

NMR によるメソポーラスシリカ内での NaCl 水溶液中の Na<sup>+</sup>イオンの状態解析

(金沢大院・自然\*, 岡山理大・理\*\*)

○宮東達也\*, 大橋竜太郎\*, 井田朋智\*, 水野元博\*, 橋高茂治\*\*

Structural analysis of sodium ion in NaCl aqueous solution confined to mesoporous silica by using NMR

(Kanazawa University\*, Okayama University of Science\*\*)

○Tatsuya Miyatou\*, Ryutaro Ohashi\*, Tomonori Ida\*, Motohiro Mizuno\*, Shigeharu Kittaka\*\*

## 【序】

過冷却状態で水は高密度液体(HDL)-低密度液体(LDL)の2相に相分離し、また 220 K、100 MPa 付近に液-液臨界点が存在することが計算機シミュレーションなどから示唆されている[1]。しかし Bulk 状態の水では結晶化が起きるために液-液転移についての実験的な検証は困難である。そのために HDL や LDL の存在や HDL-LDL 転移について明らかにするためにメソポーラスシリカ細孔内の水のダイナミクスや構造がこれまでに広く研究されてきた。近年、過冷却状態の NaCl 水溶液の水和構造やダイナミクスの変化が計算機シミュレーションにより調べられ、塩の添加により水分子の LDL 構造の不安定化が起こることが示された[2]。

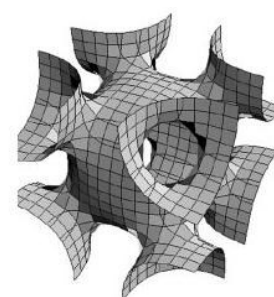


Fig. 1 Structure of SBA-16[3].

このためにメソポーラスシリカ内に取り込まれた電解質水溶液の低温での構造やダイナミクスは水の液-液転移の観点から興味深い。それに加えてメソポーラスシリカ内に取り込まれた水分子や電解質イオンの回転や拡散のダイナミクスを明らかにすることはメソポーラスシリカを触媒担体や吸着媒などとして工学的に応用するうえでも興味がある。

本研究では NaCl 水溶液をメソポーラスシリカ SBA-16 細孔内に導入することで結晶化を抑制し、Na<sup>+</sup>イオン周辺の水和構造や水分子のダイナミクスについて明らかにすることを目的とした。Fig.1 に SBA-16 の構造を示した[3]。SBA-16 は直径数 nm 程度の球形のメソ細孔が 3 次元的に架橋した構造を持つ。またそれに加えて球の表面にコロナ状にマイクロ細孔が分布していることが知られている。特にマイクロ細孔内の水はかなりの低温まで凍結しない[4]。本研究では低温での <sup>23</sup>Na NMR スペクトルの線形解析より Na<sup>+</sup>イオン周辺の水和構造について明らかにした。また <sup>23</sup>Na NMR スピン-格子緩和時間( $T_1$ )の温度変化測定より Na<sup>+</sup>イオンに水和した水分子の運動のダイナミクスについて明らかにした。

## 【実験】

SBA-16 の合成条件は文献[4]に示された。球形の細孔の直径が 7.8 nm である SBA-16 を測定試料とした。濃度 0.0-4.0 M の NaCl 重水溶液を SBA-16 と共存させ、脱気し細孔内へ水溶液を導入したものを測定試料とした。

<sup>23</sup>Na NMR の測定には Bruker AVANCE 200 を用い、共鳴周波数( $\nu_0$ ) 52.938 MHz で行った。3.0 M NaCl 重水溶液の室温での <sup>23</sup>Na NMR 信号を化学シフト基準(0 ppm)とした。この時の信号の半値幅は 0.14 kHz であった。これは主に静磁場の不均一による。溶液状態での <sup>23</sup>Na NMR の測定には 1

パルス法を用いた。溶液状態での  $^{23}\text{Na}$  NMR  $T_1$  の測定には反転回復法を用いた。低温での  $^{23}\text{Na}$  NMR スペクトルの測定には半整数スピンのための四極子エコー法( $\pi/2-\tau-\pi-\tau$ -acq)を用いた。低温での  $^{23}\text{Na}$  NMR  $T_1$  の測定には飽和回復法を用いた。

### 【結果と考察】

Fig. 2(a)に 153 K での Bulk の 3.0 M NaCl 重水溶液の  $^{23}\text{Na}$  NMR スペクトルを示した。この温度では Bulk の状態の水溶液は凍結しており  $\text{NaCl} \cdot 2^2\text{H}_2\text{O}$  の部分と純粋な氷の部分に相分離していると考えられている。そこで  $\text{NaCl} \cdot 2^2\text{H}_2\text{O}$  の単結晶試料に対する  $^{23}\text{Na}$  NMR 測定より求められた  $^{23}\text{Na}$  サイトの四極子結合定数 (QCC), 非対称パラメータ ( $\eta$ ) の文献値 [5] (QCC=1.083 MHz,  $\eta=0.77$ ) を用いて計算したシミュレーションスペクトルを Fig. 2 (a)中に破線で示した。シミュレーションスペクトルは実測スペクトルの線幅をほぼ説明している。加えてそれ以外に 0.8 kHz 程度の広幅化が観測された。これは双極子相互作用などの他の相互作用による広幅化と考えられる。これによって四極子相互作用による線形の細かい部分は覆い隠されてしまっていると考えられる。Fig.2(b),(c)

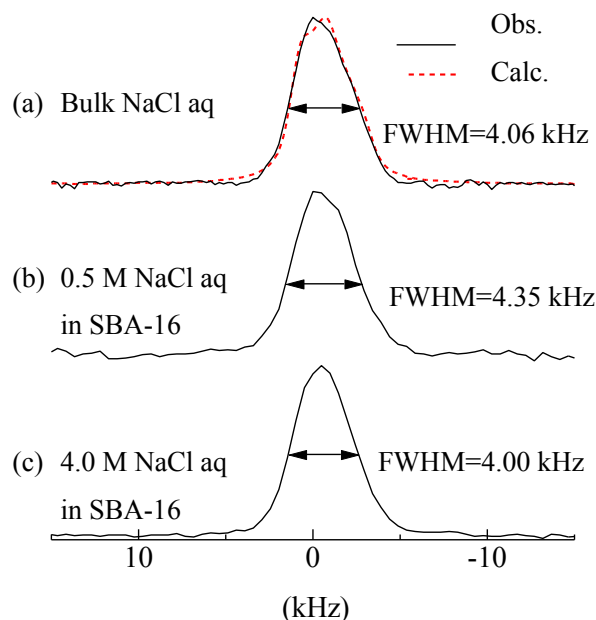


Fig. 2  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra. The measurements was carried out at 153 K. The broken line spectrum was calculated by using QCC=1.083 MHz,  $\eta=0.77$  [5] and Broadening factor=0.8 kHz.

に SBA-16 細孔内に取り込まれた状態での NaCl 重水溶液の  $^{23}\text{Na}$  NMR スペクトルを示した。(b) は NaCl 濃度 0.5 M の試料, (c) は NaCl 濃度 4.0 M の試料である。測定はすべて 153 K で行った。この温度では球形の細孔内の水分子と架橋部分の細孔内の水分子の両方の分子運動がほぼ凍結していることが分かっている。図中に(a),(b),(c)それぞれの試料の信号の半値全幅(FWHM)を示した。FWHM は 0.5 M の試料では Bulk の値に比べて約 7%程度大きくなることが分かった。また誤差の大きさを磁場の不均一の大きさ程度(0.14 kHz)と仮定すると 4.0 M の試料では誤差の範囲内で Bulk の値と一致することが分かった。 $^{23}\text{Na}$  NMR FWHM と四極子結合定数の間には  $\text{FWHM} \propto (\text{QCC})^2/\nu_0$  の関係がある。そのため 0.5 M の試料では Bulk に比べて約 4%ほど QCC が大きいと考えられる。このことから 0.5 M の試料では Bulk 試料に比べてわずかに Na サイト周辺の構造が歪むことで対称性が低下していることがわかる。これはシリカ表面との相互作用による  $\text{Na}^+$  イオン周辺の水和水の構造変化を反映していると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324(1992).
- [2] D. Corradini, M. Rovere, and P. Gallo, *J. Phys. Chem. B* **115**, 1461(2011).
- [3] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature* **408**, 449(2000).
- [4] S. Kittaka, Y. Ueda, F. Fujisaki, T. Iiyama, and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17222(2011).
- [5] K. E. Håland, and B. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **58**, 3472(1973).