

# 琉球大学学術リポジトリ

## DSC容器の測定結果への影響

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2007-10-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 堀内, 敬三, Horiuchi, Keizo メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/449">http://hdl.handle.net/20.500.12000/449</a>

## DSC容器の測定結果への影響

堀内 敬三

琉球大学理学部海洋自然科学科

### The Effect of Sample Pans on DSC Results

Keizo HORIUCHI

Department of Chemistry, Biology and Marine Science, Faculty of Science,  
University of the Ryukyus, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213

#### Abstract

$[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{CdBr}_4$  melts around 230 °C; however, it melted around 295 °C, when measured by DSC with sealed sample pans.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  melts around 160 °C; however, no melting was observed when measured with semi-sealed sample pans. The effects of sample pans on DSC results are discussed.

#### はじめに

我々はイオン結晶の構造相転移および融解に関する研究を行っている。相転移に伴う熱の吸収・放出を検出することにより、簡便に相転移を見つけることが出来る示差走査熱量測定 (DSC) は、相転移の研究に非常に便利な装置である<sup>1)</sup>。転移温度以外にも転移エンタルピー、転移エントロピー等の転移に関する重要な情報もDSCから得られる。我々が使用しているDSC装置はセイコー電子工業㈱製で、試料容器にはオープン型、簡易密封型、密封型の3種類があり、普段はアルミニウム製のオープン型試料容器を使っている。今回、密封型試料容器を用いて $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{CdBr}_4$ の融解現象を、簡易密封型容器を用いて $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の構造相転移を観測したところ、オープン型試料容器を用いて観測した結果とは異なる結果が得られたので報告する。

#### 実験

DSC測定はセイコー電子工業㈱製SSC5200熱分析システムのDSC220を用いて行った。DSC用の試料は測定前によくすりつぶして、シリカゲルまたは五酸化ニリンと一緒にデシケータ中に一晩おき、よく乾燥させてからアルミニウム製の試料容器に詰めた。また、水和物 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$n\text{H}_2\text{O}$ はよくすりつぶした後、デシケータ中に水と共存させてよく湿らせてから、試料容器に詰めた。試料の重量は10 mg程度であり、加熱速度と冷却速度はそれぞれ $10\sim 5$ と $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ に設定した。測定は窒素雰囲気のもとで行い、窒素ガスの流量はおよそ $40\text{ ml min}^{-1}$ に設定した。測定は再現性を確認するために3回以上行い、転移温度などの数値は各測定値の平均をとった。目視による融点の測定は、ビューア式微量融点測定装置MP-500V（株式会社ヤナコ機器開発研究所）を用いて行った。測定試料は以前の仕事<sup>2, 3)</sup>の際に合成した結晶の残りを使用した。

## 結果と考察

### I. $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{CdBr}_4$

我々はDSCの測定を行う前に、目視による試料の融点測定を行っている。試料によっては融解しないで分解するものもある。分解する際に試料容器から分解物が吹きこぼれると、装置のサンプルホルダーセンサー部や炉内を汚染する恐れがある。DSC装置のサンプルホルダーを含む炉内は非常に精密にできているので、少しの汚れでも測定結果に大きな影響を及ぼす恐れがある。汚染後直ちに洗浄すれば、通常あまり問題は無いかもしれないが、元通りのきれいな状態にできない場合もあるので、やはり吹きこぼさないように注意するのが一番である。予め目視で融点を測定しておいてから、電気炉で試料を詰めた試料容器を融点より高い温度まで加熱して、吹きこぼれるかどうかを観測し、吹きこぼれるようだったら、DSCで融点の測定は行わないようにしている。

$[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{CdBr}_4$ は目視による融点測定において、 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で融解し、同時に分解することが分かった。そこで、従来ならばオープン型試料容器でDSC測定を行うところを、この試料については密封型容器で融点付近を測定することにした。アルミニウム製の密封型容器は30 atmの内圧まで耐えるといわれている<sup>4)</sup>。

$[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{CdBr}_4$ は液体窒素温度 ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , 77 K) から室温までは構造相転移が観測されていないが、 $31\text{ }^\circ\text{C}$ で一次の相転移（ヒステリシスは $11\text{ }^\circ\text{C}$ ）を起こす<sup>2)</sup>。これは転移エンタルピー $\Delta H$ と転移エントロピー $\Delta S$ がそれぞれ $14.2\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $46.8\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ という大きな値を示す秩序-無秩序型構造相転移である<sup>2)</sup>。さらに温度を上げていっても熱異常は観測されず、目視で融点が観測された $230\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で非常に小さな熱異常が二つ観測された。それは $227.4\text{ }^\circ\text{C}$ で $\Delta H=0.6\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $232.3\text{ }^\circ\text{C}$ で $\Delta H=3\text{ kJ mol}^{-1}$ である。これらはとても融解による熱異常とは思えないので、さらに温度を上昇させると、 $295\text{ }^\circ\text{C}$ から急激な吸熱が観測されたため、直ちに測定を停止した。その後 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷やした後、 $31\text{ }^\circ\text{C}$ の相転移を観測しようとしたところ、以前とは全く異なる熱異常が観測されて、試料が分解していることが分かった。（ $260\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱した後、室温に戻して再測定すると、以前と同じ $31\text{ }^\circ\text{C}$ 転移が観測されたので、 $260\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱しても試料が分解していないことが分かる。）従って、 $295\text{ }^\circ\text{C}$ からの急激な吸熱異常は融解とそれに続く分解に対応するものであると思われる。つまり、目視では $230\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で観測された融解・分解が密封型容器で測定したDSCでは $295\text{ }^\circ\text{C}$ で観測されたことになる。

そこで、普段のDSC測定で使用しているオープン型の試料容器を用いて測定を行うことにした。すると、 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に大きな熱異常が観測されて、試料が分解することが分かった。この熱異常は二つのピークが重なっているため、ピークの分離を良くするために、 $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で測定したが、完全には分離しなかった。転移温度は $230.2\text{ }^\circ\text{C}$ と $234.7\text{ }^\circ\text{C}$ で、合計のエンタルピー変化とエントロ

ピー変化はそれぞれ $104.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $\sim 200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という大きな値であった。これらは構造相転移とそれに続いて起こった融解・分解の熱異常であると思われる。引き続きもう一度測定すると、同じ温度付近に比較的小さな熱異常（構造相転移の $\Delta H$ はおよそ $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ）が二つ観測され、さらにもう一度測定すると、 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱しても熱異常は観測されなかった。これは次のように解釈できる：1回目の測定で試料のかなりの部分が分解したが、分解していない試料が少し残っていて、2回目の測定ではその残りの試料が示す熱異常が観測された；2回目の測定で残りの試料も完全に分解したため、3回目の測定では熱異常が観測されなかった。

これらの結果は、試料容器によって融点の値が異なる結果が得られる可能性があるということを示している。ところで、両者の差は $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ほどもある。密封型容器で観測された $227.4 \text{ }^\circ\text{C}$ と $232.3 \text{ }^\circ\text{C}$ の小さな熱異常は、試料の一部がそれぞれ構造相転移と融解・分解を起こしたことに起因しているかもしれない。その場合、分解に際してガスが発生し、試料容器内の圧力が高くなったであろう。しかし、これだけで融点が $60 \text{ }^\circ\text{C}$ も高くなるとは考えづらい。 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ に到達する以前に、試料の一部が昇華して、試料容器内の圧力が高くなり、常圧では観測されない相転移が $227.4 \text{ }^\circ\text{C}$ と $232.3 \text{ }^\circ\text{C}$ で起こって、その結果現れた相の融点が $295 \text{ }^\circ\text{C}$ であったとも考えられる。

## II. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

比較のために無水物  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4$  のDSC曲線をFig.1に示す。無水物、水和物  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ともに液体窒素温度から室温まで相転移は観測されていない<sup>3)</sup>。無水物の1回目の昇温測定では、 $83 \text{ }^\circ\text{C}$ と $151 \text{ }^\circ\text{C}$ に相転移が観測され、 $162 \text{ }^\circ\text{C}$ で融解した。目視による融点測定では、 $158 \text{ }^\circ\text{C}$ で融解が観測された。しかし、2回目の昇温測定では $68 \text{ }^\circ\text{C}$ のみに相転移が観測され、 $162 \text{ }^\circ\text{C}$ で融解した。この後測定を繰り返しても、2回目の測定と同じ結果が得られた。これらの結果より、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4$  にはI、II、III、III'の四つの結晶相が存在することが分かった。IIIとIII'、IとIIの構造の違いは僅かであると思われる。日を置いてもう一度測定すると、試料はIII相に戻っていて1回目の昇温測定と同じ結果が得られたが、やはり2回目以降は2回目の昇温測定と同じ結果が得られた。

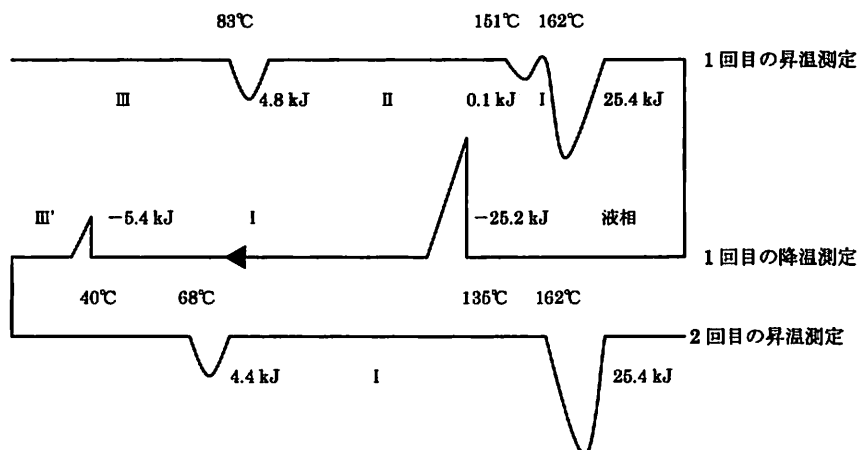


Fig.1  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{CdBr}_4$  のDSC曲線

次にオープン型試料容器を用いて測定した水和物  $(C_3H_5NH)_2CdBr_4 \cdot nH_2O$  のDSCの結果をFig.2に示す。1回目の昇温測定では58℃に転移エンタルピー $\Delta H=16.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ の大きな吸熱ピークが観測されたが、2回目以降の昇温測定ではこれは観測されなかった。1回目の昇温測定では85℃付近に2  $\text{kJ mol}^{-1}$ の吸熱ピークが観測されたが、2回目以降の昇温測定では83℃に4.5  $\text{kJ mol}^{-1}$ の吸熱ピークが観測された。さらに、2回目以降の測定では156℃に小さな吸熱ピーク(融解のピークと重なっているので、単独の熱量は分からない)が観測された。163℃に融解のピークが観測された(目視による融点測定では、158℃で融解した)が、1回目の昇温測定ではその $\Delta H$ が19.9  $\text{kJ mol}^{-1}$ と小さかった(無水物では融解の $\Delta H=25.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。しかし、2回目以降の測定では、156℃の相転移と合わせて、 $\Delta H=28.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ が観測された。ただし、合計の $\Delta H$ (28.4  $\text{kJ mol}^{-1}$ )は測定を繰り返しても一定であったが、測定を繰り返すにつれて、156℃の転移の $\Delta H$ が徐々に増大していった。

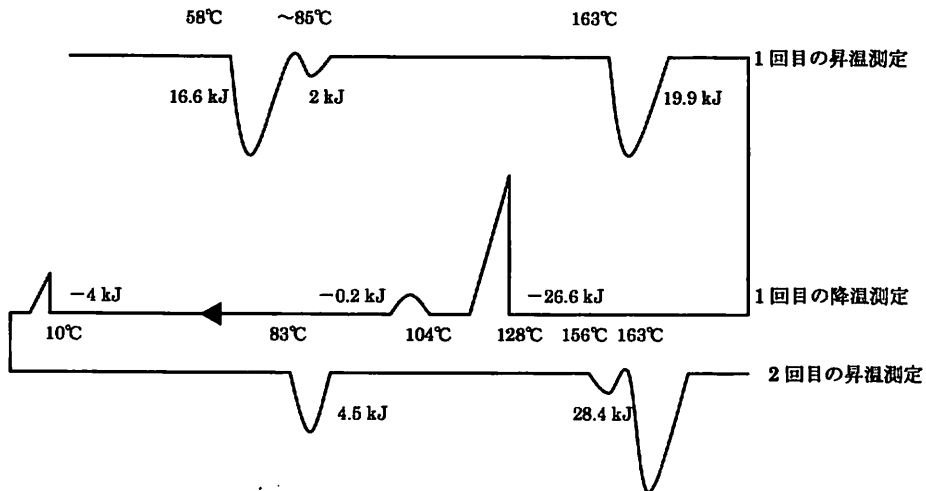


Fig.2  $(C_3H_5NH)_2CdBr_4 \cdot nH_2O$  のDSC曲線 (オープン型試料容器)

水和物の測定結果が1回目と2回目以降で異なった理由は、1回目の昇温測定に伴って結晶水が飛んで、ほぼ無水物の状態に試料がなったためと思われる。Fig.2の水和物の2回目の昇温測定はFig.1の無水物の1回目の昇温測定の結果とよく似ている。しかし、以下の点でこれらは異なっている。156℃の転移の $\Delta H$ が徐々に増大することを除いて、水和物の2回目以降のDSC曲線は繰り返し測定しても変わらないが、無水物は1回目の昇温測定の結果と2回目以降の測定結果が異なる。これについては、1回目の昇温測定後も、水和物の試料中に僅かではあるが水分子が残って、これが原因でこのような違いが生じた可能性が考えられる。

水和物の水がDSC測定によって飛んでしまうことを避けるため、簡易密封型試料容器で測定することにした。測定結果をFig.3に示す。59℃に大きな吸熱ピークが観測された。その $\Delta H$ の値は測定を繰り返す毎に小さくなっていく(21.7→17.0→16.0  $\text{kJ mol}^{-1}$ 、23.0→16.8  $\text{kJ mol}^{-1}$ )が転移温度は変わらなかった。また、120℃ぐらいを頂点にしたブロードな吸熱が観測された。これは測定を繰り返しても $\Delta H$ はあまり変化しなかった。図には冷却過程は書いてないが、82℃付近にシャープな発熱ピークが観測された。この $\Delta H$ はおよそ-13  $\text{kJ mol}^{-1}$ ほどであった。これは、凝

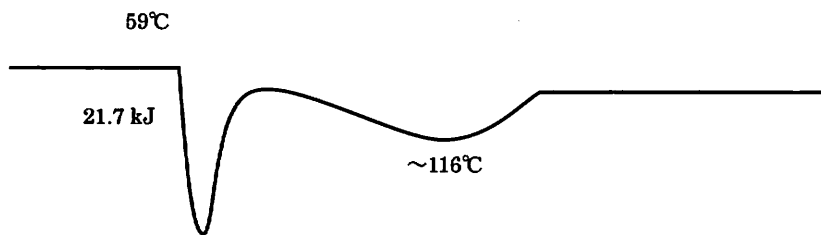


Fig.3 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CdBr<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>OのDSC曲線 (簡易密封型試料容器)

固の発熱ピーク  $\Delta H = -25 \sim -26 \text{ kJ mol}^{-1}$  より絶対値がかなり小さい。190 °Cまで測定したが、熱異常は観測されなかった。

同じ水和物でも試料容器が異なると測定結果が大きく異なった。これはオープン型試料容器では試料から析出した結晶水が蒸気として容器の外へ出てしまったが、簡易密封型ではこの水があまり容器の外へ漏れなかったためと思われる。Fig.3の59 °Cの転移はFig.2の1回目の昇温測定での58 °Cの転移と同じもので、水和物に特有の相転移であろう。簡易密封型容器において59 °C転移の $\Delta H$ が測定を繰り返す毎に減少したのは、水和物の量が測定の度に減少したためと思われる。結晶水が結晶から析出し、そのまま容器内に留まっていると、その水に結晶が溶けることが考えられる。簡易密封型容器で観測されたブロードな吸熱は、この現象によって起こった可能性がある。その結果、融解のピークが観測されなかったのではないかと思われる。そうであれば、82 °C付近に観測されたシャープな発熱 ( $\Delta H \sim -13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) は結晶が析出することに起因する熱異常であると解釈される。

## 謝 辞

論文を査読して下さった物質地球科学科物理系の深水孝則助教授に感謝します。

## 参考文献

- 1) 堀内敬三, *Bull. Fac. Sci. Univ. Ryukyus*, **80**, 37 (2005).
- 2) H. Ishihara, K. Horiuchi, S.-q. Dou, T. M. Gesing, J.-C. Buhl, H. Paulus, and H. Fuess, *Z. Naturforsch.* **53a**, 717 (1998).
- 3) H. Ishihara, N. Hatano, K. Horiuchi, H. Terao, I. Svoboda, and H. Fuess, to be published.
- 4) 齋藤安俊 著、熱分析の基礎、共立出版 (1990).