

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540480

研究課題名(和文) ナノ空間内に閉じこめられた水の高圧下における挙動

研究課題名(英文) DSC measurements of water confined within silica gel pores

研究代表者

藤森 裕基 (FUJIMORI, Hiroki)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：80297762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ細孔(細孔径1.4 nm～45.7 nm)を持つシリカゲルに水および電解質や糖などの不純物を含む水溶液を充填した試料の示差走査熱量(DSC)測定を大気圧下および高圧下において行った。大気圧下においては、細孔径の逆数に比例して水の凝固点は降下した。大気圧下における融解エントロピーの詳細な解析から、細孔内に充填された水の融解エントロピーはバルク水から予想される融解エントロピーと一致した。この結果は細孔内に充填された水とバルク水の熱力学的性質は同一である可能性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：Differential scanning calorimetry measurements of water and NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions, 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. The fusion entropy of the water within the pores, estimated from the concentration dependence of the freezing temperature of the aqueous solutions, corresponded with the fusion entropy of bulk water.

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 熱測定 シリカゲル 高圧 相転移 ガラス転移

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、古くから科学的な研究対象となってきた。例えば、4℃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 $T_H = 235 \text{ K}$ 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130 K付近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 $T_x = 150 \text{ K}$ で結晶化が起こり氷となる。両結晶化温度 T_H と T_x 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(HDA)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、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

化学物理の分野で現在注目を集めている問題の一つに「液体-液体相転移」がある。

液体-液体相転移はこれまでヘリウムの超流動が知られているが、近年、リンや亜リン酸トリフェニルにおいて液体-液体相転移が存在する可能性が指摘されている。また、「水」においても液体-液体相転移の可能性が指摘されているが、水の結晶化に阻まれ、未だ実験的には見出されていない。そこで本研究では、水の極限状態(ナノ空間内、高圧下)における水の物性を明らかにすることを目的として実験を行った。

3. 研究の方法

本研究では、水および不純物(電解質や糖類など)を添加した水をシリカゲル細孔内に充填した場合にどのような挙動を示すかを、主に示差走査熱量計(DSC)により追跡した。なお、シリカゲルおよびメソポーラスシリカは富士シリシア株式会社より提供された CARIACT Q50(細孔径; 45.7 nm), Q30(27.2 nm), Q15(14.9 nm), FSM16 (3.1 nm), FSM12 (2.2 nm), FSM8 (1.4 nm), 太陽化学株式会社より提供された TPMS4 (4.1 nm) とシグマ-アルドリッチ株式会社より購入した MSU-H (7.1 nm) を用いた。DSC 測定にはパーキンエルマー社製 DSC8500, ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製 DSC Q20P, Sii ナノテクノロジー社製 DSC120 等を用いた。

4. 研究成果

(1) シリカゲル細孔内に充填された水の融解過程

シリカゲル細孔中に充填した水の融点を、DSC 測定により求めた。融点は細孔径とともに低下した。シリカゲル細孔中で水が結晶化する際、シリカゲル細孔壁近傍に1分子層程度の不凍水層を形成することが知られている。細孔水の融点とバルク水の融点との差は、細孔直径を d 、水分子の厚みを t とすると $d - t$ の逆数に比例する。この関係は一般的に Gibbs-Thomson 式として知られている。しかし、この式は融解エントロピー及び界面自由エネルギー差が細孔径及び温度に依存しないことを近似することで得られるため、バルクから大きく離れたナノ細孔中の系に適用することについては議論がある。また、DSC 測定から得られた細孔水の融解エントロピーは、細孔径の減少とともに大きく低下することがわかった。これは、細孔内の氷への制限サイズ効果及びシリカ細孔壁からの界面効果、あるいは細孔内の氷の結晶化率の低下が理由として考えられる。

(2) シリカゲル細孔内に充填された不純物を含む水の融解過程

上記の結果、シリカゲルの細孔径を小さくすれば、No man's land においても結晶化しない水を作り出すことが可能であることが見出された。しかしながら、細孔内という極限状態に閉じ込められた水と一般のバルク水の物理化学的性質が同一であるかという

疑問が生じる。そこで、細孔内の水の性質を明らかにすることを目的とし、水に不純物として電解質や糖を加えた系に関して DSC 測定を行った。

バルクおよびシリカゲル細孔内に充填した 5.0 % (w/w) NaCl 水溶液の DSC 測定においては、NaCl 水溶液中の H₂O の融解、共融混合物の融解およびガラス転移に対応した熱異常が観測された。NaCl 水溶液中の H₂O の融解は、バルクおよび Q15 と FSM16 に充填した試料で観測された。共融混合物の融解はバルクと Q15 に充填した試料で観測された。FSM16 に充填した試料では共融混合物の融解が観測されずにガラス転移が観測された。このガラス転移は、細孔内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。水溶液中の水の凝固点の NaCl 濃度依存性から、水の相互作用距離を制限することによる凝固点降下に加えて、そこに不純物を加えることにより、さらに凝固点が降下することが見出された。

NaCl と同様の実験を、KCl、CaCl₂、シヨ糖、クエン酸ナトリウム等を不純物とした系に対して行った。その結果から得られた凝固点降下度の不純物濃度依存性から水の融解エントロピーを見積もった結果、細孔内における水の融解エントロピーはバルク水で予想される融解エントロピーと一致した。つまり細孔内に充填した水において観測された小さな融解エントロピーは、細孔中において結晶化せずに液体のまま存在している水（界面水）が存在しているために、バルク水よりも小さな融解エントロピーを示したことが明らかになった。またその融解エントロピーの差から界面の不凍結水層の厚みを見積もると約 0.5~1 nm となった。

(3) 高圧下における水の脱着過程

0.1~3.0 MPa の高圧下において、シリカゲル細孔内に充填された水の脱着過程を追跡した。バルク水の測定から得られた沸点は文献値とほぼ同じ値を示した。圧力上昇とともに TMPS-4 に充填した水とバルク水の沸点差に圧力依存性が見出され、また、FSM-16 と TMPS-4 に充填した水の沸点にも差が生じた。細孔に充填された水の沸点は圧力が大きくなるにつれバルク水の沸点との差が縮まったことから、さらに圧力を大きくした場合は両者の差がなくなると予想される。これは、超臨界に近づくにつれ細孔内であってもバルク水と同じような挙動になることを示している。また、細孔径が小さいほど高い沸点を示すことが見出された。

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6件)

伊東良晴, 藤森裕基, 名古屋啓太, 竹

村貴人「熱力学の視点から見た多孔質岩の熱物性精密測定と微小空孔の評価」第13回岩の力学国内シンポジウム&第6回日韓ジョイントシンポジウム 講演論文集, 793-796 (2012). [査読有り]
Y. Imai, B. Zhou, Y. Ito, H. Fujimori, A. Kobayashi, Z.-M. Wang, H. Kobayashi, "Freezing of Ring-Puckering Molecular Motion and Giant Dielectric Anomalies in Metal-Organic Perovskites", Chem. Asian J., 7, 2786-2790 (2012). [査読有り]
K. Oodo, T. Masuda, H. Fujimori, "Estimation of the pore diameter of organosilane-modified silica based on the fusion temperature of ice", J. Non-Cryst. Solids, 357, 683-685. (2011). [査読有り]
S. Hagiwara, H. Fujimori, "¹³C high-resolution NMR study of the effect of the deuterium isotope on liquid crystal CB00A-d₁₇", J. Non-Cryst. Solids, 357, 746-748 (2011). [査読有り]
N. Tanimoto, H. Fujimori, "Stabilization processes of metastable crystalline phases in 2,5-dichlorothiophene", J. Non-Cryst. Solids, 357, 731-733 (2011). [査読有り]
B. Zhou, A. Kobayashi, H.-B. Cui, L.-S. Long, H. Fujimori, and H. Kobayashi, "Anomalous Dielectric Behavior and Thermal Motion of Water Molecules Confined in Channels of Porous Coordination Polymer Crystals", J. Am. Chem. Soc., 133, 5736-5739 (2011). [査読有り]

[学会発表](計11件)

Yamamoto, A.; Nagoe, A.; Fujimori, H., "Phase diagrams of citric acid and sodium-citrate aqueous solutions", The Fifth International Symposium on New Frontiers of Thermal Studies of Materials, 2013/10/27-29, Yokohama (Japan).
Ito, Y.; Nagoe, A.; Fujimori, H.; Takemura, T., "Thermal behavior of water confined to exterior and interior of pores in diatomite powder", The Fifth International Symposium on New Frontiers of Thermal Studies of Materials, 2013/10/27-29, Yokohama (Japan).
Yamamoto, A.; Nagoe, A.; Fujimori, H., "Fusion of ice in three kinds of sodium citrate aqueous solutions", The 7th. International Discussion Meeting on Relaxation in Complex

Systems, 2013/7/21-26 , Barcelona (Spain).

Ito, Y.; Fujimori, H.; Takemura, T.,
“ Thermal analysis in the study of the adsorption water in layer structure of clay mineral ” , 7th. International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, 2013/7/21-26 , Barcelona (Spain).

Ito, Y.; Fujimori, H.; Takemura, T.,
“ Thermal behavior of the adsorption water in boring-core samples from Setagaya, Tokyo, Japan ” , 15th International Congress on Thermal analysis and Calorimetry, 2012/8/20-24, Osaka (Japan).

Yamamoto, A.; Nagoe, A.; Fujimori, H.,
“ Thermal properties of an aqueous solution of sodium dihydrogen citrate ” , 15th International Congress on Thermal analysis and Calorimetry, 2012/8/20-24, Osaka (Japan).

Ito, Y.; Fujimori, H.; Takemura, T.,
“ Thermal behavior of the adsorption water in clay mineral ” , The 2012 International Conference on Chemical Thermodynamics and The 67th Calorimetry Conference, 2012/8/5-10, Búzios (Brazil).

Yamamoto, A.; Nagoe, A.; Fujimori, H.,
“ Phase diagram of an aqueous solution of sodium dihydrogen citrate ” , The 2012 International Conference on Chemical Thermodynamics and The 67th Calorimetry Conference, 2012/8/5-10, Búzios (Brazil).

Nishizawa, M.; Urano, A.; Fujimori, H.,
“ Thermodynamical properties of sucrose-water solution confined within mesoporous silica ” , Unifying concepts in glass physics V, 2011/12/12-16, Paris (France).

Yokota, D.; Oodo, K.; Fujimori, H.,
“ DSC measurements of water confined within mesoporous silica in cooling and heating processes ” , Unifying concepts in glass physics V, 2011/12/12-16, Paris (France).

Nishizawa, M.; Urano, A.; Fujimori, H.,
“ DSC measurements of sucrose-water solution confined within mesoporous silica ” , 6th International & 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, 2011/8/1-4, Tokyo (Japan).

藤森 裕基 (FUJIMORI, Hiroki)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号 : 8 0 2 9 7 7 6 2