

酸素欠陥を伴う Al 含有 MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトの熱量測定Calorimetry of Al containing MgSiO<sub>3</sub> perovskite with oxygen vacancy

# 糀谷 浩[1], Jianzhong Zhang[2], Donald J. Weidner[2], Alexandra Navrotsky[3]

# Hiroshi Kojitani[1], Jianzhong Zhang[2], Donald J. Weidner[2], Alexandra Navrotsky[3]

[1] 学習院大・理・化学, [2] ニューヨーク州立大・地球科学, [3] カリフォルニア大・デイビス

[1] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ., [2] Dept. of Geosciences, SUNY Stony Brook, [3] UC Davis, Chem. Eng. and Materials Sci.

MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトは、下部マントルにおける Al 成分の主なホスト相と考えられている。最近、我々が行った MgSiO<sub>3</sub>-MgAlO<sub>2.5</sub> 系の高圧実験から、酸素欠陥を伴う Al を含んだ MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトが合成可能であることが明らかになった。このことから、MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイト中での Al の置換機構を考える上で、置換様式(1)Mg + Si=2Al だけでなく、置換様式(2)2Si=2Al + Vo(酸素欠陥)が重要となってくる。この酸素欠陥を伴った Al 含有 MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトの安定性を熱力学的に議論するためには、熱化学データが必要になる。そこで、本研究では、酸素欠陥を持つ Al 含有 MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトの落下溶解熱量測定を行い、生成エンタルピーを決定した。

熱量測定用の試料は、ニューヨーク州立大学設置の 6-8 マルチアンビル高圧発生装置を用いて、26 GPa, 1873 K で合成を行った。出発物質としてバルク組成が MgSiO<sub>0.9</sub>AlO<sub>1.02</sub>.95 となるような MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> の混合物を用いた。合成された試料は、マイクロフォーカス X 線回折装置と EPMA により、単一相であることが確認された。熱量測定には、カリフォルニア大学設置の超高感度高温熱量計を使用した。測定温度は 973 K、溶媒は 2PbO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。一回の測定につき、約 1~1.5 mg の試料を熱量計内に落下させた。なお、試料は高圧合成された多結晶体を破碎することなくそのまま用いた。熱量計の較正は、-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 mg)の熱含量測定により行った。また、使用した較正值の妥当性を確認するために、ペロブスカイト試料の測定直前に MgSiO<sub>3</sub> 斜方エンスタタイトの落下溶解熱量測定も行った。

MgSiO<sub>3</sub> 斜方エンスタタイトの落下溶解エンタルピーについては、108.2±0.7 kJ/mol(8 データ)という値が得られた。この値は、Ito et al. (1990)による 110.52±2.74 kJ/mol と誤差範囲で一致しており、較正值の妥当性が確認された。そして、ペロブスカイト試料については、3回の測定から-9.33, 5.96, 14.52 kJ/mol の3つのデータが得られた。そのうち、-9.33 kJ/mol のみが発熱反応を示す。これは、高圧合成時にその試料の加熱時間が他の2つ(4~5時間)に比べて15分と短かったことが原因と考えられる。したがって、MgSiO<sub>0.9</sub>AlO<sub>1.02</sub>.95 ペロブスカイトの落下溶解エンタルピーを残りの2つのデータの平均から 10.24±4.28 kJ/mol と求めた。そして、これまでに求められている酸化物 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>(qz)の落下溶解エンタルピー値を用いることにより、MgSiO<sub>0.9</sub>AlO<sub>1.02</sub>.95 ペロブスカイトの 298K における生成エンタルピーは、66.82±4.32 kJ/mol と決定された。置換様式(1)による同じ Al の固溶量を持った Mg<sub>0.95</sub>Si<sub>0.95</sub>AlO<sub>1.03</sub> ペロブスカイトの落下溶解エンタルピーは Akaogi and Ito (1999)により 16.44±0.92 kJ/mol と得られており、同様にして求められる生成エンタルピーは 60.76±1.07 kJ/mol となる。これら2つの生成エンタルピーを比較すると、同じ Al の固溶量に対して、本研究による酸素欠陥を持つペロブスカイトは、酸素欠陥を持たないペロブスカイトよりも誤差範囲を超えて大きな生成エンタルピーを持ち、より不安定であるという結果が得られた。