

所属・資格 物理学科・教授

申請者氏名 橋本 拓也

研究課題		X線回折および熱分析を用いた酸化物材料の相転移の解析
報告の概要	研究目的 および 研究概要	<p>固体酸化物セラミックスは燃料電池、二酸化炭素吸収材料など高温での用途が期待されている。本物質群の応用で問題となっている構造相転移に伴う体積・熱膨張係数変化や潜熱を高温 X 線回折測定および熱膨張測定・示差熱測定・熱天秤などの熱分析で明らかにし、応用に寄与する知見を得ることを目的とした。</p> <p>本年度は燃料電池材料の空気極材料として注目されている $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ および $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ の直方晶—正方晶の相転移挙動の Cu 量依存性、酸素分圧依存性を調査、本物質の Cu 量の最適化を試みた。</p>
	研究の結果	<p>室温での $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) は $x \leq 0.1$ では直方晶 K_2NiF_4 構造単相、$x \geq 0.15$ では正方晶 K_2NiF_4 構造単相であった。また $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ は $x \leq 0.4$ では直方晶 K_2NiF_4 構造単相であった。本物質について DSC、熱膨張測定、高温 X 線回折を実施したところ、空气中で $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x \leq 0.1$) は $530\text{-}560\text{ }^\circ\text{C}$ で、$\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x \leq 0.1$) は $400\text{-}440\text{ }^\circ\text{C}$ で直方晶から正方晶への相転移を起こすことを観測した。また Cu 量の増大に伴って相転移温度、T_p、およびエンタルピー変化、ΔH、が低下することが観測された。様々な酸素分圧下で相転移挙動を測定したところ、酸素分圧低下とともに T_p が低下することを明らかにした。T_p と酸素分圧の関係からエリングラム図を作成したところ、直線関係が観測された。また $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ の方が $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ より標準状態での相転移エンタルピー変化、ΔH^0、が大きいこと、両者とも Cu 量の増加に従い ΔH^0 が減少することが判った。これは T_p および ΔH の挙動と対応している。</p>
	研究の考察・反省	<p>本研究では精密な熱分析および高温 X 線回折測定より $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ および $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ の直方晶—正方晶の相転移挙動の Cu 量依存性、酸素分圧依存性を初めて定量的に評価することに成功し、直方晶相と正方晶相の安定性の差の指標である ΔH^0 が T_p および ΔH と対応していることを明らかにした。しかしながら相転移で放出される酸素量、$\Delta\delta$、については熱天秤、TG、の感度が不足し、特に $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ については $\Delta\delta$ を明確に出来なかった。今後は TG 高精度化が必要である。</p> <p>また構造相転移が報告されている他の燃料電池材料・酸素透過材料にも本研究の方法を拡張することも実施する必要がある。</p>
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>研究発表</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 5th Asian SOFC Symposium “Thermal analysis of structural phase transition behavior of $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (Ln = Nd, Pr) under various oxygen partial pressures.” 2018 年 8 月 6 日 / 上海、中国 	
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	<p>研究成果物</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ “Thermal analysis of structural phase transition behavior of $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (Ln = Nd, Pr) under various oxygen partial pressures.” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 135 巻、2019 年、2765-2774. 	