

立方晶系 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の粉末合成と熱膨張特性

柳瀬郁夫・宮下徳彦・小林秀彦・野口文雄・三田村 孝*

埼玉大学工学部応用化学科, 338-8570 浦和市下大久保 255

*埼玉工業大学工学部, 369-0293 埼玉県大里郡岡部町普濟寺 1690

Synthesis and Thermal Expansion Property of Cubic $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) PowdersIkuo YANASE, Norihiko MIYASHITA, Hidehiko KOBAYASHI,
Fumio NOGUCHI and Takashi MITAMURA*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338-8570

*Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology, 1690, Fusaiji, Okabe-machi, Ohsato-gun, Saitama 369-0293

Monolithic $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) with cubic symmetry, space group $Ia\bar{3}d$, was synthesized in air according to a two stage heat treatment. Mixed raw material powders were calcined at 973 to 1023 K for 20 to 40h until the $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) phase were recognized by XRD and then they were heated at 1273 to 1473 K for 20h. The thermal expansion of the synthesized $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) powders was investigated using high-temperature X-ray diffraction at 298 to 1273 K. The $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) powders having $\text{SiO}_4/\text{MO}_4^{2-}=5$, displayed a lower thermal expansion than those of CsMSi_2O_6 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}$) having $\text{SiO}_4/\text{MO}_4^{2-}=2$ in the low temperature range. With increasing the ionic radius of M^{2+} , the thermal expansion coefficient of the synthesized $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) was increased in the low temperature range.

[Received April 2, 1998; Accepted August 10, 1998]

Key-words : Leucite, $\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$, Thermal expansion

1. 緒 言

室温から高温まで立方晶構造を有するケイ酸塩の一つに Cs-リューサイト (CsMSi_2O_6 ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$)) がある。Cs-リューサイト (CsMSi_2O_6 ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$)) の単位格子には16個の MO_4 四面体 ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$) と32個の SiO_4 四面体が頂点を共有して無秩序に配列した3次元骨格及びその骨格内に16個の Cs^+ イオンが配置している¹⁾。中でも、放射性同位元素 ^{137}Cs の固定化物質として知られているポルーサイト ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) の熱膨張特性は特異的であり、その線熱膨張係数は298~473 K の範囲では約 $12.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるが、473~1273 K の範囲では約 $2.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ と非常に小さい。 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ のこの特異的な熱膨張特性は温度上昇に伴って (M, Si) O_4 四面体の結合角度が変化して、3次元骨格構造の“陥没した状態”から“張った状態”への変形に起因すると考察されている^{2)~7)}。したがって、ポルーサイトの3次元骨格構造を形成する (Si, M) O_4 四面体 ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$) の M サイトに適当な元素を選択することにより、3次元骨格構造が変形して、低熱膨張性を示す Cs-リューサイト化合物が合成できると期待される。

(Si, M) O_4 四面体の M サイトに Cd, Ni, Zn を有する化合物に $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) がある。 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) は8個の MO_4 四面体と40個の SiO_4 四面体からなる3次元骨格構造を単位格子内に有しており、 CsMSi_2O_6 ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$) と異なる熱膨張特性を示すと考えられる。しかしながら、立方晶系で空間群 $Ia\bar{3}d$ の $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の熱膨張特性に関する報告は現在のところ見当たらず、これらの化合物の粉末合成に関する Torres-Martinez と West による報告があるだけである⁸⁾。また、Torres-Martinez と West の報告⁸⁾においても合成手法は構成成分ごとに異なっており、Cs-リューサイト化合物の粉末合成に適した合成条件は明らかにされていない。

本研究では、まず、立方晶系で空間群 $Ia\bar{3}d$ の $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の単一相粉末の合成条件を固相法を用いて

調査した。次いで、合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 粉末の熱膨張特性を粉末法高温 X 線回折試験により調べ、 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の低熱膨張化に与える因子を検討した。

2. 実験方法

2.1 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の粉末合成

出発原料として CsNO_3 粉末 (99%以上, 高純度化学研究所製), CdCl_2 粉末 (99.9%, 高純度化学研究所製), NiCl_2 粉末 (99.9%以上, 高純度化学研究所製), ZnCl_2 粉末 (96%, 関東化学製) 及び SiO_2 ソル (日産化学工業製, スノーテックス O) を用いた。 CdCl_2 粉末及び ZnCl_2 粉末にはシュウ酸・二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 特級, 和光純薬工業製) を、 NiCl_2 粉末にはギ酸 (HCOOH , 特級, 和光純薬工業製) をそれぞれ沈殿剤に用いて水溶液からシュウ酸カドミウム・二水和物 ($\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), シュウ酸亜鉛・二水和物 ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及びギ酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{COOH})_2$) の沈殿物を得た。これらの沈殿物を大気中、773 K で1h 熱分解させることにより CdO , ZnO 及び NiO 粉末を調製した。また、 SiO_2 ソル中の水分をロータリーエバポレーターで除去し、エタノールで洗浄した後乾燥させ、更にゾル中から安定化剤としての酢酸を取り除くために大気中で873 K, 10h の熱処理を行い、アモルファス SiO_2 粉末を得た。得られた各粉末を化学量論組成 ($\text{Cs}:\text{M}:\text{Si}=2:1:5$ (モル比)) となるように秤量し、エタノールを溶媒に用いた湿式ボールミルで24h 混合した後乾燥させることにより混合粉末を調製した。

$\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$ 粉末は化学量論組成の混合粉末を大気中、973 K で40h 仮焼し、更に1273 K で10h 熱処理して合成した。同様に、 $\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ 粉末は大気中、973 K で40h 仮焼した後1373 K で20h の熱処理で、 $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ 粉末は大気中、1023 K で20h 仮焼した後1473 K で10h の熱処理でそれぞれ合成した。なお、各混合粉末の熱分解挙動は熱重量示差熱分析 (TG-DTA; 理学

電機製, TAS-200) により調べた. また, 合成した各粉末の生成相の同定には粉末法 X 線回折試験 (XRD; 理学電機製, $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 30 mA) を用いた.

2.2 化学分析

合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 粉末の化学組成を, 蛍光 X 線分析 (XRF; フィリップス製, PW2400) により Cs , Cd , Ni , Zn 及び Si のモル比を算出して決定した.

2.3 熱膨張の測定

合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 粉末の熱膨張を 298 ~ 1273 K の範囲での格子定数の温度変化を測定することにより調べた. 各温度での格子定数は, $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 相の (332), (440), (611), (631), (721) 及び (651) 面の 6 本の回折線の温度変化を粉末法高温 X 線回折試験 (HTXRD; マックサイエンス製, $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 200 mA) により測定し, 最小自乗法を用いて算出した. なお, 外部標準物質には市販の Si 粉末 (高純度化学研究所製) を用いた. また, 測定試料は白金ホルダーに充填し, 熱電対を白金ホルダー側面に接触させて試料温度を測定した.

3. 結果と考察

3.1 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 粉末の合成

Torres-Martinez と West⁸⁾ は $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の単一相粉末を“ガラス”からの合成法あるいは“急冷”することによる合成法で得ており, 立方晶系の各 Cs -リユースサイトの合成に関して系統的な合成法は報告されていない. そこで本研究では以下の手順に従って, 各 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 粉末の合成を試みた.

化学量論組成 ($\text{Cs}:\text{M}(\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}):\text{Si}=2:1:5$ (モル比)) に秤量した混合粉末中の CsNO_3 の熱分解挙動を熱重量示差熱分析を用いて測定した. 一例として, 図 1 に $\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$ 組成に調製した混合粉末の TG-DTA 曲線を示す. DTA 曲線上には 430 K 付近に CsNO_3 の六方晶から立方晶への相転移に起因する吸熱ピーク, 670 K 付近に CsNO_3 の融解に起因する吸熱ピーク及び 850 ~ 950 K の範囲に CsNO_3 の熱分解に起因する吸熱ピークが確認された. また, TG 曲線上には 720 ~ 940 K の範囲に CsNO_3 の熱分解に起因する重量減少が確認された. そこで, 各混合粉末中の CsNO_3 の熱分解が終了する温度より 50 K 程度高温で仮焼した後, 更に高温で熱処理する方法を用いて立方晶系 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 組成の粉末を合成した.

具体的な $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 粉末の合成条件を以下に示す. $\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$ 組成では混合粉末の熱分解温度範囲が

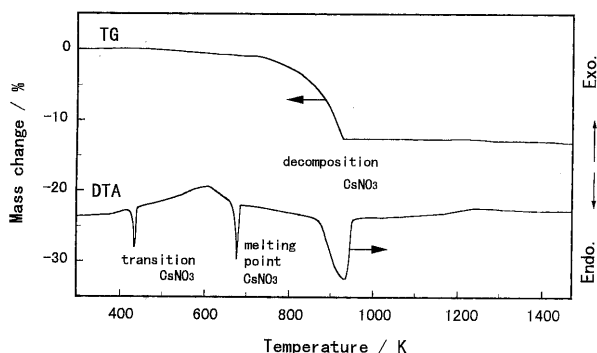


Fig. 1. TG and DTA curves for the mixed sample of CsNO_3 , CdO and SiO_2 powders.

およそ 720 ~ 940 K であったので混合粉末を 973 K で 40h 保持して仮焼したところ, 図 2 (a) に示すように $\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$ 相の結晶化と CdO 相及び未同定相 (最大強度ピーク $2\theta=26.42^\circ$) が認められた. この仮焼粉末を 1173 K で 1h 熱処理したところ, $\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$ 相のピーク強度が大きくなるだけであったが (図 2 (b)), 仮焼粉末を 1273 K で 20h 熱処理することにより CdO 相及び未同定の相は消失し, $\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$ の単一相が得られた (図 2 (c)).

$\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ 組成では混合粉末がおよそ 680 ~ 930 K の温度範囲で熱分解したので混合粉末を 973 K で 40h 保持して仮焼すると, 図 3 (a) に示すように $\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ 相の結晶化と NiO 相が認められた. この試料を 1173 K で 1h 熱処理しても単一相とはなかったが (図 3 (b)), 仮焼粉末を 1373 K で 20h 熱処理することにより NiO 相は消失し, $\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ の単一相が得られた (図 3 (c)).

$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ 組成では混合粉末がおよそ 780 ~ 990 K の温度範囲で熱分解したので混合粉末を 1023 K で 20h 保持し仮焼したところ, 図 4 (a) に示すように $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ 相の結晶化と ZnO 相が認められた. この試料を 1273 K で 1h 熱処理しても単一相にはならず (図 4 (b)), 仮焼粉末を 1473 K で 20h 熱処

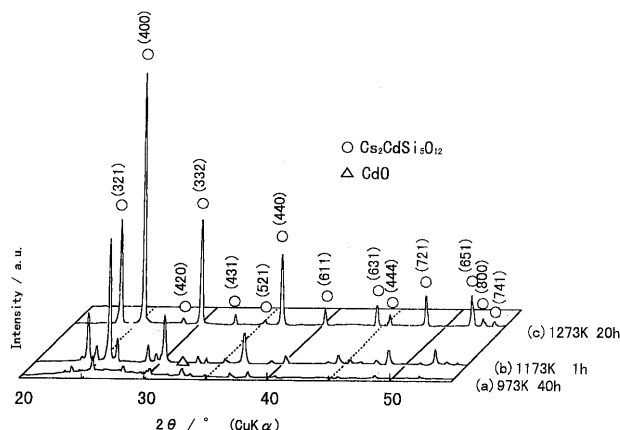


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of the samples, (a) calcined at 973 K for 40h, and then (b) heated at 1173 K for 1h, or (c) heated 1273 K for 20h in air.

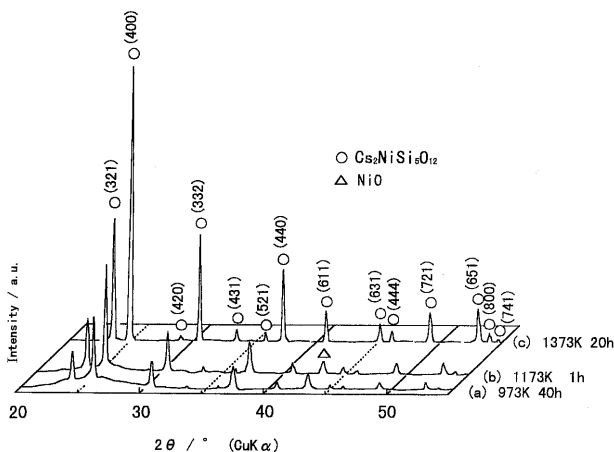


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of the samples, (a) calcined at 973 K for 40h, and then (b) heated at 1173 K for 1h, or (c) heated 1373 K for 20h in air.

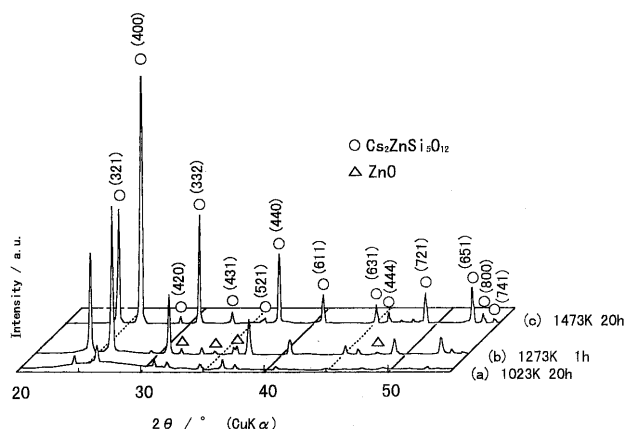


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of the samples, (a) calcined at 1023 K for 20h, and then (b) heated at 1273 K for 1h, or (c) heated 1473 K for 20h in air.

理することにより ZnO 相は消失し, $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ の単一相が得られた (図 4 (c)).

合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) 単一相の X 線回折パターンは立方晶系で空間群 $Ia\bar{3}d$ の $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ の JCPDS カード (No. 25-194) をもとにすべて指数づけできた. また, 報告されている^{12),13)} 斜方晶系 Cs-リユーサイト ($\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Mn, Co}$)) の X 線回折パターンとは全く異なっていた. これらのことから合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) 単一相の結晶構造は立方晶系で空間群 $Ia\bar{3}d$ であると決定した.

空間群 $Ia\bar{3}d$ よりも対称性の低い空間群 $Pa\bar{3}$ の立方晶系あるいは空間群 $Pbca$ の斜方晶系 Cs-リユーサイト ($\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Co, Cu, Mg, Ni, Zn}$)) は溶融法及び水熱法を用いて合成されている^{8),9),12)~15)}. Bell らは, 低温・高圧条件下での水熱法では M^{2+} と Si^{4+} のイオン半径の差が大きいと MO_4^{2-} 四面体と SiO_4 四面体が部分的あるいは完全に秩序化した対称性の低い結晶系の Cs-リユーサイトが生成すると考察している¹²⁾. このことは, M^{2+} と Si^{4+} が四面体サイトに無秩序化した対称性の高い空間群 $Ia\bar{3}d$ の $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) の合成が水熱法では困難であることを示唆している. すなわち, 本研究での合成条件は MO_4 四面体及び SiO_4 四面体が無秩序化した 3 次元骨格構造を有する立方晶系 Cs-リユーサイトの合成に効果的であることが分かった.

3.2 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) 粉末の熱膨張特性

表 1 に合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) の化学組成と格子定数を示す. いずれの化合物もほぼ化学量論組成であった. ただし, 酸素については定量分析を行っていないので¹²⁾ とした. なお, 表中のカッコ内の数値は最後の桁の標準偏差である. 図 5 に合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) 及び $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ ⁹⁾ の室温での格子定数と (M, Si) O_4 四面体サイトの

Table 1. Chemical Composition of the Synthesized $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$)

Sample	Chemical composition	Lattice constant/nm
$\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$	$\text{Cs}_{2.00(4)}\text{Cd}_{1.00(1)}\text{Si}_{5.00(0)}\text{O}_{12}$	1.3780(1) nm
$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$	$\text{Cs}_{2.03(4)}\text{Zn}_{1.00(1)}\text{Si}_{5.00(0)}\text{O}_{12}$	1.3658(1) nm
$\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$	$\text{Cs}_{2.03(4)}\text{Ni}_{1.00(1)}\text{Si}_{5.00(0)}\text{O}_{12}$	1.3640(1) nm

カチオン (以下, M^{2+} とする) のイオン半径 (酸素 4 配位の値) の関係を示す. $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) 及び $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ の各プロットは M^{2+} のイオン半径に対してほぼ直線的に増大しており, 立方晶系 Cs-リユーサイトの格子定数は M^{2+} のイオン半径の影響を受けていることが分かった. なお, 各 M^{2+} のイオン半径は Shannon の値¹⁰⁾を用いた.

合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) 粉末及び Bayer による $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ ¹¹⁾ 粉末の 298~1273 K の範囲での熱膨張特性を図 6 に示す. $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) は, いずれも温度上昇とともに最初大きな膨張を示し, その後しだいに小さくなる傾向を示した. これらの特性には CsMSi_2O_6 ($M=\text{Al, Fe}$) が示す 298~473 K あるいは 298~573 K の範囲での高熱膨張³⁾は

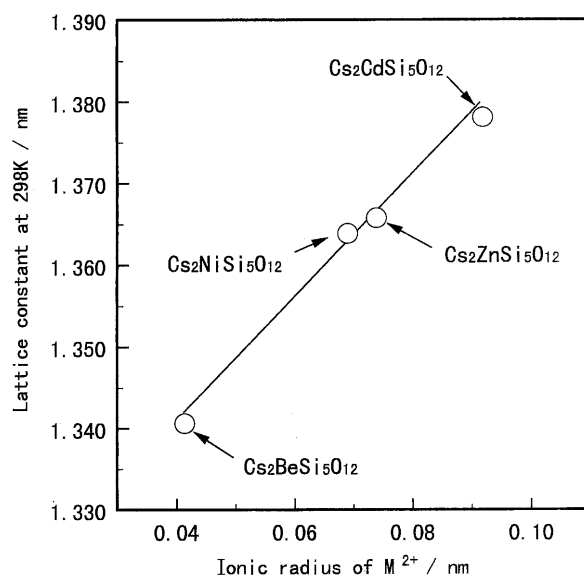


Fig. 5. Ionic radius of M^{2+} and lattice constant at 298 K of synthesized $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) and $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$.⁹⁾

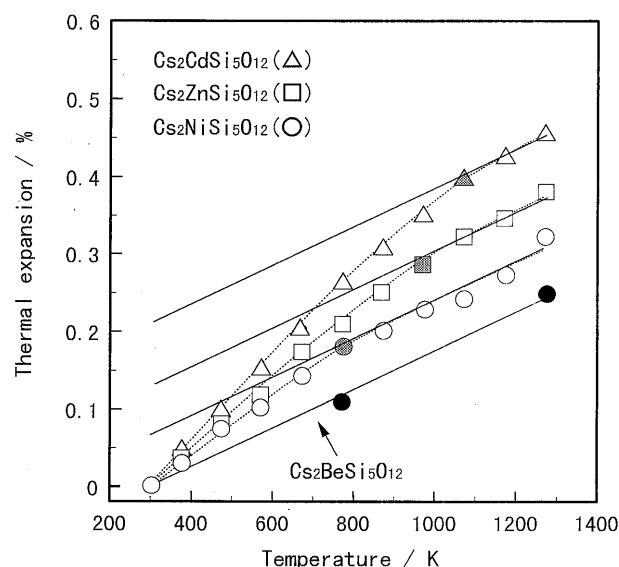


Fig. 6. Thermal expansion of the synthesized $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd, Ni, Zn}$) and $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ ¹¹⁾ and changing temperature (T_c) in thermal expansion, which was decided using the thermal expansion of $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$.¹¹⁾ Shaded plots represent T_c .

認められなかった。したがって、 $(M, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体の M サイトに Cd, Ni 及び Zn を選択することが立方晶系 Cs-リユーサイト化合物の低熱膨張化に効果的であることが分かった。一般に、 CsMSi_2O_6 ($M=\text{Al}, \text{Fe}$) の 298~473 K あるいは 298~573 K の範囲での熱膨張は温度上昇に伴い室温で“陥没した状態”の 3 次元骨格構造が $(M, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体の結合角度の変化に伴い“張った状態”に急速に変形するためと考察されている³⁾。したがって、合成した $\text{SiO}_4/\text{MO}_4^{2-}$ (モル比)=5 の $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の熱膨張に急激な熱膨張が見られないのは CsMSi_2O_6 ($M=\text{Al}, \text{Fe}$) と比較して室温で既に“張った状態”に近い 3 次元骨格構造を形成しているためと考えられる。

また、合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の熱膨張特性は直線的な低熱膨張性を示す $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ と異なっていた。これは、 $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ が室温で完全に“張った状態”の 3 次元骨格構造を有するために室温からほぼ直線的な低熱膨張性を示すのに対して、 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) は室温での 3 次元骨格構造のわずかに“陥没した状態”を解消するための温度範囲で $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ よりも大きな熱膨張を示すと考えられる。したがって、3 次元骨格構造の“陥没した状態”が解消されると、 $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ とほぼ同様の熱膨張特性を示すことが予測される。

図 6 に示すように 298~1273 K の範囲での $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ の平均線熱膨張係数に対応する傾きの直線を 1273 K での各プロットから低温側に外挿して、この直線と $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の各熱膨張特性の曲線が重なる温度の下限値 (T_c ; changing temperature, 斜線プロット) を求めた。得られた $\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ 及び $\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$ の T_c はそれぞれ 773, 973 K 及び 1073 K であった。 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の 298 K~ T_c 及び T_c ~1273 K の範囲、 $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ の 298~1273 K の範囲での平均線熱膨張係数を表 2 にまとめて示す。298 K~ T_c の範囲での $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の平均線熱膨張係数は互いに異なる値を有し、 T_c ~1273 K の範囲での $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の平均線熱膨張係数はいずれも $2.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ 前後の値を有することが分かった。 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の T_c ~1273 K の範囲での平均線熱膨張係数のわずかな相違は MO_4 ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 四面体の熱膨張に関係するものと思われる。しかしながら、 $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ の 298~1273 K の範囲での平均線熱膨張係数の値に近い値を有しており、 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) は T_c ~1273 K の範囲では、 $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ と同様に直線的に熱膨張することが分かった。

図 7 には $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の 298 K~ T_c の範囲での平均線熱膨張係数と M^{2+} のイオン半径の関係を示す。 M^{2+} のイオン半径の増大に伴って $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の 298 K~ T_c の範囲での平均線熱膨張係数が増大することが分かった。この T_c は 3 次元骨格構造が“陥没した状態”から“張った状態”へ変化する温度であると思われる。したがって $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の M^{2+} のイオン半径の増大に

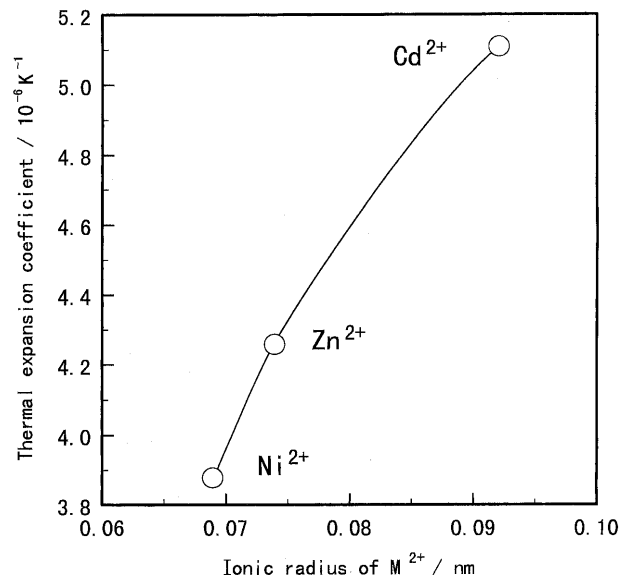


Fig. 7. Ionic radius of M^{2+} and thermal expansion coefficient in the low temperature range of 298 K to T_c .

伴って、298 K~ T_c の温度範囲で $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の平均線熱膨張係数が増大したことはイオン半径の大きい M^{2+} を含む構造の方が、室温付近においてより“陥没した状態”にあることを意味していると推察できる。しかしながらより詳細な議論には各化合物の結晶構造の解明が必要となるであろう。

4. 結 論

$(M, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体の M サイトに M^{2+} を有する立方晶系で空間群 $Ia\bar{3}d$ の $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の化学量論組成の単一相粉末を仮焼した後熱処理することで合成した。その合成条件は、 $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 相の結晶化が認められる、混合粉末の熱分解終了温度から 50 K ほど高い温度の 973~1023 K で 20~40h 仮焼し更に 1273~1473 K で 20h 熱処理する方法である。

また、合成した $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の 298~1273 K の範囲での熱膨張特性には同一結晶構造 (立方晶, 空間群 $Ia\bar{3}d$) を有する CsMSi_2O_6 ($M=\text{Al}, \text{Fe}$) に現れる室温からの急激な熱膨張が見られなかった。したがって、 $(M, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体の M サイトに Cd, Ni 及び Zn を選択することが立方晶系 Cs-リユーサイト化合物の低熱膨張化に効果的であることが分かった。更に $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の低温度域の平均線熱膨張係数は M^{2+} イオンのイオン半径の増大に伴って大きくなることが分かった。

文 献

- 1) R. M. Beger, *Z. Kristallogr.*, **129**, 280-302 (1969).
- 2) D. Taylor and C. M. B. Henderson, *Am. Mineral.*, **53**, 1476-89 (1968).
- 3) D. W. Richerson and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 269-73 (1972).
- 4) K. Hirao, N. Soga and M. Kunugi, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1612-16 (1976).
- 5) 宇田川重和, 井川博行, セラミックス, **14**, 967-76 (1979).
- 6) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 石原千尋, 斎藤正七, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **99**, 686-91 (1991).
- 7) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝,

Table 2. Thermal Expansion Coefficients of the Synthesized $\text{Cs}_2\text{MSi}_5\text{O}_{12}$ ($M=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$) and $\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$ ¹⁾

Sample	Ionic radius of M^{2+} / nm	Thermal expansion coefficient / 10^{-6} K^{-1}	
		298K~ T_c	T_c ~1273K
$\text{Cs}_2\text{CdSi}_5\text{O}_{12}$	0.092	5.11 (298~1073K)	2.89 (1073~1273K)
$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$	0.074	4.26 (298~973K)	3.01 (973~1273K)
$\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$	0.069	3.88 (298~773K)	2.78 (773~1273K)
$\text{Cs}_2\text{BeSi}_5\text{O}_{12}$	0.041		2.5 (298~1273K)

- J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 91-93 (1992).
- 8) L. M. Torres-Martinez and A. R. West, *Z. Kristallor.*, 175, 1-7 (1986).
- 9) L. M. Torres-Martinez, J. A. Gard, R. A. Howie and A. R. West, *J. Solid State Chem.*, 51, 100-03 (1984).
- 10) R. D. Shannon, *Acta. Cryst.*, 32, 751-67 (1976).
- 11) G. Bayer, *Naturwissenschaften*, 60, 102-03 (1973).
- 12) A. M. T. Bell, S. A. T. Refern, C. M. B. Henderson and S. C. Kohn, *Acta. Cryst.*, C50, 560-66 (1994).
- 13) A. M. T. Bell and C. M. B. Henderson, *Acta. Cryst.*, C52, 2132-39 (1996).
- 14) L. M. Torres-Martinez and A. R. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 573, 223-30 (1989).
- 15) A. R. Heinrich and Ch. Baerlocher, *Acta Cryst.*, C47, 237-41 (1991).