

V-O系およびNb-O系の高温での熱力学的性質

松井恒雄*, 内藤奎爾*

昭和62年11月9日受理

Thermodynamic Properties of the Phases in the V-O and Nb-O Systems at High Temperature

Tsuneo Matsui and Keiji Naito

The recent results on the thermodynamic properties such as heat capacity, vapor pressure, partial molar enthalpy and entropy of oxygen, and standard molar enthalpy of formation of phases in the V-O and Nb-O systems are reviewed including the recent results obtained in our laboratory by using adiabatic scanning calorimeter, direct-heating pulse calorimeter, Tian-Calvet-type calorimeter, electrochemical cell and mass spectrometer.

1. はじめに

我々の研究室では、最近約10年間、V-O系およびNb-O系の熱容量、蒸気圧、部分モルエンタルピー、エントロピー、生成エンタルピー等の熱力学的性質を、断熱走査型熱量計、直接加熱パルス型熱量計、高温質量分析計、双子型熱量計、電気化学セル等の装置を用いて測定してきた。本稿では、我々の研究室が行ってきたV-O系およびNb-O系の熱力学的性質に関する研究の成果を中心にしてまとめた。なお頁数の関係上、できる限り図表を用いて示した。

2. 状態図

Alexander と Carlson¹⁾ の V-VO間の状態図および Kosuge²⁾ の V₂O₃-V₂O₅間の状態図を基にして、VO_x固溶体 (α' , β' , β) 付近の相境界に関する Hiraga と Hirabayashi²⁾ と我々の研究室の結果⁴⁾ を加えて作成したV-O系の状態図を Fig. 1 に示す。全相学的方法による Elliott⁵⁾らの結果と質量分析法による我々の結果⁶⁾⁻⁸⁾ を基にして作成した高温域のNb-O系の状態図を Fig. 2 に示す。また電気伝導率測定⁹⁾ と EMF 測定¹⁰⁾ により明らかにしたNbO₂とNb₂O₅の間の状態図を Fig. 3 に示す。V-O系とNb-O系ともにO/M比の大きい領域にマグネリー相が存在することが特徴的である。

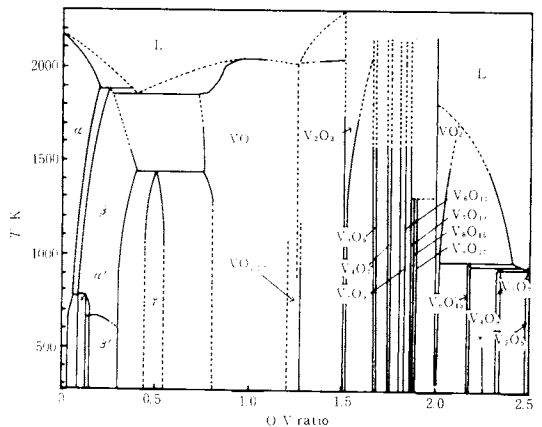


Fig. 1 Phase diagram of the vanadium-oxygen system.

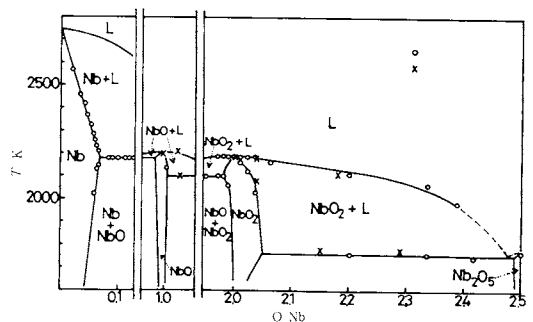


Fig. 2 Phase diagram of the niobium-oxygen system.

○ : mass-spectrometric study⁶⁾⁻⁸⁾, × : quenching method⁵⁾.

* 名古屋大学工学部原子核工学科：名古屋市中種区不老町 464

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan.

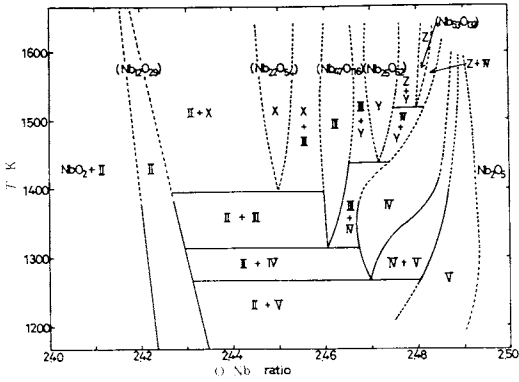


Fig. 3 Phase diagram of the region between NbO_2 and Nb_2O_5 ⁹⁾.

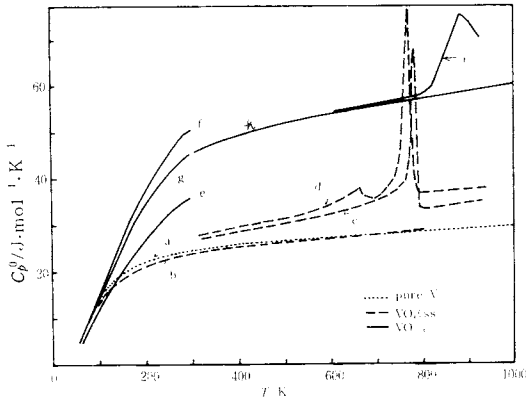


Fig. 4 Heat capacities of V, VO_x (solid solution) and $\text{VO}_{1\pm x}$.
 a : $\text{V}^{17)}$, b : $\text{VO}_{0.0346}^{17)}$, c : $\text{VO}_{0.0834}^{4)}$,
 d : $\text{VO}_{0.1296}^{4)}$, e : $\text{VO}_{0.86}^{23)}$, f :
 $\text{VO}_{1.30}^{23)}$, g : $\text{VO}^{21)}$, h : $\text{VO}^{22)}$, i :
 $\text{VO}_{1.063}^{11)}$.

3. 熱容量

V-O系の各相の熱容量の結果をFig. 4と5に示す。熱容量とエンタルピーの温度依存性の式をTable 1にまとめた。 VO_x 固溶体 (α , β' , β)には、3種類の八面体位置の酸素原子の規則-不規則転移による熱容量異常が報告されている^{31,41)}。最近、 $\text{VO}_{1\pm x}$ にも900 K付近で熱容量異常があることを我々の研究室で見出した¹⁰⁾。酸素およびバナジウム金属原子の両空格子の規則-不規則転移であろうと考えられる。 V_2O_3 と VO_2 には、反強磁性-常磁性転移¹²⁾と半導体-金属転移¹³⁾の熱容量異常がそれぞれ報告されている。 V_2O_5 には約950 K付近

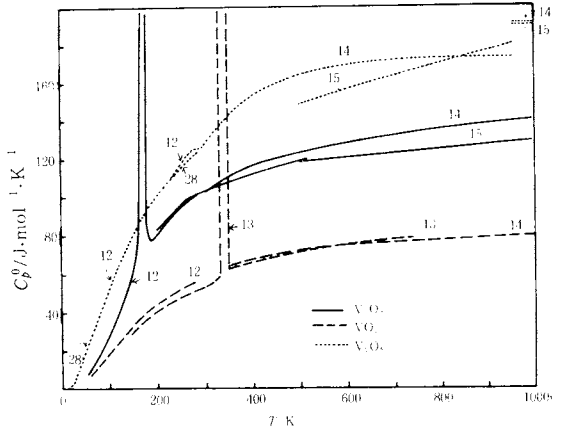


Fig. 5 Heat capacities of V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 . Number in the figure corresponds to the reference number.

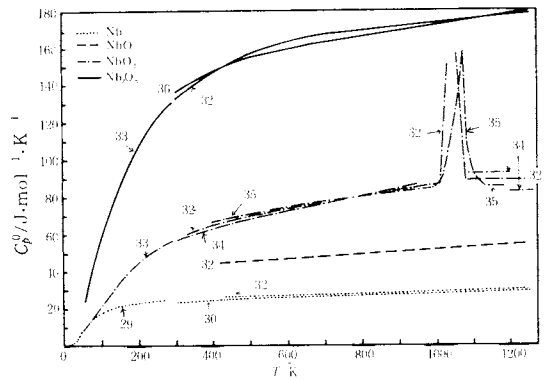


Fig. 6 Heat capacities of Nb, NbO, NbO_2 and Nb_2O_5 . Number in the figure corresponds to the reference number.

に融解に伴う熱容量の変化がみられる^{14), 15)}。従来報告されているNb-O系の各相の熱容量の結果をFig. 6とTable 2に示す。 VO_2 と類似の NbO_2 には、約1050 Kに半導体-金属転移が存在する。従来、投下法で測定されていた NbO_2 の転移点での熱容量ピーク³²⁾を、我々の研究室で開発した直接加熱パルス型熱量計を用いて正確に測定した³⁵⁾。

4. 蒸気圧

V-O系の氧化物の主な蒸発ガスは、 V(g) , VO(g) および $\text{VO}_2(\text{g})$ である。我々が行ったV, VO, V_2O_3 相の蒸気圧の測定結果³⁷⁾⁻³⁹⁾をFig. 7に示す。従来のも

Table 1 High temperature heat capacity and enthalpy of phases in the V-O system.

Phase	Equations for $C_p^o/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ or $\{H^o(T) - H^o(298.15K)\}/J \cdot mol^{-1}$	Temp. range/K	Method ^{a)}	Ref.
V		10 - 274	AC	16
V	$\left\{ \begin{array}{l} C_p^o = 23.26 + 11.75 \times 10^{-3} T - 9.215 \times 10^{-6} T^2 - 0.1582 \times 10^{-9} T^3 + 0.006079 \times 10^{-9} T^{-3} \quad (80 < T < 298K) \\ C_p^o = 26.18 + 0.7991 \times 10^{-3} T + 2.893 \times 10^{-6} T^2 - 0.2029 \times 10^{-6} T^{-2} \quad (298 < T < 991K) \end{array} \right\}$	80 - 991	LF	17
V		565 - 1928	D	18
V		320 - 1800	ASC	19
VO _x	$x = 0.074 - 0.24$	373 - 873	ASC	3
(s.s.)	$x = 0.0107, 0.0346$	80 - 800	LF	20
	$x = 0.0834, 0.1127, 0.1245$	320 - 920	ASC	4
VO _{1+x}	$x \approx 0$	54 - 298	AC	21
	$x \approx 0, H^o(T) - H^o(298.15K) = 47.36T + 6.74 \times 10^{-3} T^2 + 5.27 \times 10^5 T^{-1} - 16489$	298 - 1700	D	22
	$x = -0.14, -0.01, 0.24, 0.30$	56 - 300	AC	23
	$x = -0.117, 0.063$	320 - 920	ASC	11
V ₂ O ₃	$C_p^o = 3R \{ D(275/T) + 4E(551/T) \}$	57 - 287	AC	12
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 122.80T + 9.96 \times 10^{-3} T^2 + 22.68 \times 10^5 T^{-1} - 45104$	369 - 1760	D	14
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 109.205T + 10.539 \times 10^{-3} T^2 + 2.91 \times 10^5 T^{-1} - 34470$	500 - 2200	ITC	15
	$C_p = 3R \{ D(580/T) + 4E(\theta/T) \}, \theta = 430K (T < 230K), \theta = 465K (T > 230K)$	$\left\{ \begin{array}{l} 100 - 700 \\ 130 - 580 \end{array} \right\}$	DSC	24 25
V ₂ O ₄	$C_p^o(\alpha - V_2O_4) = 3R \{ D(258/T) + 2E(394/T) + 3E(709/T) \}$	61 - 279	AC	12
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 125.14T - 37313$ (298 < T < 345K for V ₂ O ₄ (α))	289 - 1900	D	14
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 149.37T + 7.11 \times 10^{-3} T^2 + 33.01 \times 10^5 T^{-1} - 47509$ (345 < T < 1818K)	303 - 368	AC	26
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 213.38T - 24727$ (18181 - 1900K for V ₂ O ₄ (1))	$\left\{ \begin{array}{l} 40 - 375 \\ 150 - 730 \end{array} \right\}$	AC DSC	27 13
V ₂ O ₅	$C_p^o(V_2O_5) = 3R \{ D(206/T) + 2E(268/T) + 4E(744/T) \}$	57 - 290	AC	12
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 194.72T - 8.16 \times 10^{-3} T^2 + 55.31 \times 10^5 T^{-1} - 75885$ (298 < T < 943K)	298 - 1500	D	14
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 190.79 - 8452$ (943 < T < 1500K for V ₂ O ₅ (1))	11 - 300	AC	28
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 122.99T + 30.92 \times 10^{-3} T^2 + 6.32 \times 10^5 T^{-1} - 41540$ (500 < T < 952K)	500 - 1100	ITC	15
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 190.22T - 12647$ (952 < T < 1100K for V ₂ O ₅ (1))			

a) AC : adiabatic calorimetry, LF : laser flush method, D : drop method, ASC : adiabatic scanning calorimetry, ITC : isothermal calorimetry, DSC : differential scanning calorimetry

Table 2 High temperature heat capacity and enthalpy of phases in the Nb-O system.

Phase	Equations for $C_p^o/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ or $\{H^o(T) - H^o(298.15K)\}/J \cdot mol^{-1}$	Temp. range/K	Method ^{a)}	Ref.
Nb	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 23.008T + 26.476 \times 10^{-4} T^2 + 5665 \times 10^3 \exp\left(\frac{-81.71 \times 10^3}{T}\right) - 7095.2$	10 - 273	AC	29
	$C_p^o = -3.395 + 4.855 \times 10^{-2} T - 2.531 \times 10^{-5} T^2 + 5.035 \times 10^{-9} T^3$	273 - 2740	D	30
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 23.437T + 2.741 \times 10^{-3} T^2 - 7226$	1500 - 2700	DHC	31
		298 - 1840	D	32
NbO	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 42.017T + 4.916 \times 10^{-3} T^2 + 3.276 \times 10^4 T^{-1} - 14054$	298 - 1700	D	32
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 61.425T + 12.878 \times 10^{-3} T^2 + 10.129 \times 10^5 T^{-1} - 22845$	298 - 1010	D	32
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = -33723 + 89.04T$	1080 - 1500	D	32
NbO ₂	$C_p^o = 3R \{ D(309/T) + E(503/T) + E(790/T) \}$	53 - 298	AC	33
		1090 - 1800	D	34
	$C_p^o = 67.619 + 1.8285 \times 10^{-2} T - 1.3839 \times 10^6 T^{-2}$	400 - 1170	DHPC	35
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 162.17T + 7.41 \times 10^{-3} T^2 + 30.619 \times 10^5 T^{-1} - 59254$	298 - 1740	D	32
Nb ₂ O ₅		53 - 298	AC	33
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 151.59T + 11.59 \times 10^{-3} T^2 + 20.42 \times 10^5 T^{-1} - 53074$	298 - 1785	D	36
	$H^o(T) - H^o(298.15K) = 242.25T - 73940$ (for Nb ₂ O ₅ (1))	1785 - 1810	D	36

a) The meanings of the abbreviation of the method are the same as those in Table 1 except DHC and DHPC. DHC : high speed direct heating calorimetry, DHPC : direct-heating pulse calorimetry.

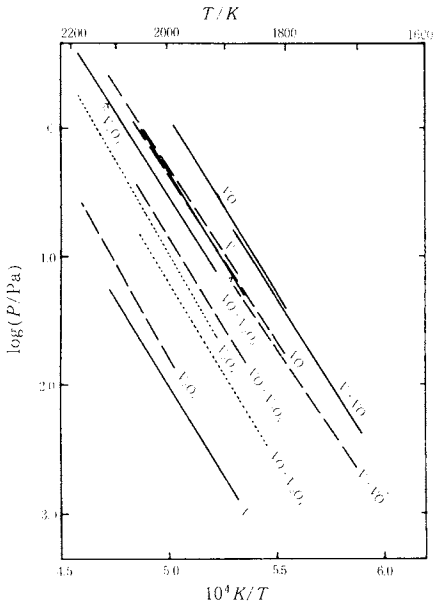


Fig. 7 Vapor pressures of V(g), VO(g) and VO₂(g) over the phases in the V-O system^{37)–39)}.
 --- : V(g), — : VO(g), ····· : VO₂(g).

の結果^{40),41)}と合わせてTable 3に示す。V₂O₅の蒸発には多くのポリマーが関与しており、蒸発とともに組成が急激に変化する為^{42),43)}、正確なデータはない。Fig. 8に示した蒸気圧の組成依存性から、V-O系では、V₂O₃ (O/V ≃ 1.50) が相合蒸発組成であると考えられる。V(g) と VO(g) (または VO(g) と VO₂(g)) 間のガス解離平衡から計算で求めたO(g) と O₂(g) 分圧の組成依存性をFig. 8に、温度依存性をFig. 9に示す。我々は5節で述べる質量分析法によって固相への酸素の部分モルエンタルピー・エントロピーの値をFig. 9から決定した。また6節に示すガスの生成エンタルピーも蒸気圧測定から決定した。

Nb-O系の酸化物の主な蒸発ガス種であるNbO(g) と NbO₂(g) の温度依存性をFig. 10とTable 4に示す。Fig. 11およびFig. 12に示した蒸気圧の組成依存性から、Nb-O系の相合蒸発組成はNbO_{2.00}であることがわかる。NbO₂(g) と NbO(g) のガス解離平衡から計算したO(g) およびO₂(g) の温度依存性をFig. 13に示す。Fig. 13から得られた酸素の部分モル量を5節に示す。

Table 3 Equations for partial vapor pressures over the phases in the V-O system.

Phase O/V ratio	T/K	Log (P/Pa) = -A × 10 ⁴ /T + B						Ref.
		V(g)		VO(g)		VO ₂ (g)		
		A	B	A	B	A	B	
α-V(O)								
0.001	1878–2117	2.58±0.08	12.60±0.40	2.74±0.13	11.70±0.60	—	—	37
0.060	1859–2067	2.58±0.05	12.60±0.20	2.75±0.08	13.10±0.40	—	—	
0.145	1860–1973	2.56±0.04	13.50±0.40	2.71±0.08	13.50±0.40	—	—	
—	1660–1882	2.66	-1.12×10 ⁻⁴ T+12.93	—	—	—	—	41
α-V(O)+VO								
0.367 0.545	1703–1884	2.51±0.03	12.1±0.2	2.71±0.05	13.6±0.3	—	—	38
VO								
1.022	1803–1990	2.57±0.04	12.5±0.2	2.72±0.04	13.7±0.2	—	—	38
VO+V ₂ O ₃	1879–2050	2.75±0.08	12.9±0.3	2.71±0.06	13.2±0.3	2.87±0.04	13.2±0.3	39
V ₂ O ₃								
1.501	1914–2182	—	—	2.64±0.02	12.7±0.2	2.93±0.03	13.7±0.2	39
1.4975	2031–2177	—	—	2.79	13.46	2.79	13.46	40
1.52	2031–2177	—	—	2.87	13.86	2.75	13.34	40
VO ₂								
2.0395	1799–1863	—	—	—	—	2.29	13.32	40
	T > 1863	—	—	—	—	1.99	11.57	

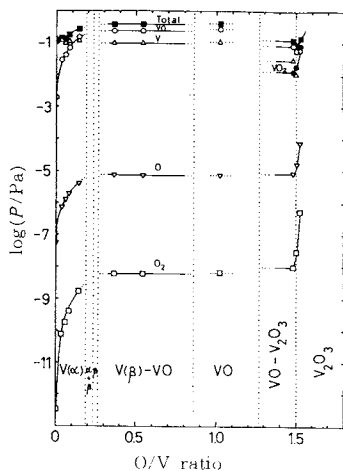


Fig. 8 Total pressure and partial vapor pressures of V(g), VO(g), VO₂(g), O(g) and O₂(g) as a function of O/V ratios at 1900 K based on our previous data^{37)–39)}. ■ : total pressure, Δ : V(g), ○ : VO(g), ● : VO₂(g), ▽ : O(g), and □ : O₂(g). The data at O/V = 1.52 and 1.4975 are reported by Frantseva and Semenov⁴⁰⁾.

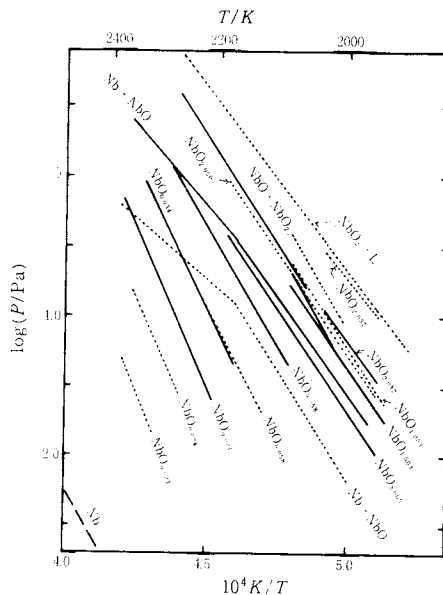


Fig. 10 Vapor pressure of Nb(g), NbO(g) and NbO₂(g) over the phases in the Nb-O system. --- : Nb(g)⁴⁷⁾, — : NbO(g)^{6)–8),44),45)}, - - - - : NbO₂(g)^{6)–8),44),45)}

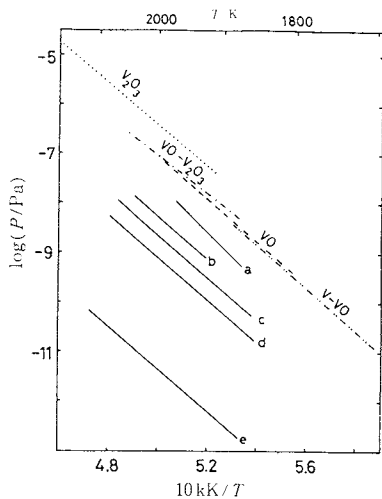


Fig. 9 Oxygen partial pressure as a function of the reciprocal temperature determined by the present authors from the mass-spectrometric data³⁷⁾. Vanadium-oxygen solid solution³⁷⁾, a : O/V = 0.145, b : 0.083, c : 0.060, d : 0.035 and e : 0.001, : V₂O₃(s)³⁹⁾, - - - - : VO(s) + V₂O₃(s)³⁹⁾, - - - - : VO_{1.022}(s)³⁸⁾, - - - - : V(β,s) + VO(s)³⁸⁾.

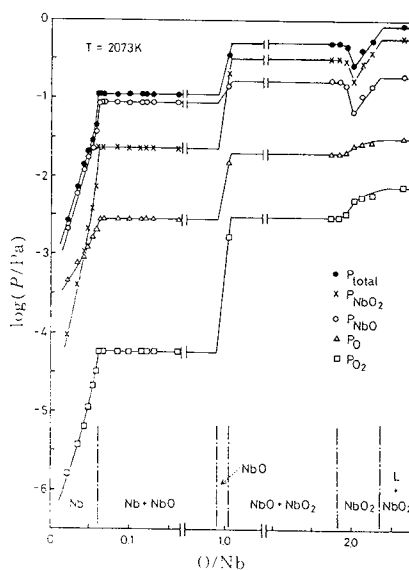


Fig. 11 Total pressure and partial vapor pressures of NbO(g), NbO₂(g), O(g) and O₂(g) as a function of O/Nb ratios at 2073 K.

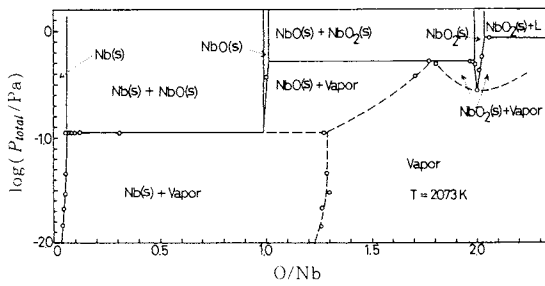


Fig. 12 Total pressure-composition diagram for the Nb-O system.

5. 部分モルエンタルピー・エントロピー

V-O系およびNb-O系の化合物の部分モル量は、反応熱測定、EMF法、熱重量分析法、質量分析法、電気伝導率測定法等の種々の方法を用いて決定されてきているが、得られたデータは必ずしも一致してはいない。V-O系の部分モルエンタルピーとエントロピーをFig.14 Fig. 15 およびTable 5 に示す。O/V原子比が1.52以上の、マグネー相が二相共存している領域のEMF法によって決定された部分モル量は^{57),60)}、お互いに比較的良好に一致している。しかし他の領域の部分モル量の一致は良くない。

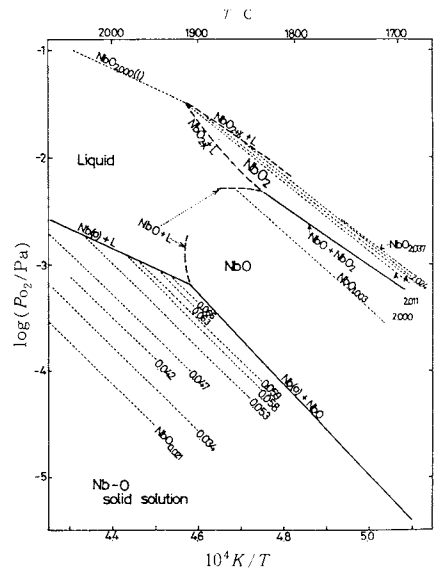


Fig. 13 Oxygen partial pressure as a function of the reciprocal temperature determined by the present authors from the mass-spectrometric data^{6)-8),44),45)}.

Table 4 Equations for partial vapor pressures over the phases in the Nb-O system.

Solid phase	O/Nb ratio	T/K	Log(P/Pa) = - A x 10 ⁴ /T + B				Ref.
			NbO(g)		NbO ₂ (g)		
			A	B	A	B	
Nb(o) s.s.	0.021	2215-2379	4.527±0.087	18.87±0.38	4.853±0.177	19.09±0.74	7
	0.034	2174-2360	4.034±0.077	17.24±0.33	4.343±0.255	17.57±1.12	7
	0.047	2181-2323	3.633±0.069	15.78±0.31	3.948±0.191	16.38±0.83	7
	0.058	2150 2273	3.364±0.125	14.79±0.25	3.729±0.136	15.86±0.62	7
	0.085						
Nb+NbO	0.310	1971 2175	2.820±0.059	12.54±0.28	3.342±0.121	14.49±0.58	44
NbO	1.003	1948-2085	2.933±0.178	13.30±0.88	3.086±0.204	14.21±1.01	44
	0.99	1873-2373	3.080	13.62	3.030	14.14	45
	1.972						
NbO+NbO ₂	1.982	2011 2083	3.692±0.191	17.04±0.93	3.453±0.147	16.17±0.72	6
NbO ₂	2.008	1873-2373	3.330	14.59	2.860	13.75	45
	1.991	2063 2176	2.467±0.034	11.08±0.16	2.428±0.072	11.20±0.34	6
	2.000	1963 2188	2.945±0.085	13.04±0.41	2.913±0.049	13.29±0.23	6,46
	2.011	2012 2155	2.918±0.104	13.12±0.50	2.864±0.083	13.27±0.40	6
	2.024	2035 2123	2.914±0.192	13.22±0.92	2.890±0.031	13.53±0.15	6
	2.037	1958 2033	2.691±0.186	12.28±0.94	2.458±0.244	11.56±1.22	6
NbO ₂ +liquid	2.063						
	2.386	1925-2271	3.071±0.040	14.11±0.19	2.604±0.018	12.35±0.09	8
Nb ₂ O ₅	2.50	1726-1767			1.456±0.088	6.900±0.504	8

V-O系およびNb-O系の高温での熱力学的性質

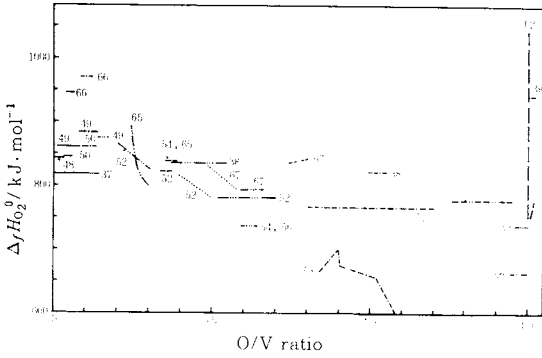


Fig. 14 Partial molar enthalpies of oxygen of VO_x solid solutions (α , β , γ (V_2O)), VO and V_2O_3 .
 — α , — $\alpha + \beta$, — β , — $\beta + \gamma$,
 — γ (V_2O), — $\gamma + \delta$ (VO), — δ (VO), — $\delta + V_2O_3$, — V_2O_3
 Number in the figure corresponds to the reference number.

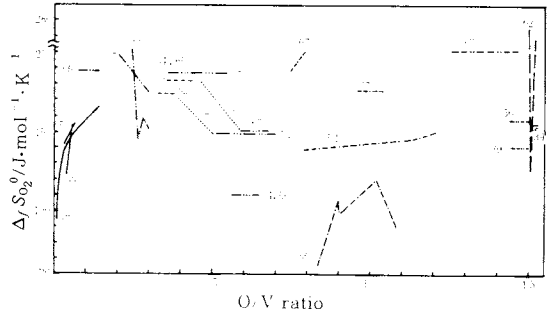


Fig. 15 Partial molar entropies of oxygen of VO_x solid solutions (α , β , γ (V_2O)), VO and V_2O_3 .
 — α , — $\alpha + \beta$, — β , — $\beta + \gamma$,
 — γ (V_2O), — $\gamma + \delta$ (VO), — δ (VO), — $\delta + V_2O_3$, — V_2O_3
 Number in the figure corresponds to the reference number.

Table 5 Partial molar enthalpies and entropies of oxygen for phases in the V-O system.

Phases	O/V ratio	$-\Delta_f H^{\circ} O_2$ kJ·mol ⁻¹	$-\Delta_f S^{\circ} O_2$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	Temp. range K	Method ^{a)}	Ref.
V(O) solid solution α phase	0.001	816	95	1878-2117	MS	37
	0.035	818	139	1855-2081		
	0.060	818	148	1859-2067		
	0.083	816	154	1925-2039		
	0.145	816	166	1860-1973		
	0.006-0.033	843	-	973-1473		
	0.010-0.080	861	-	1323	C	49
$\alpha+\beta$	0.028-0.060	844	142-154	873-1423	EMF	50
	0.038-0.067	932-949	123-155	1089-1356	EMF	66
	-	947	272	1000-1300	EMF	51
	0.08-0.14	884	-	1323	C	49
V(O) solid solution β -phase (V_2O)	0.08-0.13	861	-	923-1423	EMF	50
	0.098-0.104	971	188	1147-1336	EMF	66
	0.244	891	202	1099-1369	EMF	65
	0.257	846	173	1138-1296		
	0.266	805	145	1189-1337		
	0.282	815	159	1189-1294		
0.297	807	153	1183-1294			
0.14-0.17	875	-	1323	C	52	
$\beta+\gamma$	0.2	867	199	1323	C, EMF	52
	0.3	828	175	1323	C, EMF	49
	0.35	823	174	1323	C, EMF	52
	0.36	840	182	1123-1370	EMF	54
γ (V_2O)	0.380	840	182	1123-1370	EMF	65
	0.4	816	169	1323	C, EMF	52
	0.5	782	149	1323	C, EMF	52
	0.486	832	176	1112-1359		
	0.513	820	169	1127-1348	EMF	67
$\gamma+\delta$	0.518	816	167	1149-1349		
	0.61	737	110	1123-1370	EMF	54, 56
	0.6	782	149	1323	C, EMF	52
	0.7	782	149	1323	C, EMF	52
	0.606-0.660	795	151	1138-1328	EMF	67
0.367-0.545	837	187	1707-1884	MS	38	

Table 5 continued.

Phases	O/V ratio	$-\Delta_f H^\circ_{O_2}$	$-\Delta_f S^\circ_{O_2}$	Temp. range K	Method ^{a)}	Ref.
		kJ·mol ⁻¹	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			
δ (VO)	0.754	839	191	1166–1316	EMF	67
	0.783	842	199	1150–1323		
	0.8	767	139	1323	C, EMF	
	0.9	767	141			
	1.0	767	143			
	1.1	767	145			
	1.2	767	150			
	1.022	814	176	1803–1990	MS	
	0.838	667	69	1286	EMF	
	0.860	682	83	1283		
	0.874	693	95	1306		
	0.899	699	107	1314		
	0.905	676	89	1310		
	1.020	657	120	1327		
1.080	604	90	1326			
$VO_{1+x}+V_2O_3$	–	664	158	1173–1373	EMF	56
	>1.26	777	202	823–1073	EMF	57
	1.481	741 ^{b)}	141 ^{b)}	1879–2050	MS	39
V_2O_3	1.501	945 ^{b)}	156 ^{b)}	1914–2182	MS	39
	1.500	1046	276	1173–1373	EMF	62
	1.505	753	126	1173–1373	EMF	62
	1.51	753	167	1173–1373	EMF	62
	1.52	778	209	1173–1373	EMF	62
$V_2O_3+V_3O_5$	–	616	–	910	C	64
	1.58	435	144	1192–1357	EMF	55
	–	453	156	1173–1423	GE	59
	–	449	156	973–1373	EMF	57
	1.52–1.67	417	137	1300–1700	TGA, Q	58
	–	428	136	1192–1387	EMF	60
$V_3O_5+V_4O_7$	–	433	177	873–1273	EMF	57
	1.67–1.75	373	133	1300–1700	TGA, Q	58
	–	519	–	910	C	64
	–	386	117	1273–1423	GE	59
	–	411	154	1239–1367	EMF	60
$V_4O_7+V_5O_9$	–	230	–	910	C	64
	–	504	228	1323–1423	GE	59
	–	395	164	973–1173	EMF	57
	–	379	144	1253–1390	EMF	60
$V_5O_9+V_6O_{11}$	–	518	215	1348–1423	GE	59
	–	389	166	1073–1173	EMF	57
	–	374	146	1215–1380	EMF	60
	–	143	–	910	C	64
$V_6O_{11}+V_7O_{13}$	–	360	140	1214–1362	EMF	60
	–	363	152	873–1153	EMF	57
$V_7O_{13}+V_8O_{15}(VO_2)$	–	352	137	1215–1380	EMF	60
	–	410	194	823–1023	EMF	61
VO_2	1.900	348	137	1100–1323	EMF	63
	1.984	373	158	1100–1323		
	1.991	383	169	1100–1323		
	2.000	233	86.6	1100–1323		
	2.016	105	24.7	1100–1323		
	2.018	64.0	–7.53	1100–1323		
2.021	–0.42	–56.9	1100–1323			

a) MS : mass-spectrometry, EMF : electromotive force measurement, C : calorimetry, GE : gas equilibrium method, Q : quench, TGA : thermogravimetric method

b) These values are calculated from the original data in the literatures by the present authors.

Nb-O系の部分モルエンタルピー・エントロピーを Fig. 16, Fig. 17 および Table 6 に示す。V-O系と同様にNb-O系のデータも全般にばらついている。従来報告されてきたO/Nb>2.42の領域の部分モル量は非常にばらついていたが^{75),791-82)}, 我々は電気伝導率測定により多数の狭い不定比幅をもつ相の存在を明らかにし⁹⁾, EMF法により各相の部分モル量を決定した¹⁰⁾。得られた部分モル量は, 相によって大きく変わっており, 従来

のデータのばらつきには, このような相の存在が関与しているものと考えられる。なお, 部分モルエントロピーの組成依存性から, V-O系ではV(O)固溶体^{37),65)}とVO_{1+x}⁵³⁾, Nb-O系ではNb(O)固溶体^{6),7),68)}, NbO_{2+x}^{6),72),73)}とNb₂O_{5-x}^{10),80)}等の相の欠陥構造が議論されている。

6. 生成エンタルピー

V-O系の生成エンタルピーをTable 7に示す。微分値である部分モルエンタルピーに比べて, 生成エンタルピーのデータのばらつきは比較的少ない。熱量計およびEMF法を用いて決定された生成エンタルピーの代表的な値と組成との関係をFig. 18に示す。V-O系には多数の相が存在する為, 必ずしも単純には言えないが, O/V原子比が1.5以下では, 熱量計を用いて決定した生成エンタルピーは, V金属とV₂O₃の二相共存を仮定した時の生成エンタルピー(単に両相のエンタルピー値を結んだ直線上の値)とそれほど差がない。一方EMF法で決定した生成エンタルピーの値は, 熱量計から決定した値に比べて一層負側にずれ, 多くの中間相の熱的安定性を示している。逆に, 1.50 ≤ O/V ≤ 1.70の領域では熱量

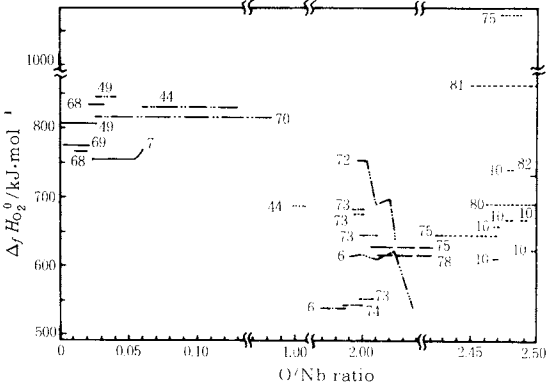


Fig. 16 Partial molar enthalpies of oxygen of phases in the Nb-O system.
 — Nb, --- Nb + NbO, NbO,
 --- NbO + NbO₂, - - - - NbO₂, — — — NbO₂ + Nb₁₂O₂₉(II), - - - - Phases between II and Nb₂O₅.
 Number in the figure corresponds to the reference number.

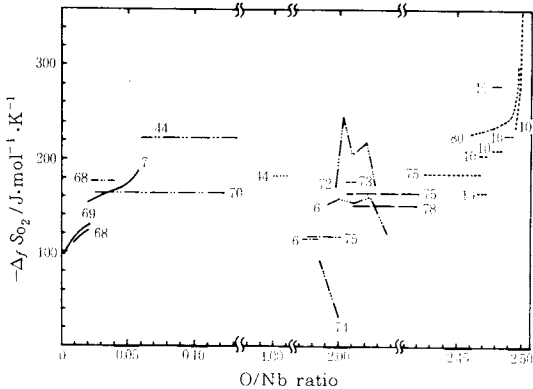


Fig. 17 Partial molar entropies of oxygen of phases in the Nb-O system.
 — Nb, --- Nb + NbO, NbO,
 --- NbO + NbO₂, - - - - NbO₂, — — — NbO₂ + Nb₁₂O₂₉ (II), - - - - Phases between II and Nb₂O₅.
 Number in the figure corresponds to the reference number.

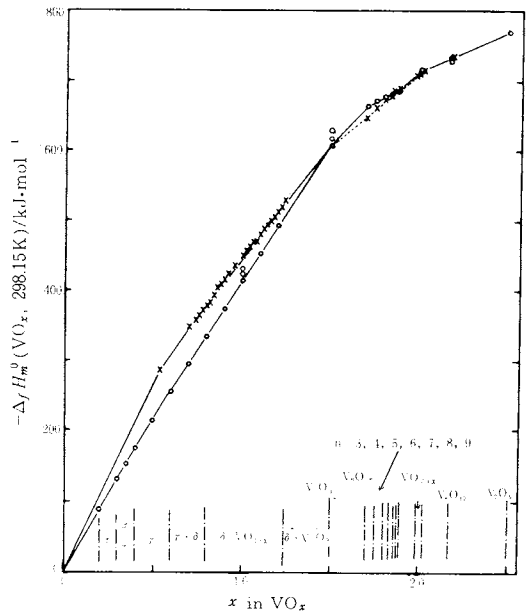


Fig. 18 Standard molar enthalpies of formation of phases in the V-O system.
 ○ : calorimetry, X : electromotive force measurement

Table 6 Partial molar enthalpies and entropies of oxygen for the phases in the Nb-O system.

Phases	O/Nb ratio	$-\Delta_f h^{\circ} \text{O}_2$		Temp. range K	Method ^{c)}	Ref.	
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$				
Nb(O)	0.021	754	157	2215–2379			
solid solution	0.034	747	161	2174–2360	MS	7	
	0.042	759	171	2227–2336			
	0.047	750	171	2181–2323			
	0.053	756	179	2091–2321			
	0.058	769	189	2150–2273			
	0.010–0.020	765	(188+2Rlnx) ^{a)}	1127–1573	EMF	68	
	0.003–0.022	772	(193+2Rlnx) ^{a)}	1273	EMF	6	
	0.001–0.027	807	–	1323	C	49	
Nb(O)+NbO	0.060–0.130	829	223	1971–2175	MS	44	
	0.025–0.840	816	164	1196–1291	EMF	70	
	–	844	187	1050–1323	EMF	71	
	0.028–0.041	845	–	1323	C	49	
	0.022–0.034	832	177	1127–1573	EMF	68	
NbO	1.003	688	183	1948–2085	MS	44	
NbO+NbO ₂	1.972–1.982	538	115	2011–2083	MS	6	
	1.996–1.998	674	–	1273–1373	TGA	73	
	1.996–2.000	682	–	1323	C	73	
	–2.000	681 ^{b)}	118 ^{b)}	1273–1373	EMF	75	
NbO _{2-x}	1.991	614	153	2063–2176	MS	6	
	2.000	617	158	1963–2188			
	2.011	608	154	2012–2155			
	2.024	620	161	2035–2123			
	2.037	540	121	1958–2033			
	1.997	751	170	1223–1323	EMF	72	
	2.003	750	247	1223–1323			
	2.010	687	206	1223–1323			
	2.021	697	220	1223–1323			
	2.024	642	177	1223–1323			
	2.000–2.0046	643–654	–	1323	C	73	
	2.000–2.0046	552	–	1273–1373	TGA	73	
	1.985–2.000	544	34–92	1073–1273	EMF	74	
NbO ₂ +Nb ₁₅ O ₂₉	2.005–2.008	646	–	1323	C	73	
	2.005–2.008	644	–	1073–1273	TGA	73	
	2.005–2.009	645 ^{b)}	177 ^{b)}	1273–1373	EMF	73	
	–	670	201	1173–1473	EC	76	
	–	658	–	920	C	77	
	2.005–2.422	627 ^{b)}	164 ^{b)}	1273–1373	TGA	75	
	2.01–2.42	615	151	1283–1473	EC	78	
	NbO _{2.42} +NbO _{2.47} NbO _{2.47} +NbO _{2.30} – (II+V) ^{c)} (V) ^{c)} IV V+II(Nb ₁₂ O ₂₉) V V V+IV	2.424–2.468	645 ^{b)}	186 ^{b)}	1273–1373	TGA	75
2.472–2.488		1074 ^{b)}	528 ^{b)}	1273–1373	TGA	75	
–		2.42–2.50	476 (av.)	–	920	C	77
–		2.477	690	–	1253	TGA	79
–		2.482	531	–	1253	TGA	79
–		2.4700	658	206	1258–1325	EMF	10
–		2.4700	609	166	1144–1258	EMF	10
–		2.4802	653	211	1124–1258	EMF	10
–		2.4900	652	227	1084–1323	EMF	10
–		2.4802	739	280	1258–1324	EMF	10
(II, III, IV, V, ^{d)} Nb ₂ O ₅		2.461 2.497	722 667 (686av.)	228–301	1073–1343	EMF	80
(X, Y, Z, III, IV, V, ^{d)} Nb ₂ O _{5-x}		2.4500–2.4985	862	–	1200–1683	TGA	81
Nb ₂ O _{5-x}		2.4950–2.4988	732	–	1223–1573	TGA	82
–		2.4945	627	235	1163–1293	EMF	10
Nb ₂ O _{5-x}		2.4977	625	269	1163–1293	EMF	10
	2.4982	613	273	1163–1293	EMF	10	
	2.4990	621	308	1163–1293	EMF	10	
	2.4994	622	329	1163–1293	EMF	10	

a) The oxygen concentration (X) dependence of entropy is expressed by the present authors on the basis of the assumption of the Henry's law.
 b) These values are calculated from the original data in the literatures by the present authors.
 c) The meaning of the abbreviation of the method is shown in Table 5.
 d) The phases in parentheses are estimated from the original data in the literatures by the present authors according to the classification reported by Naito et al.⁷⁸⁾

計を用いて決定した値の方が EMF 法からの値よりも負側にずれており、中間相の熱的安定性を示している。EMF 法⁶²⁾と熱量計⁶⁴⁾とから決定された O/V > 1.70 の範囲の各相の生成エンタルピーの値は、お互いに非常に良く一致している。

Nb-O系の生成エンタルピーを Table 8 に示す。やはり部分モルエンタルピーに比べてばらつきが少ない。熱量計および EMF 法を用いて決定された生成エンタルピーの代表的な値と組成との関係を Fig. 19 に示す。EMF 法と熱量計を用いて決定された生成エンタルピーはお互いに良く一致している。2.0 ≤ O/Nb ≤ 2.5 の範囲の生成エンタルピーの測定値は、二相共存を仮定して結んだ点線よりも負側にあり、中間相の安定性を示している。

7. おわりに

以上、V-O系およびNb-O系の高温熱力学的性質についてまとめた。測定方法の違いによって、得られたデータがばらついているものもあるが、各方法の短所・長所を考慮し、今後ともいろいろな方法を用いてデータの確度を高めていくことが望ましいと考えられる。

Table 7 Standard molar enthalpies of formation of phases in the V-O system.

Phases	O/V ratio	$-\Delta_f H_m^0(298.15\text{K})$		Method	Ref.
		kJ·mol ⁻¹			
V(g)	--	503.1 ± 0.6		MS	37
	--	513.6 ± 0.6		MS	83
V(O) solid solution β-phase	0.2	89.24 ± 1.09 ^{a)}		C	52
	0.3	132.79 ± 1.63 ^{a)}		C	52
β+γ	0.35	154.04 ± 1.88 ^{a)}		C	52
γ	0.4	175.21 ± 2.13 ^{a)}		C	52
	0.5	216.33 ± 2.64 ^{a)}		C	52
γ+δ	0.54	288.3 ± 18.4		EMF	53
	0.6	256.62 ± 3.14 ^{a)}		C	52
	0.7	296.66 ± 3.60 ^{a)}		C	52
	0.70	349.9 ± 5.9		EMF	53
	0.72	353.5 ± 5.9		EMF	53
	0.74	359.8 ± 5.9		EMF	53
	0.76	366.5 ± 5.9		EMF	53
	0.78	372.4 ± 5.9		EMF	53
δ(VO _{1±x} (c))	0.8	336.36 ± 4.10 ^{a)}		C	52
	0.9	375.94 ± 4.56 ^{a)}		C	
	1.0	415.51 ± 5.02 ^{a)}		C	
	1.1	455.09 ± 5.52 ^{a)}		C	
	1.2	494.67 ± 6.02 ^{a)}		C	53
	0.80	378.2 ± 5.9		EMF	
	0.84	394.1 ± 5.9		EMF	
	0.88	410.5 ± 5.9		EMF	
	0.92	425.9 ± 5.9		EMF	
	0.96	438.1 ± 5.9		EMF	
	1.00	432.0		C	
	1.00	427.0		C	
1.00	427.0		C		
1.00	452.7 ± 5.9		EMF		
1.04	464.4 ± 4.6		EMF		
1.08	470.7 ± 4.6		EMF		
1.12	489.1 ± 4.6		EMF		
1.16	501.2 ± 4.6		EMF		
1.20	513.8 ± 4.6		EMF		
1.24	529.7 ± 4.6		EMF		
VO(g)	--	121.9 ± 7.6		MS	38
	--	121.8 ± 1.6		MS	87
V ₂ O ₅ (c)	1.50	628 ± 8		C	88
	1.50	619.2 ± 4.2		C	85
	1.50	609.4 ± 0.8		C	89
	1.50	608.8 ± 3.8		C	64

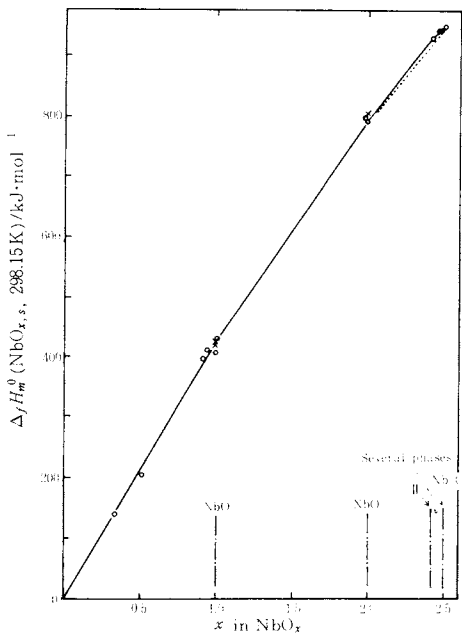


Fig. 19 Standard molar enthalpies of formation of phases in the Nb-O system.
○ : calorimetry, X : electromotive force measurement

Table 7 continued.

Phases	O/V ratio	$-\Delta_f H_m^\circ(298.15\text{K})$		Method	Ref.
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
V ₃ O ₅ (c)	1.70	665.1 ± 1.5		C	64
	1.70	647.3 ± 1.0		EMF	62
V ₄ O ₇ (c)	1.75	672.8 ± 1.9		C	64
	1.75	665.6 ± 1.3		EMF	62
V ₅ O ₉ (c)	1.80	678.7 ± 1.5		C	64
	1.80	675.8 ± 1.3		EMF	62
V ₆ O ₁₁ (c)	1.833	683.1 ± 1.3		C	64
	1.833	682.5 ± 1.6		EMF	62
V ₇ O ₁₃ (c)	1.857	687.1 ± 1.3		EMF	62
V ₈ O ₁₅ (c)	1.875	686.2 ± 1.5		C	64
	1.875	690.5 ± 1.3		EMF	62
V ₉ O ₁₇ (c)	1.889	693.1 ± 1.3		EMF	62
VO _{2±x} (c)	1.986	711.6		EMF	63
	1.990	712.3		EMF	
	1.994	713.2		EMF	
	1.998	714.0		EMF	
	2.00	714 ± 4		C	88
	2.00	713.8 ± 0.6		C	89
	2.00	716.3 ± 1.6		C	64
	2.00	714.3		EMF	63
	2.004	714.7		EMF	
	2.008	715.0		EMF	
	2.012	715.2		EMF	
2.016	715.4		EMF		
2.020	715.5		EMF		
VO ₂ (g)	-	191.8 ± 9.2		MS	39
	-	235.3		MS	40
	-	177.0 ± 20.9		MS	93
V ₆ O ₁₃ (c)	2.1667	731.1		C	90
	2.1667	737.7 ± 1.0		C	64
	2.1667	739.6 ± 0.9		EMF	91
V ₂ O ₅ (c)	2.50	774.2		C	88
	2.50	775.3 ± 1.0		C	84
	2.50	774.0 ± 4.0		C	92

a) The values at 1323K obtained calorimetry are converted to those at 298.15K by the present authors using the Kopp-Neuman's law for the enthalpy of formation.

Table 8 Standard molar enthalpies of formation of phases in the Nb-O system.

Phases	O/Nb ratio	$-\Delta_f H_m^\circ(298.15\text{K})$		Method ^{a)}	Ref.			
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
Nb(g)	---	796.6		V	47			
	---	721.3±4.2		V	94			
Nb(c) + NbO(c)	0.335	140.2 ^{b)}	}	C	77			
	0.511	205.0 ^{b)}						
	0.917	396.2 ^{b)}						
	0.940	409.6 ^{b)}						
NbO(c)	1.00	426.2±5.1		C	77			
	1.00	405.8±4.2		C	95			
	1.00	422.6±8.4		EMF	96			
	1.00	418.9		EMF	97			
NbO(g)	1.00	131.6±1.9		MS	46			
	1.00	165.4		MS	45			
NbO ₂ (g)	2.00	167.0±1.4		MS	46			
	2.00	212.1±4.2		MS	45			
NbO ₂ (c)	1.972	787.1	}	MS	6			
	1.982	789.9						
	1.991	792.2						
	2.000	795.0						
	2.011	798.3						
	2.024	802.3						
	2.000	792.7±4.2					C	77
	2.00	798.7±1.7					C	98
	2.00	795.8					C	99
	2.00	798.7					EMF	100
NbO _{2.42} (c) (II)	2.42	930.2±1.4		C	77			
	2.42	930.5		C	73			
III(c)	2.47	942.9±0.6		C	77			
	2.465	938.4±3.0 ^{c)}		EMF,EC	78			
IV(c)	2.475	940.2±1.8 ^{c)}		EMF,EC	78			
V(c)	2.485	945.6±0.3		C	77			
	2.490	946.7±1.1 ^{c)}		EMF,EC	78			
NbO _{2.50} (c)	-	949.8±1.3		C	101			
	-	950.6±3.3		C	102			
	2.500	951.4±1.7		C	103			
	-	948.7±0.8		C	104			

a) V : vaporization study. C : calorimetry, EMF : electromotive force measurement, EC : electrical conductivity measurement.

b) The values at 920 K obtained by calorimetry are converted to those at 298.15 K by the present authors using the Kopp-Neuman's law for the enthalpy of formation.

c) The values at average temperature 1378 K obtained by the electrical conductivity measurement were converted to those at 298.15 K by the present authors.

文 献

- 1) A.G. Alexander and O.N. Carlson, *Met. Trans.* **2**, 2805 (1971).
- 2) K. Kosuge, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1613 (1967).
- 3) K. Hiraga and M. Hirabayashi, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **16**, 431 (1975).
- 4) H. Inaba, S. Tsujimura and K. Naito, *J. Solid State Chem.* **46**, 162 (1983).
- 5) R.P. Elliott, *Trans. Am. Soc. Metals* **52**, 990 (1960).
- 6) T. Matsui and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **102**, 227 (1982).
- 7) T. Matsui and K. Naito, *ibid.* **115**, 178 (1983).
- 8) T. Matsui and K. Naito, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **47**, 253 (1983).
- 9) K. Naito, N. Kamegashira and N. Sasaki, *J. Solid State Chem.* **35**, 305 (1980).
- 10) T. Matsui and K. Naito, *J. Solid State Chem.* **59**, 228 (1985).
- 11) 浅野 隆, 松井恒雄, 辻 利秀, 稲場秀明, 内藤奎嗣, 第23回熱測定討論会(1987年10月)要旨集 p.132.
- 12) C.T. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 331 (1947).
- 13) G.V. Chandrashekhar, H.L.C. Barros and J.M. Honig, *Mat. Res. Bull.* **8**, 369 (1973).
- 14) O.A. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 331 (1974).
- 15) N.P. Slyusar, A.D. Krivorotenko, E.N. Fomichev, A.A. Kalashnik and V.P. Bondarenko, *Zh. Fiz. Khim.* **47**, 2706 (1973).
- 16) V.K. Clusius, P. Franzosini, U. Piesbergen, *Z. Naturforsch., Teil A* **15**, 728 (1960).
- 17) Y. Takahashi, J. Nakamura and J.F. Smith, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 977 (1982).
- 18) F.M. Jaeger and W.A. Veenstra, *Rec. Trav. Chim.* **53**, 677 (1934).
- 19) R. Kohlhaas, M. Braun, O. Vollmer, *Z. Naturforsch., Teil A* **20**, 1077 (1965).
- 20) Y. Takahashi and H. Akiyama, private communication (1980).
- 21) S.S. Todd and K.R. Bonnickson, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3894 (1951).
- 22) R.L. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 857 (1954).
- 23) V.S. Chernyeav, E.N. Shemnkov, G.N. Shveuknn, N.V. Gelbd, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mat.* **4**, 728 (1968).
- 24) H.V. Keer, D.L. Dickerson, H. Kuwamoto, H.L.C. Barros and J.M. Honig, *J. Solid State Chem.* **19**, 95 (1976).
- 25) J.M.D. Coey, *Physica* **91B**, 59 (1977).
- 26) T. Kawakubo and T. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 517 (1964).
- 27) C.N. Berglund and H.J. Guggenheim, *Phys. Rev.* **185**, 1022 (1969).
- 28) K.S. Suxovei, V.F. Anishin, G.A. Berezovskii and I.E. Paukev, *Zh. Fiz. Khim.* **50**, 802 (1976).
- 29) V.K. Clusius, P. Franzosini, U. Piesbergen, *Z. Naturforsch., Teil A* **15**, 728 (1960).
- 30) V.A. Kirillin, A.E. Sheindlin, V. Ya. Chekhovskoi and I.A. Zhukova, *High Temp.* **3**, 357 and 801 (1965).
- 31) A. Cezairliyan, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.)* **75A**, 565 (1971).
- 32) P.V. Gel'd, F.G. Kusenko, *Izv Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, Met. i Toplivy* **2**, 79 (1960).
- 33) E.G. King, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1799 (1958).
- 34) E.G. King and A.U. Christensen, *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.* **5789** (1961).
- 35) K. Seta and K. Naito, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 921 (1982).
- 36) R.L. Orr, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2808 (1953).
- 37) W. Banchorndhevakul, T. Matsui and K. Naito, *J. Nucl. Sci. Technol.* **23**, 873 (1986).
- 38) W. Banchorndhevakul, T. Matsui and K. Naito, *J. Nucl. Sci. Technol.* **23**, 602 (1986).
- 39) W. Banchorrdhevakul, T. Matsui and K. Naito, *Thermochimica Acta.* **88**, 301 (1985).
- 40) K.E. Frantseva and G.A. Semenov, *Teplofizika Vysokikh Temperature* **7**, 55 (1969).
- 41) J.W. Edwards, H.L. Johnston and P.E. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4727 (1951).
- 42) J. Berkowitz, W.A. Chupka and M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **27**, 87 (1957).
- 43) M. Farber and R.D. Srivastava, *J. Chem. Soc. Farady Trans. I. Phys. Chem.* **69**, 390 (1973).
- 44) T. Matsui and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **107**, 83 (1982).
- 45) S.A. Shchukarev, G.A. Semenov and K.E. Frantseva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **11**, 129 (1966).
- 46) N. Kamegashira, T. Matsui, M. Harada and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **101**, 207 (1981).
- 47) R. Speiser, P. Blackburn and H.L. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 52 (1959).
- 48) G.L. Steckel and C.J. Altstetter, *Acta Met.* **24**, 1131 (1976).
- 49) G. Boureau and P. Gerdanian, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 749 (1981).

- 50) E. Fromm and R. Kirchheim, *J. Less-Common Metals* **26**, 403 (1972).
- 51) R. Tetot, C. Picard and P. Gerdanian *J. Solid State Chem.* **68**, 88 (1987) and **66**, 324 (1987).
- 52) A.A. Vecher and A.A. Savitskii, *Dokl. Akad. Nauk. Belorusskoi SSSR* **28**, 825 (1984).
- 53) I.A. Vasileva and Zh. V. Granovskaya, *Zh. Fiz. Khim.* **50**, 1450 (1976).
- 54) I.A. Vasileva, Zh. V. Granovskaya and A.N. Seregin, *Zh. Fiz. Khim.* **51**, 2102 (1977).
- 55) I.A. Vasileva and I.S. Sukhushina, *Zh. Fiz. Khim.* **47**, 2085 (1973).
- 56) I.A. Vasileva, Zh. V. Granovskaya and I.S. Sukhushina, *Zh. Fiz. Khim.* **48**, 1539 (1974).
- 57) H. Okinaka, K. Kosuge and S. Kachi, *Trans. JIM* **12**, 44 (1971).
- 58) H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi and T. Katsura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2087 (1973).
- 59) J.S. Anderson and A.S. Khan, *J. Less-Common Metals* **22**, 209 (1970).
- 60) I.A. Vasileva, I.S. Sukhushina and R.F. Balabaeva, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 319 (1975).
- 61) V.L. Fotiev and A.A. Volkov, *Zh. Fiz. Khim.* **46**, 2946 (1972).
- 62) I.A. Vasileva and I.S. Sukhushina, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 5 (1975).
- 63) P.F. Balabajeva, I.A. Vasileva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **217**, 1103 (1974).
- 64) T.V. Charlu and O.J. Kleppa, *High Temp. Sci.* **5**, 1547 (1982).
- 65) I.A. Vasileva and A.N. Seregin, *Zh. Fiz. Khim.* **56**, 1547 (1982).
- 66) I.A. Vasileva and A.N. Seregin, *ibid* **56**, 1618 (1982).
- 67) I.A. Vasileva and A.N. Seregin, *ibid* **56**, 1374 (1982).
- 68) W. Nickorson and C. Altstetter, *Scripta Met.* **7**, 229 (1973).
- 69) E. Fromm, *J. Less Common Metals* **22**, 139 (1970).
- 70) I.A. Vasileva, *Z. Fiz. Khim.* **49**, 2169 (1975).
- 71) B.C.H. Steele and C.B. Alcock, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 1359 (1965).
- 72) I.A. Vasileva, J.I. Gerasimov and L.P. Ogorodova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **232**, 355 (1977).
- 73) J.F. Marucco, R. Tetot, P. Gerdanian and C. Picard, *J. Solid State Chem.* **18**, 97 (1976).
- 74) C.B. Alcock, S. Zador and B.C.H. Steele, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **8**, 231 (1967).
- 75) J.F. Marucco, *J. Solid State Chem.* **10**, 211 (1974).
- 76) J.P. Delmaire, N. Wallet and A. Duquesnoy, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **264**, 1290 (1967).
- 77) H. Inaba, T. Mima and K. Naito, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 411 (1984).
- 78) K. Naito, N. Kamegashira and N. Sasaki, unpublished data.
- 79) G. Grube and M. Flad, KWI Metallforschung, Stuttgart, Germany (1945).
- 80) R.N. Blumenthal, J.B. Moser and D.H. Whitmore, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 617 (1965).
- 81) P. Kofstad and P.B. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 280 (1961).
- 82) J.M. Wimmer and W.C. Tripp, Aerospace Research Laboratories Report 73-0157 (1973).
- 83) J.W. Edwards, H.L. Johnston and P.E. Blackbura, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4727 (1951).
- 84) A.D. Mah and K.K. Kelley, U.S. Bur. Mines Rep. Invest. 5858, (1961).
- 85) E. Vol'f, S.M. Ariya, *J. Gen. Chem. USSR* **29**, 2433 (1959).
- 86) G.V. Samsonov, Ukrain, *Khim. Zhur.* **23**, 287 (1975).
- 87) P. Coppens, S. Smoes and J. Drawart, *Trans. Faraday Soc. I.* **68**, 249 (1972).
- 88) H. Siemonsen and H. Ulich, *Z. Electrochem.* **46**, 141 (1940).
- 89) A.D. Mah, U.S. Bur. Mines Rep. Invest. 6727 (1966).
- 90) R. Dziembaj, *J. Solid State Chem.* **26**, 159 (1978).
- 91) I.A. Vasileva and S.H. Shaulova, *Zh. Fiz. Khim.* **49**, 2193 (1976).
- 92) Yu. M. Golutvin and T.M. Kozlovokaya, *Russ. J. Phys. Chem.* **34**, 1116 (1960).
- 93) S. Killingbeck, *Dissertation Abstract* **26**, 114 (1965).
- 94) R. Hultgren, R.L. Orr and K.K. Kelly, "Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", Univ. of California, Berkeley, California (1966).
- 95) H. Schafer and F. Liedmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **329**, 225 (1964).
- 96) W.L. Worrell, "Thermodynamics (Transport in Solids)" SM-66/66 IAEA, Wien (1965).
- 97) 平岡照祥, 佐野信雄, 松下幸雄, *鉄と鋼* **54**, 82 (1968).

- 98) A.D. Mah, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3872 (1958).
99) M.P. Morozova and L. Getskina, *Russ. J. Gen. Chem.* **29**, 1019 (1959).
100) W.L. Worrell, *J. Phys. Chem.* **68**, 952 (1964).
101) G.L. Humphrey, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1587 (1951).
102) E.J. Huber, Jr., E.L. Head, C.E. Holley, Jr., E.K. Storms and N.H. Krikorian, *J. Phys. Chem.* **65**, 1846 (1961).
103) M.P. Morozova and T.A. Stolyarova, *Zhur. Obshchei Khim.* **30**, 3848 (1960).
104) A.N. Kornilov, U. Ya. Leonidov and S.M. Skuratov, *Dohl. Akad. Nauk SSSR* **144**, 355 (1962).

改訂・炭素材料入門

編集 炭素材料学会

B5判 227頁 ¥3,500(送料共)

発行 科学技術社

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル 電話 03-815-8163

《目次》

《基礎編》

1. 炭素の構造
2. 炭素の生成
3. 炭素の黒鉛化
4. 炭素の電子的性質
5. 炭素の熱的性質
6. 炭素の機械的性質
7. 炭素の化学的性質
8. 黒鉛層間化合物

《応用編》

9. 炭素の原料
10. 製鉄用コークス
11. 人造黒鉛材
12. カーボン・ブラシ
13. 硬質炭素材
14. カーボンブラック
15. 活性炭
16. 炭素繊維
17. 炭素繊維強化複合材料