3B12

メソ多孔性シリカ MCM-41 中に閉じ込められた 1,4-ジオキサン–水二成分溶液の熱挙動、構造、およびダイナミクス

（ 福岡大理 [1]，岡山理大理 [2]，ポール・シェラー研 [3]，レオン・ブリルアン研 [4]）
浦部俊雄 [1]，吉田亨次 [1]，橘高茂治 [2]，Juranyi Fanni [3]，Bellissent-Funel Marie-Claire [4]
○山口敏男 [1]

Thermal behavior, structure and dynamics of 1,4-dioxane-water binary solutions confined in mesoporous silica MCM-41

(Fukuoka Univ.[1], Okayama Univ. Sci.[2], Paul Sherrer Inst.[3], Lab. Léon Brillouin[4])
Toshio Urabe[1], Koji Yoshida[1], Shigeharu Kittaka[2], Fanni Juranyi[3], Marie-Claire Bellissent-Funel[4],
○Toshio Yamaguchi[1]

【序】メソ細孔中に閉じ込められた水などの分子液体の熱挙動、構造やダイナミクスは、閉じ込め効果や界面との相互作用によりバルクとは大きく異なる。我々は、これまで細孔径 21 Åのメソ多孔性シリカ MCM-41 C10 中に毛管凝縮状態で吸着した水で 180 K まで凍結せずに、220 K 付近で非 Arrhenius 型から Arrhenius 型への dynamical crossover が観測され、高密度水-低密度水の構造転移に対応することを報告した[1-3]。一方、有機溶媒－水二成分溶液はクロマトグラフィーや溶媒抽出などで重要な溶媒である。1,4-ジオキサン-水二成分溶液のバルク状態ではジオキサンモル分率 0.3 付近で水の四面体類似構造からジオキサン本来の構造へミクロ構造転移が起こることを報告した[4]。本研究では、メソ多孔性シリカ(MCM-41 C18)中に閉じ込めた 1,4-ジオキサン-水二成分溶液について、示差走査熱量測定(DSC)、X 線回折(XRD)、および準弾性中性子散乱(QENS)測定により、293 K–90 K における熱挙動、構造、ダイナミクスを種々のジオキサンモル分率で明らかにした。また、対応するバルク溶液の性質と比較することにより、閉じ込め効果を考察した。

【実験】MCM-41 C18 粉末試料(比表面積 837 m^2/g、細孔体積 0.838 cm^3/g、細孔径 36 Å)は実験室で合成した。1,4-ジオキサン-水二成分溶液はモル分率 x_{dio}= 0~1 の範囲で調製した。二成分溶液は細孔内へボルテックミキサー(LMS TUBE MIXER TM-2000)を用いて導入した。DSC 測定は、TA Instrument 10Q を用いて、90–293 K で行なった。XRD 測定は、R-AXIS RAPID Ⅱ (Rigaku)で Mo *Kα* 線を使用し、190–298 K で行った。測定した試料の x_{dio} は 0.18、0.5、0.7 である。QENS 測定は Paul Scherrer Institut (Swiss Spallation Neutron Source) 飛行時間型分光器 FOCUS を用いて、310–263 K で行った。測定した試料は重水素化(d_8) 1,4-ジオキサン水溶液 x_{dio}= 0.18、0.7 である。

【結果および考察】 <u>DSC測定</u>: Fig. 1にバルクおよびMCM-41 C18中の1,4-ジオキサン-水二成分溶液のDSC曲線(昇温方向)を示す。バルクの純1,4-ジオキサンでは284 Kと276 Kにピークが観測され、それぞれ融点と結晶相がⅡからⅠへの構造転移点に帰属された。一方、細孔内では200 Kにブロードなピークが観測された。バルクの二成分溶液ではx_{dio}=0.18を境に、x_{dio}≥0.18では水の方が、x_{dio}<0.18では1,4-ジオキサンが高温側で融解するピークを観測した。一方、細

孔内では210 Kと200 Kに融解ピークが観測され、x_{dio}にあまり依存しない結果が得られた。

<u>QENS測定</u>：Fig. 2は、MCM-41 C18中の1,4-ジオキサン－水二成分溶液中の水のQENSデータについて、並進運動のみを考慮した跳躍拡散モデルにより解析した結果を示す。得られた値からArrheniusプロットを行い、活性化エネルギーE_aを求めた。x_{dio}= 0.71、0.18の各水溶液、バルク水について、それぞれ(8.5±2.0)、(14.2±1.6)、(17.9±0.9) kJ/molであり、ジオキサン濃度が増すにつれて、活性化エネルギーは減少した。ジオキサン低濃度側では多くの水分子は細孔壁のシラノール (Si-OH) 基と水素結合を形成するために水分子の運動は抑えられるが、ジオキサン高濃度側ではジオキサン分子により水分子とSi-OH基との水素結合が阻害されるためと解釈した。

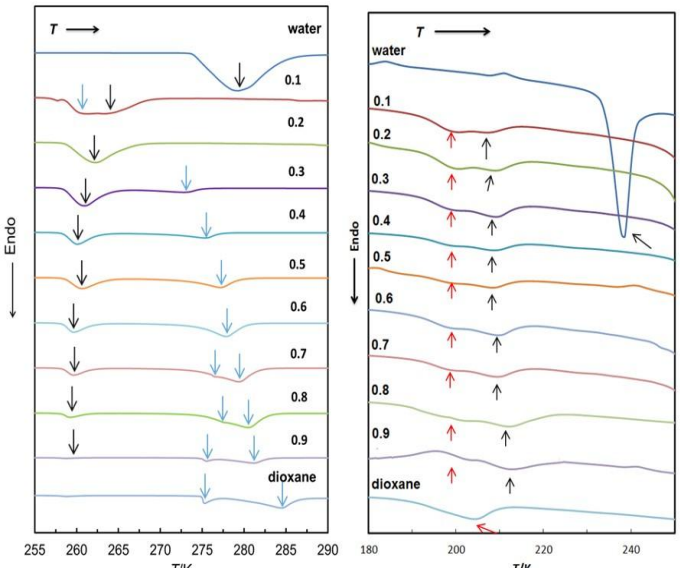

Fig. 1. DSC curves of 1,4-dioxane-water binary solutions in bulk (left) and MCM-41 C18 (right).

<u>XRD測定</u>：純1,4-ジオキサンでは、温度を下げていくと、バルクではⅠ相とⅡ相への結晶化を確認した。一方、細孔中では低温でも結晶化に伴うBraggピークは現れず、ガラスに転移したと考えられる。細孔中の二成分溶液(x_{dio}=0.18)では氷結(氷I_C)に伴うBraggピークが210 K以下で観測された。したがって、細孔中では水のみが凍結し、ジオキサンはガラス状態になると結論できる。MCM-41 C18細孔中では、水の四面体構造からジオキサン構造へのミクロ構造転移はx_{dio}=0.5付近で観測され、バルクの値x_{dio}=0.3よりジオキサン高濃度側で起こることが確認された。この結果は、細孔中では、水分子はシラノール基に水素結合をすることにより細孔壁近傍で水クラスターが形成されるためと考えられる。

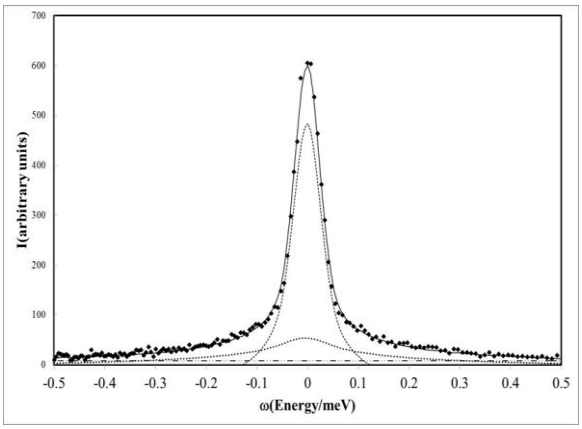

Fig. 2. QENS spectrum of H_2O in 1,4-dioxane (d_8)-water binary solutions confined in MCM-41 C18 (x_{dio}=0.18) at 310 K with broad quasi-elastic peak and resolution function.

[1] 山口敏男ら、分析化学, **60**, 115 (2011). [2] S. Kittaka, et al. J. Chem. Phys. **138**, 204714 (2013). [3] K. Yoshida, et al. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 064101 (2012). [4] T. Takamuku, et al. J. Mol. Liq. **83**, 163-177 (1999).