

Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の結晶構造の温度依存性

池田 龍太郎*, 興野 純 (筑波大学生命環境)

Temperature dependence of crystal structure of Mirabilite

Ryutaro Ikeda and Atsushi Kyono

The temperature-dependent single-crystal X-ray diffraction measurement of mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) was performed in the temperature range between 213 and 303 K. Here, we report the crystal structure change of mirabilite associated with the positional disorder of the O atoms at the tetrahedral apices .

Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)は物質の相変化を利用して内部に熱量を保存することができる相変化材料(Phase Change Materials, PCM)として知られている. 306Kにて脱水反応によって mirabilite から無水の thenardite (Na_2SO_4)に変わり, 283Kにて水和反応によって thenardite から mirabilite に戻る. この可逆反応の際に, 522 kJ/mol の熱量が吸収放出される. これは氷から水への相転移に必要な熱量の約 12 倍に相当する(Rossini et al., 1952). Mirabilite の結晶構造は, $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体の水分子と SO_4 四面体の酸素が無秩序配置している特徴がある(Levy & Lisensky, 1978). 粉末中性子回折測定によって, mirabilite の $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体の水分子の無秩序対置に温度依存性があることが示された(Brand et al., 2008). しかし, SO_4 四面体の無秩序配置の温度依存性については明らかになっていない. そこで本研究では, 単結晶 XRD 測定を実施し, mirabilite の SO_4 四面体と無秩序配置の温度依存性について詳細に調べた.

213K から 303K の範囲での単結晶 XRD 測定の結果, 温度に伴って mirabilite の単位格

子は c 軸方向に顕著な熱膨張を示したのに対し, b 軸方向の熱膨張は僅かであった. SO_4 四面体の酸素の席占有率は, 温度とともに major 成分が減少し minor 成分が増加した. また, minor 成分の SO_4 四面体は膨張するのに対し, major 成分の SO_4 四面体は温度上昇に伴い収縮する特徴的な挙動を示した.

Mirabilite は, 温度に伴って minor 成分の SO_4 四面体内の S-O 結合距離が減少するため, 酸素原子は SO_4 四面体体積が大きい minor 成分に移動していると考えられる. 温度変化に伴う水素原子や酸素原子の無秩序配置内での移動が, mirabilite の内部に高い熱量を保持できる要因であると考えられる.

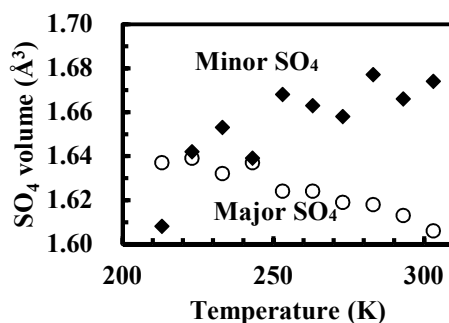


図1 SO_4 四面体体積の温度依存性

Keyword: Mirabilite, phase change materials, single crystal X-ray diffraction

Corresponding author: E-mail address: ikeda1555@geol.tsukuba.ac.jp