

氏 名 (本籍) いう かなえ
 伊藤 華苗 (福岡県)

学 位 の 種 類 博士 (理学)

報 告 番 号 甲第 1478 号

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 25 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当 (課程博士)

学 位 論 文 題 目

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)

論文審査委員 (主 査)	福岡大学	教授	山口 敏男
(副 査)	福岡大学	教授	川田 知
	佐賀大学	教授	高椋 利幸

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ての背景や意義を、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 $16.6 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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の装置分解能が違いため、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 ($17.9 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) 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- H_2O 距離は $2.34 \sim 2.38 \text{ \AA}$ 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+} - H_2O 距離は $2.38 \sim 2.40 \text{ \AA}$ 、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+} - H_2O 距離は $2.37 \sim 2.43 \text{ \AA}$ 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。

数十 Å の孔径を有するメソ細孔物質中に存在する水や水溶液は、物質を分離するクロマトグラフィー、触媒、燃料電池、一次元ワイヤ合成などのナノテクノロジー、膜タンバク質中のアクアポリンやイオンチャネルなど多くの系で存在する。制限空間内の水や水溶液の性質は、閉じ込め効果や界面効果によりバルクとは異なる。したがって、制限空間内における水や水溶液の挙動や構造とダイナミクスを分子レベルで明らかにすることは、その系の機能発現や化学プロセスのメカニズムを理解し、深化・発展させる上で重要である。本論文は、種々のメソ細孔中に閉じ込められた水や水溶液の熱的性質を示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry: DSC)、マイクロ構造を X 線回折と X 線吸収微細構造 (XAFS)、水分子の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明らかにした研究をまとめている。本論文は、以下の掲載論文を含む全 8 章から構成されている。

[1] Pore size dependent behavior of hydrated Ag^+ Ions confined in mesoporous MCM-41 materials under synchrotron X-ray irradiation. K. Ito, K. Yoshida, S. Kittaka, T. Yamaguchi, ANALYTICAL SCIENCES, 28, 639-641 (2012).

[2] Thermal Behavior and structure of low-temperature water confined in Sephadex G15 Gel by differential scanning calorimetry and large-angle X-ray diffraction measurements, K. Ito, K. Yoshida, K. Ujimoto, T. Yamaguchi, ANALYTICAL SCIENCES, 29, 353-359 (2013).

[3] Dynamic properties of water confined in Sephadex G15 Gel by quasi-elastic neutron scattering and neutron spin echo measurements, K. Ito, K. Yoshida, M.-C. Bellissent-Funel, T. Yamaguchi Bull. Chem. Soc. Jpn. doi:10.1246/bcsj.20130328

第 1 章では、メソ細孔物質の種類と特性を紹介し、これまで報告された制限空間内の水や水溶液の研究を総括し、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、本研究で用いた 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述べている。

第 3 章では、DSC 測定から、Sephadex G15 ゲル中には自由水、凍結性結合水、不凍水の 3 種類の水が存在することを見い出している。X 線回折測定から、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ている。

第 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から G-15 ゲル中の水分子は半径 4.4 Å の球内で局所運動をしており、その拡散係数 D_{local} は $(0.65 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることを明らかにしている。

第 5 章では、規則性メソポーラスカーボン中に閉じ込められた水は、DSC 測定から 173 K まで不凍水であり、中性子準弾性散乱測定から 300 K における拡散係数 D は $(0.22 \pm 0.10) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギーは $16.6 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることを明らかにしている。

第 6 章では、細孔サイズの異なる MCM-41 細孔中に閉じ込めた 1.5 mol/dm^3 硝酸銀水溶液について、DSC と XAFS 測定から MCM-41 C10 細孔 (孔径 21 Å) 中では 190 K まで水和銀イオン $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ($\text{Ag}-\text{H}_2\text{O}$ 距離 = 2.38 Å) が安定に存在するが、MCM-41 C14 (28 Å) 細孔

中では 221~251 K で氷結が起こるとともに、金属銀ナノクラスター (Ag-Ag 距離=2.7 Å) が生成することを見い出している。

第 7 章では、XAFS 法により、MCM-41 および Sephadex G-15 ゲル中に閉じこめられた硝酸塩水溶液中の水和イットリウム(III)イオンは、 $\text{Y}^{3+}\text{-H}_2\text{O}$ 距離 2.38~2.40 Å、水和数 7.5~8.2 であることを明らかにしている。また、細孔中の水和カルシウム (II) イオンは、 $\text{Ca}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ 距離 2.37~2.43 Å で、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 であることを見い出している。ほぼ同じイオン半径をもつ 3 つのイオン(Ag^+ , Ca^{2+} , Y^{3+})の結果を比較することにより、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結論している。

第 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ている。

公聴会には 37 名の参加者があり、研究内容の発表後 15 件の質問があった。細孔界面の特性と水のダイナミクスの関係、制限空間サイズと水和イオンの構造相関、X 線照射による Ag^+ イオンの還元機構などについて質問があり、論文申請者の適切な回答が得られた。

本論文は、メソポーラス制限空間内の水や水和イオンの構造やダイナミクスを分子レベルで明らかにする上で種々の分析法の特徴を明らかにしており、本研究手法が様々な実在系に展開できる可能性を示している。これらの研究成果は国内外で高い評価を受けており、ポスター賞を国際会議 3 件、国内会議 2 件受賞し、また日本分析化学会九州支部から九州分析化学奨励賞が授与されている。以上により、本論文は博士 (理学) の学位論文に値するものと判定する。