

岡山大学 惑星物質研究所 共同利用・共同研究 成果報告書

受入年度：2020 年度 前期・後期・随時

提出日： 2021 年 4 月 14 日

共同利用の種類： 国際共同利用 一般共同利用・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地球惑星科学部門・教授

分担者氏名： 矢内 佑輔

分担者所属・職名： 北海道大学大学院理学院自然史専攻・M2

分担者氏名： Xianyu Xue

分担者所属・職名： 惑星物質研究所・教授

研究報告：

ペロブスカイト CaTiO₃ には、Al が CaAlO_{2.5} 成分として大気圧下では約 25 mol% まで固溶し、Al 量が約 23 mol% までは、XRD パターンの特徴は直方晶系のペロブスカイト構造であることを示すが、Al 量が増加すると正方晶系、立方晶系になることがわかってきている (Imlach & Glasser, 1968, 松本洋輔, 2016)。この系において Al³⁺ は Ti⁴⁺ を置換するため電荷補償のために酸素欠陥を生じ、固溶した Al の局所構造としては、6 配位、5 配位、4 配位が存在する考えられるが詳細は明らかでない。そこで、高倉 (2020) は、物質中の Al の局所構造を調べるツールとして有効な ²⁷Al NMR を利用して、Al 固溶量 (5, 10, 15, 20 mol%) に伴う NMR 信号の変化を調べたところ、予想通り Al の 4、5、6 配位に対応する化学シフトのピークが存在し、10~20 mol% の試料においては、それぞれのピークの強度や線幅に Al 固溶量の依存性が見られた。一方、Al 固溶量が 5 mol% のスペクトルだけは、6 配位の存在を示すピークから 5 配位を示すピークにかけての特徴が大きく異なり、Al 含有相の共存相の存在を示唆した。しかしながら、測定に用いたいずれの試料も、XRD や SEM-EDS による測定試料評価では単相であることを示していた。これは NMR が敏感で極微量・微小な共存する Al 含有相からの信号を検出した可能性が考えられることから、原子を分子レベルで均質に混合することが期待されるゾルーゲル法を応用して、より均質な試料を準備して、NMR 測定を行うことを試みた。

XRD や SEM-EDS による測定試料評価では純粋な単相であることを示した試料がゾルーゲル法を応用して得られたので、NMR 測定を行ったところ図 2 に示すように、単純酸化物の機械的混合粉末から合成した昨年度の試料よりむしろ化学組成のずれ

が疑われる結果となった。現在、XRD や SEM-EDS の結果と NMR の結果との不一致の原因について検討中である。

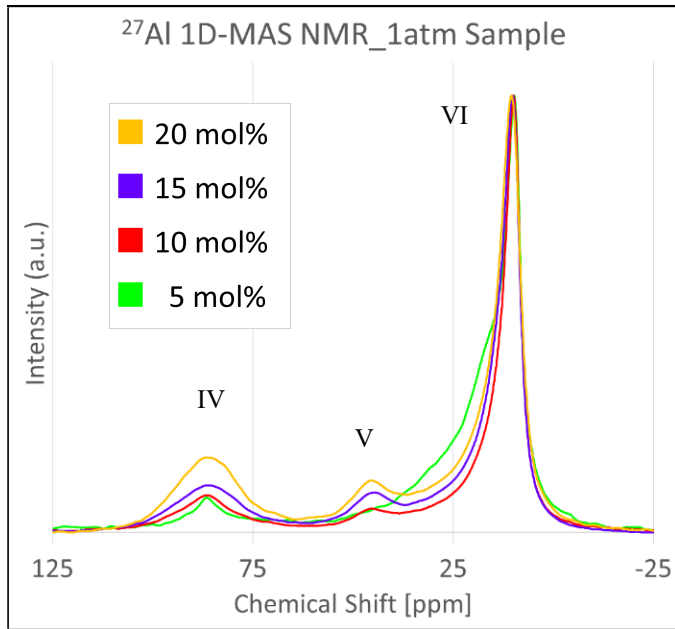


図 1 Variation of satellite transition spectrum of ^{27}Al MAS NMR with Al contents in Al-bearing CaTiO_3 . Samples were prepared by the conventional solid-solid reaction method and judged as a single phase by XRD and SEM-EDS measurements. Roman numerals show the coordination number of Al of corresponding peaks.

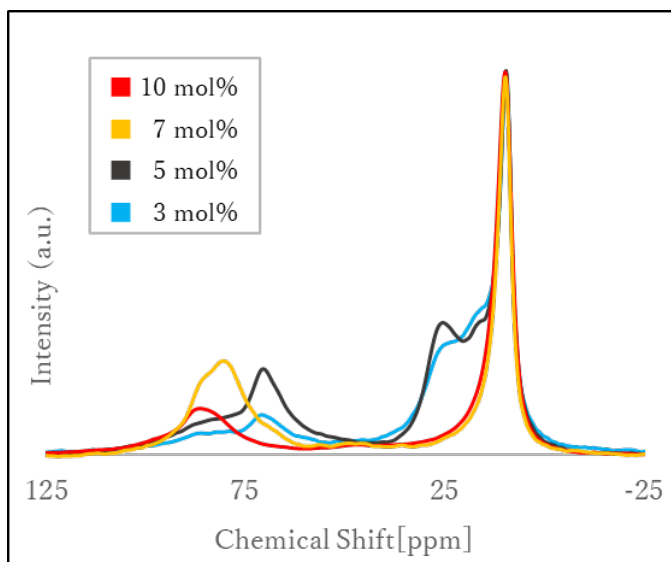


図 2 Variation of satellite transition spectrum of ^{27}Al MAS NMR with Al contents in Al-bearing CaTiO_3 . Samples were prepared by the sol-gel method and judged as a single phase by XRD and SEM-EDS measurements.