

シリカゲル細孔内における水の DSC 測定

(日大院・総合基) ○横田大典, 大渡健太, 藤森裕基

【緒言】

水は最も身近な物質であるが、4°Cで密度最大になることや十数種類の結晶構造を持つなど特異的な物性を示す。そのため、水の物性研究は様々な自然現象への理解を深める。また、特に細胞の内部などで水はサイズを大きく制限されているため、クラスターサイズの水の研究は生化学などの分野に影響を与える。本研究では、一次元の細孔をもつシリカゲルである TMPS-1.5、2.7、4 及び TMPS-4 の細孔壁面を 3-aminopropyltriethoxysilane で化学修飾した TMPS-4M に水を充填し、冷却過程と加熱過程における詳細な示差走査熱量測定 (DSC) を行った。また、細孔を持たない TMPS-4C においても水を添加し、DSC 測定を行った。

【実験】

TMPS-1.5、2.7、4 及び TMPS-4M は真空下 100°Cで1週間以上乾燥させた。シリカゲルに細孔容積の 200%の H₂O を滴下し、30 分以上振動を与えることにより、H₂O を細孔内に充填した。水を閉じ込めるために用いた多孔質シリカは太陽化学株式会社製の TMPS を用いた (Table.1)。熱分析には Perkin Elmer 社製 DSC 8500 を用い。測定温度範囲 200~300 K、昇温及び降温速度 5 K min⁻¹ で測定を行った。試料容器にはアルミニウムセル、リファレンスには空セルを用い、試料の冷却には液体窒素を用いた。また、細孔を持たない TMPS-4C も上記と同様の条件で DSC 測定を行い、TMPS-4 等の結果と比較検討した。

Table.1 メソポーラスシリカ (TMPS) の特性

	pore diameter / nm	pore volume / cm ³ g ⁻¹	chemical modification
TMPS-1.5	1.8	0.373	non
TMPS-2.7	2.7	0.627	non
TMPS-4	3.9*	1.158*	non
TMPS-4M	3.3*	0.360*	3-aminopropyltriethoxysilane

*は窒素吸着測定による実測値で他は太陽化学株式会社の公表値。

【結果・考察】

Fig. 1 および Fig. 2 はそれぞれ、水を TMPS-4、TMPS-4M、TMPS-2.7 及び TMPS-1.5 に充填した試料の冷却過程と昇温過程の DSC 測定結果を示す。冷却過程および昇温過程ともに、複数の熱異常が観測された。Fig. 3 には細孔を持たない TMPS-4C に 200%(w/w)の水を添加したときの DSC 測定結果を示す。これらの結果を比較検討すると、Fig. 1 において、TMPS-4、TMPS-4M 及び TMPS-1.5 で観測された 255 K 付近の吸熱ピークは、シリカゲルの表面に付着していた水の凝固であると考えられる。TMPS-2.7 では、同様のピークが観測されなかったことから、シリカゲル表面に水が付着していないと考えられる。

Fig. 1 の冷却過程において、240K 以下の発熱は細孔内の水の凝固と考えられ、細孔径が小さくなるに従い、凝固点が低くなっていく。TMPS-4、TMPS-4M 及び TMPS-2.7 においては、シリカゲル表面の水の凝固と、細孔内の水の凝固の間に小さな発熱が観測された。これは、細孔付近に存在する水の凝固の可能性が考えられる。TMPS-1.5 においては、DSC の測定結果から、内部水がほとんど凝固していないと考えられる。

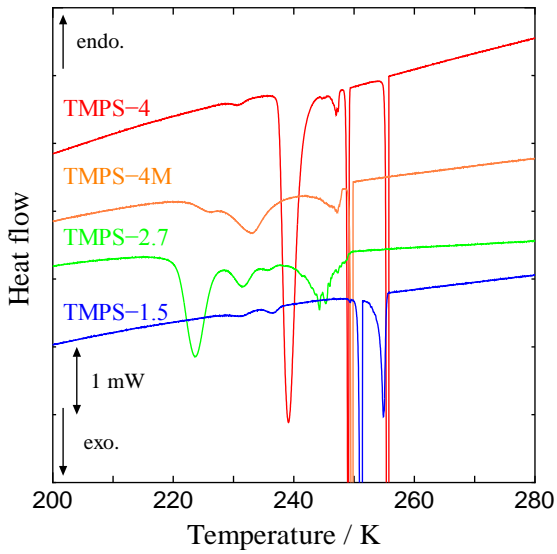


Fig. 1. シリカゲル細孔内に充填した水の DSC 曲線(冷却過程).

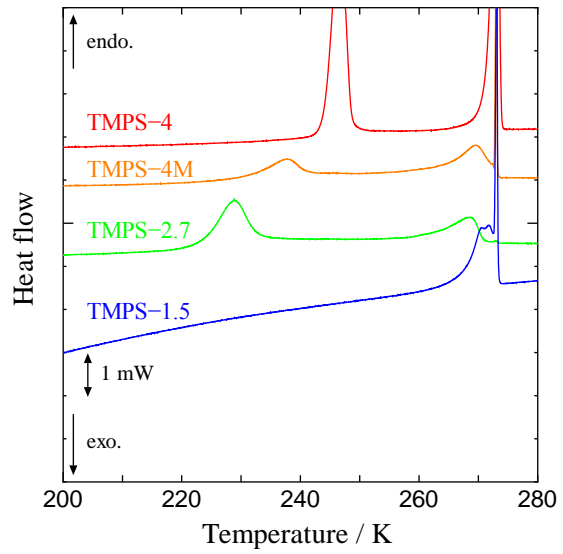


Fig.2 シリカゲル細孔内に充填した水の DSC 曲線(昇温過程).

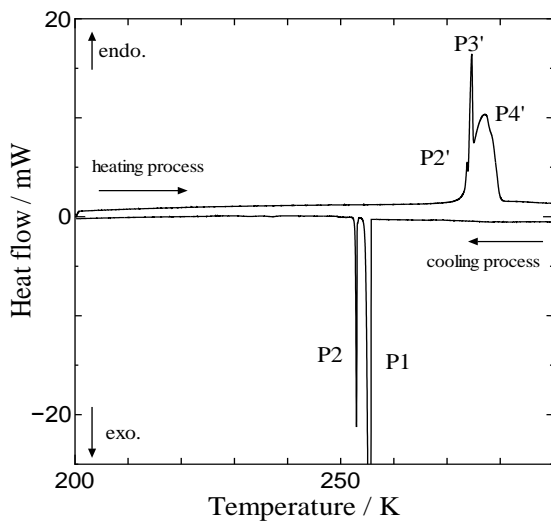


Fig.3. TMPS-4C に H₂O を 200%(w/w) 添加した試料の DSC 曲線.

【謝辞】

シリカゲル TMPS シリーズを提供くださいました太陽化学株式会社にお礼申し上げます。また、DSC 測定にご協力いただきました株式会社パーキンエルマージャパンにお礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] Y. Nishioka and H. Fujimori, *Complex Systems*, 363 (2008).
- [2] S. Kittaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 8538 (2009).