

疎水性表面に囲まれた極微小水集団の室温でも融けない氷様構造

(信州大院理¹⁾) ○杉山 泰啓¹・二村 竜祐¹・飯山 拓¹

Ice-like Structure of Water Confined in Hydrophobic Sub-Nanospaces at Room Temperature
(¹Graduate School of Science, Shinshu University) ○ Yasuhiro Sugiyama,¹ Ryusuke Futamura,¹ Taku Iiyama¹

The behavior of water confined in the nanospaces, which is related to the scientific phenomena in the biological systems, is significantly different from that of bulk. In this study, we show that the anomalous temperature dependence of water density confined in hydrophobic sub-nanospaces ($w < 1$ nm) from in-situ X-ray scattering measurement, which has not been reported before. In 0.7 nm pores, the water density is almost constant regardless of the temperatures from 20 K to 298 K, suggesting that the melting point of the confined water shifts from 273 K to the higher temperature.

Keywords : Adsorption; Water; Nanoporous carbon; Sub-nanospaces; in-situ X-ray scattering

生体系での科学現象でも重要な微小空間中の水の振る舞いは、バルクとは大きく異なることが知られている。本研究室ではこれまでに、細孔径が 1 nm 程度の細孔に吸着した水の密度が温度低下に伴い連続的に減少し、氷への相転移が不明瞭となることを報告している¹⁾。しかし、水分子 3 個よりも小さな空間である 1 nm よりも小さなサブナノメートル細孔中での水の振る舞いについては、未だに十分な知見が得られていない。そこで本研究では、ナノカーボンの有する疎水性サブナノ細孔中($w < 1$ nm)での水の相挙動の温度依存性について、in-situ X 線散乱測定から検討を行った。

水を吸着した活性炭(A7, A20, A25)の小角散乱測定に対し Debye-Bueche 解析を適用し、吸着した水の密度を決定した(Fig. 1)。細孔径が 1 nm よりも大きな A20、A25 細孔中では、室温から低温にかけて水様の密な状態から氷様の疎な状態へと連続的に変化した。一方で、細孔径が 0.7 nm の A7 細孔中では、氷と比べても疎な 0.7 g/cm³ 程度の密度となり、温度に対し大きな変化は見られなかった。さらに密度の温度依存性は単調な正の熱膨張を示し、サブナノメートル細孔中で形成される氷様構造の融点が室温よりも高温に存在していることを示唆している。A7 細孔中の水の動径分布関数は、バルクに比べ長距離の水素結合ネットワーク形成を示しており、室温で既に『凍った水』と言える。この結果は小角散乱の結果とも対応しており、サブナノメートル中の水の特異な相挙動を明らかにした。

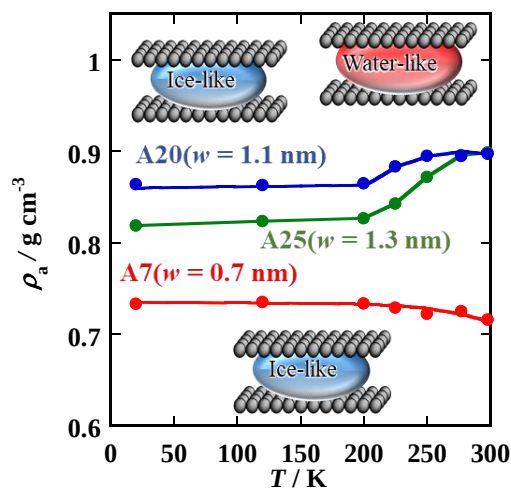


Fig. 1 活性炭細孔中の水の密度

1) R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 981-986