

2023年度岡山大学 惑星物質研究所 共同利用・共同研究 成果報告書

提出日：2024年3月13日

共同利用研究の種類：国際共同研究 一般共同研究 設備共同利用 ワークショップ

課題名：CaTiO₃-CaAlO_{2.5}系ペロブスカイト中のAlの局所構造の研究

共同研究員氏名：永井 隆哉

所属・職名：北海道大学大学院理学研究院・教授

分担者氏名：Xianyu Xue

分担者所属・職名：岡山大学惑星物質研究所・教授

研究報告・ワークショップ実施報告：

本共同研究を通じて、CaTiO₃ (鉱物名：ペロブスカイト) には、Alが大気圧下では約25 mol%までCaAlO_{2.5}成分として固溶し、固容量の増加とともに直方晶系から正方晶系を経て立方晶系へとモルフォトロピックな構造変化をすることがわかってきた。しかしながら、このAlを含むCaTiO₃は、XRDで見る平均構造としてはペロブスカイト構造であることが示唆されるものの、3価のAlと4価がTiの置換メカニズムであるため、電荷補償ために酸素欠損が生成し、Alの局所構造としては、6配位だけでなく、5配位、4配位が存在することが予想される。物質中のAlの局所構造を調べるツールとしては²⁷Al NMRが有効である。2018~2022年度にかけての共同研究で、CaAlO_{2.5}成分の固容量が1、5、10、15、20、25 mol%と異なる含Al-CaTiO₃を、CaCO₃、Al₂O₃、TiO₂の試薬から大気圧下1300℃の条件下で固相反応により合成し、生成相のXRDとSEM-EDS分析をした後、貴研究所において²⁷Al MAS NMR測定を実施し、図1のような1Dのスペクトル変化を得た。本年度は2D 3QMASスペクトルの解析を進め、論文化を目指した。

解析の結果、図2のような2D 3QMASスペクトルのAl固容量の変化に伴う変化の様子が明らかとなった。2Dスペクトルに見られるAlの4配位を示すシグナルからは、主要生成相とは異なりXRDやSEM-EDS分析からは検出されなかった微量の別相の存在が示唆された。そのため、Alの固容量の少ない生成相の1Dスペクトルに観察される70~80ppm近辺の比較的半値幅の狭いシグナルには、この別相の寄与が大きく、ペロブスカイト構造相中の4配位のAlを過大に見積もる可能性があることが分かった。ここまでの結果に基づき、9月に大阪公立大学で開催された日本鉱物科学会年会において、「含Al-CaTiO₃ペロブスカイトにおけるAlの局所構造のNMRによる研究」という題目で永井と薛の共著として発表し、論文化を目指してきたが、固溶限界量に関する議論の部分で、追加実験が必要と判断したため、年度内の論文化が間に合わなくなった。そこで、必要な追加実験を早急の実施し、次年度、改めて研究成果の論文化を進めることにしたい。

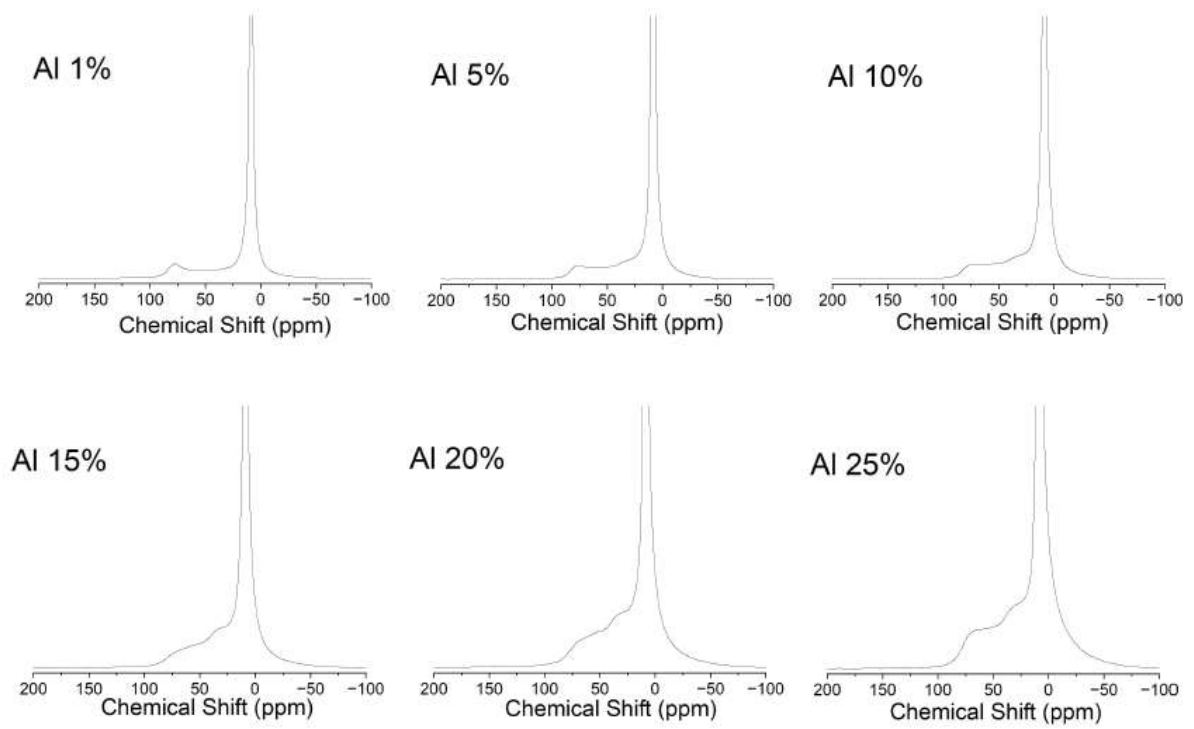


図1 ^{27}Al MAS NMR 測定から得られた 1D スペクトルの Al 固溶量に伴う変化

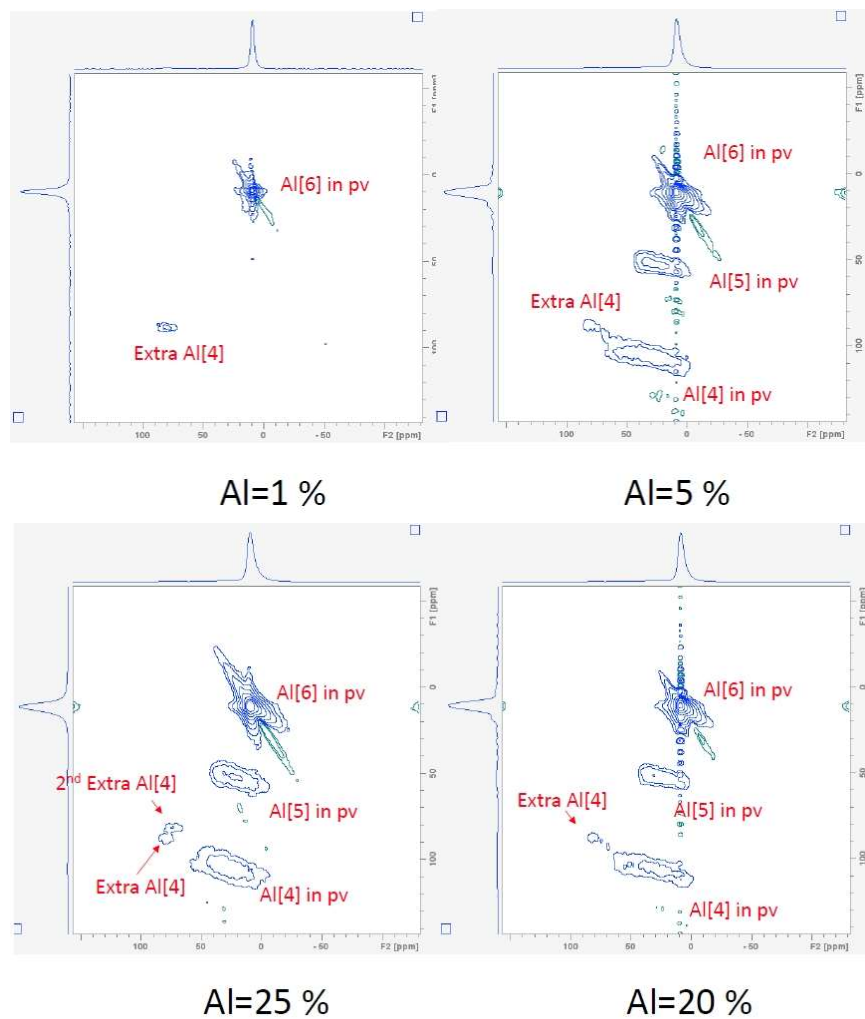


図2 本年度の解析によって得られた 2D 3QMAS スペクトルの Al 固溶量に伴う変化