

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月25日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21340118

研究課題名（和文）

加圧低温水の液液相転移及び動的性質と、水への化学的圧力印加効果

研究課題名（英文）

Liquid-liquid phase transition and dynamic properties of low-temperature water under pressure, and chemical-pressurization effects on water

研究代表者

小國 正晴 (OGUNI MASAHARU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50144423

研究成果の概要（和文）：種々の第二成分を有する細孔内希薄水溶液の低温熱容量を測定した。純水で 233 K に観測された極大は、メタノール等を加えたときには消失し、ヒドロキシルアミン(HA)を加えたときには明瞭なピークに発達し、一次相転移の特徴を示した。相転移温度は HA 組成の増大とともに上昇し、圧力の増大とともに下降した。5 wt% HA 水溶液では、相転移ピーク強度は圧力の増大とともに減少した。これらの結果に基づいて、HA 添加は水に負の圧力印加効果を及ぼし、純水の液液相転移とその臨界点は負の圧力領域にあるという新たな相図モデルを提示した。

研究成果の概要（英文）：Heat capacities of the dilute aqueous solutions, with different second components, confined within silica nanopores were measured by calorimetry. The heat capacity maximum, which appeared around 233 K in pure water, developed to a clear peak with doping hydroxylamine (HA) while it disappeared with doping methanol and so on. The peak revealed characters of first-order transitions, and the transition temperature increased with increase in the HA composition  $x$  and decreased with pressurization. Simultaneously the transition peak area in the thermal analysis of a 5 wt% HA solution decreased with pressurization. Based on these results, we proposed a new model of  $p$ - $T$ - $x$  phase diagram in which HA doping provides an effect of negative pressurization on water and a liquid-liquid phase transition line and a critical point as the line terminal exist in a negative pressure range.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

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、ガラス転移、相転移、熱容量、構造緩和

## 1. 研究開始当初の背景

低温水は非常に特異な物質の一つであり、密度は 3.98 °C で最大を示す。これは、水が低温で水素結合ネットワークを形成することに依ると推測されるが、0 °C 以下で容易に氷に転移し、過冷却水の構造と構造変化ダイナミクスの実験的解明の道は閉ざされる。1 μm 程度のエマルジョンの水滴として結晶化を防ぐと、熱容量は  $T_S = 228$  K に向かって発散する挙動を見せるが、 $T_H = 235$  K で結晶化する [C. A. Angell et al., *J. Phys. Chem.* **86**, 998 (1982)]。一方、水蒸気を 80 K で凝結して (水分子が動けない) ガラス状態 (非晶質氷) とした試料では  $T_g = 136$  K に (水分子が動き始める) ガラス転移の存在が報告されたが、その証拠である熱容量の飛びは明瞭に決定していない。Velikov らは、ガラス転移に伴う発熱効果を解析し、 $T_g = 165$  K を主張している [V. Velikov et al. *Science* **294**, 2335 (2001)]。136 K 以上に加熱すると、 $T_X = 150$  K で結晶化して解明の道は閉ざされる。このため、常圧下  $T_X = 150$  K ~  $T_H = 235$  K の温度域は“未踏領域”の状態にある [O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998)] (図 1 参照)。

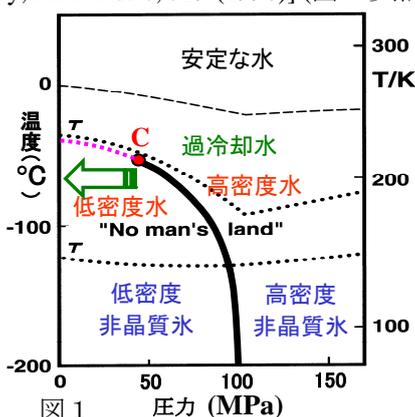


図 1 圧力 (MPa)

一方、三島らは 130 K 以下の低温で氷を加圧および減圧することで低密度非晶質氷 (Low density amorphous ice, LDA) と高圧下の高密度非晶質氷 (High density amorphous ice, HDA) を見いだした [O. Mishima et al., *Nature* **314**, 76 (1985)]。彼らは、図 1 に示すように、それぞれの高温には低密度水 LDL と高密度水 HDL が、したがって両者間の液～液相転移が存在し、さらに高温では相転移線が終焉する臨界点 C が存在すると予想した [O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 334 (2000)]。

我々は、細孔を利用して結晶化を防ぐことを企図した。シリカゲルを用いた細孔 1.1 nm では水は結晶化せず、2 nm 以上では結晶化することを見出した。さらに、1.1 nm 細孔水について、115 K に界面水の、160 K に内部水のガラス転移を見出した [M. Oguni et al., *Chem. Asian J.* **2**, 514 (2007)]。その後、細孔径分布が小さく、径を細かく制御可能な非

晶性多孔質シリカ MCM-41 を調製し、細孔径が 2.0 nm の内部水では 165 K と 210 K に、2.1 nm では 210 K のみにガラス転移を見出し、水のガラス転移温度は細孔径の増大とともに 115 K → 165 K → 210 K と不連続に増大すること、バルク水のガラス転移温度は 135 K や 165 K ではなく、210 K にあることを提示した [M. Oguni et al., *AIP Conf. Proceedings* **982**, 34-38 (2008)]。また、233 K に小さな熱容量の山を見出し、液～液相転移あるいはその影に相当する可能性を指摘した。

このように、水には多くの問題が未解明の状態にあった。1) 常圧下のガラス転移は 136 K 付近にある [G. P. Johari, *J. Chem. Phys.* **122**, 144508 (2005)], 165 K 付近にある [Y. Yu and C. A. Angell, *Nature* **427**, 717 (2004)], 210 K にある [M. Oguni et al., *AIP Conf. Proceedings* **982** (Complex Systems), 34-38 (2008)] の議論は熱かった。2) 常圧下 228 K に液～液相転移は存在する [A. Faraone et al., *J. Chem. Phys.* **121**, 10843 (2004).], しない [J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 189801 (2006)], 233 K に影がある [M. Oguni et al., *AIP Conf. Proceedings* **982**, 34-38 (2008)] の問題も未決着であった。3) 高圧下液～液相転移とその臨界点が存在するかの謎は“未踏領域”内にある。また、4) 低温希薄水溶液の構造と熱挙動も、その理解が待たれていた。

水が特異な性質を示す根本は水分子が水素原子と孤立電子対を 2 つずつ有することにある。非常に興味深いことは、ヒドロキシルアミン  $\text{NH}_2\text{OH}$  (HA) 分子が水素原子と孤立電子対を同数の 3 つずつ有すること、N-O 距離は  $\text{OH}\cdots\text{O}$  水素結合距離より短いこと (図 2) である。水への HA の添加は水素結合ネットワークを壊すことなく、図 2 緑矢印、従って図 1 緑矢印のように、水に化学的圧力印加効果をもたらす可能性が示唆された。

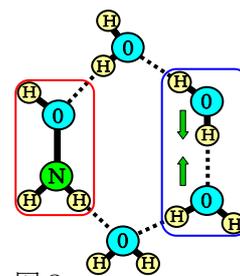


図 2

## 2. 研究の目的

(1) 35 mol% の HA 水溶液はバルク試料として、純水に近い希薄 HA 水溶液は結晶化しない程度に大きな細孔内の試料として、常圧下示差走査熱測定 (DSC) および断熱法に依る熱測定と誘電緩和測定を行い、液～液相転移挙動、ガラス転移挙動を解明する、(2) 純水挙動の圧力効果と常圧下の HA 水溶液挙動を統一的に理解するために、種々の一定圧力下で 0 ~ 35 mol% HA 水溶液の熱分析を行い、相挙動を明らかにする、(3) これらの測定・解析を通して、水の低温での構造秩序化と液液相転移挙動、さらにガラス転移を含む動的

挙動を温度、圧力、溶液組成、細孔径の関数として多次元に描き出す。同時に、(4)細孔径の構造形成への壁の結晶性/非晶性の相違効果、細孔の次元性についても検討を進める。

### 3. 研究の方法

MCM-41 は細孔径が比較的均一であり、細孔径が 1~5 nm のものを合成した。細孔径は、窒素分子を吸着させ、その吸着量~圧力の関係を BJH 法に基づいて算出した。

HA 水溶液は市販の 35 mol% 水溶液を利用した。示差走査熱量計(DSC)を用いて相転移温度を決定した。

結晶化せずに液体でいる細孔内 HA 水溶液や二次元水、結晶性壁構造を有する細孔水について、既設の断熱型熱量計を用い、熱容量と自発的エンタルピー緩和速度の温度依存性を測定した。

高圧下で利用可能な高精度熱分析装置を開発し、MCM-41 細孔内に閉じ込めた純水および HA 水溶液の測定を行った。

### 4. 研究成果

(1) 図3は細孔内部の氷の融解に基づく熱容量ピークの温度および熱容量極大の温度を細孔直径の逆数  $D^{-1}$  に対してプロットしたものである。融解温度は  $D^{-1}$  が增大(細孔径が減少)するにしたがって低下する。この低下は Gibbs-Thomson 式によって表現できる。重水において細孔内氷の融点は、軽水に比べて一様に 4 K 上昇した。これは、バルクにおける融点の差と等しく、結晶化-融解に関して軽水と重水はその性質を大きく変化させないことを意味する。

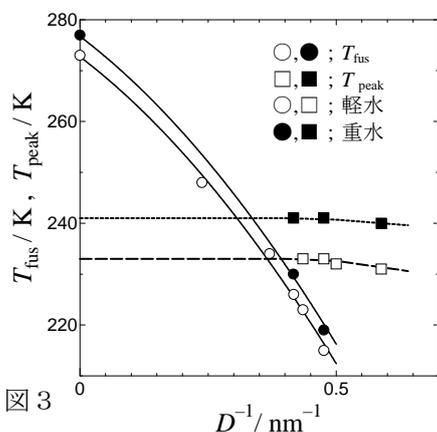


図3

融解温度とは対照的に、軽水において 233 K に観測された熱容量のブロードな極大は、細孔径にほとんど依存しない。ピーク温度が細孔径に依存しない性質は、 $T_{fus}$  に関する Gibbs-Thomson 効果、すなわち界面効果を考慮すると、(界面水 - 233 K 以上の内部水)と(界面水 - 233 K 以下の内部水)の2つの界面の界面自由エネルギーに有意な差がないことを意味する。そして、それは、この転移類似の挙動が液体間の構造変化であり、結晶のように分子配置が固定され界面に大きな

フラストレーションを生じないことを示唆する。また、重水において、このブロードな熱容量極大の温度は軽水に比較して 8 K 上昇した。これは、氷の融解温度の同位体効果よりはるかに大きく、ちょうど密度最大温度の差(軽水が 4 °C, 重水が 11 °C)に等しい。また、菅野らにより報告された、バルク水の等温圧縮率が温度低下に従って発散する特異温度(補外値)の同位体効果にも等しい。以上の結果は、細孔水で観測された軽水における 233 K, 重水における 241 K の熱異常がバルク水の過冷却状態で示す特異な挙動と同じ現象であることを強く支持する。それは、バルク水が過冷却状態で温度の低下とともに示す熱容量の特異な挙動が相転移のように発散するのではなく、233 K に幅広い極大を持ち、連続的に構造変化することを意味する。このような連続的な構造変化は、常圧の水が低密度水と高密度水の超臨界状態であるという三島らのモデルに整合的である。

図4には、MCM-41 細孔中の内部水の熱容量極大をバルク水に対応するように細孔直径を無限大まで補外したときの熱容量を赤い破線で示す。高温側の赤丸は、過去に求められたエマルジョン試料の文献値を表す。直径 2 nm 以下の細孔における内部水とバルク水は同様の熱容量挙動を示しており、その特異温度や熱容量の大きさもサイズの影響を受けないものと理解される。

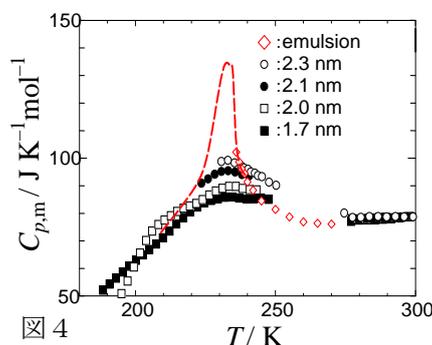


図4

図5は、メタノール、過酸化水素、ヒドロキシルアミン(HA)を第二成分とする水溶液の、隙間径 1.1 nm のシリカゲル細孔内に閉じ込めた、ガラス転移温度  $T_g$  の組成依存性を示す。

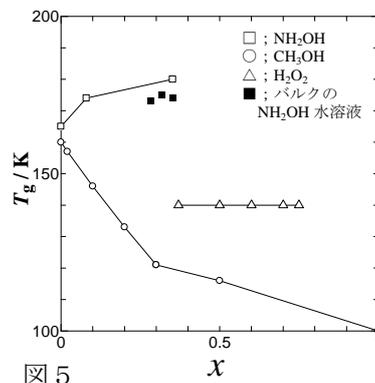


図5

$T_g$  は純水にメタノールを添加すると低下し、 $x > 0.3$  の組成依存性を純水 ( $x = 0$ ) に補外すると 136 K を与える。過酸化水素は  $x > 0.35$  のみで  $T_g$  が得られており、 $T_g$  を純水に補外すると、140 K が導かれる。これらの結果は水にメタノールや過酸化水素を添加すると水特有の水素結合ネットワーク構造を破壊する効果を与え、 $x > 0.3$  では水特有のネットワークが存在しないこと、言い換えると  $T_g = 136$  K は水特有のネットワークを有しない水分子の  $T_g$  であることを意味する。一方、HA では、 $T_g$  はむしろ増大しており、ネットワークが発達するものと推論される。また、1.1 nm 細孔内とバルクの  $T_g$  は同一であり、その構造はサイズに依存しないことを示す。

図 6 は、 $0.01 < x < 0.12$  の HA 水溶液の熱容量を示す。純水で 233 K に観測された熱容量ピークは  $x$  の増大とともに顕著になり、ピーク温度  $T_{peak}$  は高温側にシフトする。このピークは温度変化についてヒステリシスを示し、一次相転移であることが観測された。

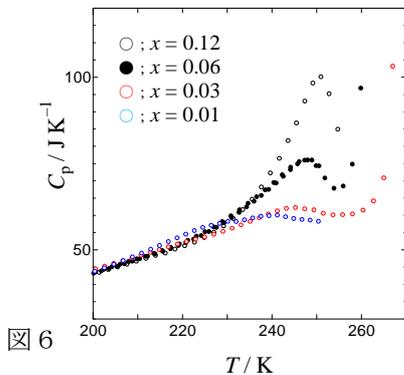


図 6

図 7 はピーク温度の HA 組成依存性を示す。純水に近い組成ではピーク温度は急激に増大し、水の低温構造が HA の添加に伴って安定化することを示す。メタノールや過酸化水素で観測された結果と対照的である。このピーク温度は、純水における極大温度と同様に、細孔径には依存しない。HA 水溶液における熱容量ピーク (相転移) が、純水の 233 K の熱異常と同じ起源に基づくことを示すと同時に、この細孔径に依存しないことがこの熱異常 (相転移) の特徴であると結論される。熱容

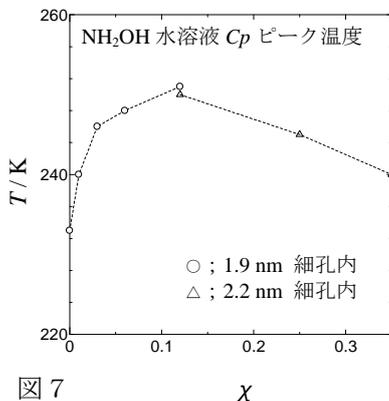


図 7

量ピークは HA 組成  $x = 0.12$  で極大を示すことから、純 HA が作る構造は純水とは異なることが推論される。

この相転移は、相分離に起源を持つものではない。相分離であれば、 $x = 0.12$  は上部臨界温度付近に相当し、この組成では二次相転移となってヒステリシスを示さない。実際には、他の組成以上に大きな吸熱効果が観測され、一次相転移の特徴を示した。また、純水において結晶化できない 2 nm 以下の細孔内においても観測され、転移温度が細孔径に依存しないことから、HA 水溶液の相転移が液液の一次相転移であることを示唆する。従って、水において長くその存在が指摘され、これまで実験的に発見されなかった液液相転移を、HA を添加してネットワーク形成を促進させることにより、初めて実現することに成功したものと結論される。

(2) 常圧下で見いだされた HA 水溶液の相転移挙動が圧力印加によりどのように変化するかは水の相挙動を理解する上に特に興味深い。図 8 は、本研究で製作した高圧下熱分析装置を用いて測定した、細孔径 2.5 nm 細孔内純水の融解の圧力下熱分析曲線を示す。ピーク温度は圧力印加に伴って低下するが、ピーク強度 (融解エンタルピー) は同程度の大きさである。

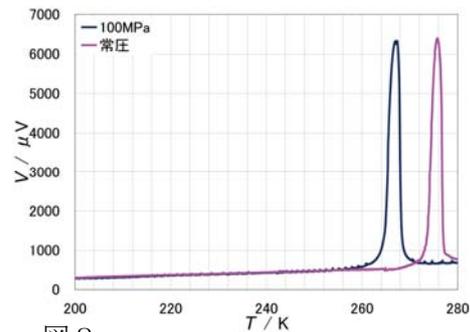


図 8

次に、直径 2.5 nm 細孔内純水の圧力下熱分析曲線を図 9 に示す。低温側の熱異常が細孔内純水の融解に対応する。ピーク温度は圧力とともに低温側にシフトするが、ピーク強度は純水の融解挙動と同様に、圧力にほとんど依存しない。

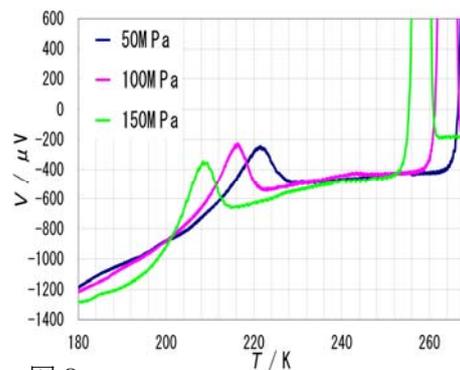


図 9

図 10 は、バルク水および 2.5 nm 細孔水の融解温度として熱分析曲線のピーク温度を取り、その圧力依存性を示す。バルク水と細孔水の融解温度の圧力依存性はほぼ等しい。

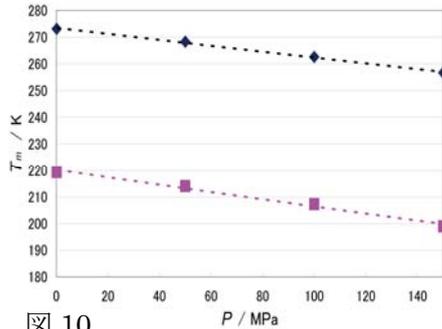


図 10

図 11 は、直径 2.7 nm 細孔内の 10 wt% HA 水溶液の圧力下熱分析曲線を示す。細孔内の HA 水溶液は結晶化せず、液液相転移に基づく熱異常を示した。熱異常の強度は圧力依存せず、0.1~150 MPa の範囲では一次転移であることが示された。

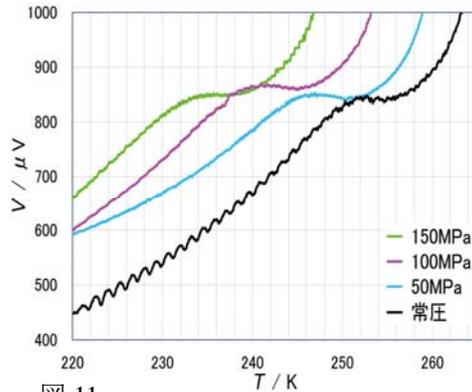


図 11

図 12 は、直径 2.0 nm 細孔内 5 wt% HA 水溶液の圧力下熱分析曲線を示す。熱異常温度は圧力とともに低温側にシフトし、ピーク強度も圧力とともに明瞭に小さくなっている。

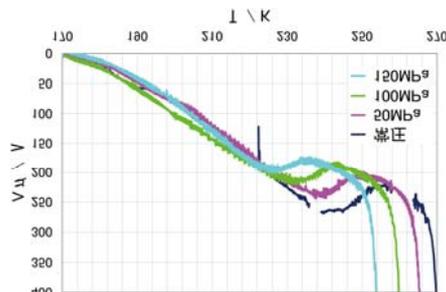


図 12

図 13 は、熱異常ピーク温度の圧力依存性を示す。青の丸および線は 10 wt%、紫の丸および線は 5 wt% HA 水溶液の結果を表す。液液相転移温度は圧力の増大とともに低下し、低温相の体積が高温相の体積より大きいことを示す。これは純水の低温低密度水 LDL と高

温高密度水 HDL の関係に対応している。

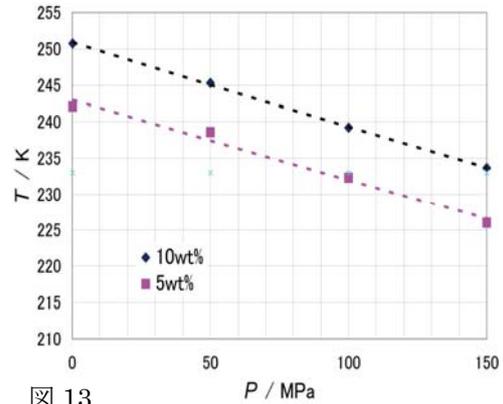


図 13

(3) ME の添加とは対照的に、HA を添加することによって、水素結合ネットワークの発達が促進された。これには、HA 分子の特性「水素原子の数：孤立電子対の数 = 1:1」が有効に作用している。HA 分子は水分子と整合的に水素結合ネットワークを形成・発達させるものと推測される。HA の導入は水の水素結合ネットワーク構造を発達・促進させるという意味で、化学的に圧力低減状態：負の圧力状態を出現させたと考えることができる。さらに、そのような化学的圧力低減状態で、過冷却水の熱異常が増大し、一次相転移に発展した事実は、純水の液液相転移が負の圧力下にあることを示唆する。

一方、5 wt% HA 水溶液の熱異常のピーク強度が圧力の増大とともに減少したことは、5 wt% HA 水溶液の相転移が圧力の増大とともに液液臨界点に近づく、あるいは相転移線を越えた Widom 線上で臨界点からさらに離れる振舞に対応する。10 wt% HA 水溶液において熱異常ピークが圧力変化に伴ってほとんど強度変化を示さなかったことは、10 wt% の圧力低減効果が非常に大きく、0.1~150 MPa の範囲では液-液相転移が完全な一次転移であったためと解釈される。

以上の理解に基づくと、低温純水に対して、図 14 に示す、全く新しい圧力~温度相図モデルを提示することができる。



図 14

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

(1) K. Watanabe, M. Tadokoto, and M. Oguni;

Thermal Characters of the Channel Water

Confined in the Nanopores with Crystalline

Pore-Wall Structure in  $[M(H_2bim)_3](TMA) \cdot nH_2O$ ,

*J. Phys. Chem. C* (jp302222r), accepted (2012)

(査読有).

(2) M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe and S. Namba; "Calorimetric Study of Water's Glass Transition in Nanoscale Confinement, Suggesting a Value of 210 K for Bulk Water, *J. Phys. Chem. B* **115**, 14023–14029 (2011) (査読有).

(3) A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, and S. Namba; Findings of  $C_p$  Maximum at 233 K for the Water within Silica Nanopores and Very Weak Dependence of the  $T_{max}$  on the Pore Size, *J. Phys. Chem. B* **114**, 13940–13943 (2010) (査読有).

(4) A. Nagoe and M. Oguni; Hydrogen-bond network formation of water molecules and its effects on the glass transitions in the ethylene glycol aqueous solutions: failure of the Gordon–Taylor law in the water-rich range and absence of the  $T_g = 115$  K rearrangement process in bulk pure water, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 325103/1–325103/8 (2010) (査読有).

(5) A. Nagoe, Y. Kanke and M. Oguni; Abrupt increase of  $T_g$  with dilution of methanol aqueous solutions within silica pores, as potentially reflecting development of a hydrogen-bond network inherent to the water molecule, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 365105/1–365105/7 (2010) (査読有).

(6) K. Watanabe, M. Oguni, M. Tadokoro and C. Kobayashi; Ordering and Freezing-in Phenomena of Nanochannel Water in Crystalline Organic/Inorganic Self-Assembled Complex  $[Cr(H_2bim)_3](TMA) \cdot 23.5H_2O$ , *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14323–14328 (2009) (査読有).

〔学会発表〕(計10件)

名越 篤史, 小國 正晴; 低温ナノ細孔水の相挙動への第2成分添加効果, 第47回熱測定討論会, 2011年10月22日, 桐生市民文化会館・桐生

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小國 正晴 (OGUNI MASA HARU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 50144423

(2) 連携研究者

東崎 健一 (TOZAKI KENICHI)

千葉大学・教育学部・教授

研究者番号: 30102031