

1P092

¹H および ²H NMR によるメソ細孔内に生成した氷の融解現象に関する研究
 (阪大院理¹⁾、阪大理²⁾、阪大博物館³⁾、) 森 孝則¹⁾、上田 貴洋^{1,3)}、
 宮久保 圭祐¹⁾、辻井 歩²⁾、江口 太郎^{1,3)}

メソ細孔内に吸着した水は、細孔壁との相互作用のためにバルクの状態とは異なる特異な挙動を示す。その例として、細孔内で生成した氷の融解は、バルクの氷よりかなり低温側で起こることはよく知られている。この現象は、巨視的には細孔壁と水および氷との表面張力の違いによって生じると考えられている。一方、メソ細孔内の水のダイナミクスについては、中性子準弾性散乱 (QENS) 実験により、水分子の拡散が細孔径の減少により著しく遅くなることが分かっている。しかし、メソ細孔内で起こる融解現象についてミ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。本研究では、平均孔径 2.7 nm のメソポーラスシリカ FSM-16 (Folded Sheet Mesoporous Materials) 中に吸着された重水の分子運動を、¹H-NMR、²H-NMR を用いて観察し、それによってメソ細孔内で起こっている重水氷の融解現象について考察した。NMR は Bruker DSX-200 を使い、¹H-NMR は共鳴周波数 200 MHz、²H-NMR は共鳴周波数 30.7 MHz で測定を行った。

実験には、豊田中研から提供された FSM-16 (平均細孔径 2.7 nm、細孔体積 1.05 cm³g⁻¹、比表面積 1007 m²g⁻¹) を用いた。これを 160 K で 4 時間真空加熱処理した後、細孔体積に対して 1.1 倍の体積の重水を滴下し、He とともに封じ切った。175 - 295 K の温度範囲でスペクトルとスピン格子緩和時間 (T_1) を測定した。

DTA 測定により、昇温方向では 226 K と 268 K にそれぞれメソ孔、マクロ孔内に吸着した重水の融解と考えられるピークが観測された。(表 1) 270 K 付近に見える肩はバルク水の融解であり、細孔体積に対して過剰の重水を加えたサンプルでは、274 K に大きなピークとして現れた。降温方向では、バルクのピークとマクロ孔由来のピークを分離することはできなかった。

NMR 測定は全て昇温方向で行った。Fig.2 に ²H NMR の信号強度の温度変化を示す。等方回転している D₂O に由来する信号は 207 K から見え始め、217 K から 234 K にかけて信号強度が急激に増加した。これは DTA で観測されたメソ細孔内の重水の融解温度と一致しており、融解に伴う液体成分の増加と理解できる。Fig.3 に等方回転している D₂O に由来する共鳴線の線幅の温度変化を示す。融解に伴う D₂O の等方回転について 56 kJmol⁻¹ の活性化

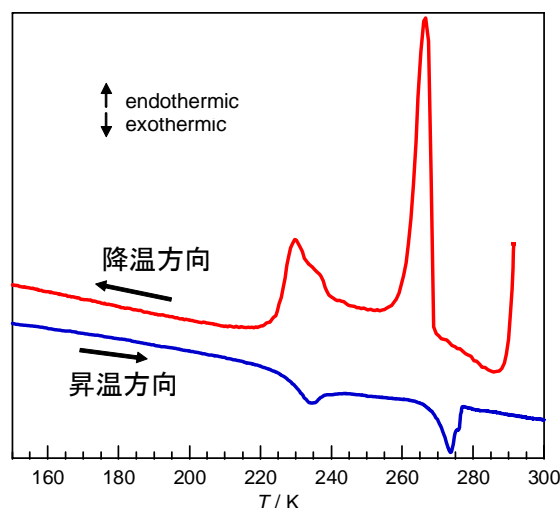


Fig.1 FSM-16に吸着した重水のDTA測定

表1. 各温度領域における融解および凝固温度

	$T_{\text{meso}} / \text{K}$	$T_{\text{macro}} / \text{K}$	$T_{\text{bulk}} / \text{K}$
降温方向	237	-----	269
昇温方向	226	268	-----

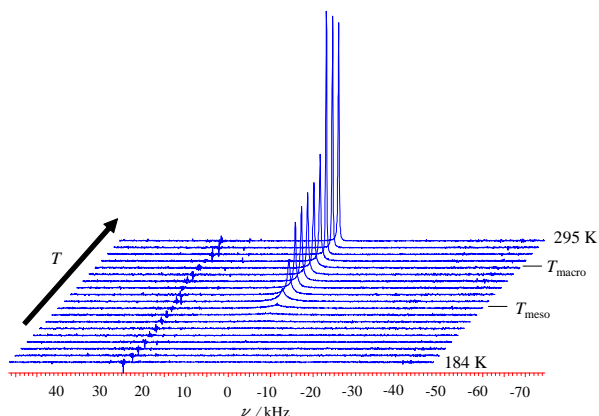


Fig.4 FSM-16に吸着したD₂Oの²H-NMRスペクトル

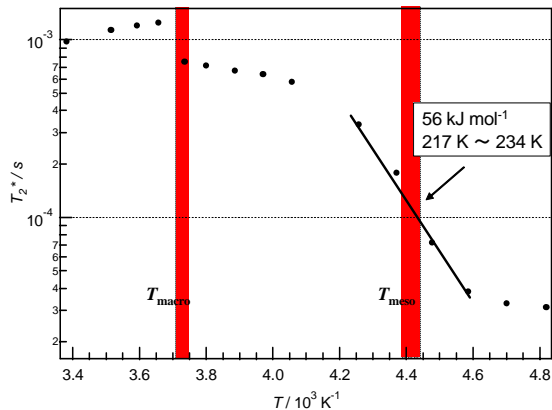


Fig.3 FSM-16中のD₂Oにおける²HのT₂*温度依存

エネルギーを得た。一般に D₂O では一つの水素結合を切るために 14 - 15 kJmol⁻¹ のエネルギーを要する。観測された値は、4 つの水素結合を切断するのに必要なエネルギーに対応しており、メソ細孔内に生成した重水氷は、バルクで見られる氷 Ih や Ic のように、酸素原子の正四面体型構造をとることが示唆された。

次に ²H-NMR の信号強度の温度依存性を測定し、メソ細孔中の重水の融解と分子運動の関係を調べた。スペクトルの測定には Single - pulse 法を用い、D₂O の等方回転によって ²H 核の核四極子相互作用が完全に平均化された成分だけを検出した。これより、重水氷の融解に対する D₂O 分子の速い等方回転運動の寄与を議論することができる。温度範囲は 190 K から 296 K まで、測定は全て昇温方向で行った。

一方、重水中に不純物として痕跡量 (~0.1%) 含まれるプロトンの NMR を観測したところ、Fig.4 に示すようにメソ孔内の重水の融解温度よりさらに低い 180 K でも、半値幅 3.1kHz の等方的な共鳴線が観測できた。各温度の信号は線幅の異なる 2 つの成分の重ね合わせとなり、HDO と細孔表面のシラノール基に由来するプロトンが分離して観測されたものと考えられる。同様の温度依存性は H₂O 分子でも観測されており、共鳴線の尖鋭化が水分子内の双極子 - 双極子相互作用よりも、主に水と細孔表面のシラノール基との双極子 - 双極子相互作用に支配されていることがわかる。線幅の温度変化 (Fig.5) から見積もった活性化エネルギーは 14 kJmol⁻¹ であり、これは HDO 分子の再配向運動に相当する。したがって、180 K 付近から始まる ¹H スペクトルの尖鋭化は、水分子の再配向運動を介したプロトン拡散による可能性が高いと考えられる。当日は ¹H-NMR の緩和時間 T₁ についても比較し、考察する。

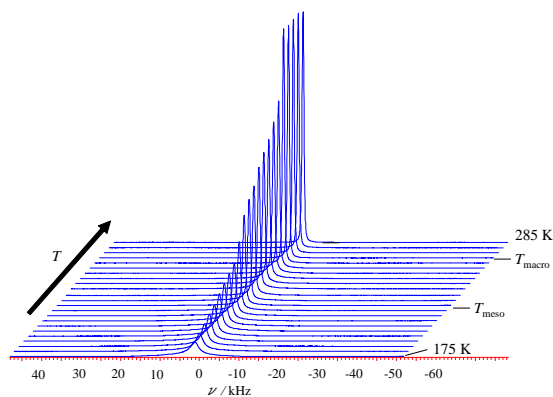


Fig.4 FSM-16に吸着したD₂Oの¹H-NMRスペクトル

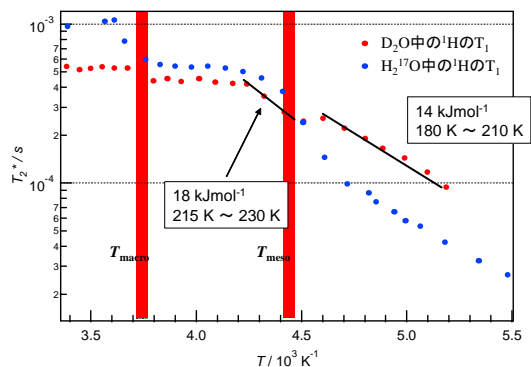


Fig.5 FSM-16中の¹HのT₂*温度依存