

FSM-16 のメソ細孔内に形成される不凍水の分子運動と 局所構造の固体 NMR による研究

(阪大院理¹、阪大博物館²) ○中村 麻由美¹, 森 孝則¹, 上田 貴洋^{1,2}, 宮久保 圭祐¹,
江口 太郎^{1,2}

【序】メソ細孔内に吸着した水は、壁との相互作用が加わることにより、バルク状態とは異なる挙動を示す。その例として、細孔内に形成される氷の融点がバルクに比べ低下し、その程度は細孔径の逆数に比例することはよく知られている。巨視的な視点で見れば、この現象は細孔壁と水、あるいは氷との表面張力の違いによって説明される。しかし、メソ細孔内で起こる融解現象についてマイクロな分子運動からとらえた研究はほとんど行われていない。当研究室では、これまでに細孔中の氷の融解現象における分子運動について調べてきた。その結果、細孔内の氷は壁側から融解し、氷の融点以下の温度において水の分子運動が盛んになる pre-melting 現象が起こること、そして壁から数分子の水は低温下でも凍らない不凍水として存在し、これがプロトンジャンプを行っていることを明らかにしてきた [1,2,3]。これらの結果から、細孔内に形成される氷の融解には、壁の近傍に存在する不凍水の運動が重要な役割を果たしていると考えられる。本研究では、平均孔径 4.1 nm のメソポーラスシリカ FSM-16 (Folded Sheet Mesoporous Materials) 中に形成される不凍水の分子運動を ¹H NMR を用いて観察し、不凍水の運動の吸着量依存性について考察した。

【実験】実験には豊田中研から提供された FSM-16(平均細孔径 4.1nm、細孔体積 1.17cm³ g⁻¹、比表面積 754m² g⁻¹)を用いた。吸着させる水の量は N₂ 吸着等温線の吸着変化の様子から決定し、吸着量が異なる 4 種類の試料を調製した (Table 1)。

いずれの試料も 5mm のガラス管に He とともに封じ切ったものを NMR 測定に用いた。NMR の測定には、Bruker DSX-200 分光計を用いた。¹H の共鳴周波数は 200.13 MHz である。スピン-格子緩和時間(T_1)の測定には飽和回復法を用い、150-300K の温度範囲について昇温方向で行った。

Table 1. 各試料の調製法

試料 No.	調製法
試料 1	真空加熱後封管
試料 2	処理後細孔体積の 20%の水を蒸着
試料 3	処理後細孔体積の 40%の水を蒸着
試料 4	処理後細孔体積の 150%の水を蒸着

【結果と考察】Fig. 1 に試料 1-3 の ¹H T_1 の温度変化を示す。また、Fig. 2 にバルク水と試料 4 の ¹H T_1 の温度依存性を示す。 T_1 の傾きから求めた活性化エネルギー E_a は、処理後封管したものを除き、ほぼ 9 kJ mol⁻¹ であった。試料 1 に水が吸着すると、 T_1 の温度依存性が顕著になり 230 K 付近に T_1 の極小が観測された。低温側の傾きから

求めた活性化エネルギー E_a は 9.0 kJ mol^{-1} であった。さらに水の吸着量が増加しても、 E_a に有意な差は見られないが、 T_1 の極小は低温側にシフトした。これから、細孔壁面に水の分子層が形成される領域では、分子層の成長に伴い水分子の運動性が向上することがわかる。

一方、毛管凝縮によって細孔内が水で満たされると、温度の低下に伴って細孔内部の水が凝固し氷を形成する。融点以下の温度領域で観測された ^1H T_1 は、毛管凝縮する前の多分子層を形成した際の T_1 の値とほぼ一致した。 E_a もほぼ同じ値が得られていることから、細孔内に氷が形成しても『不凍水』の運動性は、毛管凝縮する前とほとんど変わらないことを示唆している。細孔内の氷の融解後、 T_1 が温度上昇とともにわずかに短くなることから、細孔内の水の運動性はバルク水と比べるとはるかに遅いことがわかる。

当日は FSM-16 細孔径 $d = 2.7 \text{ nm}$ の T_1 の吸着量依存性についても考察する。

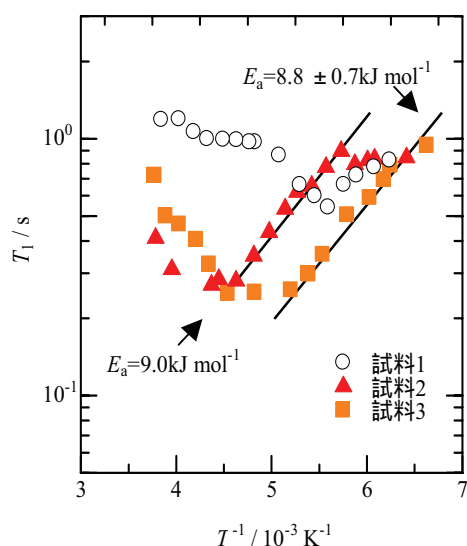


Fig. 1 試料 1-3 の ^1H T_1 の温度依存性

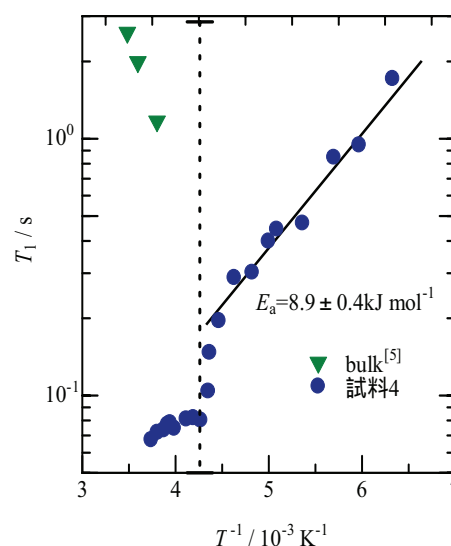


Fig. 2 バルク水と試料 4 の ^1H T_1 の温度依存性 (点線: 細孔内の氷の融点 T_m)

参考文献

- [1] 日本化学会第 88 春季年会 森孝則・上田貴洋・宮久保圭祐・江口太郎
- [2] 第 1 回分子科学討論会 森孝則・上田貴洋・宮久保圭祐・辻井歩・江口太郎
- [3] 第 60 回コロイドおよび界面化学討論会 森孝則・上田貴洋・宮久保圭祐・江口太郎
- [4] 日本化学会第 89 春季年会 中村麻由美・森孝則・上田貴洋・宮久保圭祐・江口太郎
- [5] R. P. W. J. Struis, J. de Bleijser, and J. C. Leyte, *J. Phys. Chem.* **91**, 1639-1645, (1987).