

試料制御熱分析 - 速度制御 EGA -

Sample Controlled Evolved Gas Analysis

古賀 信吉 (広島大学大学院教育学研究科)

Nobuyoshi KOGA

(Graduate School of Education, Hiroshima University)

As one of the promising methods of sample controlled thermal analysis (SCTA) for applying to the solid-state reactions accompanying the evolution of gaseous products, controlled rate evolved gas detection (CREGD) and controlled rate evolved gas analysis (CREGA) are introduced. Significance of these methods of SCTA is discussed in relation to the kinetics of the solid-state reactions.

1. はじめに

試料制御熱分析は、熱分析において測定対象となる物理量の変化速度をフィードバック信号として温度制御値算出のための条件判別式や計算式に取り入れて試料温度を動的に変化させる測定法である。これまでに種々の熱分析法にこのような測定原理が適用され、その有用性が議論されてきた。その代表的な例が、TGの微分信号を参照しながら反応温度をフィードバック制御する速度制御TGである。現在では、市販の多くのTG装置に測定モードの一つとして搭載されるようになり、多段階反応における反応段階の分別や固体の熱分解反応の速度論的解析において従来の等温的あるいは直線的加熱プログラムのもとでのTG測定から得られる情報を補完する有用な情報が得られることが、多くの応用例から明らかにされている¹⁾。

一方、1970年前後にPaulik兄弟らにより考案された速度制御TGのもととなる擬等温TG²⁾と時期を同じくしてRouquerolにより考案された速度制御発生気体検知法 (CREGD) あるいは速度制御発生気体分析 (CREGA)³⁾は、擬等温的TGとともに試料制御熱分析の進化発展のために大きく寄与した測定手法である。これらの測定手法は、現在までのところ限られた研究グループにおいてのみ用いられてきたが、固体の熱分解反応などの気相の関与する固体反応を研究対象とする場合、極めて重要な意味を持つ測定法であると考えられ、今後さらなる進化が期待される。ここでは、CREGDおよびCREGAの測定手法と応用例のいくつかを紹介し、動的な温度変化を適用した測定法の一つとして試料制御熱分析の意義を議論する。

2. CREGD

典型的なRouquerol型のCREGDおよびCREGA装置は、従来の真空昇温脱離装置をベースとして、熱分解反応の気体生成物による雰囲気圧あるいは特定気体分圧の変化を真空計あるいは質量分析計によりモニターしながら、反応中の雰囲気圧あるいは特定気体分圧を一定値に保つように温度制御するものである³⁾。装置に使用する加熱炉、反応管、試料容器のサイズを変更することにより、一般的な熱分析装置と同様に1 mg程度の少量の試料を用いた測定から数10gの大量の試料を用いた測定例が報告されており、固体の熱分解反応の速度論的解析を目的とした測定から熱分解経路でのセラミックスプロセスにおける加熱処理法まで幅広く適用することができる。ガス気流中での反応に応用する場合、反応による流通ガス中の成分変化をTCDなどで検出し、これをフィードバック信号として温度制御する。さらに検出器として特定気体に対する濃度計を用いた場合、ガス気流中でのCREGA装置を構築することができる⁴⁾。

動的減圧下でのRouquerol型のCREGDの特徴は、基準となる真空度の調節、制御真空度の変化、および試料量の変化により、同一の制御真空度において反応速度を変化させた場合の反応プロセスへの影響や同一の反応速度条件下での真空度の影響を個別に検証できる点である。水酸化アルミニウム (ギブサイト) の熱分解反応に対して、一定の反応速度条件下で反応雰囲気圧を変化させると、反応中の試料の比表面積が反応雰囲気圧を大きくするにつれて系統的に大きくなることが報告されている⁵⁾。また、水酸化アルミニウム (パイヤライト) の熱分解反応を 10^{-3} Pa程度の動的真空下においてRouquerol型CREGDによりプロセス制御を行うと、生成物として無定形のアルミナが得られ、その反応プロセスがメカノケミカル的に活性化した試料の熱分解プロセスと類似した速度論的挙動を示す⁶⁾。これらをはじめとした多くの報告から、CREGDあるいはCREGAを熱分解ルートでの無機セラミックス合成プロセスに対するプロセス制御装置として用いる可能性が指摘されている。

3. CREGD-TG

上述のCREGD装置において、装置のベースとなる真空昇温脱離装置に代えて真空熱天秤を適用する

と TG 装置との複合化が可能である。真空熱天秤の適用により、測定に用いる試料量は最大でも数 100mg 程度までに限られるようになり、プロセス制御装置としてはプロセスシミュレーションのための応用に留まるが、TG 曲線から反応速度の制御状態についての情報が得られるようになり、速度論的解析の目的のためには有用な測定法である。

速度制御TGにおいても、その速度論的解析における有用性の要因として、反応速度を一定に制御することにより気体発生速度も一定となり、反応中の自生雰囲気の変化をおさえることができることがあげられるが、CREGD-TGでは、EGD信号として自生雰囲気の制御状態を間接的にモニターしていることになる。反応速度、反応雰囲気、および反応温度を同時にモニターすることは発生気体の速度論的挙動への関与が著しい反応に対しては特に重要である。例えば、炭酸カルシウムの熱分解反応においては自生雰囲気を含む反応雰囲気中の二酸化炭素分圧が熱分解反応の速度に化学平衡の観点から関与する⁷⁾。このために反応速度の温度依存性を検証する場合、反応温度における二酸化炭素の平衡分圧と反応雰囲気中の二酸化炭素分圧のからなる関数を Arrhenius 式に収容関数として導入する必要性が生じる⁸⁾。CREGD-TGでは、得られた測定データからこのような二酸化炭素分圧に関する考慮の必要性を即時的に判断でき、二酸化炭素分圧を考慮する必要のない測定条件を見出すことができる⁹⁾。さらに、質量分析計を用いてCREGA-TGにより真空熱天秤中の二酸化炭素分圧を直接測定すると、上述した二酸化炭素分圧を考慮した速度論的解析が可能となる。

4. CREGA-TG

炭酸カルシウムの熱分解反応の例のように、単一の気体生成物が生じるような熱分解反応においては、CREGDにより気体発生速度を制御することにより速度制御TGと同様に全体の反応速度を一定に保持した測定が可能である。しかしながら、同一の反応過程で同時的、競争的、あるいは逐次的に2種類以上の気体生成物を生じるような反応に対しては、EGAの手法によりそれぞれの気体生成物の発生速度をモニターしながらある特定気体成分の発生速度を一定に保つような試料制御熱分析を行うことにより反応プロセスの詳細を明らかにする必要がある。動的真空中での測定においては、上述したように質量分析計を分圧真空計として用いて真空熱天秤中の種々の気体成分の変化をモニターするCREGA-TGの手法が用いられる¹⁰⁾。不活性ガス気流中での反応に対しては、排出ガス中の種々の特定気体成分の濃度を気体濃度計によりモニターし、特定成分濃度の信号を用いて速度制御を行うCREGA-TGの手法が開発されている¹¹⁾。

CREGA-TGを用いるとある特定気体生成物の発生速度を制御した場合の他の気体生成物の発生挙動から反応機構についての情報を得ることができる。また、CREGAの特徴としてベースとなる特定気体の濃度と反応中の制御濃度を変化させることが可能であり、特定気体生成物の反応に対する影響を個別に見積もることが可能である。例えば、塩基性炭酸銅(II)の熱分解反応は、同一の反応段階で水蒸気と二酸化炭素を発生し、酸化銅(II)を生成する反応であるが、この反応の前半では雰囲気水蒸気が反応を促進するような化学平衡の観点からは逆の効果を示すことがCREGA-TGを用いた測定から明らかにされている¹¹⁾。

5. CREGA の可能性

CREGA あるいは CREGD は、固体の熱分解反応において自生雰囲気を含めた反応雰囲気を定量的に制御できる手法として紹介してきたが、ここでいう反応雰囲気は実際の反応サイト直近の実際の反応雰囲気と同一ではないことは明らかである。反応中の試料の特定サイトをモニターする局所熱分析の手法も広く用いられるようになっており、試料の特定サイトにおける特定気体成分濃度とそのサイト間の分布をモニターしながら速度制御測定を行うような、いわば試料制御局所熱分析の実現も間近であるように思われる。

参考文献

- 1) 例えば M. Reading, in M.E. Brown (Ed.), Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.1 Principales and Practice, Elsevier, Amsterdam, Chapter 8.
- 2) J. Paulik and F. Paulik, Anal. Chim. Acta, 56(1971)328.
- 3) J. Rouquerol, Thermochim. Acta, 2(1970)123.
- 4) J. Rouquerol, Thermochim. Acta, 300(1997)247.
- 5) J. Rouquerol and M. Ganteaume, J. Thermal Anal., 11(1977)201.
- 6) 古賀信吉, 川原浩, 田中春彦, 第 36 回熱測定討論会講演要旨集 (東大阪), 2000, p.382.
- 7) J.M. Criado, M. Gonzalez, J. Malek and A. Ortega, Thermochim. Acta, 254(1995)121.
- 8) N. Koga and H. Tanaka, Thermochim. Acta, 388(2002)41.
- 9) N. Koga and J.M. Criado, Int. J. Chem. Kinet., 30(1998)737.
- 10) L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, F.J. Gotor, Int. J. Chem. Kinet., 34(2002)184.
- 11) 古賀信吉, 田中春彦, 第 37 回熱測定討論会講演要旨集 (仙台), 2001, p.288.