

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651113

研究課題名(和文) 制限空間の水が受ける相互作用と相変化のダイナミクス

研究課題名(英文) Interactions and phase change dynamics of water in limited space.

研究代表者

水野 元博 (Motohiro, Mizuno)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：70251915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノメートルサイズの細孔を有する物質に取り込まれた水の状態を詳細に調べ、制限空間中の水の凍結過程や液-液転移に関する新たな知見を得ることを目指した。均一の円柱細孔を有するメソポーラスシリカMCM-41に取り込まれた水において、細孔の出口付近に存在する表面水は凍結温度付近で、高密度水から低密度水に徐々に状態変化することが示唆された。球形細孔と円柱細孔が繋がったSBA-16に取り込まれた水において、円柱細孔径が小さいときは、球形細孔中の水が先に232 Kで凍結する。球形細孔中の水の凍結においては、周りに存在する円柱細孔の水が凍結温度を下げる重要な役割を果たしていることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In the present investigation, the states of the water in the mesoporous materials were analyzed by NMR method in order to obtain new knowledge of the freezing process and the liquid-liquid transition of water in the limited space. For the water in the mesoporous silica MCM-41 with uniform pore size, the gradual transition from high density water to low density water was observed around freezing temperature of water at the outlet of cylindrical pores. The mesoporous silica SBA-16 possesses three-dimensional networks of cylindrical pores and cage-like pores. When the cylindrical pore size is sufficiently small compared to cage-like pore size, the water in the cage-like pores freezes at 232 K before the water in the cylindrical pores freezes. The water at the outlet of cylindrical pores, which exists around the water in the cage-like pore, plays an important role in lowering the freezing temperature of the water in the cage-like pore.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学 制限空間 水 NMR

1. 研究開始当初の背景

水は自然界においてしばしばナノメートルサイズの微小な空間に制限された集合体として見出される。これらの水は、物質の機能、更には生命現象に大きな影響を与えており、制限空間内における水の性質の解明は、科学の広範な分野の発展のため極めて重要である。細孔内の水においては、凝固点がバルクから大きく変化することや、明確な凝固点が存在しない液体-固体の区別が付かない状態など様々な特異性が知られている。また、細孔内の水の高密度水から低密度水への液-液転移は広く興味を持たれている。これらの現象には、細孔のサイズや細孔表面と水との相互作用が関係しており、これまでに多くの研究が行われている。しかしながら、細孔物質内の異なった状態の水どうしがどのように影響し合っているか、制限空間内における水の性質を解明するうえで非常に重要であるにもかかわらず、十分な解析が行われていない。それは、異なった環境・状態の水を選択的に観測し、分子運動や相互作用を詳細に調べることが困難だからである。NMR法は物質内部の解析したい部分を選択的に観測でき、細孔物質内の異なった環境・状態の水を詳細に解析することができる。そこで、NMR法を用いた状態解析により、細孔内の水の凍結過程や液-液転移に関して新たな知見が得られると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、重水素 (^2H) NMR法を用い、メソポーラスシリカ MCM-41, SBA-16 に取り込まれた水について、ダイナミクスや異なった状態の水どうしの相互作用を解析し、水の凍結過程や液-液転移の考察を行った。図1に MCM-41 と SBA-16 の構造を示す。MCM-41 は八二カム型の構造で、一種類の均一な細孔径を有する。SBA-16 は球状の細孔を円柱の細孔が架橋した構造をとり、さらに細かいマイクロ細孔が存在する。

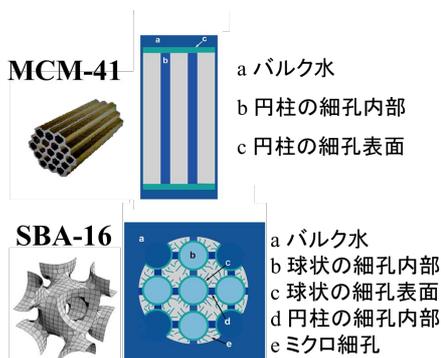


図1 MCM-41 と SBA-16 の構造

3. 研究の方法

MCM-41 については細孔径 2.0, 2.4 nm の試料を用いた。SBA-16 については、水熱処理温度 40, 65, 80, 100, 120 の試料を用いた。球状の細孔径はそれぞれ 6.0, 7.0, 7.8, 8.0,

11.0 nm であった。これらのメソポーラスシリカに重水を取り込ませた試料を調製した。 ^2H NMRの測定はJEOL ECA 300を用い、共鳴周波数 45.282 MHzで行った。飽和パルスにより、メソポーラスシリカの外部に存在するバルクの重水の NMR 信号は消去した。

4. 研究成果

(1) MCM-41 中の水の状態解析

図2に MCM-41(細孔径 2.4 nm) に取り込まれた重水の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示す。0 kHz 付近のシャープな成分は四極子相互作用(約 215 kHz)よりも十分速い等方回転運動をしている液体状態の水分子に由来する。214 K よりも高温では MCM-41 細孔水は速い等方回転運動をしていることがわかる。一方、低温では四極子相互作用により広幅化したスペクトル成分が観測された。これは等方回転運動の凍結した水分子に由来する。図2に青色の破線で四極子相互作用による粉末線形のシミュレーションスペクトルを示した。シミュレーションより四極子パラメータ($e^2qQ/h = 215 \text{ kHz}$, $\eta = 0.1$)が得られた。DSC で観測された細孔内の水の凍結温度(214 K)付近ではブロードな成分とシャープな成分が共存しており、温度低下に伴いシャープな成分は徐々に減少しブロードな成分は増加した。

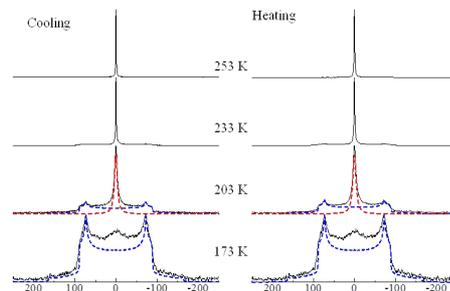


図2 MCM-41(細孔径2.4nm)中の重水の ^2H NMR スペクトルの温度変化

スペクトルのシャープな成分をローレンツ線形を用いてフィッティングし、信号強度と線幅の温度変化を調べた。すべての温度範囲でシャープな成分は単一のローレンツ関数でフィッティングできた。このことからシャープな成分は円柱細孔内と細孔表面(開口付近)に存在する水分子の平均化されたものに対応すると考えられる。図3(a)にシャープな成分の信号強度の温度変化を示す。

信号強度は Curie 則に従い NMR 信号強度の温度変化を補正した後、228 K での信号強度を 1 に規格化した。図3に DSC で観測された液-液転移とみられる熱異常の温度(228 K)と細孔の開口部付近の水の凍結温度(234 K)をそれぞれ実線と破線で示した。室温から1回目の cooling (Cooling1)では 270-234 K の温度範囲で信号強度の減少が観測された。これは DSC 測定で 240-234 K 付近で観測されている熱異常に対応し、細孔開口部の表面水の凍結

によると考えられる。258 K からの 2 回目の cooling (Cooling2) においても Cooling1 と同様に信号強度の減少が観測されたがその量は減少した。この結果は、258 K ではより細孔に近い部分の水分子のみが融解していることを示している。

図 3 (b) にシャープな成分の半値幅(FWHM)の温度変化を示す。

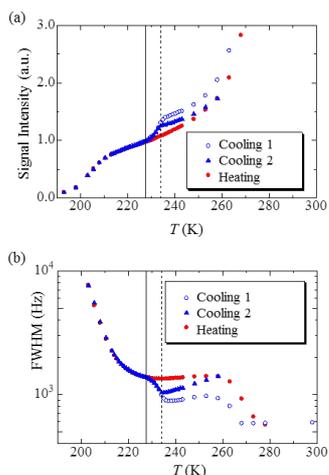


図 3 MCM-41(2.4nm)中の重水の ^2H NMR スペクトルの信号強度(a)と線幅(b)の温度変化

Cooling2 において 258-234 K の温度範囲では低温になるにつれて線幅の減少が観測された。 ^2H NMR の線幅は分子運動が速くなるにつれて、また回転運動が等方的になるにつれて、線幅の原因である四極子相互作用が平均化されるために減少する。NMR 線幅の減少の原因は分子の回転運動がより等方的になるためと考えられる。四面体型の水素結合ネットワークを形成する低密度水は高密度水に比べてより対称性の高い液体構造であると考えられる。このため、温度低下に伴う線幅の減少は、250 K 付近では高密度水の割合が高い高密度水-低密度水混合状態であった表面水の状態が 234 K に近づくとつれて低密度水の割合が増加したために生じたと考えられる。

(2) SBA-16 中の水の状態解析

SBA-16 中の重水の ^2H NMR スペクトルは、MCM-41 と同様に、200 K 付近まではシャープな成分が支配的であったが、200 K 以下では四極子相互作用による粉末線形の成分が増大した。図 4 にシャープな成分の信号強度の温度変化を示す。信号強度は細孔全体の水分子の強度が 1 となるように規格化した。SBA-16(熱処理温度 45, 80)の試料では 235 K 付近で信号強度が急激に減少した。これらの試料では、球形の細孔に比べて架橋部分の細孔径が小さい。そこで、235 K 付近で球形の細孔内の水が先に凍結(均一核形成)すると考えられている。235 K での信号強度の減少量から球形のメソ細孔内に存在する水分子と架橋細孔内に存在する水分子の割合を見積もり、図 4 に矢印で示した。これら

の 2 つの試料では球形の細孔と架橋細孔の割合に大きな違いはないことがわかる。235 K 以下で信号強度が徐々に減衰した。これは、球形の細孔内及び細孔表面の水の凍結に伴い、架橋細孔の水は動きが抑えられ徐々に凍結して行くことを示唆している。

N_2 や H_2O の吸着実験からは水熱処理温度が高くなるにつれ細孔径、表面積ともに徐々に増大する。本研究により、45 - 80 の温度領域での水熱処理では球形細孔と架橋細孔の割合はほぼ一定に保ったまま細孔径が徐々に大きくなっていることがわかった。一方、水熱処理温度 120 では球形メソ細孔の割合が急激に増大していることが図 4 よりわかる。このことから水熱処理温度 120 では架橋マイクロ細孔がより集まり大きなメソ細孔を形成していることがわかる。MCM-41 や SBA-15 などの 1 次元細孔内の水の凍結・融解温度と細孔径の関係より SBA-16(熱処理温度 120)の架橋部分の水の凍結温度を見積もると 266 K と見積もられる。SBA-16(熱処理温度 120)では架橋部分の細孔径が大きくなっているために、均一核生成温度(235 K)よりも高温で、徐々に架橋部分の水が凍結していると考えられる。また、それに伴って連結している球形の細孔内の水も凍結している。信号強度が 260-235 K の広い温度範囲にわたって緩やかに減少しているのは架橋部分の細孔径に分布が存在するためと考えられる。さらに低温でのシャープな成分の信号強度の減衰は、より細孔径の小さいマイクロ細孔内の水分子の運動が徐々に遅くなるためと考えられる。

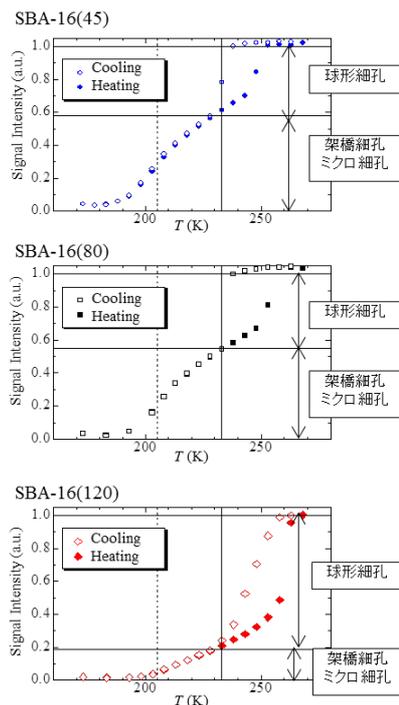


図 4 SBA-16(熱処理温度 45, 80, 120)中の重水における ^2H NMR スペクトルの信号強度の温度変化

5. 主な発表論文等
(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

M. Mizuno, A. Iwasaki, T. Umiyama,
R. Ohashi, T. Ida

Local Structure and Dynamics of Imidazole Molecules in Proton-Conducting Poly(vinylphosphonic acid)-Imidazole Composite Material
Macromolecules, 査読有
Vol.47, 7469–7476 (2014).
DOI: 10.1021/ma5013418

T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, M. Mizuno
Analysis of Molecular Motion of Proton-Conductive Imidazolium Hydrogen Succinate Crystal using Solid-State NMR
Chem. Lett., 査読有
Vol.42, 1323-1325 (2013).
DOI: 10.1246/cl.130535

R. Ohashi, G. Wakabayashi, M. Mizuno,
T. Soeta, M. Hashimoto, K. Yamamura
Molecular Dynamics of Octyl Urea Crystals Analyzed by Solid-State NMR
Chem. Lett., 査読有
Vol.41, 1433-1435 (2012).
DOI: 10.1246/cl.2012.1433

M. Tadokoro, C. Iida, Y. Shimazaki, K. Isoda,
Y. Suzuki, T. Sugaya, Y. Kumagai, M. Mizuno
Water Nanotubes Clathrating Solvent Molecules Stabilized by Molecular 1-D Nanoporous Crystals
RSC Advances, 査読有
Vol.2, 12101–12104 (2012).
DOI: 10.1039/c2ra21899b

[学会発表](計 11 件)

宮東達也, 大橋竜太郎, 井田朋智,
水野元博, 橘高茂治
NMR 法による SBA-16 細孔内の NaCl 水溶液の濃度の定量と状態解析
日本化学会 第 95 春季年会
日本大学 理工学部船橋キャンパス / 薬学部 (千葉県船橋市)
2015 年 03 月 26 日 ~ 2015 年 03 月 29 日

宮東達也, 大橋竜太郎, 井田朋智,
水野元博, 橘高茂治
メソポーラスシリカ SBA-16 に取り込まれた NaCl 水溶液中の水分子のダイナミクスの解析
第 53 回 NMR 討論会
大阪大学コンベンションセンター (大阪府吹田市)
2014 年 11 月 04 日 ~ 2014 年 11 月 06 日

宮東達也, 大橋竜太郎, 井田朋智,
水野元博, 橘高茂治
NMR によるメソポーラスシリカ内での NaCl 水溶液中の Na⁺イオンの状態解析
第 8 回分子科学討論会
広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市)
2014 年 09 月 21 日 ~ 2014 年 09 月 24 日

宮東達也, 佐々波康一, 大橋竜太郎,
井田朋智, 水野元博, 橘高茂治
固体 NMR によるメソポーラスシリカ SBA-16 に取り込まれた NaCl 水溶液の状態解析
第 52 回 NMR 討論会
石川県立音楽堂 (石川県金沢市)
2013 年 11 月 12 日 ~ 2013 年 11 月 14 日

大橋竜太郎, 高畑宏章, 金子亮, 井田朋智,
水野元博
²H/¹H, ²H/²H 相関 NMR によるリゾチーム結晶水和水のダイナミクス解析
日本化学会第 93 春季年会
立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市)
2013 年 03 月 22 日 ~ 2013 年 03 月 25 日

熊谷翼秀, 大橋竜太郎, 井田朋智,
水野元博
固体 NMR によるアルギン酸ゲルの乾燥状態と膨潤状態のダイナミクス解析
日本化学会第 93 春季年会
立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市)
2013 年 03 月 22 日 ~ 2013 年 03 月 25 日

鈴木陽, 中村瑛梨子, 杉尾友里恵,
須賀亮太, 田所誠, 熊谷翼秀, 水野元博
分子性ナノ多孔質結晶で安定化された人工 THF ハイドレートのダイナミクス
日本化学会第 93 春季年会
立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市)
2013 年 03 月 22 日 ~ 2013 年 03 月 25 日

宮東達也, 佐々波康一, 大橋竜太郎,
井田朋智, 水野元博, 橘高茂治
²H NMR による SBA-16 内に取り込まれた NaCl 水溶液中の水分子のダイナミクスの解析
日本化学会第 93 春季年会
立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市)
2013 年 03 月 22 日 ~ 2013 年 03 月 25 日

熊谷翼秀, 大橋竜太郎, 井田朋智,
水野元博
²H, ²⁷Al NMR によるアルギン酸ゲルのダイナミクス解析
第 51 回 NMR 討論会

ウインクあいち（愛知県名古屋市）
2012年11月08日～2012年11月10日

宮東達也，佐々波康一，大橋竜太郎，
井田朋智，水野元博，橘高茂治
重水素 NMR によるメソポーラスシリカ内
の水の状態解析
第 52 回 固体 NMR ・材料フォーラム
大阪大学吹田キャンパス 銀杏会館（大阪
府吹田市）
2012年10月17日

宮東達也，佐々波康一，大橋竜太郎，
井田朋智，水野元博，橘高茂治
MCM-41 内の水の液-液転移とダイナミク
スの 2H NMR 法による解析
第 6 回分子科学討論会
東京大学本郷キャンパス（東京都文京区）
2012年09月18日～2012年09月21日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 元博（MIZUNO, Motohiro）
金沢大学・理工研究域物質化学系・教授
研究者番号：70251915

(2) 研究分担者

大橋 竜太郎（OHASHI, Ryutaro）
金沢大学・理工研究域物質化学系・助教
研究者番号：50533577

(3) 連携研究者

橘高 茂治（KITAKA, Shigeharu）
岡山理科大学・理学部・教授
研究者番号：60068905