

## シリカゲルの圧縮によるナノ構造の変化 Structural changes of silicagel by compression

村井 拓朗<sup>1\*</sup>, 奥野 正幸<sup>1</sup>, 奥寺 浩樹<sup>1</sup>, 荒砂 茜<sup>1</sup>, 水上 知行<sup>1</sup>, 荒井 章司<sup>1</sup>

MURAI, Takuro<sup>1\*</sup>, OKUNO, Masayuki<sup>1</sup>, OKUDERA, Hiroki<sup>1</sup>, ARASUNA, Akane<sup>1</sup>, MIZUKAMI, Tomoyuki<sup>1</sup>, ARAI, Shoji<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科

<sup>1</sup> Graduate school of Natural Science and Technology, Kanazawa university

珪藻殻や放散虫骨格は主に含水非晶質シリカから構成され、堆積や変成作用により珪藻土やチャートを形成することが知られている。こういったプロセスの初期段階についての情報は地球表層部での含水物質の変化を考える上で非常に重要である。本研究では、含水非晶質物質としてシリカゲルを用いて約 1 GPa までの構造変化を明らかにした。

圧縮実験は、Silicacycle 社製の UltraPure シリカゲルをアルミ合金製チューブに詰め、油圧プレス機（リガク製、型式 9302/30）を用いて行った。圧縮は 25 から 200 kN の加重で行った。回収したサンプルについて粉末 X 線回折測定、顕微鏡 Raman 及び赤外測定を行い、圧縮によるナノ構造の変化を調べた。

X 線回折強度の測定から、 $2\theta / \text{Cu-K}\alpha = 23^\circ$  付近にブロードな極大を持つシリカガラス類似の散乱曲線が得られた。圧力増加に伴い、この極大 (First Sharp Diffraction Peak : FSDP) 位置が高角度側にシフトすることが観測された。シリカガラスの圧縮に関する研究 (Tan and Arndt, 1999) から FSDP 位置の高角度側へのシフトは、中距離秩序構造の縮小によるガラスの高密度化に対応すると報告されており、シリカゲルの圧縮においても同様な現象が生じた可能性が示唆される。

Raman スペクトルの測定結果から、圧力増加に伴い Si-O-Si の対称伸縮振動に対応する  $\nu_1 = 430 \text{ cm}^{-1}$  付近のブロードなバンドの低波数成分が減少しシャープになることが明らかになった。この結果は圧力増加に伴う  $(\text{SiO}_{4-x}(\text{OH})_x)$  四面体リンケージの角度分布が狭くなったことを示す。さらに 100 kN 以上の圧縮で、 $\nu_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{SiO}_4$  四面体の三員環に起因するバンド (Galeener 1984) が出現し、圧力の増加に伴いその強度を増すことがわかった。また、シラノール基内の Si-OH 振動に起因する  $\nu_3 = 980 \text{ cm}^{-1}$  のバンド強度が圧力の増加に伴い減少することが観測され、これは  $\text{SiO}_4$  四面体の三員環構造の形成にシラノール基が関与していることを示している。Costa et al. (1996) は、シリカゲルの 4.5 GPa での静水圧縮実験で、圧縮により表面シラノール基の脱水重合が起こると報告している。また、Brinker et al. (1986) は、シリカゲルは加熱により、近接シラノール基及び表面孤立シラノール基の脱水重合が起り  $\text{SiO}_4$  四面体の三員環構造が形成されると報告している。これらのことから、本研究でも表面シラノール基の脱水重合により  $\text{SiO}_4$  四面体の三員環構造が形成されたと考えられる。しかし、一部のシラノールだけに起因するバンドの強度が減少すること、水分子に関するラマンバンドの減少が小さいことから、脱水重合は一部のシラノール基に限定され、ほとんどのシラノール基や水分子は残存していると考えられる。

シリカゲルの圧縮に伴う赤外スペクトルにおける Si-O-Si 変角振動  $\nu_4 = 800 \text{ cm}^{-1}$  に起因するバンドの強度の増加は、Raman スペクトルの結果から示唆された脱水縮合による  $\text{SiO}_4$  四面体の三員環構造の形成を支持する。Si-O 非対称振動 ( $\nu_5 = 1080 \text{ cm}^{-1}$ ) のバンドは圧縮に伴い、バンド幅が増加し、ピーク位置が低波数側にシフトしている。これは圧縮により  $\text{SiO}_4$  四面体が歪み、平均 Si-O 距離が長くなったことを示している。この結果は Devine and Arndt (1987) の高密度化した非晶質シリカでの Si-O 間距離の伸びは、 $\text{SiO}_4$  四面体間の角度の減少に関係しているとの報告と矛盾しない。

### References

- [1] Tan, C. Z. and Arndt, J. (1999) J. Non-Cryst. Solids, 249, 47-50
- [2] Galeener, F. L. (1982) J. Non-Cryst. Solids, 49, 53-62
- [3] Costa, T.M.H. et al (1997) J. Non-Cryst. Solids, 220, 195-201
- [4] Brinker, C.J. et al (1986) J. Non-Cryst. Solids, 82, 117-126
- [5] Devine, R.A.B. and Arndt, J. (1987) Phys. Rev., B35, 9376-9379