

熱分析による反応機構モデル関数の識別

小菅 勝典*, 浜田 善久*, 大塚 良平**

(昭和 59 年 1 月 4 日受理)

Differentiation of Kinetic Model Functions by Thermal Analysis

Katsunori Kosuge*, Yoshihisa Hamada* and Ryohei Otsuka**

Four representative methods for the kinetic analysis of solid state reactions were examined using various theoretical data.

As a result, it was recognized that nine commonly used kinetic equations for solid state reactions are classified into a few groups, in which each equation is nearly indistinguishable from one another. In order to differentiate the equations belonging to the same group from each other, it was effective to observe the shift of the peak temperatures in the series of DTG curves under different heating rates. This procedure was examined for the dehydration of calcium oxalate monohydrate, yielding good results.

1. 緒 言

定速昇温条件下における固体の熱分解反応は幾つかの仮定に基づいて導びかれる次式で表わせる^{1~3)}。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{v} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{W_0 - W_T}{W_0 - W_\infty}$$

ここで W_0 , W_T , W_∞ は各々反応開始前, 反応途中, 反応終了後の試料重量で, α は反応率を表わす。 R , T , v は, それぞれ, 気体定数, 絶対温度, 昇温速度で, E と Z は同様に活性化エネルギーおよびアレニウス式の前指数因子である。 $f(\alpha)$ は理想的な形状をした 1 個の粒子の反応進行形態, 例えば反応界面や分解核の生成・成

長過程などに基づいて導かれた反応機構を表わす α のみの関数であり⁴⁾, ここでは Table 1 に示す代表的な 9 種の関数を用いる⁵⁾。表中 $g(\alpha)$ は $g(\alpha) \equiv C \int d\alpha / f(\alpha)$ (C は定数) である。なお $f(\alpha)$ を反応機構モデル関数と名づけ, 以後これを $f(\alpha)$ 関数と略記する。

定速昇温条件下における反応の速度論的解析方法は (1) 式を種々の形に変形して導かれ, 測定によって求められる物理量 ($d\alpha/dT$, α , T) から, $f(\alpha)$ の関数型および E と Z の値を求めようとするものである。本研究では次の 4 種の代表的な解析方法を用いる。

1. Achar らの方法⁶⁾
2. Šatava らの方法^{7, 8)}
3. Coats と Redfern の方法⁹⁾
4. Horowitz と Metzger の方法¹⁰⁾

これらの 4 種の方法を各々順次に 1. の方法を微分法またはⅠ法, 2. を積分法(Ⅰ)またはⅡ法, 3. を積分法(Ⅱ)またはⅢ法, 4. をⅣ法と略記する。これらの解析方法では, 各方法固有の形式にあてはまるプロットの直線性の吟味から適当な $f(\alpha)$ 関数をみいだそうとするものである。

これらの方法では $f(\alpha)$ が一義的に定まらなければ, E , Z の値も確定しない。しかしこれは不可能な場合もあり, このためこの問題を解決する幾つかの方法が提案されている^{11~17)}。

そこで本研究では Table 1 に示す 9 種の $f(\alpha)$ 関数に

* 公害資源研究所: 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16-3 〒305

Department of Mineral Processing, National Research Institute for Pollution and Resources, 16-3, Onogawa, Yatabe-cho, Tsukuba-Gun, Ibaraki 305, Japan

** 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

Department of Mineral Industry, School of Science and Engineering, Waseda University, 4-1, Okubo 3-Chome, Shinjuku, Tokyo 160, Japan

Table 1 Commonly used kinetic functions for solid state reactions⁵⁾

Function	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Rate-controlling process
D ₁	α^{-1}	α^2	One-dimensional diffusion
D ₂	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	Two-dimensional diffusion, cylindrical symmetry
D ₃	$(1-\alpha)^{1/3} [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry; Jander equation
D ₄	$[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry; Ginstling-Brounshtein equation
R ₂	$(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	Phase boundary reaction, cylindrical symmetry
R ₃	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	Phase boundary reaction, spherical symmetry
F ₁	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Random nucleation, one nucleus on each particle
A ₂	$(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Random nucleation; Avrami equation
A ₃	$(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Random nucleation; Avrami equation

対し理論データを作成し、上述の4つの解析方法では原理的に識別しえない $f(\alpha)$ 関係をグループ別に分類する。更に既に報告した識別方法¹⁶⁾の有効性について検討する。

2. 理論データの作成

理論データは反応速度式が(1)式で与えられるという以外の仮定を含まないAcharらの式⁶⁾ $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)] = \ln(Z/v) - E/RT$ を用いて作成した³⁾。この式の E , Z にある特定の値を代入し、反応開始温度と終了温度を変化させ、これをルンゲ・クッタ法で解き、上式の左辺と $1/T$ のプロットの直線性を確かめながら、その標準偏差が 9×10^{-9} 以下のものを理論データとした。 E , Z の値は既に報告されている事例^{11, 12, 19)}より一部引用した。なお各 $f(\alpha)$ 関数に対し昇温速度を変えて4種類の理論データを作成したが、ここではそのための初期条件の一部をTable 2に示す。

3. 理論データの解析

種々の理論データの解析結果のうち、ここでは主に R_3 に関して生ずる結果を述べる。なお R_3 の理論データの解析を R_3 基準と記す。Table 2の理論データ R_3 にI~N法を適用した結果をFig. 1~Fig. 4に示す。なお反応率 α は $0.05 \leq \alpha \leq 0.95$ で0.05間隔の19個を定め、各 α に対する $d\alpha/dT$ および T の値はその前後5点間のラグランジュ補間によって求め、これら19個のデータを用いて解析したが、図の煩雑さをさけるため、ここでは各 $f(\alpha)$ 関数について10個の点をプロットしている。これらの図と相関係数の計算から、どの解析法でも R_3 に関して直線となるのは当然であるが、更にI法では D_3 , II, III法では D_3 の他に R_2 , N法では F_1 , A_2 , A_3 の場合も直線とみなせる。またこれらの解析方法がTable 2の E , Z の初期値をどの程度正確に再現しているかを示したのがTable 3の2列目である。この結果、微分法ではほぼ完全に初期値を再現し、積分法では $P(x)$ 関数¹⁸⁾の近似式による誤差はあるが大体初期値を再現していることが

Table 2 Initial conditions for theoretical data

Kinetic function $f(\alpha)$	Activation energy $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Preexponential factor Z/min^{-1}	Heating rate $v/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	Initial temperature T_0/K	Final temperature T_f/K	Fraction reacted at T_0 α_0
D ₁	167.360	1.0×10^{12}	10	433.15	693.15	10^{-6}
D ₂	326.352	3.4×10^{17}	2	533.15	821.15	10^{-6}
D ₃	397.480	2.0×10^{21}	2	651.15	937.15	10^{-6}
D ₄	351.456	3.0×10^{18}	20	623.15	975.15	10^{-6}
R ₂	175.728	8.0×10^8	2	637.15	927.15	0
R ₃	192.464	9.0×10^9	2	685.15	953.15	0
F ₁	122.591	6.0×10^{18}	9.33	275.15	491.15	0
A ₂	57.321	1.28×10^6	9.33	293.15	513.15	10^{-6}
A ₃	35.815	2.94×10^3	9.33	293.15	549.15	10^{-6}

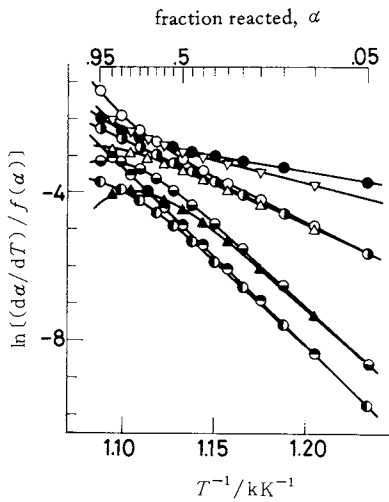


Fig. 1 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data R_3 for various kinetic equations shown in Table 1 (method I).

▲, D_1 ; ●, D_2 ; ●, D_3 ; ●, D_4
 △, R_2 ; ○, R_3 ; ○, F_1 ; ▽, A_2 ; ●, A_3

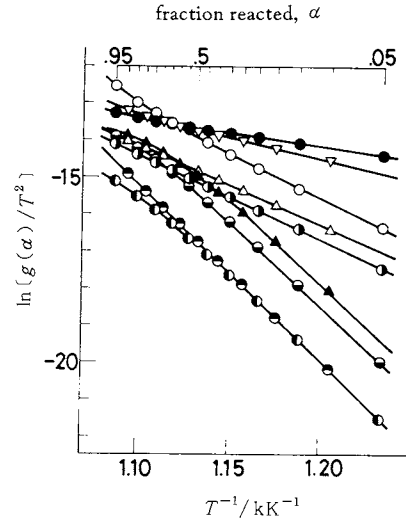


Fig. 3 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data R_3 for various kinetic equations shown in Table 1 (method III). For the marks of the plots, see the caption of Fig. 1.

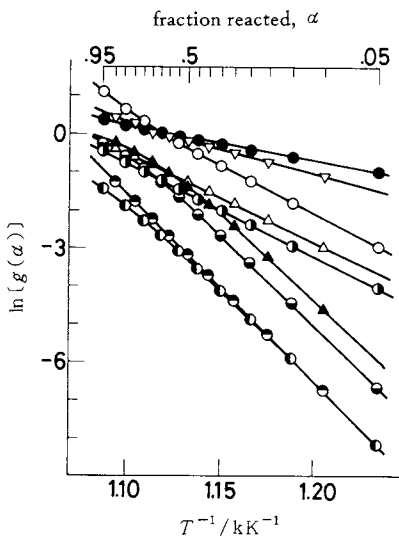


Fig. 2 $\ln[g(\alpha)]$ vs. $1/T$ plots calculated from theoretical data R_3 for various kinetic equations shown in Table 1 (method II). For the marks of the plots, see the caption of Fig. 1.

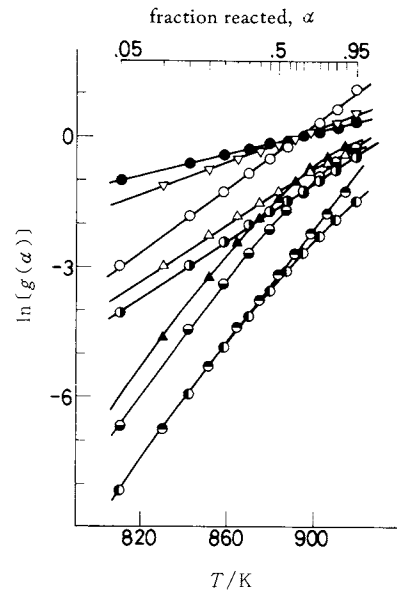


Fig. 4 $\ln[g(\alpha)]$ vs. T plots calculated from theoretical data R_3 for various kinetic equations shown in Table 1 (method IV). For the marks of the plots, see the caption of Fig. 1.

Table 3 Values of kinetic parameters obtained in analysis from theoretical data R_3
($v=2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Initial values of $E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ $Z(\text{min}^{-1})$	Non-differentiated kinetic functions in analysis from theoretical data R_3										
	R_3				D_3			R_2			
E	192.464	192.422	195.518	191.167	219.869	398.024	391.037	396.769	168.448	185.853	181.084
Z	9.00×10^9	8.93×10^9	5.27×10^9	2.67×10^9		2.68×10^{21}	7.91×10^{20}	1.61×10^{21}	2.86×10^8	1.93×10^9	8.96×10^8
Method	I	II	III	IV		I	II	III	I	II	III

わかる。しかしⅣ法では E の値がかなり大きくなってしまふ。この初期値の再現性の程度は他の $f(\alpha)$ 関数の理論データの解析結果でも全く同様であり、以後本研究ではⅣ法は用いない。

更にTable 3には各々の解析法において R_3 基準で直線とみなせる $f(\alpha)$ 関数に関して求まる E , Z の値を記した。 R_3 基準では, R_3 で直線となる時、前述のようにⅠ法では D_3 も、Ⅱ, Ⅲ法では D_3 , R_2 も直線とみなせるので、 $f(\alpha)$ を一義的に定めることはできない。これを解析する方法をみいだすために、 R_3 基準で求まる D_3 , R_2 での E , Z の値を用いて理論データを作成した。従って、Table 2に示した初期条件は、例えば D_3 , R_2 では R_3 基準で求まる D_3 , R_2 での E , Z の値(Table 3)であり、こうして求めた E , Z の値をもつ R_2 の理論データの解析(R_2 基準)からは、 R_2 で直線となれば D_4 でも直線とみなせ、 D_4 に関する初期値 E , Z が定められる。

以上のような手続きで速度論パラメータ E , Z を定め(Table 2), Table 1の9種の $f(\alpha)$ 関数について理論データを作成し、Fig. 1~Fig. 3と同様なプロットを行ない、各解析方法で識別しえない $f(\alpha)$ 関数のグループをまとめたものがTable 4である。表中丸印のない $f(\alpha)$ 関数では直線性の相関係数が -0.9999 以下となり、丸印は相関係数が -0.9994 から -0.9998 の範囲にあり白色度が高いほど直線性の良いことを示している。なおこの結果はTable 2に示した初期条件 E , Z をもつ場合だけでなく、これらと異なる E , Z の値をもつ種々の理論データを補足的に作成し検証している。この表から、微分法と比較し、積分法では識別しえない $f(\alpha)$ 関数のグループ数、および同一グループ内での $f(\alpha)$ 関数の数が多いことがわかる。また識別しえないグループ内

Table 4 Classification of kinetic functions which are not differentiated by analytical method

Kinetic function for analysis	Analytical method	Kinetic functions which are not differentiated			
D_1	I	non			
	II	non			
	III	non			
D_2	I	non			
	II	D_2	D_4 (●)	R_2 (●)	
	III	D_2	D_4 (●)	R_2 (●)	
D_3	I	D_3	R_3	R_2 (●)	
	II	D_3	R_3	R_2 (●)	
	III	D_3	R_3	R_2 (●)	
D_4	I	non			
	II	D_4	R_2	D_2 (●)	
	III	D_4	R_2	D_2 (●)	
R_2	I	R_2	D_4	D_3 (●)	D_2 (●)
	II	R_2	D_4	R_3 (●)	D_3 (●)
	III	R_2	D_4	R_3 (●)	D_3 (●)
R_3	I	R_3	D_3	R_2 (●)	
	II	R_3	D_3	R_2 (●)	
	III	R_3	D_3	R_2 (●)	
F_1	I	F_1	A_2	A_3	
	II	F_1	A_2	A_3	
	III	F_1	A_2	A_3	
A_2	I	A_2	F_1	A_3	
	II	A_2	F_1	A_3	
	III	A_2	F_1	A_3	
A_3	I	A_3	F_1	A_2	
	II	A_3	F_1	A_2	
	III	A_3	F_1	A_2	

の $f(\alpha)$ 関数に対応する活性化エネルギー間には次の関係が成り立っている。

$$E(D_3) \doteq 2E(R_3), E(R_2) \doteq \frac{1}{2}E(D_4)$$

$$E(F_1) \doteq 2E(A_2), E(F_1) \doteq 3E(A_3),$$

$$E(A_2) \doteq \frac{3}{2}E(A_3)$$

これまでの結果から、本研究で用いたただ1回のTG-DTG測定結果に基づく3つの解析方法では、 $f(\alpha)$ を一義的に定められない場合のあることが明らかとなった。またいずれの方法でも一般に $\alpha < 0.6$ ではTable 1の9種の関数どれも直線性が良く、反応後期 $\alpha > 0.6$ で直線からのずれが大きくなるので、実際の反応の解析には注意

すべきことであろう。このずれの程度はⅠ法で最も大きく、Fig. 1～Fig. 3に示したように9種の $f(\alpha)$ 関数に対するプロットの相違も最も明瞭である。また前述のようにⅠ法では識別しえない $f(\alpha)$ 関数のグループ数などもⅡ、Ⅲ法と比較して少ない。これらのことから微分法は積分法よりもすぐれた解析方法と言えよう。

4. 反応機構モデル関数の識別法

一般に活性化エネルギーが大きいほど、また前指数因子が小さいほど反応開始温度は高くなる。また昇温速度が大きくなるほどTG-DTG曲線は高温側にずれる。ここでこの曲線のずれを表わすパラメータとしてピーク温度をとりあげ、これについて検討する。このためには、Table 2に示した初期条件のうち昇温速度を変えて理論データを作成する必要がある。各 $f(\alpha)$ 関数の場合について E 、 Z の値は変化しないと仮定し、昇温速度を主に、2、5、10、20 K/minと変えて理論データを作成し、ピーク温度の変化を比較検討する。

Fig. 5に昇温速度が変化した場合の R_3 基準における R_3 、 D_3 、 R_2 の理論DTG曲線の変化を示す。またFig. 6に昇温速度と R_3 、 D_3 、 R_2 のピーク温度との関係を示す。これらの図から、Ⅰ～Ⅲ法では直接 R_3 、 D_3 、 R_2 を識別しえなかったが、ピーク温度の推移の相違から、これらの $f(\alpha)$ 関数を区別しうることがわかる。更にFig. 7に

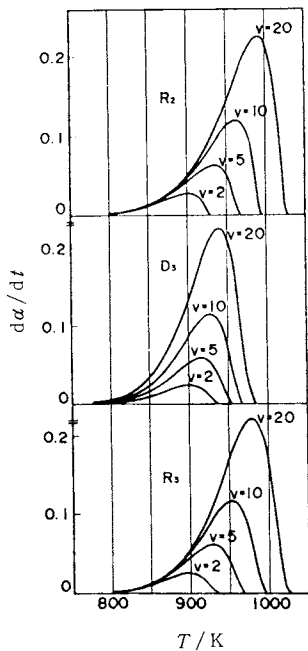


Fig. 5 $d\alpha/dt$ vs. T curves for theoretical data (R_3 , D_3 and R_2).

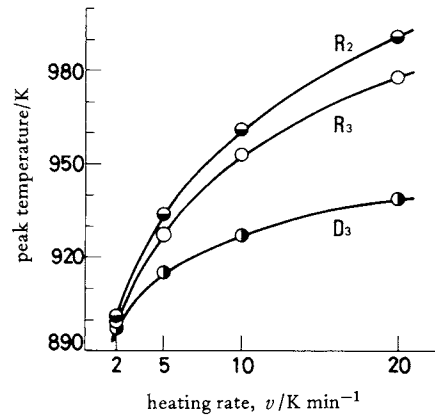


Fig. 6 Relation between heating rate and peak temperature. Kinetic equations of R_3 , D_3 and R_2 cannot be differentiated by analytical method.

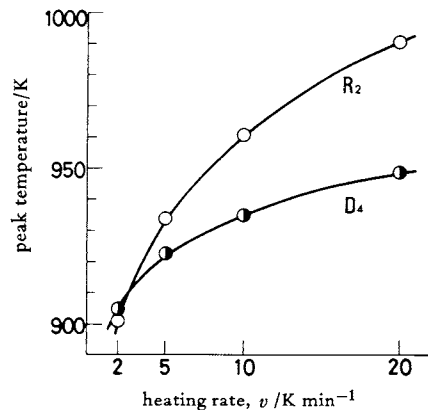


Fig. 7 Relation between heating rate and peak temperature. Kinetic equations of R_2 and D_4 cannot be differentiated by analytical method.

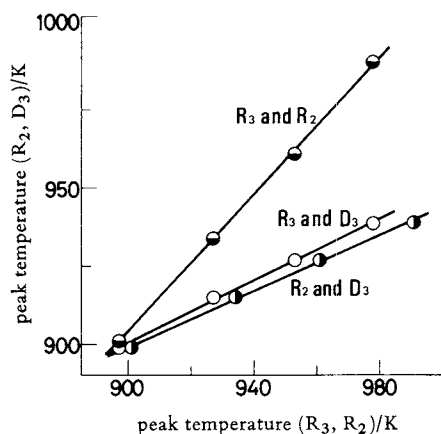


Fig. 8 Relation between peak temperatures. (R_3 vs. D_3 , R_3 vs. R_2 , R_2 vs. D_3).

5. 応用例

Table 2 の F_1 , A_2 , A_3 の初期条件 E , Z , v の値は Tanaka¹⁹⁾ が $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応の TG-DSC データにⅢ法を適用して得た結果である。そこではこの反応が R_n か A_m に支配されるのかを昇温法のデータ解析からだけで決められず、等温法の解析結果と考えあわせて $A_{1,904}$ と推定している。なお R_n , A_m の n , m は筆者らの研究では、物理的な意味をもちうる整数、 $n=2, 3$, $m=1, 2, 3$ を用いている。また A_1 は本研究での F_1 に対応している。

ここでは Tanaka の昇温法による実験結果だけから、

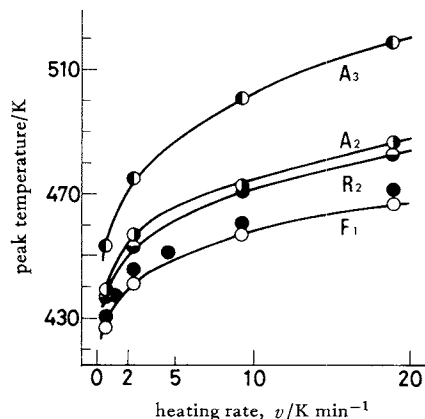


Fig. 9 Relation between heating rate and peak temperature. Kinetic equations of F_1 , A_2 and A_3 cannot be differentiated by analytical method.

● : experimental data after Tanaka (1981).
 R_2 : See the text.

この脱水反応機構について前述の方法で検討する。彼の論文に示された解析結果では F_1 , A_2 , A_3 いずれに関しても極めて良い直線性を示している。これらの $f(\alpha)$ 関数がⅢ法では識別しえない同一グループに属することは Table 4 に示した通りである。そこで彼が求めた F_1 , A_2 , A_3 に対する E , Z の値を用い、各昇温速度における理論データを作成しピーク温度を求めた。こうして求めた理論データのピーク温度と実験結果のそれとを比較すると Fig. 9 のようになり、 F_1 で最も良く一致し、 A_2 , A_3 ではかなり大きな差異のあることが認められる。同図には R_2 の理論データから得られるピーク温度の変化も示した。以上の結果 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応は F_1 に支配される反応であると推定できる。

また既に報告したように¹⁹⁾、明ばん石 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の脱水反応をⅠ～Ⅲ法で解析し、 F_1 , A_2 , A_3 を識別するのに同様な手段を用い F_1 と定めることができた。

6. 結 語

これまでに提案されたただ1回の TG-DTG (DSC) 測定に基づく解析方法を種々の理論データに適用し次のことが明らかとなった。

① 各々の解析方法はその固有の形式にあてはまるプロットの直線性から $f(\alpha)$ 関数を定め、 E , Z の値を求めるものであるが、種々の $f(\alpha)$ 関数は一般に $\alpha < 0.6$ ではいずれの解析方法でも直線性が良く、反応後期 $\alpha > 0.6$ で本来直線とならないものは直線からはずれ、このずれの程度は微分法の方が積分法より大きくなる。

② しかしいずれの方法でも数種の $f(\alpha)$ 関数で直線となり、一義的に $f(\alpha)$ 関数を定められない場合が生ずる。全く識別しえない $f(\alpha)$ 関数のグループは微分法では R_3 と D_3 ; F_1 と A_2 と A_3 の2つのグループ、積分法では R_3 と D_3 ; R_2 と D_4 ; F_1 と A_2 と A_3 の3グループである。しかし実際の反応解析における実験上の誤差などを考えると微分法では R_2 と D_4 、積分法では D_2 と D_4 も識別しにくくなり、区別できない $f(\alpha)$ 関数のグループ数が増えると同時に、積分法では同一グループ内での $f(\alpha)$ 関数の数も増加する。

③ 上記の識別しえない同一グループに属する数種の $f(\alpha)$ 関数を区別する方法として、直線とみなせる各 $f(\alpha)$ 関数に対して求まる E , Z の値を用い、昇温速度を変えて得られる幾つかの理論データを作成し、そのピーク温度の変化を比較検討することが有効な方法であると認められる。

これまでに反応機構モデル関数 $f(\alpha)$ を識別する幾つかの方法およびそれらの実際の反応への適用例が報告さ

れている^{11~17, 21, 22})。その1つの方法として昇温法と等温法によるデータ解析とを考えあわせ $f(\alpha)$ を定める方法がある^{11~13})。しかし応用例で述べたように、この方法では $f(\alpha)$ を明確に確定できない場合があり、全ての反応例に適するものとは言えない。またTGの2回微分値を用いる方法¹⁴)もあるが、得られるデータに極めて高い精度が要求される。更に既に報告したように²⁰)、昇温速度を変えて得られる複数のTG-DTG曲線に基づく解析方法や、ŠestákとBerggrenがTable 1の9種の $f(\alpha)$ 関数を含めた種々の反応機構モデルを統一的に表わした式 $f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \{-\ln(1-\alpha)\}^p$ を用いて解析する方法では、原理的には $f(\alpha)$ 、 E 、 Z を一義的に定めうるが、いずれも実験データに極めて高い信頼性が要求され全ての実験例で適用できるとは言えない。しかし $d\alpha/dt$ を一定とした“isokinetic”条件下で得られるデータ解析からは $f(\alpha)$ 関数を明瞭に識別しようと報告されている^{16, 21, 22})。

本研究で検証した反応機構モデル関数の識別方法¹⁶⁾は理論データを作成するというめんどろな手続きをとるが、ピーク温度はある反応の実験曲線の変化を明瞭に示すと同時に単純に得られる巨視的パラメータであり、反応機構モデル関数の識別に有効なものであると考えられる。

7. 謝 辞

本研究を遂行するにあたり有益な助言を与えて下さった当所資源第3部第1課小倉義雄主任研究官、同第2課玉川建雄主任研究官に心より感謝の意を表します。また同資源第4部第3課小川勝美研究官にはパーソナルコンピュータ使用の際色々と便宜をはかって頂いた。

参 考 文 献

- 1) J. Šesták and G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3**, 1 (1971).
- 2) J. Zsako, *J. Therm. Anal.* **5**, 239 (1973).

- 3) 田辺幸夫, 大塚良平, 熱測定, **8**, 95 (1981).
- 4) 橋本栄久, “固体の関与する無機反応”, 日本化学会編, 化学総説No. 9, p. 209~236, 学会出版センター, 東京(1975).
- 5) J. H. Sharp, G. W. Brindley and B. N. N. Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 379 (1966).
- 6) B. N. N. Achar, G. W. Brindley and J. H. Sharp, *Proc. Inter. Clay Conf.*, Jerusalem **1**, 67 (1966).
- 7) V. Šatava and F. Skvára, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52**, 591 (1969).
- 8) V. Šatava, *Thermochim. Acta* **2**, 423 (1971).
- 9) A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature* **201**, 68 (1964).
- 10) H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.* **35**, 1464 (1963).
- 11) J. M. Criado and J. Morales, *Thermochim. Acta* **19**, 305 (1977).
- 12) J. M. Criado, J. Morales and V. Rives, *J. Therm. Anal.* **14**, 221 (1978).
- 13) J. M. Criado and J. Morales, *Thermochim. Acta* **16**, 382 (1976).
- 14) J. Plewa, J. Norwicz, N. Hajdnk and M. Romanska, *Thermochim. Acta* **46**, 217 (1981).
- 15) 小菅勝典, 浜田善久, 公害資源研究所彙報, **13**(2), 71 (1983).
- 16) J. M. Criado, *Thermochim. Acta* **28**, 307 (1979).
- 17) J. M. Criado and A. Ortega, *Thermochim. Acta* **46**, 209 (1981).
- 18) 小沢丈夫, “熱分析”(神戸博太郎編), p. 88, 講談社サイエンティフィク, 東京(1975).
- 19) H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **48**, 137 (1981).
- 20) 小菅勝典, 浜田善久, 公害資源研究所彙報(投稿中).
- 21) D. Fătu and E. Segal, *Thermochim. Acta* **61**, 215 (1983).
- 22) D. Fătu and E. Segal, *Thermochim. Acta* **67**, 59 (1983).