

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：32616

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03490

研究課題名（和文）固液臨界現象の探索：物理的特徴および機構の調査

研究課題名（英文）Exploring solid-liquid critical phenomenon: physical characteristics and mechanisms

研究代表者

名越 篤史（Nagoe, Atsushi）

国土館大学・理工学部・准教授

研究者番号：70750579

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：メソポーラスシリカMCM-41細孔中の水の示す潜熱を示さない可逆な融解現象について、固液臨界現象の可能性を調査するために、高圧下温度変調示差走査熱量計を開発したが、粉末状の試料形状が原因でうまく測定できなかった。一方で、ほかに固液臨界点を示す物質を探索し、細孔直径1.9 nmのMCM-41に封じたトリスチアリンが可逆な融解、つまり固液臨界現象の可能性を示すことがわかった。細孔水と共通する特徴から、転移温度付近において液体相中の分子の配置・配向が結晶に似て秩序化していることが需要であることが示唆される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

小さな水分子ですら結晶化できないような細孔直径1.9 nmのメソポーラスシリカ細孔中で、比較的巨大的な分子であるトリスチアリンが結晶化し、明瞭な融解ピークを示すことがわかった。細孔壁が非晶質で内部と不連続なため、これまでに知られているもっとも小さな有機物の結晶だと考えられる。脂質分子であるトリスチアリンの多形の制御は、食品科学を中心として広く応用が期待される。また、今回開発した高圧下熱分析装置は、多くの物理化学・物性物理分野において有用であると考えられる。今回取り扱ったブタンジオール水溶液は、本研究テーマとは直接関係ないが、この高圧下熱分析装置によって、興味深い相挙動を示すことが分かった。

研究成果の概要（英文）：A high-pressure temperature modulated differential scanning calorimeter was developed to investigate the possibility of a solid-liquid critical phenomenon of water confined within mesoporous silica MCM-41 which shows the reversible melting phenomenon without latent heat. But the measurement of the sample was not successful due to the powdered sample shape. On the other hand, on the explore of other substances that exhibit a solid-liquid critical point, and it was found that tristearin confined in MCM-41 with a pore diameter of 1.9 nm exhibits the possibility of reversible melting, that is, the solid-liquid critical phenomenon. The characteristics common for pore water suggest that it is important for the phenomenon to order the arrangement and orientation of molecules in the liquid phase similar to those of crystals near the transition temperature.

研究分野：物理化学

キーワード：細孔水 熱分析 熱測定 トリスチアリン 相転移 臨界点

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

液体が気体に蒸発する現象は通常 1 次相転移として観測されるが、高温高圧下において両者の構造的な違いが消失して、相転移は連続的な状態変化となる。これがよく知られた気液臨界現象である。一方で、固体と液体の間では臨界現象は存在しないとみなされている。これは、無秩序な液体と周期的に配列した固体の間には対称性に違いがあるからである。しかし、もし系のサイズが分子数個に制限されたとしたら、その対称性には本当に大きな違いがあるといえるだろうか？例えば、カーボンナノチューブ (CNT) に封じた水の MD 計算において固体相と液体相の間で連続的に構造変化することが特定の温度圧力領域 (超臨界状態) で観測されている [K. Mochizuki et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 112, 8221 (2015)]。そもそも相転移は多自由度系の協力現象であり、長距離スケールの現象である。系のサイズが分子数個に制限された状態では、当然、冷却する際に 1 次相転移は観測されず連続的な変化のみが観測されることが予想される。しかしながら、MD 計算を除き分子数個分に対応する直径の細孔中に封じた多くの液体に関する実験において、実際には観測されていない。

報告者は、これまでに MCM-41 細孔に封じた氷 Ih 相の水への融解について研究してきた。その結果、細孔直径 2.3 nm 以上では氷 Ih 相の融解は結晶化・融解の温度ヒステリシスを示す明瞭な 1 次転移であったが、細孔直径の減少に伴って融解温度が低下し、細孔直径 2.1 nm では潜熱やヒステリシスが存在しない 2 次転移のような融解が 214 K に観測された [A. Nagoe et al., J. Phys. Chem. B 114, 13940 (2010)]。しかしこの相転移が本当に 2 次転移か、あるいは高次の転移であるのかについては、確証が得られていない。

2. 研究の目的

本研究は、細孔直径 2.1 nm のメソポーラスシリカ MCM-41 細孔内に封入した氷 Ih 相の融解について調査することで、MD 計算以外の実験ではいまだ確認されていない固・液臨界現象を、実験的に確認することと、その物理的な特徴や起源を明らかにすることを目的とする。また、得られた知見から、水以外の物質における固液臨界現象の実現を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、高圧下での温度変調示差走査熱量計 (TM-DSC) の開発と、それを用いた細孔水の固液相転移の臨界点の探索、細孔水の融解ピークへの第 2 成分添加効果の調査、そして、水以外の物質での固液臨界現象の探索、という 3 つの方法を試みた。

4. 研究成果

ピストンシリンダー型高圧セルをもちいた 2 種類の高圧下熱分析装置を開発した。開発した高圧下 TM-DSC では、圧力セル内に双子型に測定試料と参照試料を配置し、それぞれに温度変調用ヒーターと温度測定用熱電対を設置した。試料の周囲は圧力媒体ダフニ 7373 で満たしてあり、15 kbar まで静水圧を印加することが出来る。リン酸二水素カリウム結晶の 123 K の強誘電相転移をもちいて装置性能の評価を行った。すでに報告されている相転移温度の圧力依存性と同様に、圧力印加と共に相転移温度が低下する様子が観測された。信号強度に関しては、温度変調成分は十分な感度で測定できたが、一方、圧媒体への熱拡散の影響もあり定常熱流の感度は小さかった。

MCM-41 は試料形状がパウダー状であり試料内での熱伝導が悪いことが予想され、単結晶試料よりもさらに測定条件が悪くなると考えられる。そこで、同じピストンシリンダー型圧力セルを用いて、試料量を最大限確保した熱分析装置も開発した。図 1 に、試料容器の概略図を示す。通常、圧力セルを用いる時は、圧力セル内に圧力媒体と測定試料を封じる。圧力媒体として液体や粉末を用いることで測定試料に静水圧がかかるように工夫する。ただし、この方法だとごく少量の測定試料しか封じることが出来ない。さらに、熱測定を行う際は測定試料と圧媒体のどちらに由来する信号が分離するのが難しくなる。本研究で対象としているのが、バルク液体試料や粉末 MCM-41 に吸わせた液体試料であることから、測定試料そのものに圧媒体としての役割を担わせた熱分析装置を開発し、ブタン

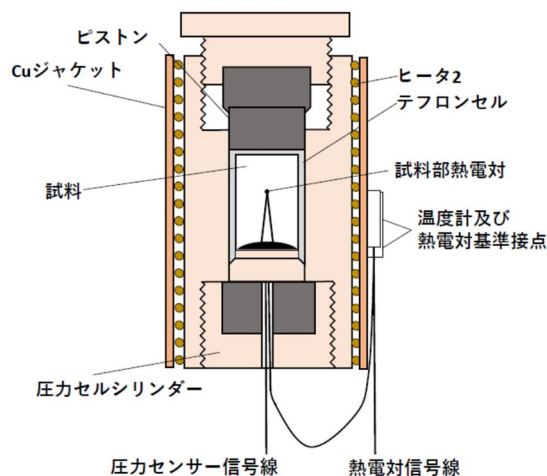


図 1 高圧下熱分析装置の概略図

ジオール水溶液や水の高圧熱分析に適用した。ブタンジオール水溶液が低温で示す1次相転移は210 K付近であり、通常の水溶液中の氷の融解としては凝固点降下では理解できないほど低い。MCM-41 細孔中の水の融解のように、ミセルに閉じ込められた低次元かつ有限サイズ効果を受けたマイクロな氷であることが予想された。しかしながら、高圧下熱分析では、1次転移に特有のヒステリシスを示すとともに、放射光実験によって、固溶体様の水和物が形成されていることがわかった。この結果については、「高圧 DTA の開発とクラスレートハイドレートへの適用」というタイトルで第59回熱測定討論会にて報告した。

このように液体試料の結晶化、融解等の熱異常の検出に成功したが、現在の測定では圧力精度に改善の余地がある。液体の圧媒体を用いた高圧測定では、圧媒体の熱収縮が問題になる。そのため、外部から動的に圧力を制御するか、圧媒体の熱収縮による圧力変化を予め測定しておく必要があり、ダフニ 7373 などは温度による圧力の変化が調べられており、圧力補正が可能である。今回の研究では、試料そのものを圧媒体として利用したので、温度変化による圧力変化が分からない。今後、圧力ゲージを圧力セル内部に封じる等の試みを行って、圧力・熱同時測定を可能にしていく予定である。

MCM-41 細孔中水への第2成分添加効果を検証するために、水と低温でも均一に混合しやすいメタノールを MCM-41 細孔水に添加して、融解挙動を断熱型熱量計で調査した。メタノールをモル組成 $x=0.1$ 程度の添加で細孔水のガラス転移温度は急激に低下し、バルクでもガラス化する高組成のメタノール水溶液と同じ濃度依存性を示す。これは、メタノールの混入によって、低温の水が作る正四面体様の水素結合ネットワークが破壊されるためである。このとき、210 K 付近の潜熱が断熱型熱量計では観測できない細孔水の融解は、凝固点降下により低温にシフトし、ピークが低温側に裾を形成しブロードになる。さらに、吸熱的な緩和現象を示すことから間違いなくこの融解は1次転移であることがわかる。このことは、潜熱を示さない細孔水の融解が、液体の水が低温で氷のような正四面体水素結合ネットワークを形成すること、細孔に閉じ込められた氷で長距離秩序が抑制されていることにより、固液の2相間の違いが小さいことに由来し、メタノールの添加により水溶液中の水素結合ネットワークが破壊され、氷との間の構造的な違いが大きくなったことを示唆する。一方で、氷中にはメタノールが混入できないことから、固液の2相間の違いは、メタノール組成の違いが大きいため、上述の水素結合ネットワークの寄与を評価することが難しい。

固液臨界現象を示す物質は、水と同様に相転移温度付近で液相と固相の間の構造的な違いが小さいものと予想される。構造をより変化させることができるのは液相であるため、液相中で分子の配置や配向が秩序化しやすい傾向をもつ物質を候補物質として調査した。本研究では、棒状の分子形状を持つトリステアリンを MCM-41 のシリンダー状細孔に封じることで、液晶のように配向を制限することを考えた。バルクとトリステアリンは、最安定な β 相、準安定な β' 相、もっとも融点の低い α 相の3つの結晶状態をもつ。このうち、 α 相は、結晶格子中のアルキル鎖の配向が無秩序であり、高分子の回転相と似ている。断熱型熱量系による熱容量測定では安定な β 相と比較して大きな過剰熱容量を示し、低温では β' 相類似の副格子構造を示し、アルキル鎖の配向が秩序化する。MCM-41 のようなシリカ細孔に封じた場合、低温では α 相に結晶化した。水でも結晶化しないような細孔直径 1.9 nm の細孔中でも明瞭な α 相の融解ピークが観測された。融点は 270 K 付近であり、融点付近においてアルキル鎖の配向は無秩序のままである。DSC 測定で冷却方向・加熱方向両方を測定すると、ヒステリシスが観察されず、可逆な

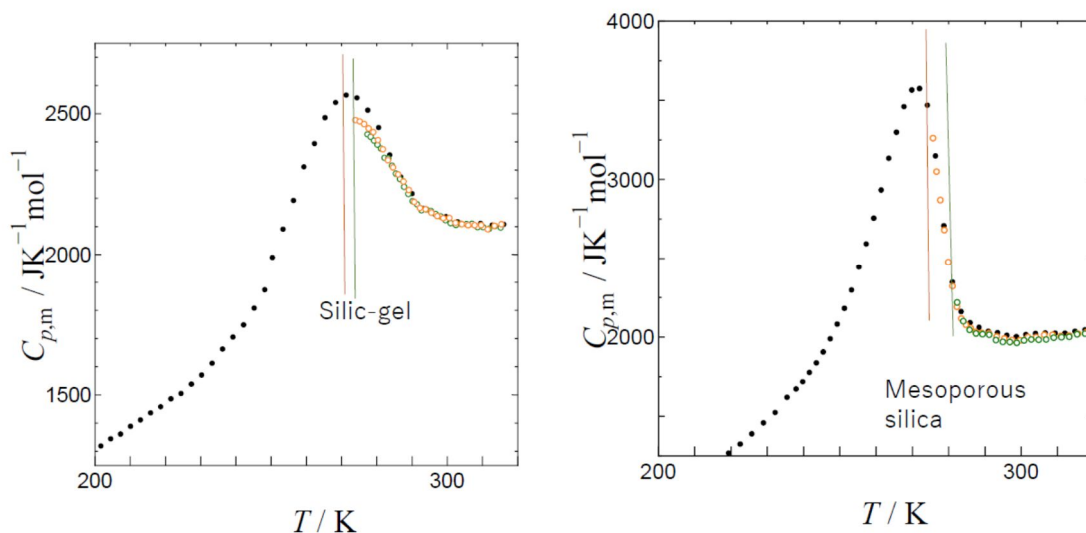


図2 シリカゲルおよびメソポーラスシリカ (MCM-41) 細孔中のトリステアリンの融解ピークの冷却温度依存性

融解現象が観察された。

MCM-41 は、1次元シリンダー状の細孔形状をもつが、3次元にランダムな網目状のネットワーク構造をもつ富士シリシア製の球状シリカゲルキャリアクトに封じた場合、MCM-41に封じた場合と同様に α 相の融解ピークが観測された。断熱型熱量計で測定すると、冷却温度に依存して、ピークの大きさ変化するためシリカゲル細孔中のトリステアリンの融解は不可逆な現象である。また、DSC測定でも明瞭なヒステリシスが観測された。図2にMCM-41及びシリカゲル細孔中に封じたトリステアリンの融解ピークの冷却温度依存性を示す。シリカゲル細孔とMCM-41細孔に封じた場合で、顕著な違いが生じているが、その原因は細孔形状である。MCM-41のシリンダー状細孔では、液相のトリステアリンでも細孔の軸方向と平行に分子配列し、 α 相と類似の構造をとる。一方で、網目状のネットワーク構造を形成するシリカゲル細孔中では、細孔中に多くの分岐点が存在し、そこではアルキル基の配向について分岐しているどちらの細孔と平行に整列するかというフラストレーションが存在する。このため、液体中で分子の配向が乱れた状態が多くなり、結晶との構造の違い明瞭となる。このことから、固液臨界現象を示すためには、液体相中で結晶相と同じような分子の配置・配向秩序を形成しやすい物質を選択することが重要であることが示唆される。この結果について、『CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF TRISTEARIN CONFINED WITHIN MESOPOROUS SILICA. AND SILICA-GEL PORES』というタイトルで、The 26th International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2023)にて発表した。

今後はバルクのトリステアリンに剛直な棒状分子を添加して、分子配置・配向の秩序化を促進し、細孔に封じなくても固液の可逆な相転移を実現することを構想している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Atsuhsu Nagoe
2. 発表標題 RYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF TRISTEARIN CONFINED WITHIN MESOPOROUS SILICA. AND SILICA-GEL PORES
3. 学会等名 The 26th International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 生方翔, 名越篤史
2. 発表標題 1,2-ジオール系水溶液の精密熱容量測定
3. 学会等名 第59回熱測定討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西村真夏斗, 名越篤史
2. 発表標題 MCM-41 細孔中のトリスチアリンの断熱型熱量計による精密熱容量測定
3. 学会等名 第59回熱測定討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上田 康平, 片岡 大芽, 小島 達弘, 名越 篤史
2. 発表標題 高圧 DTA の開発とクラスレートハイドレートへの適用
3. 学会等名 第59回熱測定討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 名越 篤史, 小島 達弘, 上田 康平, 尾関 智二, Shen Yunting, 川路 均, 小國 正晴
2. 発表標題 1,2-ブタンジオール水溶液の低温構造の研究
3. 学会等名 第59回熱測定討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	上田 康平	阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・准教授	
	(Ueda Kohei) (60612166)	 (56101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------