

4C07 MCM-41 細孔内の水の挙動と細孔の実効径

(東工大院理工¹、帝京科大理²) 菅家康弘¹、難波征太郎²、小國正晴¹

【序】水は過冷却状態で熱容量が異常に増大するなど、特異な性質を示すことが 1971 年に発見され、その詳細は現在まで 30 年以上に亘って研究者の議論を呼んでいる。未だ結論を得るに至っていない原因は、水が 235 K 付近で均一結晶核生成を示し、それ以下の温度では結晶化してしまうことにある。しかし、ナノ細孔中に水を閉じ込めてサイズを制限することで、結晶化を抑制することが可能である。また、水は自然界においてしばしば nm サイズの微小な形に制限された集合体として見いだされる。例えば、鉱物などの多孔質中、細胞内部や生体高分子・生体膜の表面、また宇宙空間においては星間塵粒子上に凝縮して存在している。サイズの制限された水の性質の解明は、バルク過冷却水の性質を洞察するための知見を与えるのみならず、それ自身として生物学、地球科学や触媒作用を理解する上でも重要である。

われわれは多孔質シリカ MCM-41 のナノ細孔中に水を導入し、サイズ効果（及び界面効果）により結晶化を抑制した水について興味深い性質を発見した。

【実験】MCM-41 の細孔径は合成時に用いる界面活性剤の主鎖の長さ（炭素数）を変えることで制御可能である。本研究では、炭素数 8, 10, 12, 12/14 (12 と 14 が半々), 14, 16, 22 で合成したものを細孔基質として使用した。これらは均一な細孔を有し、細孔の配列構造は六方である。合成した MCM-41 は 200 °C で 20 h 真空乾燥し、細孔から過剰の水などを取り除いた。この細孔内に凍結脱気した水を蒸散導入して測定試料とし、断熱法熱量測定を行った。

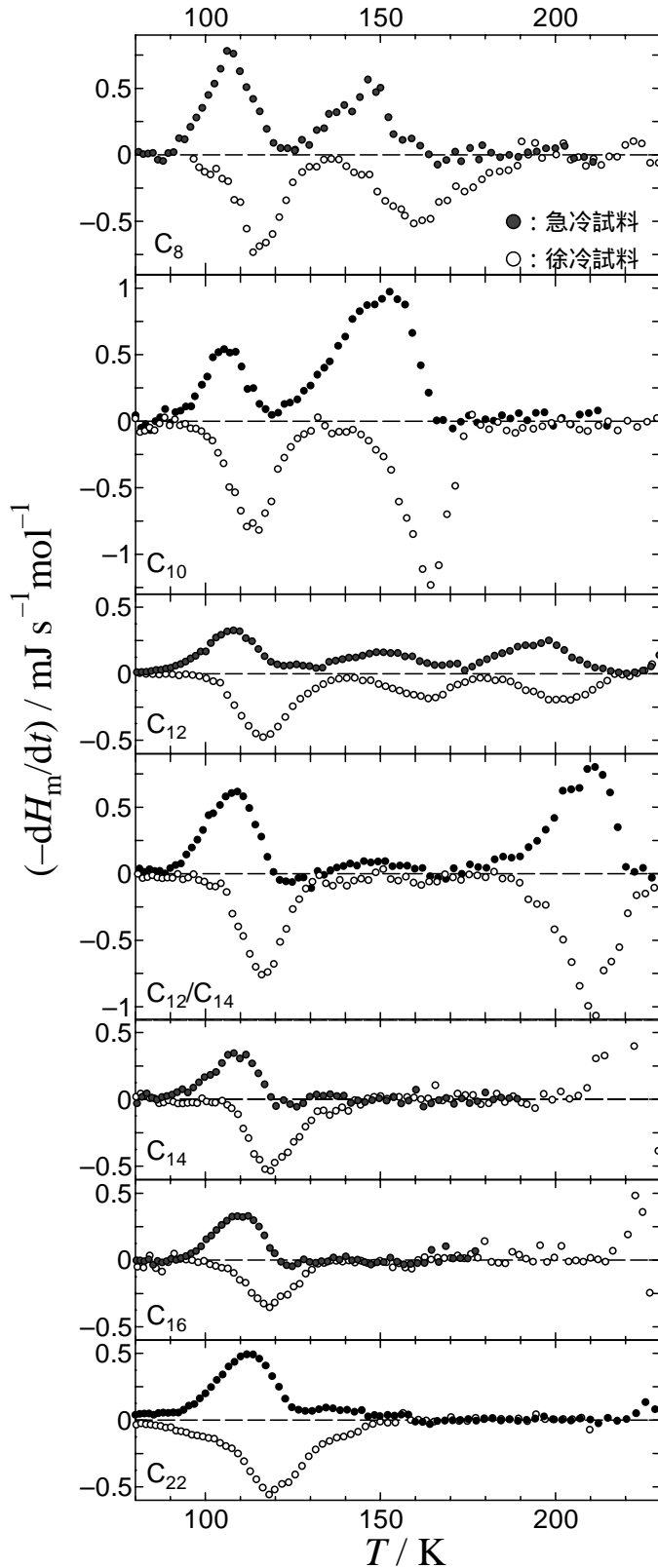
【結果と考察】図に各 MCM-41 細孔内の水の自発的エンタルピー緩和速度を示す。は急冷 (20 K min^{-1}) 試料の、は徐冷 (20 mK min^{-1}) 試料の結果を表す。C_x の X は、MCM-41 を合成する際に用いた界面活性剤の炭素数を表す。すべての試料において、冷却速度に依存したヒステリシスが観測され、これは系が非平衡状態のまま凍結するガラス転移の存在を示す。C₈ と C₁₀ 試料ではおよそ 115 K と 160 K の 2 つ、C₁₂ と C₁₂/C₁₄ 試料では 115 K, 160 K, 205 K の 3 つ、C₁₄、C₁₆、C₂₂ 試料では 115-120 K に 1 つである。

C₁₄ 以上の大きな細孔中では 160 K および 205 K 付近のガラス転移は消失し、その熱容量はバルク氷と異なる、より低い温度で融解ピークを示した。これは細孔壁から離れて存在する内部氷の融解と理解され、高温側 160 および 205 K のガラス転移を内部水によるものと帰属した。一方、115-120 K のガラス転移はすべての試料に共通して観測され、細孔壁近傍に存在して結晶化しない界面水によるものと帰属される。細孔壁のシロキサン結合の一部は水を導入した際に加水分解され、シラノール基がランダムに配

置していることが予想される。低温で水が正四面体状の水素結合ネットワークを発達させようとしても、シラノール基の配置がランダムなために、界面水はネットワークを発達させることができないでいるものと解釈される。

内部水のガラス転移の細孔径依存性は特徴的である。ガラス転移は、 C_8 あるいは C_{10} を用いた MCM-41 では 160 K 付近に出現する。 C_{12} では、 C_{10} に比較して 160 K 付近の緩和強度が減少し、205 K 付近に新たなガラス転移が出現する。 C_{12}/C_{14} では 160 K の緩和はほとんど消滅し、内部水のガラス転移は 205 K 付近にあることを示している。細孔内の空間が広がるにしたがって、内部水の水素結合ネットワークが広がり、また強固になっていることが推測される。その結果、水分子再配置の過程はネットワークの発達に強く影響され、ガラス転移温度が 160 K、205 K の飛びとびの値を取るといった特異な性質が現れるものと考えられる。

このように、細孔内の水のガラス転移温度は細孔径に強く依存し、緩和時間の前指数関数因子 $\tau_0 = 10^{-16}$ s としてその活性化エネルギーは 42, 58, 75 kJmol^{-1} の 3 つの不連続な値をとることが判明した。発表では、細孔径評価についても報告する予定である。



細孔中の水の自発的エンタルピー緩和速度