

ポルーサイトをモデル化合物とした新規な熱膨張モデルの構築

小林 秀彦 (理工学研究科物質科学基礎・教授)

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($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)は、室温以上で立方晶(空間群 Ia-3d)であり、熱膨張に対する軸異方性をもたない。特に、473-773K の範囲でゼロ熱膨張挙動を示すという魅力がある。これらの特長を踏まえて、ポルーサイトをモデル化合物に選択し、その熱膨張特性を評価・解析することにより新規な熱膨張モデルの構築を試みた。

本研究で選択した低熱膨張性ポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)は、①結晶構造内に熱的に安定な SiO_4 と 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、など熱膨張制御に必要となる因子を内在している。

本研究では、多段階焼成法を用いてアルカリ金属を結晶構造内に自在に配列させることで、新規な熱膨張モデルを構築することができると考え、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： $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$ 粉末を合成し、それらの熱膨張特性を調査した。得られた熱膨張特性と結晶構造内の骨格構造およびナノオーダーの空間との関連性を詳細に調べた。この際には、ポルーサイトの骨格構造を形成する SiO_4 と 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で空間群 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。

得られた $\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25$)、 $\text{Cs}_{1.0}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ および $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$)粉末の熱膨張率および熱膨張係数を用いて、結晶構造内の骨格構造およびナノオーダーの空間との関連性を定量化した。

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

合成した立方晶系ポルーサイト化合物の代表的な熱膨張挙動を Fig.1 ~ 3 にそれぞれ示す。Cs 不足型ポルーサイトの熱膨張率(Fig.1)は、 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

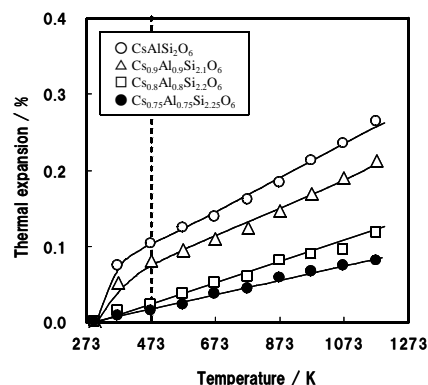


Fig.1 Thermal expansion behavior of Cs-deficient pollucite.

熱膨張を示した。このことは、ポルーサイトの結晶構造内に多くの空間(空隙)を導入することで、ポルーサイトの一層の低熱膨張化が図れることを示唆している。

Na 導入型ポルーサイトの熱膨張率(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、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。これらの結果は、ポルーサイトの結晶構造内に存在する多くの空間(空隙)を Na⁺イオンに占有させたことによるものと考えられた。

一方、Na 置換型ポルーサイトの熱膨張率(Fig.3)は、Na 置換量に伴って 473K 以上で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

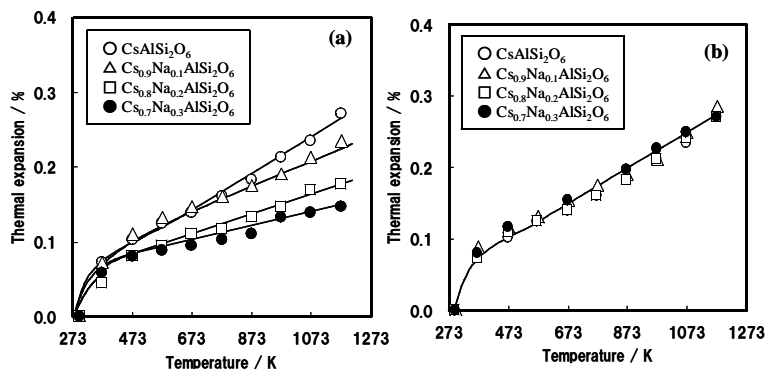


Fig.3 Thermal expansion behavior of the Na-substituted pollucite.

膨張率を示すグループ(Fig.3(b))に分けられた。これは、ポルーサイトの単位格子内に存在する W サイトと S サイトのどちらに Na⁺イオンが入るかによって決まると考えられる。前者のグループ(Fig.3(a))は Na⁺イオンが S サイトを占有し、後者のグループ(Fig.3(b))は Na⁺イオンが W サイトを占有していると推察できる。

このような熱膨張特性の違いは、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している SiO₄ と AlO₄四面体の配列に起因しており、Lowenstein 則を満足するように配列していると考えられた。

(2) 立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張特性の解析と熱膨張モデルの構築

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⁺イオンと Cs⁺イオンの配列の影響を受けており、特に W サイトの空間が低熱膨張化に寄与している。このことは、SiO₄ と AlO₄四面体の形成する骨格構造内での外部骨格カチオン(Cs⁺,Na⁺)の配列の結果が支持している。本研究で推測した外部骨格カチオン(Cs⁺,Na⁺)の配列を考慮した(1+(S site occupancy/W site occupancy))と Al/(Si+Al)比を用いると、Fig.4 に示すように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(R²=0.9931)が得られた。このモデルが妥当なものであれば、結晶構造内の原子配列を制御することで、同一化合物の熱膨張特性を自在に発現させることができる。今後は、本熱膨張モデルに導入した新規なパラメーター[Al/(Si+Al)]^{(1+(S site occupancy/W site occupancy))}の結晶化学的、物理的な意味を明確にする必要がある。

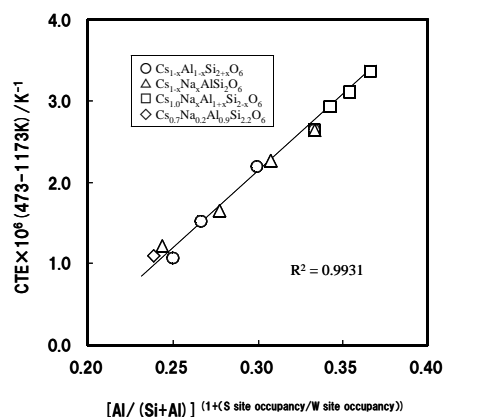


Fig.4 Relationship between new parameter : $[Al/(Si+Al)]^{(1+(S \text{ site occupancy}/W \text{ site occupancy}))}$ and CTE for various pollucite compounds.

参考論文 : H. Kobayashi, S. Sumino, S. Tamai, I. Yanase, J. Am. Ceram. Soc., vol.89, 3157-3161 (2006)