

熱量測定を用いたMgAl₂O₄スピネルの陽イオン無秩序に関する研究

Calorimetric study of cation disordering in MgAl₂O₄ spinel

*梶谷 浩¹、松本 龍志¹、大平 格¹

*Hiroshi KOJITANI¹, Ryuji MATSUKI¹, Itaru OHIRA¹

1. 学習院大・理

1. Gakushuin Univ. Sci.

スピネル型酸化物AB₂O₄において、四面体型と八面体型の陽イオンサイトで陽イオンAとBの交換反応： $(A)^{tet} + [B]^{oct} \rightleftharpoons (B)^{tet} + [A]^{oct}$ を考え、四面体サイトを占めるBイオンのモル分率をxとしたとき、一般的な化学式は(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]O₄と表される。xは無秩序の程度と呼ばれる。この交換反応において、完全秩序化状態のx=0とある無秩序状態xとのギブスエネルギー差 ΔG_D が最も大きな負の値（極小値）となるところが平衡状態であることから、 $d\Delta G_D/dx = d\Delta H_D/dx - T(d\Delta S_D/dx) = 0$ よりxとTの関係式：

$$RT\ln[x^2/(1-x)(2-x)] = -\Delta H_D/dx \quad (1)$$

が導かれる。 ΔH_D および ΔS_D は、無秩序化のエンタルピーとエントロピーである。そして、 ΔS_D は実質的に完全ランダムを仮定した配置のエントロピーに等しいとしている。スピネル型構造の名前の由来でもあるMgAl₂O₄スピネルにおいては、地質温度計としての有用性からx-T関係を明らかにする試みが多くの研究者によってなされてきた。しかしながら、室温下のNMR測定や単結晶X線回折測定でxが決定されているものの、xが凍結されている温度は不明であった（例えばMillard et al., 1991; Andreozzi et al., 2000）。また、高温その場NMR測定によるx-T関係の直接決定（Maekawa et al., 1997）もあるが、データのばらつきが大きい。したがって、MgAl₂O₄スピネルについてのx-T関係は未だに明確にはなっていない。本研究では、xが既知なMgAl₂O₄試料について落下溶解熱測定を行うことにより ΔH_D を決定し、式(1)よりx-T関係を制約することを試みた。

MgO : Al₂O₃ = 1 : 1（モル比）の混合物をペレットにし、1773 Kで14時間加熱してMgAl₂O₄スピネルを合成した。それを973 Kで600時間、1373 Kで47時間、または1973 Kで17時間アニール後、急冷した3種類の試料を準備した。それぞれについてリートベルト解析により酸素の原子座標パラメータuを決定し、Andreozzi and Princivalle (2002)によるx-u関係からxの値を求めた。落下溶解熱測定にはカルペー型高温微量熱量計を用いた。978 Kの熱量計内に置かれたホウ酸鉛（2PbO・B₂O₃）溶媒に熱量計の外からペレット状に固めた約3 mgの試料を落下させ、室温から978 Kまでの熱含量と溶解エンタルピーの和である落下溶解エンタルピー（ ΔH_{d-s} ）を測定した。なお、試料の溶解促進のためにArガスを使った泡により溶媒を攪拌させた。

リートベルト解析の結果から得られたuより、973、1373、または1973 Kの各温度でアニールした試料のxは、それぞれ0.23、0.30、0.35と決定された。また、落下溶解熱測定を行った結果をFig. 1に示す。973、1373、または1973 Kでアニールした試料の ΔH_{d-s} は、それぞれ163.1±1.1、161.4±1.0、159.8±1.0 kJ/molと測定された。xの増加に伴い ΔH_{d-s} はほぼ直線的に減少する傾向が見られる。x=0の時に完全に秩序化されたMgAl₂O₄スピネルを基準とすると、xの無秩序の程度を持つ試料は ΔH_D だけより高いエネルギー準位にあるため、 ΔH_{d-s} はその分小さくすると解釈できる。このことを式で表すと

$$\Delta H_{d-s}(x) = \Delta H_{d-s}(x=0) - \Delta H_D(x) \quad (2)$$

となる。また、 ΔH_{d-s} とxの直線関係（つまり $\Delta H_D = \alpha x$ ）を仮定し、 $\Delta H_{d-s}(x=0)$ と α を変数として式(2)を最小二乗フィットすると、 $\Delta H_{d-s}(x=0) = 169.6(7)$ kJ/mol、 $\alpha = 28(2)$ kJ/molが得られる。よって、熱量測定から ΔH_D を決定する手法により、x-T関係は $RT\ln[x^2/(1-x)(2-x)] = -28$ と求められた。この式を用いて、熱測定試料のアニール温度である978、1373、1973 Kについてxを計算すると、それぞれ0.21(2)、0.32(2)、0.41(2)となる。1400 K付近まではxはアニール温度の状態ではほぼ凍結されているが、それ以上の温度では急冷時にxの低下が起こっていることが示唆される。このことはAndreozzi and Princivalle (2002)により示されたMgAl₂O₄スピネルの陽イオン無秩序のカイネティクスと調和的である。

キーワード：MgAl₂O₄、スピネル、落下溶解熱測定、陽イオン無秩序

Keywords: MgAl₂O₄, spinel, drop-solution calorimetry, cation disorder

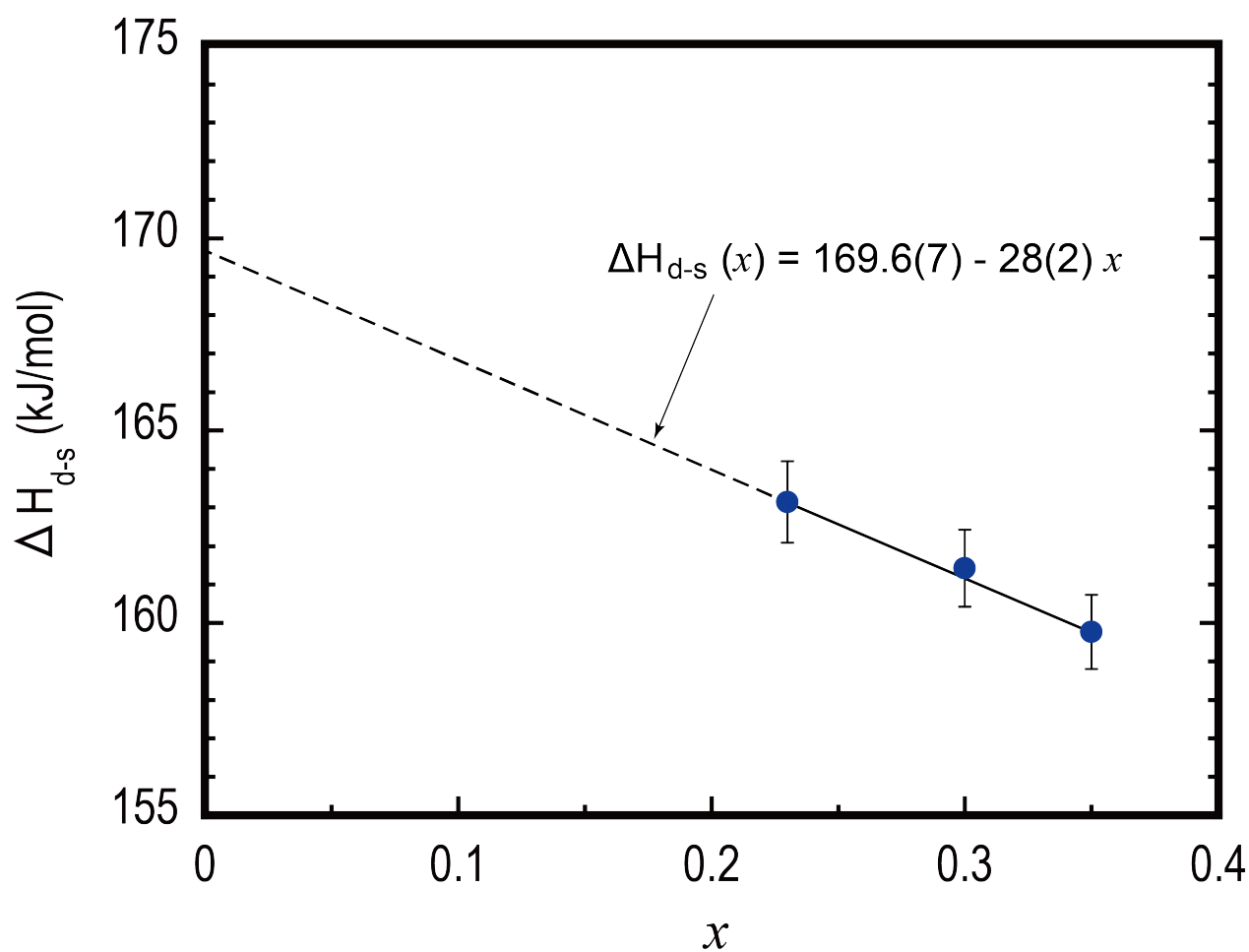


Fig. 1. MgAl₂O₄スピネルの無秩序の程度 x と落下溶解エンタルピーの関係