

熱分析による固相反応の動力学的解析法 に対する検討

田辺 幸夫^{*1}, 大塚 良平^{*2}

(昭和 56 年 2 月 5 日受理)

Examination of the Kinetic Analysis of Solid State Reactions by Thermal Analysis

Sachio Tanabe^{*1} and Ryohei Otsuka^{*2}

Typical integral and differential methods for the kinetic analysis of solid state reactions by thermal analysis have been examined based on the results obtained theoretically from assumed conditions (kinetic equation, parameters, etc.), giving the following results.

(1) The integral method ($\ln[g(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots) will be inapplicable to the analysis of the reaction, of which mechanism may be altered in the course of the reaction process, or of which beginning temperature can not be evidently regarded as 0 K, as in the case of the decomposition reaction under self-generating gas.

(2) In order to determine the kinetic equation and parameters of the reaction uniquely, it is necessary to analyze multiple data obtained under such conditions as the reaction proceeds at different temperature ranges, i.e. under different heating rates or different particle sizes.

(3) The above results indicate that the application of the differential method ($\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots) under different heating rates will be recommended.

1. 緒 言

固相反応の動力学的解析には、一般に試料温度を一定に保って測定を行なう等温法が用いられるが、主として測定の容易さから熱分析により試料温度を定速で昇(降)温しながら測定を行なう非等温法による解析も最近、盛んに試みられている¹⁾。この場合、すでに良く知られているように通常、以下の仮定に基づいて行なわれる。

(1) 等温での反応速度は次式で記述される。

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

ここで α は反応率、 t は時間、 k は反応速度定数である。

^{*1} Dept. of Ceramics, Glasses and Polymers, The Univ. of Sheffield, Elmfield, Northumberland Road, Sheffield S10 2TZ, U.K.

^{*2} 早稲田大学理工学部資源工学科：東京都新宿区大久保 3-4-1 〒160

Dept. of Mineral Industry, School of Science and Engineering, Waseda Univ., 4-1, Okubo 3-Chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan.

$f(\alpha)$ は反応の機構を表わす α のみの関数であり、これまでに多くの関数が示されている。Table 1 に Sharp²⁾ によりまとめられた代表的な関数を示す。表中の $g(\alpha)$ は $g(\alpha) = c \cdot \int_0^\alpha (1/f(\alpha)) d\alpha$ であり、 c は関数により異なる定数である(この c は前指数因子 Z の中に含まれることになるので、 Z の値を比較する場合には c の値を考慮する必要がある)。Šesták と Berggren³⁾ によればこれらの多くの関数は、

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \{-\ln(1-\alpha)\}^p \quad (2)$$

の形で統一的に記述できるとされているが、この m , n , p の値は、特定の値(0, 1/2, 2/3, 1)を除いて明確な物理的意味を持つものではない。

(2) 反応速度定数の温度依存性はアレニウスの式で記述される。即ち、

$$k = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで Z は前指数因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

(3) 試料内部の温度は均一であり、試料温度は一定速

Table 1 Commonly used kinetic equations for solid state reactions (Sharp et al.²⁾)

Function	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
D ₁	α^{-1}	α^2
D ₂	$\{-\ln(1-\alpha)\}^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D ₃	$(1-\alpha)^{1/3}\{(1-\alpha)^{-1/3}-1\}^{-1}$	$\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^2$
D ₄	$\{(1-\alpha)^{-1/3}-1\}^{-1}$	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$
R ₂	$(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R ₃	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
F ₁	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
A ₂	$(1-\alpha)\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/2}$	$\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/2}$
A ₃	$(1-\alpha)\{-\ln(1-\alpha)\}^{2/3}$	$\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/3}$

度 v で昇(降)温される。さらに気体の発生する反応でも、試料内部には発生気体の濃度分布はないものとする。

上記の(1)~(3)の仮定をまとめると、結局、反応は次式で記述されることになる。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{v} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

反応の動力学的解析の第1段階は、測定により得られる物理量を、真に(4)式に従うと考えられる反応率及び反応速度に変換することである。熱分析で測定される物理量は化学反応を直接反映しているとは限らないからである。この変換は対象とする試料(例えば高分子の主鎖の無秩序解裂における重量減少の解裂数への変換⁴⁾)及び用いる測定手段(例えばDTAにおける温度差の吸熱速度への変換)により異なるものであるが、この変換が行なわれれば、その後の手続きはすべてに共通なものとなる。

固相反応に対する上記の(1)~(3)の仮定の妥当性、さらに解析の結果得られる E , Z の値の物理的意味に関しては、さらに検討がなされる必要がある⁵⁾が、これまでに示された多くの解析方法はこの仮定に基づくものであり、測定により得られる物理量から、(4)式に従って $f(\alpha)$ の関数型及び二つの定数 E , Z の値を定めようとするものである。

本報告では、あらかじめ与えた適当な条件の下に、ルンゲ・クッタ法により(4)式を数値的に解いて得られる種々の「理論データ」を用いて、代表的な解析方法の比較検討を行なう。

2. 積分法と微分法の比較

これまでに示された多くの解析方法は、解析理論の中で $\int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT$ (T_0 は反応開始温度、簡単な関係式を導くために $T_0 = 0K$ とみなされる)の積分が行なわれるか否かに大別される。一般に前者は積分法(Integral method)、後者は微分法(Differential method)と呼ばれている¹⁾。ここで、積分法として Šatava⁶⁾による $\ln g(\alpha)$ vs. $1/T$ プロット($g(\alpha) = c \cdot \int_0^\alpha (1/f(\alpha)) d\alpha$)、微分法として Achar⁷⁾による $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ プロットを取り上げてみる。

Fig. 1 は Table 2 に示す条件により(4)式を解いて得た理論データ(A)を明示したものである。このデータに対して、Table 1 に示した9種の関数を用いて $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ プロットを行なった結果を Fig. 2 に、 $\ln g(\alpha)$ vs. $1/T$ プロットを行なった結果を Fig. 3 に示す。F₁ を用いて得られたプロットは、両図において、ともに直線を示しており、正しい解析結果が得られている。しかし F₁, A₂, A₃ の $g(\alpha)$ がそれぞれ $-\ln(1-\alpha)$, $\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/2}$, $\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/3}$ であることから明らかなように、A₂, A₃ を用いて得られる両者のプロットもまた直線となる。さらに他の関数に関しても、関数の相違によるプロットの直線性の変化は、そ

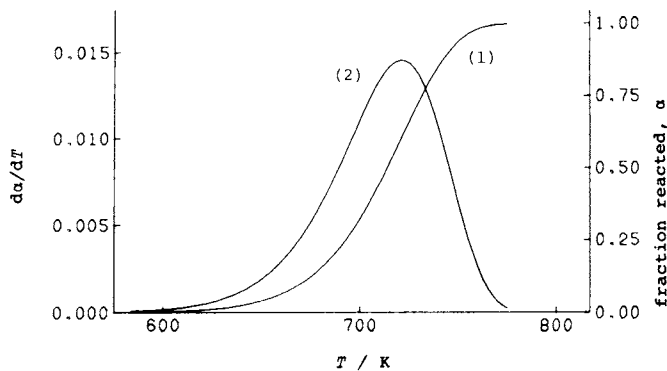


Fig. 1 α vs. T (1) and $d\alpha/dT$ vs. T (2) curves of theoretical data (A)

Table 2 Conditions for theoretical data (A)

kinetic equation $f(\alpha)$	activation energy $E / \text{kJ mol}^{-1}$	pre-exponential factor Z / min^{-1}	heating rate $v / \text{K min}^{-1}$	initial conditions	
				T_0 / K	α_0
F ₁ : $1-\alpha$	160	7.200×10^{10}	5	550	0

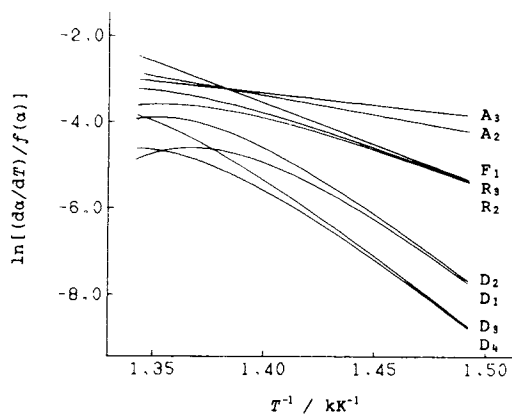


Fig. 2 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data (A) for various kinetic equations shown in Table 1 ($0.1 \leq \alpha \leq 0.9$)

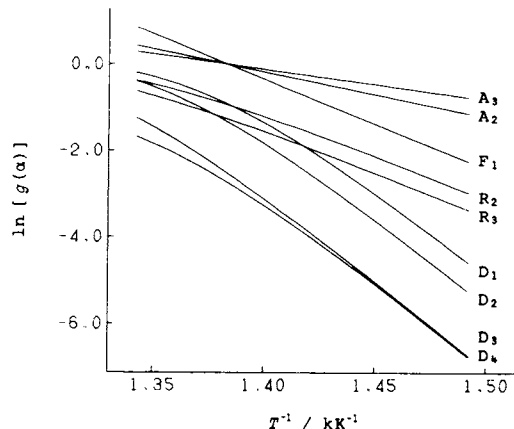


Fig. 3 $\ln[g(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data (A) for various kinetic equations shown in Table 1 ($0.1 \leq \alpha \leq 0.9$)

れほど大きなものではない。

Fig. 4はTable 3に示すように $\alpha=0.1858$ で反応機構が変化すると仮定して得た理論データ(B)を図示したものである。このデータに対する $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ プロットをFig. 5に、 $\ln g(\alpha)$ vs. $1/T$ プロットをFig. 6に示す。図中の(a), (b)はそれぞれ関数を F_1 , A_3 として得られたプロットである。実線で示されている部分は、プロットに用いた関数と、理論データの作製に用いた関数とが一致している部分であり、本来直線となるべき部分である。Fig. 5ではこれらの実線部分が正しく直線となっているのに対し、Fig. 6の(a)の実線部分は直線を示さず、途中で反応機構が変化する可能性のある反応に対しては、積分法による解析は適当でないことが示される。

Fig. 7はTable 4に示すように反応開始温度を変化させて得た一連の理論データ(C)を図示したものである。Fig. 8, Fig. 9はそれぞれ関数を A_3 として得た $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ プロット及び $\ln g(\alpha)$ vs. $1/T$ プロットである。(a), (b), (c), (d)に対するプロットは、Fig. 8では同一直線上の直線((a), (b)のプロ

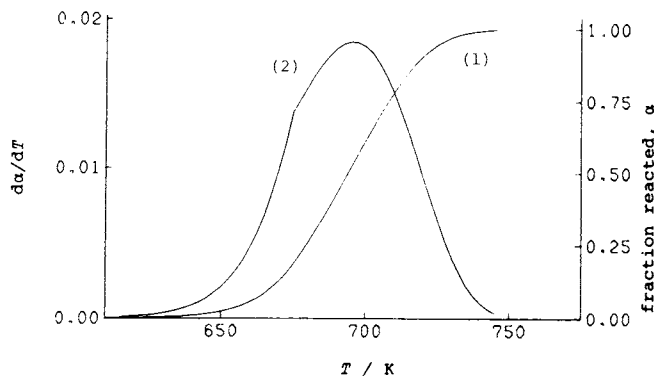


Fig. 4 α vs. T (1) and $d\alpha/dT$ vs. T (2) curves of theoretical data (B)

ットは一部重なり合っている)となり、正しい解析結果を与えているが、Fig. 9では(a)に対するプロット以外は直線を示さず、平均的な傾きも著しく異なっている。このように例えば発生気体の高い分圧下における分解反応のように反応開始温度が0Kとみなし得ない反応に対しても、積分法による解析は適当ではないことが分る。

Table 3 Conditions for theoretical data (B)

range of α	kinetic equation $f(\alpha)$	activation energy $E / \text{kJ mol}^{-1}$	pre-exponential factor Z / min^{-1}	heating rate $v / \text{K min}^{-1}$	initial conditions	
					T_0 / K	α_0
$\alpha < 0.1858$	$A_3: (1-\alpha)\{-\ln(1-\alpha)\}^{2/3}$	96	3.269×10^6	2.5	550	10^{-5}
$\alpha \geq 0.1858$	$F_1: 1-\alpha$	160	7.200×10^{10}	2.5	675	0.1858

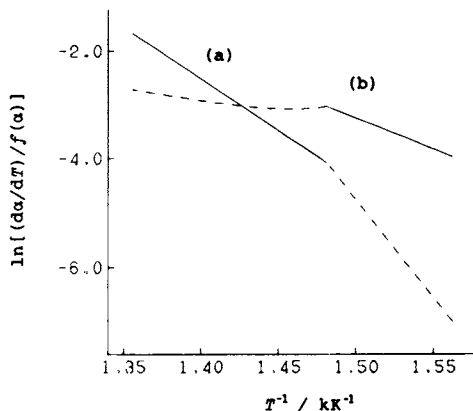


Fig. 5 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data (B) ($0.01 \leq \alpha \leq 0.99$)
 (a) plots for kinetic equation F_1
 (b) plots for kinetic equation A_3
 Full lines indicate the portions expected to be linear.

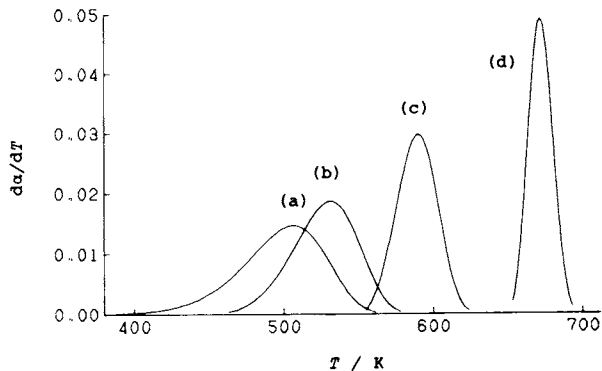


Fig. 7 $d\alpha/dT$ vs. T curves of theoretical data (C)

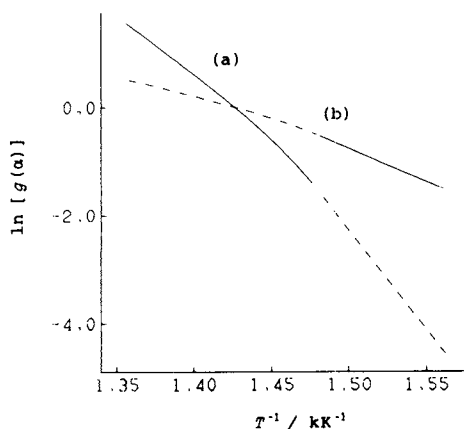


Fig. 6 $\ln[g(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data (B) ($0.01 \leq \alpha \leq 0.99$)
 (a) plots for kinetic equation F_1
 (b) plots for kinetic equation A_3
 Full lines indicate the portions expected to be linear.

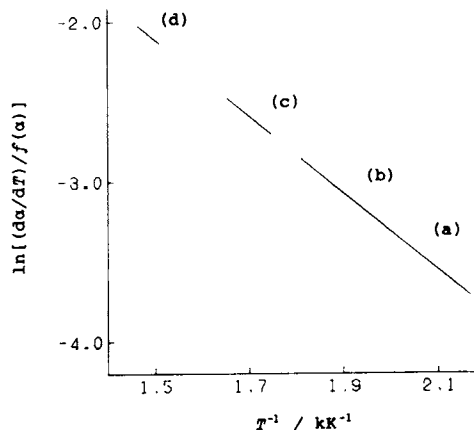


Fig. 8 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data (C) for kinetic equation A_3 ($0.1 \leq \alpha \leq 0.9$)

Table 4 Conditions for theoretical data (C)

	kinetic equation $f(\alpha)$	activation energy $E / \text{kJ mol}^{-1}$	pre-exponential factor Z / min^{-1}	heating rate $\nu / \text{K min}^{-1}$	initial conditions	
					T_0 / K	α_0
(a)	$A_3: (1-\alpha)\{-\ln(1-\alpha)\}^{2/3}$	20	4.482	1	350	10^{-5}
(b)					450	
(c)					550	
(d)					650	

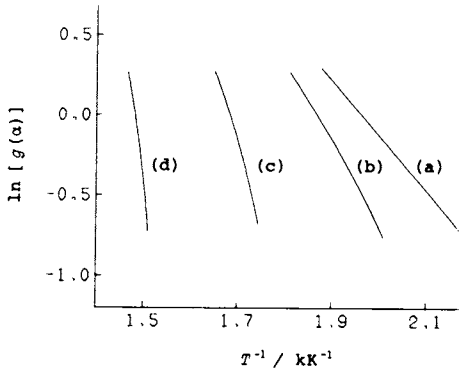


Fig. 9 $\ln[g(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data (C) for kinetic equation A_3 ($0.1 \leq \alpha \leq 0.9$)

3. 解析結果の一義性

(2)式を(4)式に代入して両辺の対数を取れば,

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) &= \ln\left(\frac{Z}{v}\right) - \frac{E}{RT} \\ &+ m \ln \alpha + n \ln(1-\alpha) \\ &+ p \ln\{-\ln(1-\alpha)\} \end{aligned} \quad (5)$$

この式は五つの未知量 $\ln Z$, E , m , n , p に関して線型であるから、最小自乗法を用いて、これらの五つの未知量を直接定めることができる。さらに必要ならば $f(\alpha)$ の項数をもっと増やすことにより、与えられた反応を(4)式の型でほとんど完全に記述することが可能である。一方、(5)式を変形した式、

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) + \frac{E}{RT} &= \ln\left(\frac{Z}{v}\right) + m \ln \alpha \\ &+ n \ln(1-\alpha) \\ &+ p \{-\ln(1-\alpha)\} \end{aligned} \quad (6)$$

Table 5 Values of $\ln Z$, m , n and p calculated from theoretical data (A) assuming different values of E

	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln Z$	m	n	p
(a)	320	51.62	0.0	0.9985	-0.9343
(b)	240	38.31	0.0	0.9993	-0.4672
(c)	120	18.35	0.0	1.0004	0.2336
(d)	80	11.69	0.0	1.0007	0.4672

を用いて、 E に任意の値を与えて、四つの未知量 $\ln Z$, m , n , p の値を定めることを考える。データとしてFig. 1に示した理論データ(A)の中から $0.005 \leq \alpha \leq 0.999$ の範囲で55点取り出したものを用いる。 $E=320, 240, 120, 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ として得られた結果をTable 5に示す。この中、 $E=320$ および $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ として得られる結果を用いて再び(4)式を解いて得られる、それぞれの α vs. T および $d\alpha/dT$ vs. T 曲線を理論データ(A)の曲線($E=160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Fig. 1)とともに描くとFig. 10のようになる。結局、この図には各3本ずつの曲線が描かれているがFig. 1と比較すると曲線がやや太くなっているのが観察されるのみで、これらの曲線は全く重なってしまうことが分る。これは $E=240, 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の場合も全く同様である。このことは $f(\alpha)$ の関数型が任意なものと考えられる場合には、1回の測定結

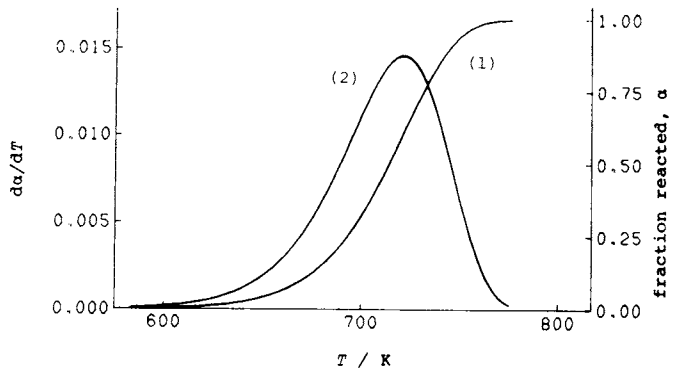


Fig. 10 α vs. T (1) and $d\alpha/dT$ vs. T (2) curves calculated from eq. (4) under the conditions;

- (A) $E=160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln(Z/v)=23.39$, $f(\alpha)=1-\alpha$ (theoretical data (A))
- (a) $E=320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln(Z/v)=50.01$, $f(\alpha)=\alpha^{0.0} (1-\alpha)^{0.9985} \{-\ln(1-\alpha)\}^{-0.9343}$
- (d) $E=80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln(Z/v)=10.08$, $f(\alpha)=\alpha^{0.0} (1-\alpha)^{1.0007} \{-\ln(1-\alpha)\}^{0.4672}$

These three curves are almost completely superposed on each other.

果だけでは、 $f(\alpha)$ の関数型と E の値を同時に一義的に定めることは困難であることを示すものである($\ln Z$ と $\ln f(\alpha)$ の定数項とを分離することは原理的に不可能である)。

4. 複数の測定結果を用いる解析方法

前節で示したように、一回の測定結果だけでは一義的な解析結果を得ることは困難である。従ってこの目的のためには反応の変化を明確に記述できる方法で測定条件を変化させることにより、反応の生起する温度域の異なる複数の測定結果を得る必要がある。そのための最も一般的でかつ容易な方法は、昇温速度を変化させることである。昇温速度を変えた一連の測定結果を用いる解析方法は、Kissinger⁸⁾、Ozawa^{9,10)}、FlynnとWall¹¹⁾、Friedman¹²⁾、田辺と大塚¹³⁾などにより示されているが、前4者は積分法に属するものであり、後者の二つは、微分法に属するものである。この場合にも積分法による解析は、第2節で示したと同様に、適用できる反応が限定される。これに対して微分法は、(4)式に従うと考えられるすべての反応に適用できるものである。

Fig. 11はTable 6に示すように $\alpha = 0.1 \sim 0.15$ で反応機構が変化すると仮定して得た、昇温速度の異なる一連の理論データ(D)を図示したものである。このデータに対して、微分法である $\ln[(d\alpha/dT)_c \cdot v]$ vs. $1/T_c$ プロットを行なった結果をFig. 12に、積分法である $\log v$ vs. $1/T_c$ プロットを行なった結果をFig. 13に示す($(d\alpha/dT)_c$ 及び T_c はそれぞれ、 α がある任意の一定値 α_c となる時の $d\alpha/dT$ 及び T の値を示す)。 $\ln[(d\alpha/dT)_c \cdot v]$ vs. $1/T_c$ プロットは2組の平行直線群を形成し、傾きから得られる E の値も正しい値を再現する。さらに $1/T_c = 0$ の切片から得られる $f(\alpha)$ も、理論データの作製に用い

た関数と一致し、正しい解析結果が得られることが示される。これに対し積分法である $\log v$ vs. $1/T_c$ プロットは、 $\alpha_c = 0.15$ 以上では、傾きから計算される E の値は徐々に減少しており、正しい解析結果は得られない。

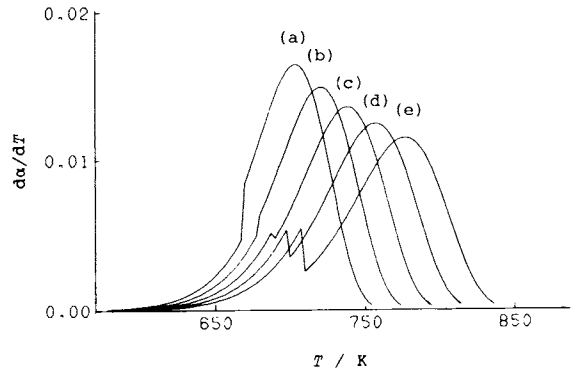


Fig. 11 $d\alpha/dT$ vs. T curves of theoretical data (D)

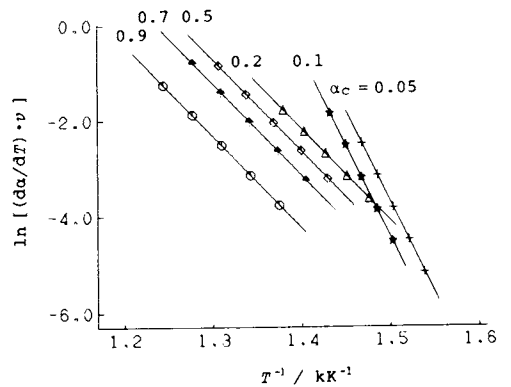


Fig. 12 $\ln[(d\alpha/dT)_c \cdot v]$ vs. $1/T_c$ plots calculated from theoretical data (D)

Table 6 Conditions for theoretical data (D)

range of α	kinetic equation $f(\alpha)$	activation energy $E / \text{kJ mol}^{-1}$	pre-exponential factor Z / min^{-1}	initial conditions	
				T_0 / K	α_0
$\alpha < \alpha_c$	$D_3: (1-\alpha)^{1/3} \{ (1-\alpha)^{-1/3} - 1 \}^{-1}$	320	5.185×10^{21}	550	10^{-5}
$\alpha \geq \alpha_c$	$F_1: 1-\alpha$	160	7.200×10^{10}	T_c	α_c
	heating rate $v / \text{K min}^{-1}$	T_c / K	α_c		
(a)	2.5	667.5	0.1084		
(b)	5	677.5	0.1186		
(c)	10	687.5	0.1281		
(d)	20	697.5	0.1368		
(e)	40	707.5	0.1445		

5. ま と め

これまでに示された解析方法は、積分法と微分法とに大別されるが、(A)主反応と異なる誘導期を持つと考えられる反応のように、反応の途中で反応機構が変化する可能性のある反応、(B)発生気体の高い分圧下における分解反応のように、反応開始温度を0Kとみなし得ない反応に対しては、積分法による解析は適当でないと考えられる。

$f(\alpha)$ の関数型が任意なものと考えられる反応では、1回の測定結果だけでは、一義的な解析結果を得ることは困難であって、このためには反応の生起する温度域の異なる複数の測定結果を用いる必要がある。最も一般的でかつ容易な方法は、昇温速度を変化させることであり、それらの測定結果の解析には、 $\ln[(d\alpha/dT)_c \cdot v]$ vs. $1/T_c$ プロットが有効である。

$f(\alpha)$ の関数型が限定されている場合、あるいは個々の反応に対して、特定の $f(\alpha)$ の適用可能な範囲を知りたい場合等にも、 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ プロットが有効である。

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なったものである。

文 献

- 1) J. Šesták, V. Šatava and W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **7**, 447 (1973)
- 2) J. H. Sharp, G. W. Brindley and B. N. N. Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 379 (1966)
- 3) J. Šesták and G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3**, 1 (1971)
- 4) 神戸博太郎, 小沢丈夫, "熱分析" (神戸博太郎編) p. 26, 講談社サイエンティフィック, 東京 (1975)
- 5) P. D. Garn, *J. Therm. Anal.* **13**, 581 (1978)
- 6) V. Šatava, *Thermochim. Acta* **2**, 423 (1971)
- 7) B. N. N. Achar, G. W. Brindley and J. H. Sharp, *Proc. Inter. Clay Conf.*, Jerusalem **1**, 67, (1966)
- 8) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957)
- 9) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1881 (1965)
- 10) T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **2**, 301 (1970)
- 11) J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Polym. Sci.* **B4**, 323 (1966)
- 12) H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.* **C6**, 183 (1964)
- 13) 田辺幸夫, 大塚良平, *熱測定* **4**, 139 (1977)

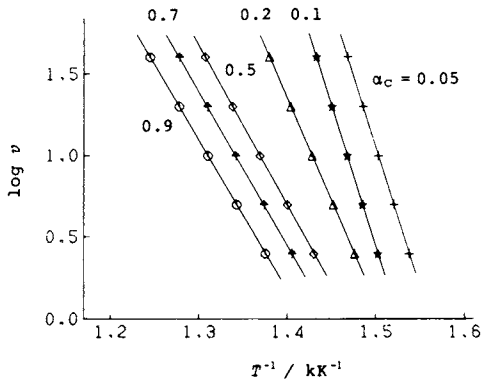


Fig. 13 $\log v$ vs. $1/T_c$ plots calculated from theoretical data (D)

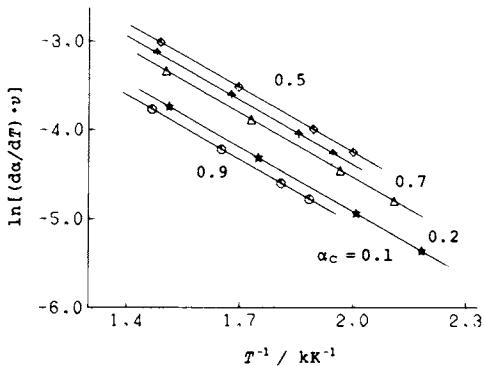


Fig. 14 $\ln[(d\alpha/dT)_c \cdot v]$ vs. $1/T_c$ plots calculated from theoretical data (C)

さらにFig. 14は、Fig. 7に示した反応開始温度の異なる一連の理論データ(C)に対して $\ln[(d\alpha/dT)_c \cdot v]$ vs. $1/T_c$ プロットを行なったものである。この場合にも完全な平行直線群が得られ、正しい解析結果が与えられる。

また条件を変えて得られる一連の測定結果に対して、(5)式を用いれば、最小自乗法により、 E , $\ln Z$, m , n , p の値を直接計算することができる。この方法は、条件の変化に伴う反応の変化が明確に記述できるものであれば、どのような変化に対しても適用できる((5)式に相当する関係式が、未知量に関して線型でない場合でも、線型近似による繰返し計算により解析可能であろう)。但し、分散などによりある程度の判定は可能であるとしても、仮定の成立している範囲を容易に確認できるという点では、何らかの直線関係を導く方が有利である。