

2P060

Sephadex G-15 ゲルおよびMCM-41 制限空間における低温硝酸銀水溶液 の熱特性と構造

(福岡大理) 伊藤華苗・石田 成・○吉田亨次・山口敏男

【序】

ナノスケールの制限空間に閉じ込められた電解質水溶液の構造や性質は、閉じ込め効果や界面との相互作用により、バルクとは物理的・化学的性質が異なっている。特に、制限空間におけるイオンの水和現象は、生体膜中のイオンチャンネル、化学合成における触媒反応、電極界面の反応、最近のナノテクノロジーにおけるナノワイヤーの合成など、様々な分野で重要な役割を果たしている。これまで、我々は、均一な細孔径をもつ一次元チャンネル構造をもつアモルファスシリカ MCM-41 中に水[1]、メタノール[2]、アセトニトリル[3]などの分子性液体を導入して、その構造やダイナミクスを明らかにしてきた。その結果、これらのメソ細孔中の液体の構造やダイナミクスが、界面の親水性シラノール基との水素結合により、バルクとは大きく異なることを明らかにしてきた。特に、細孔サイズが $\sim 20 \text{ \AA}$ 以下の細孔中の水は、140 K まで結晶化せず、液体状態を安定に保つことができ、220~230 K で fragile-strong 転移、高密度液体—低密度液体の構造転移を起こすことを明らかにした。本研究では、種々の細孔径をもつ MCM-41 および高分子ゲル Sephadex G15 中に、硝酸銀水溶液を取り込ませて、DSC により低温熱挙動を、室温から 190 K にわたる低温領域において、X 線吸収微細構造 (XAFS) により銀イオン周りの局所構造を、X 線回折により硝酸銀水溶液の構造を調べた。

【実験】

試料：MCM-41 C10 (細孔径 21 \AA) と C14 (28 \AA) は、改良 Beck 法により合成した。Sephadex G15 は Amersham Biosciences 社から購入した。試料溶液は、硝酸銀 (試薬特級、和光純薬) を蒸留水に溶かして 1.5 M (= mol/dm³) を調製した。細孔中への試料溶液の導入は、キャピラリー凝縮状態に対応する試料溶液をはかりとり、真空乾燥した細孔材料中に滴下して、VORTEX MIXER で 30 分間振とうさせることにより行った。

DSC 測定：EXSTAR DSC6100 (Seiko Instruments) を用いて、冷却および昇温速度をそれぞれ 2 K/min、1 K/min で行った。

XAFS 測定：高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光科学研究施設 (PF) の AR-NW10A にて行った。試料は、適切な吸収端ジャンプが得られる厚みの、カプトン膜を有するアルミニウム製セルに封じ込めた。既設のクライオスタットを用いて、高温側から低温側へ、298、253、233、223、195 K で測定した。各温度での測定時間は ~ 40 分であった。データの解析には、プログラム ATHENA および ARTEMIS を用いた。構造標準試料は同濃度のバルク水溶液と銀フォイルを用いた。

XD 測定：イメージングプレート 2 次元検出器を搭載した液体 X 線回折装置 DIP-301 (Bruker AXS) により、Mo K α 線 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) を用いて、散乱角 $0.2\sim 140^\circ$ で測定した。試料は、内径 2 mm の

ガラスキャピラリー(W. Muller 社)に封入した。低温窒素吹き付け型クライオスタットを用いて、XAFS 測定と同じ温度領域で測定した。各温度における測定時間は1時間である。

【結果および考察】

DSC 測定から、C10 および G15 中の硝酸銀水溶液は 190 K まで液体状態を保つことが明らかになった。一方、C14 中では、冷却過程において 221、233、および 251 K に細孔中の溶液の水結に起因する発熱ピークが現れた。C10 中の硝酸銀水溶液の Ag K 端のフーリエ変換 (図 1) から、細孔中には水和 Ag^+ イオンのみが生成しており、 $\text{Ag}^+\text{-H}_2\text{O}$ 結合距離は 2.34~2.39 Å であり、バルクとほぼ同じであった。水和数は、233 K 以上では~4 であり、223 K 以下では 4.5~5 であった。この水和数のクロスオーバーは、C10 中の水で見られた高密度水-低密度水構造転移と関係していると考えられる。一方、C14 中の硝酸銀水溶液では、Ag K 端のフーリエ変換 (図 2) には、低温になるにつれて、水和 Ag^+ イオンに基づくピークは大きく減少して、新たに Ag-Ag 相互作用に基づくピークが成長した。金属銀の XAFS スペクトルとの比較から、このピークは Ag^+ イオンが還元されて生じた金属銀によると結論した。Ag-Ag 結合距離は 2.87 Å である。XANES スペクトルもこの結論を支持した。興味あることに、同じ温度条件で測定した XD 測定では、氷 I_h の生成によるピークのみが観測された。このことは、水和 Ag^+ から Ag への還元反応は、照射 X 線エネルギーに依存することを示唆している。Sephadex G15 中の硝酸銀水溶液については、Ag K 端フーリエ変換の解析から、細孔中では主に水和 Ag^+ イオンが生成しており、わずかに金属銀の生成が認められた。

[1] S. Takahara, et al. J. Phys. Chem. B **103**, 5418 (1999); P. Smirnov, et al. J. Phys. Chem. B **104**, 5498 (2000); S. Takahara, et al. J. Phys. Chem. B **109**, 892 (2005); K. Yoshida, et al. J. Chem. Phys. **129**, 054702 (2008).

[2] T. Takamuku, et al. J. Phys. Chem. B **109**, 892 (2005); S. Takahara, et al. J. Phys. Chem. C **112**, 14385 (2008).

[3] S. Kittaka, et al. J. Phys. Chem. B **109**, 23162 (2005); T. Yamaguchi, et al. Eur. Phys. J. Special Topics **141**, 19 (2007)

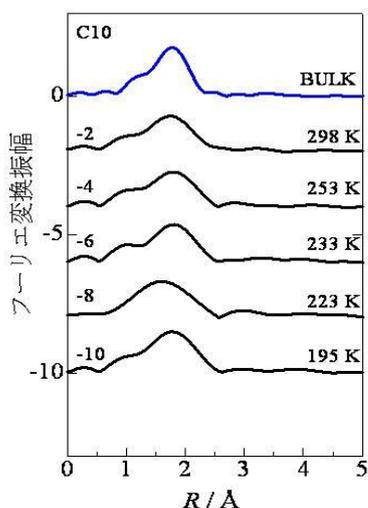


図 1. MCM-41 C10 中の 1.5 M AgNO_3 水溶液の Ag K 端フーリエ変換 (位相シフト未補正)

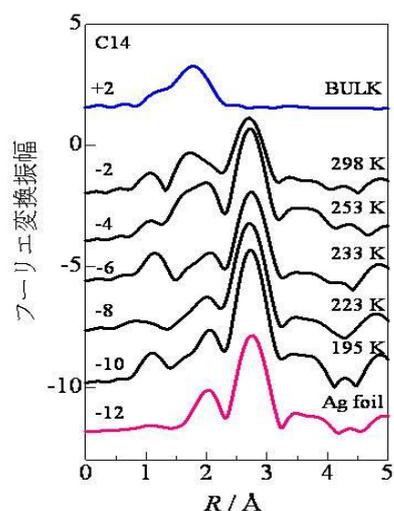


図 2. MCM-41 C14 中の 1.5 M AgNO_3 水溶液の Ag K 端フーリエ変換 (位相シフト未補正)