

CaSiO₃-CaAlO_{2.5}系における高圧相関係および酸素欠陥を伴うペロブスカイト関連化合物の熱量測定

High-pressure phase relations and calorimetry of perovskite-related materials with oxygen defects in the CaSiO₃-CaAlO_{2.5} system

梶谷 浩 [1]; 若林 裕 [1]; 手島 寧子 [1]; 加藤 千景 [1]; 赤荻 正樹 [1]

Hiroshi Kojitani[1]; Yutaka Wakabayashi[1]; Yasuko Tejima[1]; Chikage Kato[1]; Masaki Akaogi[1]

[1] 学習院大・理

[1] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

最近、地球下部マントルの主要構成鉱物である MgSiO₃ ペロブスカイト中に Al 成分の固溶から生じる酸素欠陥の可能性が指摘されている。このため、ペロブスカイト型結晶構造中での酸素欠陥についての熱化学的情報が必要とされてきている。CaSiO₃-CaAlO_{2.5} 系においては、高圧下で CaSiO₃ は立方晶ペロブスカイト型、CaAlO_{2.5} は酸素欠陥型ペロブスカイトとみなすことのできるブラウンミラーライト型の結晶構造をとる。また、中間組成の Ca₂AlSiO_{5.5} は、Fitz Gerald and Ringwood (1991) により 16GPa, 1700 K で酸素欠陥を伴った菱面体晶ペロブスカイト型構造をとることが報告されている。本研究では、Ca₂AlSiO_{5.5} 組成での高圧相関係を明らかにするために高圧高温実験を行った。その結果、菱面体晶ペロブスカイト相の低圧側に新たな相が見つかったので報告する。この新たな Ca₂AlSiO_{5.5} 相に加えて菱面体ペロブスカイト型 Ca₂AlSiO_{5.5} およびブラウンミラーライト型 CaAlO_{2.5} の落下溶解熱量測定を行うことにより、それらの生成エンタルピーを決定し、熱力学的安定性についても議論する。

高圧高温実験には、学習院大学理学部設置の川井型高圧発生装置を用いた。Ca₂AlSiO_{5.5} 系の高圧相関係実験は、圧力 7~23 GPa、温度 1200~1600 K の範囲で行われた。出発物質の Ca₂AlSiO_{5.5} ガラスを目的の温度圧力で 1 時間保持し、急冷後に常圧下へ回収した。回収試料は粉末 X 線回折装置、微小領域 X 線回折装置および SEM-EDS で同定された。熱量測定用の菱面体晶ペロブスカイト型 Ca₂AlSiO_{5.5} と新 Ca₂AlSiO_{5.5} 相は、出発物質の Ca₂AlSiO_{5.5} ガラスをそれぞれ 15.5 GPa, 1200 K および 10 GPa, 1200 K で 1 時間保持し、またブラウンミラーライト型 CaAlO_{2.5} は、Al₂O₃:CaCO₃=1:2(モル比)の混合物を 1250 K で 40 時間加熱したものを出発物質に使用し、10 GPa, 1300 K で 4 時間保持して合成した。

落下溶解熱量測定は、学習院大学理学部設置のカルペー型高温微少熱量計を用いた。約 2~7 mg の粉末試料をペレット状にしたものを、室温から 705 K に保たれた熱量計内部にあるホウ酸鉛溶媒に落下させ溶解させた。その際、試料の溶解速度を上げるために、Ar ガスの気泡により溶媒を攪拌させるバブリング法を併用した。

Ca₂AlSiO_{5.5} 系の高圧相関係実験の結果、1400 K において菱面体晶ペロブスカイト相は約 13~23 GPa までの圧力で安定であることが確認され、また、約 7~13 GPa の圧力領域において菱面体晶ペロブスカイトとは異なる未知相の存在が明らかとなった。粉末 X 線回折ピークの解析からその未知相は斜方晶系であり、格子定数は、 $a = 10.4460(5)$ Å, $b = 14.9195(7)$ Å, $c = 10.5550(4)$ Å と決定された。最も可能性のある空間群は *Ima2* である。以下、新しい相を斜方晶 Ca₂AlSiO_{5.5} と呼ぶ。粉末 X 線回折パターンのシミュレーションから、斜方晶相の基本構造は ABO₃ ペロブスカイトと同じであるが B サイトの半分が 6 配位ではなく 4 配位であることが推測された。

落下溶解熱量測定の結果、菱面体晶 Ca₂AlSiO_{5.5}、斜方晶 Ca₂AlSiO_{5.5}、およびブラウンミラーライト型 CaAlO_{2.5} の落下溶解エンタルピーは、それぞれ 133.4 ± 3.4 、 153.5 ± 2.5 、 87.0 ± 2.0 kJ/mol と求められた。これらより、酸化物からの生成エンタルピーは、それぞれ -51.8 ± 4.1 、 -32.4 ± 4.2 、 -26.9 ± 2.8 kJ/mol と決定された。Kojitani et al. (2001) により推定された立方晶ペロブスカイト型 CaSiO₃ の生成エンタルピー 14.8 ± 4.4 kJ/mol と合わせると、菱面体晶ペロブスカイト型 Ca₂AlSiO_{5.5} の生成エンタルピーは、立方晶ペロブスカイト型 CaSiO₃ とブラウンミラーライト型 CaAlO_{2.5} の平均値よりも小さな値をとることから、高圧下において CaSiO₃ と CaAlO_{2.5} に分解せずに菱面体晶ペロブスカイト相となることが説明できる。また、斜方晶 Ca₂AlSiO_{5.5} の生成エンタルピーは菱面体晶 Ca₂AlSiO_{5.5} のものよりもさらに低い値であり、低圧側で安定であることと調和的である。