

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05740

研究課題名（和文）蛍光分光表面力装置による固-液界面pHの定量評価

研究課題名（英文）Characterization of interracial pH using surface forces apparatus fluorescence spectroscopy

研究代表者

粕谷 素洋（Kasuya, Motohiro）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00582040

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：蛍光分光表面力装置において蛍光プローブ法を用いることで、固-水界面におけるpH分布を評価した。また同試料系について表面力測定を行って、観測される電気二重層斥力から表面電位・電荷密度を評価し、これらが固-液界面におけるpH分布に与える影響について定量的に調べた。結果から、電気二重層におけるプロトンの濃縮、基板、イオン吸着の全てが界面pHに影響することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で明らかになった界面pHを変化させる要素の解明は、固-液界面におけるイオン挙動の理解に重要な基礎的な知見である。生体界面におけるたんぱく質等の生体分子の挙動や電極や触媒界面におけるpHの影響する化学反応の理解に貢献すると期待される。

研究成果の概要（英文）：We evaluated the interfacial pH values in aqueous electrolyte solutions between solid surfaces from fluorescence spectrum of a pH probe measured using surface forces apparatus (SFA) fluorescence spectroscopy, which we developed. We evaluated them with varying concentrations and ion species of the electrolytes and solid surfaces such as mica, silica and aluminium. We also performed measured the electric double layer (EDL) force using the same SFA, which provided the surface potentials and charge densities at the interfaces. From the results, we studied how much these factors affects the interfacial pH values.

研究分野：界面化学

キーワード：表面・界面 表面力装置 pH 電気二重層 固-液界面 蛍光プローブ法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1 . 研究開始当初の背景

固 - 液界面やナノ空間における pH はバルクと異なることが知られており、生体膜や触媒、電気化学などの多くの界面で反応挙動に影響を与えるため、多様な分野において重要である。その理解には、局所 pH の表面からの距離に対する変化の評価が重要である。

これまで申請者は、蛍光分光表面力装置 (図 1) を用いて、蛍光プローブ法による表面間の液体の特性評価 (粘性・pH 等) を行ってきた。蛍光分光表面力装置は、表面力装置 (SFA) の表面間距離をナノメートルオーダーで制御できる機構を利用しながら、蛍光顕微鏡を装置上部に導入することで、固体表面間の液体中の蛍光色素のスペクトル・寿命が測定可能な装置である。本装置により申請者は、固体表面間の水の pH 評価を行ってきた。我々は、予備検討を行った雲母およびシリカ表面間の水の評価結果を基に著者らは、界面 pH 評価と表面力測定による電気二重層の評価を組み合わせることで、界面 pH 変化の機構の定量的な解明を行う、という着想に至った (図 2 模式図)。表面力測定では、電気二重層斥力の測定により、電気二重層の特徴づける指標である表面電位・電荷密度の評価が可能であり、界面 pH とこれらの特性の相関から、電気二重層がどのように界面 pH に影響するのか、調べることが可能である。

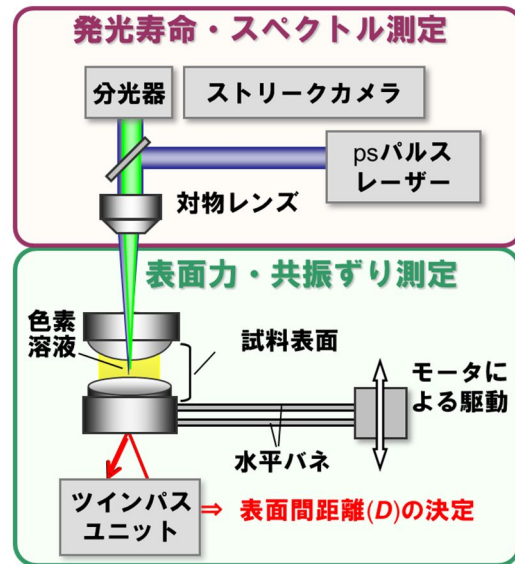


図 1 蛍光分光表面力装置

2 . 研究の目的

本研究では蛍光分光表面力装置において pH プローブを用いて、固 - 液界面の pH を評価し、その変化に電気二重層がどのように寄与するかを、明らかにすることを目的し、以下のとおり研究課題を実施した。

(1) 雲母 - 水界面の pH に対する電解質の効果の評価：先行研究のある雲母表面間の水において、蛍光分光 SFA によって界面 pH の距離依存性を定量評価する。また、同じ系について表面力測定を行って表面電位・電荷密度を求めて、それらが界面 pH に与える影響について明らかにする。

(2) 固 - 水界面の pH に対する固体表面基板の影響の評価：雲母以外の基板を試料表面として (1) と同様の界面 pH 評価を行い、水和や電荷の正負等の固体基板の表面状態が界面 pH に与える影響について明らかにする。

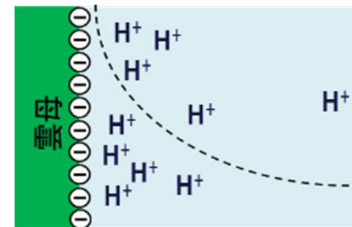


図 2 雲母-水界面の H⁺濃度分布の模式図

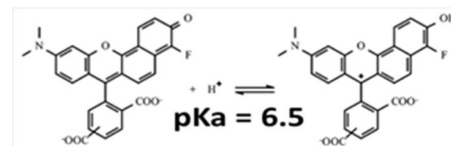


図 3 C-SNARF-4F の酸解離平衡

3 . 研究の方法

蛍光性 pH プローブを溶解させた雲母表面間の水において、蛍光分光 SFA によって蛍光スペクトルの表面間距離依存性を測定することで、pH の距離依存性を評価した。具体的には試料水溶液を基板表面間に挟み、下部表面を上下に駆動させて表面間距離 (D) を制御した。YAG レーザー光 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を試料溶液に照射して得られる水溶液中のプローブの蛍光スペクトルをストリークカメラにより測定した。本研究で用いた pH プローブである C-SNARF 4F (図 3(a)) は酸解離平衡が単純なため pH に対するスペクトル変化が明瞭であり、従来評価に用いてきた酸解離平衡が複雑なフルオレセインと比べて、より精密な評価が可能である。C-SNARF-4F の酸性型由来の波長 590 nm 付近の蛍光ピーク強度 I_{590} と塩基性型由来の波長 645 nm 付近の蛍光ピーク強度 I_{645} の比の pH 依存性を検量線として、蛍光スペクトルからの界面 pH の見積もりを行った。電解質として水溶液に添加する電解質の濃度 (0.1-10 mM) とカチオン種 (CsCl, NaCl,

LiCl)を変化させて、評価できる界面 pH への影響を調べた。また、基板についても、雲母、シリカ、アルミニウムの 3 種類について測定を行い、基板が界面 pH が与える影響についても調べた。

さらに、下部表面に接続されたばね (図 1 参照) の変位から表面間に働く力の表面間距離依存性 (表面力曲線) を測定し、観測される電気二重層斥力を観測される電気二重層斥力を Poisson-Boltzmann 方程式により解析することで基板の表面電位・電荷密度を求め、電気二重層が界面 pH に与える影響について考察した。

4. 研究成果

(1) 界面 pH に与える電解質濃度の影響

図 4 の挿入図に、雲母表面間の D を変えて測定した 0.1 mM Cs 塩水溶液の蛍光スペクトルを示す。 D の減少に伴い、C. SNARF-4F の酸性型由来の波長 590 nm 付近の蛍光ピーク強度 I_{590} が増加し、塩基性型由来の波長 645 nm 付近の蛍光ピーク強度 I_{645} が減少した。これはプロトンの酸解離平衡 (図 2) が D の減少に伴い酸側にシフトしたことを示す。この 2 成分の蛍光強度比 I_{590}/I_{645} から試料水溶液の pH を見積もったところ、図 3 に示すように、 $D < 500$ nm において D の減少に伴い徐々に pH が低下するという結果が得られた。これは負に帯電した雲母表面近傍にプロトンが対イオンとして濃縮されたことを示している。また同様の評価を 1 mM および 10 mM Cs 塩水溶液についても行ったところ、1 mM においては $D < 600$ nm, 1 mM においては $D < 1000$ nm, 10 mM においては $D < 200$ nm で D の減少に伴い pH が低下した (図 4)。これより pH が低下し始める距離 L は $L_{10\text{ mM}} < L_{0.1\text{ mM}} < L_{0.4\text{ mM}} < L_{1\text{ mM}}$ となった。一般に電気二重層は電解質濃度が増加するとその厚み (デバイ長) を減少させる (0.1 mM : 30.3 nm, 1.0 mM : 9.60 nm, 10 mM : 3.03 nm)。しかしながら得られた界面 pH は電解質濃度の増加に対して単純な減少となっていないことから考えると、他の界面 pH を決める要素が存在することを示唆している。

この他の界面 pH を決める要素の一つとして表面電荷密度が考えられるため、本研究では表面力測定による表面電位・電荷密度の評価を行った。測定で得られた表面力曲線 (表面間に働く相互作用力の表面間距離依存性) においては、どの電解質濃度の水溶液においても、 D の減少とともに指数関数的に増加する斥力が観測され、その減衰長はそれぞれ 0.1 mM で 28.7 nm, 1 mM で 10.5 nm, 10 mM で 3.54 nm となった。これらの値がデバイ長の計算値 (0.1 mM : 30.3 nm, 1.0 mM : 9.60 nm, 10 mM : 3.03 nm) とほぼ一致したため、観測された斥力は電気二重層斥力であると確認できた。また、得られた表面力曲線を DLVO 理論によりフィッティングし、表面電荷密度 σ を見積もったところ、 $\sigma_{10\text{ mM}} > \sigma_{0.1\text{ mM}} > \sigma_{1\text{ mM}} > \sigma_{0.4\text{ mM}}$ となり、 L の順番 ($L_{10\text{ mM}} < L_{0.1\text{ mM}} < L_{0.4\text{ mM}} < L_{1\text{ mM}}$) とは一致しないことから、表面電荷密度が他の界面 pH を決める要素ではないことが分かった。

ここで表面力測定から得られた表面電位とデバイ長の値から Poisson-Boltzmann 方程式を基にそれぞれの界面 pH の分布をモデル計算し、実験値と比較した (図 4)。その結果 0.1 mM 水溶液における計算値と実験値はほぼ一致した。この結果より 0.1 mM 水溶液の pH の D 依存性は、電気二重層におけるプロトンの濃縮によって定量的に説明できることがわかった。一方 0.4, 1 mM および 10 mM 水溶液における計算値は実験値よりも近距離から pH が低下し始めた。これより、界面 pH が変化し始める D を電気二重層の厚さより長距離化する要素があることが分かった。既報の雲母 - 水およびシリカ - 水界面の pH の違いから、固体表面の水和状態が界面 pH に影響すると考えられてきた。雲母表面には溶液中のアルカリ金属イオンが濃度に応じて吸着することから、吸着量の違いによる表面の水和の変化が界面 pH に影響したと考えた。

(2) 界面 pH に与えるイオン種の影響

上述の表面に吸着したイオンの水和の影響についてより詳細に調べるために、水和の異なるアルカリ金属イオン種 (Na^+ , Li^+) についても同様の実験を行った。これらのイオンの水溶液において電解質濃度が 0.1 mM の場合、界面 pH の D 依存性は、電解質種に関わらず同様となった。またモデル計算値と実測値が一致したため、界面近傍の pH 低下は電気二重層の影響のみで説明できることがわかった。一方、電解質濃度が 10 mM と高くなると、界面 pH が低下し始める D は電解質種によって異なり、 $L_{\text{Cs}^+} (200\text{ nm}) < L_{\text{Na}^+} (700\text{ nm}) < L_{\text{Li}^+} (1000\text{ nm})$ の順になった。これはカチオンの水和数の順番に一致する。またモデル計算値と比較したところ、Cs 塩水溶液は計算値とのずれが最も小さく、Na 塩および Li 塩水溶液はずれが大きかった。10 mM 電解質水溶液では、雲母表面上のカリウムが脱離したサイトに水溶液中の金属イオンがどの場合も 90 % 以上吸着していることと併せて考えると、雲母表面上に吸着した金属イオンの水和が界面の pH に影響していると考えられる。

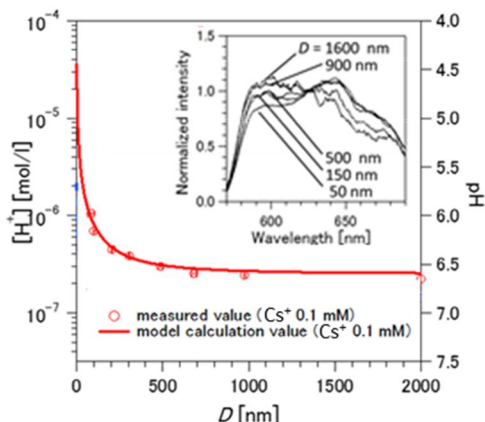


図 4 雲母表面間の水の pH の蛍光分光 SFA による測定値とモデル計算値 (実線) 挿入図: 雲母表面間の水中の C. SNARF-4F の蛍光スペクトル

(3) 固体表面の界面 pH への影響

基板の固 - 液界面 pH への影響について調べることを目的として、1)や 2)と同様の pH 評価をシリカを基板として行った。結果から、電解質濃度によらず、シリカ - 水界面の pH は雲母 - 水界面よりもバルクからの変化が大きくなることが分かった。これはシリカの方が雲母よりも界面の水和が強いことに由来すると考えられる。また高濃度下において、電解質のカチオン種の違いが pH に影響するという結果から、シリカ界面においてはシリカ自体の水和と吸着したカチオンの水和の両方が界面 pH に影響することが明らかとなった。

一方、基板をアルミニウムにした場合に同様の界面 pH 評価を行うと、界面において pH は増加することが明らかとなった。これは測定溶液の pH 領域 (pH6-7) においてアルミニウムは正電荷を持つために界面に対イオンとして水酸化物イオンが濃縮するために pH が増加することによると考えられる。

以上の結果から、電気二重層、電解質の吸着、基板の化学状態の全てが固 - 液界面 pH に影響することを明らかにできた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Lecadre Florian, Kasuya Motohiro, Kanno Yuji, Kurihara Kazue	4. 巻 35
2. 論文標題 Ice Premelting Layer Studied by Resonance Shear Measurement (RSM)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 15729 ~ 15733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b02451	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ito Shunya, Kasuya Motohiro, Kurihara Kazue, Nakagawa Masaru	4. 巻 48
2. 論文標題 Selection of Polymerizable Functional Group of Adhesive Monolayer to Control Monomer Viscosity under Confinement in Silica Nano-gaps	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 943 ~ 946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190273	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hemmette Sylvain, Kasuya Motohiro, Lecadre Florian, Kanno Yuji, Mazuyer Denis, Cayer-Barrioz Juliette, Kurihara Kazue	4. 巻 67
2. 論文標題 Viscoelasticity of Rubber/Ice Interfaces Under Shear Studied Using Low-Temperature Surface Forces Apparatus	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tribology Letters	6. 最初と最後の頁 67-74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11249-019-1187-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Florian Lecadre, Motohiro Kasuya, Aya Harano, Yuji Kanno, Kazue Kurihara	4. 巻 34
2. 論文標題 Low-Temperature Surface Force Apparatus to Determine Interactions between Ice and Silica Surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 11311-11315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01902	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ito Shunya、Kasuya Motohiro、Kurihara Kazue、Nakagawa Masaru	4. 巻 34
2. 論文標題 Selection of diacrylate monomers for sub-15 nm ultraviolet nanoimprinting by resonance shear measurement	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 9366-9375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01881	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kasuya Motohiro、Tomita Kazuhito、Hino Masaya、Mizukami Masashi、Mori Hiroyuki、Kajita Seiji、Ohmori Toshihide、Suzuki Atsushi、Kurihara Kazue	4. 巻 33
2. 論文標題 Nanotribological Characterization of Lubricants between Smooth Iron Surfaces	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3941 ~ 3948
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.7b00148	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Shunya、Kasuya Motohiro、Kurihara Kazue、Nakagawa Masaru	4. 巻 9
2. 論文標題 Nanometer-Resolved Fluidity of an Oleophilic Monomer between Silica Surfaces Modified with Fluorinated Monolayers for Nanoimprinting	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 6591 ~ 6598
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.6b15139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujii Sho、Kasuya Motohiro、Kurihara Kazue	4. 巻 121
2. 論文標題 Characterization of Platinum Electrode Surfaces by Electrochemical Surface Forces Measurement	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26406 ~ 26413
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b09301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Shunya, Kasuya Motohiro, Kurihara Kazue, Nakagawa Masaru	4. 巻 8
2. 論文標題 Surface forces between hydrophilic silica surfaces in a moisture-sensitive oleophilic diacrylate monomer liquid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025122 - 025122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4991630	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Motohiro Kasuya, Kazue Kurihara
2. 発表標題 26.Precise Characterization of Electric Double Layer of Electrode Using Electrochemical Surface Forces Apparatus.
3. 学会等名 Okinawa Colloid 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 粕谷素洋、栗原和枝
2. 発表標題 蛍光分光表面力装置を用いた閉じ込め液体中におけるピレンエキシマーの反応ダイナミクス評価
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐野優花, 粕谷素洋, 栗原和枝
2. 発表標題 Evaluation of Interfacial pH Using Surface Forces Apparatus Fluorescence Spectroscopy
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Shunya Ito, Hamid Soleimaninejad, Motohiro Kasuya, Masaru Nakagawa, and Trevor A. Smith
2. 発表標題	Surface Segregation of Fluorescent Dyes in Thin Films of Nanoimprintable UV-Cured Resins Studied by Evanescent Wave-Induced Fluorescence Microscopy and Spectroscopy
3. 学会等名	International workshop on Mineral processing and Metallurgy 2018 (IMM2018) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Yuka Sano, Motohiro Kasuya, Kazue Kurihara
2. 発表標題	Evaluation of Interfacial pH Using Surface Forces Apparatus Fluorescence Spectroscopy
3. 学会等名	the 16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2018) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	佐野優花、粕谷素洋、栗原和枝
2. 発表標題	固-水界面におけるpHに対する電解質添加の効果の蛍光分光表面力装置による評価
3. 学会等名	第68回コロイド界面化学討論会
4. 発表年	2017年

1. 発表者名	M. Kasuya, K. Kurihara
2. 発表標題	Characterization of ferrocene-modified electrode using electrochemical surface forces apparatus
3. 学会等名	Kolloid-Tagung and FCS-Workshop Conference (国際学会)
4. 発表年	2017年

1. 発表者名 M. Kasuya, K. Kurihara
2. 発表標題 Precise Characterization of Electric Double Layer of Electrode Using Electrochemical Surface Forces Apparatus
3. 学会等名 Kick-off Symposium for World Leading Research Centers (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考