

酸素欠損カルシウム・アルミニウム・ケイ酸塩ペロブスカイトの結晶化学 Crystal chemistry of oxygen deficient calcium aluminum silicate perovskites

神崎 正美^{1*}, 薛 献宇¹, NIE, Shufang²
Masami Kanzaki^{1*}, Xianyu Xue¹, NIE, Shufang²

¹ 岡山大学地球物質科学研究センター, ² 中国地質大学 (北京)

¹Inst. Study Earth's Interior, Okayama U., ²China University of Geosciences (Beijing)

昨年の会議で酸素欠損ペロブスカイト相である $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ 低圧相の結晶構造について報告した (SIT41-03)。今回は CaSiO_3 - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 系の別の安定相である $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{5.6}$ 低圧相 (Blab et al, 2007) の結晶構造と、これらの酸素欠損ペロブスカイト相の結晶化学について報告する。

$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{5.6}$ 低圧相はマルチアンビル高圧装置を使って、11 GPa, 1500 °C で合成した。粉末 X 線回折パターンは SPring-8 の BL19B2 の大型デバイ・シェラーカメラで得た。Si と Al 周りの局所構造は ²⁹Si MAS NMR と ²⁷Al 3Q MAS NMR で調べた。結晶構造は実空間探索法 (FOX プログラム) で求めた。精密化はリートベルト法で行った (RIETAN-FP; Izumi & Momma, 2007)。解析方法の詳細は、Kanzaki and Xue (2012) とほぼ同じである。

粉末 X 線回折パターンは以前の報告と一致し、格子常数は (Blab et al., 2007) の報告

どおり、10 層の超構造のそれと一致した。空間群は $C2/c$ であった、²⁹Si MAS NMR スペクトルには 4 配位と 6 配位 Si に相当するピークがそれぞれ 1 本あり、²⁷Al 3Q MAS NMR スペクトルには 6 配位 Al のピークが 1 つあった。結晶構造は NMR からの情報と $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ 低圧相の構造から解くことができた。

結晶構造はペロブスカイト様の八面体 3 層と SiO_4 の 2 層が交互に立方晶ペロブスカイト [111] 方向に 2 回積み重なり、10 層の超構造を作る。八面体 3 層は中心が SiO_6 層であり、上下が AlO_6 層からなる。この構造は低圧 $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ 相に SiO_6 層を挿入することで導くことができる。これらの相に共通する特徴は、 SiO_4 4 面体からなる 2 層の存在であり、Si 4 面体は 1 つの非架橋酸素を持つ。これはブラウンミラーライトおよびペロブスカイトのように Si(Al) 2 個に繋がっている架橋酸素しかない構造とは異なる。

$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{5.6}$ と $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ 相がそれぞれ 3 層、2 層の八面体から成ることを考えると、八面体 1 層のみからなる構造を想像することができる。実際にそのような構造は常圧で実在する ($\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$) (Park et al., 2011)。ただし八面体は MgO_6 からなる。この構造は merwinite ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) から派生した構造であり、merwinite 自体を酸素欠損ペロブスカイトの一員と捉えることができる。本研究により、八面体層の数の異なる一連の構造が酸素欠損ペロブスカイトにおいて存在することが分かった。この酸素欠損の局所構造は Al や Fe^{3+} を固溶したカルシウムペロブスカイト相において生じる可能性がある。

この研究の一部は三朝国際インターンプログラム 2012(S.N.) で実施された。

References:

- Blab, U.W. et al., Phys. Chem. Mineral., 34, 363-376, 2007
- Favre-Nicolin, V. & Cerny, R., J. Appl. Cryst., 35, 734-743, 2002
- Izumi, F. & Momma, K., Solid State Phenom., 130, 15-20, 2007
- Kanzaki, M. and Xue, X, Inorg. Chem., 51, 6164-6172, 2012
- Park, C.-H. et al., J. Solid State Chem., 184, 1566-1570, 2011

キーワード: ケイ酸塩ペロブスカイト, 酸素欠陥, 高圧相, 結晶構造, 核磁気共鳴, $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{5.6}$

Keywords: silicate perovskite, oxygen defect, high pressure phase, crystal structure, NMR, $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{5.6}$