

無機固相反応の速度論的解析

田中 春彦

(平成3年10月17日受理)

The Kinetic Analysis of Inorganic Solid-state Reactions

Haruhiko Tanaka

(Received October 17, 1991)

Controlled transformation Rate Thermal Analysis (CRTA) as well as conventional thermo-analytical methods are reviewed in an attempt to get a wider comprehension of the kinetics of solid-state reactions. It is worthy of note that the apparent activation energies E determined from the rate-jump method of CRTA are nearly constant irrespective of the sample size within a sample size range of 20~200 mg for the thermal decomposition of dolomite. On the other hand, some sample size dependence of E is inevitable with the conventional dynamic kinetic analyses unless the sample size is smaller than ca. 2 mg. Errors inherent in such kinetic parameters determined for the solid-state reactions are considered in view of the feature characteristic of solid-state reactions as well as the assumption and prerequisite for the kinetic analyses. It is stressed, as for the conventional dynamic analyses, that isoconversion methods, e.g., the Flynn-Wall-Ozawa method, are useful in obtaining reliable Arrhenius parameters of the solid-state reactions in general. It is evident that isothermal analyses should also be made together with the conventional dynamic analyses with as smaller a sample size as possible.

1. はじめに

固体を加熱すると一般に何らかの物理的・化学的変化がみられ、その変化は熱分析法をはじめ様々な物理・化学的手法によって測定される。固体反応の熱力学に関しては、理論および実験共に古くから多くの研究がなされており、その工業的利用においても著しい成果が認められる。他方、固体化学における速度論的研究は立ち遅れていたが、近年理論・応用共にその重要性が認識されるに至り活発な研究が行われるようになった。しかし、固体反応のメカニズムやその反応性のコントロールなどの諸問題が十分に解明されておらず、この分野での一層の研究の進展が望まれる。

本稿では固体反応の一つである無機固体化合物の熱分解反応を速度論的に解析する方法と二、三の実際の測定例を紹介する。とくに、Rouquerolらによって発展させられたCRTA (Controlled transformation Rate Thermal Analysis) 法の原理と特徴について述べ、その最近の成果について触れる¹⁾。また、従来の方法を用いた著者らによる結果も紹介し、固相反応速度論の意義を比較検討する。

2. 固相反応の特徴

グラファイトCと酸素O₂が化合して二酸化炭素CO₂になる反応の自由エネルギー変化 ΔG は負であるが室温では見かけ上反応しない。これは常温では、その反応速度が著しく遅いためである。また、硝酸銀AgNO₃と塩化ナトリウムNaClから塩化銀AgClの沈殿を生じる反応は、水溶液中ではきわめて早い、これを固相で行うとその反応は著しく遅い。これは、固相反応ではAg⁺やCl⁻イオンが移動しにくく、反応の活性化エネルギーが高いためであると考えられる。また、ある温度におけ

広島大学学校教育学部化学教室：広島市南区東雲 3-1-33 〒734

Chemistry Laboratory, Faculty of School Education, Hiroshima University, Shinonome, Minami-ku, Hiroshima, 734, Japan.

る反応速度式がわかると、その温度における反応所要時間や一定時間後の反応量を求めることができる。さらに、これらの情報に基づいて反応機構を推定することが可能であるが、固相反応では均一反応に比べて必ずしも容易でない。これは、一般に気相や液相においては反応物の原子・分子レベルでの混合が容易で反応は反応域全体で均一的に行われやすいが、固相反応では局所的に反応が進行し化学反応過程以外に各物質の拡散や熱移動、生成物の結晶核生成とその成長などの過程が全体の反応速度に影響を与えることが多いためである。たとえば、固体の熱分解反応では、固体生成物の結晶核が発生しやすい位置（反応開始点）は構造的な不整（点欠陥や転位など）のあるところや表面、粒界などである。ひとたび生成物の結晶核が発生すると、生成物と未反応部の界面の前進によって反応が進行しやすい²⁾。これは、その界面が絶えず新たな反応開始点を作り出すためである（Fig. 1 参照）。

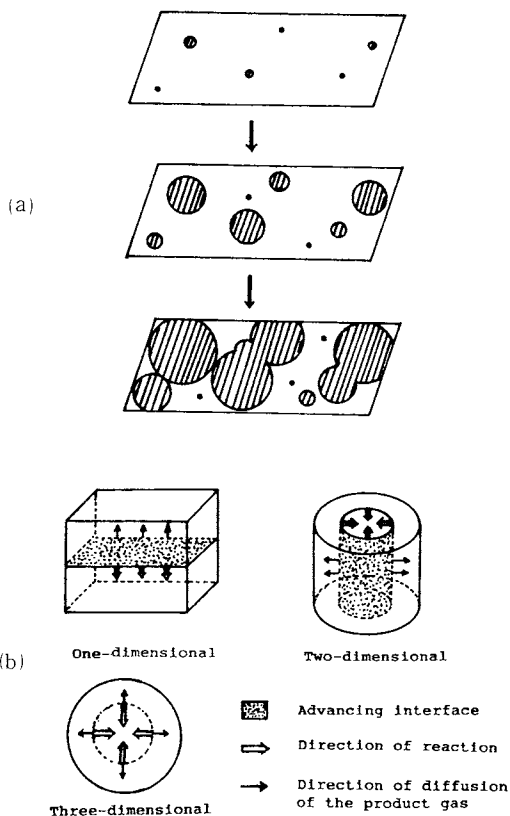


Fig. 1 Models of the thermal decomposition of solids: (a) nucleation and its subsequent growth and (b) advancement of the phase boundary.

いま、 $A(\text{固}) \rightarrow B(\text{固}) + C(\text{気})$ 型の熱分解反応を考えてみよう。この過程は次のような多くの段階を経て進行するものと考えられ、全体の反応速度は最も遅い段階すなわち律速段階によって決まる³⁾。

- (1) 化学結合の切断
- (2) 反応物 A の結晶格子の破壊
- (3) 固体生成物 B の結晶核生成とその成長
- (4) 気体生成物 C の吸着・脱離
- (5) 気体生成物 C の系外への拡散
- (6) 熱移動

3. 固相反応モデルと速度式

等温下での固体分解反応速度は、時間 t における分解率 α を用いて次式のように表される。

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

ここで、 k は反応速度定数、 $f(\alpha)$ は反応モデルに依存する関数である。(1)式を変数分離して積分すると次式が得られる。

$$g(\alpha) = kt \quad \text{ただし、} g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2)$$

$g(\alpha)$ は積分型の動力学的モデル関数で、微分型の $f(\alpha)$ と共に種々のモデルに基づいて導かれている。固相反応に適用される主な関数を Table 1 に示す。

4. 熱分析的手法による固体反応速度の解析法

4.1 等温的方法

一定温度での熱重量測定 (TG) などによって分解率 α と時間 t の関係を読みとり、種々の $g(\alpha)$ について (2)式を満足するかどうかを調べる。すなわち、 $g(\alpha)$ 対 t プロットにおいて原点を通る直線を与える $g(\alpha)$ がその反応の正しいモデル関数であり、その直線の傾きは速

Table 1 Kinetic model functions for solid-state reactions

Kinetic model	Symbol	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
First order	F_1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Random nucleation and its subsequent growth ($m=2, 3, 4$)	A_m	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{m-1}{m}}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Advancing interface ($n=1, 2, 3$ for one, two, three dimensional, respectively)	R_n	$n(1-\alpha)^{\frac{n-1}{n}}$	$1-(1-\alpha)^{1/n}$
Diffusion (One-dimensional)	D_1	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Diffusion (Two-dimensional)	D_2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Diffusion (Three-dimensional)	D_3	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Diffusion (Three-dimensional)	D_4	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-\frac{2\alpha}{3}-(1-\alpha)^{2/3}$

度定数 k に等しい。この他に、 $g(\alpha)$ を決定する方法として $g(\alpha)/g(0.5) = t/t_{0.5}$ の関係を用いる方法もある⁴⁾。

温度を変えて k を求め、アレニウスの速度式を用いるとアレニウスパラメータを求めることができる。

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

または、

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

ふつうは、(4)式に基づいて $\ln k$ 対 $1/T$ プロットをとり、その直線の傾きから活性化エネルギー E を、切片から前指数因子 A を求める。

4.2 非等温的方法

固相反応の速度論的解析では定温での測定がオーソドックスな方法で信頼度も高いが、この方法の難点の一つは、測定しようとする温度まで試料を昇温する過程で多かれ少なかれ反応がすでに始まってしまうことである。一方、連続的に温度を変えて測定する熱分析的手法では、反応過程の初めから測定可能であるなどの利点があるが、反応速度の温度依存性のためにデータの解析は複雑となる。また、これらの解析に導入される仮定や近似法のために、得られる結果の信頼度は必ずしも高くない。非等温的方法の最も優れた点は一枚の熱分析曲線から数多くの情報が得られることであり、また迅速かつ簡便に速度論的パラメータを求めることができることであろう。

特に、同条件での種々のサンプルについての速度論的比較においては、これらの非等温的な熱分析の手法が優れている⁵⁾。ただし、一回の非等温的測定から求められた速度論的パラメータの物理化学的意義については多くの問題点が残されている。このため、本稿では一回の測定ではなく、昇温速度を変化させて解析する方法について述べる。

(i) 微分法

一定の昇温速度 β で温度を上昇させる場合、 $d\alpha/dt = \beta d\alpha/dT$ であるから(1)と(3)式から次式を得る⁶⁾。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

両辺の対数をとると次式を得る。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

したがって、任意に定めた反応率 α において $d\alpha/dt$ または $d\alpha/dT$ を種々の昇温速度 β について求め、 $\ln(d\alpha/dt)$ または $\ln(\beta d\alpha/dT)$ を $1/T$ に対してプロットすると、直線の傾きから活性化エネルギーが得られる。さらに前指数因子 A と関数 $f(\alpha)$ を決定することも可能である⁷⁾。

(ii) 積分法

(5)式を変形して積分をとると、次式が得られる⁸⁾。

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

温度 0 から T_0 までの積分は無視できるので、(7)式は次式で表される。

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (8)$$

ここで、 $u = E/RT$ とおくと、 $dT/du = (-E/R) \cdot (1/u^2)$ であるから次式が得られる。

$$g(\alpha) = -\frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-u)}{u^2} du \quad (9)$$

ただし、 x は試料の温度 T における u の値である。(9)式は次式のように近似される。

$$g(\alpha) \div \frac{AE}{\beta R} \left\{ \frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(-u)}{u} du \right\} \quad (10)$$

Doyle によって導入された P 関数⁸⁾を用いると、(10)式は次式で表される。

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} P(x), \quad P(x) = \frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(-u)}{u} du \quad (11)$$

(11)式の両辺の対数をとって、 $\log P(x) \div -2.315 - 0.4567x$ ($20 \leq x \leq 60$) の近似⁹⁾を用いると次式が得られる。

$$\log g(\alpha) \div \log \frac{AE}{\beta R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (12)$$

一定の α においては $g(\alpha)$ および $\log(AE/R)$ は一定であるから、次の関係が得られる^{10), 11)}。

$$\log \beta + 0.4567 \frac{E}{RT} = \text{一定} \quad (13)$$

異なった昇温速度 β で測定し、一定の α において $\ln \beta$ と $1/T$ とのプロットをとると直線が得られ、その傾きから E が求められる。これは小沢法¹⁰⁾ または Flynn-Wall-Ozawa 法と呼ばれる方法である¹²⁾。

また、(11)式において $P(x) \div \exp(-x)/x^2$ ($20 \leq x \leq 50$) の近似⁸⁾を用いると次式の関係を得る。

$$\ln \frac{\beta}{T^2} + \frac{E}{RT} = \text{一定} \quad (14)$$

(14)式に基づいて、 $\ln(\beta/T^2)$ 対 $1/T$ とのプロットをとると直線が得られ、 E が求められる。これは、Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) の方法と呼ばれる¹³⁾。

小沢によれば、換算時間 θ は次式で与えられる¹⁰⁾。

$$\theta = \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (15)$$

(15)式は、反応の進行が無視できるような低い温度から T まで一定の速度 β で昇温する場合、次式で与えられる。

$$\theta = \frac{1}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (16)$$

(8)式と(16)式より、次式が成り立つ。

$$g(\alpha) = A\theta \quad (17)$$

(17)式に基づいて $g(\alpha)$ と θ とのプロットをとり、直線が得られれば、その $g(\alpha)$ は正しいモデル関数で、その直線の傾きから前指数因子 A を求めることができる。

4.3 CRTA 法

CRTA 法は、フランスの J. Rouquerol が中心になって開発したもので、Controlled transformation Rate Thermal Analysis (制御反応速度熱分析) の略である^{(14), (15)}。これは、温度プログラムにしたがって炉の温度をコントロールする代わりに、単位時間あたりの気体発生量や DTG シグナルのような分解反応速度に直接関係する量を一定に保って解析する方法である (Fig.

2 参照)。この手法は温度が既定のプログラムによって変化させられ、その結果として反応速度に直接関係する量を記録する通常の熱分析の手法とは逆または鏡像の関係にあるといえる (Fig. 3 参照)。同様な方法として、Paulik と Paulik によって開発された Quasi-isothermal Quasi-isobaric Thermal Analysis (擬等温・擬等圧熱分析) がある⁽¹⁶⁾。

CRTA 法によるみかけの活性化エネルギー、 E 、の算出は次式に基づいてなされる^{(1), (15)}。

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (18)$$

CRTA 図を一定の分解速度 $\frac{d\alpha}{dt} = C$ において得た場合、(18)式は次式で表される。

$$\ln \frac{1}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{C} - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

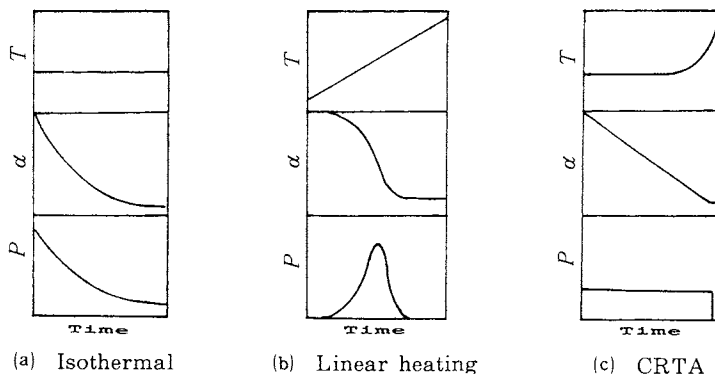


Fig. 2 The relationship among curves of the temperature T , fractional reaction α and partial pressure p of the product gas in the sample environment for different methods of analyses.

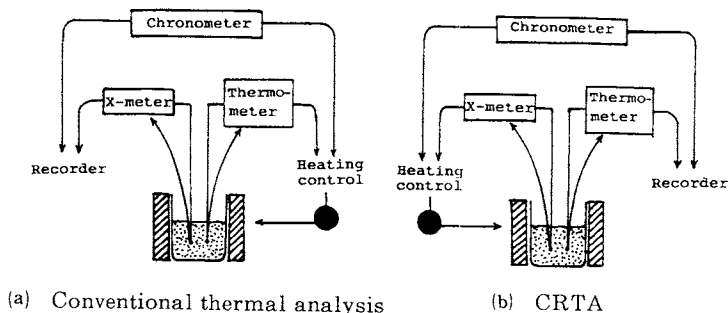


Fig. 3 Principles of the conventional thermal analysis and CRTA.

これらの式を用いて、 E の値を次の三つの方法で求めることができる。

- (i) (19式)を用いる場合： $\ln[1/f(\alpha)]$ と $1/T$ のプロットをとり、直線の傾きから E を求める。
- (ii) (18式)を用いる場合：異なった一定速度で一連の測定を行い、ある一定の分解率 α において、 $\ln C_i$ 対 $1/T_i$ のプロットをとると、得られた直線の傾きは $-E/R$ に等しい。
- (iii) 温度ジャンプ法：予め便宜的に決められた分解速度比となるように温度のジャンプと降下をくり返す。すなわち、加熱コントローラーは逐次所定の分解速度が得られるように反応温度が変えられる。このとき、雰囲気ガスの組成や圧力などの実験条件が不変であれば、(19式)より次式が得られる。

$$E = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (20)$$

5. 測定結果とその考察

5.1 塩化銅(II)カリウム二水和物の加熱脱水

$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ の単結晶と粉末試料の加熱脱水反応速度をTG-DSC法によって調べ、(14)、(17)式などを用いて、アレニウスパラメータや反応速度式が決定された¹⁷⁾。すなわち、単結晶試料の非等温的脱水では、(1)試料表面での核発生とその成長および反応界面の内部への前進、(2)反応界面およびバルク中での無秩序核発生とその成長、および(3)バルク中の固体生成物の結晶化に伴うクラックを通じての水蒸気の早い離脱がみられた。一方、粉末試料では R_n ($n=2\sim3$)モデルにしたがうことが示された。この測定結果は無機水和物の加熱脱水反応は複雑な過程を経て進行することを示している。また、このような場合、測定条件を様々に変化させたり、直接観察法などを併用して総合的に解析することが重要であることを示唆している。

5.2 硫酸リチウム一水和物の加熱脱水

$Li_2SO_4 \cdot H_2O$ の窒素気流中の加熱脱水は、単結晶および粉末試料共に概して界面律速型モデル R_n ($2 < n < 3$)にしたがうことが等温的方法と(14)式などに基づいた非等温的解析によって示された¹⁸⁾。ただし、単結晶試料の非等温的脱水では、とくに反応の初期においては、 R_n 則と F_1 則とのコンビネーションが推定された。また、硫酸リチウム一水和物の単結晶、粉末および再水和試料について、予め真空にされた一定容積中での加熱脱水速度が調べられ、これらの脱水挙動は電顕による直接観察の結果とよい対応を示すことが示された¹⁹⁾。さらに、硫酸リチウム一水和物の粉末試料(100~170メッシュ)の窒素気流中での加熱脱水速度をTGおよびDTGにより解

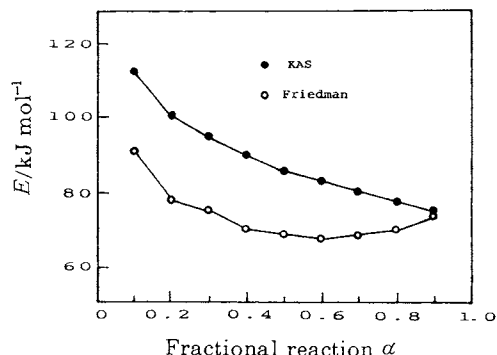


Fig. 4 Activation energies E of the thermal decomposition of crushed crystals of $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ as a function of the fractional reaction α .

析し、比較検討が行われた²⁰⁾。まず、等温下において積分法および微分法によって E が求められた。また、昇温速度を変えてTG測定を行い、積分法としてKAS法、微分法としてFriedman⁶⁾の方法を選び、得られた E の値が比較された。Fig. 4に両法によって求められた E の値を示す。一般に熱分析法による速度論的解析では微分法が優れているという報告が多いが、硫酸リチウム一水和物の加熱脱水反応については、微分法が必ずしも優れているとは言いがたい。むしろ、(13)、(14)式と $g(\alpha) = A\theta$ の関係を用いて A と $g(\alpha)$ を求めることができるので、小沢法のような積分法の有用性も大きい。

他方、一回のTGまたはDTG測定から速度論的パラメータを求めることが可能であるが、多かれ少なかれ測定条件によって変化するので、これらのパラメータの意義は曖昧である。ただし、きわめて微量の試料量(～2 mg以下)での測定で求められたパラメータは昇温速度や自己冷却効果などの影響を受けにくい^{21), 22)}。また、実験条件によって E の値が変化する場合、前指数因子 A もパラレルに変化し、いわゆる動力学的補償効果がみられることが多い^{23)~25)}、これについての詳細は稿を改めることにしたい。

5.3 ドロマイトの熱分解反応

ドロマイトの熱分解反応の速度論的解析については多くの研究があるが、本稿ではOrtega, Akhouayri, Rouquerol および Rouquerol によるCRTA法を用いた解析結果を中心に紹介する¹⁾。この測定では、“S. A. E. de Productos Dolomiticos”製のドロマイトをふるいにかけ、30~40 μm の粒度のものが試料として用いられた。測定は真空熱天秤(メトラー熱分析装置I)を用い、試料近傍の圧力は 2×10^{-5} mbarの一定

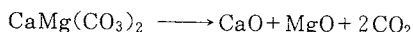
Table 2 Effect of the fractional reaction α on the activation energies E determined by CRTA for the thermal decomposition of dolomite

α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$E/\text{kJ mol}^{-1}$	182	197	193	204	205	193	201	196	201

Table 3 Effect of the sample size on activation energies E of the thermal decomposition of dolomite determined from the rate-jump method of CRTA

Sample size, mg	20	50	100	200
Rate-jump ratio	3.7–5.5	3.4–5.0	3.2–4.2	3.5–4.5
$E/\text{kJ mol}^{-1}$	201 $\pm$ 26	194 $\pm$ 13	190 $\pm$ 13	180 $\pm$ 15

値に保って行われた。このような低圧下では、ドロマイトの熱分解は次式のように進行する。



2×10^{-6} mbar の定圧下で試料量 50 mg について、二つの異なった定速反応、すなわち $(d\alpha/dt)_1 = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ および $(d\alpha/dt)_2 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、について方法 4.3 の (ii) を用いて見かけの活性化エネルギー E が求められた。 $\alpha = 0.1 \sim 0.9$ において得られた E の値を Table 2 に示した。Table 2 の値の平均値は 197 kJ mol^{-1} で、 α にほとんど無関係な値が得られることがわかる。一方、方法 (iii) の速度ジャンプ法では $194 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ の値が得られ、これは上述の方法 (ii) による値とよい一致を示している。

方法 (iii) の速度ジャンプ法によって求められた E に及ぼす試料量の効果を Table 3 に示す。試料量 20–200 mg の範囲ではば一定の E が得られることがわかる。これは、方法 (iii) で求めた E の値は操作的条件によって影響を受けにくいこと、また、その値はその反応に固有の値に密接に関連していることを示しているものと考えられる。

一般に熱分析的解析では、温度、気体の組成または圧力および固体生成物の細孔構造における分布や勾配の存在は固相反応速度や機構を理解する上で障害となることが多い。しかし、CRTA 法では反応速度を適度にコントロールすることにより、これらの分布や勾配を小さくすることが可能である。また、このような測定条件下では、試料のある部分における測定は試料全体の反応を反映しているものと考えられる。

上述のように、CRTA 法によって得られる E は測定条件によって影響を受けにくいことが分かったが、反応

の速度論的挙動は変化する。このような変化は E よりもむしろ前指数因子 A や反応速度則が変化したものと考えられるが、その詳細は将来の検討課題である²⁶⁾。また、 E 、 A 、および $f(\alpha)$ の間の関連は動力学的補償効果の観点からの検討が必要である^{23)–25)}。

他方、通常の TG や DSC などの熱分析法においても、きわめて少量 ($\sim 2 \text{ mg}$ 以下) の試料量で測定すれば、熱移動や物質移動などの影響が小さくなるので、このような条件での速度論的データの集積が望まれる²²⁾。すなわち、これらの精度の高い結果と CRTA 法による結果を総合して、固相反応速度論を検討することが重要であると思われる。CRTA 法は、固相反応動力学の基礎的発展に有用であると思われるにもかかわらず、現在まで一般に普及しなかった原因の一つは、CRTA 装置が市販されていなかったことである。最近、あるメーカーから CRTA 測定の可能な装置が市販されたが、Rouquerol 自身も述べているように、CRTA 法が普及しさらに発展するにはかなりの年月を要するものと思われる¹⁵⁾。これに対して、きわめて表面積の大きい酸化物を熱分解によって得るなど、工業的利用においてはすでに著しい成果がみられる¹⁵⁾。

6. おわりに

固相反応のアレニウスパラメータの解析法のいずれも、上述のように、基本的には (1) および (3) 式であるから、本来どの方法を用いてもある測定結果からは等しいアレニウスパラメータが得られるはずである。実際には、解析法によって多かれ少なかれ相違を生じる²⁰⁾。これは、固相反応では (3) 式のアレニウスの速度式が厳密には必ずしも成立しない場合が考えられるほかに、 $g(\alpha)$ や $f(\alpha)$ の評価が適切でないためや、導入された仮定や近似などの様々な要因による。また、用いられた解析法的前提から逸脱した条件での測定に適用したため異なった値が得られた例もみられる。したがって、ある解析法を適用して固相反応のアレニウスパラメータを決定する場合、その仮定や前提を満たしているかどうかのチェックが必要である。このような解析において、いわゆる n 次反応タイプのみを前提として E や A を決定することは不十分で、ただ一つの非等温的測定から速度則やアレニウスバ

ラメータを決定することも誤った結果を導きやすい。これらの速度則は反応の進行とともに変化したり、昇温速度や雰囲気などによっても影響を受けることがある。さらに、反応によっては複数の機構が関与することも多いので、速度式の決定にはとくに注意が必要である。

ある固相反応の速度論的測定を行うとき、自己冷却効果や熱移動などの問題により試料の温度上昇が定速で行われず²⁷⁾、試料の温度が不均一な場合、試料温度が正確に測定されていない場合、および物質移動が律速過程に影響を与えるような場合がある。これらの効果は、いずれもその速度則やアレニウスパラメータに影響を与えるので、一般の測定では装置の精度が許す範囲内で、できるだけ少量の試料量を用いて低い昇温速度で行うことが望ましい。

本稿では、CRTA 法を含めて二、三の主な解析法と限られた反応例についてしか触れることができなかったが、固相反応の速度論的解析に関しては多くの解説があるので、詳細についてはこれらを参照されたい^{28)~31)}。また、固相反応のアレニウスパラメータに及ぼす試料量の効果や動力学的補償効果などについては未解決の問題が多く、これらの諸問題について筆者らの研究室でも目下検討中である。

文 献

- 1) A. Ortega, S. Akhouayri, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **163**, 25 (1990).
- 2) 橋本栄久, 固体の関与する無機反応(日本化学会編), 東京大学出版会, 東京 (1975) p. 209.
- 3) J. Zsako, *J. Phys. Chem.* **72**, 2406 (1968).
- 4) J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N.N. Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 379 (1966).
- 5) H. Tanaka, *Proc. of the 10th Internat. Symposium on Reactivity of Solids*, Dijon, Aug. (1985), p. 643.
- 6) H.L. Friedman, *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183 (1964).
- 7) 田辺幸夫, 大塚良平, 熱測定 **8**, 95 (1981).
- 8) C.D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 285 (1961).
- 9) C.D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.* **6**, 639 (1962).
- 10) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965).
- 11) T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **2**, 301 (1970).
- 12) J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Polym. Sci.* **B4**, 323 (1966).
- 13) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* in press.
- 14) J. Rouquerol, *J. Therm. Anal.* **5**, 203 (1973).
- 15) J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **144**, 209 (1989).
- 16) F. Paulik, J. Paulik, *Anal. Chim. Acta* **67**, 437 (1973).
- 17) H. Tanaka, N. Koga, *J. Phys. Chem.* **92**, 7023 (1988).
- 18) N. Koga, H. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **93**, 7793 (1989).
- 19) A.K. Galwey, N. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 531 (1990).
- 20) N. Koga, H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **183**, 125 (1991).
- 21) J.M. Criado, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **38**, 109 (1980).
- 22) H. Tanaka, H. Takemoto, *J. Therm. Anal.* in press.
- 23) N. Koga, J. Sestak, *Thermochim. Acta* **182**, 201 (1991).
- 24) N. Koga, H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **185**, 135 (1991).
- 25) N. Koga, J. Sestak, H. Tanaka, *Thermochim. Acta* in press.
- 26) M. Reading, *Thermochim. Acta* **135**, 37 (1988).
- 27) H. Tanaka, N. Koga, *J. Therm. Anal.* **36**, 2601 (1991).
- 28) 小沢丈夫, “熱分析”(神戸博太郎編), 講談社サイエンティフィック, 東京 (1975), p. 88.
- 29) W.W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- 30) M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, London (1988).
- 31) 齊藤安俊, “物質科学のための熱分析の基礎”, 共立出版, 東京 (1990), p. 319.

要 旨

CRTA (Controlled transformation Rate Thermal Analysis, 制御反応速度熱分析) 法および従来の熱分析的手法による固体分解反応の速度論的解析を比較検討した。また、熱分析的手法による固相反応の速度論

的パラメータに付随する誤差の原因を検討した。

CRTA 法の特長の一つとして、固体分解反応の活性化エネルギー E は、試料量 20~200 mg の範囲で、試料量に無関係にはば一定の値を示すことがあげられる。他方、CRTA 法以外の通常の熱分析法では E に及ぼす試料量効果が多かれ少なかれ認められるので試料量 2 mg 以下での測定が望ましい。固相反応を通常の非等温的熱

分析法で解析する場合、異なった昇温速度で測定を行い一定の反応率において E を算出する方法 (isoconversion method) が有益で信頼度も高いと考えられる。また、古典的な等温的解析法や試料の直接観察法も固相反応動力学を理解する上で不可欠の方法であることが示された。

第12回熱測定ワークショップ

表面・界面の特性を熱測定で探る

資料頒布のお知らせ

- | | |
|----------------------------|-----------------|
| 1. 表面の構造と電子状態 | 枝元一之(東工大理) |
| 2. 界面反応性についての簡単な熱力学モデル | 横川晴美(化技研) |
| 3. 界面の特性化と熱測定 | 堤 和男(豊橋技科大) |
| 4. イオン交換樹脂によるセメントの溶解過程と熱測定 | 西野 忠(武蔵工大) |
| 5. マイクロエマルションの生成と熱測定 | 阿部正彦(東京理科大理工) |
| 6. 吸着熱測定による粉体表面のエネルギー的評価 | 長尾真彦(岡山大理) |
| 7. ガス吸着熱測定による触媒機能の評価 | 増田立男(触媒化成工業(株)) |
| 8. 界面の存在による効果: 高分子複合材料の特性化 | 吉田博久(都立大工) |
| 9. 界面の存在による効果: 長鎖化合物の特性化 | 柴崎芳夫(埼玉大理) |

1991年12月2日開催の上記ワークショップテキスト(B5版 44頁 1部 1,000円 消費税込, 送料210円)の残部がございますので, ご希望の方は, 書名, 申込者名, 所属, 送付先住所, 電話番号を明記の上, 学会事務局まで書面にてお申込下さい。折り返し現品に納品書・請求書を添え発送いたします。

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島2-16-13 斉藤ビル