

Title	NMRによるメソ細孔内に生成した氷の融解現象の追跡
Author(s)	森, 孝則; 上田, 貴洋; 宮久保, 圭祐; 江口, 太郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 141 P.11-P.15
Issue Date	2008-01
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/4622">http://hdl.handle.net/11094/4622</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# NMRによるメソ細孔内に生成した 氷の融解現象の追跡

理学研究科<sup>1)</sup>、総合学術博物館<sup>2)</sup> 森 孝則<sup>1)</sup>、上田 貴洋<sup>1),2)</sup>、  
宮久保圭祐<sup>1)</sup>、江口 太郎<sup>1),2)</sup> (内線5769)

## はじめに

直径数ナノメートルのメソ細孔内に凝縮した水は、水分子どうしの分子間相互作用に加え細孔壁との相互作用が加わるために、バルクとは異なる性質を示す。例えば、メソ細孔内に凝縮した水の凝固点や氷の融点は、バルクに比べて著しく低下することが知られている。これは、巨視的には液体および固体と細孔壁との間に生じる界面エネルギーの差によって説明され、次のGibbs-Thomsonの関係式によって表現される<sup>[1]</sup>。

$$\Delta T_m = T_{mb} - T_m = \frac{2T_{mb}(\gamma_{w-s} - \gamma_{w-l})V_l}{R\Delta H_{sl}} \quad (1)$$

ここで、 $T_{mb}$ と $T_m$ はそれぞれバルクおよび細孔内の氷の融点である。 $\gamma_{w-s}$ 、 $\gamma_{w-l}$ はそれぞれ壁と固体、壁と液体の界面張力であり、界面自由エネルギーと関係付けられる。 $V_l$ はバルク水のモル体積、 $\Delta H_{sl}$ はバルク氷の融解エンタルピーを表しており、細孔内の氷の融点降下度は細孔半径 $R$ に反比例する。また、細孔壁に接した約1分子層の水は融点以下でも凍らない不凍水として振舞うことが知られており、現在でも様々な角度から研究が行われている。しかしメソ細孔における氷の融解現象について、微視的な分子運動に基づいた研究例は非常に少ないのが現状である。そこで、我々は分子運動に関する幅広い情報を得ることができるNMRを用いて、メソ細孔内の氷の融解現象を微視的な立場から追跡した。

## NMRによる細孔分析

NMRでは観測核種を変えることによって、水分子の局所構造を選択的に調べることができる (Table 1参照)。<sup>1</sup>Hでは、双極子-双極子相互作用が磁気緩和や吸収線形を支配する。これは2つのプロトンの磁場に対する相対的な位置に依存するため、水分子の並進拡散や回転運動を調べることができる。また<sup>2</sup>Hや<sup>17</sup>Oでは、核の周りの電場勾配と核四極子モーメントとの相互作用 (核四極子相互作用) が磁気緩和や吸収線形を支配する。これは、核の位置での電場勾配の主軸の向きに依存

Table.1 NMR測定核種と検出される分子運動の関係

	影響を受ける相互作用	検出される分子運動
$^1\text{H}$	双極子双極子相互作用	並進拡散、回転
$^2\text{H}, ^{17}\text{O}$	核四極子相互作用	等方回転

するため、分子の回転運動による影響を受ける。

固体のように分子運動が束縛されている場合には、このような相互作用は共鳴線の広幅化を引き起こす。一方、液体では分子が速い等方回転と拡散運動を行なっているために、これらの相互作用は平均化されシャープな等方ピークが得られる。つまりシャープなピークのみを選択的に検出することで、融解成分の増減を温度の関数として検出できる (Fig.1(a)(b))。細孔内の氷がすべて融解したときの信号強度で規格化すると、融解成分に由来する信号の温度依存性は、細孔内における氷の融点分布に関係しており、式(2)によって近似的に表すことができる<sup>[2]</sup>。

$$I(X) = \sum_i \frac{I_{0i}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{(X-X_{0i})/\sqrt{2\Delta_i}} \exp(-u^2) du, \quad X = \frac{1000}{T} \quad (2)$$

$I(X)$  はシグナルの面積強度、 $I_{0i}$  は細孔内の水の相対シグナル強度、 $\Delta_i$  は融解分布の幅を表している。また、 $X_{0i}$  は細孔内の融点の逆数である。式(2)を $X$ で微分した量 ( $dI/dX$ ) が、細孔内における融点分布を与える。また、固体用のNMR分光計を用いれば液体成分に加え固体成分も同時に検出できるため、それらの成分比や各成分における水分子の運動性も個々に調べることができる。このように、固体成分と液体成分を別々に観測でき、各成分における分子運動に関する知見を別々に得られることがNMRの最大の特長である。

### NMRで見たメソ細孔内の氷の融解

今回は豊田中央研究所より提供いただいた細孔径の異なるメソポーラスシリカFSM-16 (Folded Structure of Mesoporous Material) に飽和吸着した水の凝固および融解現象に注目した。FSM-16については、すでに窒素吸着等温線によるキャラクタリゼーションが行われている<sup>[3]</sup>。Fig.2に細孔直径2.7 nmのメソポーラスシリカFSM-16の細孔内氷の融解によって生じた液体成分について、 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$  および $^{17}\text{O}$ をプローブとして観測したNMR信号強度の温度依存性を示す。観測核種によって液体成分の出現する温度が異なることがわかる。 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ 、 $^{17}\text{O}$ ではそれぞれ150 K、200 K、230 K付近から液体成分が出現する。また、融解がおこる温度分布は、この順に狭くなる。これは、液体成分

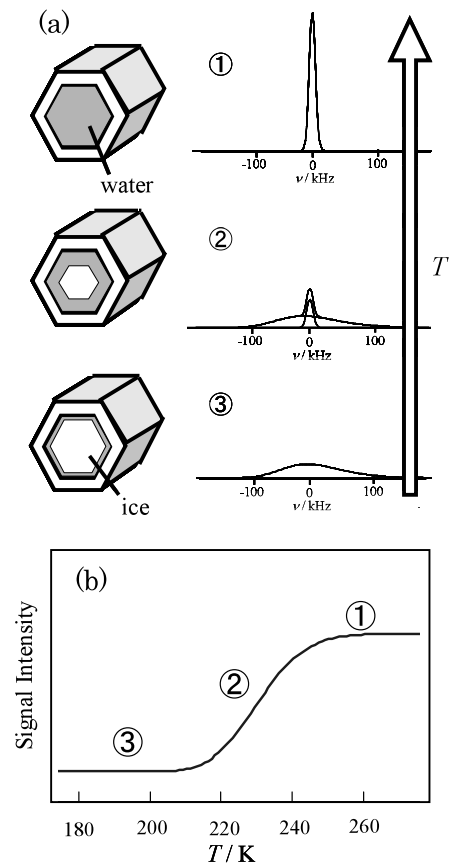


Fig. 1 (a) 細孔内の氷の融解と得られるシグナルの関係 (b) NMRシグナル強度の温度変化

である等方ピークが、観測核種によって速さの異なる分子運動によって生じるためである。各核種について NMR 共鳴線幅を与える相互作用を考慮すると、 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ 、 $^{17}\text{O}$  の順に観測している分子運動は速くなる。一方、示差熱分析から得た細孔内の氷の融点は 226 K であり、 $^1\text{H}$  や  $^2\text{H}$  NMR ではこれよりも低温において液体成分に由来する信号が存在することを示しており、細孔内の氷の融解に先立って、pre-melting 現象が生じている可能性を示唆している。一方  $^{17}\text{O}$  NMR では、融解成分が見え始める温度は DTA の結果と一致しており、 $^{17}\text{O}$  の非常に大きな核四極子相互作用を十分に平均化するためには、細孔内の融解成分が流体として振舞う必要があることを示している。

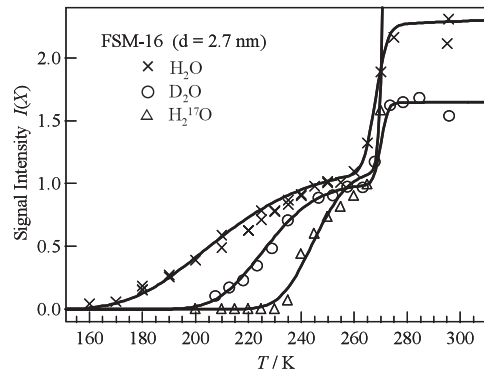


Fig. 2 NMR シグナル強度の温度変化

### 融解成分が示す水の分子運動

NMR では共鳴線幅や緩和時間 ( $T_1$ ,  $T_2$ ) から分子運動の起こり易さ (活性化エネルギー) や速さ (相関時間) に関する情報が得られる。それらを調べることによって、メソ細孔内の水分子間に働く分子間相互作用を考察する。

液体成分の共鳴線の半値幅  $\nu_{1/2}$  は分子運動に関係するパラメータを含んでいるため、その逆数 ( $\nu_{1/2}^{-1}$ ) が分子運動の速さの指標としてよく使われる。これは、見かけのスピン - スピン緩和時間  $T_2^*$  と呼ばれ、一般には数ヘルツから数十キロヘルツの速さの運動を観測できる。細孔径が異なる FSM-16 のメソ細孔内の氷について、pre-melting が観測された  $^2\text{H}$  NMR の共鳴線幅の逆数から求めた  $T_2^*$  の温度依存性を Fig. 3 に示す。いずれの細孔径についても、細孔内氷の融点の前後で  $T_2^*$  の対数が温度の逆数に比例しており、アレニウス型の熱活性化過程に基づく分子運動が励起されていることがわかる。Fig. 3 の直線部分から求めた活性化エネルギーはいずれの試料でも 51 ~ 57  $\text{kJ mol}^{-1}$  であった。これは、バルク氷において水分子が四面体サイトジャンプを行うときの活性化エネルギー 56.7  $\text{kJ mol}^{-1}$  [4] とよく一致している。また、Fig. 2 に示したように、この成分が温度とともに増加することから、水分子の四面体サイトジャンプの活性化が細孔内の氷の融解過程に密接に関与していることがわかる。

一方、細孔直径 2.7 nm の FSM-16 に  $\text{D}_2\text{O}$  を凝縮したサ

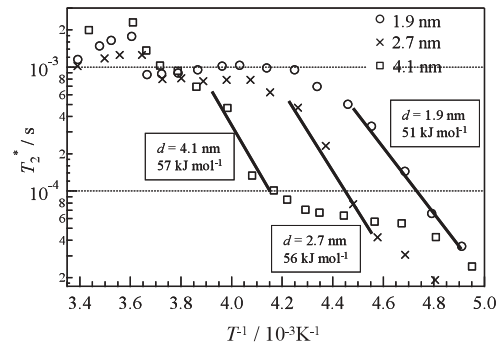


Fig. 3  $^2\text{H}$  NMR スピンスピン緩和時間  $T_2^*$  の温度変化と、細孔内の氷の融解の活性化エネルギー

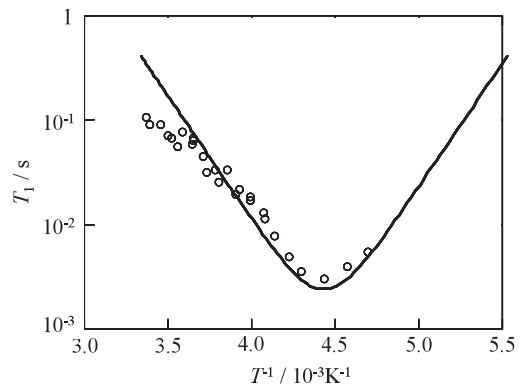


Fig. 4  $^2\text{H}$  NMR スピン格子緩和時間  $T_2^*$  の温度変化 ( $d = 2.7 \text{ nm}$ )

サンプルにおける融解成分のスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の温度依存性をFig.4 に示す。225 Kで $T_1$ の極小値が観測された。スピン-格子緩和時間 $T_1$ からは、線幅に比べて100~10000倍速い分子運動についての知見が得られる。これはスピン系がラジオ波の共鳴吸収によって得たエネルギーを格子へ渡し、熱平衡状態へ回復する速さを表す時定数である。分子の揺らぎが $^2\text{H}$ のラーモア周波数と同程度のときに最も効率よく緩和し、 $T_1$ が極小となる。ここでBloembergen、Purcell、Poundによって提案された磁気緩和の理論と分子の揺らぎの温度依存性としてアレニウス型の熱活性過程を用いると、Fig.4の実線のように実験値を上手く再現することができた。この解析から、Fig.5のような揺らぎの相関時間  $\tau_c$  の温度依存性が得られる。ここで  $\tau_c$  は、 $^2\text{H}$ の核四極子相互作用の揺らぎの頻度を表す時間であり、水分子の再配向、あるいは回転運動の頻度を表す。Fig.5 から、210 Kから273 Kの温度範囲においてメソ細孔内の氷の融解によって生じた液体成分では、水分子が100 MHz~数十GHzの速さで回転運動を行なっていることがわかる。これは、バルク液体における等方回転の相関時間<sup>[5]</sup>と比較すると、細孔内では等方回転運動が約1桁遅くなり、また活性化エネルギーも大きくなっている。これから、細孔内では水分子間の水素結合が発達し、バルクよりも構造化が進んだ液体として存在していることが示唆される。さらに、Wallqvist<sup>[6]</sup>によって、疎水性界面に接している水の約3分子層において水分子間の水素結合が強くなるために回転の相関時間がバルクよりも長くなることが指摘されており、今回の結果はこれを支持している。

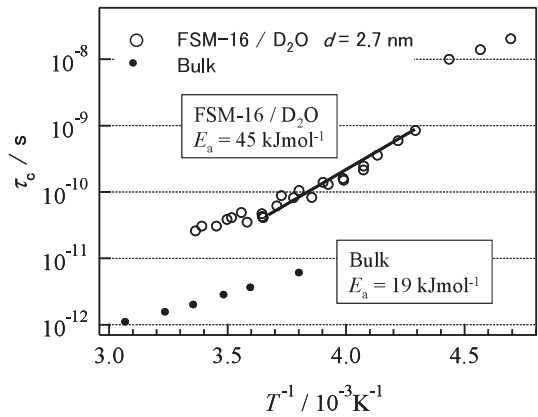


Fig.5  $^2\text{H}$  NMR  $\tau_c$  の温度依存性

### 不凍水層での分子運動

細孔内に凝縮した水については、細孔壁に接する1分子層が凍結することのない“不凍水層”として振舞うことが古くから指摘されてきた。メソ細孔に凝縮した水のガラス転移を熱容量測定で追跡した最近の研究でも、細孔中心部の水と細孔壁面付近の水に対する2つのガラス転移が存在することが報告されている<sup>[8]</sup>。Fig.2に示したように、 $^1\text{H}$ では150 Kから等方ピークが観測されており、これが不凍水層を形成する水分子から生じている可能性が高い。一方、 $^{17}\text{O}$ ではDTAで吸熱ピークが観測される温度に達して初めて液体成分に由来するピークが現れることから、プロトンと水分子全体とで運動性が異なると考えるのが妥当である。そこで、融点より低温で $^1\text{H}$ の $T_2^*$ の温度変化を調べたところ、Fig.6のように $T_2^*$ の対数が温度の逆数に対してよい直線関係を示した。傾きから求めた活性化エネルギーは10~11 kJmol<sup>-1</sup>であり、細孔径による違いはほとんど見られな

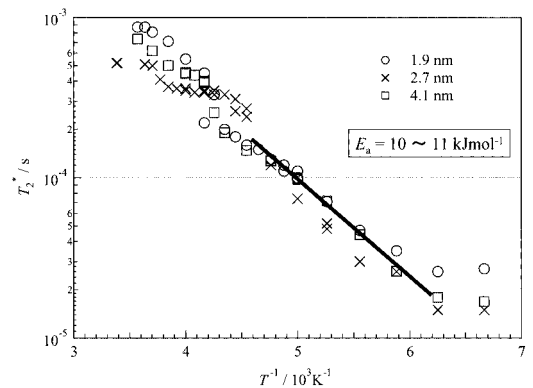


Fig.6 :  $^1\text{H}$  NMR Single Pulse法の $T_2^*$ の温度依存性

い。また、その大きさは水素結合の一本分を切るのに必要なエネルギー（約14 kJmol<sup>-1</sup>）と同程度であった。これから、観測された<sup>1</sup>Hのシグナルは細孔壁面付近に存在する界面水に由来するものであり、2本以上の水素結合を切る必要がある等方回転運動<sup>[7]</sup>や四面体サイトジャンプ<sup>[4]</sup>ではなく、水素結合を介したプロトンジャンプや細孔表面のシラノール基とのプロトン交換のような運動を通してプロトンが動き回っていると考えられる。これは“不凍水層”と呼ばれる領域において、水分子全体の運動性よりもプロトンの運動性が高い状態が実現していることを示唆している。

## 結論

メソ細孔に凝縮した氷の融解過程をNMRで追跡した結果について紹介した。運動性の高い液体成分を、観測核種を変えて調べたところ、<sup>1</sup>H、<sup>2</sup>H、<sup>17</sup>Oによって融解成分が見え始める温度や融解分布の幅に差が見られた。<sup>17</sup>O NMRをプローブとした場合、融解成分が見え始める温度はDTAから得られた細孔内の氷の融点とよく一致したことから、NMRによる融解成分の検出には、比較的速い水分子の等方回転運動を捉えることのできる<sup>17</sup>O核が適していることがわかる。また、<sup>1</sup>Hや<sup>2</sup>H NMRでは、DTAで吸熱ピークが観測される温度より低温から等方回転している水に由来する信号が観測されており、細孔内の氷におけるpre-meltingの存在が示唆された。

次に、メソ細孔内の氷の融解により生じた重水の $T_1$ の温度依存性から、細孔内では水素結合による水の構造化が進んでおり、水分子の等方回転にはバルクに比べてより高い活性化エネルギーが必要であることがわかる。さらに、不凍水層を形成する水分子では、融点よりも60 K以下の低温で<sup>1</sup>H NMRスペクトルの等方性ピークが観測され、プロトンの高い運動性が示唆された。また、<sup>17</sup>Oや<sup>2</sup>H NMRではこの温度で等方ピークが観測されないことから、不凍水層では水分子よりもプロトンの方が高い運動性を有していると考えられる。

## 参考文献

- [ 1 ] A. Scheiber, I. Ketelsen, G. H. Findenegg,, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1185 ( 2001 )
- [ 2 ] R. Schmidt, E. W. Hansen, M. Stocker, D. Akporiaye, O. H. Ellestad,, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 4049 ( 1995 )
- [ 3 ] H. Omi, B. Nagaoka, K. Miyakubo, T. Ueda, T. Eguchi,, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1299 ( 2004 )
- [ 4 ] R. J. Witterbort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer, A. Prines,, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5668 ( 1988 )
- [ 5 ] R. P. W. J. Struis, J. de Bleijser, J. C. Leyte,, *J. Phys. Chem.*, 91, 1639 ( 1987 )
- [ 6 ] A. Wallqvist and B. J. Berne, *J. Phys. Chem.*, 99, 2885 ( 1995 )
- [ 7 ] Y. Mizuno, N. Hanafusa,, *J. de Phys. Colloque Cl Supplement*, 48, 511 ( 1987 )
- [ 8 ] M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, A. Nagoe, *Chem. Asian J.*, 2, 514 ( 2007 )