

発表番号 1 (0304)

## 単分子膜直下のナノ空間でのイオン交換反応の設計と評価

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）

界面に電荷を持った単分子膜を形成すると、対イオンが下層液から静電的に引きつけられ、膜近傍に分布する。この単分子膜は一種のイオン交換膜であると考えることができ、したがって対イオンの膜周辺での溶媒和局所構造を知ることができればイオン交換の機構を理解し、その選択性を向上させることができるはずである。溶液中でのイオンの溶媒和構造を知る方法としてX-線吸収微細構造(XAFS)がある。XAFSは、試料の形態を選ぶことなく目的原子の周辺構造を与える方法であるが、界面への適用は容易ではない。これまでに、助成研究者らが開発した全反射XAFS法では、気液界面にX線を全反射条件で照射することにより、エバネッセント波が到達する表面から数nm以内に存在するイオンだけを選択的に測定することが可能である。つまり、イオン交換膜近傍に存在するイオンだけを観察できる唯一の方法と言っても過言ではない。本研究では、この方法を水に不溶なアンモニウムイオンの単分子膜に静電的に引きつけられた陰イオンに適用し、表面単分子イオン交換反応の評価を行った。

2種類のアンモニウムイオンを用いて、塩化物イオンと臭化物イオンのイオン交換反応を追跡した。表面圧測定から膜は安定で一分子当たりの面積(A)が $60\text{\AA}^2$ 以上ではなめらかに膜中の分子密度を変化させられることがわかった。下層液に臭化物イオンだけが含まれていると、イオン会合体の生成の有無に関わらず、Aの逆数に比例して観測領域内の臭化物イオンの量が増加するはずである。しかし、Aが $130\text{\AA}^2$ 以下ではシグナル強度が予測より小さくなった。膜の溶解、臭化物イオンの観測領域からの排除、全反射面の変化がこの現象を引き起こす原因となり得ると考えた。種々の考察の結果、全反射面の変化がこの現象の原因であると結論づけた。このことはイオン交換膜近傍に形成される電気二重層内のイオンの分布を探ることなどに応用が可能であり、今後イオン交換の研究において非常に有用な手段になり得ることが示唆された。下層液として塩化物イオンと臭化物イオンの混合溶液を用いることによって、これらのイオン間のイオン交換選択性を評価した。膜の圧縮と共に臭化物イオンに対する選択性が増加し、大きな水和イオン半径を持つ塩化物イオンが優先的に観測領域から下方に押し出されていることが推測された。



4

助成番号 0304

## 単分子膜直下のナノ空間でのイオン交換反応の設計と評価

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

界面での分子構造解析は近年さかんに研究されている研究分野の一つである。分子分光学的なアプローチが最も一般的に用いられており、界面での分子構造やそのダイナミクスが明らかになりつつある。しかし、分子分光学的手法が界面の研究に有効にはたらくのは、分子が界面にあることが保証される場合に限る。この理由により、ほとんどの場合界面に特異的に吸着する分子、非対称性をもつ分子、蛍光を発する分子など、特定の限られた構造を有する分子だけが検討の対象になっており、それらに関する情報しか得られないという問題を含んでいる。

一方、イオンの溶媒和に関する研究は古くから行われているが、溶媒和構造やダイナミクスが解明されているものは限られており、未だに実験、理論の両面からの研究がさかんに行われている。イオンは生体膜、生体高分子、分離、センサー、コロイドなど静電的相互作用が関与する界面での多くの現象に深く関わっており、イオンの溶媒和が重要な因子であることが認識されている。皮肉なことに、普遍的に存在するイオンであるアルカリ金属イオンや陰イオンの構造的なキャラクタリゼーションは難しく、溶媒和の立場からこれらのイオンの界面挙動を記述することが求められている。

界面に電荷を持った単分子膜を形成すると、その対イオンが下層液から引きつけられてくる。この単分子膜は一種のイオン交換膜であると考えることができ、したがって対イオンの膜周辺での溶媒和局所構造を知ることができればイオン交換の機構を理解し、その選択性を向上させることができるはずである。溶液中でのイオンの溶媒和構造を知る方法としてX-線吸収微細構造(XAFS)がある。XAFSは、試料の形態を選ぶことなく目的原子の周辺構造を与える方法であるが、界面への適用は容易ではない。これまでに、助成研究者らは、全反射XAFS法を開発し<sup>1)</sup>、いくつかの系に適用してきた。この方法では、気液界面にX線を全反射条件で照射することにより、エバネッセント波が到達する表面から数nm以内に存在するイオンだけを選択的に測定することが可能である。つまり、イオン交換膜近傍に存在するイオンだけを観察できる唯一の方法と言っても過言ではない。

本研究では、研究者らが開発した表面荷電密度制御全反射XAFSの概要と、この方法を用いた表面単分子イオン交換膜に関して得られた結果について述べる。

## 2. 全反射表面 XAFS 法の原理

全反射表面 XAFS 法の原理を図 1 に示す。液体、固体などの表面にほぼ平行に照射された X 線は、全反射条件が満たされたときには表面を透過することなく全反射される。全反射条件は、X 線のエネルギーによって異なるが概ね 1 ミリラジアン程度である。全反射条件が満たされたとき、照射領域にエバネッセント波が生じる。エバネッセント波のしみこみ深さもまた X 線のエネルギーによって異なるが概ね数 nm 程度である。したがって、X 線は表面で全反射するが、エバネッセント波によって表面近傍の観察領域に存在する吸収原子にはエネルギーが伝わることになる。気液界面に電荷が偏在するとき、電気二重層内に静電的にイオンが濃縮される。1:1 電解質水溶液の場合、Debye 長さは 1mM で 10nm 程度、10mM で 3nm 程度であり、電気二重層の厚さもほぼこの程度であると考えられる。したがって、比較的希薄な水溶液の場合、エバネッセント波のしみこみ深さと電気二重層の厚さはほぼ等しいことがわかる。

X 線吸収量を測定するために、通常は試料通過後の X 線強度を測定するが、全反射法では吸収されるエネルギーが極めて小さく、通常の測定では精度の良い吸収量の計測ができない。本研究以下の方法で吸収量を求めた。X 線が吸収されると、吸収原子から光電子、オージェ電子が放出される。このとき、溶液上部に He ガスを置換しておくことで放出された光電子、オージェ電子によって He がイオン化され、さらに電子を放出する。この現象が玉突き式に起き、He のイオン化、電子放出の課程が繰り返される。溶液上部と溶液間に適当な電場を形成しておくことで、電流変化としてこの現象を捉えることができる。電流は、He のイオン化の原因となった吸収原子の X 線吸収を反映しているため、電流量は X 線吸収量に比例するはずである。このようにして、溶液表面での X 線吸収を測定することができる。

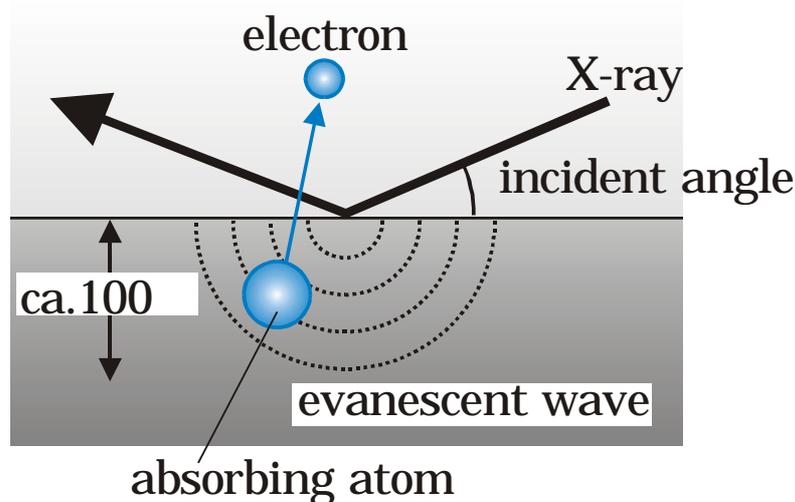


Fig.1 Principle of total reflection XAFS

### 3. 測定装置

これまでに用いてきた測定装置製作の経験に基づき、本研究のために図2の装置を製作した。溶液に触れる部分は大部分テフロン製であり、本体はアルミニウム、その他の部分はアクリル樹脂を用いて作製した。溶液だめは21cm角の正方形であり、深さは1.5mmとした。表面張力により溶液の深さは3mm程度に達するため、このセルを満たすには約200mlの溶液が必要である。表面圧の測定、LB膜作製などに用いられる従来のトラフには遙かに大きなものが用いられているが、溶液条件を変化させ、系統的データを取得する目的には小さなセルが望ましい。一方、縦幅 $20\mu\text{m}$ のX線を1ミリラジアンで入射したとき、表面上での照射長さは約2cmである。この領域は水平に保たれる必要があり、そのためにはセル長は大きいことが望ましい。この相反する要求を満たすことができるよう、上述のセルサイズを決定した。

転換Heイオン収量法によって測定を行うために、セルのふたにはHeガス導入孔を設けた。測定目的だけではなく、乾燥Heを流すことによって結露による電流のリークなどを防ぐことができる。したがって、導入孔の配置にはこの点も考慮した。溶液の電気的なコンタクトはセル底面に白金板(1cm角)を取り付けることによって行った。また、ふたの底面に約10cm角の炭素板を貼り付け、上部の電極とした。溶液とセル上部の炭素電極間に約150Vの直流電圧を印可することによって、生じたHeイオンを炭素電極に捕集し、流れた電流を電流増幅器により増幅、測定した。溶液の温度調節がで

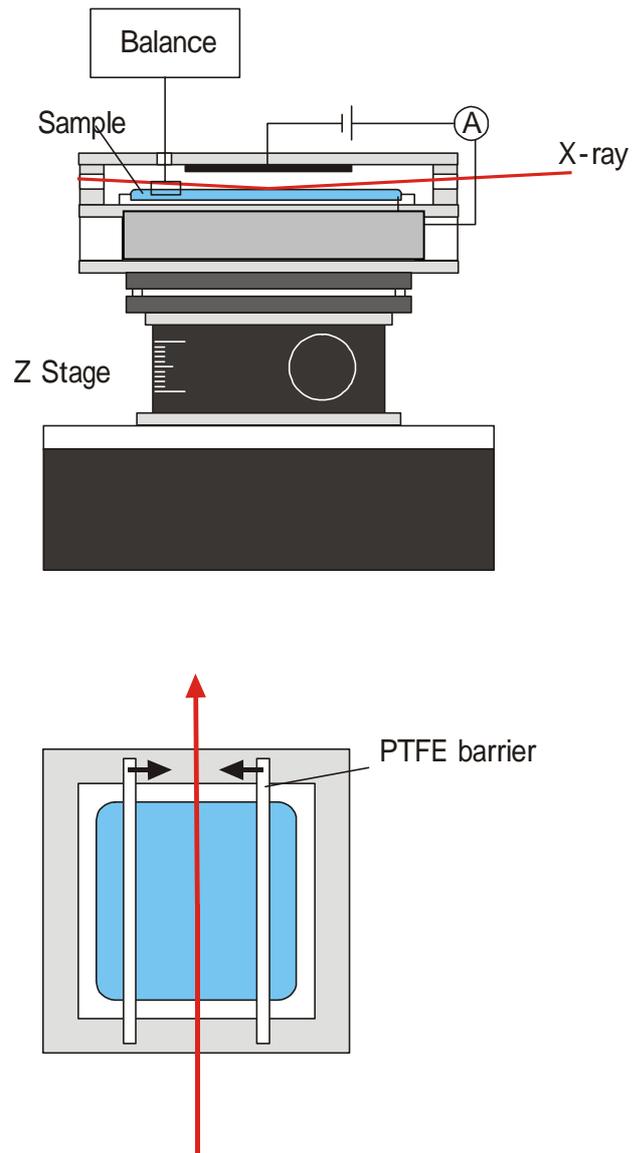


Fig.2 Scematic representation of the cell used for XAFS measurements

きるようセル底面は一定温度の恒温水を循環できる構造にした。

2本のテフロン製バリアを動かすことにより表面膜の密度を変化させた。溶液面の中央をX線が横切るために、バリアはセルの両端から中央に向けて移動させることにした。X線を妨害しない範囲で、溶液表面積は全体の5分の1程度にまで圧縮することができる。セルを電動Zステージ上に設置し、溶液表面位置の微調節を行った。また、溶液表面の振動を抑制するためにステージを含めた測定系全体を除振台上に設置した。すべてのXAFS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BL-7Cで行った。

また、同じセルを用いて、表面圧測定を行った。表面圧はる紙またはガラス板を電子天秤に接続することによって測定した。

#### 4. 研究結果

##### 4.1 表面イオン交換単分子膜による陰イオン交換<sup>2)</sup>

##### 4.1.1 表面圧測定

これまでに両性イオン性界面活性剤の事故吸着膜について本法を適用し、種々の現象を明らかにしてきた

<sup>3)</sup>。本研究では、水に不溶な表面膜をイオン交換膜として利用し、界面ナノ空間での現象を追跡した。疎水鎖を2本持つ分子は水に不溶な表面膜を形成することが知られている。例えば、図3に示すアンモニウムイオンは水溶液中で熱することで2分子膜ベシクルを形成するが、水溶液表面に展開すると不溶性の表面膜を形成し、水溶液表面の面積を変化させることにより簡単に圧縮することができる。図4に表面圧 - 分子面積 ( $\pi$ -A) を曲線示す。膜の圧縮と共になめらかに表面圧が増加しており、明確な相転移は見られない。表面圧が立ち上がり始める  $A > 100\text{\AA}^2$  では気体膜を、 $A < 100\text{\AA}^2$  では液体膜を形成しているものと考えられ、 $A < 60\text{\AA}^2$  で膜が崩壊しているものと考えられる。疎水鎖の長いHTAに比べてDTAの $\pi$ -A曲線の方が、Aが小さい側にシフトしており、この曲線に分子の大きさの違いが反映されていることがわかる。一般に、イオン交換ではイオン交換基の密度がイオンの分離選択性に影響することが知られている。しかし、イオン交換膜やイオン交換樹脂のイオン交換基密度を連続的に変化させることは実験的に大変な困難を伴う。ここで示した表面単分子イオン交換膜では、バリアの位置を変えるだけで極めて簡単にイオン交換基密度を連続的に変化させることができる。この点で、本法は従来のイオン交換

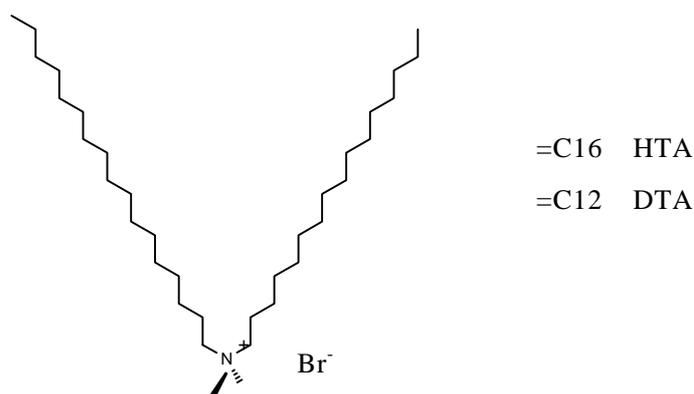


Fig.3 Molecular structure of an ammonium ion spread as a surface monolayer

実験に対して非常に有利である。

図4 bは、下層液を臭化物イオンのみを陰イオンとして含む溶液から、臭化物イオンと塩化物イオンの混合溶液に変えたときの $\pi$ - $A$  曲線である。塩化物イオンの割合が高くなるに従い、表面圧は低くなっている。水とイオン半径の大きな塩化物イオンが表面単分子膜に取り込まれたときには、臭化物イオンだけのときより表面圧が高くなると予想されるが、この結果は予想に反している。一つの理由として、表面単分

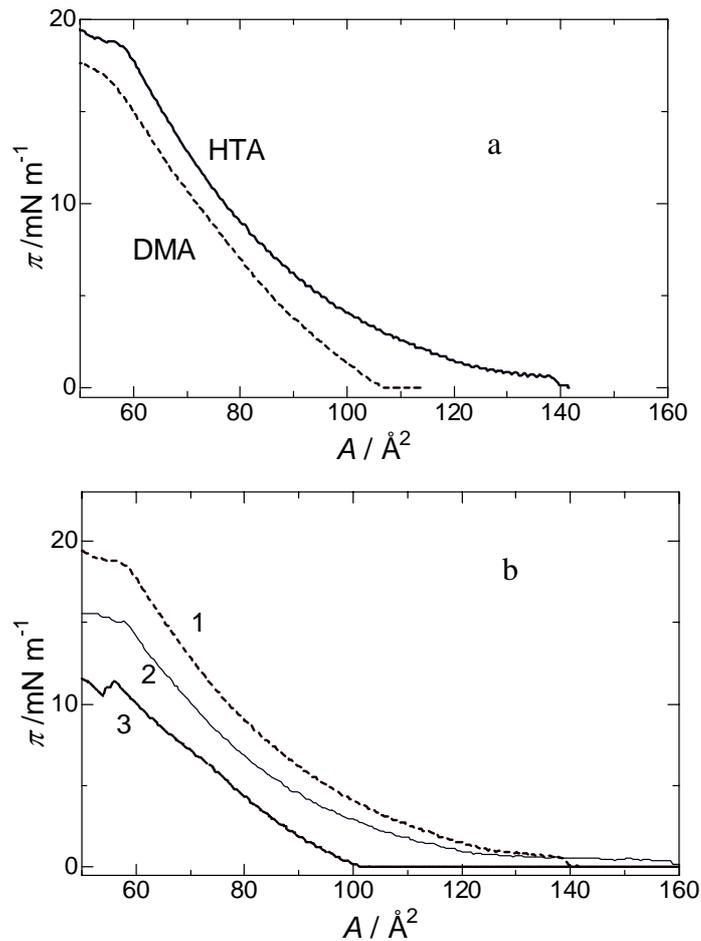


Fig.4  $\pi$ - $A$  curves for DTAB and HTAB surface monolayers  
a, subphase: 5mM KBr. b, subphase: (1) 5mM KBr, (2) 3mM KBr+2mM KCl, and (3) 1mM KBr and 4mM KCl; monolayer, HTA.

子膜が塩化物イオンを対イオンとしたときに水への溶解度が高まるために表面から下層液中にミセルまたは

ベシクルとして溶解していることが考えられる。しかし、現時点では表面圧測定の再現性が余り高くなく、ここでは対イオンの変化による表面圧の議論をすることは避け、表面圧のなめらかな変化によって単分子イオン交換膜の密度を連続的に変えることを述べるにとどめたい(助成期間終了後の実験で、表面圧測定に用いるろ紙の取り扱いに十分な注意を払うことでこの問題を解決できることが判明した)。

#### 4.2.2 表面単分子イオン交換膜に引きつけられた臭化物イオンの量

図5は本法で測定した Br-K 端での XAFS スペクトルである。図のエッジジャンプは測定領域に存在する臭化物イオンの量に比例する。X線の入射角を一定に保ち、特定の元素(ここでは Br)に焦点を合わせて測定したときには、測定領域の体積は一定であるので、表面膜がない溶液について測定した検量線から、測定領域に存在する臭化物イオンの濃度を決定

することができる。上述の通り、測定領域の深さは数 nm 以下であり、イオン交換単分子膜の直下のナノ空間だけを測定していることになる。

表面単分子膜を構成するアンモニウムイオンの密度は、 $A^{-1}$  に比例して増加するので、表面単分子膜の圧縮による密度の増加を予測することができる。もし、臭化物イオンがアンモニウムイオンと静電的に相互作用し、イオン会合体を形成しているとすると、臭化物イオンの表面濃度もまた  $A^{-1}$  に比例して増加するはずである。図 6 a は、HTA と DTA 単分子イオン交換膜によって観測領域中に濃縮された臭化物イオンのエッジジャンプを、単分子膜を構成するアンモニウムイオンの  $A$  に対してプロットしたものである。 $A$  が  $130 \text{ \AA}$  以上のときには予測通り  $A^{-1}$  に比例してエッジジャンプが増加しているが、膜がこの値以上に圧縮されると明らかに予測曲線から下にずれていくことがわかる。

この原因として次のことが考えられる。表面膜を構成するアンモニウムイオンと臭化物イオンが完全に会合していない。膜の圧縮と共に膜が下層液に溶解する。膜の圧縮と共に観測領域の深さが変化している。まず、 $A$  については以下のように考えることができる。以前

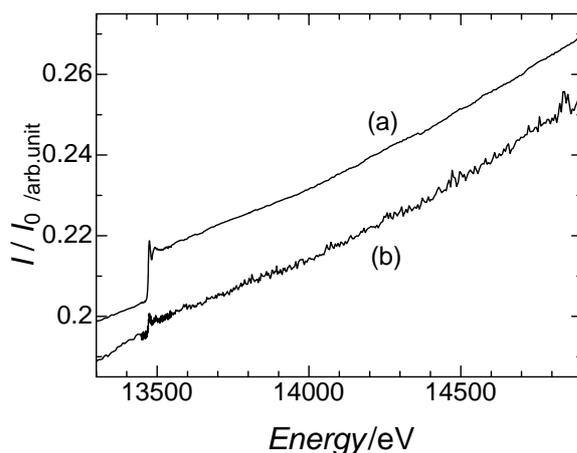


Fig.5 X-ray absorption spectra at the Br-K edge  
Subphase : 5mM KBr  
a, b; with and without surface monolayer

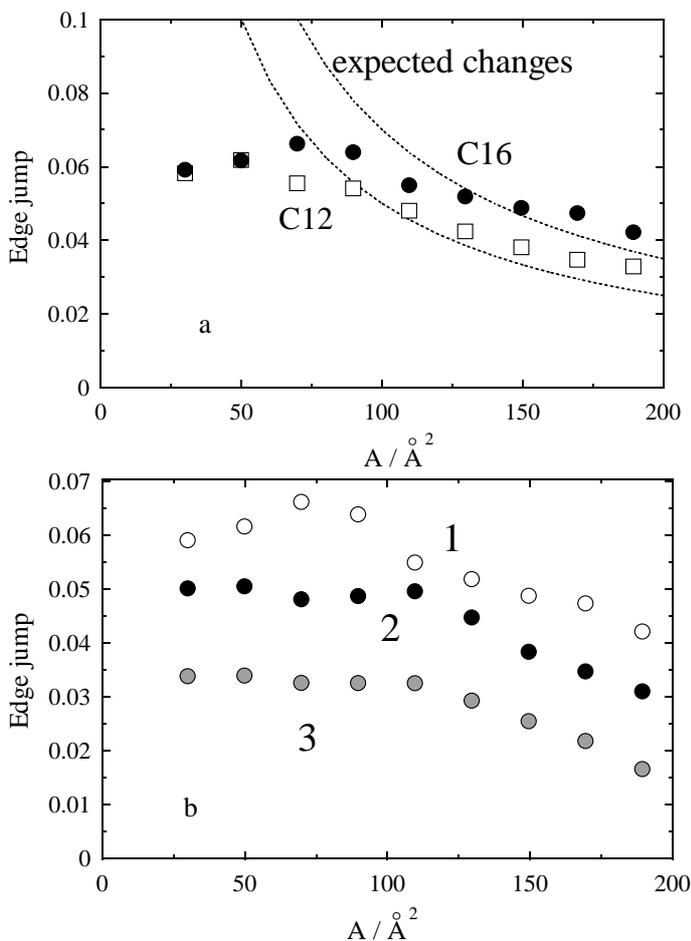


Fig. 6 (a) Changes in signal intensities obtained at Br K-edge with the surface molecular area ( $A$ ) of DTA and HTA. Subphase, 5mM KBr. (b) Dependence of signal intensity- $A$  curves on subphase compositions. (1) 5mM KBr, (2) 3mM KBr+2mM KCl, and (3) 1mM KBr and 4mM KCl with the HTA monolayer.

の研究で臭化物イオンについて約30%の対イオンがイオン交換基から解離していると考えたが<sup>4)</sup>、昨年の助成を受けより詳細に検討した結果、臭化物イオンでは約30%、塩化物イオンでは約37%が解離していることがわかった<sup>5)</sup>。同様の現象が表面単分子膜でも起きているとすると、一部の臭化物イオンは膜から解離し、下層液中に存在することになる。図6aでは下層液として5mMのKBrを用いている。この溶液中でのDebye長さは4.3nmであり、これが電気二重奏の厚さにほぼ等しいとすると、膜から解離した臭化物イオンのほとんどすべてが表面から4.3nm以内の領域に存在することになる。観測領域の深さは数nmであり、このことから臭化物イオンが膜からの解離したとしても、すべての臭化物イオンは観測領域内にあることがわかる。深さによるシグナル強度への寄与が異なることを考慮すると(シグナル強度は深さに対して指数関数的に減少する)、多少のシグナル強度の減少が予測されるが、図6aに示した $A^{-1}$ 曲線からの極端なずれは説明できない。次に $\pi$ については以下のように考えることができる。単分子膜を形成しているアンモニウムイオンはベシクルを形成することが知られており、圧縮と共に下層液に溶解する可能性がある。しかし、図4の $\pi$ - $A$ 曲線は安定した膜の圧縮を示唆している。膜の溶解は現時点では完全には否定できないが、下層液への膜物質の溶解が主な原因とは考えられない。また、膜を圧縮することにより水和した対イオンが膜から押し出され下層液中に逃げ出すことも一因として考えられる。

現在検討をさらに進めているが、 $\pi$ が一つの有力な説明になると考えている。X線の全反射は表面膜が存在しないときには水と空気の界面で起きる。しかし、表面膜が存在すると膜の上部の大気中には膜構成物質の炭化水素鎖が延びており、空気とは異なる屈折率をもつ空間が形成される。膜直上空間の炭化水素密度は膜の圧縮と共に高くなり、ある時点で全反射が炭化水素鎖と空気界

面で起きるようになる。このことにより観測領域が浅くなり(1-2nm程度上方に移動する)、上述の $\pi$ による効果が如実に表れる可能性がある。X線を用いた測定上の興味だけでなく、この現象は、観測領域の調整を可能にし、それに伴うイオンの膜直下空間での分布を議論できる可能性を示唆している。この点

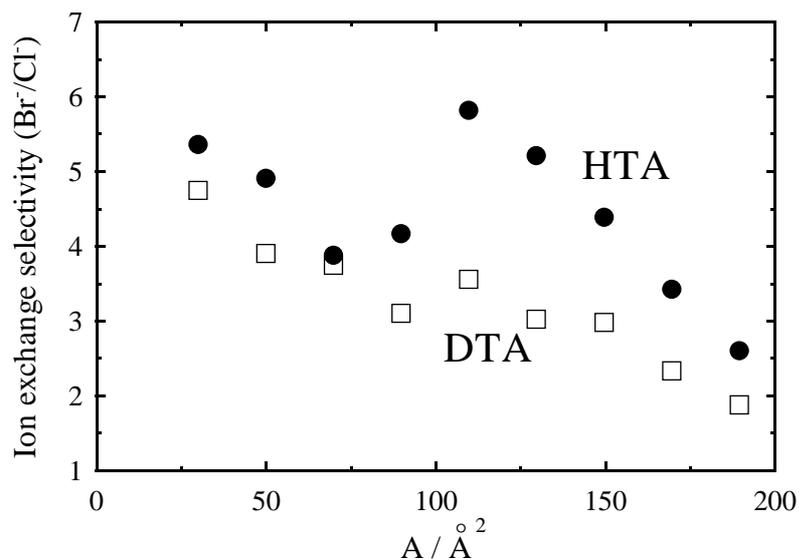


Fig.7 Changes in ion-exchange selectivity of  $\text{Br}^-$  against  $\text{Cl}^-$  with  $A$ .

については今後詳細な検討を加え、イオン交換による物質分離選択性の向上に結びつけることができると考えている。

図6bに下層液組成を変化させたときのシグナル強度の変化を示す。下層液中の臭化物イオンの一部を塩化物イオンに変えることによって、表面単分子膜でイオン交換が起きる。塩化物イオンを直接測定することはできないが、臭化物イオンのシグナル強度の減少から観測領域内に存在する塩化物イオンの量を計算できる。したがって、表面でのイオン交換の選択係数 ( $K_{IE}$ ) は次式に基づいて求めることができる。

$$K_{IE} = \frac{EJ_{Br}[Cl^-]}{(EJ_{Br} - EJ_{Br-Cl})[Br^-]}$$

ここで、 $EJ$  はエッジジャンプを示し、添え字の Br は臭化物イオンだけを下層液に含む場合を、Br-Cl は臭化物イオンと塩化物イオンの両方を含む下層液を意味する。この式に基づいて、計算した選択係数を A に対してプロットした結果を図7に示す。表面単分子膜を構成する分子の種類によらず似通った傾向を示すことがわかる。膜の圧縮と共に臭化物イオンに対する選択性が高くなり、 $A=100\text{\AA}^2$  付近で大きな不連続を示して値が小さくなる。その後、再び圧縮と共に臭化物イオンに対する選択性が大きくなる。

この選択性の変化は、上述の議論と関連付けると以下のように説明できる。すなわち、膜の圧縮により大きな水和イオンである塩化物イオンが膜から排除され表面からより遠い空間に分布することになる。このことは相対的に臭化物イオンからのシグナル強度を大きくすることになる。しかし、X線の全反射面が上に移行することによって、臭化物イオンからのシグナル強度が減少し、これにより不連続を生じる。さらに圧縮すると塩化物イオンの膜からの排除が進み、見かけ上臭化物イオンに対する選択性が高くなる。

## 5. まとめと今後の課題

以上のように、全反射 X 線吸収微細構造を用いることにより、表面単分子膜直下のナノ空間にアクセスすることができ、それに基づいて表面単分子イオン交換膜でのイオン交換を議論することがわかった。通常のイオン交換材料とは違い、連続的にイオン交換基の密度を変化させることができる点で、またイオン交換基の構造や性質を簡便に変えることができる点で通常のイオン交換の実験に比べて利点を持つと考えている。しかし、一方で膜の安定性や下層液への溶解などの点を評価することが必要である。また、この研究ではこれまでに見つかっていない新しい現象として、膜の圧縮に伴う全反射面の変化をとらえることができた。しかし、このことも厳密には明らかでなく、またイオン交換系への適用に関しても考えておくべき課題は多い。いずれにしても他法では得られない情報が提供されるので、イオン交換樹脂や膜による結果との比較を通じてイオン交換現象の理解とその分離向上につなげていきたいと考えている。

## 参考文献

- 1 . “X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquid Surface”, I.Watanabe, H.Tanida, S.Kawauchi, M.Harada and M. Nomura, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3307-3311 (1997)
- 2 . “Ion-Exchange at Surface Monolayer”, M.Harada and T.Okada, *Langmuir*, **20**, 30-32 (2004)
- 3 . “Ion uptake by zwitterionic surfaces”, T.Okada and J.M.Patil, *Langmuir*, **14**, 6241-6248 (1998).  
“Potentiometric and chromatographic evaluation of ion uptake by zwitterionic micelles”, T.Masudo and T.Okada, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 3577-3582 (1999)  
“Evaluation of electrostatic potential induced by anion-dominated partition into zwitterionic micelles and origin of selectivity in anion uptake”, K.Iso and T.Okada, *Langmuir*, **16**, 9199-9204 (2000)
- 4 . “Solvation structure of bromide ion in anion-exchange resins”, M.Harada, T.Okada, and I.Watanabe, *J.Phys. Chem.B*, **106**, 34-40 (2002)
- 5 . ” Hydration of Halide Anions in Ion-exchange Resin and Their Dissociation from Cationic Groups”, Tetsuo Okada and Makoto Harada, *Anal.Chem.* in press.

## Design and evaluation of ion-exchange reactions in the nanospace underneath surface monolayers

Tetsuo Okada and Makoto Harada

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology

### Summary

Ion-exchange usually occurs at the interface between ion-exchange materials and solution. Separation selectivity is a function of the structure of ion-exchange groups, their density, type of matrices, the nature of a solvent, etc. The distributions of ions at such charged interface are dominated by electrostatic interaction, which is expected to influence the structures of ions as well. The Poisson-Boltzmann theory predicts that counterions are condensed in the electrical double layer and that their concentrations decrease as a function of the distance from an interface. If we can experimentally probe this area, the understanding of ion-exchange phenomena will be facilitated and a new design of separation is expected to become possible. Total reflection X-ray absorption fine structure (XAFS) is a powerful tool to investigate the concentration and local structures of ions attracted in the vicinity of surface monolayers. The typical observation depth is several nanometers, which correspond to the electrical double layer thickness in 1-10 mM 1:1 electrolyte; thus, we can access the interior of the electrical double layer by this method. A new cell, which has allowed us to measure XAFS spectra of ions attracted by the surface films at controlled surface pressures (or surface densities), has been designed to investigate ion-exchange phenomena at the surface monolayer.

When the surface monolayer of HTA or DTA is compressed on the subphase containing  $\text{Br}^-$ , the signal intensities measured at the Br K-edge should increase in a hyperbolic fashion. Although the signals follow the predicted hyperbolic curve when  $A$  is relatively large ( $>130 \text{ \AA}^2$ ), the departures of experimental values from the curves become obvious when the surface monolayers are further compressed, and finally the signal intensities are leveled off. This is caused by the dissolution of the surface monolayer or exclusion of  $\text{Br}^-$  from the observation volume by compression. When the subphase contains both  $\text{Br}^-$  and  $\text{Cl}^-$ , XAFS measurements at Br K-edge allow us to detect ion-exchange equilibria between  $\text{Br}^-$  and  $\text{Cl}^-$  added in a subphase. The ion-exchange selectivity of  $\text{Br}^-$  over  $\text{Cl}^-$  basically increases as the monolayer is compressed, indicating that  $\text{Cl}^-$  is selectively squeezed out by compression because of its larger hydrated ionic radius. However, at  $A \approx 100 \text{ \AA}^2$ , an anomaly was detected both for HTA and DTA surface monolayers. This phenomenon is indicative of a change in the total reflection plane by the compression of the surface monolayer. This aspect can be utilized to the probing of ionic

distribution in the electrical double layer.