

解 説

## $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ( $Ln = Nd, Pr$ ) の構造相転移の酸素分圧依存性

丹羽 栄貴<sup>a</sup>, 橋本 拓也<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 東京工業大学 理学院 化学系 エネルギーコース

<sup>b</sup> 日本大学 文理学部 物理学科

(受取日: 2016年10月3日, 受理日: 2016年11月10日)

### Dependence of Structural Phase Transition of $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ( $Ln = Nd, Pr$ ) on Oxygen Partial Pressures

Eiki Niwa<sup>a</sup> and Takuya Hashimoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

<sup>b</sup> Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received Oct. 3, 2016; Accepted Nov. 10, 2016)

The orthorhombic-tetragonal structural phase transition behaviors of  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  and  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  were investigated by DSC and TG-DTA under controlled oxygen partial pressure,  $P(O_2)$ , and their difference was discussed. Endothermic peak corresponding to the structural phase transition was observed in DSC curves. The transition temperature,  $T_p$ , decreases with decreasing  $P(O_2)$  both in  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  and  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ . A discrete weight variation originating from the variation of oxygen content,  $\Delta\delta$ , was observed during the phase transition both in  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  and  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ . The  $\Delta\delta$  of  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  was larger than that of  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ , and the  $\Delta\delta$  of  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  increased with decreasing  $P(O_2)$ , while that of  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  was independent on  $P(O_2)$ , suggesting that not only the valence of Ni but also that of Pr changed during the phase transition in  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ . From the Ellingham diagram prepared using  $T_p$  measured by DSC under various  $P(O_2)$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  at the phase transition were evaluated. It was revealed that  $\Delta H^\circ$  of  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  is larger than that of  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ , whereas  $\Delta S^\circ$  shows little difference, showing agreement with higher  $T_p$  of  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  than that of  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ .

Keywords: Structural phase transition, TG, DSC, SOFC cathode,  $K_2NiF_4$ -type oxide



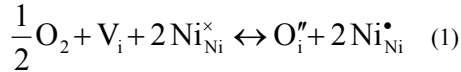
丹羽 栄貴  
Eiki Niwa  
E-mail: niwa.e.aa@m.titech.ac.jp



橋本 拓也  
Takuya Hashimoto  
E-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

$K_2NiF_4$ 型構造を持つ $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ )はホール/酸化物イオンの高い混合伝導度を持つため、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の空気極材料など高温電気化学デバイスへの応用が期待されている。<sup>1-8)</sup> これらの酸化物の構造は、層状ペロブスカイト型とも呼ばれ、Fig.1 に示したように、 $LnNiO_3$  で示されるペロブスカイト層と  $LnO$  で構成される岩塩層が  $c$  軸方向に積層した構造を持つ。これらの酸化物は、岩塩構造の隙間に格子間酸素サイトが存在し、高酸素分圧下では過剰酸素をもつことが知られている。また、過剰酸素が取り込まれる際に、Kröger-Vink の表記法で示した(1)式に従って Ni イオンの周りにホールが発生する。



ペロブスカイト層の中をホールが伝導し、岩塩層内を格子間酸素が 2 次元に伝導することによって、高い混合伝導性を実現している。

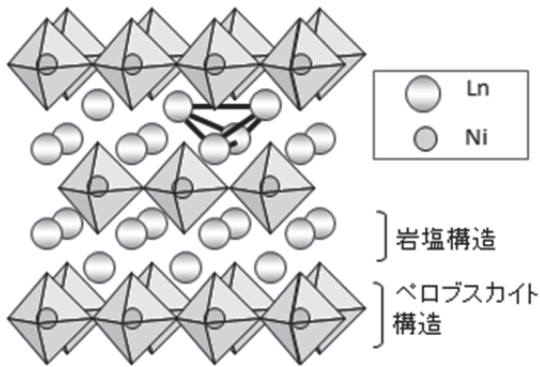


Fig.1 Crystal structure of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ ).

しかしながら、デバイス応用の際の問題点として、これらの酸化物は過剰酸素を示す高酸素分圧下では、室温とデバイス作動温度との間に、直方晶  $Fmmm$  (No.69)から正方晶  $I4/mmm$  (No.139)への構造相転移を持つことが指摘されている。<sup>9-16)</sup> 構造相転移は、急な体積変化を伴う可能性があり、電気化学デバイスのように複数の材料を積層して使用する場合、転移温度にて材料同士の界面で力学的なストレスが発生することで、デバイスの破損や破壊の恐れがある。これまで、高温 X 線回折測定などを用いた本構造相転移の構造変化の解析については報告例があるが、詳細な転移の温度や熱力学量変化については、報告されていなかった。本研究では、酸素分圧制御下で走査示差型熱重量測定 (TG) と走査型熱量測定 (DSC) を実施し、本相転移の熱力学的な解析を試みた。また、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の構造相転移挙動の傾向を比較、希土類イオンが相転移に与える影響についても議論した。

2. 実験方法

$Nd_2NiO_{4+\delta}$  及び  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  は、希土類酸化物 ( $Nd_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ) と  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を原料として、ペチーニ法を用いて作製した。秤量する前に、 $Pr_6O_{11}$  はキレート滴定を用いて酸素不定比量を、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  は強熱減量法により含水量を正確に見積もってから使用した。 $Nd_2O_3$  と  $Pr_6O_{11}$  は希硝酸と過酸化水素水を用いて、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  は蒸留水に溶解させた。これらの溶液を混合した後、キレートとしてクエン酸とエチレングリコールを加えた。混合溶液をマントルヒーターにて 673 K まで徐々に加熱した。残った前駆体を

回収し、1273 K で仮焼きした後、1473 K で焼成した。

X 線回折測定にて単相であることを確認した後、<sup>9,10)</sup> 走査型熱量測定 DSC (DSC8270, Rigaku Co., Ltd.) 及び走査型熱重量測定-示差熱測定 TG-DTA (TG8120, Rigaku CO., Ltd.) を様々な酸素分圧下で実施し、相転移の温度と熱力学量変化を測定した。測定酸素分圧は、 $O_2$  と Ar の流量比によって制御し、装置下流に設置したジルコニアセンサーを用いてモニターした。各熱測定のレファレンス試料として  $\alpha-Al_2O_3$  粉末を使用した。

熱測定の温度プログラムを Fig.2 に示す。測定の前に、測定酸素分圧下でサンプルとガス相の間の平衡を実現するために、973 K で 10 時間保持した。その後、 $10 K min^{-1}$  で 473 K と 873 K との間を 3 周させた。構造相転移の温度と熱力学量変化は各々昇温と降温時で 3 回と 4 回の測定値を平均することで見積もった。

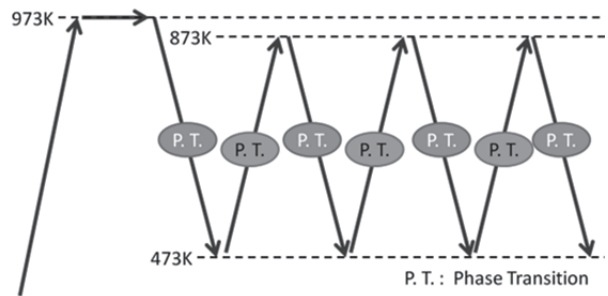


Fig.2 Schematic of temperature program of thermal analyses in this study.

3.  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = Pr, Nd$ )の構造相転移の熱測定による検出

Fig.3 に様々な酸素分圧下で測定した昇温時の DSC 曲線を示す。(a)が  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ 、(b)が  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の結果である。どちらの酸化物においても、測定した酸素分圧下で昇温時において吸熱ピークが観測され、1 次相転移が存在することが確認された。また、吸熱ピークの温度は、高温 X 線回折を用いて報告されている直方晶から正方晶の構造相転移温度と一致することを確認した。<sup>9)</sup>

Fig.4 (a)及び(b)に、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の昇温時の酸素分圧制御下での TG 曲線を示す。Fig.3 に示した DSC 曲線で検出された構造相転移温度と対応する温度で急な重量減少が観察された。これは、格子間酸素の脱離による重量変化であり、直方晶から正方晶への構造相転移は、(2)式に示すように酸素量変化を伴うことが分かった。

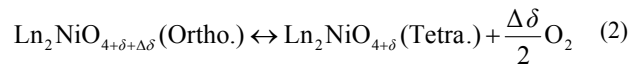


Fig.3 及び Fig.4 に示した DSC 曲線と TG 曲線から見積もった  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の構造相転移温度の酸素分圧依存性を Fig.5 に示す。昇温時の DSC 曲線の吸熱ピークと TG 曲線での急な重量減が表れた温度は、一致していることが確認された。

降温時の DSC の発熱ピーク温度と TG 曲線の急な重量増が表れた温度についても同図にプロットした。これらの温度は、昇温時の構造相転移温度と一致しており、この構造相転移は可逆反応であることが示された。また、 $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の構造相転移温度は、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  の転移温度に比べ、酸素分圧に関わらず 120 K ほど低いことが分かった。 $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の熱測定では、 $10^{-1}$  bar 以上での結果が示されていないが、これは高酸素分圧下では、 $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の一部が  $Pr_4Ni_3O_{10}$  と  $PrO_{2-\delta}$  への分解反応が確認され、正しい構造相転移温度が見積もれなかったためである。<sup>10,17)</sup>

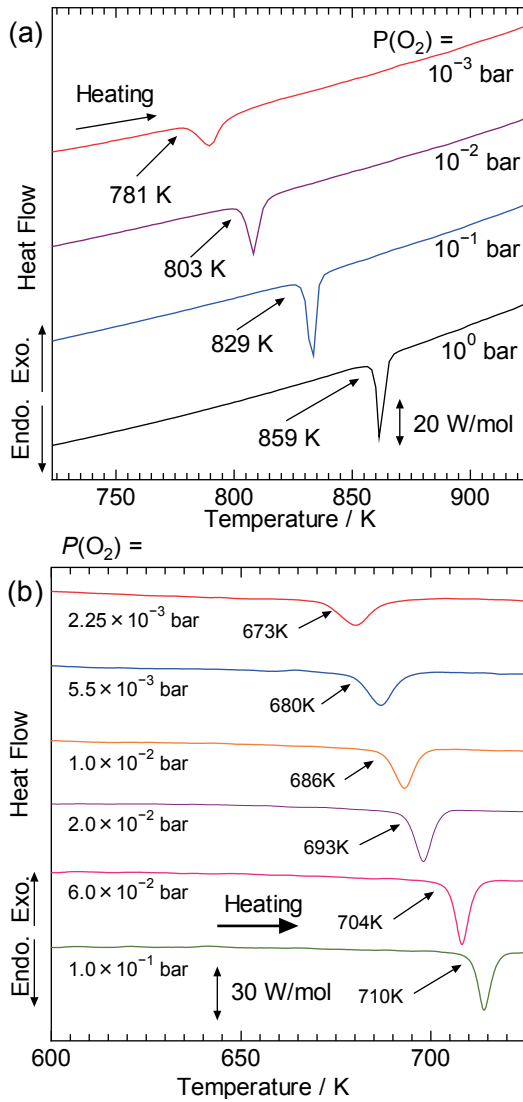


Fig.3 DSC curves of (a)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and (b)  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  under various  $P(\text{O}_2)$  during heating process.

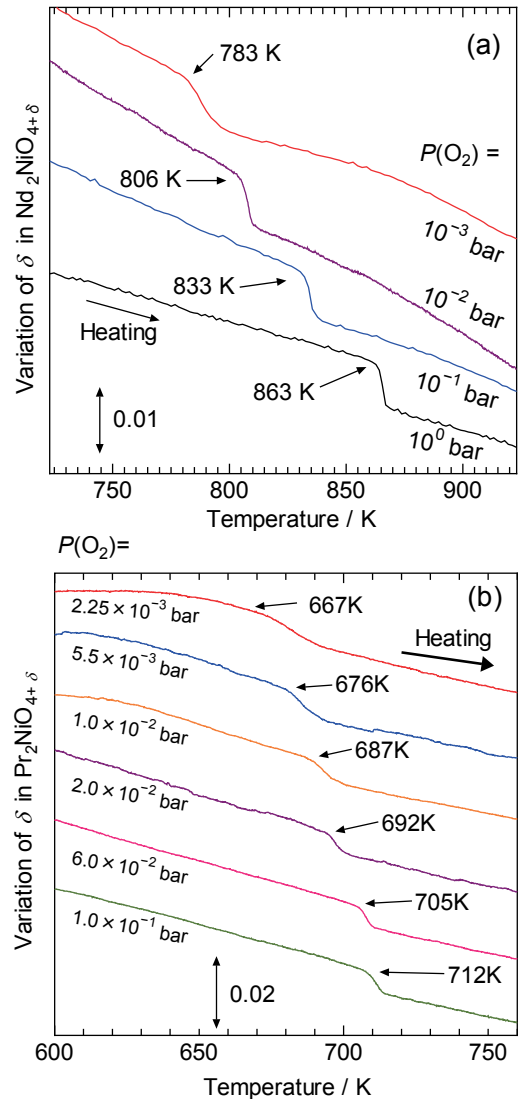


Fig.4 TG curves of (a)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and (b)  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  under various  $P(\text{O}_2)$  during heating process.

#### 4. $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln:Pr, Nd) の構造相転移の熱力学量変化

上記に示した構造相転移は、固気反応であるが、固体の活量の変化は非常に小さく、気相についても酸素分圧は制御しているが、すべての測定において全圧は 1 bar であり、等圧変化なので、反応の潜熱はエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) に相当する。

Fig.6 (a) に DSC 曲線のピーク面積から見積もった  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  と  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  の構造相転移の  $\Delta H$  の酸素分圧依存性を示す。昇温時と降温時の  $\Delta H$  は等しく、酸素分圧に対しても一定であった。昇温時の  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  と  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  の  $\Delta H$  の平均値は、おおよそ  $1.02 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $1.03 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、両サンプルの  $\Delta H$  の差は、非常に小さかった。

Fig.6 (b) に  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  と  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  の構造相転移のエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) の酸素分圧依存性を示した。定圧変化での  $\Delta S$  は(3)式より見積もることができる。

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_p} \quad (3)$$

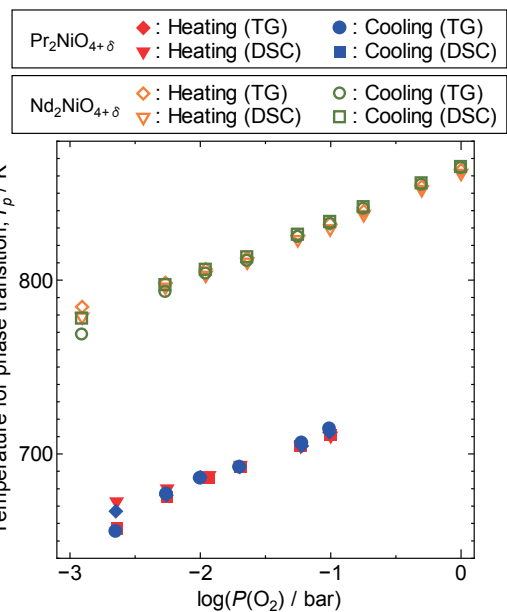
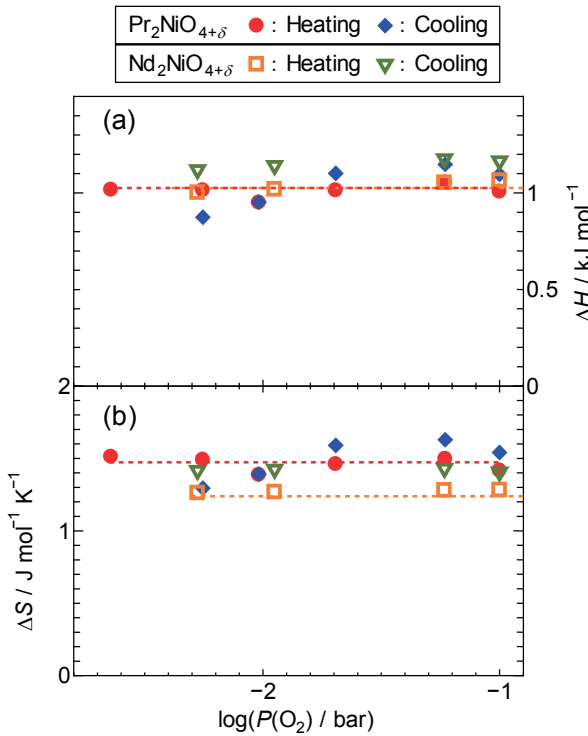


Fig.5  $P(\text{O}_2)$  dependence of phase transition temperature,  $T_p$  of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = Nd, Pr).



**Fig.6**  $P(O_2)$  dependence of (a)  $\Delta H$  and (b)  $\Delta S$  of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ ) estimated from peak area of DSC curves.

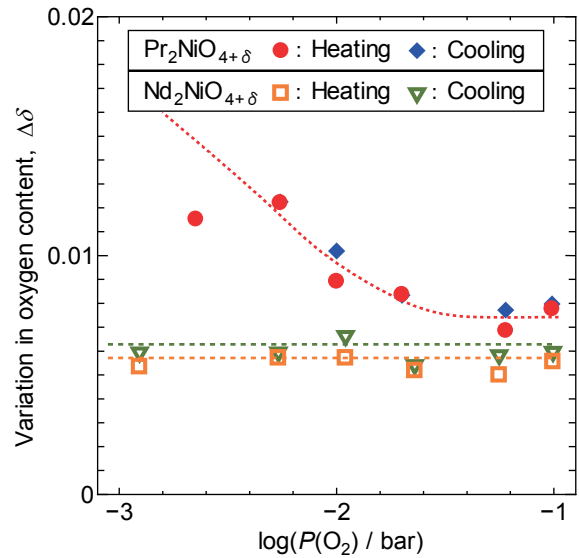
ここで  $T_p$  は構造相転移温度である。  $\Delta S$  も両サンプルにおいて昇温時と降温時で等しい値を示し、酸素分圧に対して一定であった。また、昇温時における  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta S$  は、  $1.23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と  $1.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とであった。

**Fig.7** に TG 曲線から見積もった構造相転移時の酸素量変化 ( $\Delta\delta$ ) の酸素分圧依存性を示す。両サンプルとも昇温時・降温時で等しい値を示した。  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta\delta$  は、  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  に比べ大きかった。また、  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta\delta$  は酸素分圧に対して依存がないのに対し、  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta\delta$  は、酸素分圧が低くなるにつれて大きくなる傾向を示した。これは、  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  の構造相転移時の  $\Delta\delta$  は、 Ni の +2 価と +3 価の間の価数変化に起因しているのに対し、  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の場合には、 Ni の価数変化の他に、 Pr イオンの +3 価と +4 価の間の価数変化も起きているために、異なった  $\Delta\delta$  の傾向を示したと考えられる。 **Fig.5** で示したように、  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  では 1 bar 下でも安定であるのに対し、  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  では  $10^{-1}$  bar 以上において、  $Pr_4Ni_3O_{10}$  と  $PrO_{2.5}$  への分解反応が起き、正確な構造相転移温度が見積もれなかった理由も Pr イオンの価数変化によるものと考えられる。

$Pr_2NiO_{4+\delta}$  では、酸素分圧が低下するにつれて  $\Delta\delta$  は増加するのに対し、  $\Delta H$  や  $\Delta S$  は酸素分圧に対し一定であった。この結果は一見矛盾しているように見えるが、本相転移は結晶対称性の変化と酸素量変化が同時に起きており、酸素量変化は  $4+\delta$  のうち 0.01 に満たない程度であるため、酸素量変化のモル分率が対称性の変化のそれと比べて、無視できるほど小さいためと考えられる。

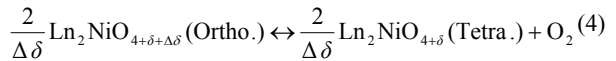
### 5. 構造相転移の Ellingham 図

これまで示した熱測定の結果を用いて、直方晶と正方晶の間の構造相転移反応の Ellingham 図の作成を試みた。昇温時に脱離する酸素を 1 mol としたときの構造相転移の化学反応式は(2)式を変形して(4)式のように表すことができる。



**Fig.7**  $P(O_2)$  dependence of variation of oxygen content,  $\Delta\delta$  of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ ) estimated from TG curves.

これまで示した熱測定の結果を用いて、直方晶と正方晶の間の構造相転移反応の Ellingham 図の作成を試みた。昇温時に脱離する酸素を 1 mol としたときの構造相転移の化学反応式は(2)式を変形して(4)式のように表すことができる。



この構造相転移反応の平衡定数  $K_p$  は、(5)式のように表すことができる。

$$K_p = \frac{a_{Ln_2NiO_{4+\delta}(\text{Tetra.})}}{a_{Ln_2NiO_{4+\delta+\Delta\delta}(\text{Ortho.})}} P(O_2) \quad (5)$$

ここで  $a$  は活量、  $P(O_2)$  は測定時の酸素分圧である。この反応のギブスエネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は、理想溶体モデルを仮定し、今回実施した測定範囲において、比熱の温度依存性は非常に小さく、固体の活量を 1 とすると、(6)式のように表すことができる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT_p \ln K_p = \Delta G^\circ + RT_p \ln P(O_2) \quad (6)$$

ここで、  $\Delta G^\circ$  は構造相転移の標準ギブスエネルギー変化である。また、(4)式の平衡が成立するとき、  $\Delta G$  は 0 となるので、(7)式を導くことができる。

$$RT_p \ln P(O_2) = -\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T_p \Delta S^\circ \quad (7)$$

ここで、  $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  は、(4)式の標準エンタルピー変化と標準エントロピー変化である。(7)式より  $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  は、それぞれ(8)式と(9)式を用いて求めることができる。

$$\Delta S^\circ = \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T_p} = \frac{\partial (RT_p \ln P(O_2))}{\partial T_p} \quad (8)$$

$$\Delta H^\circ = -\frac{\partial (\Delta G^\circ / T_p)}{\partial (1/T_p)} = -\frac{\partial (R \ln P(O_2))}{\partial (1/T_p)} \quad (9)$$

これらの式を用いて  $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  を算出するため、  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $T_p$  と  $RT_p \ln P(O_2)$  の関係および  $1/T_p$  と  $R \ln P(O_2)$  の関係を **Fig.8 (a)** と **(b)** にそれぞれ示す。特に、温度と標準ギブスエネルギー変化の関係を示した **Fig.8(a)** は、Ellingham 図と呼ばれ、一般的に使用される熱力学状態図の一つである。これらのプロットは、昇温時の DSC での測定酸素分圧と構造相転移温度の関係を用いて作成した。いず

れのサンプルでも直線関係が観測され、比熱の温度依存性は無視できるほど小さく、理想溶体モデルが適用可能であることが確認された。また、Fig.6 (a)や(b)で示したように、 $\Delta H$ や $\Delta S$ が酸素分圧に対して依存性がなく、一定であることと対応する結果が得られた。また、Fig.8 と(6)及び(7)式を用いて見積もった $\Delta H^\circ$ や $\Delta S^\circ$ を DSC のピーク面積から求めた $\Delta H$ や $\Delta S$ とともに Table 1 にまとめた。

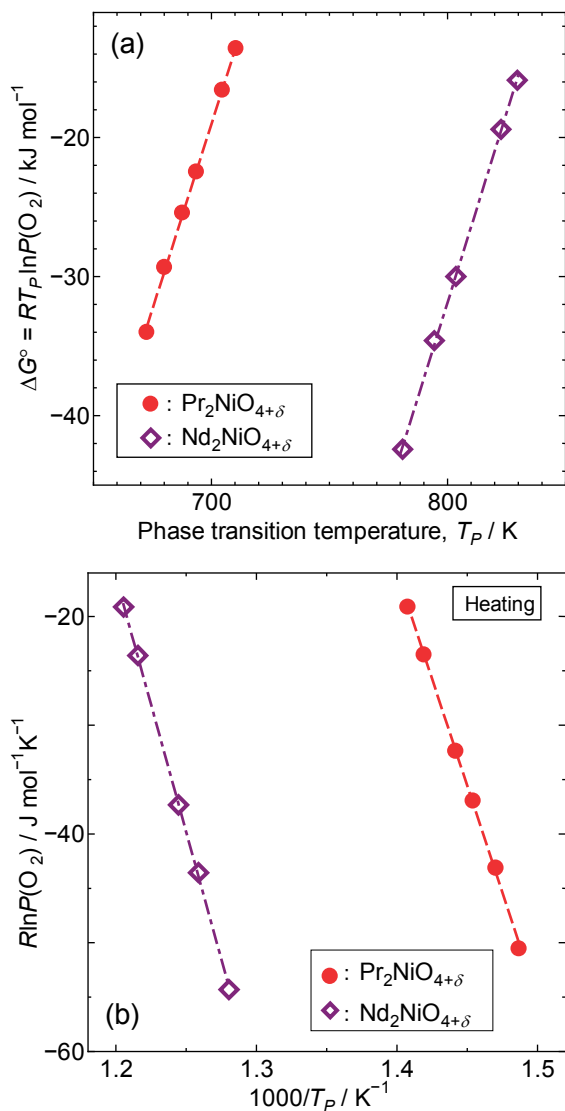


Fig.8 Ellingham diagram of structural phase transition of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ ) estimated from DSC during heating process. (a) Relationship between  $T_p$  and  $RT_p \ln P(O_2)$ . (b) Relationship between  $1000/T_p$  and  $R \ln P(O_2)$ .

DSC より見積もった $\Delta H$ 及び $\Delta S$ と Ellingham 図を用いて算出した $\Delta H^\circ$ 及び $\Delta S^\circ$ には、以下のような関係が成立する。反応式(2)の平衡定数を  $K'_p$  とし、固体の活量を 1 とすると、

$$K'_p = \frac{a_{Ln_2NiO_{4+\delta}(Tenra.)}}{a_{Ln_2NiO_{4+\delta+\Delta\delta}(Ortho.)}} P(O_2)^2 = P(O_2)^2 \quad (10)$$

また、この反応のギブスエネルギー変化 $\Delta G$ は

$$\Delta G = \Delta H - T_p \Delta S = RT_p \ln K'_p = \frac{\Delta\delta}{2} RT_p \ln P(O_2) \quad (11)$$

Table 1 Thermodynamic functions of  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  and  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  at the phase transition. The  $\Delta H$  and  $\Delta S$  of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  were estimated from the peak area of the DSC curves.  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were evaluated from the Ellingham diagram shown in Fig.8.  $T_p$  represents the phase transition temperature at  $P(O_2)$  of 1 atm calculated by  $\Delta H^\circ/\Delta S^\circ$ .

sample	$\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$T_p$ / K
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	1.03	1.47	393	533	737
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	1.02	1.23	463	539	857

となる。(11)を  $T_p$  で割ると、

$$\frac{\Delta H}{T_p} - \Delta S = \frac{\Delta\delta}{2} R \ln P(O_2) \quad (12)$$

さらにこの構造相転移反応は理想溶体モデルに則しており、比熱の温度依存性は小さいとして(1/ $T_p$ )で両辺を微分すると、(13)式が得られる。

$$\Delta H = \frac{\Delta\delta}{2} \frac{\partial(R \ln P(O_2))}{\partial(1/T_p)} \quad (13)$$

となる。(13)式に(9)式を代入すると、(14)式を得る。

$$\Delta H^\circ = \frac{2}{\Delta\delta} \Delta H \quad (14)$$

同様に、

$$\Delta S^\circ = \frac{2}{\Delta\delta} \Delta S \quad (15)$$

が得られる。

(14)式及び(15)式を用いて、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta H$  と  $\Delta S$  および  $\Delta\delta \approx 0.006$  を用いて  $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  を見積もると、360 kJ mol<sup>-1</sup> と 492 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> となり、Ellingham 図から算出したものと近い値となった。これは、DSC の吸熱ピークの面積と  $T_p$  の酸素分圧依存性がよく対応していることを示している。

また $\Delta H$  は(2)式で示されるように、 $Ln_2NiO_{4+\delta}$  の直方相 1 mol 当たりの相転移熱に相当するのに対し、 $\Delta H^\circ$  は(4)式で示すように、昇温時に脱離する酸素 1 mol 当たりの相転移熱となる。よって、(2)と(4)の係数の比をとっても、(14)式及び(15)式を導くことができる。 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  の場合には、 $\Delta\delta$  がおよそ 0.006 であるので、 $\Delta H^\circ$  はサンプル量に換算すると約 330 mol の相転移熱を見積もったことになる。これは、 $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  の方が  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  よりも精度の高い値が得られること示しており、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の構造相転移の熱力学量変化を比較する際、 $\Delta H^\circ$  や  $\Delta S^\circ$  を用いた方が誤差が少なく、正確な議論が可能であることを示している。

## 6. $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ( $Ln = Pr, Nd$ ) の構造相転移挙動の $Ln$ による差の説明

$Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta H^\circ$  や  $\Delta S^\circ$  を比較することで得られる知見について議論する。Table 1 より  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  と  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta S^\circ$  はほぼ等しい値を示しており、構造相転移のエントロピー変化は  $Ln$  イオンに依らないことが分かった。これは、どちらの酸化物の構造相転移反応も  $K_2NiF_4$  型構造の直方晶から正方晶への変化であり、結晶対称性の変化がほぼ等しいためと考えられる。一方、 $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $\Delta H^\circ$  は、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  に比べ、約 70 kJ mol<sup>-1</sup> ほど低いことが分かった。また、 $\Delta H^\circ/\Delta S^\circ$  から  $P(O_2)$  が 1 bar 下の構造相転移温度  $T_p$  を算出し、Table 1 に得られた値を示す。 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  は 857 K となり、Figs.3, 4 に示す実測値と一致した。 $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の

DSC では分解反応が発生してしまうため、 $P(O_2)$  1 bar 下での測定は実施できなかったが、Fig.5 に示す直線を高酸素分圧方向へ外挿して得られた  $T_p$  と一致、 $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  が正確に評価できていることが示された。 $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の  $T_p$  は、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  に比べ 120 K ほど低い値となり、これは Fig.5 に示したほかの  $P(O_2)$  における温度差と等しいことが分かった。

Fig.9 に本研究で提案する  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  の標準生成ギブスエネルギー  $G_f^\circ$  と温度の関係を示す。  $G_f^\circ = H_f^\circ - TS^\circ$  ( $H_f^\circ$ : 標準生成エンタルピー,  $S^\circ$ : 標準エントロピー) であり、 $H_f^\circ$  や  $S^\circ$  の温度変化は無視できるほど小さいと仮定すると、温度と  $G_f^\circ$  に直線関係が成立する。この図において、実線と点線はそれぞれ  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  と  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  の  $G_f^\circ$  を示し、傾きが小さい方が低エントロピーで低温相の直方晶、傾きが大きい方が高温相の正方晶を示している。(16), (17)式で表される  $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  は、各相の 0 K の切片の差と傾きの差に対応する。

$$\Delta H^\circ = H_{f,Tetra.} - H_{f,Ortho.} \quad (16)$$

$$\Delta S^\circ = S_{Tetra.}^\circ - S_{Ortho.}^\circ \quad (17)$$

各  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  の低温相と高温相との交点での温度が構造相転移温度  $T_p$  に相当し、この温度で低エントロピー相から高エントロピー相へ相転移が起こる。Table 1 より両方の酸化物の構造相転移の  $\Delta S^\circ$  は等しく、 $\Delta H^\circ$  は  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の方が低いことから、温度と  $G_f^\circ$  の関係は Fig.9 のようになっていると考えられ、直方相と正方相の交点は  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の方が  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  より低温側にシフトすることになる。これは、本研究の熱分析の結果と合致している。

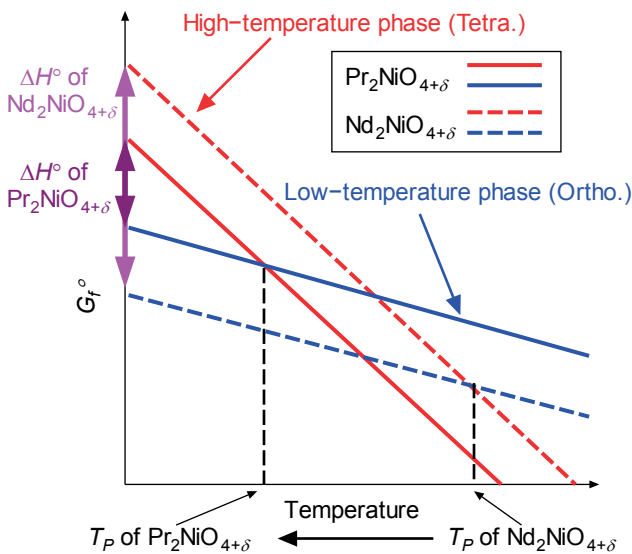


Fig.9 Schematic diagram of relationship between standard formation Gibbs free energy and temperature at phase transition of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ).

### 結びにかえて

これまでの走査型の熱分析では、気相のガス分圧を制御した測定の報告例は少ない。これは走査型の測定では、平衡状態の観測が難しく、学術的意義のあるデータを測定するのが難しいとされてきたためだろう。しかしながら、本研究で扱った  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  の構造相転移は可逆かつ比較的高速で起こるため、走査型の熱分析でも気相の酸素分圧を制御すれば、定量的な熱力学的解析に耐える結果が得られる

ことが示された点で意義深いと考えられる。今後、相転移やガス相との反応等において、ガス分圧の制御下での走査型測定が適用され、科学的に有意義なデータが輩出されることを期待する。

### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$  の試料を提供いただいた東北大学多元物質科学研究所助教・中村崇司博士、 $Pr_2NiO_{4+\delta}$  の試料作製及び熱測定を行っていただいた日本大学文理学部物理生命システム科学科・若井和也氏、有益な助言をいただいた東北大学・水崎純一郎名誉教授に感謝申し上げます。また、本研究は日本大学 N.研究プロジェクト「ナノ物質を基盤とする光・量子技術の極限追求」及び、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「構造制御及び電子状態制御に基づく新物質の開発」の補助を受けた。

### 文 献

- 1) J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, and M. Pouchard, *Solid State Ionics* **167**, 341–347 (2004).
- 2) M. Yashima, N. Sirikanda, and T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2385–2392 (2010).
- 3) E. Boehm, J. -M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, and Ph. Stevens, *Solid State Ionics* **176**, 2717–2725 (2005).
- 4) C. Ferchaud, J.C. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, M. M. A. van Tuel, F.P.F. van Berkel, and J. -M. Bassat, *J. Power Sources* **196**, 1872–1879, (2011).
- 5) T. Ishihara, K. Nakashima, S. Okada, M. Enoki, and H. Matsumoto, *Solid State Ionics* **179**, 1367–1371 (2008).
- 6) C. Lalanne, F. Mauvy, E. Siebert, M. L. Fontaine, J. M. Bassat, F. Ansart, P. Stevens, and J. C. Grenier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4195–4198 (2007).
- 7) L. -P. Sun, Q. Li, H. Zhao, L. -H. Huo, and J. -C. Grenier, *J. Power Sources* **183**, 43–48 (2008).
- 8) F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, and Ph. Stevens, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2669–2672 (2005).
- 9) E. Niwa, T. Nakamura, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *Thermochimi. Acta* **523**, 46–50 (2011).
- 10) E. Niwa, K. Wakai, T. Hori, K. Yashiro, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *Thermochimi. Acta* **575**, 129–134 (2014).
- 11) E. Niwa, K. Wakai, T. Hori, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **262**, 724–727 (2014).
- 12) T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* **181**, 402–411 (2010).
- 13) M. T. Fernandez-Diaz, J. L. Martinaz, and J. Rodriguez-Carvajal, *Solid State Ionics* **63–65**, 902–906 (1993).
- 14) B. W. Arbuckle, K. V. Ramanujachary, Z. Zhang, and M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* **88**, 278–290 (1990).
- 15) Y. Toyosumi, H. Ishikawa, and K. Ishikawa, *J. Alloys Compd.* **408–412**, 1200–1204 (2006).
- 16) T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, *Mater. Chem. Phys.* **122**, 250–258 (2010).
- 17) J. D. Sullivan, D. J. Buttrey, D. E. Cox, and J. Hriljac, *J. Solid State Chem.* **84**, 337–351 (1991).