

【熱測定応用研究のページ】

複合熱分析による材料の相転移の研究\*

Investigation of Phase Transition of Materials by Hybridized Thermal Analyses

橋本 拓也

Takuya Hashimoto

1. 複合熱分析を用いた相転移の研究例

各種熱分析の複合化により相転移の実態の正確な解明および新たな相の発見が期待できる。本稿ではその実例を紹介し、複合熱分析の有用性を示す。

1.1 誤認の修正—複合熱分析による  $ZrW_2O_8$  の相転移解析

$ZrW_2O_8$  は熱収縮性酸化物として研究されている。本物質には169℃で2次構造相転移があり、これに伴う熱収縮係数の変化が報告されていた。DSC測定結果をFig.1に示す。最初の昇温測定では169℃で二次相転移に対応するシグナルに加えて、124℃で吸熱ピークが観測された。このため1次の相転移が124℃にあると誤認し易い。しかしながら連続的に降温・昇温測定を行うと、124℃の吸熱ピークは観測されなかったため、本ピークは物質脱離によることが示唆された。

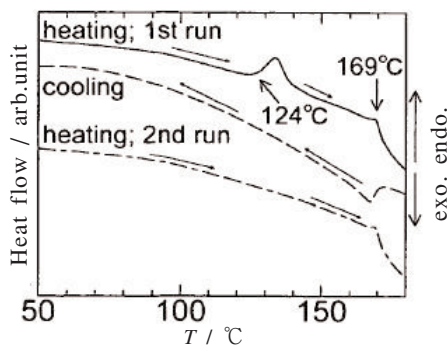


Fig.1 DSC curves of  $ZrW_2O_8$ .

\*第46回熱測定ワークショップ「複合熱分析—新時代の熱分析技術」において発表された。

日本大学文理学部, College of Humanities and Sciences, Nihon University, E-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp

$ZrW_2O_8$  についてTG-DTA-MS複合熱分析を測定した結果をFig.2に示す。<sup>2)</sup> 110℃で重量減少, 124℃で吸熱シグナルが観測され, 質量分析 (MS) では  $M/e = 18$  の物質が110℃から脱離していることが示された。これは124℃の吸熱シグナルは  $ZrW_2O_8$  中に約1.6 mol% 存在する  $H_2O$  分子の脱離によるものであることを示している。

1.2 熱分析—質量分析同時測定(TG-MS)による  $Ba_2In_2O_5$  中の  $H_2O$ ,  $CO_2$  の検出と新たな相の発見

$Ba_2In_2O_5$  は室温から910℃では酸素欠損がトンネル状に規則配列したブラウンミラライト型構造をとる物質である。この規則配列した酸素欠損は, 大気中のガスと相互作用する可能性が高いにもかかわらず, 本物質と大気中ガスとの相互作用については研究例が殆どなかった。

Fig.3にTG-MS測定の結果<sup>3)</sup>を示す。室温から300℃までの緩やかな重量減少は表面吸着した  $H_2O$  によるものと考えられたが, 300℃および700℃の急激な重量減少の原因はTGのみでは判定不能であった。排出ガスのMSスペクトル

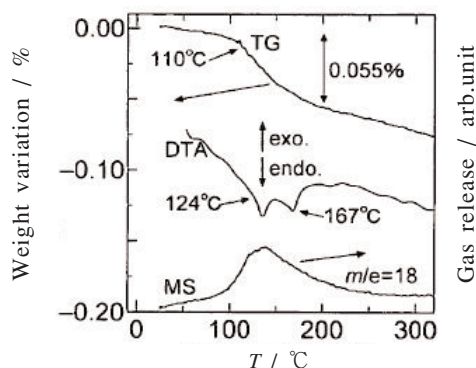


Fig.2 TG-DTA-MS curves of  $ZrW_2O_8$ .

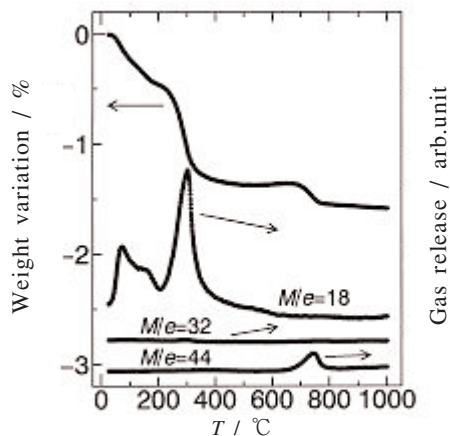


Fig.3 TG-MS curves of  $Ba_2In_2O_5$ .

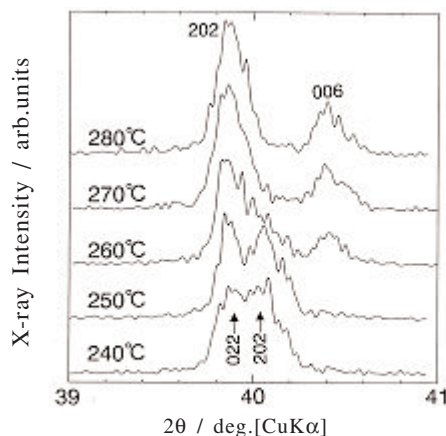


Fig.4 X-ray diffraction peaks of  $\text{LaCrO}_3$  at 240 - 280 °C.

ルでは100 °Cおよび300 °Cで $M/e = 18$ のピーク、700 °Cでは $M/e = 44$ のピークが観測された。前者は $\text{H}_2\text{O}$ 、後者は $\text{CO}_2$ の脱離によるものと同定され、トンネル型酸素欠損中に、 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の1分子あたり0.33分子の $\text{H}_2\text{O}$ が高いエネルギーで結合していることが示された。

また本実験結果より、300 °C以下では本物質は $\text{H}_2\text{O}$ をさらに取り込むことが予想されたので、加湿Ar中200 °Cでの熱処理を試みた。 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の1分子あたり0.98分子の $\text{H}_2\text{O}$ が取り込まれ、結晶系も斜方晶から正方晶に変化、新たな相を作製することに成功した。

### 1.3 走査型熱量計-X線回折同時測定による $\text{LaCrO}_3$ の相転移の解析

$\text{LaCrO}_3$ は燃料電池のインターコネクター材料の母相として研究されている。本物質には約260 °Cで斜方晶から菱面体晶への構造相転移が存在することがX線回折の結果より明らかになっており、DSCでも吸熱シグナルが観測されていた。しかしながらDSCとX線回折を同時にとった例はないため、中間相が存在するかどうかは不明であった。また本相転移はDSCや熱膨張の結果から1次と言われており、二相共存領域が観測されるはずであるが、これを観測した報告はなかった。本試料のDSC-XRDを実施したところ、**Fig.4**に示すX線回折の結果から240 °Cでは斜方晶単相、270 °Cでは菱面体晶単相であることが判明した。240 ~ 280 °Cの回折パターンをピーク分離し両相の分率を算出、温度に対してプロットした結果をDSCカーブと共に**Fig.5**に示す。本相転移には中間相はないこと、および二相共存領域が存在し、DSCシグナルと対応することが判明した。

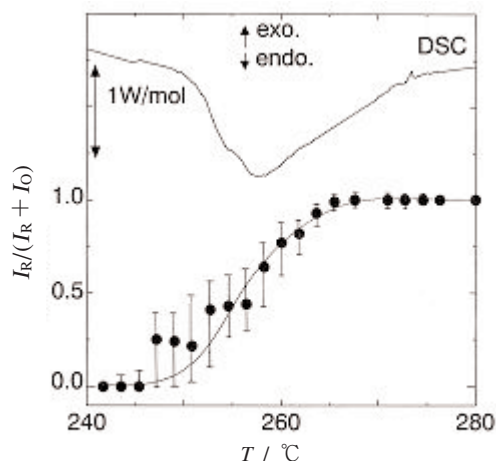


Fig.5 DSC curve and peak intensity ratio of 202 peak of rhombohedral phase ( $I_R$ ) to summation of  $I_R$  and intensity of 202 peak of orthorhombic phase ( $I_O$ ) of  $\text{LaCrO}_3$ .

## 2. 複合熱分析に対する要望-まとめに代えて

以上述べたように、複合熱分析の有効性・必要性は非常に高い。今後の材料化学の発展のために複合熱分析に対する筆者の要望を以下に記す。

(a) DSC-XRDについてはDSCに対応するため測定時間を長くとることができない。従ってS/N比の高いシグナルを得るのが困難である。これはX線の強度増大ばかりでなく、検出器の工夫などで改善が試みられている。

(b) セラミックス分野では相転移が1000 °C以上にあることも珍しくないため、複合熱分析も高温対応の必要がある。

(c) 相転移速度が遅いと、大量の試料を要する装置では見落とす事もある。また試料量が多いと温度を均一に保つのが難しい。試料量の微少化でこの問題は解決できる。

紹介した成果は(株)リガクとの共同研究によるものである。特に岸証氏からは多大な支援を頂戴した。

## 文 献

- 1) T. Hashimoto T. Katsube, and Y. Morito, *Solid State Commun.* **116** (2000) 129.
- 2) T. Hashimoto and Y. Morito, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110** (2002) 823.
- 3) T. Hashimoto *et al.*, *Solid State Ionics* **128** (2000) 227.
- 4) T. Hashimoto *et al.*, *Solid State Ionics* **132** (2000) 183.