

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19540430

研究課題名（和文）ナノ空間内に閉じこめられた水の挙動

研究課題名（英文）Thermal behavior of water confined within mesoporous silica pores

研究代表者

藤森 裕基 (FUJIMORI HIROKI)

日本大学・文理学部・准教授

研究者番号：80297762

研究成果の概要（和文）：細孔径を制御したシリカゲル（細孔径 1.4 nm～45.7 nm）に水および電解質水溶液を充填した試料の示差走査熱量 (DSC) 測定を行った。細孔径の逆数に比例して水の凝固点は降下した。細孔径が 2.2 nm 以下では氷の融解は観測されず、細孔内で水が結晶化しない可能性が示唆された。また NaCl 等の添加により、更に凝固点が低下するとともに、細孔径 3.1 nm 以下ではガラス転移が見出された。

研究成果の概要（英文）：Differential scanning calorimetry measurements of water and NaCl aqueous solution, confined within mesoporous silica of pore diameter 1.4-45.7 nm, were performed. The freezing temperature of water within the pores decreased with decreasing pore diameter. Crystallization of pure water within the pores was not observed in samples with pore diameters of 2.2 and 1.4 nm. In the aqueous solution, the glass transition was observed, and the temperature was not dependent on pore diameter and NaCl concentration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：水、液体、融解、熱測定、DSC、シリカゲル、相転移、ナノサイズ

1. 研究開始当初の背景

生命を維持する上で欠かすことの出来ない物質の一つが『水』である。地球表面はそ

の3分の2は水で覆われており、人体の60%は水で出来ているといわれ、細胞を形成する上で重要な役割を果たしているのも水である。水分子自身は非常に単純な構造では

あるが、その物性は非常に奇妙であり、古くから科学的研究対象となってきた。例えば、4 °Cで水の密度が最大になることは、既に300年前から知られていたが、現在でも十分に理解されていない問題の一つである。

三島らは計算機シミュレーションにより水で液体-液体相転移が存在する可能性を見出した [O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature*, 396, 329-335 (1998)]。大気圧下で水を通常の方法で冷却した場合、液体として存在できる下限温度(均一核生成温度)は $T_H = 235$ K であり、それ以下の温度では氷へと結晶化する。一方大気圧下で、蒸着法や超急冷法を用いて水を急冷すると結晶化することなく低密度アモルファス氷(LDA)を作成することが出来る。このLDAの温度を上げていくと $T_g = 130$ Kでガラス転移を起こし我々の時間スケールの中で水としての流動性を持ち始めるが、 $T_g = 150$ Kで結晶化が起こり氷となる。両結晶化温度 T_H と T_g の間は“no-man's land”と呼ばれ、この温度域で水を液体として観測した例はない。また、超急冷法などにより生成したLDAを加圧すると高密度アモルファス氷(HAD)へと相転移する。このHDAを圧力を保持したまま温度を上げるとやはり氷へと結晶化してしまう。高圧下においても“no-man's land”が存在するのである。そして注目すべきことに、計算機シミュレーションの結果は、この“no-man's land”において水の低密度水(LDL)-高密度水(HDL)相転移が存在する可能性を示唆している。

一方、ナノ細孔中に閉じこめられた水において、興味ある報告がある。高椋らは細孔直径3 nmおよび10 nmの多孔質シリカゲル中に閉じ込めた水について約200~300 Kの温度範囲で示差熱分析(DSC)、中性子散乱、核磁気共鳴(NMR)による詳細な実験を行った結果、細孔中では結晶化が抑制されることを指摘した。しかし細孔表面の水は結晶化しないことが知られており、結晶化が抑制された水が表面水なのか、それとも表面の影響を受けない細孔内部の水であるかを区別することは出来ていない [T. Takamuku et al., *J. Phys. Chem. B*, 101, 5730-5739 (1997)]。また、真庭らはカーボンナノチューブ内では水は室温大気圧下で氷として存在する可能性を見出した [Y. Maniwa et al., *Chem. Phys. Lett.*, 401, 534-538 (2005)]。

これら近年、バルクの水およびナノ細孔に閉じこめた水において、興味ある挙動が日本人研究者のグループによって見出され、注目を集めている。

2. 研究の目的

低温域での水は非常に興味深く多くの研究がなされている。しかしながらその多くは

計算機シミュレーションによるものであり実験による証拠に乏しいのが現状である。実際に実験を行うためには no-man's land においても結晶化しない条件を見つけ出す必要がある。一般的に物質の結晶化を抑制する方法として

- 1) 不純物を添加する。
- 2) 圧力を加える。
- 3) サイズを制限した空間に物質を閉じ込める。

方法がある。1)の方法は凝固点降下として知られているものである。3)の方法は物質を細孔内に閉じ込めることによりバルクの状態とは異なり長距離秩序が消失する結果、結晶化が抑制されると考えられている。Oguniらによって水の場合でもシリカゲル細孔内に閉じ込めることにより結晶化が抑制されることが見出されている [S. Maruyama, K. Wakabayashi, and M. Oguni, *Slow Dynamics in Complex Systems*, 2004, 675-676]。しかしながら、シリカゲルは細孔径分布が大きいことから細孔径に対する水の結晶化抑制に関して十分な知見を得られていない。また、1)、2)と3)の方法を組み合わせることによりさらに結晶化を抑制できることが期待される。ここで、本研究では、

- ①細孔径の制御が可能であるメソポーラスシリカゲル細孔内に H_2O および D_2O を閉じ込めたときの物性変化および細孔径に対する結晶化抑制効果
- ②メソポーラスシリカゲル細孔内に H_2O を閉じ込め、さらに圧力を加えたときの物性変化
- ③水に不純物として電解質を混ぜ、さらにシリカゲル細孔内に閉じ込めた時の物性変化

を明らかにすることを目的として熱測定実験を行った。

3. 研究の方法

サンプルは細孔物質の細孔内に水および電解質水溶液を閉じ込めることにより作製した。本実験で用いた細孔物質は三次元チャンネルを有するシリカゲルの一種である CARiACT (富士シリシア社製, 細孔径 14.9 nm ~ 45.7 nm) と、一次元チャンネルを有し細孔径の制御が可能なメソポーラスシリカの種類である FSM (富士シリシア社製, 細孔径 1.4 nm ~ 3.1 nm)、MSU-H (アルドリッチ社製, 細孔径 7.1 nm) と TPMS (太陽化学社製, 細孔径 4.1 nm) である。これらの一次元チャンネルを有するメソポーラスシリカは一般的に知られている MCM-41 と同等の物であり、細孔直径の制御が可能なシリカである。細孔内に水および電解質水溶液を閉じ込める前に、これらのシリカを大気圧下 400 K で 2 日

間以上、真空下 400 K で 3 時間以上乾燥させ細孔内の水分を一旦除去した。その後、細孔内に水および水溶液を充填した。

細孔内に充填した水および電解質水溶液の物性を DSC を用いて測定を行った。大気圧下の測定は Sii ナノテクノロジー社製 DSC120 を用いて行なった。測定条件はスキャン速度 7 Kmin^{-1} 、測定温度範囲 100 K~300 K、リファレンスにはアルミニウム製の空セルを用いた。装置の校正にはシクロヘキサンを用いた。また、高圧下の測定は TA インストルメント社製 DSCQ20P を用いて行なった。測定条件はスキャン速度 7 Kmin^{-1} 、測定温度範囲 200 K~300 K、リファレンスにはアルミニウム製の空セルを用い、圧力媒体として窒素ガスを用いた。装置の校正にはインジウムを用いた。

4. 研究成果

水のバルク試料における融点は H_2O 、 D_2O それぞれ 273.15 K、276.98 K であるが、その水を一次元の細孔径を持つ FSM に充填し示差走査型熱量計によりその融解挙動を測定した。細孔径 3.1 nm (FSM16) の試料においては、吸着した水の融点は、 H_2O 、 D_2O それぞれ 224 K、229 K であり、水における長距離秩序の消失に伴う融点の低下が観測された。バルク試料と同様 D_2O の融点の方が高く、その差は約 5 K であった。また融解エンタルピーの値は、細孔内に取り込まれた水の一部が結晶化せずに液体のまま存在している可能性を示唆している。細孔内の水には多孔質シリカ界面の影響を受ける界面水と、界面の影響を受けない内部水が存在する。界面水は結晶化しない可能性が示唆されているため、結晶化した水は内部水であると考えられる。また、細孔径 2.2 nm (FSM12) と 1.4 nm (FSM8) の試料では細孔内部の水の融解に関する顕著な熱異常は観測されなかった。これは、内部水も過冷却して 110 K 付近まで結晶化しなかったことを示唆している。以上の結果から、シリカゲル細孔中に水を充填することにより、235 K 以下でも水を結晶化せずに存在させられることが明らかになった。

次に、シリカゲル内壁と水の相互作用を検証するために TMPS-4 とその細孔壁面を 3-aminopropyltriethoxysilane で化学修飾した TMPS-4M を用いて DSC 測定及び窒素吸着による細孔径の測定を行った。TMPS-4 の細孔壁面の修飾により充填された水の融点は低下し、融解ピークも幅広になることが明らかになった。壁面の修飾により融点が低下した原因としては①修飾により細孔径が小さくなったため、または、②修飾により壁面と相互作用する水（界面水）が増加したためと考えられる。そこでまず、融点の細孔径依存性

から TMPS-4M の細孔径を算出すると約 3.3 nm であった。次に窒素吸着測定による細孔径の算出を行った。TMPS-4 は細孔径分布が狭く、均一的であるのに対して、TMPS-4M は化学修飾により、細孔径分布が広がっていることが見出された。得られた平均細孔径は TMPS-4、TMPS-4M それぞれ 3.9 nm、3.3 nm であった。TMPS-4M の結果は DSC によって得られた結果と一致した。以上の結果は、細孔壁面の環境の変化は界面水の量に影響を及ぼさず、細孔内に充填された水の物性は、その細孔径のみに依存することを示唆している。

さらに融点を低下させるために、水に不純物として NaCl を混合し、DSC 測定を行った。その結果、NaCl 水溶液中の水の融解（凝固）、共融混合物の融解（凝固）、ガラス転移が観測された。NaCl 水溶液中の水の融解は、バルクおよび細孔径の大きな試料で観測された。同じ細孔径の場合、水の融点は、NaCl の添加量に比例して低下することが見出された。共融混合物の融解はバルクと細孔径の大きなシリカゲルで観測されたが、細孔径が 3.1 nm 以下では共融混合物の融解が観測されず、代わりにガラス転移が見出された。このガラス転移は、サンプル中で結晶化しなかった液体成分の凍結に起因するものと考えられる。以上の結果、水に不純物を添加し、さらに細孔内に閉じ込めることにより、水の融点が大きく低下することが見出され、低温域でも結晶化しない水の存在が示された。

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 1 件）

- ① Y. Nishioka and H. Fujimori, DSC study of light and heavy water confined within mesoporous silica pores, *Complex Systems*, 査読有, 2008, 363-366.

〔学会発表〕（計 8 件）

- ① 大渡健太, 増田翼, 藤森裕基, シリカゲル細孔表面の環境の変化による水の熱挙動への影響, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月, 大阪.
- ② 大渡健太, 増田翼, 藤森裕基, 有機修飾されたシリカゲル内の水の熱挙動, 第45回熱測定討論会, 2009年9月, 八王子.
- ③ Y. Nishioka, S. Hagiwara, and H. Fujimori, THERMAL BEHAVIOR OF NaCl AQUEOUS SOLUTION CONFINED WITHIN SILICA PORES, 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2009年9月, ローマ.

- ④ K. Oodo, T. Masuda, and H. Fujimori,
T DSC STUDY OF WATER CONFINED IN M
ESOPOROUS SILICA AND ORGANOSILICA,
6th International Discussion Meetin
g on Relaxations in Complex Systems,
2009年9月, ローマ.
- ⑤ Y. Nishioka, S. Hagiwara, and H. Fu
jimori, DSC STUDY OF NaCl AQUEOUS S
OLUTION CONFINED WITHIN SILICA PORE
S, The Fourth International Symposi
um on the New Frontiers of Thermal
Studies of Materials, 2008年12月, 横
浜.
- ⑥ 西岡義仁, 藤森裕基, ナノ細孔中に閉じ
込めた電解質水溶液の熱挙動, 日本化学
会第88回春季年会, 2008年3月, 東京.
- ⑦ 西岡義仁, 藤森裕基, ナノ細孔中の電解
質水溶液の融解挙動, 第43回熱測定討論
会, 2007年10月, 札幌.
- ⑧ Y. Nishioka and H. Fujimori, DSC st
udy of light and heavy water confin
ed within mesoporous silica pores,
4th International Conference on Flo
w Dynamics and the 5th Workshop on
Complex Systems, 2007年9月, 仙台.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤森 裕基 (FUJIMORI HIROKI)

日本大学・文理学部・准教授

研究者番号: 80297762

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし