

第10回 理学部門談話会

日時：2013年7月24日（水）

13：30-15：00

場所：理学部第1会議室（理学部2号館6F）

話題及び提供者

「離散幾何からみた数理モデル:折ったり，並べたり，曲げたり」
（小松 和志）

「新奇な結晶構造相転移 -酸素の出入りを伴った $Ba_2Fe_2O_{5+d}$ の
相転移挙動の解明-」
（藤代 史）

「変動する環境と蘚苔類 -三嶺カヤハゲに成立する蘚苔類群落-」
（松井 透）

教職員，大学院生，学生，一般の方々のご来場をお待ちしています。

（問い合わせ：suzuki@kochi-u.ac.jp）

新奇な結晶構造相転移 ～酸素の出入りを伴った $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}$ の相転移挙動の解明～

理学科 物理科学コース
藤代 史

1. はじめに

CO_2 との間で可逆的な反応を示す化学反応を利用した CO_2 吸収材料の候補物質として注目されている $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}$ は、焼結温度・酸素分圧 ($P(\text{O}_2)$) に依存して酸素不定比性を有する構造が知られている。Parras らは、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ が空气中 840°C 付近で単斜晶から立方晶への一次相転移を示し、 N_2 気流中ではその相転移温度が 870°C にシフトすると報告している⁴⁾。従って、本物質の相転移挙動は周りの $P(\text{O}_2)$ に依る可能性があり、本物質の結晶構造を制御した試料合成及び物性評価を行うためには、構造相転移と酸素不定比性との相関関係を知る必要がある。本研究では BaCO_3 及び Fe_2O_3 を原料とする固相反応法により単斜晶 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 試料を作製し、 $P(\text{O}_2)$ 制御下での TG-DTA、DSC、TG-DTA-MS 及び高温 XRD 測定により、本物質の相転移挙動の解明を試みた。

2. 実験方法

単斜晶 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 単相試料は固相反応法により、 N_2 気流中で 1200°C、12 時間の熱処理で合成した。XRD 測定は N_2 気流中又は O_2 濃度を 1% に調整した O_2/N_2 混合ガス気流中で、室温から 1100°C の間で行った。TG-DTA 及び DSC 測定は、 $P(\text{O}_2)$ を制御した O_2/N_2 混合ガス気流中又は Ar ガス気流中で行った。 $P(\text{O}_2)$ は装置下流にセットしたジルコニア酸素センサーによりモニターした。TG-DTA-MS 測定は、TG-DTA の下流にガスクロマトグラフ質量分析計を接続した装置を用い、 N_2 気流中で行った。TG-DTA、TG-DTA-MS、DSC 測定は、室温から 1100°C の間を昇温・降温速度 10°C/min で行った。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に N_2 気流中での $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の TG-DTA 測定の結果を示す。昇温時、880°C 付近に TG 曲線では重量増が、DTA 曲線では

吸熱ピークが観測された。降温時にはヒステリシスを伴って重量減・発熱ピークがそれぞれ観測されたため、この相転移の次数は一次であり、Parras らの結果と一致した。

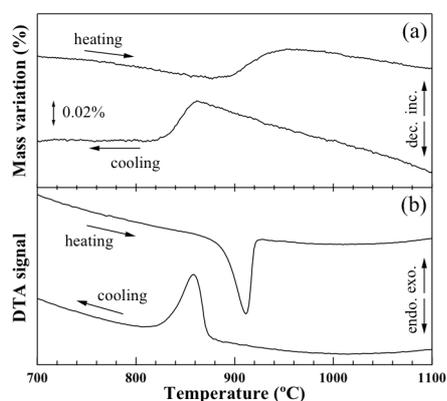


Fig. 1 (a) Mass variation and (b) DTA signal of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ under N_2 flow.

N_2 気流中と同程度の $P(\text{O}_2)$ ($\sim 10^{-4}$ atm) を示す Ar 気流中の TG-DTA から同様な相転移挙動が確認でき、また、TG-DTA-MS 測定の結果、降温時の重量減少にともなって $m/z = 16, 32$ にピークが観測されたことから、この重量変化は酸素の吸収・放出に起因することが分かった。

Fig. 2 に N_2 気流中での $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の高温 XRD パターンを示す。

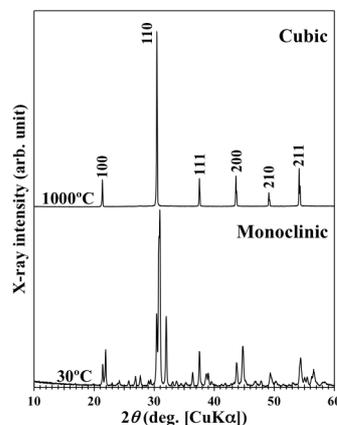


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ at 30°C and 1000°C under N_2 flow.

30°C で単斜晶として同定可能であった回折パターンが、相転移温度以上の 1000°C では立方晶ペロブスカイト型構造で指数付け可能であった。従って、この相転移では酸素の出入りを伴って構造変化するため、(1)式のように表すことができる。

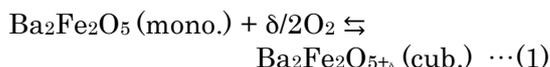


Fig. 3 に種々の $P(\text{O}_2)$ 下での TG 測定の結果を示す。

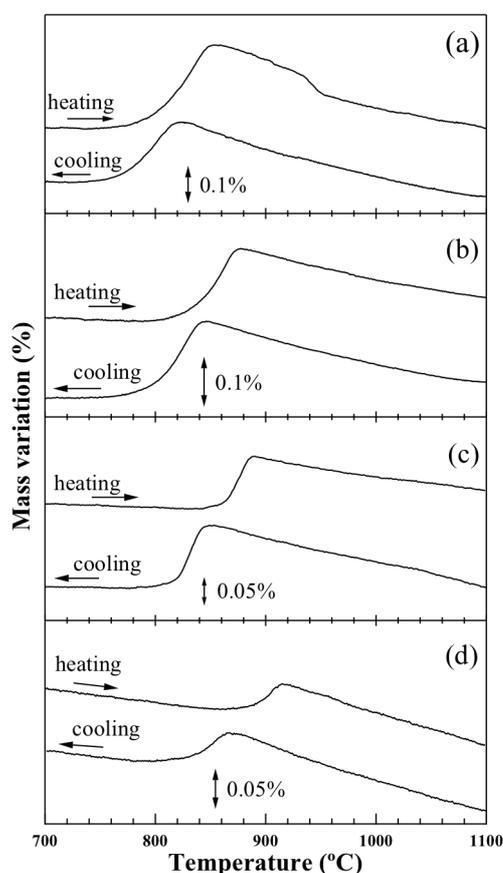


Fig. 3 Mass variation of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ under the mixture of O_2 and N_2 with $P(\text{O}_2)$ values of (a) 2.0×10^{-1} , (b) 5.5×10^{-2} , (c) 1.0×10^{-2} and (d) 1.3×10^{-3} atm.

いずれの分圧下の TG 曲線でもヒステリシスを伴った可逆的な重量変化が観測された。Fig. 3(a)では、昇温時に 940°C 付近で重量減少が観測されたが、この測定の $P(\text{O}_2)$ は空気中のそれに対応するため、この重量減少は酸素量の異なる第二相の生成によるものと考えられる。従って、この相が存在するために単相

$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 試料は空気中の焼結では得られなかったと考えられる。一次相転移時の重量変化量から(1)式で表される酸素の吸収量 δ を算出し、 δ を $\log\{P(\text{O}_2)\}$ に対しプロットした結果を Fig. 4 に示す。

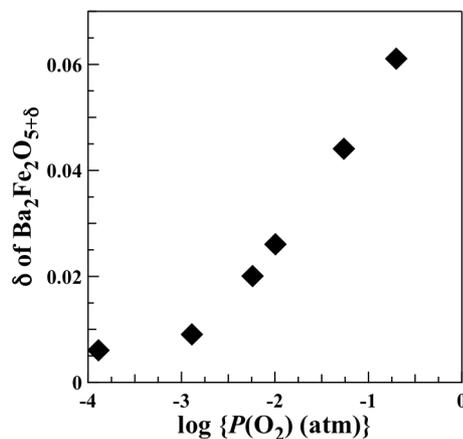


Fig. 4 Relationship between δ estimated from mass variation in heating curve shown in Fig. 3 and $\log\{P(\text{O}_2)\}$.

Fig. 2 の高温 XRD 測定より、高温相は立方晶ペロブスカイト型構造であることが示されたが、 δ は多くても 0.07 であるため、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の酸素量は理想的なペロブスカイト型構造 ($\delta=1$) に比べ非常に小さいことがわかる。このことは高温相では酸素欠損がランダムに存在していることを示唆している。単斜晶 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ では酸素欠損はオーダリングしているので、(1)式の相転移は order-disorder 相転移であると考えられる。 $\log\{P(\text{O}_2)\} \leq -3$ では δ が一定であるため、この値が本相転移における δ の最小値であると考えられる。

Fig. 5 に様々な $P(\text{O}_2)$ での DSC 曲線を示す。測定した全ての $P(\text{O}_2)$ の DSC 曲線において昇温時に吸熱ピーク、降温時に発熱ピークが観測され、この相転移がヒステリシスを伴った一次相転移であることがわかり、前述の TG-DTA の結果と一致した。また、Fig. 5(a) の昇温時のデータでは、Fig. 3(a) の高温側で観測された第二相の生成に対応すると考えられる吸熱ピークが観測された。従って、Fig. 5(a) の低温側の吸熱ピークより(1)式の反応のエンタルピー変化 ΔH を求めることができる。昇温時の吸熱ピークよりこの相転移の ΔH を算出し、 $\log\{P(\text{O}_2)\}$ に対しプロットした結果を Fig. 6 に示す。

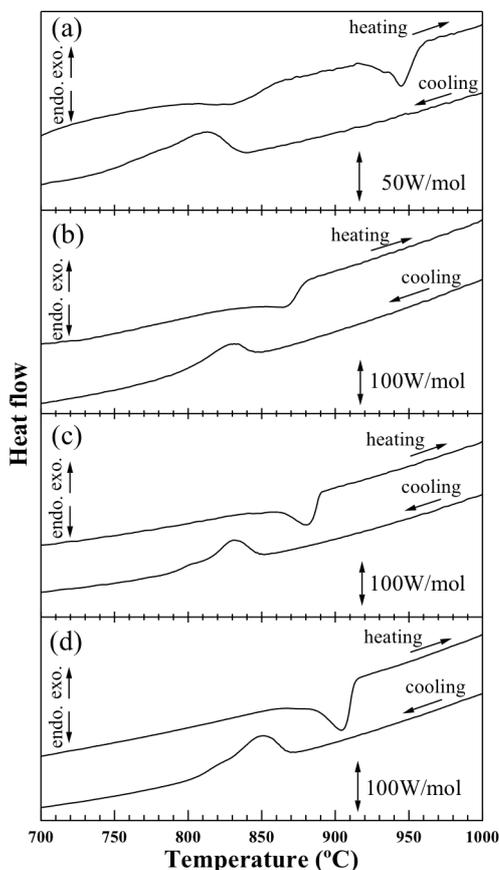


Fig. 5 DSC curves of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ under the mixture of O_2 and N_2 with $P(\text{O}_2)$ values of (a) 1.9×10^{-1} , (b) 5.5×10^{-2} , (c) 1.0×10^{-2} and (d) 1.3×10^{-3} atm.

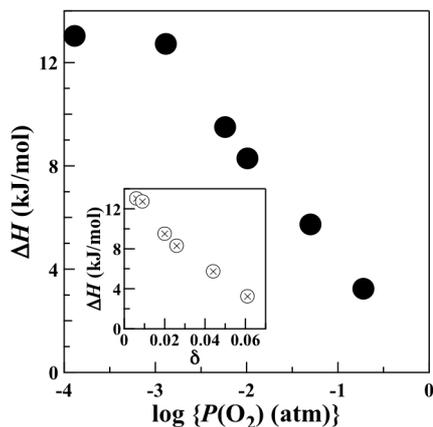
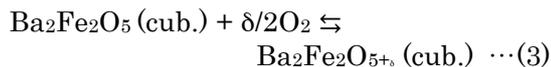


Fig. 6 Dependence of ΔH estimated from area of endothermic peaks in heating curve in DSC curves shown in Fig. 5 on $\log \{P(\text{O}_2)\}$.

$\log \{P(\text{O}_2)\} \leq -3$ では ΔH は一定であり、 $P(\text{O}_2)$ の増加に伴い ΔH は減少する。この傾向は Fig. 4 に示した δ の $P(\text{O}_2)$ に対する傾向と類

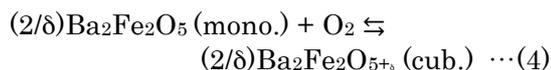
似しており、それぞれ同じ $P(\text{O}_2)$ での ΔH と δ をプロットすると Fig. 6 の挿入図に示したような直線関係が得られた。

(1)式の平衡反応を、結晶構造相転移((2)式)と酸化反応((3)式)より成ると見なすと、各反応はそれぞれ以下のように書ける。



単斜晶中で規則配列した酸素欠損は立方晶になるとランダムな配列になるので、(2)式のエントロピー変化 ΔS は正になる。これによる ΔH は一定であると考えられるので、Fig. 6 で低 $P(\text{O}_2)$ 側へ外挿すると ΔH が算出できる。その結果、 $\Delta H = 13 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた。このような order-disorder 相転移は $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ でも観測されており、その相転移の ΔH は約 12 kJ/mol である⁵⁾。一方、(3)式ではエントロピーの大きい気相の O_2 が固相へと取り込まれる反応なので ΔS は負となり、 $\Delta H < 0$ の発熱反応になったと考えられる。この際、酸素の取り込み量 δ の増加とともに $\Delta H (< 0)$ は小さくなる(発熱量の増加)ので、Fig. 6 の挿入図のような直線関係が得られたと考えられる。

(1)式において、 O_2 分子の数を 1 とすると以下のように表せる。



固相の活量は 1 なので、この反応のギブスエネルギー変化 ΔG は、

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \{1/P(\text{O}_2)\} \\ &= \Delta G^\circ - RT \ln \{P(\text{O}_2)\} \cdots (5) \end{aligned}$$

となる。ここで ΔG° はこの反応の標準ギブスエネルギー変化、 R は気体定数、 T は温度である。(1)式の平衡が成立しているときは $\Delta G = 0$ なので、 $\log \{P(\text{O}_2)\}$ に直して書くと(5)式は、

$$\begin{aligned} \log \{P(\text{O}_2)\} &= \Delta G^\circ / (2.303RT) \\ &= \Delta H^\circ / (2.303RT) - \Delta S^\circ / (2.303R) \cdots (6) \end{aligned}$$

となる。ここで ΔH° はこの反応の標準エンタ

ルピー変化、 ΔS° はこの反応の標準エントロピー変化である。従って、 ΔH° 及び ΔS° を一定と見なせば、 $\log\{P(O_2)\}$ と相転移温度 T の逆数の間には直線関係が成り立つ。

Fig. 5 に示した DSC 曲線の昇温時の吸熱ピークより相転移温度 T を求め、 T の逆数に対して $\log\{P(O_2)\}$ をプロットしたものを Fig. 7 に示す。

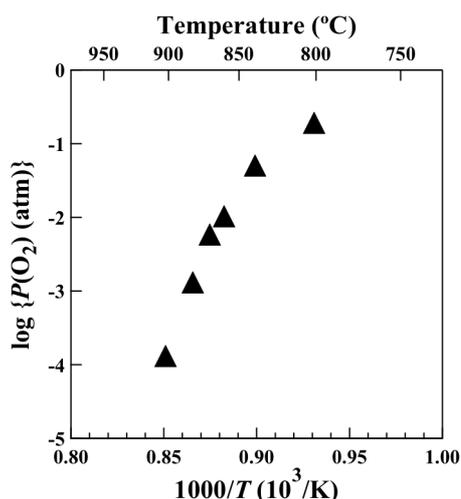


Fig. 7 Phase boundary of monoclinic $Ba_2Fe_2O_5$ and cubic $Ba_2Fe_2O_{5+}$ obtained in this study.

相境界は直線ではないものの、その傾きは正であるため、(6)式より ΔH° は正であることが分かる。このことは本相転移が酸化反応を伴うにもかかわらず、 ΔH° が正、即ち、吸熱反応であることを意味する。このような酸化を伴った吸熱現反応は非常にまれであり、本系以外では $Sr_2Fe_2O_5$ - $SrFeO_3$ 系で観測されているのみである⁶⁾。Fig. 7 の相境界が非線形であるのは、 ΔH° が一定でないことを示唆している。(4)式をもとに考えると ΔH° は以下の式で表される。

$$\Delta H^\circ = 2/\delta\Delta H_f^\circ(Ba_2Fe_2O_{5+}) - \{2/\delta\Delta H_f^\circ(Ba_2Fe_2O_5) + \Delta H_f^\circ(O_2)\} \dots(7)$$

ここで、 $\Delta H_f^\circ(Ba_2Fe_2O_{5+})$ 、 $\Delta H_f^\circ(Ba_2Fe_2O_5)$ 及び $\Delta H_f^\circ(O_2)$ はそれぞれ()内の物質の標準生成エンタルピー変化である。各物質の標準生成エンタルピー変化が一定であると仮定すると、 $P(O_2)$ の増加、即ち、 δ の増加により ΔH° が減少すると考えられる。この ΔH° の減少は、DSC 曲線より求めた Fig. 6 の結果と一致し、

かつ、Fig. 7 に示した相境界の傾きが $P(O_2)$ の増加とともに減少することを矛盾なく説明できる。

4. まとめ

様々な酸素分圧下での単斜晶 $Ba_2Fe_2O_5$ から立方晶 $Ba_2Fe_2O_{5+}$ への一次相転移を、TG-DTA、DSC、TG-DTA-MS 及び高温 XRD 測定により研究した。本相転移では酸素分圧の増加とともに相転移温度と ΔH が減少した。これは相転移時の Fe の酸化による発熱量よりも、単斜晶から立方晶へと結晶構造を変化させるのに必要な吸熱量の方が大きいためであり、これが酸化を伴うにもかかわらず本相転移が吸熱反応を示した原因と考えられる。(※本研究の大部分は文献 7 にまとめられているので、関心のある方はご参照ください。)

参考文献

- 1) T. Miyoshi, Y. Saito and Y. Fujino, *Japan Patent Kokai* P2007-296422A (November 15, 2007).
- 2) F. Fujishiro, K. Fukasawa and T. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 3675.
- 3) F. Fujishiro, Y. Kojima and T. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (2012) 3634.
- 4) M. Parras, J. M. G. Calbet, M. V. Regi and J. C. Grenier, *Solid State Ionics* **63-65** (1993) 714.
- 5) M. Yoshinaga, M. Yamaguchi, T. Furuya, S. Wang and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **169** (2004) 9.
- 6) J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi and K. Fueki, *J. Solid State. Chem.* **99** (1992) 166.
- 7) F. Fujishiro and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **549** (2012) 110.

変動する環境と蘚苔類 -三嶺カヤハゲに成立する蘚苔類群落-
 理学部理学科生物科学コース 松井透

高知県最高峰の三嶺（標高 1893m）は徳島県と高知県の県境に位置する。稜線部にはミヤマクマザサの優占するササ草原が広く成立しているが、2007 年頃からニホンジカの採食圧により広範囲でミヤマクマザサが枯死し始め、土壌侵食や斜面崩壊が危惧される事態が進行している。ミヤマクマザサが枯死した後に形成された裸地において、ヤマヌカボなどの草本が急速に広がるとともに、直径 1m を超す大きな蘚苔類群落が多数成立していた。本発表では、シカ食害による裸地化が著しい三嶺山域のカヤハゲ（東熊山、1720 m）における蘚苔類群落の現状と、2011 年から毎年実施している調査結果について紹介する。

調査は 2011 年～2013 年の毎年 4 月に実施した。大形群落の状況を正確に把握するため、10m × 10m の方形区を設置し、生育する種の群落サイズや位置関係、植被率を求めた。

方形区内にはウマスギゴケやカモジゴケ、タチゴケ属の種が大きな群落を形成していた（図 1）。これらはいずれも登山道沿いに普通に見られる種で、ミヤマクマザサが枯死後に形成された裸地へ急速に侵入したものと考えられる。中でもウマスギゴケは、1m を超す大形群落を形成していた（図 2）。本種の群落は地中茎を伸ばすことで 1 年間に 20cm ほど生長する。また、その形状から複数の群落が集まることで、一気に大形化したものと推定される。この結果、特に傾斜地においては、大形蘚苔類群落が土壌の捕縛と安定化に寄与しており、ヤマヌカボなどの草本が定着し易い環境を作り出していると考えられる。

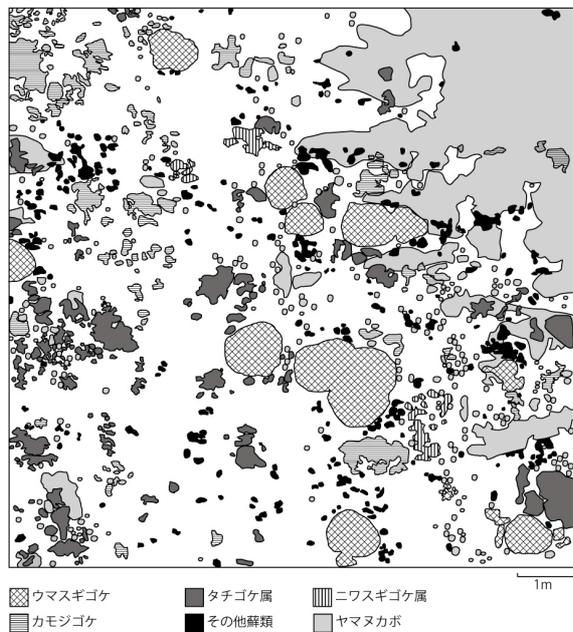


図 1. 傾斜地に設置した方形区内の状況。

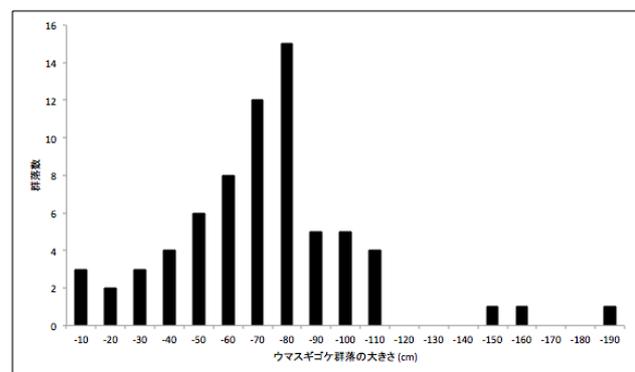


図 2. ウマスギゴケ群落の長径。