

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550080  
 研究課題名（和文） 電位規制界面 XAFS による溶存物質の局所構造と分布の直接測定  
 研究課題名（英文） Direct detection of the distribution and local structure of solvated ions at ionic solution surface by total-reflection XAFS  
 研究代表者  
 原田 誠 (HARADA MAKOTO)  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
 研究者番号：60313326

## 研究成果の概要：

水溶液中で起こる物質の変化や電極に対する吸着を、電極電位を規制しながら、XAFS法、および熱レンズ法で吸着量や吸着化学種、およびその吸着構造変化等を観察することを試みた。

導電性のある透明な膜である ITO を蒸着したガラス板とダブプリズムを用いて、ITO 電極に印加する電位によって塩化金酸イオンが金コロイドに還元される様子を熱レンズとサイクリックボルタモグラム両面から観測した。また、陽イオン性界面活性膜を用いて溶存イオンの表面膜への吸着挙動を全反射 XAFS 法によって見積もった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：XAFS、固液界面、気液界面、電位規制表面、膜吸着、熱レンズ

## 1. 研究開始当初の背景

水溶液などの液体と電極などの固体が接するいわゆる電位を持った表面を反応場とする化学反応は、電気化学、触媒化学などの分野のみならず、昨今注目を集めている燃料電池や太陽電池、半導体・分子素子など機能材料についての研究、生体内での細胞膜のシミュレーションの場として多岐の科学分野に渡り重要な位置を占めている。近年、固体表面（気固界面）、水溶液表面（気液界面）、固液界面などの重要な界面での化学反応挙動を解明するために、さまざまな手法が提案

され、新たな装置の開発、進歩とその応用の繰り返しにより発展してきている。

界面に関する研究は多種多様な手法が発展してきている。本研究で提案する手法は XAFS (X-ray absorption fine structure) 測定法と熱レンズ測定法を利用した界面へのアプローチである。XAFS 法は有力な構造解析手法の一つであり、照射した X 線エネルギーに対する吸収量を見積もることによってそのスペクトルを得ることができるために、さまざまな場面に用いられるようになってきた。我々は特に界面へ XAFS 法の適用を模索し、固体表

面や液体表面での全反射全電子収量法による XAFS 測定を確立した。本研究ではこのような表面での XAFS 測定手法を電気性表面に対して応用する。

## 2. 研究の目的

(1)水溶液表面に展開したイオン性界面活性剤は水溶液側へ電荷を持った官能基を向けた表面膜を形成する。官能基は電荷を持っているので、水溶液側の膜表面は電荷を持つことになる。この表面膜に対する溶存イオンの膜への吸着挙動を調べることは、イオン交換樹脂やミセル表面でのイオンの吸着挙動やイオン交換機構などを明らかにする上で重要な情報である。本研究では、表面の状態を知る方法として、全反射全電子収量 XAFS 法と Wilhelmy プレート法による表面圧測定を対比させながら、表面膜と溶存イオンが水溶液表面で膜圧の変化に伴ってどのような構造を取っているのか、検討することを目的とした。

(2)種々の界面のうち、固液界面は溶液化学や分析化学の分野では分子認識や分離の場であり、電気化学反応の場としても重要である。電気化学において最も頻繁に用いられるサイクリックボルタムメトリーにおいて、測定される酸化電位、還元電位は電極活性物質の性質を反映しているが、固液界面という局所的な場で起こる反応を捉えているともいえる。これらの反応の起こる固液界面は厚さ数 nm 程度の非常に微視的な場であるため、固液界面を in-situ で観察するには様々な工夫が必要である。また電子移動反応は迅速に起こるので、ある程度短時間で電極表面をプローブする方法でなければならない。エバネッセント波を利用する方法は界面選択性が高く、分極した固液界面を調べるのに適している。エバネッセント波は可視光領域では界面から数 10~数 100nm 程度の領域にしか浸入しないため、エバネッセント波を分極性界面の測定に適用することによって界面近傍の局所的な情報を得ることができる。

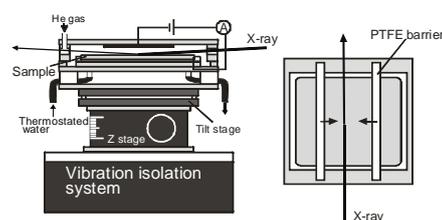
全反射熱レンズ分光法は、界面近傍の試料がエバネッセント波を吸収した際に生じる熱を熱レンズ分光法によって測定する方法であり、物質が光を吸収した際の無輻射遷移で発生した熱を、生じる熱レンズ効果を利用して観測し、光吸収量を見積もる測定法である。無輻射遷移はほぼすべての物質について起こる現象であるため光熱変換分光法が適用可能な対象物質は多い。全反射熱レンズ分光法は基本的に一般的な熱レンズ法の原理と同様であり、観測領域を固液界面に特化した手法である。励起光を固液界面で全反射させて生じるエバネッセント波を励起光とし、

エバネッセント波の吸収によって生じる熱レンズを観測することで、界面での反応（吸収物質の変化）を捉える。プローブ光の屈折の程度は試料の励起光吸収量に依存するため、界面近傍における試料の定量的な測定が可能である。

本研究では、ITO 透明電極と溶液との界面の測定に全反射熱レンズ分光法を適用し、分極性界面における種々の現象を in-situ 測定することを旨とした。

## 3. 研究の方法

### (1)全反射全電子収量 XAFS 法で用いた装置



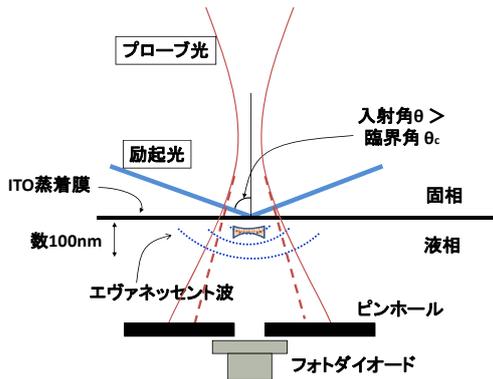
を以下に示す。

シンクロトロン放射による指向性の高い X 線を水溶液表面に対して全反射するようにすれすれ入射する。入射角は全反射臨界角の半分程度を目安とする。照射した X 線のほとんどは全反射するが、ごく一部はエバネッセント波となって水溶液内部へと浸入する。エバネッセント波の浸入深さは照射する X 線のエネルギー、入射角、表面の状態に依存する。浸入したエバネッセント波を吸収した原子は光電子やオージェ電子を生じる。電位を印加した電極にこれらの電子を収集することにより、X 線の吸収量を見積もり、XAFS スペクトルを得る。

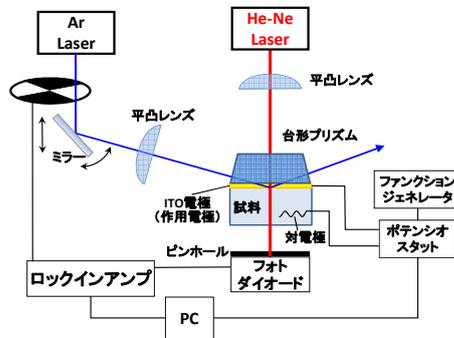
上右図のように、水溶液を入れたトラフの左右に PTFE 製バリアを設置し、このバリアを中央方向へ動かすことで水溶液の表面積を変更する。表面積変化に伴ってイオン性表面膜の電荷密度を変更し、電荷密度に応じた溶存イオン収集状態変化をイオン吸着量や局所構造とによって評価する。

種々の濃度の KBr 水溶液上に二本の長鎖アルキル基を持つアンモニウムイオンを展開し、陽イオン性表面膜とする。この膜に対して臭化物イオンがどのように吸着するのかを全反射 XAFS 法によって測定した。これらの全反射 XAFS 測定はつくば市にある高エネルギー加速器研究機構物質科学研究所放射光研究施設 BL-7C にて行った。

(2)ITO 電極表面の観察に用いた全反射熱レ

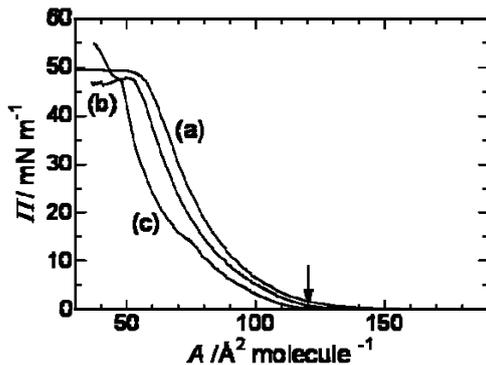


レンズ法の概略図を以下に示す。一般に固体は液体よりも屈折率が高く、固体側から液体側へ臨界角 ( $\theta_c$ ) 以上の角度で励起光を照射すると励起光は固液界面で全反射する。このとき液体中に励起光の一部がエバネッセント波として染み出す。このエバネッセント波は液体中の試料に吸収されて熱を生じ、結果として界面に熱レンズを発生する。エバネッセント波は固液界面からごくわずかな深さ (~数 100nm) の領域にのみ浸入するので、発生する熱レンズは界面近傍の状態に依存している。この全反射熱レンズ分光装置を作成し、電位掃引時に ITO 電極表面に生成する金薄膜をサイクリックボルタンメトリーと同時に観測した。



実際の装置セットアップを以下に示す。

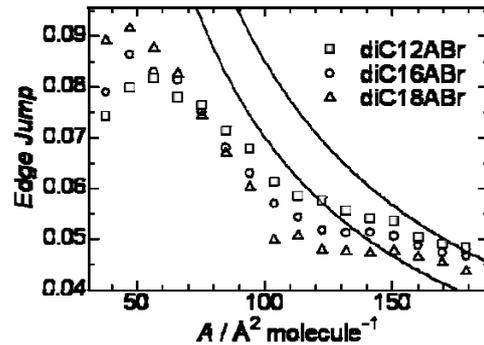
4. 研究成果



(1)表面圧測定の結果を以下に示す。

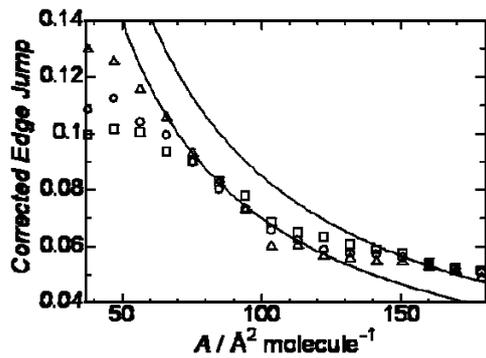
10mM KBr 水溶液上に (a) 臭化ジラウリルジメチルアンモニウム (diC12ABr)、(b) 臭化ジメチルジパルミチルアンモニウム (diC16ABr)、(c) 臭化ジメチルジステアリルアンモニウム (diC18ABr) を展開した。表面圧変化が  $0\text{mNm}^{-1}$  から離れる面積 (lift-off 面積) は膜が気体膜から液体膜へと変化する点であり、膜状態が大きく変化している。単純に考えるならば、側鎖の長さが長くなるにつれて立体障害によりこの lift-off 面積は大きくなると考えられるが本研究で用いたアンモニウムイオンの場合にはまったく逆に側鎖が短いほど lift-off 面積が大きかった。これは2本の側鎖のアルキル基同士の相互作用が影響している。アルキル鎖同士の疎水性相互作用は長鎖であればあるほど強くなり、結果としてアルキル鎖がぴったりとくっついてアンモニウムイオン一分子当たりの占有面積が小さくなる。この lift-off 面積はアンモニウムイオンのアルキル鎖がまっすぐに伸びた構造なのか、途中で折れ曲がった構造なのかを反映していると考えられる。

下図は全反射 XAFS によって測定したスペク



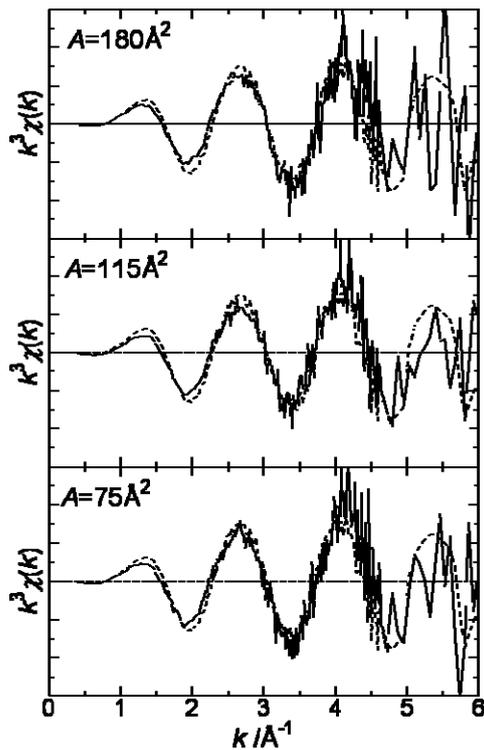
トルから吸収端ジャンプ量を見積もったグラフである。吸収端ジャンプ量は全反射 XAFS の観測領域に存在する臭化物イオン量に依存するため、表面膜に対する吸着量の指標となる。前に示した  $\pi$ -A 曲線から考えると、表面膜は気体膜から液体膜へと滑らかに変化しており、表面電荷は1分子当たりの占有面積  $A$  に反比例して増大すると考えられる。表面電荷に対する臭化物イオンの吸着挙動が変わらないとするならば、吸収端ジャンプ量は図の放物線のように増大していると予想されるが実際にはこれらの線からは大きくずれていた。この原因として、表面膜による X 線の吸収の違いがある。この表面膜の厚さの違いによる影響を補正したものが次の図である。アルキル鎖長の違いによってばらけていた吸収端ジャンプ量が補正することによって非常によく一致してきていることが分かる。このことから側鎖長が違ってても溶存イオン

である臭化物イオンの表面膜への吸着挙動



に影響していないことが明らかとなった。図のように、臭化物イオンは2種類の放物線、すなわち表面膜に対して2つの吸着挙動を示していると考えられる。膜の電荷密度が増大するにつれて臭化物イオンも表面膜へと引き寄せられるが、途中で膜表面から押し出されていると推察される。

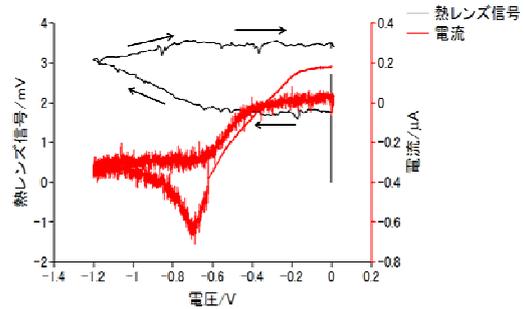
下図に各占有面積  $A$  で測定した XAFS スペク



トルを示す。

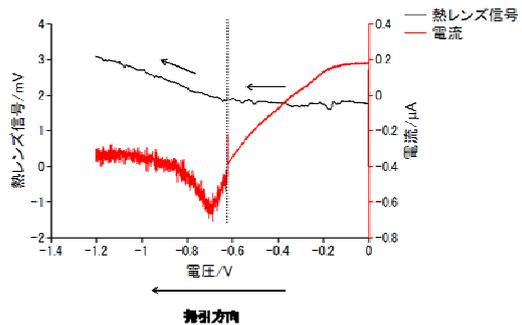
破線はバルク中での臭化物イオンのスペクトルを示している。 $A$ の値が変わっても XAFS スペクトルにほとんど変化はなく、またバルク中のスペクトルと概ね一致していることから、表面膜へ吸着する場合でも臭化物イオンは水和状態を維持していると考えられる。

(2) 全反射熱レンズ法によって測定した、塩化金酸の酸化還元による金コロイド析出の観測結果を以下に示す。電位の掃引速度は

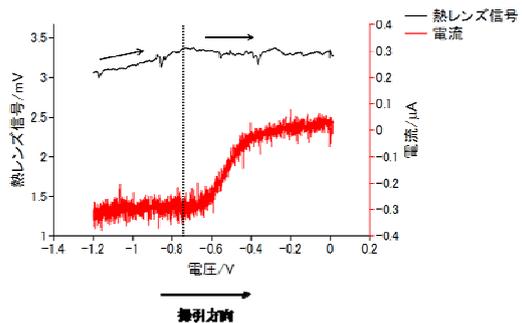


$5\text{mVs}^{-1}$ である。

印加電圧が $-0.7\text{V}$ 以下になった点から明らかに熱レンズ信号が増大している。金粒子は表面にプラズモンが局在化し、この表面プラズモンと可視光とのカップリングから特定の電磁波 ( $\lambda = \text{ca}520\text{ nm}$ ) を吸収する。よって金コロイドが析出している様子を観測していることになる。電位と熱レンズとの相対的な関係を明確にするために上図を掃引方向

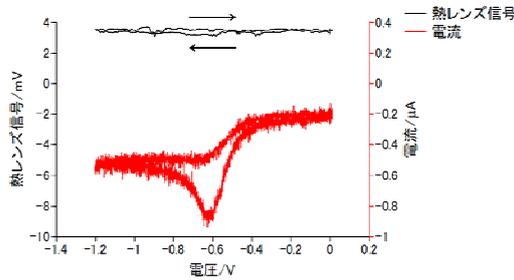


別に示したのが以下の図である。



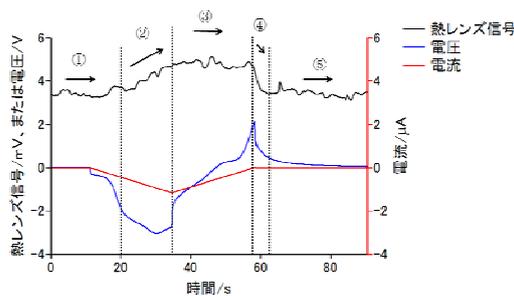
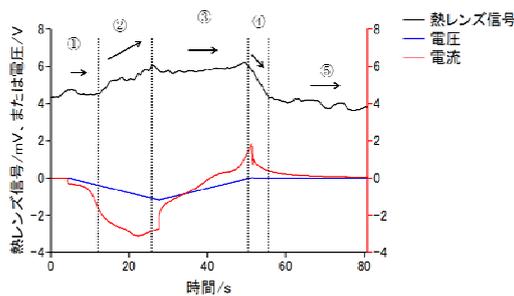
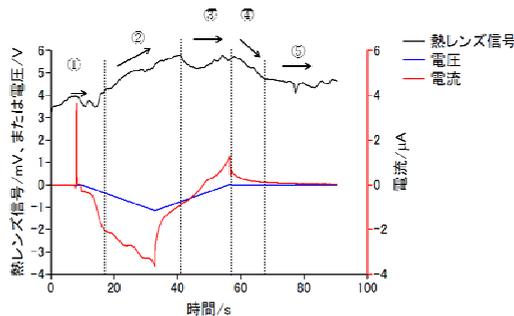
電位を  $0$  から  $-1.2\text{V}$  へ掃引した場合、 $-0.6\text{V}$  までは熱レンズには変化がなく、 $-0.6\text{V}$  以下になると信号が増大し始める。竿クリックボルタモグラムでは $-0.7\text{V}$ で極小値を取るが、金粒子は $-0.6\text{V}$ で析出し始めているのではないかと考えられる。一方、逆に $-1.2$ から $0\text{V}$ へ電位を掃引した場合には $-0.7\text{V}$ で最大となり、これ以降は変化がなかった。この結果は2つの理由が考えられる。一つは $-1.2 \rightarrow 0\text{V}$ の電位の掃引では $-0.7\text{V}$ で金粒子の析出が止ま

ということである。もう一つは熱レンズ法による金粒子および薄膜の観測は金粒子表面に生じるプラズモンと励起光とのカップリングによる吸収であるため、表面プラズモンの発生がこの時点で飽和したと考えられる。この推察を実証するために次のような測



定を行った。この図は前に示した測定後、続けて電位を掃引した結果である。サイクリックボルタモグラムが前回の測定同様であるのに対し、熱レンズは印加した電位に全く応答していない。すなわち、ITO 電極表面に析出した金コロイドや金薄膜は熱レンズを利用した観測では飽和していると考えられる。

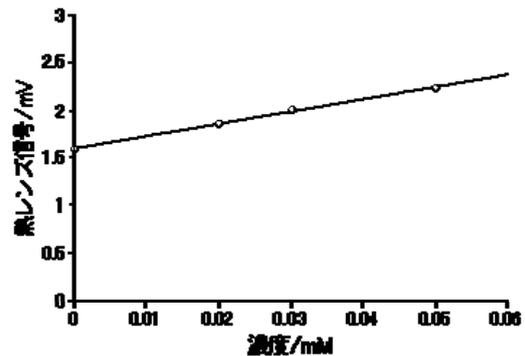
この推察を証明するため、印加する電位の掃引速度を  $50\text{mVs}^{-1}$  と高速化し、 $0\text{V} \rightarrow -1.2\text{V} \rightarrow$



$0\text{V}$  というサイクルで連続して3回測定した。掃引速度を上げると、熱レンズによる観測結果は各サイクルで大きな違いはなく、ほぼ一致していることがわかる。このことから、掃引速度を高速にし、電極表面への金粒子の被覆を抑制することで再現性のある測定結果を得ることができた。析出した金粒子量は極めて微量であり、全反射熱レンズ法による電極表面での金析出を高感度で測定できることがわかった。

※補足

メチルオレンジ水溶液と全反射熱レンズ信



号との関係

上図は全反射熱レンズ測定セルにメチルオレンジ水溶液を入れて測定を行った検量線である。メチルオレンジ水溶液の濃度と一時的な相関があり、本熱レンズ測定セルによる信号が対象となる試料濃度に十分対応できていることがわかる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Harada, Makoto; Okada, Tetsuo 'Evacuation of Counteranions from Langmuir Monolayers of Double-tailed Quaternary Ammonium Ions into Subphase at High Surface Pressures as Studied by Total Reflection X-ray Absorption Spectrometry', *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 印刷中

[学会発表] (計 5 件)

- ① 佐藤春彦、原田誠、岡田哲男、「熱レンズXAFSの開発」、日本化学会、2009年3月29日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ② 原田誠、岡田哲男、「全反射蛍光XAFS法による液液界面イオン吸着構造へのア

ブローチ」、分析化学会第56年会、  
2008年9月21日、徳島大学常三島キャンパス

- ③ 原田誠、岡田哲男、「全反射全電子収量XAFS法による表面膜への吸着挙動の観察」、分析化学会第57年会、2008年9月11日、福岡大学七隈キャンパス
- ④ 佐藤春彦、原田誠、岡田哲男、「光熱変換分光法による界面状態の観測」、分析化学会第57年会、2008年9月11日、福岡大学七隈キャンパス
- ⑤ 原田誠、岡田哲男、「表面膜に対する溶解イオンの吸着挙動」、第61回コロイドおよび界面化学討論会、2008年9月9日、九州大学六本松キャンパス

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~okada>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原田 誠 (HARADA MAKOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：60313326

### (2) 研究分担者

岡田 哲男 (OKADA TETSUO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号:20183030

### (3) 連携研究者

なし