

DSC データによる固相の熱分解反応の動力学的解析

田辺幸夫*, 大塚良平*

(昭和52年5月11日受理)

Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Solid State by DSC-Data

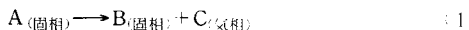
Sachio Tanabe* and Ryohei Otsuka*

In the kinetic analysis of thermal decomposition of the solid state, the writers have tried to express the reaction rate in the form, $d\alpha/dt = Z \exp(-\Delta E/RT) \cdot f(\alpha)$; $f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p$ proposed by Šesták and Berggren, using a series of DSC data under different heating rates.

This method has been applied to the thermal decomposition of magnesite, giving the following results; activation energy (ΔE), 37.9 kcal mol⁻¹ (158.6 kJ mol⁻¹); Frequency factor (Z), 1.29×10^9 ; $f(\alpha) = \alpha^{5.7} (1-\alpha)^{2.0} [-\ln(1-\alpha)]^{5.0}$. These values are supported by those obtained by the method of Achar, Brindley and Sharp, and are in good agreement with literature data.

1. 緒言

次式で表わされる固相の熱分解反応



は、気体発生による重量減少および反応熱による熱量吸収を伴う。これらの量はこの反応の反応率や反応速度を直接反映しているものと考えることができる。反応の動力学的解析には、しばしばTGデータが使用される。

一方、この反応はDTAやDSCでは吸熱反応として観測される。特にDSCの場合、ベースラインからのピークの高さはその温度における吸熱速度に等しいので(1)式に示される反応については、結局、反応速度を直接示していることになる。

さらにDSCでは、1) 吸収熱による温度低下が補償され試料温度の直線上昇性がよく、2) 数値的処理においては微分操作は積分に比べて大きな誤差を生じ易く、解析にあたっては微分型データの方が扱い易い、など他の測定法に比べて有利な点が多い。

吸熱反応をDSCデータから定量的乃至動力学的に解析する方法は既に明らかにされているが¹、本報告ではこれを一部拡張して固相の熱分解反応に適用することを試みた。解析例としてはマグネサイト(MgCO₃)を取りあげた。

2. 解析方法

(1)式で表わされる反応の反応速度は、一般に

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{v} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

により表わされるとされている。ここで α は反応率、 T は絶対温度、 v は昇温速度、 R は気体定数、 Z は頻度因子、 ΔE は活性化エネルギーである。 $f(\alpha)$ は反応機構により定まる α のみの関数であり、これまでに種々の反応モデルによる関数が提案されている^{2,3}。さらにŠestákとBerggren⁴はこれらの多くの式は

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p \quad (3)$$

により統一的に表わし得ることを示している。

(1)式で $f(\alpha)$ が既知であるかまたは数種に限定し得る場合にはAcharら⁵の方法により解析を行うことができる。即ち

$$\ln\left\{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \frac{1}{f(\alpha)}\right\} = -\frac{\Delta E}{RT} + \ln\left(\frac{Z}{v}\right) \quad (4)$$

* 早稲田大学理工学部資源工学科：東京都新宿区西大久保4-170

Department of Mineral Industry, School of Science and Engineering, Waseda University, 170, 4-Chome, Nishiokubo, Shinjuku-ku, Tokyo

の関係から、 $1/T$ に対して(4)式の左辺をプロットすることにより、プロットの直線性から仮定した $f(\alpha)$ の妥当性を判定することができ、直線が得られればその傾きと切片から ΔE 、 Z の値を計算することができる。

しかし多くの場合、反応のほぼ全域にわたって直線性を与える関数は見出し難く、また測定精度の上から関数間の差を明確にすることが困難である場合も多い⁵⁾。

(2) 一方 $f(\alpha)$ の関数型が全く任意なものであるとすれば、

$$f(\alpha) = \left(\frac{v}{Z}\right) \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (5)$$

から容易に分かるように、唯1回の測定だけからでは ΔE と $f(\alpha)$ とを同時に決定することは困難である(任意の ΔE と(5)式の右辺を適当な α の関数で十分な精度で近似することができる)。

これを可能にするためにはより多くの情報を得る必要があるが、反応機構は昇温速度に依存しないと仮定することができれば、昇温速度のみを変えた一連の測定を行うことによりその目的を達成することができる¹⁾。(2)式より

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_c^i \cdot v^i\right] = -\frac{\Delta E}{RT_c^i} + \{\ln Z + \ln f(\alpha_c)\} \quad (6)$$

ここで $(d\alpha/dT)_c^i$ 、 T_c^i は各々昇温速度 v^i の測定において反応率 α がある任意の値 α_c になる時の $d\alpha/dT$ 、 T の値を示す。 $1/T_c^i$ に対して(6)式の左辺をプロットすれば、 $f(\alpha_c)$ は v^i の変化に依らない定数であるので、プロットは直線となり、その傾きから ΔE が計算される。以上の解析方法は既に良く知られているものである。

さらに得られる直線の $1/T_c^i = 0$ における切片の値は $\ln Z + \ln f(\alpha_c)$ の値を表わしているので、種々の α_c に対して同様のプロットを行うことにより α と $f(\alpha)$ の関係を得ることができる。

$f(\alpha)$ の関数型として前述の(3)式を仮定すれば

$$\ln Z + \ln f(\alpha) = \ln Z + m \ln \alpha + n \ln(1-\alpha) + p \ln\{-\ln(1-\alpha)\} \quad (7)$$

これは未知量 m 、 n 、 p および $\ln Z$ に関して線形である。したがってプロットの切片から得られる α と $\ln Z + \ln f(\alpha)$ との関係に最小自乗法を適用することにより、容易に m 、 n 、 p および $\ln Z$ を定めることができる。

3. 試料および測定

試料はオーストラリア、メルボルン郊外キャンベルフィールド産マグネサイトを用了。化学分析の結果、微量の Ca、Al、Fe が認められたがほぼ純粋のマグネサイトである。試料は 325 mesh 以下の粉末とし、各測定と

も試料量を 10.0 mg に統一した。使用した DSC 装置は理学電機(株)製サーモフレックスであり、直径 5 mm、深さ 2.5 mm の円筒状の白金パンを用い、空気中で、昇温速度のみを 19.7 °C/min(No.1)、9.77 °C/min(No.2)、4.86 °C/min(No.3)、1.22 °C/min(No.4) の4段階に変えて測定した(昇温測定はいずれも実測値である)。

4. 解析結果

No.1~No.4 の測定結果を用いて、前述の(6)式のプロット ($\ln[(d\alpha/dT)_c^i \cdot v^i] - 1/T_c^i$ プロット) を、 $\alpha_c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.7, 0.9$ として行った結果を Fig.1 に示す。No.4 の反応率の小さい部分(右下の3点)を除けば、各々のプロットは十分に直線と見做し得るものである。さらに α_c を 0.05 から 0.05 間隔で 0.95 までとして、同様のプロットを行って得られた直線の傾きは、 $\alpha_c = 0.15 \sim 0.95$ の範囲でほぼ一定と見做し得るものであった。

これらの事実は、この反応は(2)式により記述し得る反応であり、その反応機構は昇温速度に依存しないという仮定が十分に満たされていることを示すものと考えられる。傾き一定と見做される $\alpha_c = 0.15 \sim 0.95$ におけるプロットのすべての点 ($4 \times 17 = 68$ 個の点) に対して、最小自乗法により 17 本の平行直線群(未知量は1つの傾きと17個の切片)を定める事により、 $\Delta E = 37.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($158.45 \text{ kJ mol}^{-1}$) が得られた。さらに同時に得られた17個の切片の値を α に対して図示したものが Fig.2 の黒丸である。

これら 17 個の値を前述(7)式に代入して、 m 、 n 、 p および $\ln Z$ を定めると

$$m = -5.706, \quad n = 1.987, \quad p = 5.017$$

$$\ln Z = 20.98 (Z = 1.29 \times 10^9)$$

が得られた。このようにして求めた関数を図示すると Fig.2 の実線となり、切片より得られた値との差は 0.01

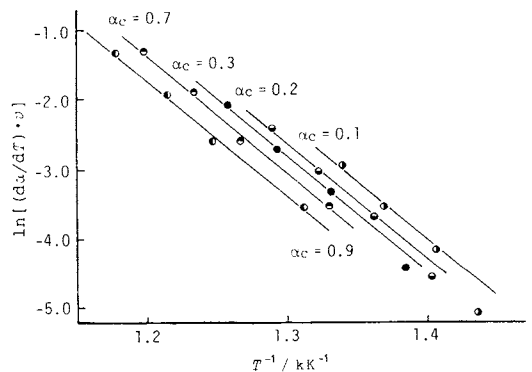


Fig. 1 Plots of $\ln[(d\alpha/dT) \cdot v]$ versus $1/T$ for α_c indicated in the figure

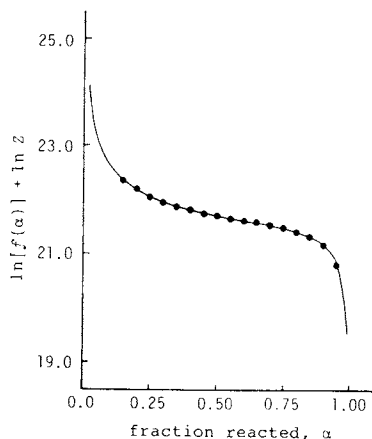


Fig. 2 Plots of $\ln[f(\alpha)] + \ln Z$ versus α . Filled circles indicate the values obtained from $\ln[(d\alpha/dT) \cdot v] - 1/T$ plots. The full line corresponds to the function, $f(\alpha) = \alpha^{-5.706} (1-\alpha)^{1.987} [-\ln(1-\alpha)]^{5.017}$.

程度である。

この得られた関数 $f(\alpha)$ を用いて、No. 1~No. 4 の各々の測定結果について前述の Achar らの方法 ($\ln[(d\alpha/dT) \cdot 1/f(\alpha)] - 1/T$ プロット) により解析した結果を Fig. 3 および Table 1 に示す。 $\alpha = 0.1 \sim 0.9$ の広い範囲でプロットは十分な直線性を示しており、計算された ΔE および Z の値も先に得られている値とほぼ一致している。

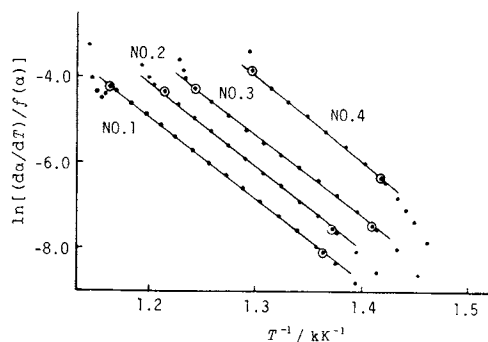


Fig. 3 Plots of $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ versus $1/T$ ($f(\alpha) = \alpha^{-5.706} (1-\alpha)^{1.987} [-\ln(1-\alpha)]^{5.017}$) under different heating rates; No. 1: 19.7 °C/min, No. 2: 9.77 °C/min, No. 3: 4.86 °C/min, No. 4: 1.22 °C/min. The ranges of α shown in Table 1 are indicated by open circles in the figure.

Table 1 Kinetic parameters for the decomposition of the magnesite obtained by the method of Achar *et al.* (The kinetic equation used is $f(\alpha) = \alpha^{-5.706} (1-\alpha)^{1.987} [-\ln(1-\alpha)]^{5.017}$)

	heating rate $v / ^\circ\text{C min}^{-1}$	activation energy $\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$	frequency factor Z	range of α
No. 1	19.7	37.86	1.230×10^9	0.07-0.99
No. 2	9.77	39.37	3.410×10^9	0.09-0.91
No. 3	4.86	36.35	0.485×10^9	0.09-0.93
No. 4	1.22	38.74	2.286×10^9	0.16-0.99

5. まとめ

昇温速度のみを変えた一連の DSC データを用いて、空气中におけるマグネサイトの熱分解反応を解析した結果、この反応の反応速度は、一般に仮定されているように

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (t \text{ は時間})$$

で表わされ、反応機構は 1.25 °C/min ~ 20 °C/min の程度では昇温速度に依存しないことが示された。また活性化エネルギーの値は 37.9 kcal mol⁻¹ (158.6 kJ mol⁻¹)、頻度因子は 1.29×10^9 である。関数 $f(\alpha)$ は、Šesták と Berggren の式を仮定することにより

$$f(\alpha) = \alpha^{-5.7} (1-\alpha)^{2.0} [-\ln(1-\alpha)]^{5.0}$$

が得られた。しかしこの結果から直ちに具体的な反応モデルを得ることは現段階ではまだ困難である。反応機構そのものの物理的解釈は種々の観点から総合的になされる必要があるが、それらについては今後さらに検討していく予定である。

なお本報告における数値的処理は東京大学大型計算機センター HITAC 8800/8700 システムを使用して行った。

参考文献

- 1) 例えば、三田 達, 熱測定講習会テキスト p:50 (1976)
- 2) J. H. Sharp, G. W. Brindley and B. N. N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 379 (1966)
- 3) J. Šesták and G. Berggren, *Thermochim. Acta* 3, 1 (1971)
- 4) B. N. N. Achar, G. W. Brindley and J. H. Sharp, *Proc. Int. Clay. Conf., Jerusalem* 1, 67 (1966)
- 5) 大塚良平, 田辺幸夫, 日本鉱業会誌 92, 159 (1976)