Sephadex ゲルおよび MCM-41 メソ空間における 低温硝酸銀水溶液の構造

○伊藤華苗¹, 石田 成¹, 吉田亨次¹, 山口敏男¹, 橘高茂治² 福岡大理¹、岡山理大理²

メソスケールの細孔中に閉じ込められた電解質水溶液の構造や性質は、 細孔水と同様に[1]閉じ込め効果と界面との相互作用を受けてバルクとは

大きく異なると考えられる。近年のナノテ クノロジーにおける1次元金属ワイヤの 合成反応[2]、電池の電極反応などにおい て、ナノ空間や界面における水和イオンが 深く関係しており、それ故にナノ空間や界 面における水和イオンの構造や特性を明 らかにすることは極めて重要である。本研 究では、XAFS 測定により、種々の親水 性・疎水性界面や細孔サイズをもつメソ空 間に閉じ込めた低温硝酸銀水溶液中の水 和銀イオンの構造を調べた。細孔性物質 MCM-41 C10(細孔直径 21 Å)、C14(28 Å) や Sephadex G-15(平均細孔直径 81 Å)に 1.5 M AgNO₃ 水溶液を添加し、VORTEX MIXER で撹拌することにより細孔内に溶 液試料を導入した。PF-AR NW10A におい て、298 Kから195 Kの温度範囲でAg-K吸 収端の XAFS 測定を透過法で行った。図1



図 1. 種々の温度における MCM-41 C14 細孔中の 1.5 M AgNO₃ 水溶液、 およびバルクと銀箔の動径分布関 数(位相シフト未補正).

に MCM-41 C14 細孔中の 1.5 M AgNO₃ 水溶液の動径分布関数を示す。参 考のために、バルク溶液と銀箔の結果も示した。 1.7 Å 付近のピークは Ag⁺-H₂O 結合に帰属される[3]。また、2.7 Å 付近のピークは Ag-Ag 結合に 帰属される[3]。温度低下に伴い、Ag-Ag 結合のピークが成長するのが観 測された。 140 K まで氷結がおこらない MCM-41 C10 細孔中[4]では、水 和 Ag⁺イオンのピークのみ観測された。両親媒性界面を持つ Sephadex G-15 では、水和 Ag⁺イオンのピークに加えて Ag-Ag ピークがわずかに観 測された。 C14 の XANES スペクトルは Ag 箔の形に似ており、上記の結 果を支持した。一方、C10 と G15 の XANES スペクトルはバルクの形に 近く、水和 Ag⁺イオンが主に生成していることを示した。

[1] P. Smirnov, et al. J. Phys. Chem. 104, 5498 (1998).
[2] M. Ichikawa, et al. J. Am. Chem. Soc. 123, 3373 (2001).
[3] T. Yamaguchi et al. Acta Chem. Scand.
A38, 423 (1984).
[4] S. Takaharai et al. J. Phy. Chem. B. 103, 5814 (1999).