

層状ポリケイ酸塩 **ilerite** (アイアライト) 層間二次元水の低温秩序化

(東工大院理工) ○渡辺 啓介, 小國 正晴

【序】二次元的に凝集した層間水は、粘土パーミキュライト中にも存在し、多くの測定とシミュレーションがなされてきた興味深い系である。しかし、多くの場合、層間に多量の陽イオンを含むために水は水和水として振舞い、二次元水としての本来的性質を示さない。またプロトン交換能や交換後の膨潤能の減少も大きな問題である。本研究では、それらを克服した含水層状ポリケイ酸塩 $\text{H}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8]n\text{H}_2\text{O}$ について、低温における熱容量ならびに自発的エンタルピー緩和速度を測定した。その結果、三次元的な水素結合ネットワークの発達が抑制された、また水和水ではない、層間二次元水としての興味深い低温秩序化性質が見いだされた。

【実験】層状化合物 **Na-ilerite** ($\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8]32\text{H}_2\text{O}$, 下左模式図, *Silke Vortmann et al, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 1292-1297*) の層間ナトリウムイオンを取り去り、プロトンに置き換えた。Na イオンと H イオンの交換は、XRPD(X-ray Powder Diffraction)により層間距離の変化から確認した。また、**H-ilerite** ($\text{H}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8]n\text{H}_2\text{O}$) の膨潤能に着目し、バルク水を多く含む **H-ilerite(wet)** ($\text{H}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8]n\text{H}_2\text{O}$, $25.5 < n < 27.3$), 二日間大気にさらすことで乾燥した後の **H-ilerite(air-dried)**, 三日間真空乾燥した後の **H-ilerite (anhydrate)**, の3つの試料について断熱型熱量計による熱容量の測定と自発的エンタルピー緩和速度の測定を行った。

【結果と考察】XRPDの結果、**H-ilerite**に導入する水を浸す時間を変化させた結果、層間隔が **22.3, 13.0, 7.5 Å**と変化することがわかった。(下模式図) 水は、**H-ilerite(wet)**で **15.7 Å**, **H-ilerite(air-dried)**で **5.5 Å**の層状の隙間に入り込み層間水として振る舞うと考えられる。水の分子直径を **3~4 Å**として計算すると、層間水の厚みは **H-ilerite(wet)**で水分子 **4~5** 分子、**H-ilerite(air-dried)**で **1~2** 分子ほどであることが分かる。

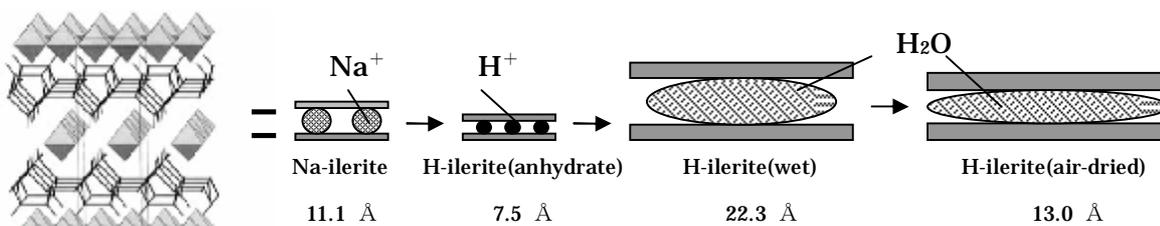
(左模式図) *Silke Vortmann et al, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 1292-1297*より

Fig.1 は、**H-ilerite(air-dried)**層間水 1mol あたりの熱容量の温度依存性を示す。実線は比較のために、**273 K** 以上 (以下) におけるバルク水 (氷) の熱容量曲線を表したものである。**H-ilerite (air-dried)**層間水の熱容量は、**H-ilerite(air-dried)**の熱容量データから層間水を含まない **H-ilerite (anhydrate)**の熱容量を差し引き、さらに **273 K** における融解エンタルピーからバルク水の分量を見積もり、バルク水の熱容量の寄与を差し引くことにより求めた。**Fig. 1** をみると、**273 K** 以上で層間水の熱容量がバルク水に比べ小さいことから、室温付近において、層間水はバルク水よりも強く束縛されていることが示唆される。層間水を束縛する原因として、**H-ilerite** 層間に固定された状態で存在するシラノール基と層間水が水素結合を形成していることが考えられる。その一

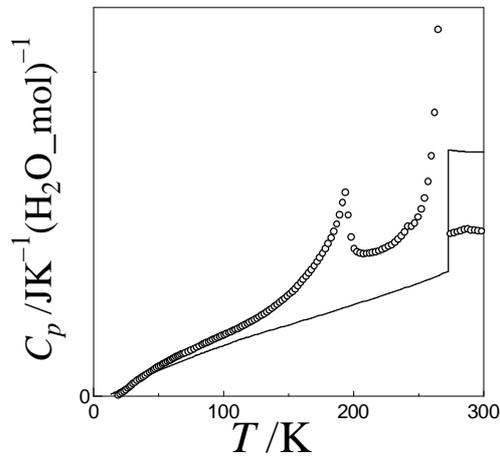


Fig.1 H-ilerite(air-dried) の
熱容量の温度依存性

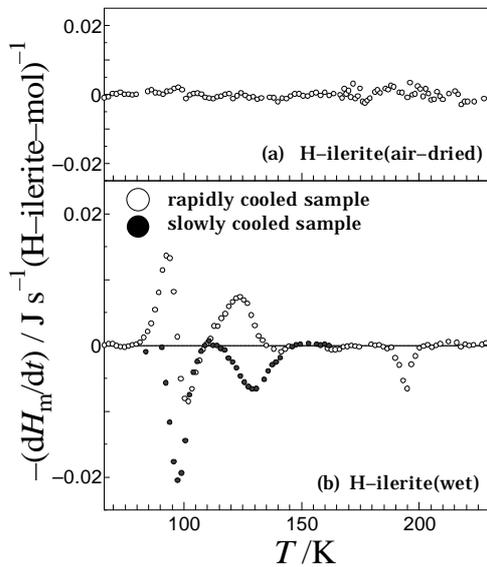


Fig.2 H-ilerite (air-dried) (a)および、
H-ilerite (wet) (b)の自発的エンタルピー緩和速度の
温度依存性

194 K 付近で吸熱効果が観測され、H-ilerite(wet)では一次転移成分を有することが分かる。ところで、H-ilerite(wet)において、H-ilerite(air-dried)では見られない、自発的エンタルピー緩和が観測された。急冷試料と徐冷試料はそれぞれ発熱と吸熱効果を示し、この緩和がガラス転移に依ることが分かる。ガラス転移温度は、緩和速度の温度依存性から、それぞれ 130, 97 K と決定した。

H-ilerite(wet) 試料の 194 K での吸熱効果ならびに、130, 97 K でのガラス転移は、H-ilerite(air-dried)では見られない現象であるが、いずれも層間水の振舞を示すものであり、層間に導入する水の量の変化が層間水の秩序化挙動を変化させるという点で大変興味深い。今後は、秩序化した層間水の具体的な構造決定に努めたい。

方、273 K 以下で層間水の熱容量はバルク氷に比べて大きく、氷のように水素結合ネットワークが完全に発達した状況にはなく、水分子配置の秩序・無秩序化が進行しているものと理解される。

194 K に明瞭なピークを示す熱異常が存在する。Fig.2(a) は熱容量測定時に観測された H-ilerite(air-dried) のエンタルピー緩和速度の温度依存性を示す。194 K で一次転移に特徴的な吸熱効果は観測されないことから、194 K での熱容量ピークは潜熱を伴わず、その低温側に長いすそを引く形となっており、二次転移的である。H-ilerite(anhydrate) においては、そのような熱異常と自発的エンタルピー緩和は観測されなかった。したがって、H-ilerite (air-dried) の 194 K 近傍およびその低温側において層間水の秩序化が進行していることが理解される。層間水は 1~2 分子に過ぎないことから、最大でも層表面に 1 分子の水が結合し、シラノール基が規則正しく配列していることから、194 K で層表面二次元水が長距離秩序を有する水素結合ネットワークを形成したものと理解される。194 K 以下にも大きな熱容量の寄与があり、ネットワークはより低温で次第に完成される。液体に類似した、ランダムな分子配置の状態から長距離秩序を発達させる過程が二次転移的に進行することは興味深い。

194 K の熱容量ピークは H-ilerite(wet) 層間水においても見いだされ、H-ilerite(wet) でも同様に層表面二次元水が長距離秩序を発達させるものと理解される。Fig. 2(b) は H-ilerite(wet) の測定において観測されたエンタルピー緩和速度を示す。熱容量ピーク温度に対応する