

# 琉球大学学術リポジトリ

## DSC測定における試料容器と試料の反応性

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/20.500.12000/5375">http://hdl.handle.net/20.500.12000/5375</a>

## DSC 測定における試料容器と試料の反応性

堀 内 敬 三

琉球大学理学部海洋自然科学科

Keizo HORIUCHI

### Reactivity between sample pans and samples in DSC measurements

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

#### Abstract

In order to study the reactivity between aluminum sample pans and ionic crystals, DSC measurements for the samples of  $(C_5H_4NHCH_3)_2SnCl_6$ ,  $(C_5H_4NHCH_3)_2TeCl_6$ ,  $[(CH_3)_4N]_2ZnBr_4$ ,  $[(CH_3)_4N]_2ZnCl_4$ , and  $[(CH_3)_4N]_2CoCl_4$  kept in the sample pans were carried out repeatedly for years. Any clear changes in DSC curves, which suggest the reaction between sample pans and crystals, were not observed.

#### はじめに

我々は示差走査熱量測定 (DSC) によってイオン結晶の構造相転移の検出を行っている。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>。DSC (より一般的には熱分析) 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にはなく、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 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。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、簡便に構造相転移を見つけることが出来るので、DSC は非常に便利な装置である。

DSC の測定に際して試料を入れる容器 (サンプルパン) の材質は種々の要素を考慮して選択されているが、固体試料の場合、約600°Cまでの測定にはアルミニウム (融点659°C) がよく使われている<sup>2), 3)</sup>。それは熱伝導率がよく、安価で使い捨てができるからである。当然ながら試料容器と試料の間で化学反応があってはならない。アルミニウム製試料容器と試料 (イオン結晶) の反応性を調べるために、試料容器に詰めたままの試料を毎年測定し、DSC 曲線の経時変化を測定した。

## 実験

DSC 測定はセイコー電子工業株製 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辛くなるし、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40ml min<sup>-1</sup>に設定した。試料温度は-150°C (123K) 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。(Fig. 1 参照; -100°C付近にベースラインのドリフトが見られる。)これを考慮すると、この装置では約-140°C以上に存在する相転移の検出が可能であると思われる。

測定試料としては (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>、(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>、[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>ZnBr<sub>2</sub>、[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>、[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>を用いた。前二者は以前の仕事<sup>4),5)</sup>に用いたものを使った。残りは文献<sup>6)-8)</sup>に従って合成した。

## 結果と考察

(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>と(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>は130K以上では構造相転移が観測されないので融解について測定を行った。[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>ZnBr<sub>2</sub>、[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>、[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>についてはそれぞれ、1、4、3個の構造相転移が観測された。これら三つの化合物について、温度を上げて測定したときのDSC 曲線(加熱曲線)をそれぞれFig. 1~3に示す。吸熱(endothermic)方向は下向きにとつてある。DSCの実験から得られる相転移に関する情報は、転移の次数、転移温度、転移エンタルピー、転移エントロピーなどである。

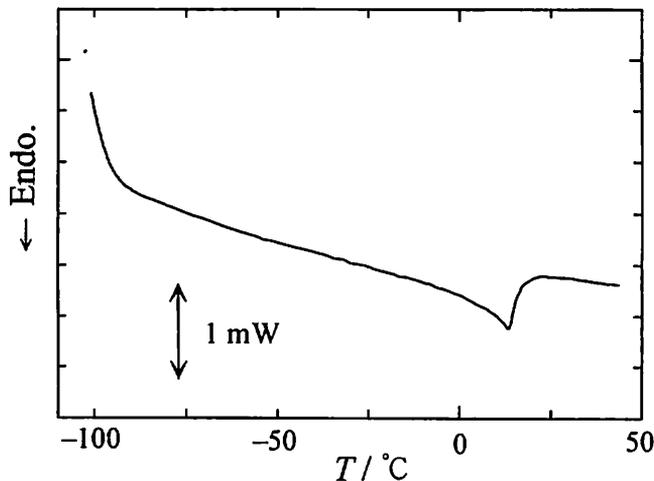
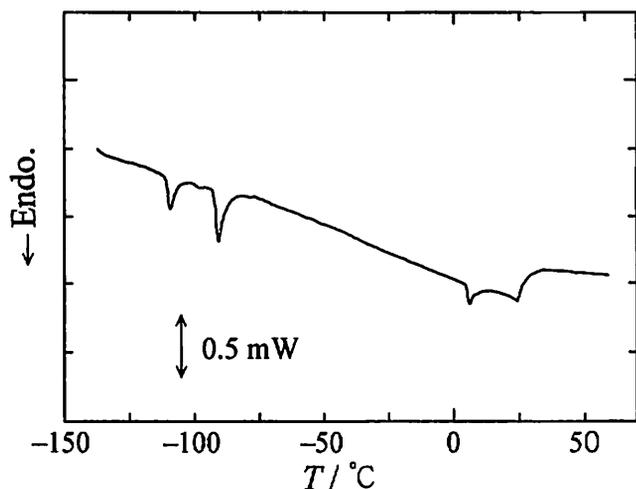
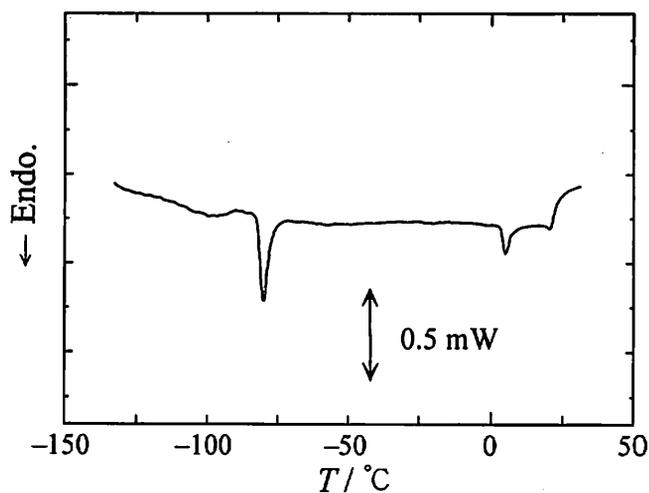


Fig. 1 [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>ZnBr<sub>2</sub> の DSC 曲線

Fig. 2  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnCl}_4$  の DSC 曲線Fig. 3  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CoCl}_4$  の DSC 曲線

一次相転移であるか、それとも二次相転移であるか、という転移の次数は相転移の性質を知る上で重要な知見の一つである。融解とか蒸発などは一次相転移、超伝導転移、超流動転移などは二次相転移の典型的な例である。転移の次数の判断は、基本的にはヒステリシスの有無と DSC ピークの形状による。今回測定した構造相転移のうち、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnBr}_4$  のそれは二次相転移で、それ以外は一次相転移である。ヒステリシスとは温度を上げながら測定したときと、下げながら測定したときで転移温度が異なることで、温度を下げながら測定したときの転移温度の方が一般に低い値を示す。これを過冷却現象と呼んでいる。このため DSC の実験では基本的に加熱曲線に基づいてデータの解析を行っている。ヒステリシスという現象は温度変化速度に依存しており、ゆっくり温度を下げながら測定すればそれだけヒステリシス温度  $\Delta T$  は小さくなる。つまり、 $\Delta T$  は温度変化速度

に依存するので、ある測定速度が十分  $\Delta T=0$  の条件を満足している場合には、一次の相転移であってもヒステリシスは観測されない。要するに、ヒステリシスが観測されればそれは一次の相転移と判断できるが、観測されなくても一次の相転移である場合もあるということである。

相転移等に伴う熱異常があると、DSC 曲線上に図に示すようなピークが観測される。DSC ピークの形状については、一次の相転移の場合は、ピークの急激な立ち上がりが観測され、熱異常の温度範囲は非常に狭い；これに対して、二次の相転移の場合は、広い温度範囲で熱異常が観測され、長い裾を引いたピークが観測される (Fig. 1 参照)。ピークが極小または極大になる温度をピーク温度と呼ぶことにすると、このピーク温度は DSC においては相転移が終了した温度である<sup>2)</sup>。それ以降では DSC 曲線は指数関数的にベースラインに戻っていくので、この部分については転移の次数に関係なく同じ形状をしている。実際には、一次と二次の間のような形状の (少し裾を引いているが、ピーク温度付近で急激に変化している) DSC ピークが観測されることもある (これを二次に近い一次相転移という<sup>1)</sup>)。[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> と [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> において、転移温度が一番高い相転移はベースラインのドリフトを伴っているため、それらのピーク形状は他の一次転移のそれと異なっている。これらはいずれもノーマル相 (高温相) - インコメンシュレート相転移である<sup>7), 8)</sup>。

相転移温度  $T_c$  については、一次の相転移の場合は基本的に外挿開始温度を、それが求められないときにはピーク温度を  $T_c$  とした。外挿開始温度はピークの立ち上がりの最大傾斜の点で引いた接線とピークの低温側にあるベースラインを外挿した直線との交点として求められる。これは物理的意味は別として、実用的に  $T_c$  として取り上げられることが多い<sup>2)</sup>。二次相転移の場合はピーク温度を  $T_c$  とした。

転移エンタルピー  $\Delta H$  はピーク面積を評価することによって求められる。ここで、ピーク面積とはピークと内挿したベースラインで囲まれた領域の面積である。従って、 $\Delta H$  の値は、この内挿ベースラインの引き方によって異なることになる<sup>2)</sup>。特に二次相転移の場合はベースラインの引き方によってかなり  $\Delta H$  の値が変動するので、その測定誤差も一次の相転移と比較して大きいことになる。我々は基本的にピークの高温側に現れたベースラインを内挿してピーク面積を評価している。

一次の相転移の場合、転移エントロピー  $\Delta S$  は次式によって求められる。

$$\Delta S = \Delta H / T_c \quad (1)$$

二次の相転移の場合は、ピーク領域を幾つかに分け、各領域  $j$  で上式を使ってエントロピー変化  $\Delta H_j / T_j$  を計算し、その合計を求めることによって  $\Delta S$  を評価する。

$$\Delta S = \sum_j \Delta H_j / T_j \quad (2)$$

ここで、温度  $T_j$  は領域  $j$  の中心の温度をとる。

構造相転移は大きく二つのカテゴリー、変位型と秩序無秩序型とに分類されることが多い<sup>1)</sup>。前者は相転移に伴って、原子・分子の位置や向きが僅かに変位するもので、後者は結晶の秩序構造の一部がその名のとおりに無秩序化するものである。結晶が液体に融解するという相転移も秩序無秩序

転移である。この場合は結晶を構成している粒子の位置や配向に関する秩序構造のほとんどが無秩序化することになる。この秩序無秩序相転移では相転移の前後で大きなエントロピー変化が起こるが、変位型構造相転移の場合はあまり大きな転移エントロピーを伴わない。従って、DSC から得られる  $\Delta S$  の値によって、観測した相転移が変位型か秩序無秩序型かを判別することが可能である。 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnBr}_4$  の二次相転移は  $\Delta S \sim 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  で<sup>6)</sup>、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CoCl}_4$  の  $\Delta S$  は  $0.60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $T_c = -81^\circ\text{C}$ )、 $0.07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $3.0^\circ\text{C}$ ) である<sup>8)</sup>。これらの値から、前者は秩序無秩序型、後者の二つは変位型の構造相転移であると考えられる。ちなみに  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCH}_3)_2\text{SnCl}_6$  と  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCH}_3)_2\text{TeCl}_6$  で観測された融解エントロピーはそれぞれ、 $81$ 、 $86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であった<sup>4)</sup>。秩序無秩序型構造相転移の  $\Delta S$  と比較して非常に大きいことが分かる。それだけ融解に伴う無秩序化が甚だしいということである。

$\Delta S$  の値の評価は Boltzmann の原理  $S = k_B \ln W$  に基づいて行われる。

$$\Delta S = k_B \ln(W_H / W_L) \quad (3)$$

ただし、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $W_H$  と  $W_L$  はそれぞれ高温相と低温相の微視的状態数である。例えば、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnBr}_4$  の場合、低温相ではカチオンの配向は秩序状態にあるが、高温相では二つの配向を無秩序にとっていると考えられているので、このカチオンの配向に注目して微視的状態数を評価すると、 $W_L = 1$ 、 $W_H = 2^{2N}$  となる ( $N_A$  は Avogadro 数)。これを式(3)に代入すると、

$$\Delta S = k_B \ln 2^{2N} = 2R \ln 2 = 11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (4)$$

となる。ここで、 $R (= k_B \times N_A)$  は気体定数である。これは測定値  $\Delta S \sim 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  に近い値なので、この測定結果は上記のモデルを支持する結果であると考えられている<sup>6)</sup>。

転移温度  $T_c$  と転移エンタルピー  $\Delta H$  の報告値を以下に示す。括弧内は文献の生の数値である。

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnBr}_4$ <sup>6)</sup> :  $T_c = 14^\circ\text{C}$  (287 K)、 $\Delta H = 4.41 \text{ J g}^{-1}$  (2.35 kJ mol<sup>-1</sup>)

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnCl}_4$ <sup>7)</sup> :  $T_c = -112^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 0.68 \text{ J g}^{-1}$  (58 cal mol<sup>-1</sup>) ;  $T_c = -92^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 0.99 \text{ J g}^{-1}$  (84 cal mol<sup>-1</sup>) ;  $T_c = 3.3^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 0.33 \text{ J g}^{-1}$  (28 cal mol<sup>-1</sup>) ;  $T_c = 20^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H =$ 記載なし

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CoCl}_4$ <sup>8)</sup> :  $T_c = -81^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 1.1 \text{ J g}^{-1}$  ;  $T_c = 3.0^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 0.33 \text{ J g}^{-1}$  ;  $T_c = 20^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H =$ 記載なし

このうち  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CoCl}_4$  の論文には  $\Delta S$  の値しか載っていないので、 $\Delta H$  の値は  $\Delta S$  の値から、式(1)の関係を使って求めた。我々の測定値を表 1 に示す。一部を除いて報告値と我々の測定値はよく一致していた。

全体的に 1993、4 年頃のデータと 1999、2000 年頃のデータを比較すると、後者の  $\Delta H$  の値が大きくなっている傾向がある。これは標準試料であるインジウムの測定データからも同様の結果が得られているので、実質的にはこれらの中で  $\Delta H$  の値はほぼ変わらないと思われる。従って、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCH}_3)_2\text{TeCl}_6$  の 2000 年のデータを除くと、これらの測定結果は誤差範囲内で毎年同じであると言える。

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCH}_3)_2\text{TeCl}_6$  の 2000 年のデータはそれまでのものと比較して、転移温度、転移エンタルピー

ともに異なっている。2000年の1回目のデータは1993年以来測定に使用していたもの（これをサンプル1と呼ぶことにする）を用いたが、2回目、3回目はサンプル1を作るときに用いた同じ試料（サンプル瓶に保存しておいたもの）を用いて新たにサンプルパンに詰めたものを用いた。これらがサンプル1と同様の結果を示したことから、2000年のデータの異常はサンプルパンと試料が反応した結果ではなく、試料自体が経時変化した結果であると思われる。以上のことから、アルミニウム製試料容器と試料の間に反応が起こったことを示す結果は得られなかったと結論される。

表1. DSCの測定結果。転移温度は基本的に外挿開始点であるが、\*のついたものはピーク温度である。

$(C_5H_7NHCH_3)_2SnCl_6$			$(C_5H_7NHCH_3)_2TeCl_6$				
測定年度		$T_m/^\circ C$	$\Delta H/Jg^{-1}$	測定年度		$T_m/^\circ C$	$\Delta H/Jg^{-1}$
1993年		186.1*	70.2	1993年	1回目	149.7*	68.5
1994年	1回目	78.7	68.8		2回目	149.0*	66.8
	2回目	79.2	69.9	1994年	1回目	139.8	64.2
1998年		179.1	69.1		2回目	139.5	64.2
1999年		177.6	74.6	1998年		137.8	68.1
2000年		176.8	72.1	2000年	1回目	151.3*	80.7
2001年		178.5	72.9		2回目	149.3	84.8
					3回目	147.3	82.1

$[(CH_3)_4N]_2ZnBr_4$							
測定年度		$T_c/^\circ C$	$\Delta H/Jg^{-1}$	測定年度		$T_c/^\circ C$	$\Delta H/Jg^{-1}$
1994年	1回目	14.2*	4.4	1999年	1回目	14.5*	*1
	2回目	14.2*	4.5		2回目	14.1*	4.3
	3回目	14.2*	4.4		3回目	14.1*	4.4
1995年	1回目	14.2*	4.1	2000年	1回目	15.0*	4.6
	2回目	14.3*	4.0		2回目	14.6*	4.3
1996年	1回目	14.2*	4.7				
	2回目	13.4*	4.7				
文献値		14	4.41				

$[(CH_3)_4N]_2ZnCl_4$								
		$T_c/^\circ C$	$\Delta H/Jg^{-1}$	$T_c/^\circ C$	$\Delta H/Jg^{-1}$	$T_c/^\circ C$	$\Delta H/Jg^{-1}$	$T_c/^\circ C^2$
1993年		-109.1*	0.5	-90.3*	0.9	6.3*	0.3	
1994年	1回目	112.8	0.5	-94.2	0.9	3.8	0.3	23.1*
	2回目	112.7	0.5	-94.2	1.1	3.8	0.2	23.2*
	3回目	112.9	0.5	-94.9	*1	3.8	0.2	23.5*
	4回目	113.2	0.4	-94.8	*1	3.7	0.2	23.1*
1995年	1回目	112.7	0.6	-94.6	1.0	3.7	0.2	23.2*
	2回目	112.9	0.6	-94.7	1.0	3.7	0.3	23.2*
1996年	1回目	112.7	0.7	-94.5	1.2	4.1	0.2	23.7*
	2回目	113.9	0.6	-95.1	1.2			
1998年		-112.4	0.7	-94.1	*1	4.3	0.2	23.7*
1999年	1回目	110.2*	0.5	-92.3*	1.1	4.2	0.4	23.2*
	2回目	110.2*	0.6	-93.9	1.1	4.1	0.3	24.2*
文献値 <sup>6)</sup>		-112	0.68	-92	0.99	3.3	0.33	20

		[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub>				
測定年度		T <sub>c</sub> /°C	ΔH/Jg <sup>-1</sup>	T <sub>c</sub> /°C	ΔH/Jg <sup>-1</sup>	T <sub>c</sub> /°C <sup>2</sup>
1993年		-76.1*	1.1	6.9*	0.2	22.2*
1994年	1回目	79.8*	1.1	5.7*	0.4	21.3*
	2回目	82.3	1.2	4.3	0.3	21.3*
1995年	1回目	81.3	1.2	4.4	0.3	21.4*
1996年	1回目	81.0	1.2	3.8	0.3	20.5*
	2回目	-80.3	1.1	4.9	0.3	21.4*
1998年	1回目	80.9	1.1	4.6	0.4	21.4*
1999年	2回目	81.0	1.2	4.6	0.4	21.9*
文献値		-81	1.1	3.0	0.33	20

\*1 ベースラインが安定しなかったため熱量を決定できなかった。

\*2 ベースラインがドリフトしているため、ΔHを測定していない。

## 謝 辞

論文を査読してくだ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) 中村輝太郎編著. 強誘電体と構造相転移、掌華房 (1988).
- 2) 齋藤安俊著. 熱分析の基礎、共立出版 (1990).
- 3) 日本熱測定学会編. 新熱分析の基礎と応用、リアライズ社 (1989).
- 4) K. Horiuchi, H. Iwafune, T. Asaji, and D. Nakamura, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 3860 (1994).
- 5) K. Horiuchi and T. Fukami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1527 (1996).
- 6) R. Perret, Y. Beaucamps, G. Godefroy, P. Muralt, M. Ehrensperger, H. Arend, and D. Altermatt, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 2523 (1983).
- 7) S. Sawada, T. Yamaguchi, H. Suzuki, and F. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3129 (1985).
- 8) S. Sawada, T. Yamaguchi, H. Suzuki, and F. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3136 (1985).