-----------|-----------------|-----------------|
| β_1 | 56 | 19 |
| β_2 | 140 | 14 |
| β_3 | 476 | 47 |
| β_4 | 300 | 40 |

2に示した平衡定数に基づいて計算したイオン交換樹脂中に含まれる対イオンの水和化学種の分布を図5に示す。飽和水蒸気圧下での平均水和数は、ClとBrについてそれぞれ3.66と3.55であり、XAFSの結果とよく一致している。

図6には、水蒸気圧を高めたときにイオン交換樹脂中で起きると考えられる現象のイメージ図を示す。ここで提案したモデルには、最終段階(上述の4式)について2つの可能性が残っている。これらのうちどちらのモデルが正しいかは吸着等温線とXAFSからは判断することができない。

3.3 熱量測定

次に、乾燥樹脂、部分水和樹脂の完全水和に至る熱量を測定した。結果を図7に示す。樹脂を水の中に投入し、完全に水和させたところ、試料樹脂の水和状態とは無関係に常に発熱反応であった。この樹脂のイオン交換基はベンジルトリメチルアンモニウムイオンであることから、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムと臭化ベンジルトリメチルアンモニウム

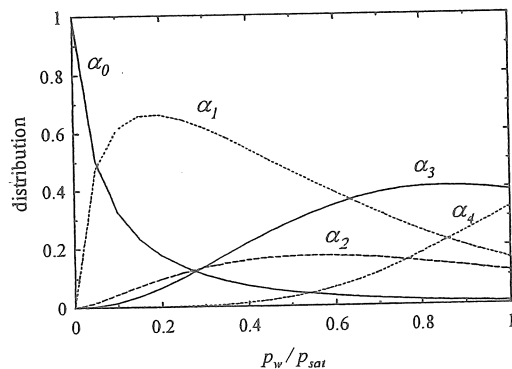
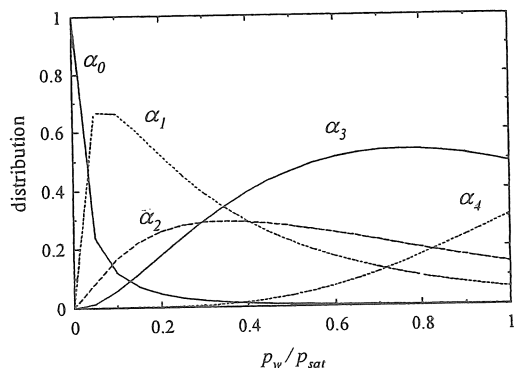


Fig.5 Distribution of partially hydrated counterions in R4Cl (upper) and R4Br(lower) resin samples.

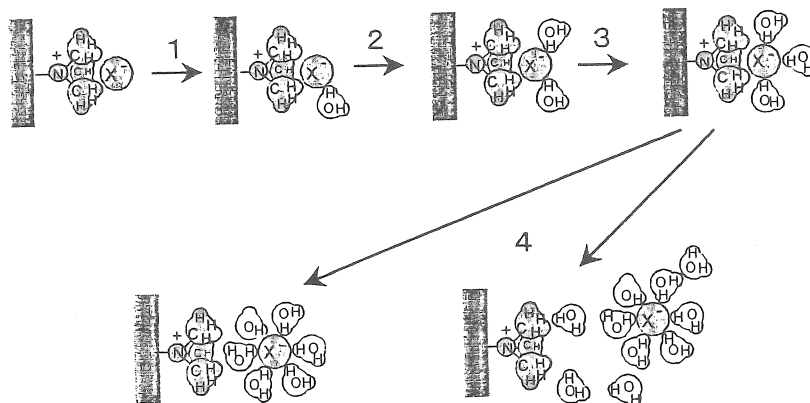


Fig.6 Schematic representation of hydration of counterions in the ion-exchange resin

ウムの溶解熱を測定したところ、それぞれ 10.5 kJmol⁻¹、25.6 kJmol⁻¹ となり、吸熱反応であった。表 2 の平衡定数から試料のイオン交換樹脂中および完全に水中で平衡化されたイオン交換樹脂中での対イオンの化学種分布を知ることができる。したがって、図 7 の実験結果を説明できるよう平衡 1-4 式のエンタルピー変化を計算した結果を図

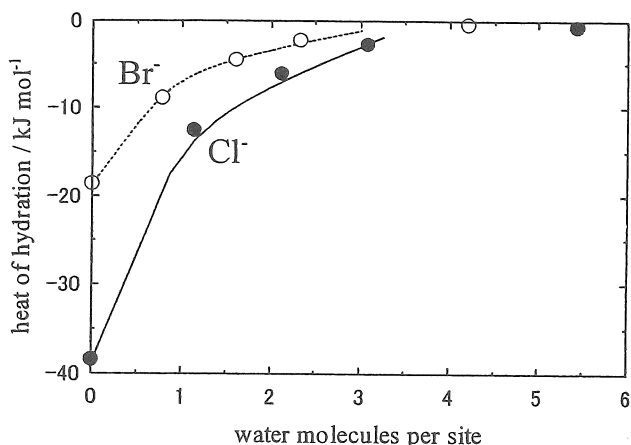
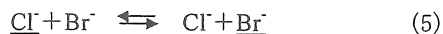


Fig.7 Heat of swelling of partially hydrated resins.

7 の曲線で示す。そのときの値を表 3 にまとめる。気相中でのこれらのイオンの水和エンタルピーは段階毎にあまり差がないことが知られている⁴⁾。それに対して、ここで求めたエンタルピー変化は段階を経ることにゼロに近づいている。このことから、1~3 段階の水和までは、水和によるエンタルピーの利得は静電的な相互作用を緩和するために消費されると推測される。また、4 段階目の平衡が完全な対イオンの脱離を含むとすると、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムと臭化ベンジルトリメチルアンモニウムの溶解熱と同様に吸熱変化の過程を含むことになり、図 7 の結果を説明できない。したがって、大部分のイオンは完全水和した後もイオン交換基周辺にとどまっていることが示唆される。

3.4 イオン交換分離の選択性

Cl⁻と Br⁻のイオン交換平衡を考える。



ただし、アンダーラインはイオン交換樹脂相を表す。このイオン交換の選択係数は概ね 3 程度である。選択係数は平衡定数ではないが、大雑把な議論として平衡定数として取り扱くと、この過程の自由エネルギー変化は -2~3 kJmol⁻¹ 程度である。Cl⁻と Br⁻の水和エネルギーはそれぞれ -347 kJmol⁻¹、-321 kJmol⁻¹ であり、5 式の平衡に対する寄与は -26 kJmol⁻¹ である⁵⁾。また、イオン交換樹脂内での平均水和数に基づき対イオンの水和に基づく寄与を計算すると約 16 kJmol⁻¹ である。したがって、水和に基づいて計算し

TABLE 3 Hydration enthalpy of counterions

| kJ mol ⁻¹ | Cl ⁻ | Br ⁻ |
|----------------------|-----------------|-----------------|
| ΔH_1 | -27.5 | -14.4 |
| ΔH_2 | -31.4 | -13.8 |
| ΔH_3 | -36.0 | -18.5 |
| ΔH_4 | -49.5 | -23.5 |

たイオン交換平衡の自由エネルギー変化は -10 kJmol^{-1} となる。ここには静電的な寄与が含まれていないので、それぞれのイオンがイオン交換基上にあるときのエネルギー差を半経験分子軌道法で計算すると Cl^- の方が約 6 kJmol^{-1} 安定であることがわかった。したがって、これらの総和は -4 kJmol^{-1} となり、5式のイオン交換平衡をほぼ説明することができる。

図1では、陰イオンに比べて陽イオンは水和エネルギーによるイオン交換の識別が小さいことが示唆されていた。イオン交換樹脂中での水和状態がバルク溶液内の水和状態に近づくとイオン交換平衡の自由エネルギー変化が増加し、次第にイオンは識別されなくなる。この点から考えると、陰イオンでは部分的に脱溶媒和していることがイオン識別に寄与しており、陽イオンではあまり脱溶媒和せず、静電的な寄与のみによって識別されている可能性が高い。

④今後の課題

以上のように、イオン交換樹脂中で対イオンの脱溶媒和が進むとイオン識別能が高くなり、逆に脱溶媒和が起きないときには選択性が低くなることが示唆された。今後、この考えに基づき、陽イオン交換樹脂、イオン交換基構造が異なる陰イオン交換樹脂を対象に研究を進めることにより、本研究の結論を確かめることができるはずである。

⑥文献

- 1) Kellomäki, A, *Acta Chem.Scand.A*, **1978**, 32, 747.
- 2) Harada, M.; Okada, T.; Watanabe, I. *J.Phys.Chem.B*, **2002**, 106, 34.
- 3) Irwin, K.J.; Barnett, S.M. *J.Membrane Sci.* **1989**, 47, 79.
- 4) Marcus, Y, "Ion Solvation", John-Wiley & Sons, Chichester, 1985.
- 5) 岡崎敏、坂本一光、「溶媒とイオン」、さんえい出版、京都、1990.

A novel strategy for improving selectivity in ion-exchange separation through studying the hydration of counter ions

Tetsuo Okada and Makoto Harada

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology

Ion-exchange has been utilized in various application as a versatile and effective means for material separation. Although it is in general regarded as a mature technique, molecular mechanisms of ion-exchange processes have been little known. The most essential and basic questions to be answered are how separation selectivity in ion-exchange emerges and whether counterions are dissociated from the ion-exchange groups or not. A number of thermodynamic data compiled in this area have implied the significant involvements of ion solvation in the determination of ion-exchange selectivity, but have not given clear answers to the above questions. This situation mainly results from the lack of efficient approaches to the molecular mechanisms of ion-exchange phenomena. We recently showed that X-ray absorption fine structure (XAFS) can be an effective approach to elucidate the structures of counterions in ion-exchange resins. XAFS has very high atomic selectivity, and thus allows us to probe the local structures of counterions without the interference from resin matrices and solvents. In the present research, the local structures of Cl⁻ and Br⁻ in anion-exchange resins equilibrated with varied partial vapor pressures of water are studied, which provide a clue to solve the questions noted above, on the basis of XAFS, adsorption isotherms of water on the resin, and calorimetric measurements.

The detailed analyses of XAFS spectra have indicated that the counterions are bound by the ion-exchange sites even when sufficient water molecules are available for their hydration. Correcting the effects of the ion-exchange sites on the spectra has allowed us to extract the contribution from water molecules coordinating counterions. The coordination number increases with increasing number of water molecules available, but becomes constant; the average coordination numbers finally reached are 3.5-4 for both counteranions. In order to explain the results of XAFS and water adsorption isotherms, a molecular hydration model has been derived, which has successfully provided the hydration equilibrium constants in the ion-exchange resin. According to the model, counteranions bound by the ion-exchange groups are hydrated without their dissociation from the sites until the hydration number becomes three. However, when more water molecules are available for hydration, the counteranions are fully hydrated (the coordination number is six), and dissociated from the sites. In the resins studied in the present research, ca 30% of counterions are dissociated from the sites when the resins are completely swollen in water. The partial dehydration of counterions in the resins possibly determines the ion-exchange selectivity, and thus the separation can be modified by controlling the hydration state of counterions in the resin.