

平成 9 年 6 月 27 日

機能材料 工学専攻		紹介教官氏名	亀頭 直樹
申請者氏名	佐藤 裕久		

論文要旨(博士)

論文題目	希土類マンガナイトの熱力学特性
------	-----------------

(要旨 1,200字程度)

本研究では、希土類マンガナイトとして、 LnMnO_3 、 LnMn_2O_5 、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ 、 $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{希土類}$)について、比較的簡便な ACC、DSC、ドロップ法、TG/DTA を用いて熱測定を行い、熱力学量の導出を行ったものである。

LnMnO_3 の熱容量を測定した結果、室温付近では希土類が Dy, Yb であるとき熱容量がやや大きく、高温側では希土類が La~Dy である化合物が Ho~Lu, Y, Sc よりも熱容量が大きかった。これは室温ではショットキー項の寄与、高温側では構造に起因する熱膨張項の違いによるものと考えられた。またこの熱容量は、Ncumann-Kopp 則や MALT2 の予測値と比較すると室温付近では大きな差はなかったが、MALT2 の予測値は高温側で $10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 以上でることがわかった。これによって高温側の熱力学量と熱容量とから室温での熱力学量を求めた従来の報告とはずれが生じる。この差は全体の数値の 1~2% であるが、反応を考えた時には大きなずれとなる。このように、従来予測値がほとんどであった LnMnO_3 の熱容量が本研究により実測値が求まった。また室温以下の熱容量は今までまったくなく、本研究により室温以下の熱容量が明らかとなった。

また、 LnMnO_3 と比較するために LnCrO_3 の熱容量測定を行った結果、室温付近では両者に差はなかった。これは両者とも同じ構造を有し、ほぼ同じ分子量を持っていたためと考えられる。

LnMn_2O_5 では、酸素分圧一定で温度を変化させた DTA/TG 測定によって相分解温度を求めた。測定した結果は $\text{Ln}=\text{Gd}\sim\text{Dy}$ が最も安定であり、その前後の希土類では安定性が減少することが分かった。さらに Mn^{4+} を Ti^{4+} に置換することによって安定性が向上することが分かった。 LnMn_2O_5 では、分解生成物の熱力学量が知られているために、分解した温度での熱力学量を求めることができた。

$\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ では室温前後の熱容量測定を行い、室温付近に熱異常を観察した。さらにこの温度より高温側にピークが見られた。さらに高温 X 線回折測定により高温側のピークが構造相転移に対応することがわかった。また、以前の磁気測定の結果から室温付近の熱異常は磁気転移によるものと結論づけられた。以上の結果よりこの化合物の結晶構造の構造相図と磁気相図を提唱した。また、この化合物についても熱容量値には、希土類、固溶量による系統的な変化は見られなかった。

$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ では、構造相転移による熱異常と不定比性の影響を、室温以上の熱容量を測定することによって調査した。希土類が Sm と Eu では、Eu の方が転移温度、エンタルピー変化が大きくなっていることが分かった。また、熱容量の値には不定比による影響は認められなかった。構造相転移については、定比の $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ を高温 X 線回折データを使って Rietveld 法により解析をした結果、転移温度はほぼ一致した。