

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17858

研究課題名(和文)電気二重層のイオン相関が誘起するソフト界面膜における不均一構造形成の物理化学

研究課題名(英文)Physical Chemistry of the Formation of Inhomogeneous Structures in Soft Interfacial Films Caused by Ion Interactions in Electrical Double Layer

研究代表者

今井 洋輔 (Yosuke, Imai)

九州大学・基幹教育院・助教

研究者番号：90738816

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ソフト界面膜の不均一構造形成に、界面領域に存在するイオン間の相互作用が及ぼす効果を明らかにするために、今後の研究の基盤となる以下の3つの成果を得た。(1)全反射X線吸収微細構造法から油/水界面において対イオン結合度を定量することに成功した。(2)空気/水界面の1-デカノール吸着膜において低密度膜から高密度膜への相転移とそれらが共存したドメイン構造を確認した。(3)臭化テトラデシルトリメチルアンモニウムテトラデシルホスホコリンの空気/水界面混合吸着膜および混合ミセルにおいて対イオン結合度と分子間相互作用との関係について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：(1) Counterion binding in adsorbed surfactant films at oil/water interfaces was evaluated by total reflection X-ray absorption fine structure spectroscopy, (2) Phase transition between low density and high density of films and domain formation were observed in adsorbed films of 1-decanol at air/water interfaces, (3) The relation between counterion binding and molecular interaction in the adsorbed films of tetradecyltrimethylammonium bromide and tetradecylphosphocholine mixtures. These results contribute further researches to clarify the effects of ion interactions in the electrical double layer on domain formation in soft interfacial films.

研究分野：界面物理化学

キーワード：ソフト界面 吸着膜ドメイン 全反射XAFS法

1. 研究開始当初の背景

気/液、液/液界面などのソフト界面に形成された界面膜において、分子密度や組成の異なる領域が共存したドメイン(不均一)構造は、生体膜や細胞といった複雑な機能組織体へと階層構造をもつソフトマターの基本単位であり、その生成や消失の根本原理やドメイン構造(サイズ分布や形状)の制御は、人工膜による高度な物質輸送や反応場、ナノセンサーなどの応用技術にとって重要である。

ドメイン形成を支配する要因に関して、長鎖アルコールに関しては、疎水鎖間 van der Waals 引力と双極子間斥力の拮抗からドメイン構造の理論的解釈が可能な段階であるが、イオン性界面活性剤のイオン基や対イオンによる静電相互作用の役割は未解明であった。困難の根本的な原因は、電気二重層の構造、すなわち複雑な正負電荷の解離・結合・凝集状態を含む、界面領域でのあるがままの三次元的なイオン分布の評価が未解決なことであった。

ソフト界面におけるドメイン形成を、イオン分布およびそれに起因する相互作用の観点から解明する際に現実的な問題となっていたのが以下の2点である。

(1) 油/水界面吸着膜においては、油溶媒の効果による分子間相互作用の制御により凝縮膜と膨張膜が共存したドメイン構造を比較的容易に達成できる一方で、油溶媒に覆われた界面での対イオン結合などを評価する手法がほぼ皆無である、(2) 空気/水界面吸着膜においては、全反射 XAFS 法により対イオン結合度を定量することが可能である一方で、陽イオン界面活性剤などのイオン性の吸着分子膜では、イオン基の静電反発により凝縮膜およびそのドメインの実現が困難であるという様に、ドメインを形成する実験系とそれを調べる手法を同時に達成するのが難しい状況だった。

2. 研究の目的

上の背景を踏まえ、本申請課題では(1)油/水界面への全反射 XAFS 法の拡張、(2)空気/水界面において電気二重層をもつ凝縮膜ドメインの研究に適した系の探索、さらに(3)電気二重層中でのイオン間相互作用と吸着膜構造の関係解明を目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

(目的1) 液/液全反射 XAFS は日本原子力研究開発機構の谷田肇らと SPring-8 の BL39XU で行った。ヘキサン/臭化ドデシルトリメチルアンモニウム(DTAB)水溶液界面の吸着膜を対象に Br の K 吸収端近傍でヘキサン相側から蛍光 X 線を検出することで行った。ヘキサン相を X 線が通過する距離を出来るだけ小さくする(界面を入射窓に、また蛍光 X 線検出器を界面に出来るだけ近づけるセル

設計) 積算時間の調整などの改善によりスベクトルの質向上を目指した。(目的2) 空気/1-デカノール(C100H)水溶液界面吸着膜の表面張力測定を行い、相状態や界面熱力学量を調べた。C100H はイオン性界面活性剤と混合凝縮膜およびドメインを形成する可能性のある物質として採用された。(目的3) 臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム(TTAB) テトラデシルホスホコリン(C14PC)の気/液混合吸着膜および混合ミセルへの表面張力法、全反射 XAFS 法、透過 XAFS 法の適用により、吸着膜およびミセル構造と両成分の双極子-イオン間相互作用の関係が調べられた。全反射 XAFS は高エネルギー加速器研究機構の PF BL7C で、透過 XAFS は SAGA-LS の九大ビームラインにて行った。

4. 研究成果

(成果1) ヘキサン/水界面における DTAB 吸着膜の対イオン結合度の定量

飽和表面密度において得られた Br 対イオンの EXAFS スペクトルを図1に示す。

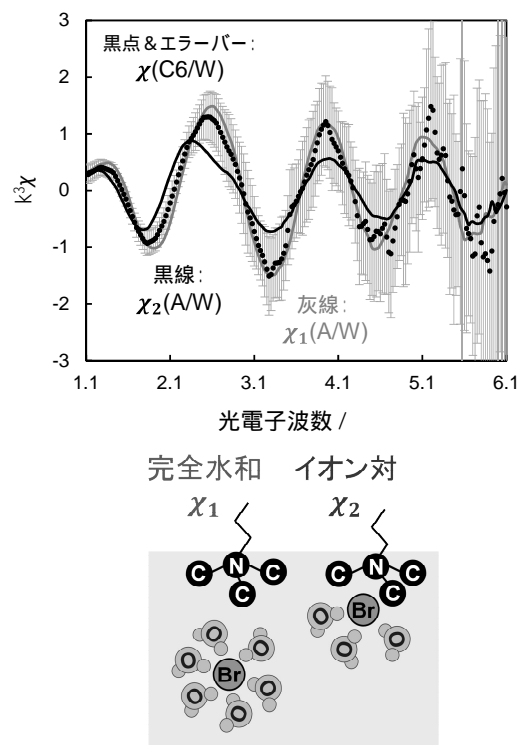


図1 油/水界面で得られた スペクトルと、先行研究の空気/水界面での Br 対イオンの2状態を表す スペクトル

得られた スペクトル(測定由来の各光子波数での誤差も表記)は、以前 PF の BL7C で得られた空気/水界面における Br の完全水和およびイオン対形成の スペクトルと等吸収点を有した。測定を行った飽和表面密度において電気二重層中での Br 対イオンは2状態の線型結合で表すことが出来、また対イオン結合度が 0.4(±0.1)と定量された。この成果により、液/液界面においても、電

気二重層構造に関して、対イオンの水和・イオン対構造さらに対イオン結合度といった分子レベルでの情報を得ることが可能となった。

(成果2) 空気/水界面で C100H 吸着膜の相状態とドメイン形成

C100Hの吸着膜において表面張力 vs 濃度曲線より低密度膜から高密度膜への相転移が確認された。プリースター角顕微鏡観察により相転移点近傍でドメインを確認した。今後、イオン性界面活性剤との混合吸着膜の全反射 XAFS 測定、X 線反射率測定、プリースター角顕微鏡観察により、ドメインの対イオン結合度や被覆率、形状を検討し、線張力の見積もりからドメイン形成の解明を達成するための基盤となる系を見つけたという点で意義のある成果である。

(成果3) 空気/水界面におけるリン脂質陽イオン界面活性剤の対イオン結合度定量と親水基間相互作用メカニズムの解明

全反射 XAFS 法より得られた表面張力 46 mN m^{-1} 一定での Br⁻ イオンの対イオン結合度と 2 成分の混合組成の関係を図 2 に示す。

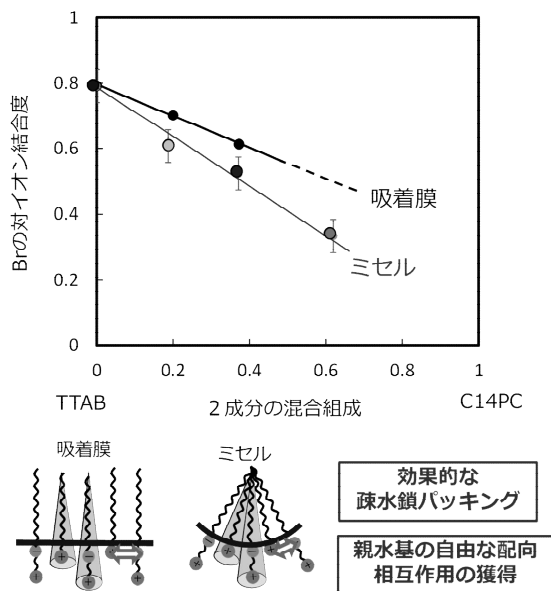


図2 TTAB-C14PC 混合系における Br⁻ の対イオン結合度と混合組成の関係

TTAB と C14PC が混合すると、TTAB 単成分系よりも Br⁻ の対イオン結合度が減少することが示された。これは C14PC のリン酸基と TTAB のトリメチルアンモニウム基が界面で強く相互作用した結果、対イオン結合によるトリメチルアンモニウム基間の静電遮蔽の度合いが抑えられたと考えることができる。吸着膜とミセルで Br⁻ の対イオン結合度を比較するとミセルの方が低かった。また、併せて行われた表面張力の熱力学解析から、剰余ギブ

ズエネルギーは吸着膜よりもミセルの方が負に大きく、2成分の相互作用がより強いことを示した。吸着膜とミセルでの分子パッキングの違いを考慮すると、より効果的な疎水鎖パッキングと親水基のより自由な配向に起因する強いイオン-双極子相互作用が生じていることが示唆された。この結果より、分子集合体の構造と分子間相互作用の関係が一部明らかになった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Shusaku Ueno, Yuichi Takajo, Shunsuke Ikeda, Ryo Takemoto, Yosuke Imai, Takanori Takiue, Hiroki Matsubara, Makoto Aratono, Surface dilational viscoelasticity of aqueous surfactant solutions by surface quasi-elastic light scattering, *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 296, 2018, 781-798 DOI: <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4297-8>

Miyako Tsuura, Aya Shuto, Shinya Hiraki, Yosuke Imai, Hiroyasu Sakamoto, Hiroki Matsubara, Makoto Aratono, Hajime Tanida, Kiyofumi Nitta, Tomoya Uruga, Takanori Takiue, Surface freezing and molecular miscibility of binary fluoroalkanol-alkanol liquid mixture, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有, 525, 2017, 31-37 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.047>

[学会発表](計5件)

Yosuke Imai, Hiroki Matsubara, Takanori Takiue, Makoto Aratono, Effect of headgroup structure on counterion binding in surfactant adsorbed films studied through total reflection XAFS, 31st Conference of European Colloid and Interface Society, 2018

Yosuke Imai, Hiroki Matsubara, Takanori Takiue, Makoto Aratono, Specific Ion Effects on Counterion Binding in Surfactant Adsorbed Films Studied through Total Reflection XAFS, Asian International Symposium Colloid and Surface Chemistry(Invited), 2017

Yosuke Imai, Teruko Funatsu, Hiroki Matsubara, Takanori Takiue, Makoto Aratono, Effect of surface phase transition and surface charge density

on counterion binding in
surfactant-alkane mixed adsorbed
films, 4th International Kyushu
Colloid Colloquium, 2016

今井 洋輔、全反射 XAFS 法を用いたソフト
界面吸着膜の対イオン結合度に関する
研究、ソフト界面科学研究会（招待講
演） 2016 年

今井 洋輔、船津 光子、瀧上 隆智、
松原 弘樹、荒殿 誠、陽イオン界面活
性剤 アルカン混合吸着膜の対イオン結
合度に吸着膜の相転移と表面電荷密度が
及ぼす効果、第 6 7 回コロイドおよび界
面化学討論会、2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 洋輔 (IMAI, Yosuke)
九州大学・基幹教育院・助教
研究者番号 : 90738816

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

谷田 肇 (TANIDA, Hajime)