

発表番号 2

界面ナノ領域におけるイオン交換反応評価に基づくイオン交換分離選択性の向上

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）

本研究は、イオン交換樹脂の表面に存在する対イオンの局所構造および表面単分子膜近傍に存在するイオンの局所構造に基づいてイオン交換分離選択性を向上させるための基礎的知見を得ることを目的にした。研究者らは、これまでX線吸収微細構造(XAFS)を用いて、陰イオン交換樹脂対イオンに関する知見を得てきた。今年度の研究では、陽イオン交換樹脂中の対イオンの局所構造に焦点を合わせ、 K^+ と Sr^{2+} の局所構造を詳細に調べた。吸収端スペクトルから、前者についてはある程度の議論が可能であった。すなわち、水に浸けた樹脂中ではほとんど水とイオンと同様のスペクトルを与えるのに対し、メタノールに浸けた樹脂ではスルホン酸イオンとの結合が反映されたスペクトルが得られた。より詳細に解析を行ったところ、水に浸けた K^+ -型樹脂では $36\pm 23\%$ の直接イオン対が存在するのに対し、 Sr^{2+} -型樹脂では $17\pm 7\%$ であること、対イオン1個あたりの平均水和数は、それぞれ 4.0 ± 1.1 、 4.8 ± 0.3 であることがわかった。イオン交換では通常電荷が重要視されるが、水和状態も極めて大きな役割を果たしており、イオンの利用できる空間制御などを通してイオン交換選択性を変化させることを検討する必要があると考えられる。

電荷に比べてイオンの水和がより強く反映される系として、両性イオン性のイオン分配系がある。通常は正電荷と負電荷がつり合った分子や材料が用いられるが、本研究では2個の正電荷と1個と負電荷を持つ新しい両性イオン性分子(DE と略)を合成し、そのミセルや単分子膜へのイオン分配特性を検討した。各種電解質中でのDEミセルの電気泳動移動度やゼータポテンシャルを測定したところ、硫酸イオンを含む多くのイオンでは、電気二重層の収縮に伴う変化を示したにすぎなかったが、ヨウ化物イオンを加えると、本来正のゼータポテンシャルを持つDEミセルが負の電気泳動移動度を持つことが見いだされた。このことは、DEミセルが持つ電荷以上に陰イオンをミセル中に取り込むことを示している。この分子を固体上に固定することによって、電解質の性質と濃度によって、陰イオン交換、陽イオン交換の性質を反転させることが可能な材料開発が可能であると推測される。さらに表面単分子膜でのイオン交換を測定したが、ハロゲン化物イオン間では通常のイオン交換選択性に近い値が得られ、この点での特異性は見いだされなかった。しかし、DE分子と相互作用しているBrは極めて特異的なXAFSスペクトルを与えた。解析が困難で現時点では構造データが得られていないが、新しいイオン交換体を開発する上での貴重なデータを提供できるものと考えている。

3

助成番号 0403

界面ナノ領域におけるイオン交換反応評価に基づくイオン交換分離選択性の向上

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

イオン交換は古いイオン分離法であるが、今なお重要な手法であり、特に製塩等では中心的な役割を果たしている。イオン交換における最も重要な視点の一つはイオン分離の選択性である。イオン交換樹脂、イオン交換膜などの架橋度やイオン交換基の結合量、その構造などを変化させることによりイオン交換選択性を変化させることが可能であることが知られている。しかし、このようなイオン交換選択性の変化が分子論的にどのようにして引き起こされるのかは明らかではなく、したがってどのようなイオン交換体が特定のアプリケーションに適しているかという合理的、論理的なアプローチは知られていない。

昨年、一昨年のソルトサイエンス研究財団の助成金を受け、以下にあげることを明らかにした。

1. X線吸収微細構造 (XAFS) を用いて、Br⁻型とCl⁻型イオン交換樹脂対イオンの水和数が、前者では3.4、後者では3.9である。
2. 1の結果とイオン交換樹脂への水の吸着等温線から、イオン交換基と結合した状態では3個の水分子しか結合できず、それ以上の水和が起きると対イオンがイオン交換基から脱離する。
3. 1と2の結果を基に、イオンの水和を弱くすることによってのBr⁻に対する選択性を向上でき、逆に水和による安定化を大きくすることで両者の選択性の差を小さくすることができる。
4. 全反射 XAFS を用いることで表面単分子膜をイオン交換膜モデルとして、表面付近のナノ空間でのイオン交換を議論できる。
5. 2本の長鎖アルキル基をもつアンモニウムイオンを単分子膜として、Br⁻とCl⁻のイオン交換を行うと、膜の圧縮に伴い後者が観測領域から絞り出され、前者に対する選択性が向上する。

以上の結果をふまえ、今年度は陽イオンについて、イオン交換樹脂中での構造情報を得ること、表面単分子膜などの構造情報に基づいて新たなイオン交換樹脂開発の可能性を探ることを目的として研究を行った。

2. 全反射表面 XAFS 法の原理と測定^{1,2}

前年度の報告書に表面全反射 XAFS の原理を述べているので、ここでは簡単に触れるだけにとどめる。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、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。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。本研究では、吸収原子から放出される、光電子、オージェ電子によって、溶液上部に満たされた He をイオン化し、電流変化として X 線吸収量を測定した。また、図 2 にはこの方法での測定に用いる自作セルの概略図を示す。このセルとつくば市の高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー -BL7C に持ち込んで測定を行った。

また、試料をポリエチレン製の袋に密封することにより通常の透過法での測定をおこなった。

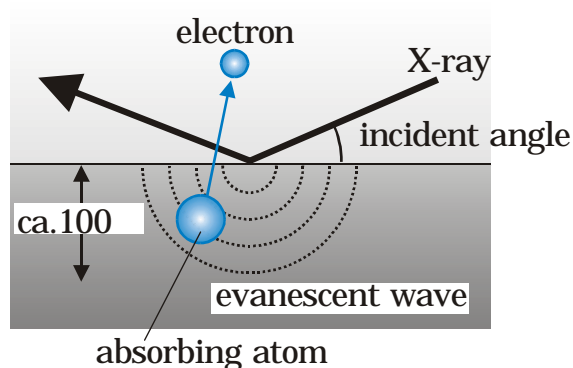
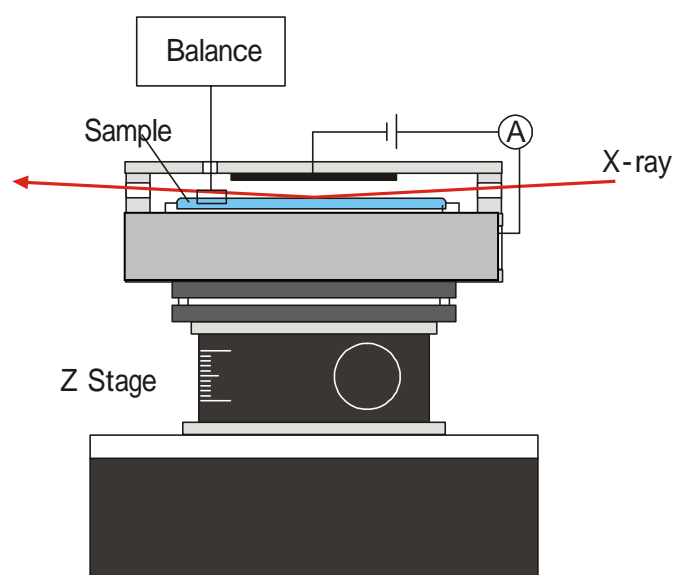


Fig.1 Principle of total reflection XAFS

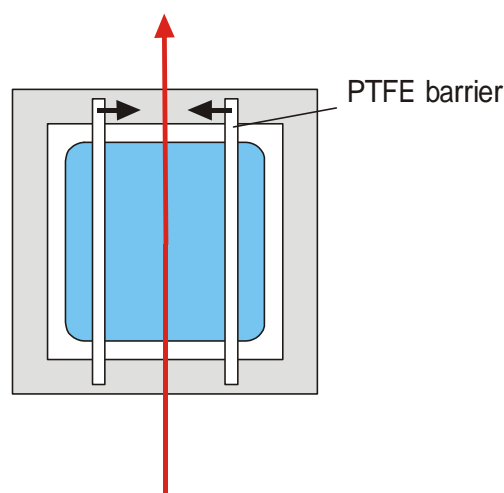


Fig.2 Schematic representation of the cell used for XAFS measurements

3. 研究結果

3.1 陽イオン交換樹脂対イオン

陽イオン交換樹脂としてスルホン酸型のポリスチレン樹脂を用いた。対イオンとして K^+ と Sr^{2+} について検討した。図3と4に XANES スペクトルを示す。吸収端付近のスペクトルは電子状態などを反映しており、構造解析は困難である。しかし、この2つの陽イオンについては極めて特徴的な差を見ることができる。 K^+ では、吸収端付近のスペクトルの形状がイオンの局所構造に極めて敏感であるのに対し、 Sr^{2+} ではほとんどすべてが似通っている。後者については、ここでの議論はできないが、前者についてはある程度構造に関して推測することができる。乾燥イオン交換樹脂中(一番上のスペクトル)では、 K^+ はスルホン酸基と直接結合していると考えられる。それに対し、水中では(一番下のスペクトル)完全水和している。この両者のスペクトルは明確に異なる形状を示しており、その区別は容易である。水に浸けた樹脂中でのスペクトルはほぼ水中のものと同じであり、 K^+ の水和が相当進行していることを示唆している。また、メタノールに浸した場合は、乾燥樹脂の特徴を明らかに残し

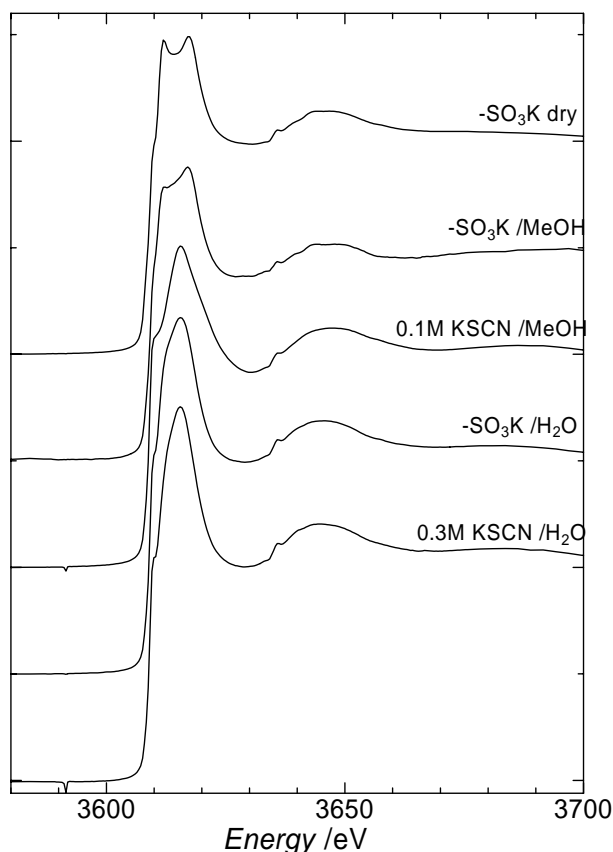


Fig.3 XANES spectra at K K-edge for various samples.

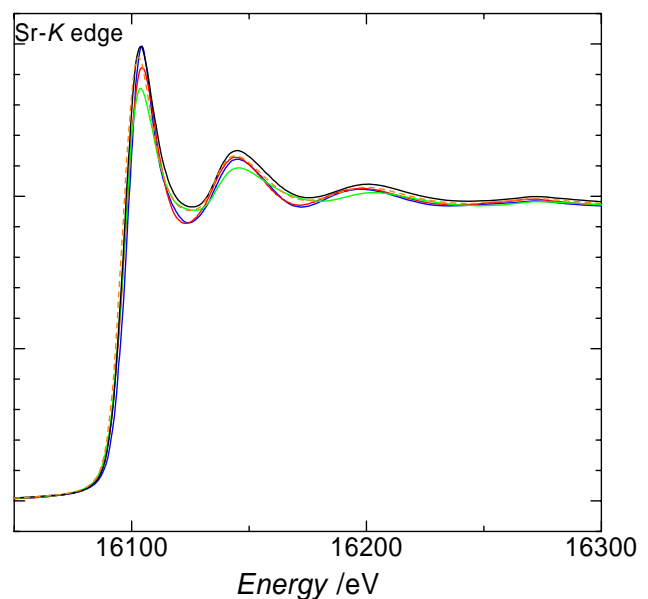


Fig.4 Comparison of XANES spectra at Sr K-edge for hydrated Sr^{2+} , Sr^{2+} dissolved in methanol, Sr^{2+} -form dry resin, Sr^{2+} -form resin soaked in water or methanol.

ており、溶媒和が部分的にしか進行していないことがわかる。このように、 K^+ については吸収端スペクトルからもある程度構造に関する議論が可能である。

次に、より詳細な構造情報を得るために EXAFS 領域のスペクトルを解析した。いくつかの χ スペクトルとカーブフィッティングの結果を図5に示す。また、解析結果を表1に示す。 Sr^{2+} では、乾燥樹脂中のスルホン酸基を構成するOとSを明らかに区別できており、 Sr^{2+} 1個あたりに結合しているスルホン酸基は1つよりは大きく、1.08~1.4個程度であることがわかる。電荷の均衡を単純に当てはめると2個のスルホン酸が結合していなければならないが、実際にはそれよりもはるかに小さな数しか結合していないことがわかる。それに対して、 K^+ ではSとOの区別はできなかったものの、ほぼ1:1で両者が結合していることがわかる。これに対して、水に浸けた樹脂では、スルホン酸基と配位している水分子を明らかに区別することはできなかった。樹脂を水に浸けた際の対イオンに対する散乱原子を酸素と仮定すると、Sr-OとK-Oの距離はいずれもバルク溶液中での水和イオンでのSr-O、K-O距離に等しい。しかし、散乱原子の数を比べると、 K^+ では、水和イオンと水に浸けた樹脂中のイオンで2.8個の差があるのに対し、 Sr^{2+} では0.6である。これは、スルホン酸イオンに結合したまま水和しているイオンの割合が前者の方が多いことを示唆している。

Table 1 XAFS parameters for K^+ and Sr^{2+} in water and a cation-exchange resin

	Scattering atom	$r / \text{\AA}$	N	$\sigma / \text{\AA}$
Sr^{2+} in H_2O	O	2.56	6	0.099
- SO_3Sr dry	O	2.40	4.3	0.112
	S	2.66	1.45	0.069
- SO_3Sr in H_2O	O	2.55	6.6	0.106

	Scattering Atom	$r / \text{\AA}$	N	$\sigma / \text{\AA}$
K^+ in H_2O	O	2.69	5	0.153
- SO_3K dry	O	2.69	5	0.153
- SO_3K in H_2O	O	2.64	7.8	0.191

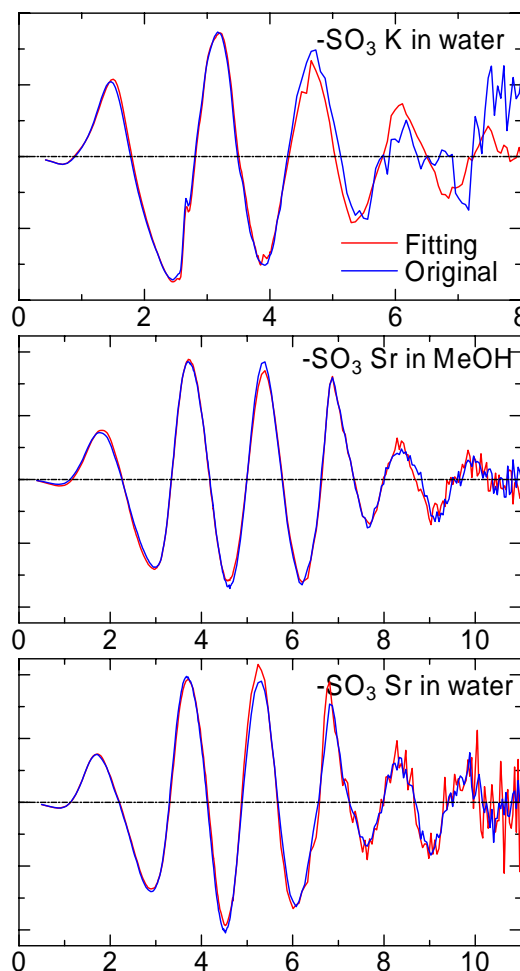


Fig.5 χk^3 spectra for K^+ and Sr^{2+} in water and in resins soaked in methanol and water.

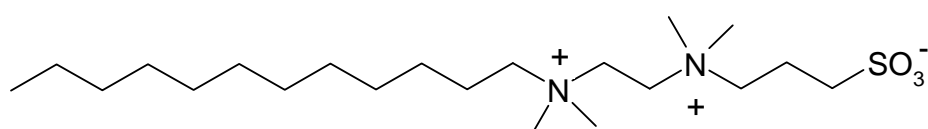
実際に水の吸着量を調べてみると、 K^+ -型樹脂では、 $25^{\circ}C$ 飽和水蒸気中で 7.6 分子の水を吸着するのに対し、 Sr^{2+} -型樹脂では 14.0 分子の水を吸着し、後者の方が樹脂中での水和が進んでいることがわかる。したがって、陽イオン交換樹脂中の Sr^{2+} では、水和が進むことでイオン交換基から脱離するものの割合が増加していると理解することができる。

既に発表した方法により、図 5 の χ スペクトルの解析に少し工夫を凝らすと、水に浸けた樹脂中での直接イオン対と水和イオンをもう少し明確に区別することができる^{3,4}。上述の通り、イオンの周りにはイオン交換基と水の両方が存在しておりスペクトルに及ぼす影響が似通っている。しかし、水和イオンと乾燥樹脂のスペクトルには違いがあり、それらが混じり合うことで個々のスペクトルが持つ特徴が希薄になるだけであることがわかる。そこで、水に浸けた樹脂のスペクトルは、乾燥樹脂と水和イオンの線形結合で表せると考え解析を行った。その結果、 K^+ -型樹脂では $36 \pm 23\%$ の直接イオン対が存在するのに対し、 Sr^{2+} -型樹脂では $17 \pm 7\%$ であること、対イオン 1 個あたりの平均水和数は、それぞれ 4.0 ± 1.1 、 4.8 ± 0.3 であることがわかった。これらの結果は、表 1 の結果とそれに基づく推論を指示している。

3.2 新しい両性イオン性界面活性剤によるイオンの認識

前年での研究助成報告でも述べたように 1 つの分子内に正電荷と負電荷が共存する両性イオン性分子はイオン認識の点で極めて特徴的な挙動を見せる^{5,6}。今回新しい両性イオン性分子を合成し、そのイオン認識能をミセル状態と表面単分子膜状態で明らかにすることができたのでその結果について述べる。現時点では、イオン交換体としての検討を行うに至っていないが、新たな選択性を有するイオン交換体の開発にも繋がる可能性を秘めている。

今回合成した分子は以下の構造を持つ、



DE

この分子を DE と呼ぶことにする。DE は、一つの分子内に 2 個の正電荷と 1 個の負電荷をもつ。したがって、本質的には陰イオン交換機能を持つ。始めに、種々の電解質中での電気泳動移動度を測定することで、DE ミセルのイオン分配特性を調べた。結果を表 2 にまとめる。合成の都合上 DE 分子は Br^- 塩として得られたものを用いた。したがって、DE 50 mM には、同じ量の臭化物イオンが含まれている。このミセルは正電荷を持っておりその移動度、ゼータ電位共に正である。電解質として NaBr を添加し、その濃度を増加していくと、電気泳動移動度、ゼータ電位共に減少していく。これは、電気二重層の収縮による効果であると考えられる。この状況は $NaSO_4$ の添加でも同じであり、価数の増加による影響は見られるも

Table 2 Electrophoretic migration and zeta potential of a DE micelle in various electrolytes

solution	mobility / $10^{-8}\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	- potential / mV
DE 50mM	1.85	33.7
+10mM Br^-	1.73	31.4
+50mM Br^-	1.04	18.9
+100mM Br^-	0.561	10.2
+5mM I^-	1.38	25.2
+10mM I^-	1.18	21.4
+15mM I^-	1.02	18.5
+100mM I^-	-0.693	-12.6
+50mM SO_4^{2-}	0.576	10.5
+100mM SO_4^{2-}	0.491	8.91

この、陰イオンが特異的に分配されることによる効果は見られない。つまり、DE ミセルは2個の正電荷を1分子中に持っているが、この電荷集中によって静電的に SO_4^{2-} を引きつけているようには見えない。

それに対し、 I^- の添加効果は著しいものがある。他の電解質同様濃度の増加と共に移動度、ゼータ電位は減少するが、ある程度以上の濃度では沈殿を生じてしまう。この現象は、アルキルアンモニウムイオンなどでも見られる。DE ではさらに高濃度の I^- を加えると沈殿が再溶解し、再溶解した溶液中に含まれるミセルの電気泳動移動度、ゼータ電位は反転して負になっていることが確かめられた。このことは、ミセルの表面荷電を電解質濃度によって反転できることを

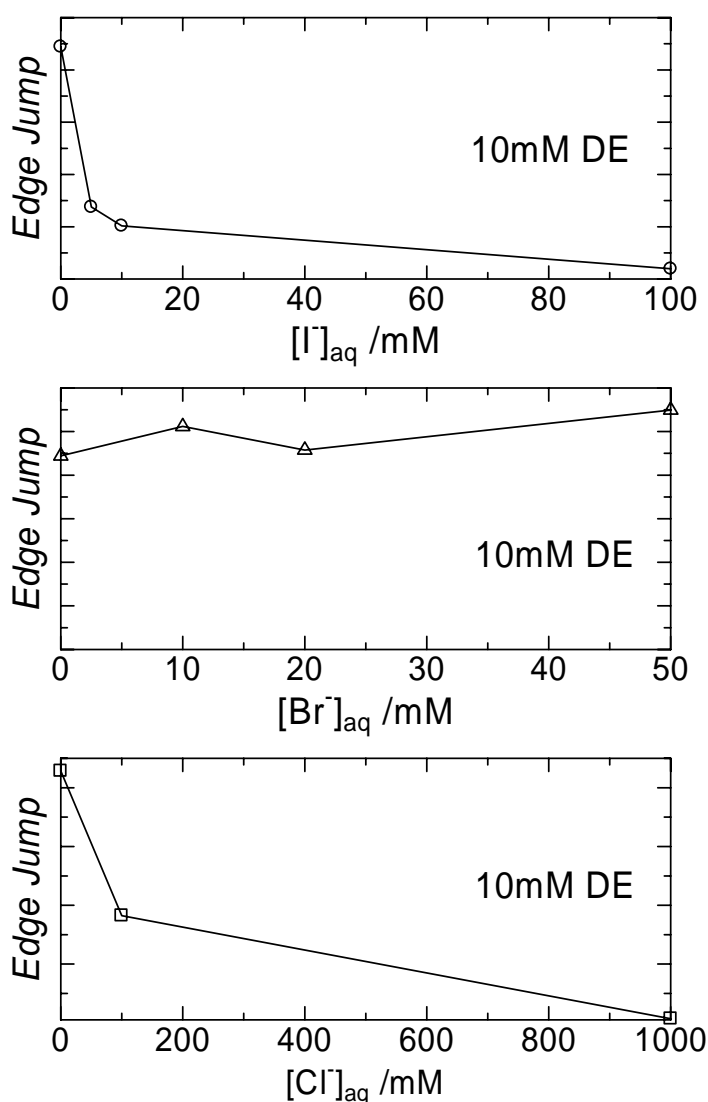


Fig.6 Change in the edge jump at the Br K-edge with the concentration of electrolyte added to the subphase.

示しており、イオン交換体として集積すると、塩濃度によって陽イオン交換、陰イオン交換両方の特性を持つものを開発できることを示唆している。

また、DE ミセルの陰イオン分配選択性は、陰イオンの電荷ではなく水和状態によって決まっているように思われる。通常のイオン交換でもイオンの水和状態が選択性に反映されることはよく知られているが、同様に電荷の影響も明確に現れる。それに対して、DE ミセルでは、電荷の影響はほとんどないといってよく、この点でも新規な選択性をもつイオン交換体の開発に繋がるものと期待できる。

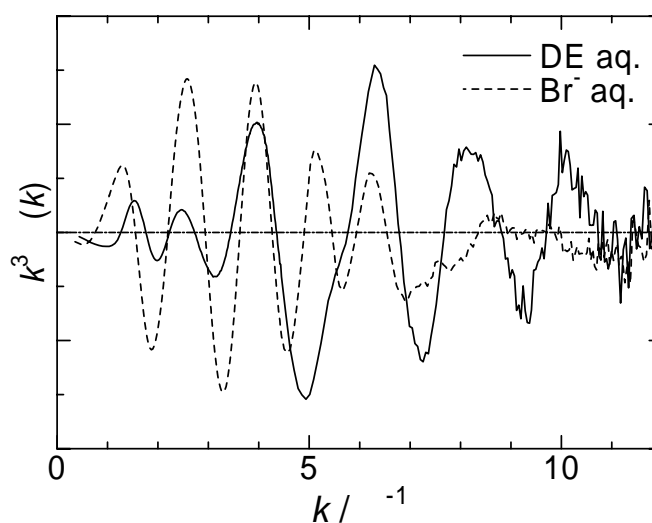


Fig.7 Comparison of ck3 XAFS spectrum of aqueous DE solution with that of hydrated Br^-

次に、DE を表面集積した単分子膜でのイオン交換を表面全反射 XAFS により検討した。全反射 XAFS では常に下層液から単分子膜に引きつけられた Br^- をモニターし、下層液に添加した電解質による単分子膜でのイオン交換を間接的に測定することが可能である。図 6 に Br^-/Cl^- 、について得られた結果を示す。イオン交換選択係数は、 Br^-/Cl^- 、 I^-/Br^- いずれの場合も 3-5 程度であり、通常の陰イオン交換と特段の違いは見られない。しかし、上述のように、 I^- でのみゼータ電位の反転が起きること、静電効果よりも水和効果を強く認識することなどこの分子については未知のことが多く、今後さらなる検討が必要である。この分子の特異性は透過 XAFS によっても示された。図 7 に DE 水溶液を試料として得られた Br^- -K 端での XAFS スペクトルを示す。通常の水和イオンやイオン交換樹脂体イオンとしての Br^- など、これまで数多くの検討を加えたきたどの系にも属さないスペクトルが得られており、この分子の特異性を指示している。残念ながら、 Br^- 周りの構造は極めて特徴的であり、現時点では全く解析ができていない。構造解析を速やかに行い、イオン交換体にこの分子を導入しイオン分離の選択性を議論する際の基礎データにしたいと考えている。

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 . ” Hydration of Halide Anions in Ion-exchange Resin and Their Dissociation from Cationic Groups”, Tetsuo Okada and Makoto Harada, *Anal.Chem.* **76**, 4564-4571 (2004)
 - 4 . ”Local Structures of Ions at Ion-exchange Resin/Solution Interface”, Makoto Harada and Tetsuo Okada, *J.Chromatogr.A*, (2005) in press.
 - 5 . “Evaluation of electrostatic potential induced by anion-dominated partition into zwitterionic micelles and origin of selectivity in anion uptake”, Kenji Iso and Tetsuo Okada, *Langmuir*, **16**(24), 9199-9204 (2000)
 - 6 . ”Anion-modulated switching of retention properties of a zwitterionic stationary phase”, Jayakumar M.Patil and Tetsuo Okada, *Anal.Commun.* **36**(1), 9-11 (1999)

Enhancement of ion-exchange selectivity based on evaluation of ion-exchange equilibria taking place in interfacial nanospace

Tetsuo Okada and Makoto Harada

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology

Summary

In the present study, the local structures of cations in cation-exchange resins have been elucidated, and a novel zwitterionic molecule has been developed. These studies have aimed at gaining the molecular features involved in ion-exchange processes and developing separation with novel selectivity. The local structures of K^+ and Sr^{2+} in the cation-exchange resins have been studied by X-ray absorption fine structure (XAFS). The near edge structures of K^+ well reflect its peripherals, and thus some inferences are possible; (1) its local structure in the dried resin is apparently different from that of the hydrated ion; (2) the former structure is seen for the resin soaked in methanol but not detected for the resin soaked in water. The detailed analyses of XAFS spectra have revealed that (1) some of strontium ions in the resin are simultaneously bound by two sulfonate groups, but the fraction is very small (some %), (2) Sr^{2+} is more strongly hydrated even in the resin than K^+ , and (3) $36\pm 23\%$ of total K^+ and $17\pm 7\%$ of Sr^{2+} form ion pairs with the sulfonate groups in the resin soaked in water, and the average hydration numbers are 4.0 ± 1.1 and 4.8 ± 0.3 , respectively.

Our previous researches have indicated that zwitterionic ion-exchangers show very interesting features in ionic separation. A new zwitterionic molecule having two positive and one negative sites in a molecule (DE) has been synthesized. DE micelles are intrinsically cationic, and thus basically migrate toward the cathode in most of electrolytes. However, very interesting behavior has been verified that they migrate toward the anode in the presence of large amount of I^- . This strongly suggests that if this molecule is fixed on the solid matrix, it can be used both as a cation-exchanger and as an anion-exchanger. Although the ion-exchange properties of this molecule have been studied by the surface reflection XAFS, it has shown usual ion-exchange selectivity. Its specific features are worth studying in more details for the developments of ion-exchange materials with novel separation selectivity.