
 解説

速度制御熱分析による無機固相反応の速度論的解析

古賀信吉, Jose M. Criado, 田中春彦

(受取日：2000年2月7日, 受理日：2000年2月21日)

Kinetic Analysis of Inorganic Solid-State Reactions by Controlled Rate Thermal Analysis

Nobuyoshi Koga, Jose M. Criado, and Haruhiko Tanaka

(Received February 7, 2000 ; Accepted February 21, 2000)

Application of Controlled transformation Rate Thermal Analysis (CRTA) to the kinetic analyses for the solid-state reactions is reviewed. The principle and techniques of CRTA are compared with conventional isothermal and nonisothermal measurements. On the basis of the characteristics of kinetic data recorded by CRTA, the practical methods of kinetic analyses for the CRTA data are introduced. As exemplified by several successful kinetic approaches to the thermal decomposition of solids, the usefulness of CRTA for kinetic study is discussed. It is concluded that application of CRTA to the kinetic analysis of the solid-state reactions is very promising, especially for the reactions influenced largely by the self-generated and applied atmospheric conditions.

1. はじめに

固体の熱分解反応や固体間反応などの固相反応は、種々の無機材料合成の工程において重要な化学反応プロセスである。熱分析は、これらの前駆物質の反応性や反応プロセスの研究を目的として広く用いられている。¹⁾ 反応の速度論的知見には、反応条件の設定やプロセス制御に関する基礎的情報としての有用性が期待され、熱分析を用いた速度論的解析が行われてきた。²⁾ また、種々の無機水和物の加熱脱水過程や炭酸カルシウム等の炭酸塩の熱分解過程は、固相反応の総括反応速度論的モデリングや熱分析による速度論的解析の実用性の検討を目的とした研究対象とされ、古くから数多くの研究成果が報告されている。³⁾

一般に、固相反応の速度論的解析は、種々の一定温度における速度挙動の解析から各温度における見かけの速度定数を求め、さらにその温度依存性を解析する等温的方法

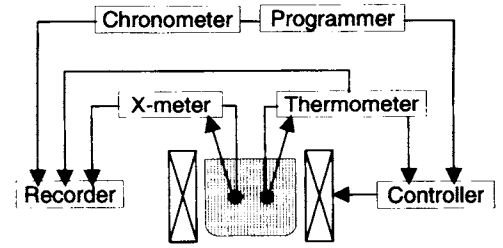
(Isothermal method) によって行われる。熱分析による等温的測定においては、試料を比較的速い昇温速度で目的温度まで加熱したのち、その温度に保持し、反応の進行に伴うある物理量の変化を時間の関数として測定する。この場合、設定した反応温度が高すぎると目的温度に到達する以前に反応が一部進行してしまう。また、設定温度が低すぎると反応が許容時間内に完結しないことがある。これらのことから、速度論的解析を目的とした等温的測定における測定温度範囲は、比較的狭い温度範囲に限られ、反応や反応条件を考慮した経験的な反応温度と測定時間の設定が必要となる。さらに、それぞれの測定においてかなりの時間を要するうえに、反応温度を変化させた複数の測定が必要である。

一方、実用的な熱分析においては、一定の昇温速度により試料を加熱した場合の反応に伴う物理量の変化を温度の関数として測定する非等温的測定が一般的である。この場合、等温的測定に比べて測定に要する時間が短く測定時間

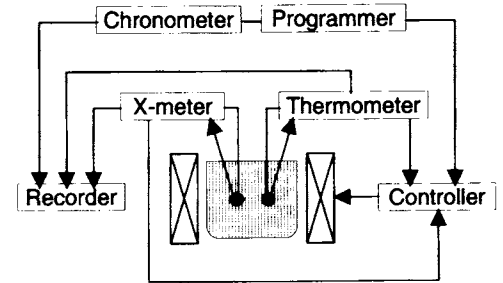
も昇温速度と加熱温度からなる温度プログラムにより一義的に決まる。また、反応初期における温度制御や反応の完結に関する等温的測定における測定上の問題は、回避することができる。このため、単一あるいは複数の昇温速度における非等温的測定の結果を用いて速度論的解析を行う種々の非等温的方法 (Nonisothermal method)^{4,7)} が考案され、比較的単純な固相反応プロセスに対する速度論的解析に広く用いられている。

非等温的測定においては、反応開始後、温度上昇とともに反応の総括的な速度は加速してピークを示した後、減速して反応の完結に至る。測定する反応プロセスの多くは熱の出入りを伴うため、反応中の試料温度は、多少なりともプログラムした一定の昇温速度から逸脱する。特に、基準物質の温度を参照して温度制御した場合には、反応速度のピーク値が大きくなるほど試料温度の加熱直線からの逸脱が大きくなる。示差熱分析 (DTA) や熱流束型示差走査熱量計 (Heat flux DSC) においては、この偏差自体が測定する物理量となるが、反応速度論的解析の観点からは、試料の直線の加熱を仮定した取り扱いや試料系内における温度の均一性などの点において問題を生じる。⁸⁾ これらの現象は、吸熱過程および発熱過程に対して、それぞれ自己冷却 (Self-cooling) および自己加熱 (Self-heating) 効果と呼ばれることがある。また、気体生成物を発生する熱分解反応などの固相反応においては、反応中の反応速度の変化は、気体生成物の発生速度の変化を意味する。反応界面で生成した気体生成物は、固体生成物層や試料の堆積層を拡散して系外に放出されるため、反応プロセスにおける総括的反應速度の変化は、自生雰囲気の変化をもたらす場合がある。ここで、自生雰囲気とは、測定に際してあらかじめ適用した反応雰囲気に対して、反応自体により発生した気体生成物が、試料粒子内部および試料堆積層内で作り出す反応雰囲気の意味する。固体の熱分解反応の多くは可逆反応であり、反応中の自生雰囲気の変化は、反応速度に大きな影響を与えることが懸念される。⁹⁾ 自己冷却・加熱や自生雰囲気の変化の問題は、より速い反応速度における反応過程を追跡する非等温的測定において顕著であり、速度論的解析を目的とした測定においては、可能な限り少量の試料を用い小さい昇温速度で測定することにより、自己冷却・加熱や自生雰囲気の影響を最小限に抑えることが望まれる。⁶⁾

本報で述べる速度制御熱分析 (Controlled transformation Rate Thermal Analysis; CRTA) では、従来の等温的および非等温的測定に比べて、反応中の自己冷却・自己加熱や自生雰囲気の変化の問題を抑制した反応プロセスの追跡が可能であり、古くからその速度論的解析への応用が期待されてきた。¹⁰⁾ ここでは、CRTAの原理と測定法を解説し、測定データの特徴と速度論的解析法の実際について述べる。



(a) Conventional Thermal Analysis



(b) CRTA

Fig.1 Comparison of conceptual diagrams for the conventional thermal analysis and CRTA.

また、CRTAの特徴を生かした無機固体の熱分解反応の速度論的解析についての2, 3の研究例を挙げ、その速度論的解析における有用性について議論する。

2. 速度制御熱分析の原理と特徴

2.1 基本原理と開発の歴史

Fig.1に、CRTAの概念図を従来の熱分析法と比較して示す。従来の熱分析法に対して、CRTAは概念的に逆、あるいは鏡像の関係にあると言われる。¹¹⁾ これは、従来の熱分析法があるプログラムされた温度変化に伴う物理量 x の変化を測定していたのに対して、CRTAにおいては測定しようとする物質の熱的挙動に伴う x の変化速度を任意のプログラムにしたがって制御する場合に得られる温度プロフィールを測定することによる。この場合、物理量 x に変化がない温度範囲においては従来の熱分析と同様に試料温度を参照しながら試料温度を制御するため、Fig.1の概念図では、物理量 x についてのフィードバックの有無のみが従来法とCRTAの違いとなっている。制御される物理量 x の変化速度は、生成物気体の発生速度やDTGシグナルのように反応速度に直接関係する量で温度変化によりそのベースラインが変化しないものに限られる。CRTAを含めて、試料

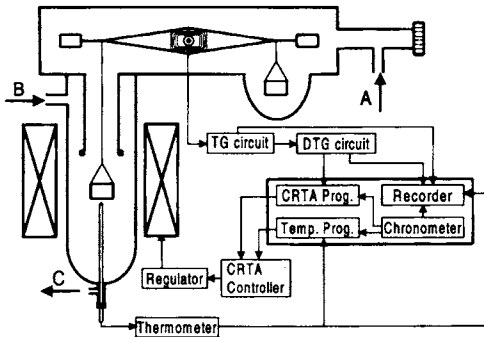


Fig.2 Schematic diagram for a CRTG apparatus of the Paulik type.

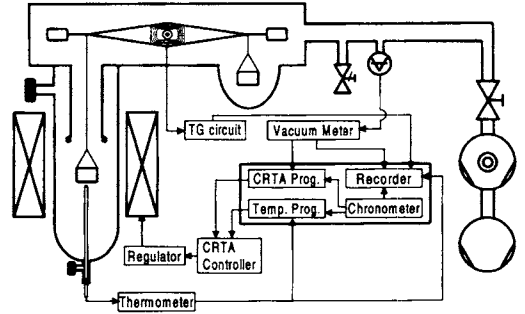


Fig.3 Schematic diagram for a CRTG apparatus of the Rouquerol type.

からの物理量 x のフィードバック信号を参照して制御を行う熱分析法を試料制御熱分析 (Sample Controlled Thermal Analysis; SCTA) として総称することが提案されている。¹²⁾

CRTA は、1960年代にフランスのJ. Rouquerol¹³⁾とハンガリーのJ. Paulik, F. Paulik 兄弟ら¹⁴⁾によって、時期を同じくして個別に考案された測定法であるとされている。^{11,12,15)} これらの原理は基本的に同じであるが、前者は動的減圧下で試料の熱分解反応に伴う気体生成物による雰囲気気圧の変化をモニターして気体発生速度を一定速度に制御する発生気体検知法 (EGD) の手法を用いたのに対して、後者は静止雰囲気中あるいは不活性ガス気流中でのTG測定において、微分熱重量 (DTG) 信号をモニターして質量減少速度を一定速度に制御する方法を考案している。1970年代のはじめには、両者ともそれぞれの制御方法を応用してTGをベースとした速度制御熱分析の開発に成功しており、前者は等分解速度熱分析 (Constant Decomposition Rate TA),¹⁶⁾ 後者は擬等温熱重量測定 (Quasi-isothermal TG)¹⁷⁾ として固体の熱分解反応をはじめとした固相反応の研究に応用されてきた。また、半密封型試料セルを用いた擬等温TG測定は、擬等温・擬等圧TG (Quasi-isothermal Quasi-isobaric TG) と呼ばれ、擬平衡状態で反応を追跡するために用いられる。Paulik 型の装置は、Q-デリバトグラフとして市販され、旧東欧諸国を中心に広く用いられ、膨大な実験データの収集が行われた。¹⁸⁾ その後、測定装置の改良や種々の複合熱分析への応用が行われてきたが、1990年代には、市販の多くのTG装置にDTG信号をモニターする速度制御モードが装備されるようになった。現在市販されている装置は、原理的にPaulik型装置の流れを汲むものであるが、Q-デリバトグラフでは数百ミリグラムの試料を用いた測定が一般的であったのに対して、現在では一般的な熱分析と同様、数ミリグラムの試料を用いた測定が可能となっている。

TGを基本としたCRTA装置の他に、単独のEGD, EGAや

熱膨張測定 (TD) に速度制御法を適用した装置が作られており、熱機械分析 (TMA) に速度制御モードを搭載した装置が市販されている。CRTA装置の開発の歴史については、総説などに詳しく述べられているので参照されたい。^{11,12,15,18-20)}

2.2 装置の概要と動作原理

Fig.2および3に、それぞれPaulik型およびRouquerol型の速度制御方式を用いた速度制御熱重量測定 (CRTG) 装置の概略を示す。Paulik型CRTGでは、加熱炉への出力調節部に試料の実測温度に加えてDTG信号を入力する。測定中は、試料温度とDTGの両方の実測信号が、あらかじめ設定した温度変化と質量変化の制御条件を満たすように、コンピュータ上での演算により加熱炉の出力値を随時決定して試料温度を変化させる。例えば、多段階で熱分解する試料に対して、測定中、減量が観測されない温度範囲を昇温速度 ϕ で等速昇温させ、減量が観測された場合、一定の減量速度 C で減量させるようなCRTG測定を考える。Fig.2の温度プログラム部には、 ϕ および加熱最高温度からなる温度制御プログラムを入力する。また、CRTAプログラム部には、 C を速度制御プログラムとして入力する。測定開始後、温度プログラム部およびCRTAプログラム部では、それぞれ試料の実測温度とDTG信号をモニターしながら、常時 ϕ で昇温させるための制御出力値と常時 C で減量させるための制御出力値を独立に算出する。CRTA制御部では、これらの制御出力値のうち減量の有無により一方の値を適宜選択し、加熱炉の制御回路へと転送する。加熱最高温度まで無限ループとして制御することにより、(時間、温度、質量、質量変化速度) からなる測定結果が得られる。市販の装置においては、昇温速度 ϕ_{prog} と一定の減量速度 C_{prog} を入力しておき、DTGの実測値 C_{real} を用いて、次式により随時昇温速度 ϕ_{real} を変化させる制御方式を用いているものもあり、この制御方法でも同様な測定結果が得られる。²¹⁾

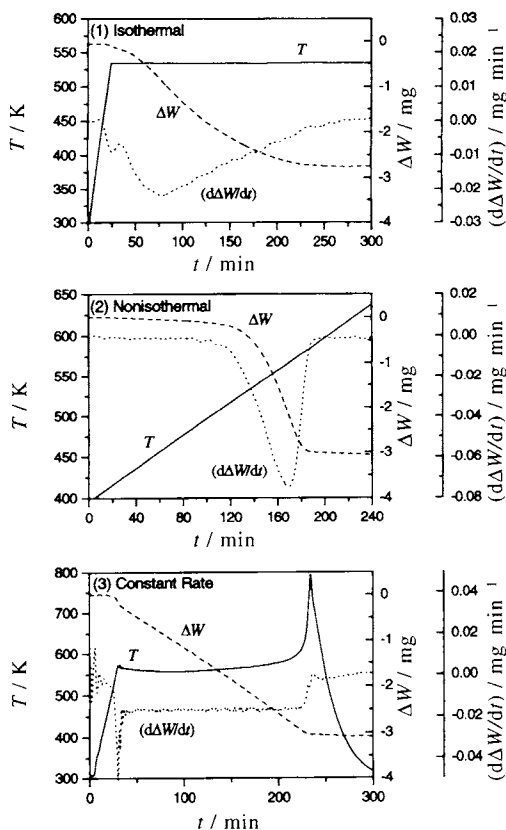


Fig.4 Typical experimental curves of conventional TG and CRTG for the thermal decomposition of synthetic malachite under flowing N_2 .

- (1) $T = 533 \text{ K}$, (2) $\phi = 1.0 \text{ K min}^{-1}$, and
(3) $C = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mg min}^{-1}$.

$$\phi_{\text{real}} = \phi_{\text{prog}} \left(\frac{C_{\text{prog}} - C_{\text{real}}}{C_{\text{prog}}} \right)^y \quad (1)$$

ここで、 y は理想的なCRTA曲線を得るための感度係数である。

Rouquerol型CRTGでは、試料をセットした天秤系をあらかじめ残留雰囲気圧が平衡に達するまで減圧する。温度プログラム部には、Paulik型の装置と同様に ϕ と加熱最高温度からなる温度プログラムを入力する。一方、CRTAプログラム部には、反応中の制御雰囲気圧を入力する。制御方法は、Paulik型の装置と同様であるが、動的減圧下で測定を開始すると、熱分解が観測されない温度範囲では、試料温度は ϕ で等速昇温する。熱分解が始まると、天秤系の雰囲気圧は気体生成物の発生により上昇するが、反応中の雰囲気圧をあらかじめ設定した制御値になるよう試料温度

を変化させる。熱分解反応による生成物気体が単一成分である場合および複数成分の気体が一定の速度比で発生する場合、熱分解による減量速度は一定に保持され、Paulik型のCRTGと同様な測定結果が得られる。このとき、減量速度は、基準雰囲気圧と制御雰囲気圧の差、天秤系の体積、排気速度、発生気体の成分などにより間接的に決まる測定値となる。Rouquerol型装置の応用として、雰囲気圧の測定に用いるペニング真空計や電離真空計の代わりに、四極子質量分析計を分圧真空計として用い、特定の発生気体の雰囲気分圧を用いて制御する方法も用いられている。²²⁾ この方法によると、複数成分の気体生成物を発生する熱分解反応について、制御する特定気体の雰囲気分圧に対する他の気体成分の雰囲気分圧の変化挙動やDTG曲線の変化から、各気体成分の発生速度の関係を明確に検知することができる。

上述したRouquerol型の装置は減圧下での測定を基本とするが、種々のEGDやEGAの手法を用いることにより、不活性気体や反応気流中での測定も可能となる。例えば、ガス気流中で湿度計や熱伝導度計等を用いて気体生成物の発生速度を制御する方法が用いられている。²³⁾ また、発生する気体が赤外線活性の場合、種々の赤外線吸収気体濃度計を用いることもできる。^{24,25)}

2.3 測定データの特徴

Fig.4に、約10 mgの合成マラカイト $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ の窒素気流中での熱分解反応を、従来法の等温的および非等温的方法で測定した場合と一定の分解速度を設定した速度制御法により測定した場合のTG曲線を比較する。それぞれの測定法における反応温度と反応速度の関係を比較すると、等温的測定においては、反応温度が一定に保持され、反応速度が変化する。速度制御法による測定においては、等温的測定と全く逆の結果となる。非等温的測定では、反応温度および反応速度の両方が変化するという関係がある。速度制御法における総括的反応速度は、等温的測定における反応速度のピーク値に比べて十分小さい値となっている。等温的測定において可能な限り小さい反応速度で分解させるためには、測定温度を低くすることが考えられるが、この場合、長い反応テールを引きずり反応が完結しないような結果となることがある。これに対して速度制御法では、制御する減量速度は、熱天秤の精度と安定性により決まる限界まで小さくすることが可能である。また、減量速度を一定に保つように試料温度を変化させるために、反応に要する時間は、反応による減量値と制御する減量速度の関係から一義的に決まる。したがって、速度制御法による測定では、非常にゆっくりとした一定の反応速度において反応過程を追跡することができる。このことは、従来法による速度論的解析において指摘されてきたような、反応自体による自己冷却・加熱効果の影響を抑制することができるこ

とを示している。さらに、熱分解による気体生成物の発生速度は必然的に一定速度となるため、発生気体の組成や生成速度に変化はない場合、反応中の自生雰囲気の変化も最小限に止めることが可能となる。

速度制御法により得た反応中の温度プロファイルは、反応の速度論的挙動を反映するものであり、物理幾何学的な反応機構に関連して特徴づけることができる。その詳細は速度論的解析の章で述べるが、概して反応開始から主反応部にかけて比較的温度変化域が小さく、反応終期に温度上昇を示すのが一般的である。このことは、速度制御TGがPaulik兄弟により擬等温TGと呼ばれたことと関連しているが、一回の測定で得られる反応中の温度データの数、主反応部を中心とした狭い温度範囲に集中していることを示しており、速度論的解析の実際においては配慮すべき特徴の一つとして挙げられる。

3. 速度制御熱分析曲線の測定法

3.1 等速度法

速度制御法では、測定中の温度変化と物理量 x の変化速度の二つの制御プログラムの設定が可能である。また、出力制御値の選択条件や計算式を変化させることも可能である。このため原理的には、多彩な測定法が可能となる。しかしながら、速度論的解析を目的とした測定においては、上述したような理由から、可能な限り小さい一定の減量速度で反応を追跡する等速度法 (Constant rate method) が望ましいと考えられる。等速度法により得た速度論データは、従来の非等温的測定により得たデータと同様、試料の反応挙動により決まる温度範囲での速度挙動に関する情報を含んでいるために、単一の測定から反応の速度論的パラメータを算出することが可能である。一方、比較的狭い温度範囲に測定データが集中する傾向を考えると、従来の等温的解析における反応温度を変化させた測定や非等温的解析における昇温速度を変化させた測定のように複数の測定結果を用いて速度論的解析を行うことにより、より信頼性の高い解析結果が得られることが期待される。

複数のデータ系列を用いた速度論的解析のためには、反応の進行度を反応率 α に換算した場合の総括的反応速度 $(d\alpha/dt)$ を変化させた測定が必要となる。Paulik型のCRTGでは、一定の試料量を用いて制御減量速度 C を変化させると、異なった一定の $(d\alpha/dt)$ で進行する複数の速度論的データを得ることができる。この場合、気体生成物の発生速度は測定間で変化するため、変化させる C の範囲は、発生速度の変化による自生雰囲気の変化の影響が無視できる範囲に限られる。一方、速度論的解析の目的上、生成物気体の発生速度を変化させることが望ましくない場合、 C を一定に保ち、試料量を変化させた測定からも一連の速度論的

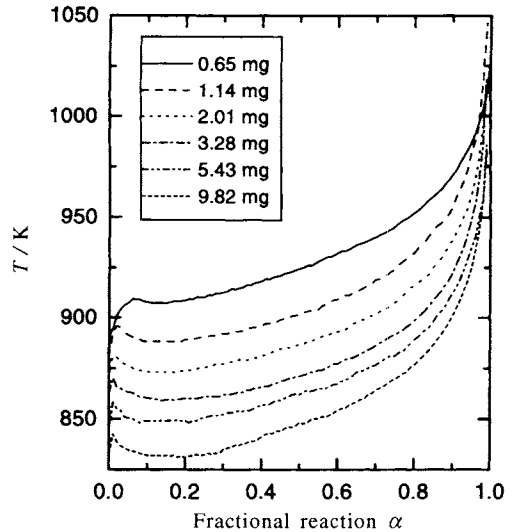


Fig.5 Influence of sample mass on the temperature profile for the thermal decomposition of calcium carbonate under vacuum recorded by CRTG of the Rouquerol type.

Basal Pressure = 2.0×10^{-3} Pa and Controlled Pressure = 4.0×10^{-3} Pa.

データを得ることができる。このとき、変化させる試料量の範囲は、試料量の変化に伴う気体生成物の系外への質量拡散速度の変化や自生雰囲気の変化の影響が無視できる範囲に限られる。いずれの場合においても、 $(d\alpha/dt)$ と C および試料量 m_0 の関係は、次式により表すことができる。

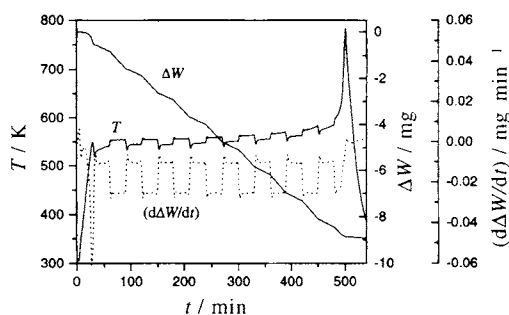
$$\frac{d\alpha}{dt} = C \frac{1}{m_0 \Delta m} \quad (2)$$

ここで、 Δm は反応完結時の減量率である。

Rouquerol型のCRTGにおいても、反応中の制御雰囲気圧或いは試料量を変化させることにより、異なった $(d\alpha/dt)$ の一定値で反応が進行する場合の温度プロファイルを得ることができる。また、制御雰囲気圧および試料量を一定に保ち、測定中の天秤系の排気速度を変化させた場合も、同様な速度論的データ系列が得られる。例として、制御雰囲気圧を一定に保ち、試料量を変化させて得た炭酸カルシウムの熱分解反応の温度プロファイルの変化をFig.5に示す。制御雰囲気圧および排気速度を一定に保持しているため、反応中の減量速度 C は測定間で変化しないが、(2)式の関係より試料量の増加に伴い $(d\alpha/dt)$ が減少するため反応温度も低温側にシフトしている。Rouquerol型の装置を用いた測定においても、測定間での自生雰囲気の変化を考慮に入れた測定条件の設定が重要となる。

Table 1 Typical kinetic model functions for the solid-state reactions.

Model	Symbol	$f(\alpha)$
Nucleation-Growth (Avrami-Erofeev equation)	$A(m)$ $m = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, \text{ and } 4$	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$
Phase Boundary Controlled Reaction	$R(n)$ $n = 1, 2, \text{ and } 3$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$
1D-Diffusion Controlled Reaction	$D(1)$	$\frac{1}{2\alpha}$
2D-Diffusion Controlled Reaction	$D(2)$	$\frac{1}{\ln(1-\alpha)}$
3D-Diffusion Controlled Reaction (Jander equation)	$D(3)$	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$
3D-Diffusion Controlled Reaction (Ginstling-Brounshtein eq.)	$D(4)$	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{1/3}-1]}$

**Fig.6** Typical rate-jump CRTG for the thermal decomposition of synthetic malachite under flowing N_2 .Controlled rate = 1.0×10^{-2} and 2.5×10^{-2} mg min⁻¹.

3.2 速度ジャンプ法

従来の等温的測定においては、一回の等温的測定から反応の見かけの活性化エネルギーを見積もる簡便法として温度ジャンプ法が知られている。温度ジャンプ法による測定では、二つの測定温度をあらかじめ決めておき、反応中に周期的に測定温度を変化させて、それに伴う反応速度の変化を記録する。これに相当する測定をCRTGにおいて考えると、反応中の制御減量速度を周期的に変化させる速度ジャンプ法 (Rate jump method) となる。²⁶⁾ Fig.6に、Paulik型の装置を用いた速度ジャンプ法による合成マラカイトの熱分解反応の測定例を示す。

速度ジャンプ法による活性化エネルギーの決定の詳細については速度論的解析の章で述べるが、測定の観点からは、速度ジャンプ直後の速度制御が若干不安定になる傾向が一般的に見られる。これは、矩形波による制御における問題

点として考えられる。この点においては、制御速度に正弦波や三角波の速度変調を加えた測定のほうが容易であり、このような制御速度変調法も見かけの活性化エネルギーを求める簡便法として検討されている。

4. 速度制御熱分析曲線の速度論的解析法

4.1 反応速度式

固相反応の速度式は、反応中の温度プロファイルの如何に係わらず、次式で表すことができる。²⁷⁾

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) a(\alpha, T, P, \dots) \quad (3)$$

ここで $f(\alpha)$ は、動力学的モデル関数と呼ばれ、無機固体化合物の熱分解反応等に対しては、反応界面の進行の律速段階と幾何学を考慮して導出された関数である。^{7,28,29)} Table 1に、無機固相反応に適用される主な関数を示す。

収容関数 $a(\alpha, T, P, \dots)$ は、解析しようとする反応の速度がアレニウス型の温度依存性とTable 1に示したような動力学的モデル関数からなる基本的速度式に含まれていないパラメータや関数により影響を受ける場合に考慮する必要性が生じ、基本的な速度式と実際の反応の差異を収容する役割を果たす。^{7,30)} 基本的速度式で説明されるような理想的な反応に対しては、収容関数は定数となり省略することができる。一方、形式的な速度論的解析においては、収容関数を考慮しない場合が多く、これにより得られる速度論的パラメータの物理化学的意義が著しく損なわれることがある。収容関数の具体的な例としては、実際の反応が $f(\alpha)$ で考えられるような理想的な反応機構から逸脱する場合、⁷⁾ 試料粉末に粒度分布が存在する場合、³¹⁾ 反応機構が反応の進行に伴い変化する場合³²⁾ などにおいては、 $a(\alpha)$ を導入す

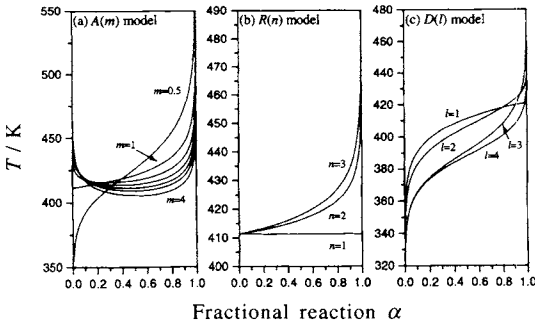


Fig.7 Temperature profiles of the CRTA curves for various types of kinetic models drawn theoretically by assuming $E=100 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A=5.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, and $d\alpha/dt=1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

る必要が生じる。温度を関数とした収容関数 $a(T)$ は、前指数因子 A が温度依存性を示す場合に必要となる。³³⁾ CRTAの速度論的解析における有用性を考える場合、発生気体分圧 P についての収容関数が重要となる。平衡気体分圧 P_{eq} の温度依存性を考慮すると、この場合の収容関数は $a(T, P)$ である。等速度法による測定においては、生成物気体の発生速度が一定となる上に主反応部における温度変化が非等温的測定に比べて一般に小さいため、発生気体分圧に関連した収容関数の反応速度への影響を無視することができる可能性が大きくなる。

反応速度が収容関数に依存しないような理想的な反応過程を考えると、等速度法による測定により得られる反応の温度プロフィールは、Table 1に示したそれぞれの動力学的モデルの種類によって特徴的な形状を示す。^{34,35)} Fig.7に、それぞれの動力学的モデルについて一定のアレニウスパラメータと反応速度を仮定して描いた理論的なCRTAの温度プロフィールを示す。核形成-成長型 $A(m)$ の反応においては、速度指数 m が1より大きい場合、反応中に最小温度を示す凹型の温度プロフィールを示す。加速的な上昇を示す温度プロフィールは、一次反応速度式に相当する $A(1)$ と界面律速型 $R(n)$ において n が1より大きい場合に得られる。ゼロ次反応に相当する $R(1)$ においては、反応温度は一定値を示し、等温的測定と同様の結果が得られる。S字型の温度プロフィールは、拡散律速型 $D(l)$ と $A(m)$ において m が1より小さい場合に見られる。いずれの動力学的モデルも、反応界面における化学種の拡散が反応界面の進行の律速段階となることを仮定して得られるモデルである。等速度法による測定においては、このような温度プロフィールの特徴から反応の動力学的モデルをある程度推定することができ、以後の速度論的解析において有用である場合が多い。

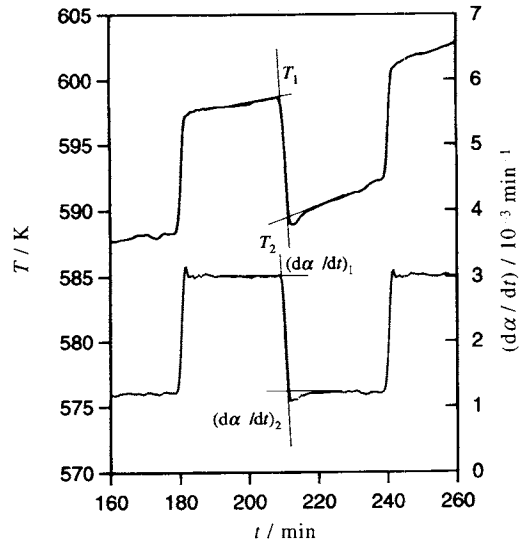


Fig.8 An example of analysis for the Rate Jump Method.

4.2 活性化エネルギーの決定

4.2.1 微分法

・熱分析により得た固相反応の速度論的データは、(3)式における収容関数の影響を十分考慮した上で速度論解析を行う。等速度法により一回の測定から得られたデータは、反応速度 $(d\alpha/dt)$ が定数となることを除いて非等温的方法における微分法による解析と同様の取り扱いができる。(3)式における収容関数の影響が無視できる場合、次式にしたがって $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ に対して T^{-1} をプロットすると、適当な $f(\alpha)$ を用いた場合に直線関係が得られる。

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{f(\alpha)} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

このとき、プロットの傾きおよび切片から見かけの活性化エネルギー E と前指数因子 A を求めることができる。この方法によると、速度論的パラメータとして $f(\alpha)$ 、 E 、および A を一度に見積もることができるが、等速度法で得た速度論的データは解析に用いる反応率の範囲によっては温度範囲が非等温的方法による解析に比べて狭くなる傾向があることや $f(\alpha)$ の誤認や過大評価が直接 E および A 値の誤った評価につながるなどから、³⁶⁾ 得られた速度論的パラメータの信頼性については十分な検討が必要である。⁷⁾

4.2.2 等変化率法

速度制御熱分析曲線の測定法の章で述べたように、複数の等速度法による測定から $(d\alpha/dt)$ の異なる一連の速度論的データ系列が得られる場合、微分型の等変化率法として知られているFriedman法^{37,38)}を適用することができる。

任意の α における反応速度と温度の関係を用いて、次式にしたがって $\ln(d\alpha/dt)$ に対して T^{-1} をプロットすると、その傾き $-E/R$ から E 値を求める方法である。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

この方法は、 α に依存した反応挙動の変化を考慮せずに E 値が求められることや α に依存した E 値の変化の有無から基本的なアレニウス型の速度式の適応性を評価できることから、従来の等温的および非等温的解析においても比較的適用範囲が広く信頼性の高い方法とされてきた。³⁹⁾

4.2.3 速度ジャンプ法

Fig.8に、速度ジャンプ法により得た速度論的データの速度ジャンプ前後での変化を示す。測定に際して設定した二つの制御減量速度が十分小さい場合、速度ジャンプの直前と直後では、近似的に α が一定であると考えることができる。このため、(5)式の適用が可能であり、速度ジャンプ前後のデータを用いて次式により E 値を求めることができる。

$$E = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{(d\alpha/dt)_1}{(d\alpha/dt)_2} \quad (6)$$

速度ジャンプ法による解析は、近似的な等変化率法であるため、Friedman法の場合と同様、 α に依存した反応挙動の変化を考慮せずに E 値を求めることができる。また、Fig.6に示したように、一回の速度ジャンプ法による測定で多数回の速度ジャンプが可能であり、 α に依存した E 値の変化の有無を確認することができる。さらに、一回の測定をもとにした解析であるため、測定における操作的条件の影響を受けにくいことが特徴として挙げられる。

前述したように、速度ジャンプ直後の速度制御は一般的に難しく、オーバーシュートやアンダーシュートの状況を生じやすい。このため、Fig.8の例に見られるように、実際の解析においては、速度制御が安定している部分のデータを外挿して速度ジャンプ直後のデータを見積もる操作が必要となる。この操作を拡大解釈して、反応全体にわたり大小それぞれの速度制御が安定している部分の実験データのみを切り取り、適当な補間法を用いて二つの異なる制御速度における温度プロファイルを得るような数値的な処理を行った解析も報告されている。このような解析では、実際に速度ジャンプを行った α に関係なく、任意の α において E 値が求められることになる。このような数値的処理を用いた解析の延長線上には、適当な振幅と周期を設定した制御速度変調法による測定と速度変調の最大値と最小値に対応するそれぞれの速度論的データ点を用いた数値的処理により得た加工データの速度論的解析があると考えられる。

4.3 動力学的モデルと前指数因子の決定

等変化率法や速度ジャンプ法により信頼性の高い E 値が求められた場合、等速度法による一回の測定データを用いて、適当な $f(\alpha)$ の選択と A 値の決定が可能である。次式にしたがって $(d\alpha/dt)\exp(E/RT)$ に対して $f(\alpha)$ をプロットすると、適当な $f(\alpha)$ を用いた場合に直線が得られ、傾きは A となる。⁴⁰⁾

$$\frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = Af(\alpha) \quad (7)$$

複数の測定データがある場合、それぞれの測定データに基づいてこのような解析を行い、得られた $f(\alpha)$ や A 値に変化がないことを確認することも重要である。

一方、式(7)の左辺は、小沢の換算時間 θ ^{41,42)}を用いると温度無限大における反応速度 $(d\alpha/d\theta)$ に対応し、次式が得られる。

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = Af(\alpha) \quad (8)$$

これは、実温度における速度論的關係を温度無限大に外挿した場合の微分型速度式であり、速度論的データの温度条件の如何に関わらず成立する。⁴³⁾ このため、(7)式に基づいた解析は従来の等温的および非等温的解析における取り扱いと同様となる。⁷⁾ また、(8)式は従来法およびCRTA法により測定した速度論的データを相互に関連づける速度式として用いることができる。⁴⁴⁾

5. 速度制御熱分析の速度論的解析への応用例

5.1 炭酸カルシウムの熱分解反応

炭酸カルシウムの熱分解反応は、古くから熱分析による研究の対象とされてきた。この反応は、気体生成物である二酸化炭素の反応雰囲気中での濃度に大きく影響され、熱分析曲線における反応雰囲気の影響を顕著に示す例として挙げられることが多い。⁴⁵⁾ また、熱分析を用いた速度論的解析により求められるこの反応の速度論的パラメータは、測定条件、解析法に依存して大きく変化することが指摘されており、熱分析を用いた速度論的解析の信頼性に関する議論の題材とされている。^{46,47)} この原因の一つとしては、(3)式における生成物気体分圧に関する収容関数の反応速度への影響が多くの研究において無視されていることが挙げられる。この収容関数を考慮すると、炭酸カルシウムの熱分解反応に対する速度式は次式で表される。^{47,48)}

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right) \quad (9)$$

ここで P および P_{eq} は、それぞれ二酸化炭素分圧および平衡

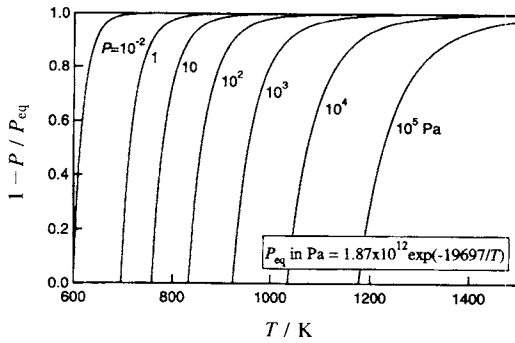


Fig.9 Influence of partial pressure of CO₂ and temperature on the accommodation function for the thermal decomposition of calcium carbonate.

二酸化炭素分圧である。P_{eq}の温度依存性を考慮すると、(9)式に導入した収容関数は、二酸化炭素分圧および反応温度に依存性して、Fig.9に示したように変化する。これらの関係を考慮した速度論的解析のためには、反応中のPを正確に測定して収容関数の影響を考慮した取り扱いをするか、あるいは収容関数が1となるようなPおよびTの範囲での測定により収容関数を無視した取り扱いをするかの二つが考えられる。

前者の場合、反応中のPを自生雰囲気の影響を含めて正確に測定することは種々の測定上の困難を伴うため、厳密な意味においては実現されていない。近似的な取り扱いとしては、種々の二酸化炭素分圧の気体を反応雰囲気として流通させた従来法による炭酸カルシウムの熱分解反応の測定において、反応雰囲気中の二酸化炭素分圧を用いて(9)式により速度論的解析を行うと、二酸化炭素分圧に依存しない速度論的パラメータが得られることが示されている。⁴⁸⁾

後者の例としては、Langmuir法によるカルサイト単結晶の熱分解反応の速度論的解析を挙げることができる。⁴⁹⁾ この研究においては、カルサイト単結晶の特定の結晶面だけを反応雰囲気に露出しておき、 $\sim 10^{-3}$ Pa程度に減圧した雰囲気中で等温的熱重量測定が行われている。結果として、反応は特定の結晶学的方向への反応界面の進行として取り扱うことが可能であるとともに、その速度は測定中変化しないことが報告されている。⁴⁹⁾ 反応温度は、Fig.9において $\sim 10^{-3}$ Paの二酸化炭素分圧では収容関数が1となる一定温度に設定されている上に、測定中二酸化炭素の生成速度が一定に保たれるために(9)式の収容関数を無視した解析が可能となっている。この解析により得られたE値は205 kJ mol⁻¹であり、炭酸カルシウムの熱分解反応の速度論的解析においては解析の信頼性を評価する指標となると考えられる。

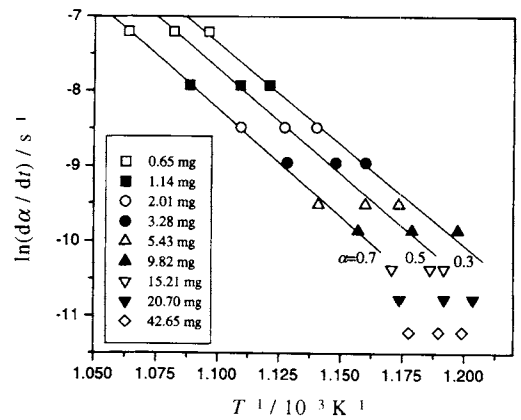


Fig.10 Typical Friedman plots for the thermal decomposition of calcium carbonate under vacuum based on the measurements of CRTG under vacuum with different sample masses.

粉末の炭酸カルシウムを用いてLangmuir法による測定に近い反応条件を実現する方法として、同様な減圧下における等温的熱重量測定或いはCRTGが考えられる。^{40,47,50)} 等温的測定においては、反応温度が一定に保持されるが、反応の進行に伴う反応界面の幾何学的変化により二酸化炭素の生成速度が変化する。一方、CRTGでは二酸化炭素の生成速度を一定に保持する代わりに、反応温度が変化するという関係がある。Fig.5に示したように、Rouquerol型のCRTGにより制御雰囲気圧を 4.0×10^{-3} Paの一定値に設定しておき試料量を変化させて得た速度論的データを解析に用いる場合、Fig.9において収容関数が1となる反応温度の範囲で反応が進行するため、Langmuir法による解析の場合と同様に(9)式における収容関数を無視した取り扱いが可能となる。⁴⁰⁾ Fig.10に、種々の試料量を用いて得た一連のCRTA曲線をもとにしたFriedmanプロットを示す。試料量10 mg以下のデータ点に対しては直線関係が得られ、 $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ におけるE値の平均値は 223.5 ± 1.4 kJ mol⁻¹であった。⁴⁰⁾ これは、Langmuir法により得られたE値とかなりよい対応を示す。

他方、Fig.10において試料量10 mg以上のデータ点は、Friedmanプロットの直線から逸脱している。これは、試料量の増加により気体生成物の試料系外への拡散が困難になった結果であると考えられる。このような状況においては、試料粒子の堆積層に生じた二酸化炭素分圧の傾斜が各試料粒子の反応性に影響を及ぼし、結果として試料粒子間に反応率の分布が生じることが考えられる。²⁷⁾ しかしながら、上述の解析に用いたRouquerol型の装置で、同様の反応条件下、制御雰囲気圧を 4.0×10^{-3} と 8.0×10^{-3} Pa間で周期的

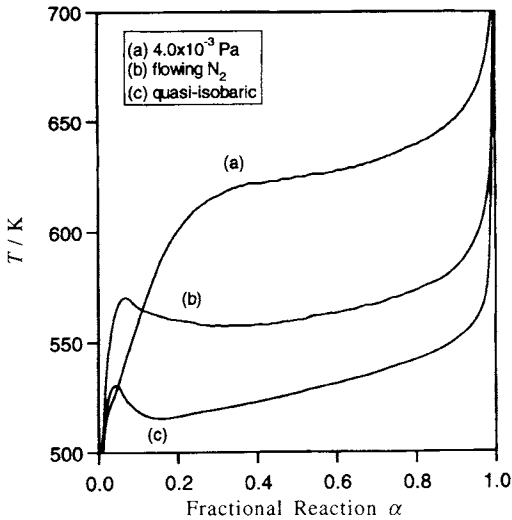


Fig.11 Influence of self-generated atmospheric conditions on the temperature profiles of CRTA curves for the thermal decomposition of synthetic malachite at $1.5 \times 10^{-2} \text{ mg min}^{-1}$.

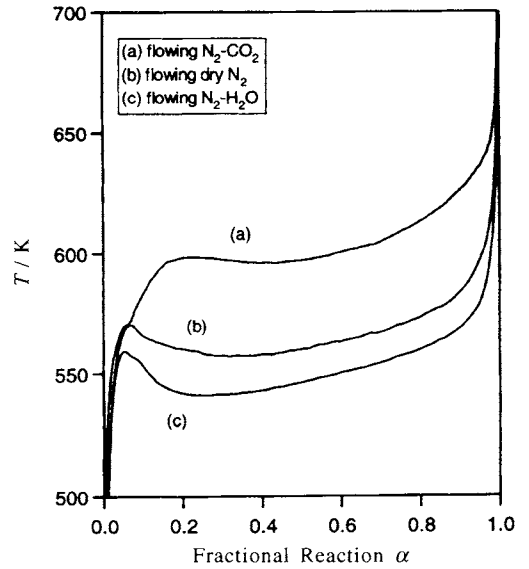


Fig.12 Influence of applied atmospheric conditions on the temperature profiles of CRTA curves for the thermal decomposition of synthetic malachite at $1.5 \times 10^{-2} \text{ mg min}^{-1}$.

に速度ジャンプをさせた測定からは、40 mg 以上の試料量を用いた場合も 10 mg 以下の測定データを用いて Friedman 法から得た E 値と同じ値が得られた。⁴⁰⁾ これは、各粒子間に反応率の分布が生じた場合、(3)式には α の関数である反応率分布に関する収容関数を導入する必要性が生じるが、³¹⁾ 速度ジャンプ前後では各粒子間の反応率の分布が一定に保たれている上に、近似的な等変率法である速度ジャンプ法による解析において α に依存したすべての関数が相殺されるためであると考えられる。^{44,51)} Rouquerol 型装置を用いて速度ジャンプ法により得た E 値が試料量に依存せず一定の値を示すことは、すでに炭酸カルシウムやドロマイトの熱分解反応について報告されている。^{26,52)}

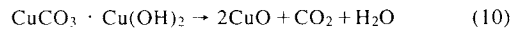
5.2 無機固体水和物の加熱脱水反応

減圧下での無機固体水和物の加熱脱水反応においては、残留雰囲気圧の変化により反応機構が変化する可能性がある。このような場合、Rouquerol 型の装置を用いて制御雰囲気圧を一定に保つような CRTA 測定を行うと、反応中の残留雰囲気圧を一定に保つことができるため、残留雰囲気圧に依存した反応機構の変化挙動を正確に観測することができる。硫酸リチウム一水和物および硝酸ウラニル三水和物の加熱脱水反応について、このような解析が行われている。^{53,54)} 何れの場合も、残留雰囲気圧の減少に伴い、反応機構が核形成-成長型 $A(m)$ から界面律速型 $R(n)$ 機構へと変化することが示された。さらに、残留雰囲気圧により反応機構が変化するような反応においては、反応機構の変化が起こる残

留雰囲気圧の近辺で両方の反応機構による反応が競合するため、残留雰囲気圧と反応速度の関係において平衡論的に異常な挙動 (Smith-Topley 効果)⁵⁵⁾ が観測される可能性があることが指摘された。⁵⁴⁾

5.3 合成マラカイトの熱分解反応

合成マラカイトの熱分解反応は、従来法による不活性ガス気流中での等温的および非等温的 TG によるとスムーズな一段階の減量曲線を示し、次式による比較的単純な反応であると考えられてきた。⁵⁶⁾



この反応を、Rouquerol 型の CRTG により $\sim 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧下で CRTA 測定を行うと、気体組成の変化により減量曲線は直線から若干逸脱し、反応の前半および後半においてそれぞれ水蒸気および二酸化炭素の発生量が多いことが Reading らにより指摘された。⁵⁷⁾ 同様の減圧下で、昇温速度 1 K min^{-1} の非等温的 TG において気体生成物の生成速度を分圧真空計により追跡したところ、同様の結果が得られた。⁵⁸⁾ 不活性ガス気流中および減圧下での反応挙動の変化を反応雰囲気の変化による自生雰囲気の変化による考え、熱分解反応速度を一定に制御し、減圧下での Rouquerol 型 CRTA、窒素気流中での Paulik 型の CRTG 測定 (擬等温測定)、および半密封型試料セルを用いた Paulik 型の CRTG 測定 (擬等温・擬等圧測定) における温度プロフィールを

比較したところ、Fig.11に示すような結果が得られた。⁵⁹⁾ この結果からは、自生雰囲気の影響を受けやすい測定においてより低温側で反応が進行しており、一般的な平衡論に基づく反応挙動とは逆の挙動を示すことが分かる。

さらに、反応雰囲気中の二酸化炭素および水蒸気の影響を検討するため、窒素気流中でのPaulik型CRTGによる測定を基本とし、窒素気流に一部二酸化炭素および水蒸気を混合した場合の温度プロファイルの変化を比較した。⁵⁹⁾ この結果、Fig.12に示すような温度プロファイルの変化が観測された。測定間での試料量および制御減量速度は一定であり、窒素気流中での反応であることから、測定間での自生雰囲気の変化は無視することができると考えられる。Fig.12から、反応温度が雰囲気中の二酸化炭素および水蒸気の影響により、それぞれ高温側および低温側にシフトしていることが分かる。これは、(10)式の反応が雰囲気中の二酸化炭素に対して平衡論的に正常な挙動を示すのに対して、水蒸気に対しては逆の挙動を示すことを示唆している。

一連の反応挙動は、雰囲気水蒸気が固体生成物の結晶化を促進することによることが指摘されており、^{57,58)} 水蒸気圧と反応速度の関係における平衡論的異常として知られているSmith-Topley効果⁵⁵⁾の一例であると考えられる。さらに、反応速度の二酸化炭素および水蒸気に対する依存性を個別に決定することや自生雰囲気の影響を考慮したSmith-Topley効果の定量的検討などがCRTAの技法を駆使した研究により可能になると思われる。

6. まとめ

CRTAを無機固相反応の速度論的解析に用いる場合、その原理的特徴から分かるように、気体生成物による自生雰囲気や雰囲気圧が反応速度に影響を及ぼすような反応に対して特に有効な測定法となる。この場合、CRTAの特徴を十分生かすためには、詳細な反応条件の検討と設定が不可欠であることは、その応用例として挙げたいくつかの研究からも明白である。一方、等速度法による測定においては気体生成物の総括的発生速度を一定に保つために、無機固相反応の速度論的モデリングの基礎となる反応界面の直線的進行速度が、反応界面の幾何学やその進行の速度論に依存した変化を余儀なくされる。CRTAにより得られる速度論的データにおけるこの変化の影響については現在のところ十分議論されていないが、速度論的解析において配慮すべき問題の一つであると考えられる。⁶⁰⁾ これらのことは、単に方法論的な特徴のみからCRTAによる速度論解析の信頼性を議論することは不十分であり、解析しようとする反応の速度論的特徴を考慮した測定法の選択や反応条件の設定が重要であることを示唆している。

CRTAは、その速度論的解析への応用の他に、非等温的

測定では重複するような反応の分離と温度分解能の向上⁶¹⁾や物質合成における固体生成物の形態および構造制御⁶²⁾に有効であることが知られている。これらは、現在までのところ経験的な成果としての報告が多いが、その有効性に関する理論的実証が急がれる。筆者らも、固相反応の速度論的および平衡論的観点からこのことについて検討を進めており、稿を改めて報告したい。

文 献

- 1) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善 (1998).
- 2) J. Sestak, *Thermophysical Properties of Solids*, Elsevier, Amsterdam (1984).
- 3) M. E. Brown, D. Dollimore, and A. K. Galwey, *Reactions in the Solid State*, Elsevier, Amsterdam (1980).
- 4) 小澤丈夫, 熱測定 **1**, 2 (1972).
- 5) 田辺幸夫, 大塚良平, 熱測定 **8**, 95 (1981).
- 6) 田中春彦, 熱測定 **19**, 32 (1992).
- 7) N. Koga, J. Malek, J. Sestak, and H. Tanaka, *Netsu Sokutei* **20**, 210 (1993).
- 8) H. Tanaka and N. Koga, *J. Thermal Anal.* **36**, 2601 (1990).
- 9) N. Koga and H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **303**, 69 (1997).
- 10) J. Rouquerol, *J. Thermal Anal.* **5**, 203 (1973).
- 11) J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **144**, 209 (1989).
- 12) J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **300**, 247 (1997).
- 13) J. Rouquerol, *Bull. Soc. Chim. France* **31** (1962).
- 14) L. Erdey, F. Paulik, and J. Paulik, *Hung. Patent No.152 197*, 1962.
- 15) F. Paulik, *Thermochim. Acta* **340/341**, 105 (1999).
- 16) J. Rouquerol, *J. Thermal Anal.* **2**, 123 (1970).
- 17) J. Paulik and F. Paulik, *Anal. Chim. Acta* **56**, 328 (1971).
- 18) J. Paulik and F. Paulik, *Simultaneous Thermoanalytical Examination by Means of the Derivatograph*, Elsevier, Amsterdam (1981).
- 19) F. Paulik and J. Paulik, *Thermochim. Acta* **100**, 23 (1986).
- 20) M. Reading, in E. L. Charsley and S. B. Warrington (eds.), *Thermal Analysis - Techniques & Application*, p.126, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992).
- 21) 有井 忠, 金谷 貴, 岸 証, 藤井信行, 熱測定 **21**, 151 (1994).
- 22) J. Rouquerol, S. Bordere, and F. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **203**, 193 (1992).

- 23) M. H. Stacey, *Anal. Proc.* **22**, 242 (1985).
- 24) M. Reading and J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **85**, 299 (1985).
- 25) C. Real, M. D. Alcalá, and J. M. Criado, *J. Thermal Anal.* **38**, 797 (1992).
- 26) M. Reading, D. Dollimore, J. Rouquerol, and F. Rouquerol, *J. Thermal Anal.* **29**, 775 (1984).
- 27) N. Koga, *J. Thermal Anal.* **49**, 45 (1997).
- 28) S. F. Hulbert, *J. Br. Ceram. Soc.* **6**, 11 (1969).
- 29) H. Tanaka, N. Koga, and A. K. Galwey, *J. Chem. Educ.* **72**, 251 (1995).
- 30) J. Sestak, *J. Thermal Anal.* **33**, 1263 (1988).
- 31) N. Koga and J. M. Criado, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2901 (1998).
- 32) S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, *Macromolecules* **29**, 1867 (1996).
- 33) K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, p.87, McGraw Hill, New York (1965).
- 34) J. M. Criado, A. Ortega, and F. Gotor, *Thermochim. Acta* **157**, 171 (1990).
- 35) L. A. Perez-Maqueda, A. Ortega, and J. M. Criado, *Thermochim. Acta* **277**, 165 (1996).
- 36) N. Koga, J. Malek, and J. Sestak, *Thermochim. Acta* **188**, 333 (1991).
- 37) H. L. Friedman, *J. Polym. Sci., Part C* **6**, 183 (1964).
- 38) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.*, **31**, 547 (1986).
- 39) 神戸博太郎, 小澤丈夫編, 新版熱分析, 講談社サイエンスフィック (1992).
- 40) N. Koga and J. M. Criado, *Int. J. Chem. Kinetics* **30**, 737 (1998).
- 41) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965).
- 42) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **100**, 109 (1986).
- 43) N. Koga, *Thermochim. Acta* **258**, 145 (1995).
- 44) N. Koga and J.M. Criado, *J. Thermal Anal.* **49**, 1477 (1997).
- 45) F. Paulik, J. Paulik, and L. Erdey, *Anal. Chim. Acta* **34**, 419 (1966).
- 46) M. Maciejewski and A. Reller, *Thermochim. Acta* **110**, 145 (1987).
- 47) M. Reading, D. Dollimore, and R. Whitehead, *J. Thermal Anal.* **37**, 2165 (1991).
- 48) J. M. Criado, M. Gonzalez, J. Malek, and A. Ortega, *Thermochim. Acta* **254**, 121 (1995).
- 49) D. Beruto and A. W. Searcy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **70**, 2145 (1974).
- 50) J. M. Criado, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **38**, 117 (1980).
- 51) N. Koga and J. M. Criado, *J. Mining and Metallurgy* **35B**, 171 (1999).
- 52) A. Ortega, S. Akhouayri, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **163**, 25 (1990).
- 53) F. Rouquerol, Y. Laureiro, and J. Rouquerol, *Solid State Ionics* **63-65**, 363 (1993).
- 54) S. Bordere, F. Rouquerol, P. L. Llewellyn, and J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **282/283**, 1 (1996).
- 55) B. Topley and M. L. Smith, *J. Chem. Soc.* 321 (1935).
- 56) H. Tanaka and M. Yamane, *J. Thermal Anal.* **38**, 629 (1992).
- 57) M. Reading and D. Dollimore, *Thermochim. Acta* **240**, 117 (1994).
- 58) N. Koga, J. M. Criado, and H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **340/341**, 387 (1999).
- 59) N. Koga, J. M. Criado, and H. Tanaka, *J. Thermal Anal. Calor.*, in press.
- 60) J. H. Flynn, *Book of Abstracts*, p.360, ESTAC7, Balatonfured (1998).
- 61) T. Aarii, T. Senda, and N. Fujii, *Thermochim. Acta* **267**, 209 (1995).
- 62) M. D. Alcalá, F. J. Gotor, L. A. Perez-Maqueda, C. Real, M. J. Dianez, and J. M. Criado, *J. Thermal Anal. Calor.* **56**, 1447 (1999).

要 旨

速度制御熱分析 (CRTA) の無機固相反応の速度論的解析への応用について解説した。従来の等温的および非等温的熱分析と比較して, CRTA の原理および測定技法における特徴を示した。また, CRTA により得られる固相反応の速度論的データの特徴に関する議論をもとにして, 速度論的解析の実際的方法を紹介した。さらに, CRTA による無機固体の熱分解反応の速度論的解析に関する2, 3の研究例を挙げ, その速度論的解析における有用性について議論した。結論として, CRTA が, 特に気体生成物による自生雰囲気や反応雰囲気に影響を受けるような反応に対する速度論的解析に有効であることを示した。



古賀信吉 Nobuyoshi Koga
広島大学教育学部化学教室, Chemistry
Lab., Faculty of Education, Hiroshima
Univ., TEL. 0824-24-7093, FAX. 0824-
22-7105, e-mail: nkoga@hiroshima-u.ac.

jp

研究テーマ：固相反応論

趣味：フォトグラフ



Jose M. Criado
C.S.I.C.-Universidad de Sevilla, Sevilla
41092, Spain
e-mail: jmcriado@cica.es

研究テーマ：固相反応論



田中春彦 Haruhiko Tanaka
広島大学教育学部化学教室, Chemistry
Lab., Faculty of Education, Hiroshima
Univ., TEL/FAX. 0824-24-7092, e-mail:

htnk@hiroshima-u.ac.jp

研究テーマ：固相反応論

趣味：テニス