



|            |   |
|------------|---|
| Title      | 示差走査熱量測定による構造相転移と融解の研究 II   |
| Author(s)  | 堀内, 敬三  |
| Citation   | 琉球大学理学部紀要 = Bulletin of the College of Science.<br>University of the Ryukyus(85): 97-103      |
| Issue Date | 2008-03   |
| URL        | <a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/6070">http://hdl.handle.net/20.500.12000/6070</a> |
| Rights     |   |

## 示差走査熱量測定による構造相転移と融解の研究 II

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 II

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  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cd}_2\text{Br}_5$ ,  $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{ZnBr}_4$ ,  $[2, 6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}]_2\text{ZnBr}_4$ , and  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZnBr}_4$  between about 130 K and their melting points.  $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{ZnBr}_4$  and  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZnBr}_4$  showed no structural phase transition, while  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cd}_2\text{Br}_5$  and  $[2, 6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}]_2\text{ZnBr}_4$  showed some 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>3-5)</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、 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cd}_2\text{Br}_5^{6)}$ 、 $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{ZnBr}_4^{7)}$ 、 $[2, 6\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}]_2\text{ZnBr}_4^{7)}$ 、 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZnBr}_4^{7)}$  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ニリンと一緒にデシケータ中に一晚おき、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>6, 7)</sup>の残りを使用した。

## 結果と考察

### I. $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cd}_2\text{Br}_5$

この化合物の測定では、同じ試料から五つの測定試料を用意した。測定試料2は低温測定に使用し、測定試料1と測定試料3~5を室温以上の測定に用いた。室温以上の測定結果を表1に示す。いずれの測定でも535 K付近に $0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $=0.6 \text{ J g}^{-1}$ ) 程度の弱い吸熱ピークが観測された。

表1 [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cd<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>の転移温度T<sub>c</sub>と転移エンタルピーΔH

|     | 測定試料 1            |                       |                   |                       | 測定試料 3            |                       |                   |                       |
|-----|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|     | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> |
| 1回目 | 533               | 0.5                   |                   |                       | 536               | 0.6                   |                   |                       |
| 2回目 | 535               | 0.1                   | 457               | 0.2                   | 536               | 0.2                   | 458               | 0.3                   |
| 3回目 | 534               | 0.3                   |                   |                       | 534               | 0.4                   |                   |                       |
| 4回目 | 534               | 0.3                   |                   |                       | 534               | 0.3                   |                   |                       |
| 5回目 | 532               | 0.3                   |                   |                       | 533*              | 0.3*                  |                   |                       |
| 6回目 | 532*              | 0.2*                  |                   |                       | 533*              | 0.3*                  |                   |                       |
| 7回目 | 532*              | 0.2*                  |                   |                       |                   |                       |                   |                       |
|     | 測定試料 4            |                       |                   |                       | 測定試料 5            |                       |                   |                       |
|     | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> | T <sub>c</sub> /K | ΔH /J g <sup>-1</sup> |
| 1回目 | 535               | 0.8                   |                   |                       | 536               | 0.8                   |                   |                       |
| 2回目 | 533               | 0.7                   |                   |                       | 533               | 0.4                   | 483               | 0.0                   |
|     |                   |                       |                   |                       |                   |                       | 466               | 0.1                   |
|     |                   |                       |                   |                       |                   |                       | 363               | 0.0                   |
| 3回目 |                   | 0.4                   |                   |                       | 532               | 0.3                   |                   |                       |
| 4回目 | 530*              | 0.4*                  |                   |                       | 530*              | 0.2*                  |                   |                       |
| 5回目 | 531*              | 0.4*                  |                   |                       | 528*              | 0.3*                  |                   |                       |

\*は日を置いて測定した結果。

ここでは、便宜上この相転移を転移Aと呼ぶことにする。転移Aの転移温度はほぼ一定 (534 ± 2 K) であったが、エンタルピー変化ΔHの値がかなり異なっていた。測定試料1では1回目の測定で0.5 J g<sup>-1</sup> (値が小さいので生のデータをそのまま示す) であったが、2回目の測定では457 Kに0.2 J g<sup>-1</sup>の吸熱ピークが観測され、転移Aのピークは0.1 J g<sup>-1</sup>であった。3、4、5回目の測定ではいずれも転移Aのみ観測され、ΔHは0.3 J g<sup>-1</sup>であった。この化合物の測定では、0.1 J g<sup>-1</sup>以下の微弱な発熱ピークが度々観測されたが、これは熱量測定のレンジを狭くしたために、ノイズが目立った結果であると思われる。

測定試料3では、1回目の測定では転移Aのみが観測され、ΔHは0.6 J g<sup>-1</sup>であった。2回目の測定では、458 Kに0.3 J g<sup>-1</sup>の吸熱ピークが観測され、転移AのΔHは0.2 J g<sup>-1</sup>であった。3、4回目の測定ではいずれも転移Aのみが観測され、ΔHはそれぞれ0.4、0.3 J g<sup>-1</sup>であった。

測定試料4では、1回目の測定では転移Aのみが観測され、ΔHは0.8 J g<sup>-1</sup>であった。2回目の測定でも、転移Aのみが観測され、ΔHは0.7 J g<sup>-1</sup>であった。3回目の測定ではΔHは0.4 J g<sup>-1</sup>と小さくなったが、460 K付近に吸熱ピークは観測されなかった。

測定試料5では、1回目の測定では転移Aのみが観測され、ΔHは0.8 J g<sup>-1</sup>であった。2回目の測定では、466 Kに0.1 J g<sup>-1</sup>の吸熱ピークが観測され、その他にもΔHは0.1 J g<sup>-1</sup>以下であるが、363 Kと483 Kにも吸熱ピークが観測された。ただし、これは単なるノイズかもしれない。このとき、転移AのΔHは0.4 J g<sup>-1</sup>であった。3回目の測定では転移Aのみが観測され、ΔHは0.3 J g<sup>-1</sup>であった。

これらの試料については、測定試料1と3は2週間後に、測定試料4と5は10日後にもう一度同じ温度領域を2回測定してみた。その結果いずれも転移Aのみが観測され、転移エンタルピーは測

定試料 1 (2 回とも  $0.2 \text{ J g}^{-1}$ )、測定試料 3 (2 回とも  $0.3 \text{ J g}^{-1}$ )、測定試料 4 (2 回とも  $0.4 \text{ J g}^{-1}$ )、測定試料 5 ( $0.2$  と  $0.3 \text{ J g}^{-1}$ ) であった。

これらの結果は以下のようにまとめることができる。1 回目の測定結果は、転移エンタルピーの値は  $0.5 \sim 0.8 \text{ J g}^{-1}$  とばらつきはあるが、いずれもほぼ同じであった。転移エンタルピーの値がばらついているといっても、絶対値の違いはせいぜい  $0.3 \text{ J g}^{-1}$  ( $=0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) であり、値そのものがかなり小さいので、これは測定誤差範囲内のばらつきであると考えられる。1 回目の測定結果の平均値は  $T_c=535 \text{ K}$ 、 $\Delta H=0.7 \text{ J g}^{-1}$  である。

測定試料 4 を除いて、2 回目の測定で転移 A 以外の吸熱ピークが観測され、転移 A の転移エンタルピーは 1 回目よりかなり減少した。2 回目の結果は、測定試料 1 と測定試料 3 はよく似ているが、測定試料 5 はこれらとは若干異なるし、測定試料 4 では 1 回目とほぼ同じ結果が得られた。3 回目以降では転移 A のみが観測されるが、転移エンタルピーは小さな値のままであり、その値はどの測定試料についてもほぼ同じで  $0.3 \sim 0.4 \text{ J g}^{-1}$  であった。測定試料 4 を除いた 2 回目の測定結果の平均値 (高温の相転移のみ) は  $T_c=535 \text{ K}$ 、 $\Delta H=0.2 \text{ J g}^{-1}$  で、3 回目以降の測定結果の平均値は  $T_c=532 \text{ K}$ 、 $\Delta H=0.3 \text{ J g}^{-1}$  であった。

結局論文には、1 回目の測定結果の平均を相転移のデータとして記載した<sup>6)</sup>。1 回目と 2 回目および 3 回目以降の転移温度と転移エンタルピーの値の違いは僅かではあるが、有意であると思われる。これは、僅かではあるが異なる相が複数存在するためはないかと思われる。例えば、バージンサンプルの室温相を  $\alpha$  とすると、1 回目の測定で  $\beta$  に転移し、これを室温に戻すと、 $\alpha'$  になり、2 回目の測定でこれが  $460 \text{ K}$  付近で相転移を起こし、最終的に  $\beta'$  になる。これを室温に戻すと、 $\alpha''$  になり、3 回目の測定でこれは  $535 \text{ K}$  付近で  $\beta''$  に転移し、以降はこれらの相の間の転移が観測される。このように考えることができる。

## II. $(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2\text{ZnBr}_4$

この試料は測定温度範囲内 (約  $130 \text{ K}$  ~ 融点) で相転移は検出できなかった。しかし、五つの測定試料について、1 回目の融点測定と 2 回目以降の融点測定を行うと、僅かではあるが違いが認められた。1 回目の融点測定における平均の融点と融解エンタルピーはそれぞれ  $389.5 \pm 0.5 \text{ K}$ 、 $35.3 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  であったが、2 回目以降の融点測定における平均の融点と融解エンタルピーはそれぞれ  $387.5 \pm 0.5 \text{ K}$ 、 $34.8 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。これらの値の違いは僅かなので、断定はできないが、合成直後の結晶相と一度融解を経験した結晶相は異なっている可能性がある。また、熔融塩の凝固点は約  $346 \text{ K}$  であったが、もう一つ別の発熱ピークが観測された。つまり、二つの発熱ピークが降温過程で観測された。この二つのピークの現れ方には、二つのパターンがあって、測定試料 1、2、5 では、 $346 \text{ K}$  付近に大きな発熱ピーク、 $323 \text{ K}$  付近に小さなピークが観測され、測定試料 3 と 6 では、 $346 \text{ K}$  付近に同程度の発熱ピークが二つ連続的に観測された。発熱量の合計は二つのパターンでそれほどの違いはなくて、約  $-31 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。これらの結果から、溶液から析出した結晶相の他に幾つかの結晶相が存在することが分かった。

## III. $[2, 6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{ZnBr}_4$

室温から  $460 \text{ K}$  まで温度を上昇させると、 $330 \text{ K}$  付近に熱異常が観測された。その結果は、測定試料 1 ( $329 \text{ K}$ ,  $5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、測定試料 2 ( $327 \text{ K}$ ,  $4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、測定試料 3 ( $327 \text{ K}$ ,  $4.3$

$\text{kJ mol}^{-1}$ ) で、測定試料1の値がその他のものと若干異なっている。これらについては、2回目以降の測定では熱異常は観測できず、日を置いて測定しても検出できなかった。また、測定試料4と6では、1回目の測定からこのDSCピークは観測できなかった。この相転移をII相（溶液から析出した結晶相）からI相への転移とすると、I相は容易に過冷却し、準安定相として室温で安定に存在すると考えられる。測定試料4と6では測定を始める時点で、I相になっていたと考えられる。I相になっていた原因は不明だが、転移温度が比較的室温に近いので、何らかの原因で測定前に転移してしまったのかもしれない。

室温から融点までの測定結果を図1に示す。結論から先に述べると、説明が付かない、再現性のない結果が得られた。全ての測定は、上述の測定を行った後、日を置いて行った。

測定試料2：1回目の昇温測定で495 Kに融解が観測された。しかし、2回目以降の昇温測定では融解以外の吸熱ピークが観測された。2回目、3回目はそれぞれ ( $368 \text{ K}$ ,  $2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、( $369 \text{ K}$ ,  $2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) であったが、なぜか4回目は ( $451 \text{ K}$ ,  $1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) であった。2回目、3回目の測定で観測された相転移をIII相からI相への転移、4回目の測定で観測された相転移をIV相からI相への転移と解釈した。

測定試料3：II相→I相の相転移が観測された温度付近 ( $\sim 330 \text{ K}$ ) に熱異常が観測された。他の測定試料とは異なり2回目以降の測定でも熱異常が観測されたが、転移温度は測定する度に上昇し ( $331 \text{ K} \rightarrow 334 \text{ K} \rightarrow 340 \text{ K}$ )、転移エンタルピーの値もII相→I相の相転移のそれより小さかった。また、融解温度、融解エンタルピーともに、測定試料2のそれらより小さい値を示した。1回目の測定における室温相はII相とは異なるので、II'相と呼ぶことにする。高温相もI相とは異なり、I'相であると解釈した。

測定試料4：I相の融解とI相の凝固が観測されたと解釈した。

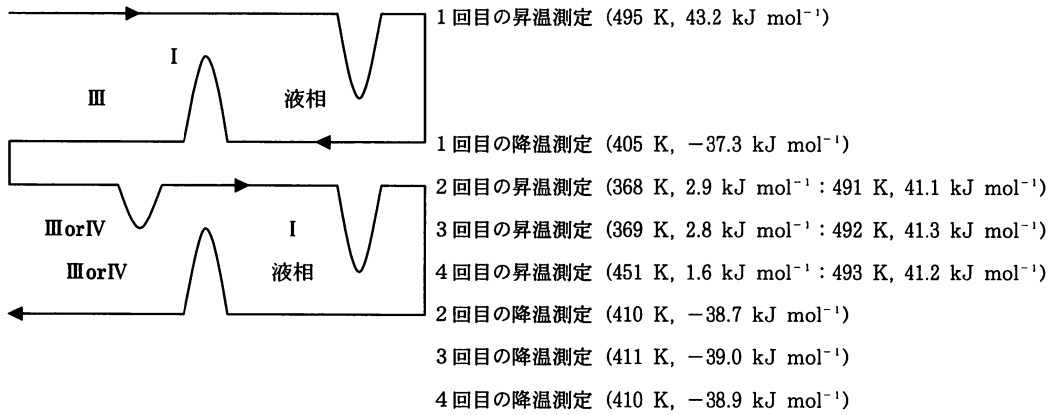
測定試料6：1回目の昇温測定では、I相の融解が観測されたが、2回目の昇温測定では、融点は459 Kであった。この時の室温相はI''相であったと解釈する。3回目の昇温測定では、436 Kに熱異常が観測され492 Kで融解した。この時観測された融解はI相の融解であると思われる。3回目の昇温測定における室温相をV相と呼ぶことにする。

結局室温相として、460 Kまでの測定ではII相とI相が観測され、測定試料2の測定ではIII相とIV相が観測され、測定試料3の測定ではII'相とI'相が観測され、測定試料6の測定ではI''相とV相が観測されたことになる。

#### IV. $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZnBr}_4$

この試料は測定温度範囲内 (約130 K～融点) で相転移は検出できなかった。融解に伴うDSCピークを図2に示す。この図から分かるように、測定試料1、2ともに、3回目の融解測定でピークの形状に大きな変化があり、明らかに融解の直前に相転移があることを示している。エンタルピー変化は、測定試料1については、1回目  $70.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、2回目  $69.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、3回目  $68.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、4回目  $69.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、測定試料2については、1回目  $70.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、2回目  $70.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、3回目  $70.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。これらの値は実験誤差範囲内で同じと考えてよいであろう ( $69.5 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。1回目に観測されたピークは、二つのピークの重ね合わせには見えないが、測定を繰り返すことによって試料が密に詰まってその温度分布が小さくなったため、二つのピークの分離がはっきり見えるようになったのであろう。

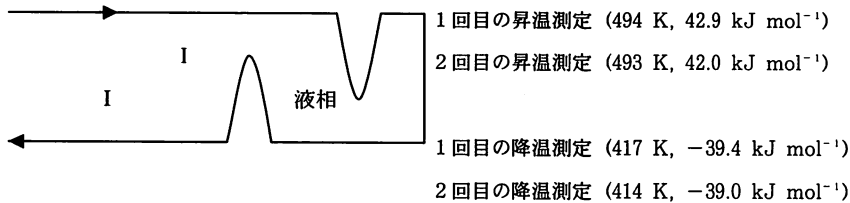
## 測定試料 2



## 測定試料 3

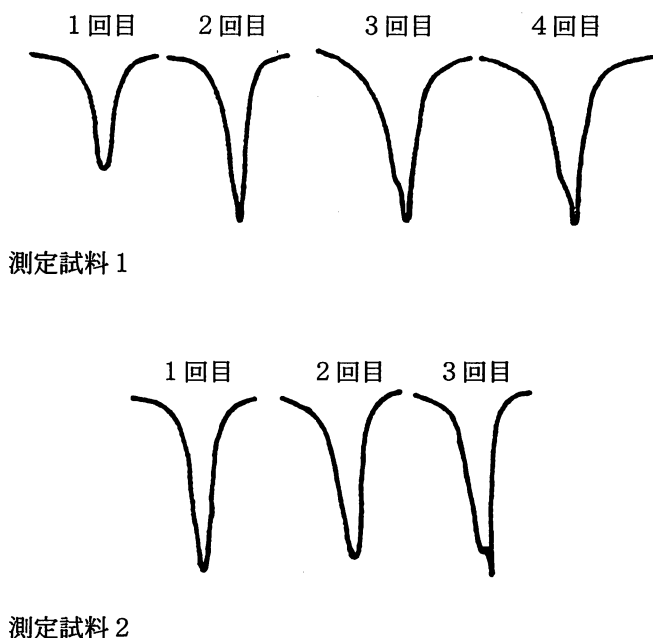


## 測定試料 4



## 測定試料 6

図1 [2, 6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>ZnBr<sub>2</sub>のDSC曲線の概略図

図2  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZnBr}_4$ のDSCピーク

## 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) 堀内敬三, *Bull. Fac. Sci. Univ. Ryukyus*, **84**, 61 (2007).
- 6) H. Ishihara, K. Horiuchi, V. G. Krishnan, I. Svoboda, and H. Fuess, *Z. Naturforsch.*, **55a**, 390 (2000).
- 7) K. Horiuchi, H. Ishihara, N. Hatano, S. Okamoto, and T. Gushiken, *Z. Naturforsch.*, **57a**, 425 (2002).