

ナノ多孔体が水の相変化に及ぼす多様な効果

理学部 化学科 橘高茂治、鈴木茂文

ナノポーア、メソ多孔体、吸着材、MCM-41、水、ジオキサン、相変化、

[研究目的] 制限空間に閉じこめた液体の性質が、バルクのものとは異なることは多くの研究によって明らかにされてきている。その研究には種々の手法が用いられており、DSC 測定は熱力学的性質を調べるのに非常に有用であることから広く利用されている。本研究でもこれまで、水の凝固、融解における制限空間効果を調べてきた。本報告では、多孔体外部表面における水およびジオキサンの特異な凍結現象を DSC 測定によって見いだしたので報告する。

[実験] 試料の多孔体にはこれまで研究に用いてきた種々の細孔径を持つ MCM-41 を、¹⁾また確認実験用のゼオライトは市販のものを水洗して用いた。DSC 測定には、TA インストルメントの Q10 を用いた。この試料では、液体中に沈めた多孔体を真空引きして細孔内の空気を除去して細孔内に液体を導入した。また、粒子表面に少量の過剰液体を残して測定した。

[結果と考察] Fig.1 に種々の細孔径の MCM-41 に接触した水の DSC 曲線(冷却方向)を、表面に大過剰に存在する水の冷却に伴う水の凍結ピークは 250 K より高温に現れる。細孔内の水の凍結によるピークには細孔径依存性がある。ここで注目

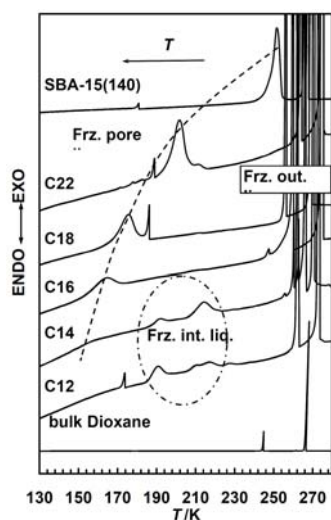


Fig. 2. MCM-41 に接触したジオキサンの DSC 曲線

すべきは C16 以下の試料では細孔内水が凍結する前に明瞭なピークが試料に無関係にほぼ同じ温度に現れる。細孔内水に凍結の起こらない C10、C8 でも観察される。また、マイクロ多孔体ゼオライトでもみられた。これらの事実は、これらのピークが細孔内の水の凍結に由来するものでなく、その外部表面におけるものであることを示している。細孔を持たない溶融シリカ球を用いての測定では、これらのピークは全く現れなかった。この粒子表面の水の凍結が細孔の存在、即ち細孔内の不凍水によって遅延されていることが分かる。ジオキサンは、凍結すると、固体として相転移を示す非極性分子である。Fig. 2 にジオキサンについての結果を示す。表面に過剰にある相では bulk に似た転移ピークが観察されるが、細孔内では見られない。C12、C14 の系で水と同様の界面凍結が起こっていると考えられる。

1) S. Kittaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 3223

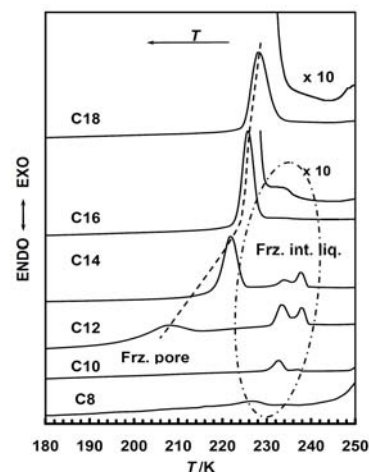


Fig. 1. MCM-41 に接触した水の DSC 曲線