

熱分析結果の速度論的解析法

松浦 優*

Methods for the Kinetic Analysis of Thermoanalytical Data

Iwao Matsuura

Simulation of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for first order reaction, three dimensional nucleation growth reaction, three dimensional diffusion reaction, two dimensional phase boundary reaction and 0th order reaction were carried out under the heating rate of $0 \sim 20 \text{ K min}^{-1}$ and activation energy of $5 \sim 40 \text{ kcal mol}^{-1}$. Simulation curves were drawn as contour lines and perspective projections in order to clarify characteristic properties and common properties for each reaction. Methods to determine reaction mechanism and activation energy were described with the aid of the simulation curves and theoretical equations.

1. はじめに

最近の示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry : DSC), 热重量測定(Thermogravimetry : TG)などの熱分析装置にはマイコンが組み込まれ、制御やデータ集録を始め種々の変換、計算、図化などまでもがだれにでも簡単に行えるようになってきた。

しかし、種々の素材の熱分解反応、熱重合反応や熱転移反応などについて、新たな反応モデルを考察したり、プログラムを組み込んだり、あるいは単に組み込まれたプログラムを用いてその反応機構を推定したり、反応速度や活性化エネルギーなどの速度論的な計算を行わせる場合でも、熱分析の基礎的な理論を十分理解しておく必要がある。そこでここでは、まず対象とする試料が一次反応、成核成長反応、拡散律速反応などいくつかの代表的な反応で進行すると仮定し、それらの熱分析時の反応をシミュレーション計算し、それぞれの反応速度式に特有の変化や共通の変化を視覚的に理解しやすいように、等高線図及び斜投影で示した。次にこれらの図を参考して從来報告された熱分析結果の速度論的解析法や、更に新たな解析法について説明する。

2. シミュレーションのための反応速度論

定温における反応速度の一般式は(1)式で示せる。

$$-\frac{dc}{dt} = kf(c) \quad (1)$$

ここに c は反応物質の残存率、 t は時間、 k は反応速度定数、 $f(c)$ は c の関数である。

熱分析の昇温を定速度とすれば、熱分析時の温度は(2)式で示せる。

$$T = T_0 + at \quad (2)$$

ここに T_0 、 T はそれぞれ時間 0、 t における絶対温度、 a は昇温速度である。

反応速度定数がアレニウス式に従うとすれば、熱分析時の反応速度定数は(3)式で示せる。

$$k = k_0 \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0 + at}\right)\right\} \quad (3)$$

ここに k_0 は時間 $t=0$ (温度 T_0) の時の反応速度定数、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数である。

そこで熱分析時の反応速度は、(3)式を(1)式に代入した(4)式となり、残存率は、(4)式を積分した(5)式となる。

$$-\frac{dc}{dt} = r = k_0 \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0 + at}\right)\right\} f(c) \quad (4)$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{f(c)} = k_0 \int_0^t \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0 + at}\right)\right\} dt \quad (5)$$

* 日本新薬(株)中央研究所：京都市南区西大路八条

〒601

Research Laboratories, Nippon Shinyaku Co., Ltd.; Nishioji Hachijo, Minami-ku, Kyoto 601, Japan

ここに r は反応速度である。

ここで DSCにおいては、反応率と熱量の間に比例関係があると仮定し、微分熱重量測定(Derivative Thermogravimetry: DTG)と TGにおいては反応率と重量変化の間に比例関係があると仮定すれば、(4)式はDSCあるいはDTG曲線に相当し、(5)式の解はTG曲線あるいは積分曲線に相当する。

そこで(4)式あるいは(5)式にシミュレーションしたい条件を入れ、計算し図化すれば、シミュレーション曲線が得られる。

今回代表的な反応として一次反応、成核成長三次元反応(Avrami の式¹⁾)、拡散律速三次元反応、界面律速二次元反応(式的には1/2次反応と同じ。両者は式の誘導から明らかなように、試料の粒度を変えて熱分析を行えば区別できる)及び0次反応を取り上げた。この場合 $f(c)$ はそれぞれ(6)式～(10)式である。

$$f(c) = c : \text{一次反応} \quad (6)$$

$$f(c) = c(-\ln c)^{2/3} : \text{成核成長三次元反応} \quad (7)$$

$$f(c) = 1/(c^{-1/3} - 1) : \text{拡散律速三次元反応} \quad (8)$$

$$f(c) = c^{1/2} : \text{界面律速二次元反応} \quad (9)$$

$$f(c) = 1 : \text{0次反応} \quad (10)$$

3. シミュレーション結果

Fig.1 に熱分析時の反応が一次反応で進行すると仮定した場合のDSC(DTG)及びTGのシミュレーション結果を示した。なおシミュレーション条件として、Fig.1 の(a)～(d)では活性化エネルギーを 20 kcal mol⁻¹ (1 cal_{th}=4184J)と一定とし、昇温速度を 0 から 20 K min⁻¹ まで変えた。また Fig.1 の(e)～(h)では昇温速度を 5 K min⁻¹ と一定とし、活性化エネルギーを 5 kcal mol⁻¹ から 40 kcal mol⁻¹ まで変えた。ただしそれぞれの図において、昇温速度が 5 K min⁻¹ の DSC では反応速度が最大となる温度を、同 TG では残存率が 2 分の 1 になる温度を、いずれも 423 K とした。また測定開始温度はいずれも 323 K とした。

Fig.2 に熱分析時の反応が成核成長三次元、拡散律速三次元、界面律速二次元及び0次反応で進行すると仮定した場合のDSCのシミュレーション結果を示した。シミュレーション条件はFig.1 の(a)～(d)と同様に活性化エネルギーを 20 kcal mol⁻¹ と一定とし、昇温速度を 0～20 K min⁻¹ と変えた。

更に Fig.3 に昇温速度を 5 K min⁻¹ と一定とし、活性化エネルギーを成核成長三次元反応では 5 kcal mol⁻¹ から 40 kcal mol⁻¹、拡散律速三次元反応では 10 kcal mol⁻¹ から 40 kcal mol⁻¹ まで変えた時のDSC及びTG のシミュレーション結果を示した。

等高線図及び視点と画面の距離を無限大(今回、視点と画面の距離を曲線群と画面の距離に較べ十分大きく取った)として描いた透視図(斜投影)も熱分析曲線の形状を数値的に忠実に描いており、理論式の表示法としては最良である。

なおコンピュータによる等高線図及び透視図の作図法に関しては文献10)に多数の実際図面を掲げ、その原理及び使用法が解説されている。今回この著書を参考にし、横河ヒューレットパッカード YHP-9845 デスクトップコンピュータ及びYHP-9872 プロッタを用い、計算及び作図をした。

4. 反応速度式の推定法

Fig.1～Fig.3 の熱分析のシミュレーション曲線を参考し、実際に熱分析を行った場合の最適反応速度式の推定法について述べる。

(1) 反応速度式が異なる場合は熱分析曲線は変わるが、Kissinger²⁾ は、まず示差熱分析についてこれを定量的に “Shape index” として表わし、反応速度式の推定(n次反応)に用いた。

Ozawa^{3,4)} は、反応速度が最大となる温度での残存率は、反応速度式が決まれば決まることを n 次反応、拡散律速反応、成核成長反応等について、Doyle⁵⁾ の p 関数の近似式などを用いて理論的に求め、予備的な反応機構の推定に使えることを示した。

熱分析の開始温度を任意に設定した場合、反応速度が最大となる温度での残存率は、(4)式を微分して 0 となる時点での残存率で、数値解法で求まる。一例として、熱分析開始温度 323 K、昇温速度 5 K min⁻¹ で、反応速度が最大となる温度を 423 K とした Fig.1～Fig.3 の場合の結果を Table 1 に示した。また成核成長二次元、拡散律速二次元、二次反応及び Ozawa^{3,4)} が報告した値も同じく Table 1 に示した。なお活性化エネルギーが 20 kcal mol⁻¹ 以上では、熱分析開始温度を 173 K, 273 K と変えても、昇温速度を 1～20 K min⁻¹ と変えて、また反応速度が最大となる温度を 473 K, 523 K と変えても、表の値は小数点以下 3 術目がわずかに変わるもので大きさは変わらない。

このように活性化エネルギーや昇温速度が変われば熱分析曲線は変わるが、その変わり方はそれぞれの反応速度式について活性化エネルギーがある程度大きければ、それぞれほぼ相似的に変わり、反応速度が最大となる温度での残存率は、反応速度式に固有の値と考えてよく、従って実際の熱分析を行った場合、この値を求めれば、その素材のおよその分解なり転移の機構が推定できる。

(2) 昇温速度、活性化エネルギーが同じでも、反応速

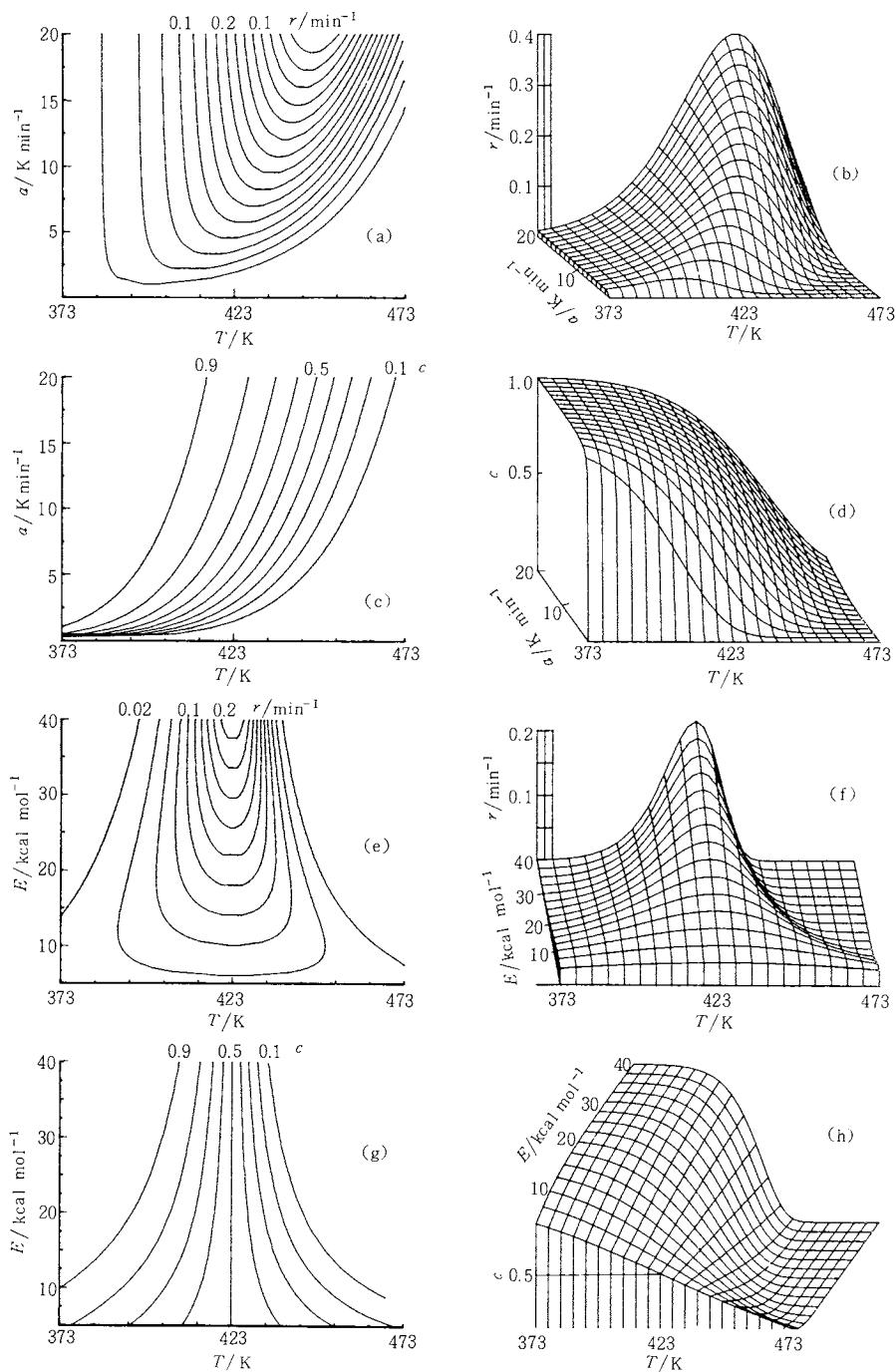


Fig. 1 Contour lines and perspective projections of first order reaction. (a), (b), (e) and (f) show simulation of DSC curves and (c), (d), (g) and (h) show simulation of TG curves. $E = 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $\alpha = 0 \sim 20 \text{ K min}^{-1}$ for (a), (b), (c) and (d) and $\alpha = 5 \text{ K min}^{-1}$ and $E = 5 \sim 40 \text{ kcal mol}^{-1}$ for (e), (f), (g) and (h). α , heating rate; E , activation energy; r , reaction rate; and c , residual fraction.

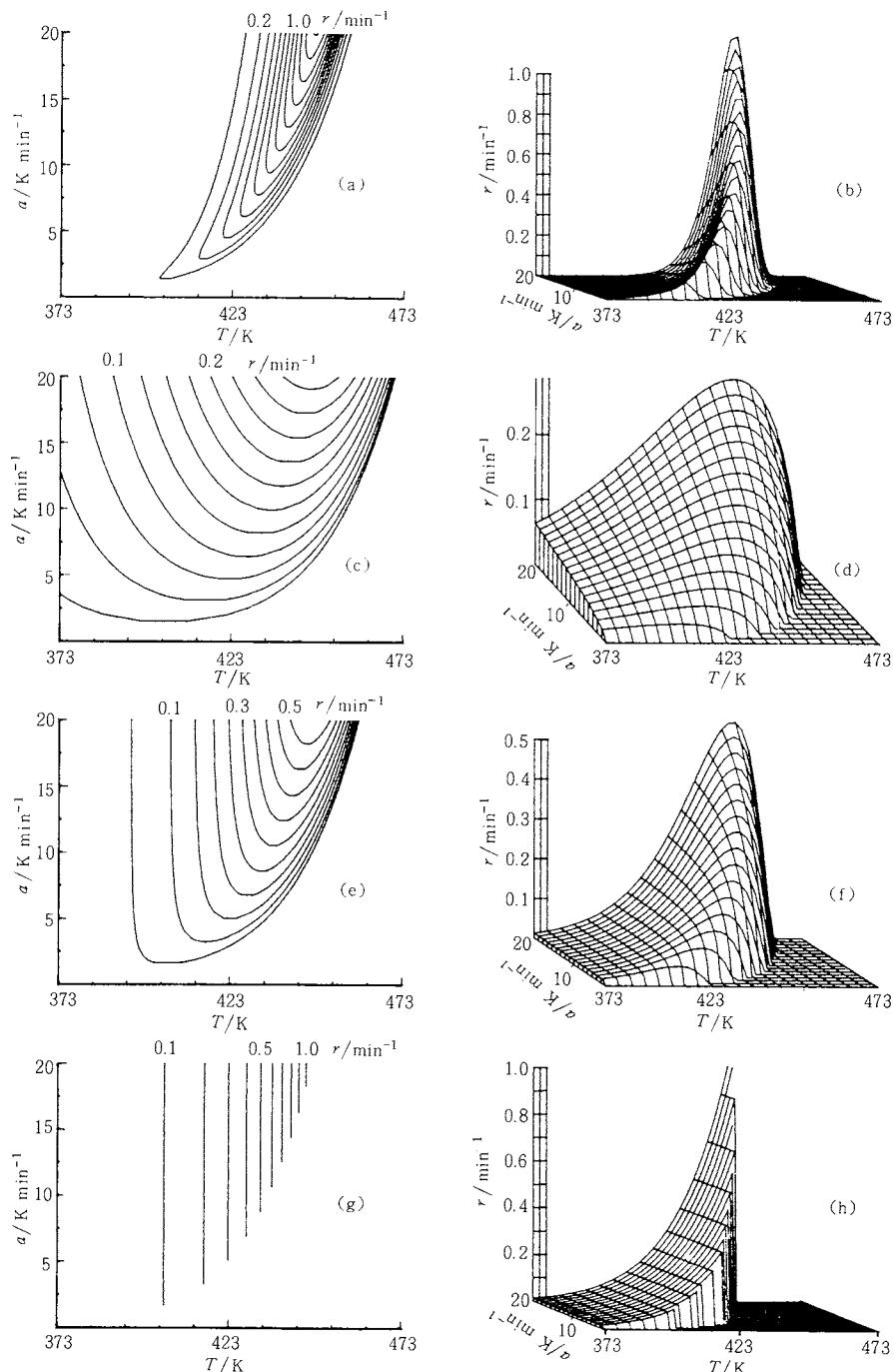


Fig. 2 Contour lines and perspective projections. (a) and (b), three dimensional nucleation growth reaction; (c) and (d), three dimensional diffusion controlled reaction; (e) and (f), two dimensional phase boundary reaction; and (g) and (h), 0th order reaction.

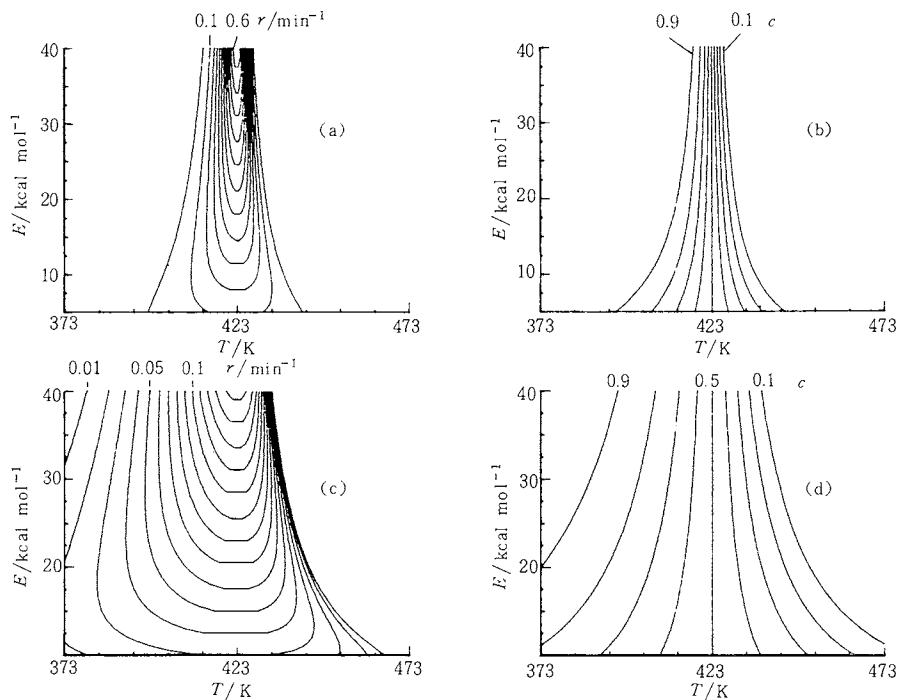


Fig. 3 Contour lines. (a) and (b), three dimensional nucleation growth reaction and (c) and (d), three dimensional diffusion controlled reaction.

Table I Residual fraction at the temperature of maximum reaction rate.

Reaction mechanism	Activation energy E / kcal mol ⁻¹					
	10	20	30	40	80	Ozawa ^{3,4)}
First order	0.427	0.396	0.387	0.382	0.374	0.368
Three dimensional nucleation growth	0.386	0.377	0.374	0.370	0.370	0.368
Three dimensional diffusion	0.314	0.264	0.250	0.244	0.233	0.284
Two dimensional phase boundary	0.292	0.269	0.263	0.259	0.254	0.250
Oth order	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Two dimensional nucleation growth	0.396	0.381	0.377	0.374	0.371	0.368
Two dimensional diffusion	0.242	0.199	0.188	0.182	0.174	0.275
Second order	0.574	0.538	0.526	0.520	0.510	0.500

$T_0 = 323\text{ K}$, $a = 5\text{ K min}^{-1}$, $T_m = 423\text{ K}$ (T_m : The temperature of maximum decomposition rate at the heating rate of 5 K min^{-1})
 $1\text{ cal}_{\text{th}} = 4.184\text{ J}$

度の大小、反応速度の変化の仕方、従って残存率の変化の仕方も反応速度式が異なればそれぞれ大きく変わる。そこで活性化エネルギーが求まっている場合は、次の方法を用いれば最適の反応速度式が、前述の方法よりも更に的確に推定できる。例えばDSC(DTG)で反応速度が最大の2分の1になった時の2点の温度差は、それぞれの反応速度式で大きく異なる。同様にTGでは例えば75%, 25%残存率になった時の温度差も、それぞれの反応速度式で大きく異なるから、これら温度差を測定し、各反応速度式でのシミュレーション値と比較すれば、最適の反応速度式が推定できる。この方法では一次反応、成

核成長三次元反応、成核成長二次元反応との間の判別も簡単にできる。これらも各反応速度式について示した図を比較しながら見ればよく理解できるであろう。

③ 更にTG曲線の違いから最適の反応速度式を推定する方法としては、(5)式の対数を取り(11)式の直線式を導き、この直線式に測定結果を代入し、直線性の最もよい反応速度式を選ぶ方法もよい(左辺をY、右辺第2項をXとし、 $Y = \ln k_0 + X$ で勾配1を与える活性化エネルギー E を求め、各反応速度式の直線性を比較する)。

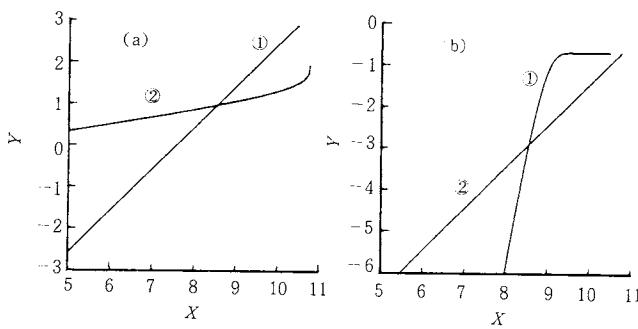


Fig. 4 Plot of equation (11) for ① three dimensional nucleation growth reaction and for ② three dimensional diffusion controlled reaction. Y is the left-hand side of equation (11) for (a) three dimensional nucleation growth reaction and (b) three dimensional diffusion controlled reaction. X is the right-hand side of equation (11).

$$\ln \left(- \int_{c_0}^c \frac{dc}{f(c)} \right) = \ln k_0 + \ln \left(\int_0^t \exp \left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0 + a t} \right) \right\} dt \right) \quad (11)$$

成核成長三次元反応及び拡散律速三次元反応のシミュレーション結果を、(11)式にあてはめた例をFig.4に示す。Fig.4(a)は $f(c)$ に成核成長三次元反応の式[(7)式]を、Fig.4(b)は $f(c)$ に拡散律速三次元反応の式[(8)式]を取った場合で、それぞれ最適な反応式を取った場合勾配1の直線を与える。なおシミュレーション条件は最初に示した条件と同じで、それぞれ活性化エネルギー=20 kcal mol⁻¹、熱分析開始温度323 K、昇温速度5 K min⁻¹、残存率が2分の1になる温度423 Kである。この方法は最適な反応速度式と同時に、活性化エネルギー及び反応速度定数が一回の実験で求まる。従って実験間の誤差がないという特長がある。

5. 活性化エネルギーの推定法

活性化エネルギーの推定法に関しては微分、積分、差分値を用いる多くの方法が報告されている。

① このうち微分法((4)式などの微分式、微分値を用いる解析法を微分法、(5)式や(5)式の誘導式、積分値を用いる方法を積分法と呼ぶことにする)を用いる方法の中ではFriedman⁷⁾が報告した次の方法が利用しやすい。

(4)式の対数を取ると(12)式となる。

$$\ln \left(- \frac{dc}{dt} \right) = \ln k_0 + \frac{E}{RT_0} + \ln f(c) - \frac{E}{R(T_0 + a t)} \quad (12)$$

ここで残存率をある値に決めると、(12)式右辺において、第4項以外は定数となる。そこで昇温速度を変え、

残存率がこの決められた値になる時の反応速度と温度との間には(13)式の関係が導かれ、勾配より活性化エネルギーが求められる。

$$\ln \left(- \frac{dc}{dt} \right) = z - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

ここに z は定数である。

この(13)式は、反応速度式に関係なく活性化エネルギーが求まること、また反応速度式が異なれば反応速度が異なることを示している。このことは活性化エネルギーが一定で、昇温速度を変えシミュレーションしたFig.1, Fig.2でみるとよく理解できるであろう。すなわち昇温速度を上げれば、反応速度が最大となる温度または残存率が2分の1となる温度は高温側にずれる

が、このずれ方は反応速度式に関係なく同じである。三次元で表示したのでそれぞれのDSC(DTG)曲線を山に例えると、山の登降の緩急(等高線の疎密)、尾根の勾配、山の形は反応速度式によって変わるが、尾根の位置(地図で言う緯度、経度)は反応速度式が異なっても変わらない(反応速度が最大となる温度での残存率は、活性化エネルギーがある程度大きければ、昇温速度を変えてほとんど変わらない。このことから熱分析のピーク温度を求め、(13)式が使える)。

② 一方、積分法では(5)式右辺は解析的に解けず、従って近似式が用いられている。そこでこれら積分法を用いる場合には、その近似の条件と限界を常に認識しておく必要がある。しかしマイコンが使える場合は、積分法で近似式を使わない次の数値解法が使いやすい。

昇温速度を変え残存率がある決められた値になる時には、(5)式から(14)式あるいは(15)式、(16)式が導ける。

$$\begin{aligned} \int_0^{t_1} \exp \left\{ \frac{-E}{R(T_0 + a_1 t)} \right\} dt &= \int_0^{t_2} \exp \left\{ \frac{-E}{R(T_0 + a_2 t)} \right\} dt \\ \frac{1}{a_1} \int_{T_0}^{T_1} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) dT &= \frac{1}{a_2} \int_{T_0}^{T_2} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) dT \end{aligned} \quad (15)$$

$$\left(\frac{a_2}{a_1} - 1 \right) \times \int_{T_0}^{T_1} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) dT = \int_{T_1}^{T_2} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) dT \quad (16)$$

ここで a_1, a_2 は昇温速度、 t_1, t_2, T_1, T_2 は、それぞれ、昇温速度 a_1, a_2 で、ある決められた残存率になった時の時間及び温度である。

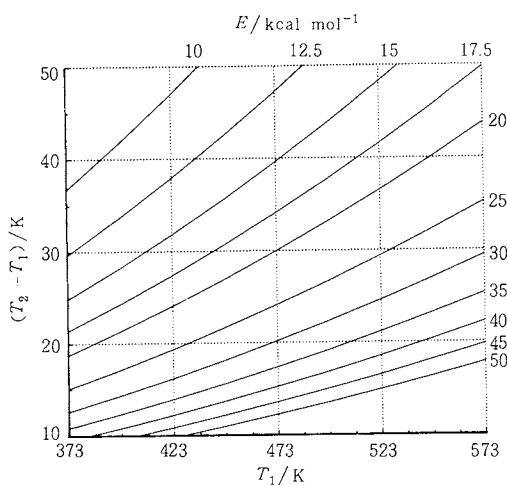


Fig. 5 Diagram for the estimation of activation energy. T_1 and T_2 are the temperatures at which the residual fraction of a reacting material becomes a given value c_r , at the heating rate of α_1 and $4\alpha_1$, respectively.

これらの式は、昇温速度を変えて、ある残存率になった時の温度のずれは、反応速度式に関係なく活性化エネルギー及び昇温速度比に依存することを示している。

そこで α_1 , α_2 , T_0 , T_1 , T_2 を入力すれば(16)式を満足する活性化エネルギーが求まるプログラムを作つておけばよい。そうすれば直ちに活性化エネルギーが求まる。

Fig.5に(14)式～(16)式を満足する結果の一例を示した。この図は、 T_0 が T_1 に比べ十分小さく、 $\alpha_2/\alpha_1=4$ の場合で、横軸は昇温速度 α_1 の時に残存率 c_r になった時の温度 T_1 (あるいは反応速度が最大となった時の温度), 縦軸は昇温速度 α_2 ($\alpha_2=\alpha_1 \times 4$) の時に残存率 c_r になった時の温度 T_2 と T_1 の温度差である。この図を用いれば、昇温速度 1 K min^{-1} と 4 K min^{-1} , 25 K min^{-1} と 10 K min^{-1} あるいは 5 K min^{-1} と 20 K min^{-1} などの組み合わせで、DSCあるいはTGを2回測定すれば直ちに活性化エネルギーが推定できる。例えば昇温速度 α_1 である残存率 c_r になった時の温度が 473 K で、次に昇温速度をこの4倍にした時に残存率が c_r になる温度が 12.2 K , 15.2 K , 20.2 K , 30 K , 39.7 K とそれぞれ高温側にずれたとすれば、対象物質の活性化エネルギーはそれぞれ 50 , 40 , 30 , 20 , 15 kcal mol^{-1} と読みとれる。

③ 更に積分法を用いる方法の中では Ozawa⁸⁾ が報告した次の方法が利用しやすい。

昇温速度を変え残存率がある決められた値になる時の式として(15)式を示したが、ここで熱分析開始温度を反応がほとんど起らない温度とし、Doyle⁶⁾ の p 関数を

用いれば(17)式となる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{a_1} \int_{T_0}^{T_1} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT &\doteq \frac{1}{a_1} \int_0^{T_1} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \\ &= \frac{E}{a_1 R} p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{E}{a_2 R} p\left(\frac{E}{RT_2}\right) \end{aligned} \quad (17)$$

更に E/RT が 20 より大きい場合、 $\log p(E/RT) \doteq 2.315 - 0.4567 E/RT$ と近似⁶⁾ できることから(18)式が導ける。

$$-\log a_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} = -\log a_2 - 0.4567 \frac{E}{RT_2} \quad (18)$$

なおここで a_1 , a_2 , T_1 , T_2 は(15)式の場合と同じである。

そこで残存率がある決められた値に達した点で昇温速度の対数を絶対温度の逆数に対しプロットすれば、勾配より活性化エネルギーが求まる。

Fig. 1, Fig. 2 では活性化エネルギーが 20 kcal mol^{-1} 、分析開始温度 323 K 、昇温速度 5 K min^{-1} で反応速度が最大となる温度あるいは残存率が 2 分の 1 になる温度をそれぞれ 423 K とし、昇温速度を変えシミュレーション計算したが、この条件の場合、Ozawa⁸⁾ 法で活性化エネルギーを計算すると、それでおよそ 2.5% 高く計算される。近似解法を用いる場合は近似条件を考慮し、実験目的、実験条件に合っていることを確認して使う必要がある。

④ その他差分法として Freeman ら⁹⁾ が報告した方法(微分式の微分を用いる)がよく利用されるが、本法は実験曲線から測定値を求め計算する場合は誤差が出やすいのでコンピュータでデータを直接読みとる場合にのみ使用するとよい。

以上いくつかの速度論的解析法について述べたが、今後熱分析装置にも $T=T_0+at$ 以外に(5)式右辺が積分できる $1/T_0 - 1/T = a \ln(1+t)$, $1/T_0 - 1/T = at$ などいくつかの自由に昇温プログラムが組める装置が開発されれば、更に興味ある実験、解析法が展開されうるであろう。

文 輯

- 1) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- 2) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- 3) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **6**, 401 (1974).
- 4) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 639 (1984).
- 5) C. D. Doyle, *Nature*, **207**, 290 (1965).
- 6) C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.* **5**, 285 (1961); *ibid.* **6**, 639 (1962).
- 7) H. L. Friedman, *J. Polymer Sci. Part C*, **6**,

- 183 (1964).
 8) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965).
 9) E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958).
 10) 森 正武, “曲線と曲面—計算機による作図と追跡”, p.70, 教育出版, 東京(1982).

熱測定討論会の準備状況

今秋の熱測定討論会は、計量研究所の三井清人部長を運営委員長として筑波地区で開催されることが、昨秋の総会において承認されたが、近藤良夫会長が本号の巻頭言でも述べられているように、第7回熱物性シンポジウムと同時に同一建物内で開催される。同時開催、相互に入れ方式であり、熱測定討論会への参加登録者は、熱物性シンポジウムへも参加できる。また、特別講演等につき共同企画の立案もあり、懇親会と展示会は共同で開催される。この意味で Joint Meeting である。

すでに、熱測定討論会運営担当者と熱物性シンポジウム実行担当者との合同の検討も重ねられているが、日中合同熱測定シンポジウムとの関連もあり、日時、場所は次のように決定された。

10月22日(水), 23日(木), 24日(金)

工業技術院筑波研究センター共同講堂

両方で、4室があてられ、別にポスターセッションが開かれる可能性もある。

熱物性シンポジウムは、日本熱物性研究会が日本機械学会と日本学術会議熱工学研究連絡委員会と共に開催するものであり、機械、化学工学、建築などの分野の研究者を主として、平衡状態における熱力学データと輸送現象の物性データを中心とする研究発表が行われる。熱物性データのユーザーの立場から、熱物性の測定法、測定機器、推算法、データの収集、評価、普及につき、熱心な討論が行われている。熱測定とは直接関連する分野であり、同じ測定法が応用されるケースも見られる。両学会に所属する研究者も多い。

科学万博により、筑波のホテル事情等が大幅に改善されているが、路線バスの不足など、運営委員会の創意工夫にまつところもあるが、40を越える国立機関に加えて、同程度の民間研究所が集まる研究開発の一つの中心となることが期待されている都市であるから、この意味でも、参加者が得るところが大きいと思われる。