

含 Al-CaTiO₃ ペロブスカイトの構造変化

永井隆哉, 高倉直樹, 松本洋輔 (北大院理) 薛献宇 (岡山大惑星研)

Structural change of Al-bearing CaTiO₃ perovskite

Takaya NAGAI*, Naoki TAKAKURA, Yosuke MATSUMOTO (Hokkaido Univ.)

Xianyu XUE (Okayama Univ., IPM)

Structure change of Al-bearing CaTiO₃-perovskite synthesized by the conventional solid-state reaction method was investigated. Chemical composition of Al-bearing CaTiO₃-perovskite showed that Al exchanges Ti and the solubility of the Al component is up to about 25 mol%. XRD patterns indicated a series of morphotropic transition from orthorhombic to cubic via tetragonal. The orthorhombic phase appears at $0 \leq x < 2.2$ in $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{3-\delta}$. The compositional ranges of tetragonal and cubic phase are narrow. The tetragonal and cubic phase were confirmed only at $x = 0.23$ and 0.25 , respectively. NMR spectra showed Al occurring in octahedral, pentahedral and tetrahedral sites.

はじめに 本研究ではCaTiO₃ペロブスカイトへのAl³⁺の固溶に着目し、固溶に伴う構造変化と固溶限界について検討を行った。材料分野では、チタン酸ペロブスカイト構造相のTi⁴⁺を3価陽イオンで置換する形の固溶が酸素欠陥を伴うことから、電気伝導との関係で研究が進められている。一方、地球深部科学においては、MgSiO₃ブリッジマイトへのAl³⁺の固溶は、弾力的な変化や水の固溶との関係で興味を持たれていることから、本研究のアナログとしての視点も重要である。

実験手法 CaCO₃, Al₂O₃, TiO₂ の各試薬を焼成後の化学組成が $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{3-\delta}$ となるように様々な x で秤量し、複数回仮焼・混合を繰り返した後、1300°Cで約50時間焼成し、急冷回収した。回収試料は、X線回折及びSEM-EDSにより生成相の同定と化学組成の定量分析を行った。また、Alの局所構造を知るため、 $x \leq 2$ のいくつかの回収試料について、²⁷Alに対するNMR測定を岡山大学惑

星物質研究所の共同利用研究で行った。

結果と考察 CaTiO₃ ペロブスカイトへのAl³⁺の固溶は、Ti⁴⁺を置換する形で起こり、固溶限界は $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{3-\delta}$ でおよそ $x = 0.25$ であり、それ以上ではCa₃Al₂O₆とCa₁₂Al₁₄O₃₃が共存するようになることがわかった。またXRDの結果から、 $0 \leq x < 2.2$ では直方晶系であるが、格子定数を擬立方晶でみると、Alの固溶に伴い3軸の大きさが近くなり、いくつかのピークの合体や消滅から $x = 0.23$ では正方晶系、 $x = 0.25$ では立方晶系と、モルフォトロピックな構造変化を示すことがわかった(正方晶系と立方晶系の組成範囲は極めて狭い)。 $x = 0.1, 0.15, 0.2$ の試料の²⁷AlのNMR測定の結果は、Alの配位環境は主に6配位であるが、Al³⁺とTi⁴⁺の置換に伴う酸素欠損の生成により、一部4配位や5配位のAlも存在し、定性的にはAlの固溶量の増加により4配位、5配位が増加することがわかった。

Keywords: Al-bearing CaTiO₃, morphotropic transition, XRD, NMR

*Corresponding author: nagai@sci.hokudai.ac.jp