

# 磁場環境下における水溶液系の過冷却挙動

## Supercooling Behavior in Aqueous Solutions under Magnetic Field

宮城大・食産 君塚 道史  
東北大・金研 高橋 弘紀, 茂木 巖  
N. Kimizuka<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>2</sup>, I. Mogi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Food, Agricultural and Environmental Sciences, Miyagi University

<sup>2</sup> HFLSM, Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

水および水溶液の相転移温度に対する磁場の効果についてはこれまで主に、平衡凝固点(融点)に及ぼす影響が報告[1]されているのみであり、再現性の問題から過冷却解消に及ぼす影響、即ち氷核生成温度に及ぼす影響については殆ど研究されていない。そこで、筆者らは再現性のよい氷核生成温度の測定が可能となる様、試料水溶液を W/O エマルジョンとし、10T 環境下で蒸留水および NaCl 水溶液の氷核生成温度、更には平衡凝固点、共晶融解温度の測定を示差熱分析により行った[2]。その結果、何れの相転移温度も磁場中では零磁場に比べ、若干高温側にシフトしている可能性が示唆された。しかしながら、用いた熱電対の精度を考慮すれば単純に磁場の影響とは判断し難い。そこで本年度はより詳細な温度測定が可能となる様、新たに白金抵抗測温体を使用した磁場中示差熱分析装置の製作を行い、これにより蒸留水および濃度の異なる NaCl 水溶液の各相転移温度測定を行ったので報告する。

### 2. 実験

#### 2-1. W/O エマルジョンの調製

シリコンオイル(TSF451-10, MOMENTIVE 製)および界面活性剤には SPAN65 (SIGMA 製)を使用した。尚、エマルジョンについては蒸留水または 0.25, 0.50, 1.0[mol Kg<sup>-1</sup>] NaCl 水溶液 4ml を SPAN65 が 10wt% 入ったシリコンオイル溶液 6ml に滴下しながら、20ml ガラスホモジナイザーを用い、2000r.p.m で 3 分間攪拌して調製した。

#### 2-2. 磁場中示差熱分析

示差熱分析装置にはシース型白金抵抗測温体( Netzsch 製 JIS 1/2A 級 許容差±0.075°C)を使用した。測定方法としては試料(W/O エマルジョン)およびリファレンス(シリコンオイル)を内径 3mm の樹脂管にそれぞれ 200±0.5 mg 封入して測温体を接触させた。更にこれらをガラス管に入れ、温度制御用ジャケットを取り付けた後、15T-CSM に挿入した。走査条件については氷核生成の温度帯である-35~-45°Cを冷却速度-0.5~1.0[°C/min]で-60°Cまで走査し、次いで保持時間を置かず昇温速度+1.5[°C/min]で+20°Cまで走査を行った。また、磁場中測定の場合は冷却開始時から昇温終了まで、13T の環境下となるようにした。尚、測定については全ての水溶液に対し、零磁場および 13T でそれぞれ 2 回

ずつ合計 4 回、何れも同一のサンプルにて測定した。これより得られた発熱・吸熱ピークから接線交点法、即ち曲線の立ち上がり部分とベースラインの外挿線が交わる点(補外開始温度)により各相転移温度を決定した。

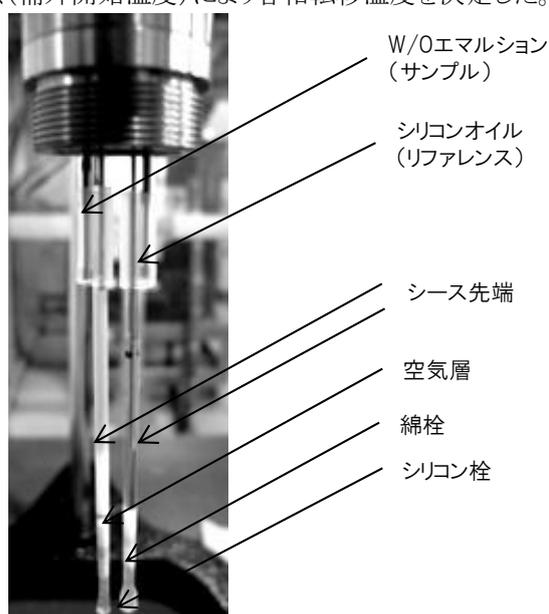


Fig. 1 試料およびリファレンスの状態

#### 2-3. 白金抵抗測温体に対する磁場の影響

試料およびリファレンスの両測温体のシースにシリコンオイルを 200±0.5 mg 封入した樹脂管を取り付け、氷水の循環によりこれを-0.2~-0.1°C付近に維持した。この間に磁場を 0T→13T→4.9T と変動させ、指示温度変化から磁場の影響を確認した。サンプル側に使用した測温体の温度変化と磁場強度の関係を Fig. 2 に示す。指示温度は全体的に 0.1°C 程度の幅で振幅しているものの、励時直後から上昇を開始し、13T では零磁場に比べ凡そ+0.2°C程度、見かけの温度上昇をしている事が分かる。一般的に白金抵抗測温体は他の測温体に比べ磁場による影響が少ない事が知られ、例えば 14T, 300K の場合、 $\Delta T/T$  [%] で 0.07 である事が示されているが[3]、本研究でもこれと同等の値となった。今回は 0°C 付近のみの測定であり、氷核生成温度である-40~-50°C 付近の依存性については不明である。しかしながら、本研究では得られた結果に対し、一律+0.2°Cシフトしている事を前提として、各相転移温度に及ぼす磁場の影響を考察する事とした。

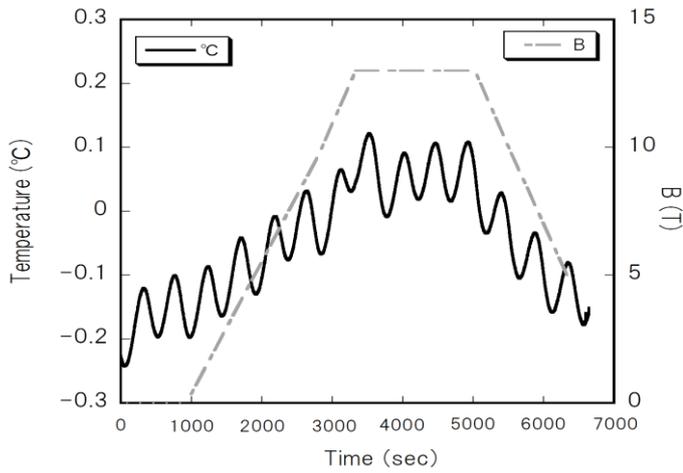


Fig. 2 励磁, 降磁過程における測温体の温度変化

### 3. 実験結果

#### 3-1. 蒸留水の測定

蒸留水を W/O エマルジョンとして熱分析を行うと、氷核生成温度は $-36^{\circ}\text{C}$ 付近、平衡凝固点は  $0^{\circ}\text{C}$ からそれぞれ発熱、吸熱ピークを生じる事が示されている[4]。Table. 1 に示す様に今回の結果もこれと同様の温度で再現性良く相転移温度が測定された。一方、磁場の有無に着目して結果を見ると、何れの相転移温度も 13T の結果は零磁場に比べ、 $0.1\sim 0.2^{\circ}\text{C}$ 程度高い傾向にある。しかしながら、先にも示した様に測温体は磁場中で  $+0.2^{\circ}\text{C}$ 程度シフトする傾向にある事、更には測温体の精度から、これらの結果を単純に磁場の影響と判断する事は出来ない。Inaba らによれば 6T の静磁場中において、蒸留水の平衡凝固点は  $5.6\text{mk}$  程度高温側に移動する事が示されている[1]。この点を考慮しても、水単体の相転移温度に及ぼす磁場の影響は小さく、氷核生成温度に対しても同様に  $\text{mk}$  オーダーでの変化である可能性が高いと考えられる。

#### 3-2. NaCl 水溶液の測定

$0.25, 0.50, 1.0[\text{mol Kg}^{-1}]$  の各 NaCl 水溶液を W/O エマルジョンとして熱分析を行うと、氷核生成温度は $-37, -39, -42^{\circ}\text{C}$ 付近、共晶融解温度は何れも $-21^{\circ}\text{C}$ 付近からピークを生じる事が示されている[5]。Table. 1 に示す様に本研究の結果もこれと同様の温度である事が分かる。一方、磁場の有無に対する影響については何れの温度も磁場中の方が高い傾向にある。

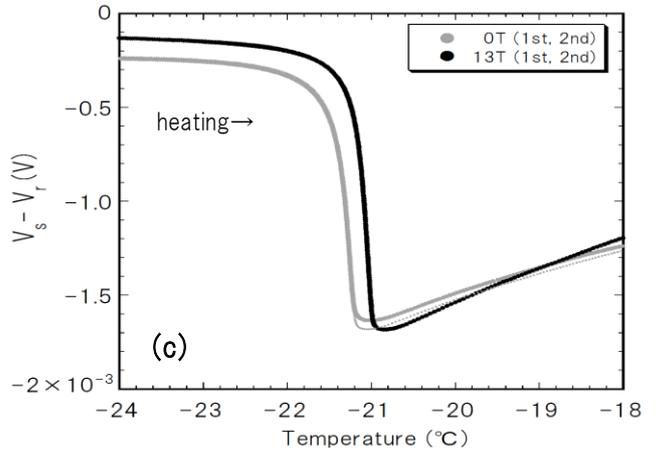
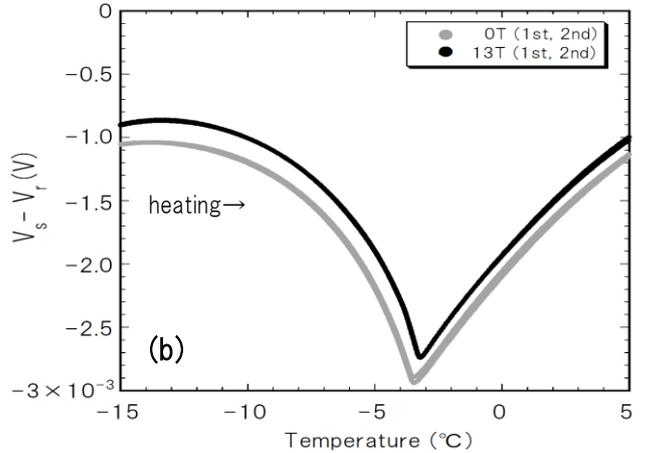
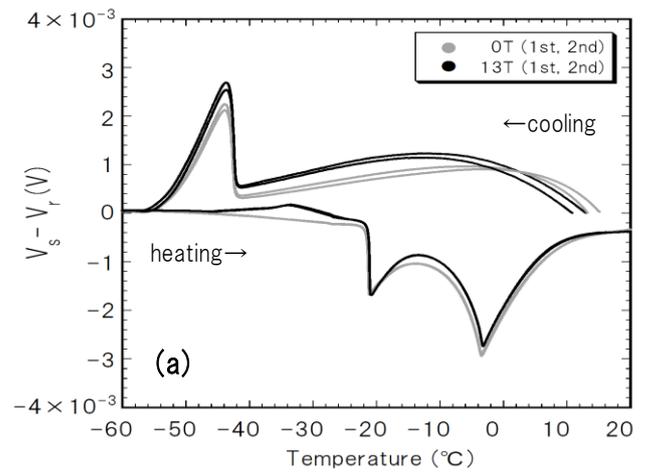


Fig. 3  $1.0[\text{mol Kg}^{-1}]$  NaCl 水溶液の示差熱曲線 (a)全過程 (b)融点部分 (c)共晶融解部分

Table. 1 蒸留水および NaCl 水溶液の各相転移温

	Distilled water				NaCl 0.25[mol/kg]				NaCl 0.5[mol/kg]				NaCl 1.0[mol/kg]			
	0T		13T		0T		13T		0T		13T		0T		13T	
	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
核生成温度[°C]	-35.86	-35.86	-35.80	-35.69	-37.75	-37.75	-37.67	-37.58	-39.36	-39.31	-39.17	-39.17	-42.27	-42.26	-42.11	-42.10
共晶融点[°C]	-	-	-	-	-21.70	-21.63	-21.25	-21.28	-21.57	-21.54	-21.26	-21.26	-21.50	-21.50	-21.23	-21.20
融点[°C]	-0.09	-0.09	0.07	0.09	-2.88	-2.83	-2.58	-2.57	-4.82	-4.81	-4.47	-4.39	-7.57	-7.57	-6.53	-6.46

詳細に見ると、氷核生成温度については 0.1~0.2°C 程度であるが、共晶融解温度については濃度によらず 0.3~0.4°C、平衡凝固点については濃度と共に温度変化も大きくなる傾向にある事が分かる。従って NaCl 水溶液の場合、氷核生成温度に及ぼす磁場の影響は蒸留水の結果と同様に小さいが、昇温過程にある共晶融解温度および融点に関しては何らかの影響を及ぼしている可能性がある。また相転移温度以外への影響としては、例えば Fig.3(a)に示す様に、何れの濃度についても昇温過程 (-35°C) 付近で緩やかな発熱ピークが確認された。詳細については今後の検討が必要であるが、蒸留水では確認されなかった為、磁場が NaCl に直接影響を及ぼした結果とも考えられる。本研究の結果のみから磁場の影響について考察する事は困難であるが、氷結晶の発生である氷核生成温度には何れも影響が少なかった点からも、反磁性体である水分子に直接的に影響しているのでは無く、比較的磁場の影響を受けやすい溶質分子を介して、水溶液の相転移に影響を及ぼしていると考えられる。

#### 4. まとめ

水および水溶液の過冷却挙動に対する磁場の影響を調べる為、W/O エマルジョンを試料とした示差熱分析により氷核生成温度、平衡凝固点、共晶融解温度の測定を 13T 雰囲気下で行った。結果、蒸留水については核生成温度、平衡凝固点共に明確な差は見られなかった。一方、NaCl 水溶液についても核生成温度については明確な違いは見られなかったが、平衡凝固点、共晶融解温度については、若干高温側にシフトしている可能性が示唆された。今後は溶質の磁性体としての性質に着目し、硫酸銅および硫酸鉄といった常磁性の溶質を中心に実験を行う予定である。

#### 参考文献

- [1] H. Inaba *et al.*, J. Appl. Phys., **96**, 6127 (2004).
- [2] 君塚道史 ら, HFLSM 平成 21 年度年次報告 p169
- [3] <http://www.lakeshore.com/temp/sen/prtdts.html>
- [4] D. H. Rasmussen, J. Crystal. Growth., **56**, 56 (1982).
- [5] N. Kimizuka *et al.*, J. Phys. Chem. B, **111**, 2268 (2007).