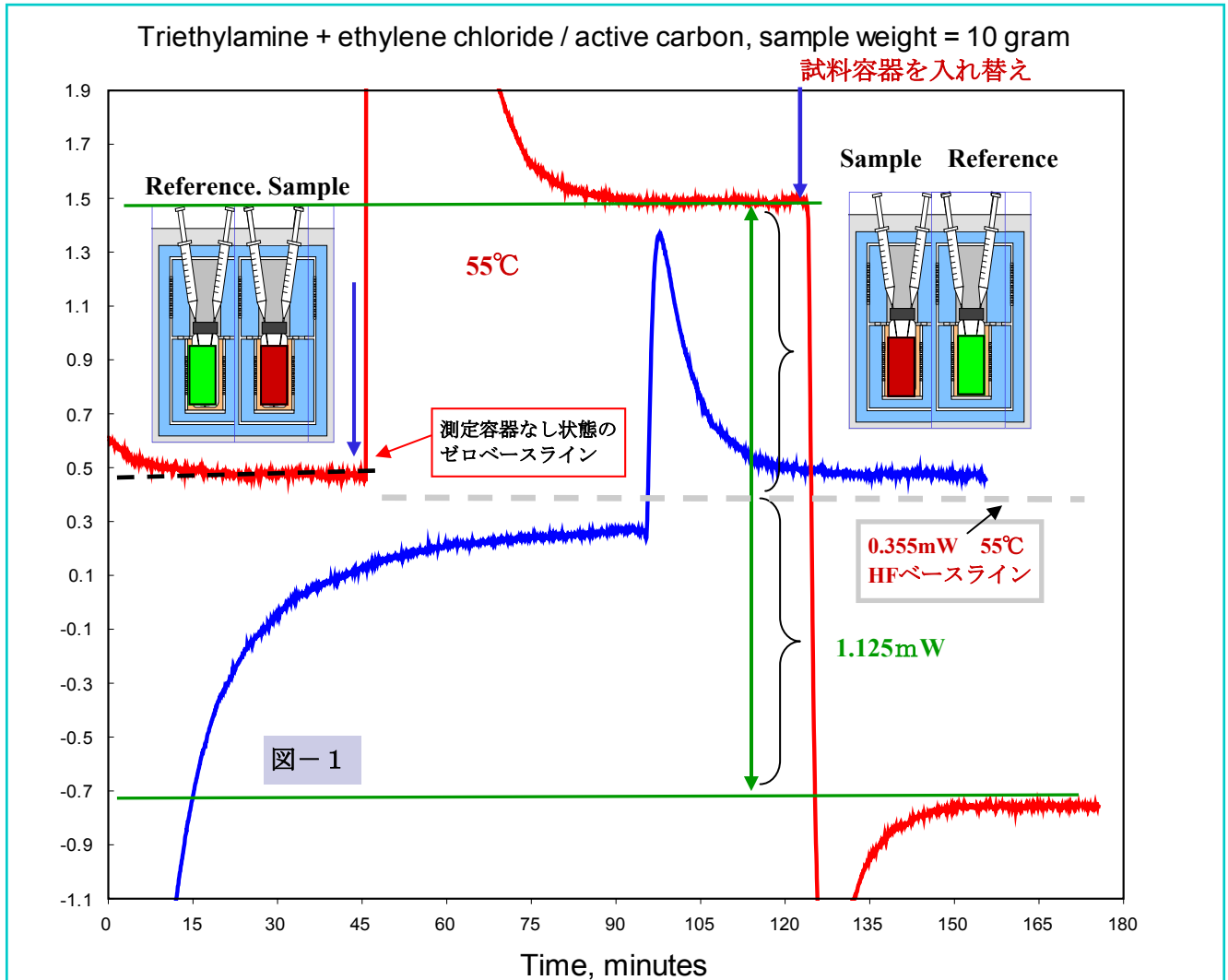


Technical Note テクニカルノート No.TN-13R/1 18 May' 11

Title:スイッチ法で真のゼロベースラインを知る。



SuperCRCのような高感度カロリメータではヒートフロー信号は0.000mWにはならず、ある値の±XmWを指示します。このX値は個別装置に特有で、しかも季節ごと、日々日夜によって変わります。それでは本当のゼロベースラインはどこにあるのでしょうか？

SuperCRCやC80のような双子型熱量計はスイッチ法により真のゼロベースラインを求めることができます。これは測定途中で測定試料容器と基準試料容器を、スワップするという簡単な方法です。ゼロベースラインは容器をスワップする前後のそれぞれ安定したベースラインの間の中点です。例として上図の赤色曲線55°C等温測定における発熱量を求めて見ます。

試料をスワップする前後に得られたそれぞれのベースラインはそれぞれ1.48mW、-0.77mWです。スワップする前後のヒートフロー信号の差は2.25mWです。

それぞれのベースラインの差分の1/2の1.125mW移動した位置(0.355mW)がゼロベースラインです。したがって測定サンプルの発熱量は1.48-0.36=1.12mW(0.112mW/g)となります。

断熱状態を想定する場合、サンプルの比熱Cpが判れば、断熱上昇温度が計算できます。

仮にサンプルの比熱Cpを 3J/g・°Cと仮定し、1分間での断熱上昇温度ΔTは

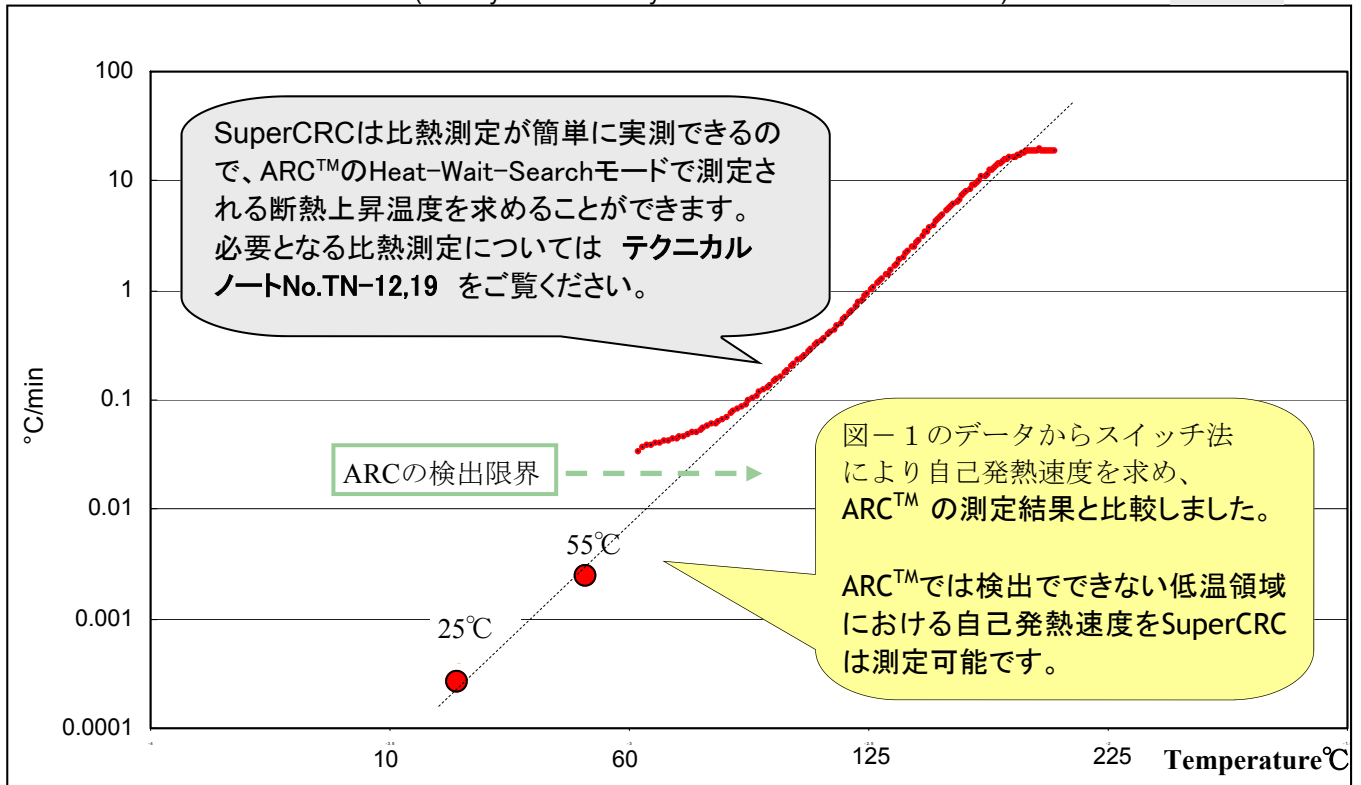
$$\Delta T = (0.112\text{mW/g} \times 60\text{sec}) / 3\text{J/g}\cdot\text{°C} = 0.00224\text{°C}$$
 となります。

Technical Note テクニカルノート

No.TN-13R/2 18 May '11

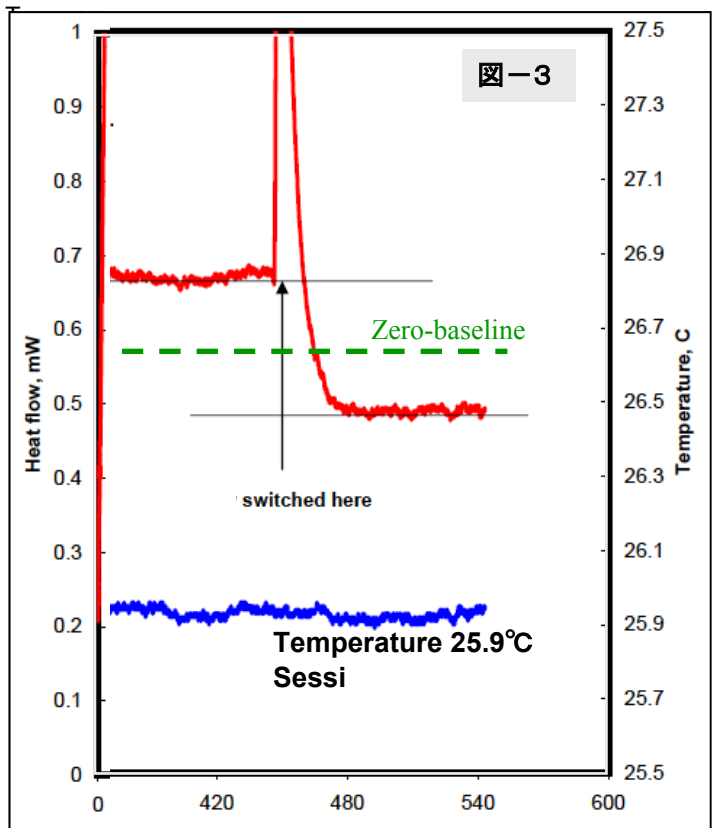
Self heat rate measurements using microcalorimetry and low-phi ARC
(Triethylamine + Ethylene Chloride / Active Carbon)

図-2



スイッチ法が利用される応用例として、2次電池の自己放電の測定があります。図-3はリチウム・イオン電池(18650タイプ)を3.7Vにフル充電した後の自己放電をSuperCRCで測定したものです。データによれば自己放電量は約95 μ Wであることがわかります。CRCは最大直径20.5mm円筒形サンプルであれば測定が可能です。直径が20.5mmより大きい電池にはサンプル容量が3倍(45mL)のReactMaxをお勧めします。

CRCファミリーの熱量検出範囲は他の熱量計には類を見ない広いダイナミックレンジをもっています。暴走反応時に生じる10Wレベル(リッタースケールの反応熱量計では1000Wの発熱に匹敵)から10~20 μ Wまで、6桁の測定レンジをカバーしています。
高感度と使い勝手の良さで物質危険性評価から、スケールアップ、反応プロセス動的解析まで、広い応用測定をカバーしています。



OmniCalは熱慣性ファクター $\phi=1$ であるD-ARCを商品化しています。(2011年5月現在)

株式会社パルメトリクス さやま研究室 kaneko@palmetrics.co.jp