

## 講座

# 非定温速度論 (1) 単一素過程の場合

小澤丈夫

(受取日: 2004年5月10日, 受理日: 2004年6月14日)

## Non-isothermal Kinetics (1) Single Elementary Process

Takeo Ozawa

(Received May 10, 2004; Accepted June 14, 2004)

Fundamental relations are derived for a single elementary process by using concepts of "generalized time" and "generalized rate". These concepts are useful for describing reactions in which only a single elementary process is involved, and by using these useful relations iso-conversion methods for kinetic analysis, both of integral methods and a derivative method, are derived and explained with some illustrations. The methods for kinetic analysis and other descriptions in this article are also applicable to physical changes of a single elementary process, such as diffusion and thermal stimulated currents.

### 1. はじめに

反応速度の観測と解析は従来から一定の温度で行われることが多い。一方、通常の熱分析では試料を一定の速度で加熱しながら、物理的特性や化学的・物理的構造の変化を観測している。定温での観測では、試料が測定温度に加熱される間にも反応は進行するから、反応の初期のデータは通常解析対象外となり、このことを取り扱い補正するための十分合理的な方法はない。熱分析による定速加熱では過程の初期から制御された条件で測定が行われるため、初期のデータを含めて解析することが可能である。解析は複雑となり、取り扱いに注意が必要であるが、初期データの取り扱いの難点が解消する。定速加熱の利点の一つはここにある。また、温度を変化させながら観測することにより初めて明らかにできることも多い。<sup>1,2)</sup> 本講座では、温度変化条件での速度論、すなわち、非定温速度論 (non-isothermal kinetics) の原理とそれに基づく解析方法をなるべくやさしく説明し、解析の問題点と注意点を解説する。

歴史的に見ると、温度が変化する条件での反応解析は

1925年に電気工学者の鯨井と赤平により<sup>3)</sup>発表されている。熱天秤が1915年に本多により考案され、発表後10年くらいは熱天秤が稼働していたのは日本だけと考えられるから、鯨井と赤平の研究は、非定温速度論の最初の研究と思われる。鯨井と赤平は、温度 $T_1$ で時間 $t_1$ 加熱した後温度を $T_2$ に変えて $t_2$ 時間加熱した時の質量減少が、加熱順序を変えた時の質量減少に等しいことを実験で明らかにした。恐らく定速加熱を想定していたと思われるが、定速加熱での解析や予測に必要な積分指数関数の数表も作成している。<sup>4)</sup> 研究の目的は天然高分子絶縁材料の耐熱性評価であるが、当時耐熱性評価のニーズは必ずしも大きくなく、温度制御も容易ではなかったから、この研究成果は普及、継承されなかった。

熱天秤による定速加熱のデータの数値論解析は、1958年のFreemanとCarrollによる高分子の熱分解の論文<sup>5)</sup>などにより再び注目されるようになる。1950年代は自動制御と自記記録の技術の進歩により熱分析が普及し始めていたから、これを契機に速度論解析の研究が盛んになり、多くの速度論解析方法が提案された。しかし、残念ながらそのほとんどは適用上大きな問題があり、推奨できない。この講座の

目的の一つは、この点を理解していただくことにある。

信頼性が高い解析方法を導くためには、なるべく広く適用できる一般的なモデルを基に非定温速度論の基本式を導き、その基本式の洞察により、観測している反応を支配している反応速度定数、活性化エネルギーや機構と温度、反応速度や反応量などの測定量とを結びつける簡単な関係を導き出すことである。

また、解析方法の適用妥当性を検証するために、異なる角度からの解析方法が複数含まれていて複数の側面から検証できることが望ましい。

たとえば、前述のFreemanとCarrollの方法は、 $n$ 次反応を前提としており、 $n$ 次反応の速度式から導かれる一つの直線関係だけをを用いて測定結果を解析している。しかし、自然は多様であり、 $n$ 次反応ではない多くの過程が存在する。 $n$ 次反応ではない反応の熱分析結果を理論的に計算して、この合成されたデータにFreemanとCarrollの方法を適用しても直線が得られ、誤った解析結果が導かれることが実証されている。<sup>6)</sup>つまり、 $n$ 次反応の速度式から導かれる直線関係が測定結果において観測されたとしても、そのことが直ちに測定対象が $n$ 次反応であることを意味しないからである。FreemanとCarrollの方法や他の多くの方法には、多様な自然現象を $n$ 次反応という狭い枠組みの中に無理矢理押し込めてしまう観念論に陥る危険が含まれている。このことから、適用する方法に十分な注意を払わなければならないことは自明である。

今回はただ一つの素過程が関与する場合を取り扱う。その結果は化学反応以外の同様な過程にも適用できる。実際には複数の素過程が関与する場合も多い。後者のような過程を一般的に取り扱う方法は無いが、結晶化については非定温速度論の基本式が作られており、それ以外の場合についても部分的に解析する方法が検討されている。これらについては次回に解説する。

## 2. 非定温速度論基本式と一般化時間

非定温速度論の前提から説明しよう。熱分析で観測されている質量などの測定量が直接反応を反映しているとは限らない。典型的な例は、高分子主鎖の無秩序解裂である。高分子主鎖がランダムな位置で解裂する。解裂反応は1次反応で進行し、解裂しないで残る主鎖結合の割合は指数関数的に減少する。一定の大きさ以下となった分解生成物だけが揮発する。質量の減少率、 $C$ は1次反応の速度式には従わない。次式のように統計的に進行する。<sup>7)</sup>

$$1 - C = (1 - \alpha)^{L-1} \left\{ 1 + \alpha \frac{(N - L)(L - 1)}{N} \right\} \quad (1)$$

ここで、 $N$ 、 $L$ と $\alpha$ はそれぞれ試料の高分子の初期重合度、揮発しないで残る最小高分子の重合度と解裂しないで残る主鎖結合の割合である。

このような場合を考慮して、また、解析方法の適用範囲をなるべく広げるために、測定される量は変化している化学的構造そのものとは限らず、化学構造の関数となるものとする。化学構造変化の度合いが決まれば測定量も決まる一義的な関係にあるとする。 $\alpha$ は反応による化学的構造の変化率を表し、測定量の変化の度合いを $C$ としてこのことを式で表すと、

$$C = f(\alpha) \quad (2)$$

ここで $f(\alpha)$ は $\alpha$ の一義的な関数であることを表し、その具体的な内容は問題としない。 $\alpha$ が決まれば $C$ も決まることを意味している。 $\alpha$ は通常の化学反応速度式に従って変化するとする。すなわち、

$$d\alpha/dt = k g(\alpha) \quad (3)$$

ここで、 $t$ は前記のとおり時間であり、 $k$ と $g(\alpha)$ はそれぞれ反応速度定数と反応様式を表す関数である。 $g(\alpha)$ も $f(\alpha)$ と同様に具体的には示さない。両者の具体的な内容を問わずに推論が進められるので、得られた結果も広い範囲で適用できるからである。(3)式の反応速度定数にはアーレニウスの法則が成り立つものとする。すなわち、

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

$A$ 、 $E_a$ 、 $R$ と $T$ はそれぞれ前指数因子、活性化エネルギー、気体定数と絶対温度である。

(3)式は簡単な変数分離型の微分方程式であるから、定温での速度論の場合と同様にこの式を解くと、次式を得る。

$$\int d\alpha/g(\alpha) = \int k dt \quad (5)$$

非定温条件での変化を考慮しているため、右辺では反応定数 $k$ は温度により変化することを考慮しなければならない。この式に(4)式を代入すると次の式を得る。

$$G(\alpha) = A \int \exp(-E_a/RT) dt \quad (6)$$

この式の左辺の $G(\alpha)$ は(5)式左辺の積分が $\alpha$ のみの関数となることを考慮してこのように表した。 $\alpha$ が決まれば $G(\alpha)$ も決まることを意味している。定温であれば、 $k$ が定数であるから、

$$G(\alpha) = k t \quad (7)$$

である。

ここで得られた(6)式は非定温速度論の基本式である。<sup>7)</sup>たとえば、反応が1次反応であったとすると、

$$g(\alpha) = 1 - \alpha \quad (8)$$

であるから、定温であれば、

$$-\log(1 - \alpha) = kt \quad (9)$$

となり、非定温であれば、

$$-\log(1 - \alpha) = A \int \exp(-E_a/RT) dt \quad (10)$$

となる。

上の(6)式と(7)式との比較、あるいは、(9)式と(10)式との比較から、非定温では時間 $t$ に対応して $\int \exp(-E_a/RT) dt$ が入っており、この積分が時間 $t$ に対応する量となっていることが明らかである。この積分は時間の次元を持っているから、一般化時間 (generalized time)\* と呼び、記号 $\theta$ で表すこととする。<sup>7)</sup>

$$\theta = \int \exp(-E_a/RT) dt \quad (11)$$

ここから、(6)式および(9)式は、それぞれ、(12)式および(13)式ようになる。

$$G(\alpha) = A\theta \quad (12)$$

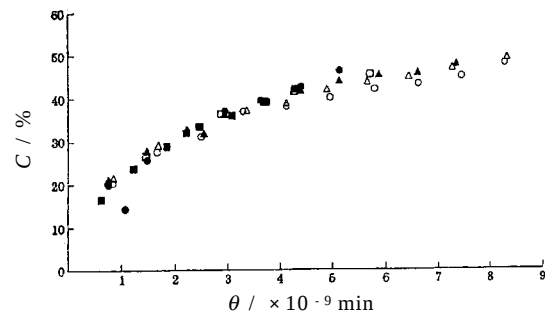
$$-\log(1 - \alpha) = A\theta \quad (13)$$

これが非定温速度論の基本となる式であり、<sup>7)</sup> その意味を次節で考察してから、これを利用して速度論解析を行う方法を考えることとする。

### 3. 一般化時間の意味と一般化速度

上述の一般化時間の意味を考えて見よう。非定温での速度式と定温での速度式との比較から、 $\theta$ が定温速度式での時間に対応していることが自明である。さらに、(11)式から分かるように、温度条件が異なる反応であっても一般化

\*  $\theta$ は初め換算時間 (reduced time) と呼ばれた。<sup>7)</sup> しかし、換算時間は定温速度論では別の意味を持つ。すなわち、定温での測定において、測定量が初期値の1/2となる時間を $t_{1/2}$ で表し、 $t/t_{1/2}$ を換算時間と呼ぶ。横軸に $t/t_{1/2}$ を、縦軸に測定量をとって、異なる温度の定温測定の結果を図示すると、温度が異なっても同じ反応が進行していれば、一つの実験母曲線が得られる。これは定温測定結果の速度論解析に有効な方法の一つである。後に述べるように、 $\theta$ を用いて非定温測定の結果を処理すれば同様な実験母曲線が得られ、 $\theta$ も換算の機能がある。しかし、混乱を避けるために、以後、 $\theta$ は一般化時間と呼ぶこととする。 $\theta$ は時間の次元を持つが、 $t/t_{1/2}$ は無次元化時間である。



**Fig.1** Experimental master curve of mass loss of polyvinylformal enameled wire by thermo-oxidative degradation under various temperature conditions.<sup>8)</sup> The symbols are  $\circ$  for isothermal run at 210,  $\bullet$  for constant rate heating and cooling cycles between 155 and 240 with period of 6 hs,  $\blacktriangle$  for constant rate heating and cooling cycles between 190 and 225 with period of 2.5 hs,  $\blacktriangle$  for constant rate heating and cooling cycles between 155 and 240 with period of 3 hs,  $\square$  for isothermal run at 190 and  $\blacksquare$  for constant rate heating and cooling cycles between 135 and 220 with period of 3 hs.

時間が同じであれば同じ変化率に達している。逆に、変化率が同じであれば、それまでの温度条件が異なっても一般化時間は等しい。また、(7)式では変化率を決定しているのは温度と時間であったが、(11)式では変化率を決定するのは一般化時間だけである。この意味で一般化時間が変化率を決定するただ一つの量であることが分かる。また、これは温度上昇による加速効果と温度低下による減速効果を統合した時間であり、反応進行の基本となる尺度である。日常使われる時計が示す時間に代わって、温度上昇時の反応の加速に伴い加速し、温度下降時の減速に従い減速する時計が存在するとすれば、その仮想的な時計が示す時間が一般化時間である。上述のことには定温も含まれる。つまり、定温では

$$\theta = \exp(-E_a/RT) t \quad (14)$$

である。また、この式で $T$ が無限大となれば、 $\exp(-E_a/RT)$ は1となり、 $\theta$ と $t$ は等しくなる。別の角度から見れば、一般化時間は温度が無限大となったときの通常の時間に対応している。

上述の一般化時間が反応を規定する唯一の尺度であることを明示する実験結果をFig.1に示そう。<sup>8)</sup> 電動機のコイルなどに使われるポリビニルホルマールを塗布焼き付けたエナメル線の熱酸化劣化試験である。図の説明にあるように、さまざまな温度条件での熱酸化劣化による質量減少が図示

Table 1 Relation among  $C$ ,  $\alpha$ ,  $d\alpha/d\theta$  and  $dC/d\theta$  for typical reaction models.

| 反応様式                   | $f(\alpha)$                                       | $g(\alpha)$                                     | $G(\alpha)$                                          | $dC/dA\theta$                                   | $dC/dA\theta$                                                     |
|------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $n$ 次反応 ( $n \neq 1$ ) | $\alpha$                                          | $(1 - C)^n$                                     | $\frac{1}{n-1} \times \{(1 - C)^{1-n} - 1\}$         | $(1 - C)^n$                                     | $\{1 + (n - 1) \times A\theta\}^{n/(1-n)}$                        |
| 1 次反応                  | $\alpha$                                          | $(1 - C)$                                       | $-\ln(1 - \alpha)$                                   | $(1 - C)$                                       | $\exp(-A\theta)$                                                  |
| 高分子主鎖の無秩序解裂*1          | $(1 - \alpha)^{L-1} \times \{1 + (L - 1)\alpha\}$ | $(1 - \alpha)$                                  | $-\ln(1 - \alpha)$                                   | $L(L - 1) \times (1 - \alpha)^{L-1} \alpha$     | $L(L - 1) \exp\{- (L - 1)A\theta\} \times \{1 - \exp(-A\theta)\}$ |
| 自触媒反応*2                | $\alpha$                                          | $C(1 - C)$                                      | $\ln \left\{ \frac{C(1 - C_0)}{C_0(1 - C)} \right\}$ | $C(1 - C)$                                      | —                                                                 |
| 拡散律速(無限平板)             | $\alpha$                                          | $\frac{1}{2C}$                                  | $C^2$                                                | $\frac{1}{2C}$                                  | $\frac{1}{2\sqrt{A\theta}}$                                       |
| 拡散律速(無限円柱)             | $\alpha$                                          | $-\ln(1 - C)$                                   | $(1 - C) \times \ln(1 - C) + C$                      | $-\ln(1 - C)$                                   |                                                                   |
| 拡散律速(球)                | $\alpha$                                          | $\frac{2}{3} \{1 - C\}^{-1/3} - (1 - C)^{-2/3}$ | $\{1 - (1 - C)^{1/3}\}^2$                            | $\frac{2}{3} \{1 - C\}^{-1/3} - (1 - C)^{-2/3}$ |                                                                   |
| 界面律速界面減少反応(無限円柱)       | $\alpha$                                          | $\frac{1}{2} (1 - C)^{-1/2}$                    | $1 - (1 - C)^{-1/2}$                                 | $\frac{1}{2} (1 - C)^{-1/2}$                    |                                                                   |
| 界面律速界面減少反応(球)          | $\alpha$                                          | $\frac{1}{3} (1 - C)^{-2/3}$                    | $1 - (1 - C)^{-1/3}$                                 | $\frac{1}{3} (1 - C)^{-2/3}$                    |                                                                   |

\*1  $N$  と  $L$  は、それぞれ、高分子試料の初期重合度と揮発しないで残る最小の分子の重合度であり、 $N$  は無限大と仮定している。

\*2  $C_0$  は  $C$  の初期値である。

されている。別途求められた反応の活性化エネルギーを用いて、定温での一般化時間は(14)式から求められ、温度サイクル条件での一般化時間は後述の式により計算された。図の実験母曲線から明らかなように、一般化時間は反応の進行を支配する唯一の尺度であり、これを用いることにより複雑な測定結果を整理できるばかりでなく、異なる温度条件下での反応の予測も可能である。同様な結果は電気絶縁材料のワニスをガラス布に塗布、焼き付けたワニスガラス布の質量減少、厚さの減少、絶縁破壊電圧の変化でも得られている。<sup>8)</sup> 絶縁破壊電圧の低下は実用上重要であり、このような結果は実用的に有用であるが、非定温速度論の立場からも得られた結果は意義がある。すなわち、この議論の前提とした(2)式と(3)式とが成り立てば、つまり、

われわれが測定した特性などが構造変化によってのみ決まり、

構造変化がただ一つの反応で進行していれば(ただ一つの活性化エネルギーで支配されていれば)、

一般化時間が反応進行やそれによる特性の変化を決める唯一の量である。たとえば、一般化時間が同じであれば絶縁破壊電圧のような特性の変化も同じ値に達しており、逆に、このような特性が同じ値に変化していれば温度変化の履歴にかかわらず一般化時間も等しい。このことは、上述の前提からも明らかなように、化学反応に限らず、化学反応に

よる物理的特性の変化はもちろん物理的構造の変化でも成り立つ。このことは次回に例示する。

これまで変化の度合いと一般化時間との関係を議論してきたが、速度そのものを扱う時にも一般化時間是有用な概念である。<sup>9)</sup> (3)式と(4)式とから次の式を得る。

$$\exp(E_a/RT) d\alpha/dt = Ag(\alpha) \quad (15)$$

ここで、(11)式の微分を(15)式に代入すると、次式を得る。

$$d\alpha/d\theta = Ag(\alpha) \quad (16)$$

これが微分の形で示した非定温速度論の基本式であり、<sup>9)</sup> (12)式の積分型の式に対応するものである。さらに、(2)式を考慮すると、

$$dC/d\theta = (dC/d\alpha)(d\alpha/d\theta) \quad (17)$$

$$dC/d\theta = f'(\alpha)d\alpha/d\theta \quad (18)$$

となり、したがって、

$$dC/d\theta = Af'(\alpha)g(\alpha) \quad (19)$$

を得る。この式も非定温速度論の重要な基本式である。<sup>9)</sup>

$d\alpha/d\theta$ 、あるいは、 $dC/d\theta$  は、一般化速度 (generalized rate) であり、<sup>9)</sup> 一般化時間の単位変化による  $\alpha$  あるいは  $C$

の変化量を表す。(16)式と(19)式が意味することは、 $d\alpha/d\theta$ 、あるいは、 $dC/d\theta$ と $\alpha$ との関係は実験母曲線となることである。 $C$ と $\alpha$ とは(2)式で示すような一義的な関係にあるから、 $d\alpha/d\theta$ 、あるいは、 $dC/d\theta$ と $C$ との関係も実験母曲線となる。換言すると、 $d\alpha/d\theta$ 、 $dC/d\theta$ 、 $\alpha$ 、 $C$ と $\theta$ の内一つが決まれば他も一義的に決まる。主だった反応様式についてこれらの関係をTable 1に示した。

一般化時間による非定温速度論は、上記の化学反応以外へも応用できる。一例が拡散である。<sup>10)</sup> 定温における拡散の基本式は、次式である。

$$D^{-1/2} \xi = \partial \xi / \partial t \quad (20)$$

ここで、 $\xi$ 、 $D$ それぞれ拡散する物質の濃度、ラブラシアン演算子と拡散定数を表す。拡散定数は温度に依存し、その依存性は高分子などではアーレニウスの法則に従わないから、次式のように一般的な形で表すこととする。

$$D = D_0 h(T) \quad (21)$$

ここで、 $h(T)$ は温度の関数であることを意味する。前に一般化時間を導入した時と同様に、

$$\theta = \int h(T) dt \quad (22)$$

とすると、非定温の拡散の基本式を得る。

$$D_0^{-1/2} \xi = \partial \xi / \partial \theta \quad (23)$$

この式も通常の時間、 $t$ に対応して一般化時間、 $\theta$ が入った式であり、(20)式と(23)式とは形がおなじであるから、初期条件と境界値条件を入れて解けば具体的な条件での非定温の拡散の式を得るが、それは定温の式の時間 $t$ に対応して一般化時間、 $\theta$ が入った式となる。この式は試料内に存在する溶媒や不純物が拡散により揮発する現象の発生気体分析(EGA)による測定結果の解析に応用できる。<sup>10)</sup>

一般化時間の考え方は実用的にも利用されているのでその例を紹介する。電気機器の余寿命予測である。<sup>11)</sup> 注型エポキシ樹脂の熱酸化劣化の進行を観測し、測定量と一般化時間の関係を求めておき、それ以上樹脂が使えなくなる寿命となる点における測定量を定める。実際に使用されているこの樹脂を用いた変圧器の中の樹脂を同様に測定してそれに対応する一般化時間を求めれば、余寿命が推定できる。こうして一般化時間の概念は反応予測などに使われているが、有用性はこの例からも明らかであろう。

#### 4. 熱分析結果の速度論解析の方法(1) 積分法

速度論解析により活性化エネルギーを得る方法は、非常に多くの方法が提案されているが、温度条件が異なる複数の測定結果を用い、その $\alpha$ あるいは $C$ が等しくなる点を利

用する等変化率法(iso-conversion method)が高い信頼性をもつとされている。この方法には、 $\alpha$ あるいは $C$ と $\theta$ との関係を利用する積分法および $\alpha$ あるいは $C$ と $d\alpha/d\theta$ あるいは $dC/d\theta$ との関係を利用する微分法がある。積分法は一般化時間 $\theta$ を利用するから温度変化条件に限られ、 $\theta$ の計算が容易で近似式もある定速加熱を前提としている。微分法にはこの制約がなく、あらゆる温度条件での測定結果と一緒に解析できるが、 $\alpha$ あるいは $C$ と同時に $d\alpha/dt$ あるいは $dC/dt$ の測定結果が必要である。以前は熱天秤などを使う場合は質量変化速度のデータが得にくかったから積分法が使われていたが、変化速度が容易に得られる場合や微分型の示差走査熱量測定(DSC)やEGAのように積分により容易に変化率が得られる場合には微分法の方が信頼性が高いと言えよう。

積分型の等変化率法には、小澤 - Flynn - Wall法とKissinger - 須納瀬 - 赤平法とがある。小澤 - Flynn - Wall法は小澤のおよびFlynnとWall<sup>12)</sup>により独立に提唱されたものであり、Kissinger - 須納瀬 - 赤平法はKissinger<sup>13)</sup>により提案され $n$ 次反応にのみ適用された方法が一般的に適用できることを須納瀬と赤平<sup>14)</sup>が見出したものであり、このことはほぼ同時期に小澤<sup>9)</sup>も見出している。いずれも温度条件が異なっても変化率が等しい時点では一般化時間が等しくなることを利用しており、違いは定速加熱の一般化時間を計算する近似式の違いである。

定速加熱の一般化時間は(11)式から次のように計算される。<sup>\*\*</sup>

$$\theta = (E_a/\beta R) p(E_a/RT) \quad (24)$$

ここで、 $\beta$ は加熱速度であり、 $p(y)$ は $p$ 関数<sup>15)</sup>と呼ばれる次式のような関数である。

$$p(y) = \exp(-y)/y - \text{Ei}(y) \quad (25)$$

ここで、 $\text{Ei}(y)$ は積分指数関数である。 $p$ 関数の近似式として次のような式がある。

$$\log p(y) = -2.315 - 0.4567y \quad (20 < y < 60) \quad (26)$$

$$p(y) = \exp(-y)/y^2 \quad (20 < y < 50) \quad (27)$$

<sup>\*\*</sup> 通常熱分析における定速加熱は反応がほとんど進行しない低温から始められるから、(11)式の積分において下限は0、上限は $T$ とした。反応が進行する低温 $T_1$ から高温 $T_2$ までの定速加熱の一般化時間は、(24)式で上限を $T_2$ として求めた $\theta$ から $T_1$ として求めた $\theta$ を引けば求められる。前記の定速加熱冷却サイクルの一般化時間も、同様に、積分の加算性を利用して $\theta$ の加減により計算できる。

これらの近似式を用いると、次のような有用な式が導かれる。すなわち、変化率が一定となる温度は、加熱速度 $\beta_1$ で絶対温度 $T_1$ であり、 $\beta_2$ で $T_2$ であり、 $\beta_3$ で $T_3$ であるとすれば、

$$\begin{aligned} 0.4567 E_a/RT_1 + \log \beta_1 &= \\ 0.4567 E_a/RT_2 + \log \beta_2 &= \\ 0.4567 E_a/RT_3 + \log \beta_3 &= \end{aligned} \quad (28)$$

および

$$\begin{aligned} E_a/RT_1 + \ln \beta_1/T_1^2 &= \\ E_a/RT_2 + \ln \beta_2/T_2^2 &= \\ E_a/RT_3 + \ln \beta_3/T_3^2 &= \end{aligned} \quad (29)$$

を得る。それぞれ小澤 - Flynn - Wall法とKissinger - 須納瀬 - 赤平法である。前者では $\log \beta$ を縦軸に $1/T$ を横軸に取り、後者では $\ln \beta/T^2$ を縦軸に $1/T$ を横軸に取れば、いずれも直線が得られ、その勾配から活性化エネルギーが求められる。小澤 - Flynn - Wall法ではより高い近似の式を用いて精度を上げることができる。まず、活性化エネルギーを(27)式によりを求め、その $E_a/RT$ と次の近似式から係数0.4567に代わる、より精度が高い係数を $\log p (E_a/RT + 0.5) - \log p (E_a/RT - 0.5)$ として求めることができる。これを繰り返せばより精度が高くなる。<sup>12)</sup>

$$\begin{aligned} p(y) &= \frac{\exp(-y)}{y(y+1)} \left\{ 1 - \frac{1}{y+2} + \frac{2}{(y+2)(y+3)} - \right. \\ &\quad \frac{4}{(y+2)(y+3)(y+4)} + \frac{14}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)} - \\ &\quad \frac{38}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)(y+6)} + \\ &\quad \frac{216}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)(y+6)(y+7)} - \\ &\quad \left. \frac{600}{(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)(y+6)(y+7)(y+8)} \right\} \quad (y \geq 15) \end{aligned} \quad (30)$$

小澤 - Flynn - Wall法の適用例をFig.2(a)に示した。<sup>16)</sup> 反応率を変えたプロットが互いに平行な直線となっていることに注意して欲しい。この意味は後述する。また、(28)式は反応率を絶対温度の逆数に対してプロットすれば、加熱速度が異なる結果が互いに平行移動で重ね合わせられることを意味する。このこともFig.2(b)に示した。

定速加熱において反応速度が最大となる点でも同様に活性化エネルギーが求められる。応答時間が短いDSCを使う場合もDSC曲線のピークが最大速度の点と近似的に見なせるので同様な解析が可能である。反応速度最大の時点では

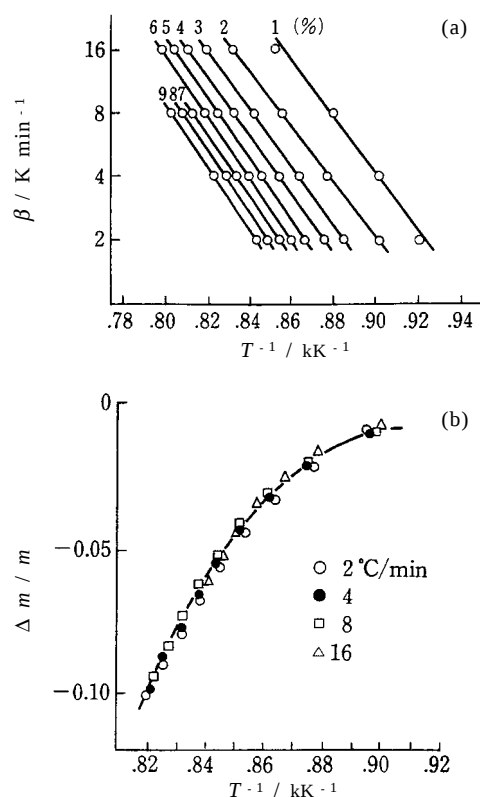


Fig.2 Kinetic analyses for final step reaction forming  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  high temperature superconducting material from co-precipitated oxalates.<sup>16)</sup> (a) Ozawa-Flynn-Wall plots and (b) experimental master curve.

$$d^2 C / d t^2 = 0 \quad (31)$$

であり、 $C$ は $A\theta$ の関数であるから $\Phi(A\theta)$ と表すと、(27)式を用いて次式が導かれる。

$$d\Phi(A\theta) / d\theta + \theta d^2 \Phi(A\theta) / d\theta^2 = 0 \quad (32)$$

この方程式を解いて得る点、つまり、最大速度の点は、 $A$ と $\theta$ にのみ依存し、 $\beta$ を含まないから、 $\beta$ によらず、 $\theta$ が一定となり $C$ も一定の値となる。したがって、(28)式も(29)式も定速加熱での最大反応速度の点で適用可能である。<sup>9)</sup>

ここで得られた活性化エネルギーを用いて $A$ や $G(\alpha)$ を求める方法は小澤により提案されているが<sup>7,9)</sup> 定温測定データの解析する方法と同様である。活性化エネルギーが求められれば、一般化時間が計算可能であり、 $\alpha$ あるいは $C$ と $\theta$ との関係は定温測定の対応する関係と同様であるから、想定されるモデルの式を用いて測定量 $C$ から $\alpha$ が求められ( $C$ と $\alpha$ が同じ場合が多い)、想定される $G(\alpha)$ と $\theta$ が原点

を通る直線関係を示せば、(12)式から明らかなように、その $g(\alpha)$ が測定している反応の反応様式であり、勾配は $A$ である。

上述の積分法を適用して反応率を変えて活性化エネルギーを求めることができるが、その値が反応率を変えると変わる場合は、積分法的前提が成り立たないことを意味する。一般化時間は活性化エネルギーが不変であることを前提として積分しているからである。また、実験母曲線が得られない場合も同様である。このように異なる側面から方法の前提条件が成り立つことを確認することが必要である。反応の初期からこれらが成り立たないことが見出された場合は解析をあきらめるべきである。また、反応率のある時点から以降成り立たない場合はそれ以上の反応率での解析を中止すべきである。これらは前述のとおり前提が成り立たず、複数の素過程が関与しているか、測定量が反応を一義的に反映していないことを意味しており、このような場合を一般的に取り扱う方法は現在のところ無い。

## 5. 熱分析結果の速度論解析の方法(2) 微分法

この方法ははじめFriedmanにより提案されたが<sup>17)</sup>  $n$ 次反応を想定していた。これがより広い適用範囲を持つ方法であることは後に小澤<sup>18)</sup>により指摘された。この意味で拡張Friedman法あるいはFriedman - 小澤法と呼ぶことができよう。

(16)式あるいは(19)式は、温度条件が異なっても $\alpha$ あるいは $C$ が等しければ、 $d\alpha/d\theta$ 、あるいは、 $dC/d\theta$ は等しくなることを意味する。ここから、等変化率法の微分法が導かれる。いかなる温度条件での測定であっても等しい変化率での測定値、 $d\alpha/dt$ あるいは $dC/dt$ の自然対数を縦軸に $1/T$ を横軸にしてプロットすれば、直線が得られ、その勾配は活性化エネルギーである。このことは(15)式において $\alpha$ あるいは $C$ が等しければ、 $d\alpha/dt$ あるいは $dC/dt$ が $\exp(-E_a/RT)$ に比例するからであり、アーレニウスプロットに対応している。なお、定速加熱のデータのみを使う場合は、最大速度の点でも同様な取り扱いができることは前述の指摘からも自明であろう。

最近、さまざまな温度条件で熱分析が行われるようになったが<sup>1,2)</sup> この方法の大きな利点は温度条件によらず適用できることであり、温度ジャンプ法、速度ジャンプ法、試料制御熱分析、温度変調熱分析の結果から活性化エネルギーを求める方法は基本的にはこの方法に拠っている。さまざまな温度変化におけるデータを一緒に扱った一例をFig.3に示した。<sup>19)</sup> ここでは定速加熱のデータも定温測定や試料制御熱分析のデータと共にプロットされている。反応に伴う吸発熱により定速加熱からのずれが起こるが、このことを考慮するとこの利点の意義は大きい。また、この図から

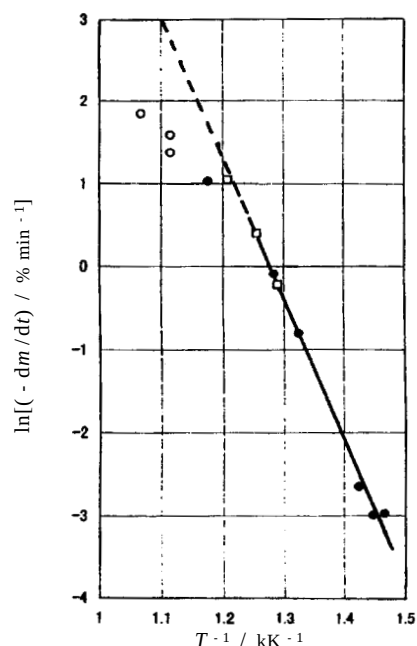


Fig.3 Friedman-Ozawa plots for thermal decomposition of polyimide film in nitrogen flow.<sup>19)</sup> The symbols are  $\circ$  for constant rate heating,  $\bullet$  for sample controlled thermogravimetry and  $\square$  for isothermal run.

約500 で反応が変わること、言換えればこの温度より低温で優位となる反応とこの温度より高温で優位となる二つの反応があることが明らかである。

微分法の利点は、変化速度を利用することによりもたらされ、(3)式に由来する。このことは $d\alpha/dt$ が $\alpha$ と $T$ により一義的に決まることを意味しているからである。このことを利用する速度論解析法が最近提案されている。<sup>20)</sup> 温度を数十の範囲で反復加熱冷却させる方法である。この振動温度範囲内の一温度点を取り、その温度点における $C$ と $dC/dt$ とを抽出する。 $C$ と $dC/dt$ はそれまでの熱履歴に関係なく(3)式に従うから、両者をプロットすればこの温度点で等温測定をした結果と同じ結果が得られる。等価等温曲線(equivalent isothermal curve<sup>1,20)</sup>)と呼べる曲線である。数温度点で同様な操作を行えば、これらの温度で定温測定をした時と同様な結果が得られるから、通常の方法で速度論解析ができる。

この方法の特徴はあらかじめ限定された比較的低い温度範囲で測定を行っていることであり、加熱方向のみならず冷却方向での測定も行われていることである。この特徴を活かした解析法は次回に説明する。

## 6. おわりに

単一素過程の速度論解析を説明したが、最近は測定装置にパソコンが必ず連携しており、これらの解析も自動的、機械的に行われ、統計的にもっとも確からしいとされる結果が提示され、それをそのまま結論とする危険な傾向が散見される。解析の健全性を保証する意味で二つのことを行うべきであろう。第一は、解析結果を図により確認することである。活性化エネルギーを得るためのプロットが直線にのり、かつ、互いに平行であることを確認し、ばらつきが少ない実験母曲線が得られていることを確かめるべきである。この意味で直線となる実験母曲線を利用することが望ましい。

第二に、他の手段で同じ過程を観測して速度論解析の結果と対比し、矛盾が無いことを確認することが望ましい。たとえば、質量分析による EGA で発生気体を分析したり、赤外吸収スペクトルで生成物を観測したり、また、固体不均一反応であれば、顕微鏡観察を併用すべきである。

ここでは、化学反応とそれに伴う物理的特性の変化を主に扱ってきたが、拡散の例からも明らかのように、前述の二つの前提条件が満足されれば物理的な変化にも適用できる。たとえば、高分子の熱収縮や誘電体の熱刺激電流、特に脱分極電流なども同じように扱うことが可能である。

## 文 献

- 1) 小澤丈夫, 熱測定 **28**, 175 (2001).
- 2) T. Ozawa, *Pure Appl. Chem.* **72**, 2083 (2000); *J. Thermal Anal. Calor.* **64**, 109 (2001).
- 3) T. Kujirai and T. Akahira, *Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Res.* **2**, 223 (1925); T. Akahira, *Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Res.* **9**, 165 (1928).
- 4) T. Akahira, *Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Res. Table No.3*, 181 (1929).
- 5) E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958).
- 6) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **7**, 601 (1975).
- 7) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965).

- 8) 金子 剛, 小澤丈夫, 電気学会論文誌 A **97**, 100 (1977).
- 9) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **2**, 301 (1970).
- 10) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **5**, 563 (1973).
- 11) 片桐純一, 竹沢由高, 山中功治, 電気学会論文誌 A **123**, 657 (2003).
- 12) J. Flynn and L. A. Wall, *J. Polym. Sci.* **B4**, 323 (1966).
- 13) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- 14) 須納瀬司, 赤平武雄, 千葉工大研究報告(理工編) 第16号, 22 (1971).
- 15) C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 285 (1961); *Nature* **207**, 290 (1965).
- 16) A. Negishi, Y. Takahashi, R. Sakamoto, M. Kamimoto, T. Ozawa, and H. Ihara, *Thermochim. Acta* **123**, 15 (1988).
- 17) H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.* **C6**, 183 (1964).
- 18) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **31**, 547 (1986).
- 19) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **59**, 375 (2000).
- 20) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **356**, 173 (2000).

## 要 旨

“一般化時間”と“一般化速度”の概念を用い、単一素過程の基本的関係式を導いた。これらの概念は、単一の素過程のみが関与している反応を記述するのに有用であり、これらの有用な関係を利用することにより速度論解析のための積分法と微分法の等変化率法が導かれ、その応用がいくつかの例を用いて説明されている。これらの速度論解析法と本文中の他の記述は、拡散や熱刺激電流のような単一素過程の物理変化にも応用できる。

小澤丈夫 Takeo Ozawa  
元 千葉工業大学工学部電気工学科 教授,  
e-mail: ozaw.7214@nifty.com  
研究テーマ: 高分子絶縁材料の耐熱性,  
熱物性, エネルギー技術, 電気材料  
趣味: 音楽鑑賞, 読書