

# 水素雰囲気中の TG-DTA 測定

TG-DTA Measurement in Hydrogen  
Atmosphere

桃田道彦, 佐藤博明

## 1. はじめに

熱分析の応用を広げるためには、測定条件を拡大することも有効な手段である。水素雰囲気中のTGやDTAの測定もその一つである。例えば、鉄鉱石の還元反応<sup>1)</sup>、触媒の効果の評価<sup>2)</sup>、超伝導物質の特性および酸素欠量の決定<sup>3),4)</sup>など、様々な物質の還元挙動の把握や<sup>5)</sup>、速度論的解析<sup>6)</sup>などに水素雰囲気中の測定が利用されている。また石炭の液化や水素吸蔵合金の研究には、高圧水素雰囲気中のDTAやTG<sup>7)</sup>の測定が行なわれている。

本稿では、白金系熱電対を、雰囲気ガスとの反応や劣化から保護しながら測定できる耐蝕試料ホルダーを用いて、水素雰囲気中でDTAとTGを測定した場合の結果を、2,3の測定例を混えながら紹介する。

## 2. 実験

用いた装置の測定部と、雰囲気ガスの流路のダイヤグラムをFig. 1に示す。DTAとTGの検出には、理学電機製示差熱天秤(TG-DTA, 8110)高温形をベースとして用い、試料ホルダに耐蝕形を採用した。この耐蝕形試料ホルダは、熱電対をアルミナ製試料受け皿の中に封入し、直接雰囲気ガスと接触しないように構成されている。これは熱電対の劣化をおさえ、ホルダの寿命を延すために効果がある。試料はアルミナ製試料容器につめた。昇温速度は10K/minと20k/minを用いた。

水素雰囲気への置換は次の手順で行なった。①真空ポンプを用いて測定系全体を排気する。②高純度窒素ガスを導入し常圧にもどす。③フローガスを窒素から高純度水素(99.999%以上)に切り換え、流速1000ml/minで約30分流した後、ニードルバルブで50~800ml/

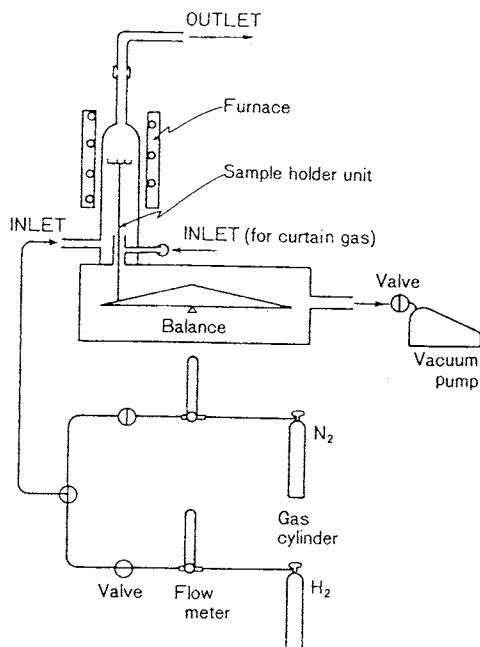


Fig. 1 Conceptual diagram of the balance and gas flow system.

minに調節して測定を開始した。

装置の特性を調べるための試料には、純度99.999%以上の純金属In, Sn, Pb, Al, Ag, Auを用いた。測定例のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、関東化学社製特級試薬を用い、Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>は、東大北沢研究室から提供いただいた。

## 3. 結果

### 3.1 測温精度

水素雰囲気中で純金属In, Sn, Al, Agの融点を測定し、融解ピークの立上り温度と文献値の比較を行なった。各測定温度とも文献値からのずれは、0.2~1.3Kの範囲で、熱電対の許容誤差内であった。この傾向は窒素雰囲気中の測定<sup>8)</sup>および通常のホルダの場合と同様であった。

### 3.2 DTAの感度および分解態

Fig. 2に鉛の融解のDTAピークを示す。①は通常のホルダを窒素中で使用した場合で、ピークの高さ、面積とも最も大きい。②③は耐蝕ホルダを窒素中と水素中で用いた場合で、水素中が最も低い感度を示した。

Fig. 3にピーク面積から求めた感度の温度依存性を示す。①は通常のホルダの窒素雰囲気中の測定、②③は耐蝕ホルダの窒素中と水素中の測定結果である。縦軸は感度を表わし、通常のホルダで測定したインジウムを100%としたときの比である。感度は温度が上がるに従っ

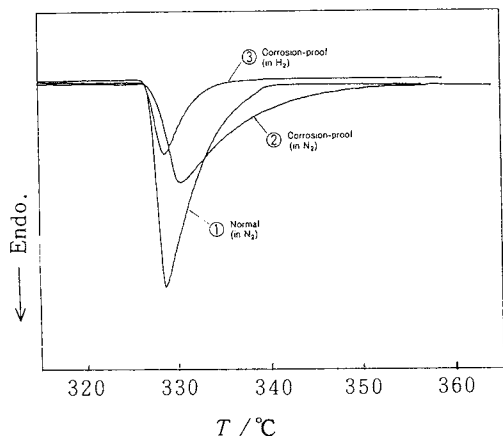


Fig. 2 DTA curves of the melting point. (sample: lead 42.53 mg, heating rate: 10 K/min)  
 ① Normal sample holder, ②, ③ Corrosion-proof sample holder.

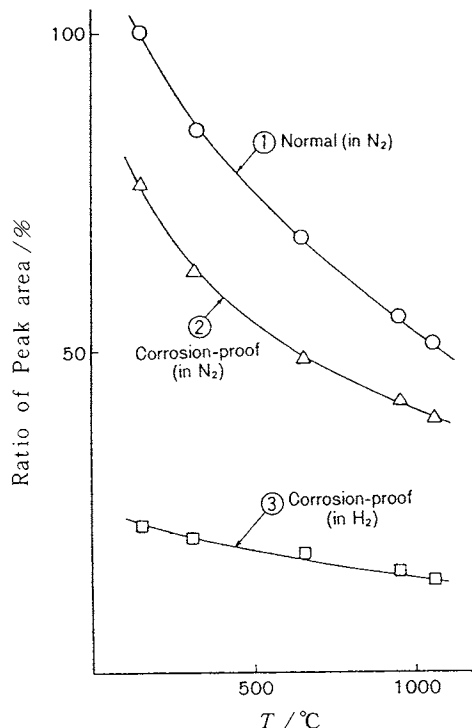


Fig. 3 Plots of the sensitivity vs. temperature. (heating rate: 10 K/min)  
 ① Normal sample holder, ②, ③ Corrosion-proof sample holder.

て減少し、水素中の場合、金の融解温度での感度は、インジウム温度の感度の約60%である。また試料ホルダを耐蝕化することによる感度の低下は、通常ホルダの約25%にとどまっている。

Fig. 2より分解能の傾向がわかる。水素中の測定③は、窒素中②と比べ、ピークの頂点、ベースラインへの戻り共に早く、分解能のよいことを示唆している。

### 3.3 水素ガスの流量の影響

水素ガスの流量を変えて、鉛と銀の融解ピークを測定した<sup>8)</sup>。ピークの立上り温度は、水素ガスの流量の増加とともに低温側にシフトする。特に800~1000 ml/minと極端に多く流すと2~4 Kの差を生じる。しかし実用的に使用する50~200 ml/minの範囲でシフト量は、鉛の温度で0.2 K、銀で0.4 Kであった。

ピークの面積および高さは、水素を流した場合と、静止した場合で異なる。どちらも静止した場合が大きく、面積は、流した場合の鉛で1.7倍、銀で1.4倍であった。

DTAのベースラインは、水素ガスの流量が少ない方が安定し、ガスの流量が多くなるに従って湾曲が大きくなる<sup>8)</sup>。TGのドリフト量も流量による影響がわずかにあり、流量が多くなるに従って減量側へシフトする。

### 3.4 測定例

水素雰囲気中でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を測定した結果をFig. 4に示す。測定は、試料量58.77 mg, 昇温速度20 K/min, 水素の流量100 ml/minで行なった。300℃附近から585℃附近にかけて減量が観測され、このときの減量値29.7%は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がFeに還元される値30.0%に0.3%の差で一致している。更にDTA曲線においては、780℃附近に鉄の磁気変態点が発見され、910℃附近に鉄の転移点が発見された。

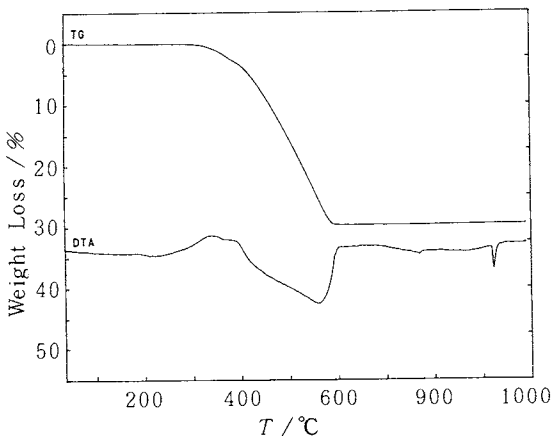


Fig. 4 TG-DTA curves of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (sample weight: 58.77 mg, heating rate: 20 K/min, hydrogen gas flow rate: 100 ml/min)

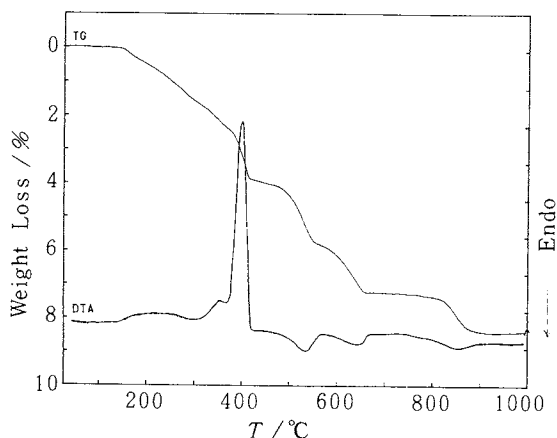


Fig. 5 TG-DTA curve of  $Ba_2YCu_3O_7$ , (sample weight: 56.69 mg, heating rate: 10 K/min, hydrogen gas flow rate: 100 ml/min)

出されている。 $Fe_2O_3$ の空気中の測定では300°C附近からの減量はなく、磁気変態点も検出されない。

Fig. 5に超伝導酸化物 $Ba_2YCu_3O_7$ のTG-DTA曲線を示す。測定は試料量56.69mg, 昇温速度10K/min, 水素の流量100ml/minで行なった。TG曲線は900°C附近まで段階的に還元による減量が続く、 $BaO$ と $Y_2O_3$ と金属Cuになる反応<sup>3),4)</sup>をとらえている。この減量率から酸素欠陥量 $\delta$ が求められ、この試料の場合0.01であった。150°Cから420°Cまでに4~5段階の減量が含まれており、DTA曲線からは、370°Cから420°Cにかけて大きな発熱ピークが検出されている。

#### 4. おわりに

水素雰囲気中のDTAやTGの特性は、感度、分解

ドリフト、ベースラインの安定性などにおいて、空気中や窒素中と異なった挙動を示す。これは水素の熱伝導の良さと分子量の小ささに起因すると考えられる。したがって、測定とデータの解析を行なう場合は、水素中での装置の特性をよく把握することが重要である。

耐蝕形試料ホルダは、水素雰囲気ガスによる劣化や破損から装置を保護しながら、同雰囲気中の反応を検出することができるのみならず、他の特殊な雰囲気にも応用が可能である。今後、更に応用が広がることを期待する。

#### 謝 辞

超伝導酸化物の試料を御提供いただきました東大北沢研究室の岸尾講師の御好意を深謝いたします。

#### 文 献

- 1) R. Hughes, E.K.T. Kam, H. Mogadam-zadeh, *Thermochimica Acta* **59**, 361 (1982).
- 2) G.C. Bond, J.B.P. Tripathi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **72**, 933 (1976).
- 3) 菊地昌枝, 常盤文子, 長瀬賢三, 鈴木勲子, 庄野安彦, 日本結晶成長学会誌 **14**, 204 (1987).
- 4) P.K. Gallagher, H.M. O'Bryan, G.S. Grader *Thermochimica Acta* **137**, 373 (1989).
- 5) 清水崇, 長尾輝夫, 福島純, 熱測定 **14**, 95 (1987).
- 6) Y.K. Rao, H. Bagheri, *React Solids* **5**, 29 (1988).
- 7) S. Ono, E. Akiba, K. Imanari, *Met-Hydrogen Syst*, pp. 467-475 (1982).
- 8) 桃田道彦, 佐藤博明, 理学電機ジャーナル **20**, 35 (1989).