

SBA-16 メソ細孔内における過冷却水の湧出、凍結機構

(岡山理大理¹・金沢大院²)

○橘高茂治¹・浦部俊雄¹・冨永一成¹・宮東達也²・水野元博²

【緒言】 水は冷却されると水素結合によってクラスター化しついには凍結する。これに伴って、水の密度は減少して体積が増大する。シリンダー状細孔内に閉じ込められた水でも同様の現象が起こることが分かっている。本研究では、ケージ状細孔をもつ SBA-16 に導入した系の冷却に伴う水の凍結過程を DSC を用いて解析した結果を報告する。また、凍結した水の融解熱も求めた。

【実験】 SBA-16 にはこれまで用いたものと同法で水熱処理温度を変えて細孔径の異なるものを作成した。¹ DSC 測定は、TA インストルメント製 Q10 を用いた。走査速度は降、昇温ともに 5 Kmin⁻¹ とした。細孔内の水の温度変化に伴うダイナミクスの変化は NMR を用いて調べた。

【結果と考察】 Fig. 1 に SBA-16 (水熱処理温度、45, 80, 100 °C) への 298K での水蒸気吸着等温線を示す。SBA-16(90) 以下ではケージ状細孔に特有のキャビテーションに伴うヒステリシスが見られた。Fig. 2 に SBA-16(80) に水分量を変えて導入した時の冷却の DSC 曲線を示す。図に示した数値は一旦試料を飽和水蒸気にさらして、毛管凝縮した後、キャビテーション脱離が起こらないように保持した相対圧力を示している。いずれの試料においても 232 K あたりにケージ内の水の凍結による発熱ピークが観察される。0.82 以下では一定である。系内に水分が満たされた飽和系(-Sat)では少し高いところに小さな衛星ピークが見られ、細孔内水の凍結に起因する主ピークは若干低温に現れる。さらに十分な水と接触すると(Wet)、衛星ピークは殆ど見えなくなる。この水分量の違いによる DSC 曲線の変化はここで調べたすべての SBA-16(45, 60, 80, 90, 100) との系で見られた。講演ではその要因について考察する。

1) S. Kittaka et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17222 (2011).

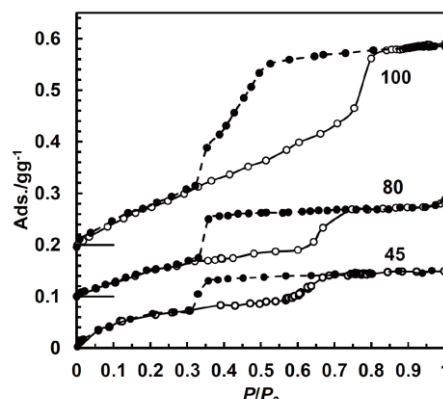


Fig. 1 adsorption isotherms of water in SBA-16(45,80,100): pore sizes are 6.0, 7.8, 8.0 nm, respectively.

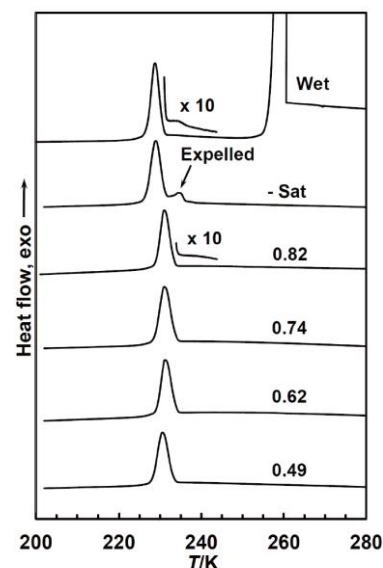


Fig. 2 DSC curves of water confined in SBA-16(80) as a function of humidity

Expelling and freezing of water supercooled in SBA-16, Okayama Univ. Sci.¹, Kanazawa Univ.², S. Kittaka,¹ T. Urabe,¹ I. Tominaga,¹ T. Miyatoh,² M. Mizuno,² kittaka@chem.ous.ac.jp.

The freezing mechanism of water contacted with cage-like SBA-16 was studied by DSC. There are three types of freezing mechanisms deduced from three types of exothermic DSC curves depending upon the content of water contacted. (1) Single peak corresponding to the homogeneous nucleation of pore water. (2) Principal peak of freezing of pore water with satellite peak on the sample exposed to the saturated pressure. (3) Principal peak whose onset temperature is descended by ca. 1.5 K with tiny satellite peak, in which large exothermic peak of external water is preceded at around 257 K. It is suggested that the satellite peak observed on (2) is due to the freezing of expelled water from inside pores. Disappearance of satellite peak on (3) is explained by tight occlusion of pore water by previously frozen external ice. -