

CaIrO₃ ペロブスカイト - ポストペロブスカイト相転移の熱力学的研究Thermodynamic study of perovskite - post-perovskite transition of CaIrO₃

糀谷 浩 [1]; 古川 明日香 [1]; 赤荻 正樹 [2]

Hiroshi Kojitani[1]; Asuka Furukawa[1]; Masaki Akaogi[2]

[1] 学習院大・理・化学; [2] 学習院大・理

[1] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ.; [2] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

CaIrO₃ ポストペロブスカイト相は、MgSiO₃ ポストペロブスカイト相のモデル物質であり、1 気圧下で安定なため熱量測定が可能である。CaIrO₃ におけるポストペロブスカイト相転移の熱力学的解釈は、MgSiO₃ のポストペロブスカイト相転移を理解する上で有用な情報をもたらしてくれることが期待される。CaIrO₃ は、従来の溶解エンタルピー測定で用いられてきたホウ酸鉛溶媒やモリブデン酸ナトリウム溶媒にはほとんど溶解しない。そこで、本研究では CaIrO₃ が 1240

以上で CaO+Ir+O₂ に分解する反応を利用することにより、CaIrO₃ のペロブスカイト - ポストペロブスカイト相転移に伴うエンタルピーの決定を試みた。

ポストペロブスカイト相は CaCO₃:IrO₂ = 1:1(モル比) の混合物をペレットにし、900 で 2 時間加熱して脱 CO₂ させた後、さらに 950 で 3 時間加熱することで合成した。一方、ペロブスカイト相は、ポストペロブスカイト相を出発物質とし、学習院大学理学部設置の川井型高圧発生装置を使用して 1.5 GPa, 1400 で 1 時間保持することにより合成した。落下法高温熱量測定には、SETARAM 社製 MHTC 高温熱量計を用いた。粉末状の試料は Pt カプセルに入れて室温から 1300 で保持した熱量計内に落下させた。試料と Pt カプセルの重量はそれぞれ約 20 mg と約 60 mg であった。標準試料のアルミナと試料を交互に落下させ、試料の前後にあるアルミナの測定値でキャリブレーションを行った。熱量計に落下させた後の回収試料については、粉末 X 線回折測定により CaO + Ir に分解していることを確認した。

測定されたエンタルピーは、ポストペロブスカイト相については 8 個のデータの平均から 486.7 ± 9.2 kJ/mol、ペロブスカイト相については 7 個のデータの平均値から 454.5 ± 10.8 kJ/mol と決定された。これらのエンタルピーの差から、25 におけるペロブスカイト相からポストペロブスカイト相への相転移エンタルピーは -32.2 ± 14.2 kJ/mol と求められた。相転移に伴うエンタルピー変化、エントロピー変化そして体積変化が温度圧力によらず一定であると仮定すると、高圧高温実験から決定された相転移圧力・温度である 1.5 GPa, 1375 を相平衡境界線の固定点とした場合、相境界線のクラペイロン勾配は $dP/dT = 50 \pm 20$ MPa/K と計算された。この勾配は、Hirose and Fujita (2005) の高圧高温実験から決定された 17 ± 3 MPa/K と調和的である。本研究による熱力学計算結果は、CaIrO₃ のペロブスカイト - ポストペロブスカイト相転移における相平衡境界がかなり大きな正のクラペイロン勾配を持つことを支持する。