

# 琉球大学学術リポジトリ

## 示差走査熱量測定による構造相転移と融解の研究1

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2008-03-25 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/20.500.12000/5369">http://hdl.handle.net/20.500.12000/5369</a>

## 示差走査熱量測定による構造相転移と融解の研究 I

堀内敬三

琉球大学理学部海洋自然科学科

Studies on Structural Phase Transitions and Melting  
by Differential Scanning Calorimetry I

Keizo HORIUCHI

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

## Abstract

Differential scanning calorimetry (DSC) was measured on some ionic crystals such as  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{HgBr}_4$ ,  $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)\text{CdBr}_3$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{Cd}_2\text{Br}_7$ , and  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CdI}_4$  between about 130 K and their melting points. These crystals showed structural phase transitions and some unusual DSC results. This paper reports on these unusual points.

## 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。構造相転移とは、二つの結晶相の間の相転移（固相間相転移）のうち、結晶構造の僅かな変化を伴って起こる相転移のことで、超伝導相転移や磁気相転移などの固相間相転移は一般に構造相転移とはいわない<sup>1)</sup>。示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry, DSC）は温度を変えながら測定するので、測定中試料は熱平衡状態ではなく、定常状態に置かれている。そのため、カロリメトリー（熱量測定）と比較して、DSC（より一般的には熱分析）により得られたデータは一般にその確度、精度ともに劣るし、その処理や解釈にも一定の配慮が必要である<sup>2)</sup>。しかし、測定が簡便に行えるという利点から、DSCは種々の用途に使われ広く普及している。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ので、DSCは相転移の研究に非常に便利な装置である<sup>3-4)</sup>。転移温度以外にも、転移の次数、転移エンタルピー、転移エントロピー等の相転移に関する重要な情報もDSCから得ることができる<sup>5)</sup>。

今回、 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{HgBr}_4$ <sup>3)</sup>、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)\text{CdBr}_3$ <sup>6)</sup>、 $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{Cd}_2\text{Br}_7$ <sup>6)</sup>、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CdI}_4$ <sup>7)</sup> 結晶についてDSCを測定したので報告する。

## 実験

DSCの実験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サンプルパンに詰めた。その際、粉末試料はできる限り細かく粒径を揃えるようにする。これが悪いと、熱量に誤差を生じやすい。また、試料の表面が溶媒等で湿っていると、サンプルパンに詰める時に詰めづらくなるし、試料容器と反応しないとも限らない。試料の重量は5~10mg程度であり、加熱速度と冷却速度は通常それぞれ10と5 K min<sup>-1</sup>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 ml min<sup>-1</sup>に設定した。試料温度は-150℃ (123 K) 以下まで下げることができるが、測定開始直後はベースライン(基線)がドリフトするので、ベースラインが安定するまでに少し時間がかかる。これを考慮すると、この装置では約-140℃ (約130 K) 以上に存在する相転移の検出が可能であると思われる。

測定は3回以上行って、再現性を確認した。DSCでは種々の原因による偽のピークが検出されることがある。そのため、同条件で何度か測定をして再現性を見ることが重要である。融解と同時に分解するような試料は、再度の測定には使用できないので、再現性を見るために、デシケータ中に保存してある同じ試料をあらたにサンプルパンに詰めて、これを測定した。これらについて、ここでは‘測定試料’という言葉を使って区別することにする。転移温度などの数値は測定値の平均をとった。

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。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。

今回の測定では以前の実験に用いた試料<sup>5-7)</sup>の残りを使用した。

## 結果と考察

### I. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub>

室温以上を測定すると、345 Kにエンタルピー変化 $\Delta H = 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ の小さなピークと、359 Kに $\Delta H = 10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ の大きなピークが検出できた。引き続きもう一度室温以上を測定すると、354 Kに $0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ の360 Kに $10.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ のピークが観測された。小さいピークは温度も熱量もかなり異なっていた。さらにその後同じ温度領域の測定を2度行ったが、何ら熱異常が検出できなかった。その三日後にもう一度測定してみると、測定直後のベースラインが異常にドリフトし、333 Kに約 $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ の吸熱ピーク、361 Kに非常に小さな発熱ピークがあるDSC曲線が得

られた。そこで、あらためてデシケータ中に保存してある試料をサンプルパンに詰めて、これを測定試料 2 として、室温以上を測定してみると、再現性よく一つの吸熱ピークが観測された。結果を表 1 に示す。これらの値は最初に測定した試料（これを測定試料 1 と呼ぶことにする）の大きなピークの値とも微妙に異なっていた。

表 1  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{HgBr}_4$  (測定試料 2) の転移温度 ( $T_c$ ), 転移エンタルピー ( $\Delta H$ ), 転移エントロピー ( $\Delta S$ )

	$T_c / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1 回目	358	10.0	27.9
2 回目	354	9.74	27.5
3 回目	356	9.92	27.9
平均	356	9.89	27.8

測定試料 1 も測定試料 2 も同じ試料を用いているにも関わらず、DSC 測定ではこのようなことが起こり得るということが分かった。熱測定では再現性のチェックが重要であることを再認識させられた。なぜこのようなことが起きたかは不明だが、可能性としては、試料をサンプルパンに詰めの際に不純物が混入したことが考えられる。試料とサンプルパンの反応も考えられるが、では測定試料 2 ではその反応がなぜ起きなかったのかという疑問が残る。

## II. $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)\text{CdBr}_3$

この化合物は 380 K 付近に図 1 に示すような吸熱ピークが観測された。かなりブロードなピークであり、複数のピークが重なり合っているように見える。これは試料の温度分布が甚だしく大きいことを、あるいは狭い温度領域で複数の構造相転移が逐次的に起こっていることを示していると考えられる。測定を繰り返すとピークはシャープになるが、3 回目以降は変化がなかった。図には 4 回目以降の DSC 曲線は描いていない。通常、DSC ピークの頂点以後は指数関数的に減衰してベースラインに戻る<sup>2)</sup>。3 回目の測定ピークの高温側の裾を見ると、380 K より高温側に少なくともも

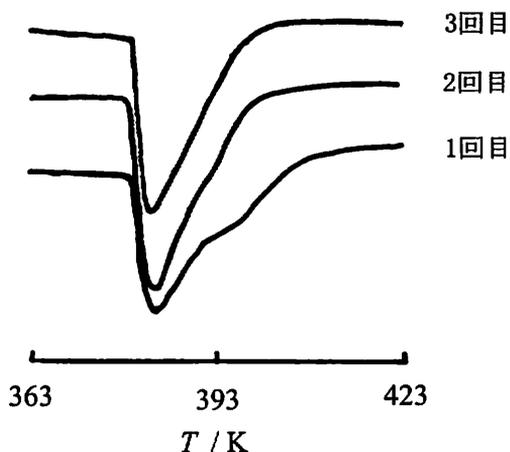


図 1.  $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)\text{CdBr}_3$  の DSC ピークの形状変化

う一つのピークがあるようにも見える。ピークの低温側の曲線とベースラインの交点から求めた転移温度とピーク全体のエンタルピー変化は表2に示す通りで、それらの値にはほとんど変化がなかった。また、4回目と5回目の測定では降温測定も行ったが、その際発熱ピークは一つのみ観測され、その転移温度とエンタルピー変化は、4回目 (369 K、 $-2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、5回目 (369 K、 $-2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) であった。

表2 (*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub>)CdBr<sub>3</sub>の転移温度 ( $T_c$ )、転移エンタルピー ( $\Delta H$ )、転移エントロピー ( $\Delta S$ )、ヒステリシス ( $T_c$ )

	$T_c / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta T_c / \text{K}$
1回目	380	2.9	7.6	
2回目	379	3.05	8.0	
3回目	379	3.0	7.9	
4回目	379	2.9	7.7	10
5回目	379	2.8	7.4	10
平均	379	2.9	7.7	10

バージンサンプルに比べて、一度融解を経験した試料の融解のDSCピークは一般にシャープになる。これは一度融解して凝固すると、試料が以前より密に詰まって、試料内の温度分布が小さくなるからである。今回のケースは融解ではないが、これと同じような現象が起きているのではないかと考えられる。固体粉体の集合体が融点直下あるいは一部液相を生じる温度に加熱した場合に、焼き固まってより緻密で強度の大きい多結晶体になる過程や現象を焼結という。この試料の融点は459 Kなので、380 K付近は融点直下ではないが、焼結と類似した現象が起きて試料が密になり、結果的に温度分布が小さくなった可能性がある。他の試料でも、構造相転移のピークが2回目の測定で1回目より少しシャープになることはしばしば観測されるが、これほど顕著に変化する例はこれまでの経験ではこの試料しかない。この試料は224 Kで構造相転移 ( $\Delta H = 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 1.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) を起こすが、そこではこのような現象は観測されなかった。

### III. [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>Cd<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>

DSC 曲線の概要を図2に示す。室温から温度を上げていくと、435 Kで一次の相転移 (II相→I相,  $\Delta H = 22.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 50.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) を起こし、494 Kで融解 ( $\Delta H = 46.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 94.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) した。それを冷却すると、450 Kと445 Kで逐次的に発熱 (トータルで  $\Delta H = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) が起こったが、330 Kまで冷却してもそれ以外に発熱ピークは観測されなかった。室温から再び加熱すると (2回目の昇温測定)、327 Kで小さな吸熱ピーク (III相→I相,  $\Delta H = 6.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) が観測され、493 Kで融解 ( $\Delta H = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 93.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) した。これを再び冷却すると (2回目の降温測定)、461 Kで大きな発熱ピーク (凝固,  $\Delta H = -45.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) が観測されたが、330 Kまで冷却してもそれ以外に発熱ピークは観測されなかった。室温から再び加熱すると (3回目の昇温測定)、2回目の昇温測定と同じ結果が得られた (III相→I相の転移温度は324 Kであった)。3回目の降温測定では発熱ピークは440 Kで観測されたが、発熱量は $-45.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。熱量変化から考えると、降温過程で観測される発熱量と融解の吸熱量が同じなので、凝固してI相が析出しているように思えるが、昇温過程で327 K付近に吸熱ピークが観測されるので、少なくとも室温に戻

すと、Ⅲ相になっているものと考えられる。Ⅲ相は準安定相であり、日を置いてDSCを測定すると、435 Kの相転移(Ⅱ相→Ⅰ相)が観測され、Ⅱ相に戻っていることが分かる。

Ⅰ相からⅡ相への転移は観測できなかったが、Ⅰ相に転移した後、460 Kで加熱を停止し、温度を下げると、372 Kで微弱な発熱ピーク( $\Delta H = -0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ )と318 Kに相対的に大きなピーク(低温側のベースラインがはっきりしないので正確な熱量は分からないが、 $-5 \sim 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ぐらい)が観測された。300 Kで再び昇温すると(2回目の昇温測定)、325 K( $\Delta H = 6.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、376 K( $\Delta H = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、430 K( $\Delta H \sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )で吸熱ピークが観測された。このとき、330~430 Kでベースラインが大きくゆがんで、430 Kの転移エンタルピーがはっきり決められなかった。このゆがみは測定試料を変えても程度の差はあれ観測された。また、430 K以上がⅠ相であるかどうかは、引き続き温度を上げて融解させてみれば確認できるが、それはしていない。この後昇温と降温を繰り返すと、それぞれ2回目の昇温測定、1回目の降温測定と同じ結果が観測された。325 Kの転移は転移温度、転移エンタルピーともⅢ→Ⅰ相転移とほぼ同じであるが、これは偶然の一致ではないかと思われる。Ⅲ'相も準安定相であると考えられ、これは日を置くとⅢ'相がⅡ相に戻っていることから確認できる。

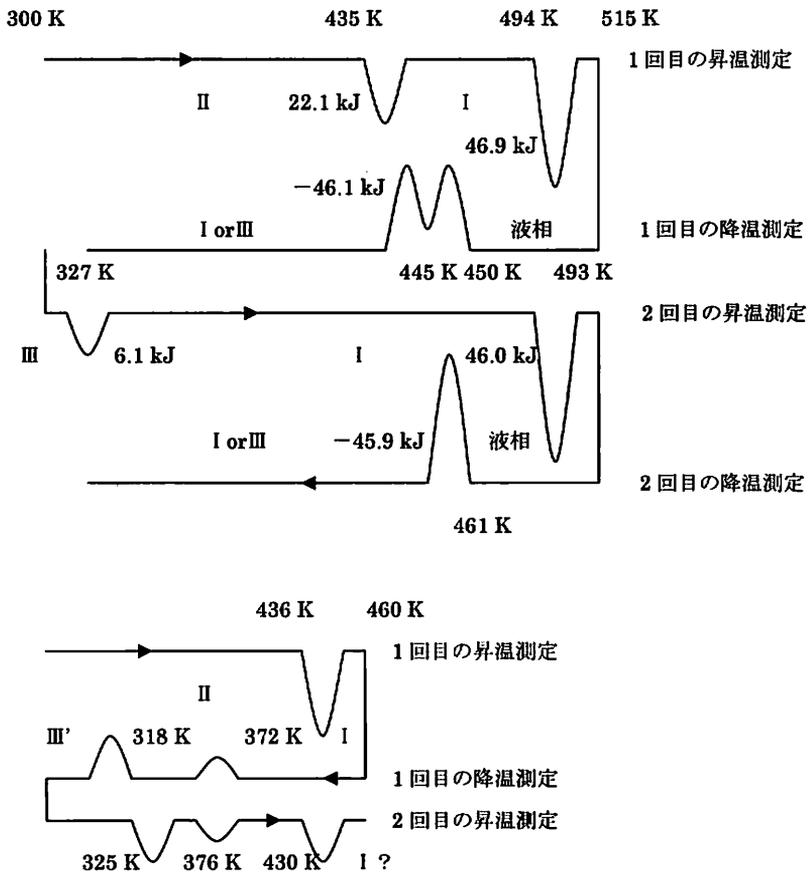


図2.  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{Cd}_2\text{Br}_7$  のDSC曲線の概略図

IV.  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CdI}_4$ 

パージサンプルを約120 Kまで冷却後、昇温測定をすると245 Kで一次の構造相転移 (Ⅲ相→Ⅱ相) が観測された。その転移の熱力学関数は  $\Delta H = 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 5.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta T_c = 1 \text{ K}$ であった。これは5回測定したが、再現性よく検出できた。次に室温から温度を上昇させると、527 Kで一次の構造相転移を起こす (Ⅱ相→Ⅰ相、 $\Delta H = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 0.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。ここでは、Ⅰ相 (527 K以上)、Ⅱ相 (245~527 K)、Ⅲ相 (245 K以下) と名付けることにする。527 Kの相転移は室温に戻してもう一度測定してみても、観測できなかった。この結果は低温測定を経験した測定試料1でも、低温測定を経験していない測定試料2でも同じであった。これは、試料を室温まで下げてⅠ相からⅡ相に戻らないためであると思われる。18日後に測定しても、527 Kの相転移は観測できなかった。室温では恐らくⅡ相が安定相であると思われるが、Ⅰ相も安定に存在できることが分かる。

次に、これらの測定試料について (つまりⅠ相の試料を)、120 Kまで温度を下げてから加熱測定を行った。その結果、測定試料1、2ともに、245 Kの相転移は観測できた (転移温度も転移エンタルピーも実験誤差内で上記のⅢ相→Ⅱ相の転移のそれらとほぼ同じ値であった) にも関わらず、527 Kの相転移は観測できなかった。この結果は、この測定で観測された相転移において245 K以上の相はⅠ相であることを示していると考えられる。つまり、室温がⅡ相のときは低温にするとⅢ相に転移し、245 KでⅢ→Ⅱ相転移が観測され、室温がⅠ相のときは冷やすと低温相に転移し、245 Kで低温相→Ⅰ相の転移が観測される。この低温相をⅢ'相と呼ぶことにする。Ⅱ相とⅠ相はエネルギー的にはほとんど差はないが、液相からはⅡ相が析出し、一度Ⅰ相に転移すると、Ⅰ相とⅢ'相の間でのみ転移が起こるようになる。Ⅱ相とⅢ相の間、あるいはⅠ相とⅢ'相の間は可逆的に転移するが、Ⅰ相からⅡ相への転移は起こらない。これは例えば図3のようなポテンシャル曲線を考えれば、理解可能であろう。このように考えれば一応説明可能ではあるが、これはⅢ→Ⅱ相転移とⅢ'→Ⅰ相転移の転移温度、転移エンタルピーが実験誤差内で同じということであり、すっきりしない説明ではある。

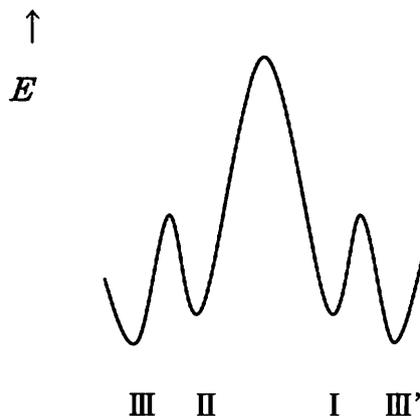


図3.  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CdI}_4$ の固相Ⅰ～Ⅲ'のポテンシャルエネルギー曲線の概念図

## 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准教授に感謝します。

## 参考文献

- 1) 中村輝太郎 編著, 強誘電体と構造相転移, 掌華房 (1988). 寺内暉 著, 物質の構造とゆらぎ, 丸善 (1987).
- 2) 齋藤安俊 著, 熱分析の基礎, 共立出版 (1990). 日本熱測定学会 編, 熱分析の基礎と応用 第3版, リアライズ社 (1989). 小澤丈夫 著, 第4版実験化学講座4 熱・圧力 3章, 丸善 (1992).
- 3) 堀内敬三, *Bull. Fac. Sci. Univ. Ryukyus*, **80**, 37 (2005).
- 4) 堀内敬三, *Bull. Fac. Sci. Univ. Ryukyus*, **83**, 61 (2007).
- 5) K. Horiuchi, H. Ishihara, and H. Terao, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 4799 (2000).
- 6) H. Ishihara, K. Horiuchi, S.-q. Dou, T. M. Gesing, J.-C. Buhl, H. Paulus, I. Svoboda, and H. Fuess, *Z. Naturforsch.*, **54a**, 628 (1999).
- 7) H. Ishihara, K. Horiuchi, T. M. Gesing, S.-q. Dou, J.-C. Buhl, and H. Terao, *Z. Naturforsch.*, **55a**, 225 (2000).