九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Specific Ion Effects on Counterion Distribution in Surfactant Adsorbed Films Studied through Surface Tensiometry and Total Reflection XAFS

今井, 洋輔

https://doi.org/10.15017/1441031

出版情報：九州大学, 2013, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

Specific Ion Effects on Counterion Distribution in Surfactant Adsorbed Films Studied through Surface Tensiometry and Total Reflection XAFS
（表面張力法および全反射 XAFS 法による界面活性剤吸着膜における対イオン分布に及ぼすイオンの特異効果）

今井　洋輔

論文内容の要旨

界面領域での対イオンの分布、混和状態等に代表される電気二重層の物性や構造は、界面電気現象の発現機構に関わる重要因子である。ホフマイスター系列の発見以来、コロイド凝集に及ぼす添加塩効果等のイオン種に特異的な効果の解明が期待され、イオンのサイズ、分極、水和の効果等から電気二重層の描像が説明されてきた。しかし、従来の関連研究に共通の問題点として（１）一般に表面電位や X 線反射率等をプローブとする手法では、対イオン分布の評価は Stern 層や拡散層を導入した界面構造モデルに依存すること、（２）複数のイオン種が電気二重層で共存する混合系に関する知見が不足していること、等が挙げられる。そこで本研究ではまず対イオン Br^-の水和構造解析から界面モデルを介さずその分布を評価できる新規の全反射 XAFS 法に着目した。この手法を種々の界面活性剤単成分および混合系の吸着膜に適用し、表面張力の熱力学解析から得られる表面密度、組成、剰余ギブズエネルギーも併せ、対イオン分布に及ぼすイオンの特異効果に関して分子間相互作用の観点からの解明を目的とした。

対イオンに Br^-のみを含む５つの系 dodecyltrimethylammonium bromide（DTABr）系、DTABr-NaBr 添加塩系、hexadecyltrimethylammonium bromide（HTABr）系、HTABr-DTABr 混合系、1-decyl-3-methylimidazolium bromide（DeMIMBr）系の全ての吸着膜において、全反射 XAFS より水溶液中と同様に 6 水和した Br^-（free-Br）と、一部脱水和して活性剤イオンとイオン対を形成した Br^-（bound-Br）の 2 種が観測され、bound-Br の存在比（バウンド比）は活性剤イオンの吸着量に対してほぼ線形的に増加した。この直線で比較した時、前３つの系に大きな差はなく、添加塩と疎水鎖長は対イオン分布に大きな影響を及ぼさないことが示された。一方で、後２つの系ではバウンド比は明らかに小さく、イミダゾリウム環のパッキングや DTA^+と HTA^+のスタッガード配列に起因する不均一な凝集構造の形成が示唆され、活性剤イオンの配列や表面電荷密度が対イオン分布に及ぼす影響が明らかとなった。

対イオン二種類が共存する混合系では表面組成、剰余ギブズエネルギー、バウンド比を基に対イオンの吸着の競合と混和の観点からイオン特異効果が調べられた。理想混合を示す DTABr-DTACl 系では両対イオンの性質が似ていることから Cl^-の混和は Br^-の表面分布に影響を与えないこと、1-hexyl-3-methylimidazolium イオンを活性剤にもつ HMIMBr-HMIMBF_4 系ではイミダゾリウム環と BF_4^-の水素結合が BF_4^-の優先的な頭部近傍の占有を生じ、イオン分布の分離によるエントロピーの減少が正の剰余ギブズエネルギーを与えることが示された。DTABr-DTABF_4 および DTABr-DTA$_2$SO_4 系では水和自由エネルギーの小さな対イオンが優先的に頭部近傍を占めるエンタルピーの減少と、サイズの異なる対イオンが制限された電気二重層内のスペースを効果的に共有する際のエントロピーの増加が負の剰余ギブズエネルギーを与えることが示された。これらの結果から対イオンのサイズと水和、活性剤イオンとの水素結合がイオン特異効果に重要な因子であることが明らかとなった。