

不定比  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  相の高温熱容量測定

佐藤裕久, 堀川松秀, 亀頭直樹

(平成5年5月6日受理)

Heat Capacity Measurement of Nonstoichiometric  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  Phase at High Temperature

Hirohisa Satoh, Matsuhide Horikawa and Naoki Kamegashira

(Received May 6, 1993)

New method for the measurement of heat capacity at high temperature was developed with DSC by using the special heating patterns where the temperature region in each cycle overlaps with that in the previous or next cycle, and a procedure of multiple regression analysis was used for calculation of the heat capacity. Accuracy of this method was checked by measuring heat capacities of standard  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  from room temperature to 850K and comparing those with the corresponding values from the references. The accuracy was within  $\pm 2.5\%$  in relative error.

Using this method, heat capacities of nonstoichiometric compound  $(\text{BaSm}_2\text{Mn}_2)_{1-x}\text{O}_7$  ( $x=0.000$  and  $0.031$ ), whose thermodynamic data are very poor, were measured, and a ( $\lambda$ -type) heat capacity anomaly caused by the phase transition was observed for the stoichiometric composition. The transition temperature and the enthalpy change accompanied by the phase transition were 520 K and  $1.65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. The difference of the heat capacity between the stoichiometric and nonstoichiometric phase at 840K was about  $8\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , while difference of heat capacity predicted by Dulong-Petit's law from their chemical formula is  $4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Thus it was considered that the values of heat capacity tends to decrease slightly with increasing nonstoichiometry.

## 1. 緒 言

希土類マンガナイト関連化合物 [ $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{ALnMnO}_4$ ,  $\text{ALn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  ( $A=\text{Ca, Sr, Ba}$ 等,  $\text{Ln}=\text{希土類}$ )等, およびこれらの固溶体]の熱力学的データは, 固体電池法<sup>1)</sup>, 熱重量分析法<sup>2)-5)</sup>やその他の方法<sup>6)-8)</sup>による報告が僅かにあるのみで, 熱力学的な議論をより詳細に行うた

めには, もっと多くの熱測定データが必要である。

一般にDSCによる熱容量測定法は, 少量の試料で比較的簡単に測定できる利点があるものの, 精度の点でやや問題があり, 高精度を達するためにはいくつかの改良<sup>9),10)</sup>が要求される。

本研究は, DSCによる熱容量測定の精度を向上させるための新しい測定方法を考え, そして, 確立した方法を用いて希土類マンガナイトの一つである  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  相の不定比量を変えた試料の熱容量を測定したものである。この化合物は酸素八面体の二段積みが一組の単位になって体心正方晶をとる  $\text{Sr}_5\text{Ti}_2\text{O}_7$  型の基本構造を持ち<sup>11)</sup>, かなりの不定比性を有している<sup>12)</sup>。定比に極めて近い相

豊橋技術科学大学物質工学系: 〒441 愛知県豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1

Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441, Japan

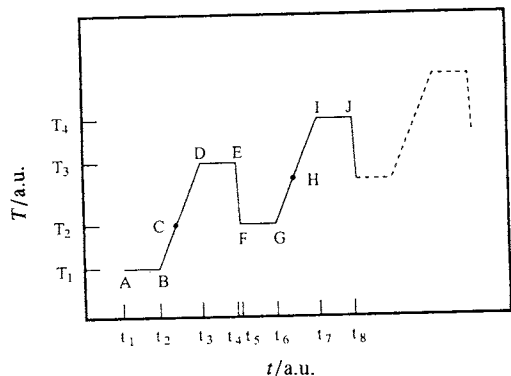


Fig.1 Illustrational heating pattern of temperature versus time used in the DSC measurement.

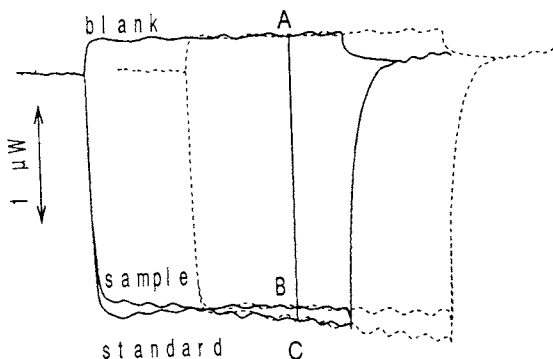


Fig.2 Schematic illustration of typical heat capacity calculation.

では、酸素八面体の中心に存在する  $Mn^{3+}$  の Jahn-Teller 効果によるものと考えられる歪みが生じて斜方晶になり、この歪みは高温では解放されて正方晶へ相転移すること<sup>13)</sup>を、著者らが高温X線回折法<sup>14)</sup>、DSC測定<sup>15)</sup>、磁化率測定<sup>16)</sup>によって見出ししている。この相転移温度は不定比組成とともに減少し、ついには正方晶のみになる<sup>12)</sup>。

## 2. 実験

装置はセイコー電子工業社製のDSC-200を用い、パーソナルコンピュータを接続して、測定データを1K毎に読み込むようにした。測定にはアルミニウム製のpanを使用し、空のpanを常時DSCセル内のリファレンソホルダー上に置いた。試料重量は標準試料として使用した  $\alpha-Al_2O_3$  のDSCシフト量と試料のDSCシフト量が同程度になるように調整した。測定の操作手順は前報<sup>17)</sup>で述べたものと基本的にはほぼ同様であるが、以下に重要な

ことを詳しく述べる。Fig.1に測定に使用した昇温パターンを示す。まず、温度一定状態(A-B)から5K/minの昇温速度で60K上昇させた後(B-D)、再び温度一定状態(D-E)に保ち、次に35Kだけ温度を下げる(E-F)、この様なパターン(A-F)を室温から850Kまで繰り返した。但し、相転移がある場合は昇温幅を140Kとし、相転移中は温度の上げ下げを行わないようにした。測定雰囲気はアルゴン気流中で行い、流速はマスフローコントローラによって60ml/minの一定値に保った。

熱容量測定に使用した  $Mn_2O_3$  は(高純度化学社製)純度99.9%のものを使用し、空气中、1023Kで3日間平衡させた後、室温まで急冷した。 $\alpha-Al_2O_3$  は(レア・メタリック社製)純度99.99%のものを使用し、アルゴン中、1273Kで1日加熱した。

また、 $BaSm_2Mn_2O_7$  は、 $BaCO_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$  (レア・メタリック社製、純度99.99%)を所定の前処理を行ったのち<sup>12)</sup>、通常のセラミックス法によって精製アルゴン気流中、1623K、3日間加熱して合成した。この試料の不定比量は、酸素分圧を変えて平衡させることによって調整し、不定比量xはアルゴン中合成の試料を基準として、試料重量の増加分より算出した<sup>12)</sup>。このように調整した試料はX線回折法(理学電機社製、Geigerflex-2000、Cu-K $\alpha$ 線)により相同定を行って、それぞれ単相を確認している。また、出発物質と試料の粒径はSEMによって、いずれも2~6 $\mu m$ であることを確認している。

## 3. 結果と考察

熱容量の測定手順は、測定精度を確認するために、試料としてスタンダードと同じ重量の  $\alpha-Al_2O_3$  を使用して測定した結果を例にして、以下に説明する。

Fig.1の昇温パターンは1回目のCDの部分と2回目のGHの部分重なっており、同じ温度で2点測定されることになる。この昇温パターンでブランク、スタンダード、サンプルの測定を行い、各測定のベースラインを重ね書きした図を、Fig.2に示す。この図のAB、ACの比から熱容量の算出は次式によって行われる。

$$C_p = \frac{AB}{AC} \cdot \frac{n_0}{n} \cdot C_{p0} \quad (1)$$

ここで、 $n$ 、 $n_0$ は試料および、標準試料のモル数を、 $C_{p0}$ は標準試料の熱容量の文献値<sup>18)</sup>を表す。

このときブランク、スタンダード、サンプルの値はそれぞれ各温度で2つずつあるために、それらの値の組み合わせによって熱容量は8通り計算される。各温度で8点計算された熱容量をすべてプロットした図がFig.3である。この図を見ると、温度が高くなるほどばらつきが

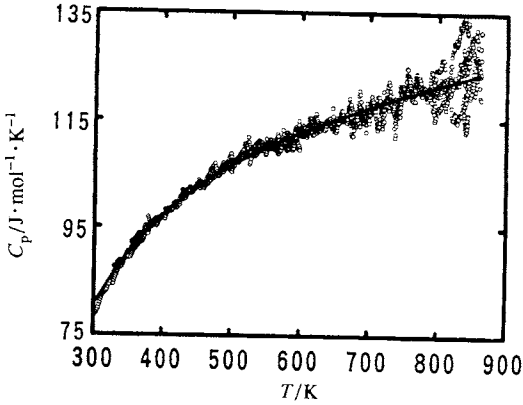


Fig.3 All values of heat capacity calculated from the measured values for  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dot) and the result of multiple regression analysis for this data (solid line).

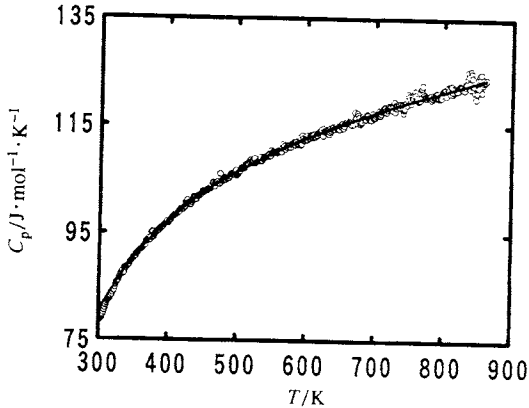


Fig.4 The best fit values chosen from the calculated heat capacity and the regression curve.

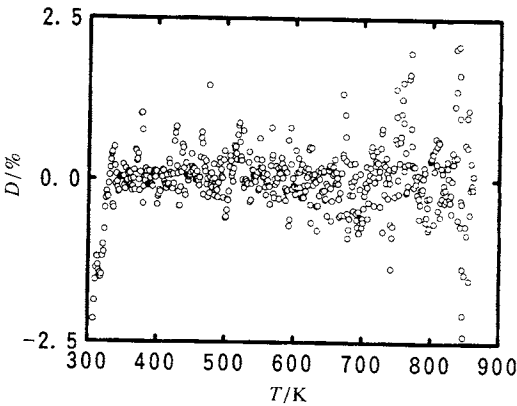


Fig.5 Relative error of the observed heat capacity of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> against the corresponding value of JANAF<sup>(18)</sup>.

大きくなり、通常の昇温パターンを使用した場合、誤差は最大10%程度になることが予想される。計算された熱容量値は約4700点あり、この値を用いて次の式で重回帰分析を行った曲線を図に実線で示す。

$$C_p = a + b \cdot T - \frac{c}{T^2} \quad (2)$$

ここで、 $T$ は絶対温度、 $a, b, c$ は定数を、 $C_p$ は熱容量の期待値を表す。この重回帰曲線に最も近い点を各温度で1点だけを選択した結果がFig.4となる。Fig.3と比較すると、ばらつきが少なく、かなり改良されていることが分かる。さらに、このような測定を3回行い、その平均を最終的な測定結果とした。その結果を文献値<sup>(18)</sup>に対する相対誤差で表すとFig.5となる。この図を見ると温度重複のない室温付近とばらつきが大きかった高温部分の誤差が依然大きい、測定温度範囲での誤差は全体的に $\pm 2.5\%$ 以内に収まった。同様に、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量を測定した結果を文献値<sup>(19)</sup>に対する相対誤差でFig.6に示す。これも $\pm 2.5\%$ 以内に収まっており、同等な確度で熱容量を測定できることが分かった。

次に、(BaSm<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>7</sub>( $x=0.000, 0.031$ )の熱容量測定を行った結果をFig.7に示す。定比に近い試料の熱容量には、斜方晶から正方晶への相転移に伴う熱異常が観測された。このピーク部分を除いた熱容量の値に対して、(2)式と同様な温度依存式を求めた。不定比量を変えた試料についても同様な解析を行った結果をTable 1に示す。不定比量を変えた試料の熱容量が定比に近い試料の熱容量と比べて、熱容量値が小さくなっていることが分かる。840Kでの2つの熱容量の差は約8J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>であり、一方、それら化学式からDulong-Putitの法則によつ

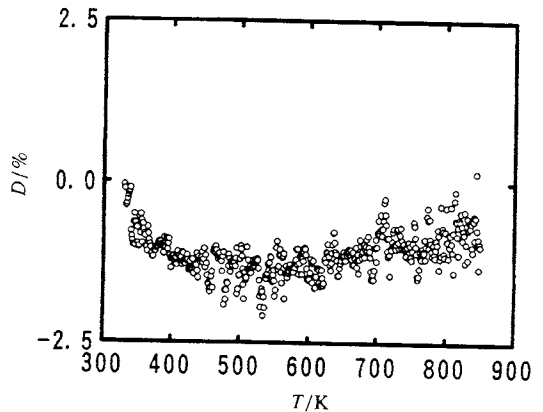


Fig.6 Relative error of the observed heat capacity for Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> against the corresponding value of the reference<sup>(19)</sup>.

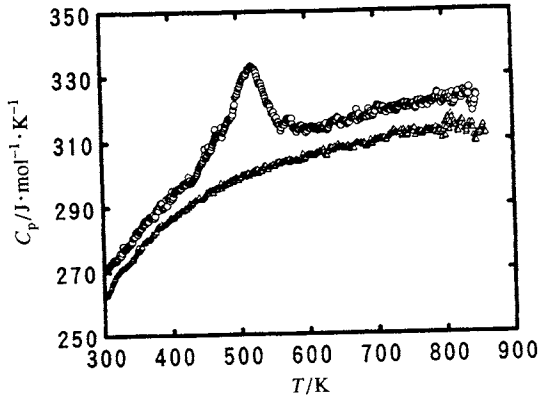


Fig.7 Heat capacities of nonstoichiometric (BaSm<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>7</sub> phase.  
○ : x=0.000 △ : x=0.031

Table 2 Comparison of the transition temperature and enthalpy change determined by various measurements.

measurement method	T <sub>tr</sub> /K	ΔH <sub>tr</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>
this work	520	1.65
High-Temp. X-ray diffractometry <sup>14)</sup>	520	-
magnetic susceptibility <sup>16)</sup>	520	-
DSC (enthalpy method) <sup>15)</sup>	525	0.59

Table 1 The coefficients a, b and c according to equations (2), correlation coefficient and standard deviation for the base line of each phase.

sample	a	10 <sup>3</sup> ·b	-10 <sup>-6</sup> ·c	r	s	Temp. range/K
BaSm <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	319.5	13.1	5.04	0.998	1.00	303~847
(BaSm <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> O <sub>7</sub>	315.3	6.67	5.02	0.997	0.908	303~861

て予測される熱容量との差(両者の差は不定比の量だけ考えればよい。したがって、3R × 0.031 × 5 原子 = 3.8 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)は4J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>である。したがって、熱容量の値は不定比性の減少とともに僅かに減少する傾向があると考えられる。また、Table 1の結果より、定数a, cは両者ともほぼ同じであるのに対し、定数bは定比の試料の法が2倍の値となっている。このことからより高温では両者の差は直線的に大きくなると考えられる。

Riess<sup>20)</sup>らは次式のように、この定数から

$$c = \frac{1}{12} \cdot a \theta_D^2 \quad (3)$$

高温での大まかなデバイ温度θ<sub>D</sub>を算出している。これと同様に計算すると、定比の試料のデバイ温度は435K、不定比を変えた試料では437Kとなり、ほぼ同じである。

また、定比の試料について、重回帰曲線とピークとに囲まれた部分を積分することによって、転移によるエンタルピー変化を算出した。転移温度はピークトップの値をとった。その結果と他の測定<sup>14)-16)</sup>より得られた転移温

度をTable 2に示す。転移温度については他の測定とはほぼ一致しているものの、エンタルピー変化は試料のDSCシグナルに観察されたピーク部分の面積から求めるエンタルピー法の値と比べて大きな値となった。これはエンタルピー法では、DSCシグナルのベースラインが曲線的に変化していたためにピーク部分を小さく見積もったことと、補正係数がインジウム、亜鉛、錫等の融解のエンタルピー変化から求めているために、この試料のような2次転移的でブロードなものの場合には誤差が大きくなったものと思われる。

#### 4. まとめ

DSCによる熱容量測定に使用した新しい昇温パターンは測定時間が長くかかるものの、測定値が分布を持った曲線から、測定温度範囲の測定値をすべて考慮して熱容量曲線を求めるため、測定精度の向上が達成された。しかしながら、試料や測定温度範囲によっては、重回帰分析の際に使用した温度依存式を変更する必要がある。この点については、いくつかの温度依存式を使用し、F検定等によって高い信頼性の式を選択する等、更に検討す

る必要があると思われる。

また、これまで熱力学的データが報告されていないBaSm<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相の熱容量を初めて測定した。その結果、(BaSm<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>7</sub>(x=0.000, 0.031)の両者の熱容量には僅かながら差が認められた。この差は大まかなデバイ温度が同じであることから、格子振動調和項以外の違いによるものであると考えられる。更に、ブロードな転移のエントルピー変化を求める方法として、同じDSCのエントルピー法より、熱容量を測定する方法が精度良く測定できるものと考えられる。

## 文 献

- 1) O. M. Sreedharan, R. Pankajavalli and J. B. Gnanamoorthy, *High Temp. Sci.* **16**, 251 (1983).
- 2) K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi and T. Nakamura, *Mater. Res. Bull.* **13**, 49 (1978).
- 3) K. Kamata, T. Nakajima and T. Nakamura, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1007 (1979).
- 4) T. Nakamura, G. Petzow and L. J. Gauckler, *Mater. Res. Bull.* **14**, 649 (1979).
- 5) N. Kamegashira and Y. Miyazaki, *Mater. Res. Bull.* **19**, 1201 (1984).
- 6) N. Kamegashira, Y. Miyazaki and Y. Hiyoshi, *Mater. Chem. Phys.* **10**, 299 (1984).
- 7) N. Kamegashira, Y. Miyazaki and Y. Hiyoshi, *Mat. Lett.* **2**, 194 (1984).
- 8) N. Kamegashira and Y. Hiyoshi, *Mat. Lett.* **2**, 337 (1984).
- 9) 神本正行, 高橋義夫, 熱測定 **13**, 9 (1986).
- 10) 片山眞一郎, 石切山一彦, 十時 稔, 熱測定 **13**, 17 (1986).
- 11) M. N. Deschizeaux Cheruy and J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **40**, 14 (1981).
- 12) N. Kamegashira and S. Umeno, *J. Rare Earths (special Issue)*. (Proc. 2nd Int. Conf. Rare Earth Development and Application, Beijing, China 1991), **1**, 242 (1991).
- 13) 亀頭直樹, 触媒 **31**, 222 (1989).
- 14) N. Kamegashira and S. Umeno, *Jap. J. Appl. Phys.* **25**, L238 (1986).
- 15) N. Kamegashira, M. Ichikawa, S. Umeno and M. Aoki, *Mater. Chem. Phys.* **17**, 585 (1987).
- 16) A. Shimono and N. Kamegashira, *Mater. Chem. Phys.* **21**, 307 (1989).
- 17) H. Satoh, M. Horikawa and N. Kamegashira, *J. Alloys. Compds.* **192**, 99 (1993).
- 18) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, 3rd. ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Supplement No.1 (1985).
- 19) R. L. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 857 (1954).
- 20) I. Riess, M. Ricken and J. Nolting, *J. Solid State Chem.* **57**, 314 (1985).

## 要 旨

DSCによる高温熱容量の測定を、測定温度が前後のサイクルとかなりの部分重なり合う、新しい昇温パターンを用いて行い、重回帰分析の手法によって高温熱容量の値を求めた。測定精度は $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量を室温から850Kまで測定し、文献値と比較することによって調べた。その確度は相対誤差で $\pm 2.5\%$ 以内であった。

次にこの手法を用いて、熱力学的データの報告されていない不定比化合物、(BaSm<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>7</sub>(x=0.000, 0.031)の熱容量を測定した。その結果、相転移に起因する熱異常を定比の試料について観測し、転移温度と相転移に伴うエントルピー変化はそれぞれ520Kと1.65kJ·mol<sup>-1</sup>であった。また、840Kでの2つの相の熱容量の差はおよそ8J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>であり、一方、化学式からDulong Putitの法則によって予測される2つの相の熱容量の差はおよそ4J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>であった。したがって、熱容量の値は不定比性の増加とともに僅かに減少する傾向があると考えられる。