

# 合成したポルーサイト化合物の熱膨張解析と熱膨張制御の可能性

## Thermal Expansion Property for Synthesized Pollucite Compounds

小林 秀彦 (理工学研究科・教授)

Hidehiko Kobayashi (Graduate School of Science & Engineering / Professor)

### 1 緒言

ゼオライト関連化合物の一つである低熱膨張性ポルーサイト( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ )の魅力は、①結晶構造内に熱的に安定な  $\text{SiO}_4$  と  $\text{AlO}_4$  四面体の 3 次元骨格構造をもっていること、②ゼオライトと同様に結晶構造内にナノオーダーの空間(空隙)を多数もっていること、③構成成分の化学組成を比較的任意に制御できることである。我々は、このポルーサイト  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  をテンプレートとして、これまでに種々の組成を有するポルーサイト化合物を合成し、それらの熱膨張挙動を調査してきた。

本研究では、多段階焼成法を用いて合成した Cs 不足型ポルーサイト:  $\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$ , Na 導入型ポルーサイト:  $\text{Cs}_{1.0}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ , Na 置換型ポルーサイト:  $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$  の熱膨張特性が結晶構造内の骨格構造と空間の影響を受けていると考え、骨格構造を形成する  $\text{SiO}_4$  と  $\text{AlO}_4$  四面体の配列および単位格子内に存在する 16 個の W サイトとそれよりも小さい 48 個の S サイト(24c と 24d)の空間に着目し、得られた熱膨張特性と組成の関係を結晶構造に基づいて検討した。

### 2 解析方法

多段階焼成(873~1673K,5~20h)を用いて合成した立方晶系の空間群 Ia-3d をもつポルーサイト化合物:  $\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$ ( $x=0,0.1,0.2,0.25$ ),  $\text{Cs}_{1.0}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$  および  $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ )粉末の熱膨張挙動を粉末法高温 XRD により調査した。また、熱膨張率は格子定数の変化率から算出した。さらに RIETAN 2000 プログラムを用いたリートベルド解析により結晶構造を精密化した。

### 3 解析結果と考察

#### (1) 合成した立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張挙動

Fig.1-3 には合成した立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張挙動をそれぞれ示す。Cs 不足型ポルーサイトの熱膨張率(Fig.1)は、 $\text{Cs}^+$ イオン量の減少とともに小さくなる傾向を示し、特に化学量論型に特有な室温から 473K の範囲の高熱膨張特性が抑制され、室温から 1173K まで直線的な熱膨張を示した。

Na 導入型ポルーサイトの熱膨張挙動(Fig.2)は、化学量論型ポルーサイトと同様に RT-473K までの急激な熱膨張と 473K 以上での緩やかな熱膨張の 2 段階に大別された。全体的には明らかに高熱膨張化していた。また、 $\text{Na}^+$ イオンを導入すると 473K 以上の熱膨張率がやや大きくなる傾向も示した。

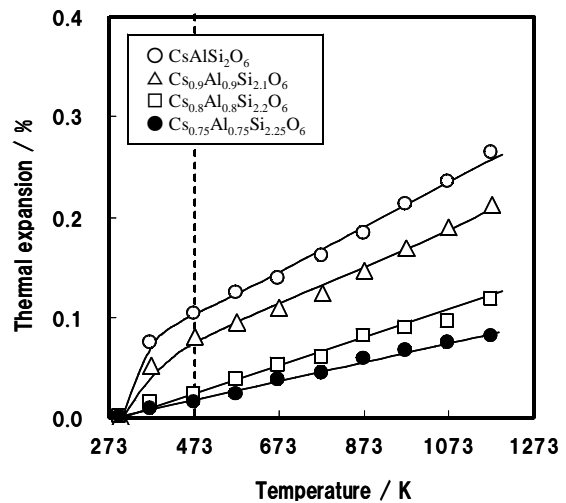


Fig.1 Thermal expansion behavior of Cs-deficient pollucite.

Na 置換型ポルーサイトの熱膨張挙動(Fig.3)は, Na 置換量に伴って 473K 以上の熱膨張率が小さくなる傾向を示すグループ(Fig.3(a))と Na 置換量に関係なく化学量論型ポルーサイトとほぼ同じ熱膨張率を示すグループ(Fig.3(b))に分けられた。

このような熱膨張挙動の違いは, ポルーサイト化合物の組成に対する結晶構造内の空隙率と骨格構造を形成する SiO<sub>4</sub> と AlO<sub>4</sub> 四面体の配列に起因していると推察した。また, 合成したポルーサイト化合物の CTE (473-1173K)は Al/(Si+Al)比, 単位格子内の空隙率, Na<sup>+</sup>イオンと Cs<sup>+</sup>イオンの配列の影響を受けていた。

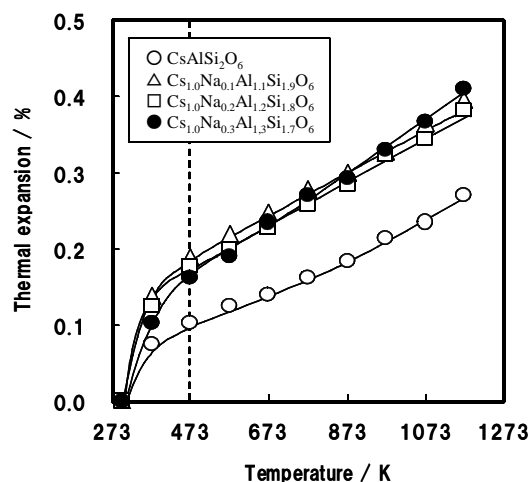


Fig.2 Thermal expansion behavior of Na-introduced pollucite.

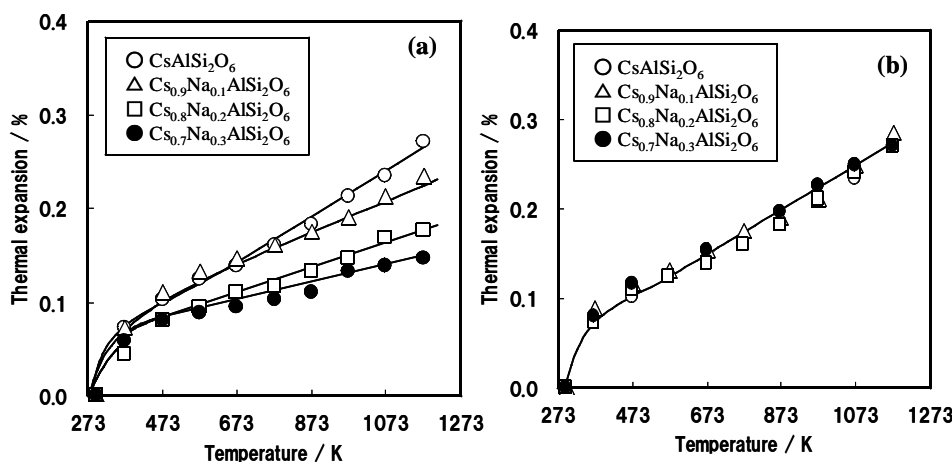


Fig.3 Thermal expansion behavior of the Na-substituted pollucite.

## (2) 合成した立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張特性の解析

結晶構造内での Cs<sup>+</sup>イオンと Na<sup>+</sup>イオンの配列を考慮すると, 低熱膨張性を示す Na 置換型ポルーサイト(Fig.3(a))中の Na<sup>+</sup>イオンは Na 導入型と同様に Cs<sup>+</sup>イオンに隣接する S サイト(24c)に配置し, 一方 Cs<sup>+</sup>イオンの減少に伴い生じる空の W サイトは Cs 不足型ポルーサイトの場合と同様となる。この W サイトの空間が低熱膨張化に寄与する。これに対して, 一定の熱膨張係数を示す Na 置換型ポルーサイト(Fig.3 (b))中の Na<sup>+</sup>イオンは, 空になった W サイト近傍の S サイト(24d)に位置することでサイト内を Na<sup>+</sup>イオンが容易に拡散でき, 隣接する W サイトに影響を与えるため W サイトの空間は低熱膨張化に寄与しない。

推測した外部骨格カチオン(Cs<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>)の配列モデルと Al/(Si+Al)比, さらに Na<sup>+</sup>イオンと Cs<sup>+</sup>イオンの配列を考慮した(1+(S site occupancy/W site occupancy))を指数項に加えた[Al/(Si+Al)]<sup>1+( S site occupancy/W site occupancy )</sup>を新規パラメーターとして導入し, 立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張係数を定量化した。その結果を Fig.4 に示す。合成したすべてのポルーサイト化合物の CTE(473-1173K)に対して良好な相関関係(R<sup>2</sup>=0.9931)が得られた。

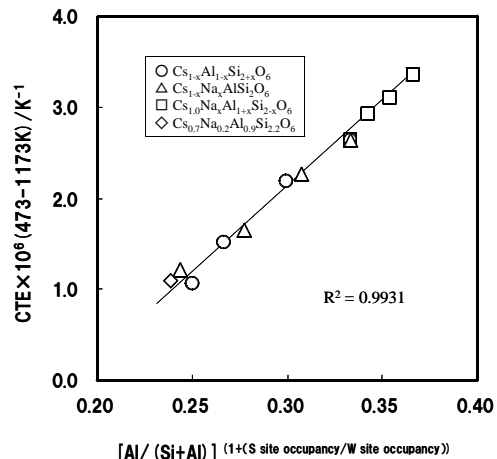


Fig.4 Relationship between new parameter :  $[Al/(Si+Al)]^{(1+(S site occupancy/W site occupancy))}$  and CTE for various pollucite compounds.