

超高压下熱量・圧力同時測定装置の開発

阿南工業高等専門学校 創造技術工学科 准教授 上田 康平

1. はじめに

高圧力は温度と並ぶ重要な熱力学変数であり、物質に対して圧力を印加することで結晶構造、分子間相互作用、相平衡などを大きく変化させることができる。そのため高圧下での熱分析は、相転移現象の理解や新規材料探索において重要な研究手段となっている。特に有機結晶、水素結合性液体、水和物、ガラスなどの研究では、高圧下での熱的挙動を把握することが不可欠である。

100 気圧程度までの圧力領域では、気体を圧力媒体とした高圧 DSC が市販されており、常圧測定とほぼ同等の品質の熱量データを取得できる。しかし、それ以上の圧力領域では液体や固体の圧力媒体を利用する必要がある、自作装置を用いた測定が為されてきたが、測定は著しく困難となる^[1]。圧力媒体を介した熱拡散や圧力制御に伴う温度変動が発生するため、感度やベースライン安定性が低下し、熱量の定量が容易ではない。また、相転移が発生した温度での実際の圧力を正確に決定することも困難である。

著者らはこれまで、ピストンシリンダ型クランプセルを利用した高圧熱分析装置の開発を進めてきた。この方式では、室温で加圧した後にセルを機械的に固定するため、測定中に圧力を動的制御する必要がなく、比較的安定した熱分析信号が得られる。一方で、試料や圧力媒体の熱収縮によって測定中の圧力が変化するため、熱異常発生時の圧力を決定できないという問題があった。また、相転移に伴う体積変化やアニール中に進行する状態変化については熱分析だけでは十分な情報が得られない。

そこで本研究では、試料内部に圧力センサーを組み込み、熱分析信号と圧力変化を同時に測定できる高圧熱分析装置を開発した。本手法では熱量と圧力を同時に測定することで、従来の高圧熱分析では困難であった相転移圧力の決定や体積変化の追跡を可能とすることを目指した。また、モデル試料を用いて装置性能を評価するとともに、高圧領域での課題についても検討した。

2. 熱量・圧力同時測定装置の開発

装置は二段式 GM 冷凍機を用いた低温測定システムであり、圧力セル全体を真空断熱空間内に設置した。二重の輻射シールドを設けることで外部からの熱流入を抑制し、広い温度範囲において安定した温度制御を可能とした。室温から 10 K までの温度範囲で安定した温度制御が可能である。

圧力セルにはピストンシリンダ型クランプセルを採用した。試料はテフロンセル内部に封入され、室温で所定圧力まで加圧した後に機械的に固定される。この構造により、測定中に外部ポンプを接続する必要がなく、圧力制御に伴うノイズや温度変動を避けることができる。Fig.1 に開発した装置のクランプセル及び内部の概略を示す。

試料温度測定には E 熱電対を用いた。熱電対は 3 対を直列につなぐことで感度を高めた。熱電対接点を試料内部に配置することで、試料の温度変化を直接測定した。また、圧力測定にはマンガン線を用いた抵抗式圧力ゲージを採用した。マンガン線は低温まで圧力係数の温度依存性が無視できるほど小さく、低温での圧力測定に広く用いられている材料である。本研究では四端子法に

よってマンガン線抵抗を測定し、あらかじめ取得した常圧での温度依存性と、室温での圧力係数を用いて圧力を求めた。

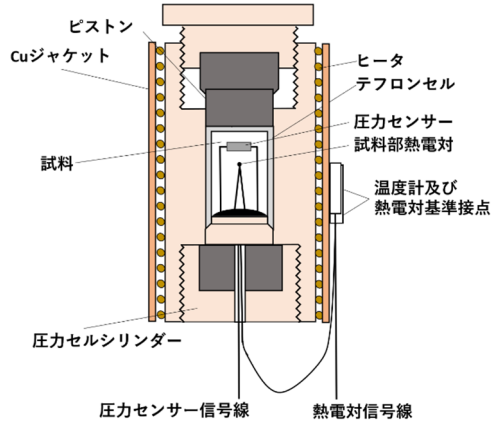


Fig. 1 熱量・圧力同時測定装置の概略図。クランプセルおよび試料空間の模式図を示す。

圧力センサーを試料内部に直接配置したことにより、試料が実際に受けている圧力をリアルタイムで測定できるようになった。この点が従来法との最大の違いである。従来のクランプセル型熱分析では、室温での印加圧力しか分からず、低温で相転移が発生した際の圧力は推定するしかなかった。本手法では熱異常が観測された温度における圧力を同時に取得できる。

さらに圧力変化は試料の体積変化を反映するため、熱分析では検出が困難な現象の観測も期待できる。例えばアニール中に進行する結晶成長や相分離は、熱流としては極めて小さいが、高密度の相への相転移では、圧力減少が生じ、低密度相への相転移では、圧力上昇が生じるなど、密度変化を伴う相転移を圧力変化として観測できる可能性がある。

3. モデル試料による性能評価

開発した装置の性能を評価するため、アルコール水溶液をモデル試料として測定を行った。アル

コール水溶液は、融解、結晶化、構造相転移、相分離など、異なる密度の相への変化が期待される。また、本試料は常圧において複数の熱異常を示し、高圧下での熱分析装置の評価試料として適している。本研究では熱量と圧力の同時測定が可能であるかを検証することを主目的とした。

3.1. 3 kbar 印加試料の熱量・圧力同時測定

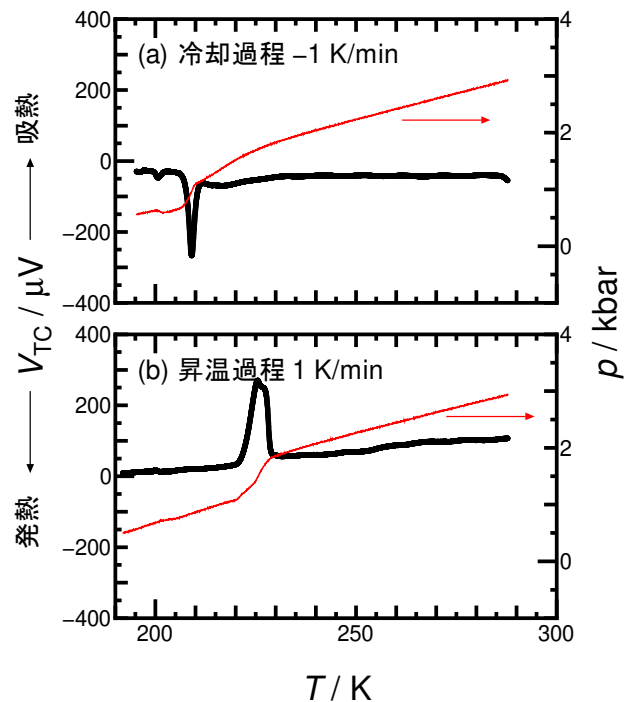


Fig. 2 3 kbar 印加試料の測定結果。(a) 冷却過程、(b) 昇温過程。左軸は熱電対起電力、右軸は試料空間内の圧力を示す。

Fig.2 に室温で 3 kbar まで圧力印加した試料の測定結果を示す。試料を室温から 1 K/min で冷却測定 (Fig. 2(a)) を行い、その後 1 K/min で昇温測定 (Fig 2(b)) を行った。

冷却過程では 218 K をピークとするブロードな発熱、209 K と 201 K のシャープな発熱と複数の発熱過程が観測された。従来の熱分析ではこれらの発熱反応のみが観測対象となるが、本研究では圧力変化も同時に測定しているため、それぞれの

熱異常に対して試料内部でどのような体積変化が起こっているかを追跡できる。実際に発熱ピークが観測された温度領域では圧力にも明瞭な変化が観測され、熱異常と圧力変化との対応関係を確認することができた。

熱異常が見られない領域でも、徐々に圧力が減少しているが、これは、試料そのものの熱収縮による効果である。一般に高压セルの材料である金属に比べ、有機物は熱膨張率が大きいので温度を下げると自然と内部の圧力が低下する。高压測定用の圧媒体として用いられるダフニオイル 7373 で室温から 4 K まで、約 1.5 kbar の圧力減少があることが報告されている^[2]。

特筆すべきは、218 K のブロードピークである。従来法ではこのようなブロードな現象に関して、温度制御の揺らぎに由来するのか試料由来であるかを判断するのは難しかった。しかし、本測定では、明確な圧力減少も同時に観測されており、温度制御の揺らぎではなく、試料に由来する現象であることが確認できた。圧力セルのような巨大な熱浴を正確に温度制御することは難しく、同時測定の利点が発揮された形である。

また、209 K と 201 K の熱異常はどちらもシャープだが、圧力変化の方向が異なる。209 K は圧力が減少しており、高密度相への転移、201 K は圧力が増加しており、低密度相への転移であることが示唆される。

昇温過程では吸熱ピークが観測された。圧力変化も同時に測定することで、その温度における圧力を決定することができた。クランプセル型測定では室温で加圧した圧力と低温での圧力は大きく異なるため、この情報は極めて重要である。

また、昇温終了後の圧力センサーは、測定開始時と同じ値を示した。このことは、用いた圧力センサーが熱操作によって不可逆な変形をしてい

ないことを示している。

従来のクランプセル型高压熱分析では、熱異常の存在は分かっても、その際にどのような体積変化が生じているかを知ることは困難であった。本研究で開発した装置では圧力情報を同時取得することで、熱分析だけでは得られない情報を取得することが示された。つまり、吸熱発熱信号だけからそれぞれの起源を判断することは容易ではないが、圧力変化を同時に観察することで現象の識別に有用な情報が得られることが示された。

3.2. アニール過程の圧力変化

高压熱分析法の特徴を検証するため、試料を一定温度で長時間保持するアニール実験を行った。Fig. 3 にその結果を示す。アニール開始直後から圧力は連続的に変化し、その変化は数時間にわたって続いた。特に初期には比較的大きな圧力減少が観測され、その後緩やかな変化へと移行した。圧力減少は、高密度相の生成を示唆している。

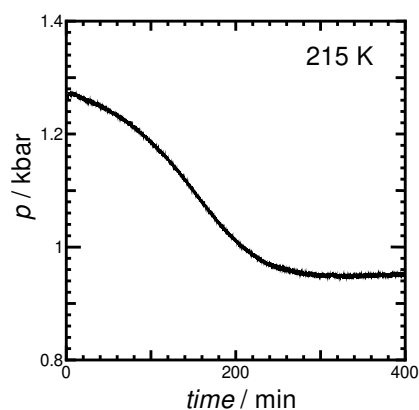


Fig. 3 アルコール水溶液試料の 215 K におけるアニール中の圧力変化。

この結果は、試料内部で長時間にわたる状態変化が進行していることを示している。一般的な DSC では一定温度で進行する現象の観測は容易ではない。例えば、等温下で進む、結晶成長や相分離のような現象は発熱量が小さい場合が多く、ベースラインとの区別が困難になる。実際本研究

でも、アニール中の吸熱・発熱は有意には観測されなかった。一方で本研究では圧力変化を利用することにより、等温条件下で進行する現象を追跡することができた。

さらに興味深い点として、圧力変化は数百分程度の長時間にわたって継続していた。このことは試料内部で進行する構造変化が想像以上に長い時間スケールを持つことを示している。熱量のみを測定する従来法では、このような情報を得ることは難しい。本研究で開発した熱量・圧力同時測定法は、アニール現象や緩和現象の研究において有力な手法となることが期待される。

申請時には、圧力変化を利用することでアニール中の状態変化を観測できる可能性を提案していた。本研究の結果は、その着想が実際に有効であることを示したものと考えられる。

3.3 相転移温度の圧力依存性の検討

室温で 5 kbar、7 kbar まで圧力印加した試料の測定を行った。3 kbar 測定と同様に、冷却および昇温過程において熱異常と圧力変化を同時に観測することができた。圧力が高くなることで昇温時の吸熱ピーク温度は、240 K、249 K と上昇した。

相転移温度の圧力依存性とクラウジウス・クラペイロンの式からは、転移エンタルピーや体積変化が逆算できる。従来法では、正確な圧力が分からないことから、クラウジウス・クラペイロンの式の適用に限界があったが、本研究では、熱異常が発生した温度だけでなく、そのときの圧力も正確に決定することができることから、クラウジウス・クラペイロンの式を用いた解析に有効であると考えられる。

4. 水試料への適用と高圧領域での課題

さらに装置の適用範囲を検証するため、水を対象に本手法による熱量・圧力同時測定を行った。常圧で得られる通常の氷は 1h 相と呼ばれ、高圧下

では密度の異なる様々な氷相が形成することが知られている^[3]。そのため、水は高圧測定系の評価に適した試料である。また結晶化や相転移に伴う体積変化が大きく、圧力センサーの評価にも有効であると考えた。

測定の結果、熱異常および圧力変化の観測そのものは可能であった。しかし測定終了後に常温へ戻した際、圧力ゲージ出力が同じ温度の測定開始の値に戻らない現象が観測された。興味深いことに、同様の現象は約 7 kbar 領域で測定を行ったアルコール水溶液の測定でも観測されている。

一方で、圧力センサーそのものは、室温で 20 kbar 程度までの圧力履歴に対して、異常を示さず、この問題は、試料の状態変化が圧力センサーへ不可逆的影響を与えたものと理解される。

氷結晶の成長に伴って局所的な応力が発生する。また結晶が圧力センサー表面に固着する可能性も考えられる。こうした影響によってマンガニン線に異方的応力が加わり、塑性変形あるいは不可逆なひずみが生じた結果として常圧時の抵抗値が変化した可能性がある。

本研究では原因の完全な解明には至らなかったものの、圧力センサーの異常が重要な課題であることを明らかにした。また、測定前後の抵抗値を比較することで圧力センサーの健全性を評価することも確認された。

この結果は、今後さらに本測定の適用範囲を拡大するためには圧力センサー構造の改良が必要であることを示している。

5. 結論

本研究では、高圧下において熱量と圧力を同時測定できる熱分析装置を開発した。試料内部にマンガニン圧力ゲージを配置することで、熱異常と圧力変化を同時に取得することに成功した。

モデル試料による評価では、相転移に伴う熱異

常と圧力変化を同時観測できることを確認した。
またアニール中のような等温過程についても圧力変化を利用して追跡できることを示した。

さらに水試料への適用により、圧力ゲージに不可逆変化が生じる可能性があることを明らかにした。この結果は装置改良に向けた重要な知見である。

以上の結果から、本研究で開発した熱量・圧力同時測定法は、高圧下における相転移や構造変化の研究に有効な手法であり、今後の高圧熱分析技術の発展に寄与するものと期待される。特に、熱量と圧力を同時に取得できることは、従来法では得られなかった情報を与える点で重要である。

6. 参考文献

- [1] Atsushi Nagoe, Shinji Iwaki, Masaharu Oguni, and Ken-ichi Tôzaki; Pressure Dependence of the Liquid-Liquid Phase Transition of Nanopore Water Doped Slightly with Hydroxylamine, and a Phase Behavior

Predicted for Pure Water, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83, (2014), 094601.

- [2] Keizo Murata, Harukazu Yoshino, Hari Om Yadav, Yoshiaki Honda, Naoki Shirakawa; Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, Daphne 7373, *Rev. Sci. Instrum.*, 68, (1997), 2490-2493.
- [3] Aleks Reinhardt, Mandy Bethkenhagen, Federica Coppari, Marius Millot, Sebastien Hamel & Bingqing Cheng; Thermodynamics of high-pressure ice phases explored with atomistic simulations, *Nature Comm*, 13, (2022), 4707.

7. 謝辞

本研究は公益財団法人島津科学技術振興財団の研究開発助成によって実施されたものである。研究遂行にあたりご支援を賜った同財団に深く感謝申し上げます。