

Thermal Behavior, Structure and Dynamics of Water and Aqueous Solutions Confined in Mesoporous Materials

メソ細孔物質中に閉じ込められた水および水溶液の熱的性質、構造とダイナミクス

福岡大学大学院理学研究科化学専攻
伊藤 華苗

本研究で用いたメソ細孔物質は、親水性の硬い界面と均一な細孔を持つ MCM-41 とデキストランが網目状に連なった高分子ゲル Sephadex ゲルであり、柔らかい両親媒性界面を持つ。また疎水性界面を持つ規則性メソポーラスカーボンを用いた。本研究では、メソ細孔中に閉じ込められた水の熱的性質を示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry: DSC)、構造を X 線回折、ダイナミクスを中性子準弾性散乱と中性子スピンエコー法により研究した。また、Sephadex G-15 ゲルおよび MCM-41 メソ細孔物質中に閉じこめられた硝酸塩水溶液中の銀(I)イオン、カルシウム(II)イオン、イットリウム(III)イオンの構造を常温および過冷却温度で X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)法により調べた。

1 章では、本研究を進めるにあたった背景や意義を、文献をもとに説明し、本研究の主たる目的を述べている。

2 章では、DSC、吸脱着等温線測定、X 線回折、中性子散乱および XAFS 法の理論や実験手法について説明している。

3 章では、DSC および広角 X 線回折測定による Sephadex G-15 ゲル中に閉じ込められた低温水の熱的性質と構造について述べている。ゲル中の水の DSC 融解曲線のピーク分割の結果、氷結する細孔水は最大 4 成分に分割された。また、自由水、凍結性結合水、不凍水の 3 つ種類の状態で存在することを示した。細孔水が不凍水である水和レベル h (=水の質量/乾燥試料の質量)=0.24 と凍結性結合水を含む $h=0.47$ 試料を調製した。298~173 K における X 線動径分布関数の解析から、G15 ゲル細孔水の水素結合構造はバルクに比べて大きく歪んでいることを明らかにした。

4 章では、中性子準弾性散乱および中性子スピンエコー法による Sephadex G-15 ゲル中に閉じ込められた 275~320 K における水のダイナミクスについて述べている。290 K における中性子準弾性散乱測定からは、G-15 ゲル中の水分子は局所運動をしており、拡散係数 $D_{\text{local}}=(0.65\pm 0.05)\times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ を求めた。また、拡散運動は半径 4.4 Å の球内で制限されていることを明らかにした。水の緩和時間のアレニウスプロットにより、活性化エネルギー $44.2\pm 1.5\text{ kJmol}^{-1}$ を求めた。この値は MCM-41 C10 (細孔直径 21 Å)に閉じこめた水の活性化エネルギー(15~36 kJmol^{-1})よりもやや大きい。このことは、G-15 ゲル中の水は架橋した基質のヒドロキシル基に強く結合していることを示唆した。

5 章では、DSC 測定と中性子準弾性散乱法による疎水性界面を持つ規則性メソポーラスカーボン中に閉じ込められた水の熱的性質とダイナミクスについて述べている。細孔特性には、

窒素吸脱着測定により調べた。また、水吸脱着等温線をもとに試料調製を行った。DSC 測定の結果、173 K まで低温にしても凍結に伴う発熱ピークは観測されず、OMC に閉じ込められた水は不凍水であることを明らかにした。これは、MCM-41 C10 に閉じ込められた水と同様の結果である。中性子準弾性散乱測定の結果、300 K における拡散係数 $D = (0.22 \pm 0.10) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー $16.6 \pm 2.2 \text{ kJmol}^{-1}$ を求めた。拡散係数は親水性界面を持つ MCM-41 C10 に比べて小さいことが明らかになった。しかし、残念ながら中性子測定装置の装置分解能が異なるため、直接的な比較はできない。また、活性化エネルギーはバルク水 ($17.9 \pm 0.9 \text{ kJmol}^{-1}$) より小さく、バルク水より OMC 中では拡散しやすいことを明らかにした。

6 章では、細孔サイズの異なる MCM-41 における 1.5 M ($\text{M} = \text{mol/dm}^3$) 硝酸銀水溶液について、298~173 K にわたり、DSC 測定により熱的性質を、Ag K XAFS 測定により、細孔中の銀イオンの構造を調べた。MCM-41 C10 および C14 に電解質水溶液を閉じ込める調製方法を確立した。DSC 測定から、C10 中では硝酸銀水溶液は 190 K まで液体であり、一方 C14 中では 221、233、251 K に細孔内溶液の氷結に起因する発熱ピークが観測された。C10 中の硝酸銀水溶液の Ag K フーリエ変換から、測定温度範囲で水和 Ag^+ イオンが安定に生成することが分かった。Ag-H₂O 距離は 2.34~2.38 Å で、水和数は 4~5 である。一方、C14 中の Ag K フーリエ変換と XANES は、低温で Ag-Ag 相互作用によるピークや波形を示し、金属 Ag が生成することを示した。同じ条件での XD 測定では、金属 Ag に由来するピークは観測されず、氷 Ih を示すピークのみ現れた。この水和 Ag^+ イオンの金属 Ag への還元反応は、X 線の照射エネルギーに関係するものと考えられる。

7 章では、XAFS 法による MCM-41 および Sephadex G-15 ゲル中に閉じこめられた各硝酸塩水溶液中のカルシウム(II)イオン、イットリウム(III)イオンの構造について述べている。比較的大きくてほぼ同じイオン半径を持ち、電荷が異なる Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、特に、水和 Ca^{2+} は生体膜イオンチャンネルにおけるイオン透過機構に重要な役割を果たしている。また、各水溶液の濃度はイオンの水和殻形成に必要な水分子が存在する 1.5 M とした。Y-K 吸収端のフーリエ変換は、いずれの細孔中でも水和 Y^{3+} イオンが生成しており Y^{3+} -H₂O 距離は 2.38~2.40 Å、水和数は 7.5~8.2 である。Ca K 吸収端のフーリエ変換 (298 K のみ) では、水和 Ca^{2+} イオンが生成しており、 Ca^{2+} -H₂O 距離は 2.37~2.43 Å である。水和数は細孔径依存性を示し、C10 中で 7.2 であり、C18 では 5.6 であった。ほぼ同じイオン半径をもつ 3 つのイオン (Ag^+ , Ca^{2+} , Y^{3+}) を比較すると、メソ細孔中のイオンの水和数はイオン-水分子間の静電的相互作用の強さに依存すると考えられる。

8 章では、本研究で明らかにされた、メソポーラス物質中に閉じ込められた水および水溶液の特性を総括した。