

# 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 3

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2017-06-09 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/20.500.12000/36828">http://hdl.handle.net/20.500.12000/36828</a>

## 示差走査熱量測定による構造相転移と融解の研究 III

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 III

Keizo Horiuchi

## Abstract

Differential scanning calorimetry (DSC) was measured on  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{ZnBr}_4]$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{CdBr}_4]$ , and  $(4\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2[\text{CdBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  between about 130 K and their melting points. All of these compounds showed some structural phase transitions. Furthermore, these crystals exhibited 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（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>3-6)</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>3)</sup>。

今回、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{ZnBr}_4]$ <sup>7)</sup>、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{CdBr}_4]$ <sup>7)</sup>、 $(4\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2[\text{CdBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>8)</sup> 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(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二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した。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 5~10 mg 程度であり、加熱速度と冷却速度は通常それぞれ 10 と 5  $\text{K min}^{-1}$  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。試料温度は  $-150^\circ\text{C}$  (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  $-140^\circ\text{C}$  (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のセンサー一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)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>57)</sup>の残りを使用した。

## 結果と考察

### I. $(C_5H_5NH)_2[ZnBr_4]$

この試料は 342 K で構造相転移 (II 相→I 相) を起こす。この転移の熱力学関数は  $T_0=342$  K (ピーク温度は 345~6 K)、 $\Delta H = 6.3$  kJ mol<sup>-1</sup>、 $\Delta S = 18$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>、 $\Delta T_0 = 43$  K である。しかし、1 回目の昇温測定ではこの転移は観測されず、一度融解させて室温まで戻してはじめて観測される。1 回目の測定では以下に示すように、II 相→I 相転移による熱異常とは明らかに異なる吸熱ピークが観測された。以下に各測定試料の 1 回目の測定結果を示す。測定試料 1 では、ピーク温度 347 K、 $\Delta H = 2.6$  kJ mol<sup>-1</sup> が観測された。これは II 相→I 相転移と転移温度はほぼ同じだが、転移エンタルピーが半分以下と小さい。測定試料 2 では熱異常は観測されなかった。測定試料 3 では、ピーク温度 362 K、 $\Delta H = 5.9$  kJ mol<sup>-1</sup> が観測された。これは II 相→I 相転移と転移エンタルピーは同程度であるが、転移温度が 15 K 以上高い。測定試料 4 では、ピーク温度 350 K、 $\Delta H = 0.5$  kJ mol<sup>-1</sup> とピーク温度 366 K、 $\Delta H = 5.4$  kJ mol<sup>-1</sup> の 2 本のピークが観測された。この様に、

1 回目の測定は各測定試料で全く異なる結果が観測された。また、バージンサンプルを室温から 380 K まで昇温し上記の吸熱ピークを観測後、室温に戻しても発熱ピークは観測されなかった。その後再び温度を 380 K まで上げて熱異常は観測されなかった。この室温-380 K 間の昇温、降温測定を繰り返しても熱異常は全く観測されなかった。

全ての測定試料で、試料が融解するまで昇温した。その後室温に戻って行った 2 回目以降の昇温測定では II 相→I 相の相転移 ( $T_0=342$  K) が再現性よく観測された。また、降温過程では I 相→II 相転移の発熱ピークが再現性よく観測された。この熱履歴は  $\Delta T_0 = 43$  K と比較的大きな値であった。

融解した試料が凝固して析出する相を I 相、I 相が転移して現れる室温相を II 相とする。II 相が安定室温相であるが、溶液から析出する結晶相は II 相ではなく準安定相で、この準安定室温相から転移した高温相は I 相ではなく、準安定高温相である。この準安定高温相は I 相とは違って室温まで安定に存在すると考えられる。この準安定室温相 and/or 準安定高温相は幾つもあるので、測定試料によって 1 回目の測定結果が異なると考えることができる。

### II. $(C_5H_5NH)_2[CdBr_4]$

DSC 曲線の概要を図 1 に示す。室温から温度を上昇させていくと、356 K で相転移 (III 相→II 相、 $\Delta H = 4.8$  kJ mol<sup>-1</sup>、 $\Delta S = 13$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) が観測され、435 K で融解 ( $\Delta H = 25.4$  kJ mol<sup>-1</sup>、 $\Delta S = 58.4$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) するが、その直前の 424 K でも弱い吸熱ピーク (II 相→I 相、 $\Delta H = 0.1$  kJ mol<sup>-1</sup>) が観測された。460 K から温度を下げると、408 K で凝固の発熱ピーク ( $\Delta H = -25.2$  kJ mol<sup>-1</sup>) が観測された。さらに温度を下げると、313 K で発熱ピーク (I 相→III 相、 $\Delta H = -5.4$  kJ mol<sup>-1</sup>) が観測された。313~408 K は I 相であることは、その中間の温度で再び昇温させると、424 K の相転移が観測されないことから分かる。室温に戻して再び温度を上げると (2 回目の昇温測定)、341 K で吸熱ピーク (III 相→I 相、 $\Delta H = 4.4$  kJ mol<sup>-1</sup>、 $\Delta S = 13$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) が観測された。これは 1 回目の測定で観測された III 相→II 相の相転移ではない。さらに温度を上昇させると 435 K で融解するので、341 K より高温では I 相であることが分かる。従って、図に示したように、室温では III 相ではなく、III 相になっていると思われる。

その後この測定を繰り返しても、II 相は現れないが、次のような過程では II 相が繰り返し現れる。1 回目の昇温測定で III 相→II 相の相転移を確認後、加熱を停止

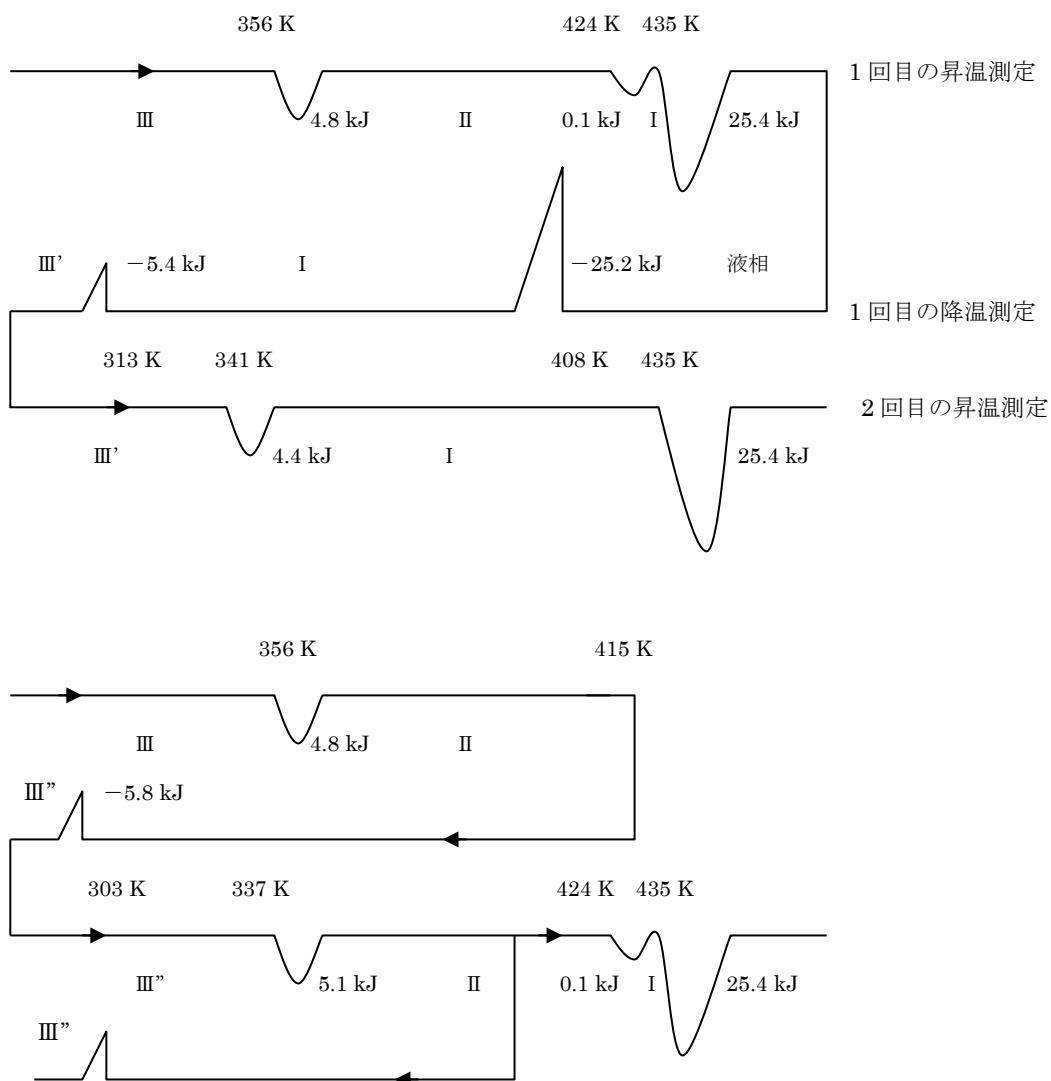


図1  $(C_5H_5NH)_2[CdBr_4]$ のDSC曲線の概略図

して温度を下げると、303 K で発熱ピーク (Ⅱ相→Ⅲ<sup>\*</sup>相、 $\Delta H = -5.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) が観測された。室温から再び加熱すると、337 K で吸熱ピーク (Ⅲ<sup>\*</sup>相→Ⅱ相、 $\Delta H = 5.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) が観測され、Ⅱ相に転移する。この相がⅡ相であることは、さらに温度を上げると、424 K で小さな吸熱ピークが観測されることから確かめることができる。ここで得られた室温相はⅢ相でも、Ⅲ<sup>\*</sup>相でもないので、Ⅲ<sup>\*</sup>相とした。

溶液から析出した結晶の室温相Ⅲは、相転移を経験すると現れることはなかった。その意味でこのⅢ相は準安定相であるといえる。最高温相 I からⅡ相やⅢ相には転移せず、Ⅲ<sup>\*</sup>室温相に転移する。このⅢ<sup>\*</sup>相と I 相は可逆的に転移し、Ⅱ相とⅢ相は現れない。Ⅲ相の温度を上げるとⅡ相に相転移するが、Ⅱ相を冷やしてもⅢ相には戻らず、Ⅲ<sup>\*</sup>室温相に転移する。Ⅱ相とⅢ<sup>\*</sup>相は可逆的に転移し、Ⅲ相は現れない。Ⅱ相→I 相転移の転移エンタルピーは非常に小さく、Ⅲ相→Ⅱ相、Ⅲ<sup>\*</sup>相→I 相、Ⅲ<sup>\*</sup>相→Ⅱ相の転移エンタルピーは同程度の値なので、三つの室温相、Ⅲ相、Ⅲ<sup>\*</sup>相、Ⅲ<sup>\*</sup>相はエネルギー的にほとんど変わりのない状態であると思われる。同様に、I 相とⅡ相もエネルギー的にはほとんど変わりが無い。

### Ⅲ. $(4\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2[\text{CdBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

この化合物は室温以下では熱異常は観測されなかったが、420 K まで温度を上げると、390 K 付近に構造を持つ非常に大きな吸熱ピークが観測された。1 回目の昇温測定で測定試料 1、4、5、6 では、その高温側と低温側に肩のあるピークが観測された；測定試料 2 では低温側にのみ肩があり、測定試料 3 では、高温側にのみ肩があり、加えて低温側の 383 K に小さいピークが観測された。真ん中の大きなピークの転移温度は  $391.5 \pm 1.5 \text{ K}$  で測定試料によるばらつきは小さかったが、転移エンタルピー  $\Delta H$  は  $48 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$  とかなりばらつきがあった。しかし、測定試料 1、4、5、6 だけを見ると、 $52 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。このピークの形状は測定を繰り返す毎に変化し、段々構造がなくなっていく、ピーク全体の  $\Delta H$  も徐々に小さくなっていった。しかし、2 回目以降の昇温測定において、このピークから求めた転移温度は  $390.2 \pm 0.3 \text{ K}$  と非常にばらつきが小さかった。測定試料 1 は 4 回目以降の昇温測定において、測定試料 2 は 2 回目以降の昇温測定において、測定試料 6 は 4 回目以降の昇温測定において、この大きなピークに加えて、370 K と 380 K 付近に  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  以下の小さなピークが観測されるようになった。これらのピークが現れる温度やその  $\Delta H$  の値にはばらつきがあり、380 K 付近のピークは観測されない

場合もあった。また、降温過程の測定結果には再現性は見られなかった。

これらの結果から、この一連の相転移は完全には可逆的ではないことが分かる。室温で観測された相と高温で観測された相はともに準安定相が幾つもあると考えられる。それらを総称して、370 K 以下で現れる室温相をⅢ相、390 K 以上の高温相を I 相と呼ぶことにする。この I 相、Ⅲ相ともに多くの準安定相があるため、これらの間の相転移において、再現性のない結果が得られるのではなからうか。多くの準安定相が存在する原因は結晶水にあると思われる。すなわち、 $(4\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2[\text{CdBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 1$ ) において  $n$  の値が異なる幾つかの準安定相が存在すると推測される。時間がたてば、準安定相間の転移が起こるかもしれないと考えて、測定試料 6 について、1 回目の実験を行ってから、1 週間後にもう一度測定してみた。その結果、1 週間前の最後の昇温測定の結果とほぼ同じ結果が得られた。

この相転移のエンタルピー変化は  $48 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$  と非常に大きく、したがって、転移エントロピーも  $120 \pm 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  と構造相転移としては非常に大きな値であった。融解エントロピーといってもよいほどの大きさである。測定試料 2 では、4 回目の昇温測定において 420 K 以上の温度まで上昇させて、506 K で融解を観測した。エンタルピー変化はベースラインが大きくゆがんでいたのではっきりしないが、およそ  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった (平均値は以下に示すように  $11 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度)。これは今回観測された構造相転移の転移エンタルピーの 2 割程度の大きさである。また、融解のエントロピー変化は  $21 \pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり、かなり小さい値であった。この結果から、I 相はかなり乱れの大きな状態にあることが分かる。

目視による融点測定では、融点はおおよそ 465 K であった。これに対して DSC では 1 回目の融解測定において、測定試料 2 は 506 K (エンタルピー変化は約  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、測定試料 3 は 508 K ( $13.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、測定試料 4 は 542 K ( $9.41 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、測定試料 5 は 524 K ( $12.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) で融解した。測定試料 3~5 はバージンサンプルである。融点も融解エンタルピーもばらつきが大きかった。これは上述したように I 相といっても複数の準安定相が存在するためであると思われる。1 回目の融解測定終了後、試料を室温に戻してから 2 回目の融解測定を行った。測定試料 2 のみ 440 K から測定し、他の測定試料は 300 K から測定を行った。結果を表 1 に示す。3 回目の融解測定は行っていない。

融解を経験した試料の示す相転移や融解は、経験していない試料とは明らかに異なっていた。これらの結

果から考えて、1 回目の融解測定後に表れた室温相は III ではないと思われる。ここで観測された室温相を IV 相と呼ぶことにする。また、2 回目の融解測定で観測された高温相は I 相とは異なるので、II 相と呼ぶことにする。II 相と IV 相の間の相転移の様子は測定試料によって異なっているが、 $\Delta H$  は同じ程度 ( $12.6 \sim 13.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) であった。測定試料 4 で観測された  $381 \text{ K}$  の熱異常は IV 相から II 相への直接の相転移に、測定試料 3 と 5 で観測された相転移は、別の相を経由した IV 相から II 相への転移ではないかと思われる。そう考えると、IV $\rightarrow$ II の相転移は  $474 \text{ K}$  の相転移と同様に測定試料に依存していない。このことから、IV 相と II 相には III 相と I 相と違って準安定相はない (あったとしても少ない) と思われる。これは融解を経て現れた結晶相は結晶水を含んでいないことを示唆しているのではないか。

$474 \text{ K}$  に観測された吸熱ピークを融解によるものと考え、 $524 \text{ K}$  付近に観測された小さな熱異常は何であろうか。転移エントロピーは  $0.7 \pm 0.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり、これは液晶で観測される透明点の転移エントロピーと同程度の値である<sup>7)</sup>。したがって、液晶相が

観測された可能性がある。I 相が少し残っていてそれが融解したのかもしれない。この II 相と液晶相 (?) の間の相転移 (融解) は可逆的で、再現性よく観測された。測定試料 2 について行った測定結果の平均値は、融点、エンタルピー変化、エントロピー変化、ヒステリシスそれぞれ、 $473.7 \pm 0.1 \text{ K}$ 、 $16.7 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $35.3 \pm 0.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $21.4 \pm 0.6 \text{ K}$  であった。これは表 1 に示した II 相の融解の平均値 ( $473.7 \pm 0.1 \text{ K}$ 、 $18.6 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $39.2 \pm 0.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) と若干異なっていた。

II 相の融解エントロピーは  $37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度なので、I 相よりは秩序が残っていると思われる。また、IV 相 $\rightarrow$ II 相の転移エントロピーは  $33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度なので、IV 相は III 相と比較すると、エネルギーが高くエントロピーも高い (乱れのある) 状態であると考えられる。IV 相は III 相と比較してエネルギーの高い状態にあるので、日を置けば、IV 相が III 相になっているかもしれないと考えて、2 $\sim$ 2.5 ヶ月後にもう一度測定してみた。その結果を表 2 に示す。 $524 \text{ K}$  付近の小さなピークが観測されなかった。また、IV 相 $\rightarrow$ II 相の相転移、II 相の融解ともに、以前の測定結果とは若干異なっていた。

表 1 (4-NH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>2</sub>[CdBr<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O の 2 回目の融解測定の結果

測定試料	$T_c / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_m / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_c / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
2			471	16.4	527	0.4
3	374, 386	12.6	474	18.6	526	0.5
4	381	12.6	474	18.6	522	0.2
5	376, 390	13.0	474	18.5	523	0.2
3 $\sim$ 5 の平均		12.7	474	18.6	524	0.3

表 2 (4-NH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>2</sub>[CdBr<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O の二ヶ月後の融解測定の結果

測定試料	$T_c / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_m / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
2	379	12.8	473	17.9
3	379	15.3	475	20.2
4	371, 378, 386	23.8	467	16.2
5	372, 378, 399	19.4	472	17.9

## 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教授に感謝します。

## 引用文献

- 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) 堀内敬三, *Bull. Fac. Sci. Univ. Ryukyus*, **84**, 61 (2007).
- 6) 堀内敬三, *Bull. Fac. Sci. Univ. Ryukyus*, **85**, 97 (2007).
- 7) H.Ishihara, N.Hatano, K.Horiuchi, H.Terao, I.Svoboda, and H.Fuess, *Z.Naturforsch.*, **66b**, 1261 (2011).
- 8) N.Hatano, M.Nakashima, K.Horiuchi, H.Terao, and H.Ishihara, *Z.Naturforsch.*, **63b**, 1181 (2008).
- 9) 岩柳茂夫 著, 液晶, 共立出版 (1984).