

熱分析の基礎 1 –TG, TG-DTA を中心に–



Graduate School of Education, Hiroshima University

広島大学大学院 教育学研究科

古賀 信吉

目次

1. 熱分析とは
2. TG, TG-DTAの原理
3. 装置の校正
4. TGの測定条件と注意事項
5. 試料の熱的挙動とTG-DTA曲線の変化
6. TG曲線の定量的解析
7. TG測定における問題点
8. 速度制御TGへの展開
9. TG-DTA-EGAへの展開

熱分析とは

物質の**温度**を
調節された**プログラム**に従って
変化(あるいは**保持**)させながら、
その物質のある**物理的性質**を
温度(あるいは**時間**)の関数として
測定する技法

熱分析法の分類

物性	技法の名称	略称
質量	熱重量測定(Thermogravimetry)	TG
	微分熱重量測定(Derivative TG)	DTG
質量 (発生気体)	発生気体検知法(Evolved Gas Detection)	EGD
	発生気体分析(Evolved Gas Analysis)	EGA
	エマネーション熱分析(Emanation Thermal Analysis)	ETA
温度	示差熱分析(Differential Thermal Analysis)	DTA
ΔH	示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry)	DSC
寸法	熱膨張測定(Thermodilatometry)	
力学 特性	熱機械分析(Thermomechanical Analysis)	TMA
	動的熱機械測定(Dynamic Thermomechanometry)	DMA
音響 特性	熱音響放出測定(Thermosonimetry)	
	熱音響測定(Thermoacoustimetry)	
電気	熱電気測定(Thermoelectrometry)	
磁気	熱磁気測定(Thermomagnetmetry)	

1. TGの原理

1.1 TGの定義

熱重量測定(TG)

物質の温度を

調節されたプログラムに従って

変化(あるいは保持)させながら、

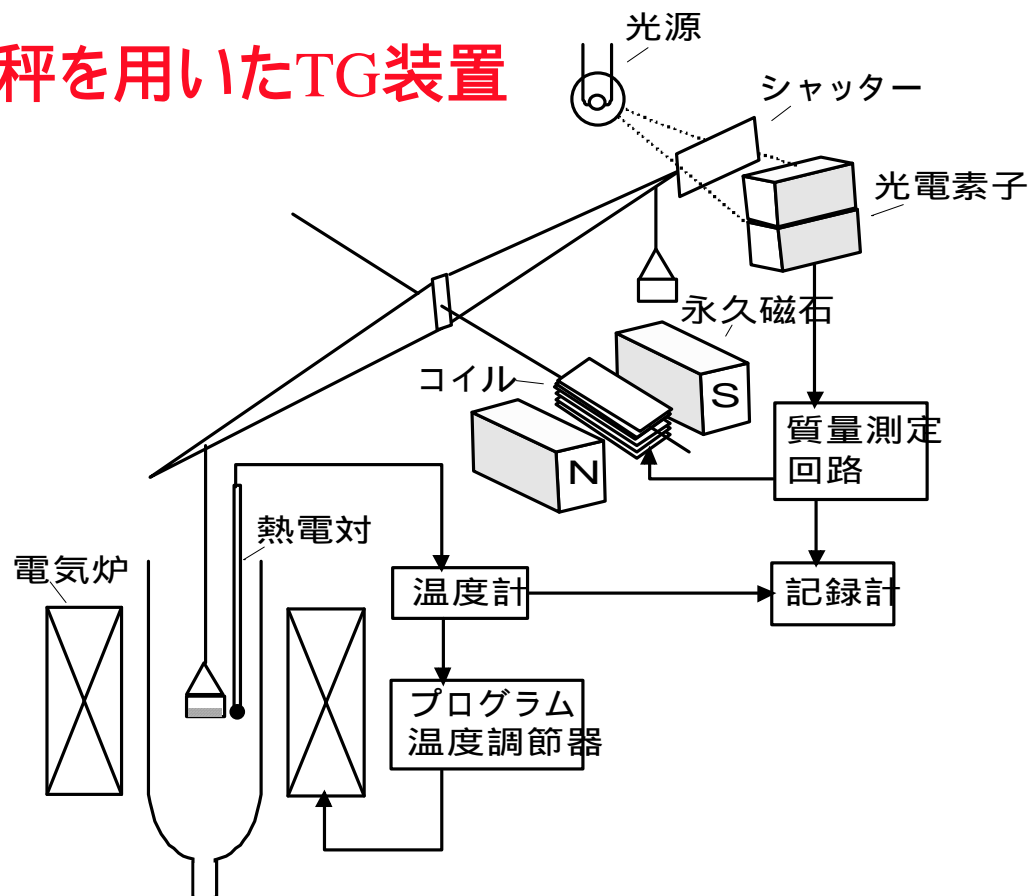
その物質の質量(あるいは質量変化)を

温度(あるいは時間)の関数として

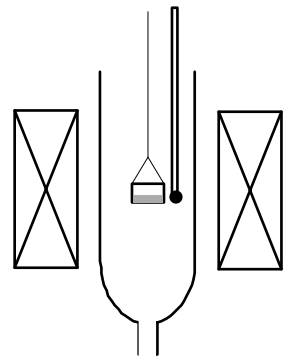
測定する技法

1.2 装置構成 (1)

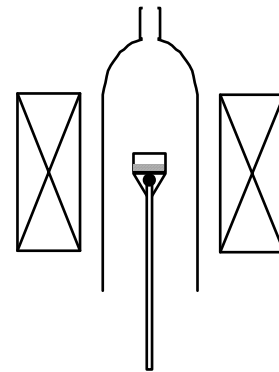
ゼロ位法天秤を用いたTG装置



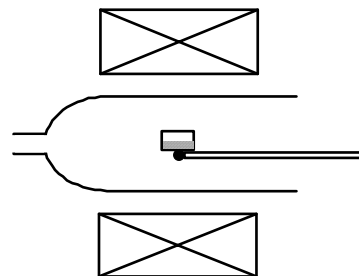
1.2 装置構成 (2)



(a) Suspending

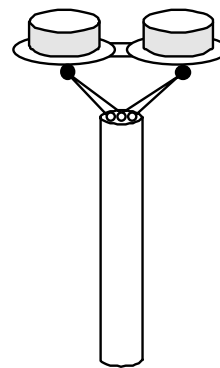
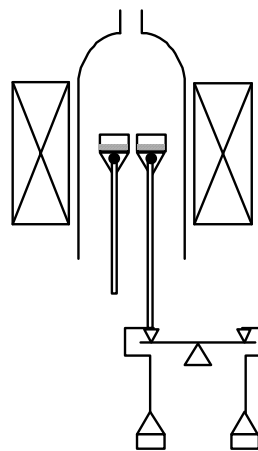


(b) Top-loading

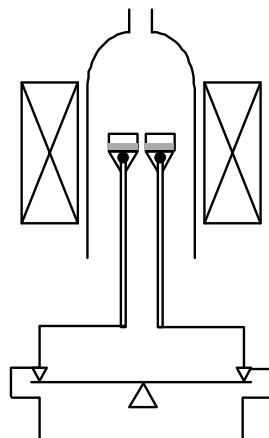


(c) Horizontal

1.2 装置構成 (3)

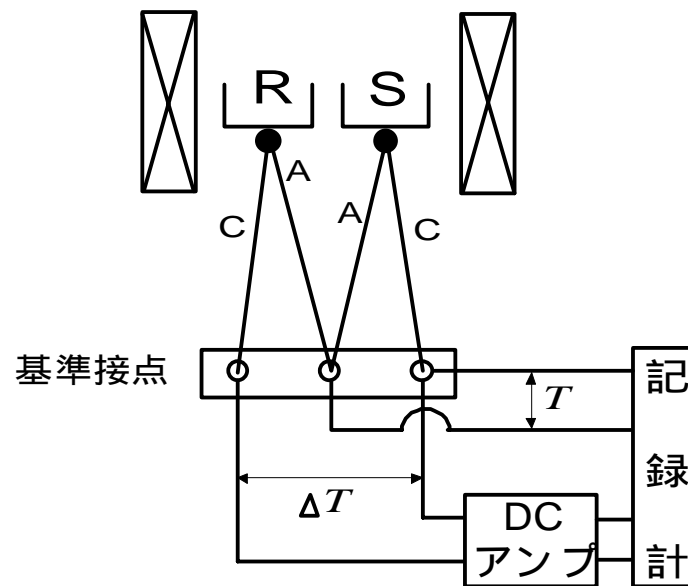


(a) ゼロ位法天秤TG-DTA (b) ダンベル型ホルダー



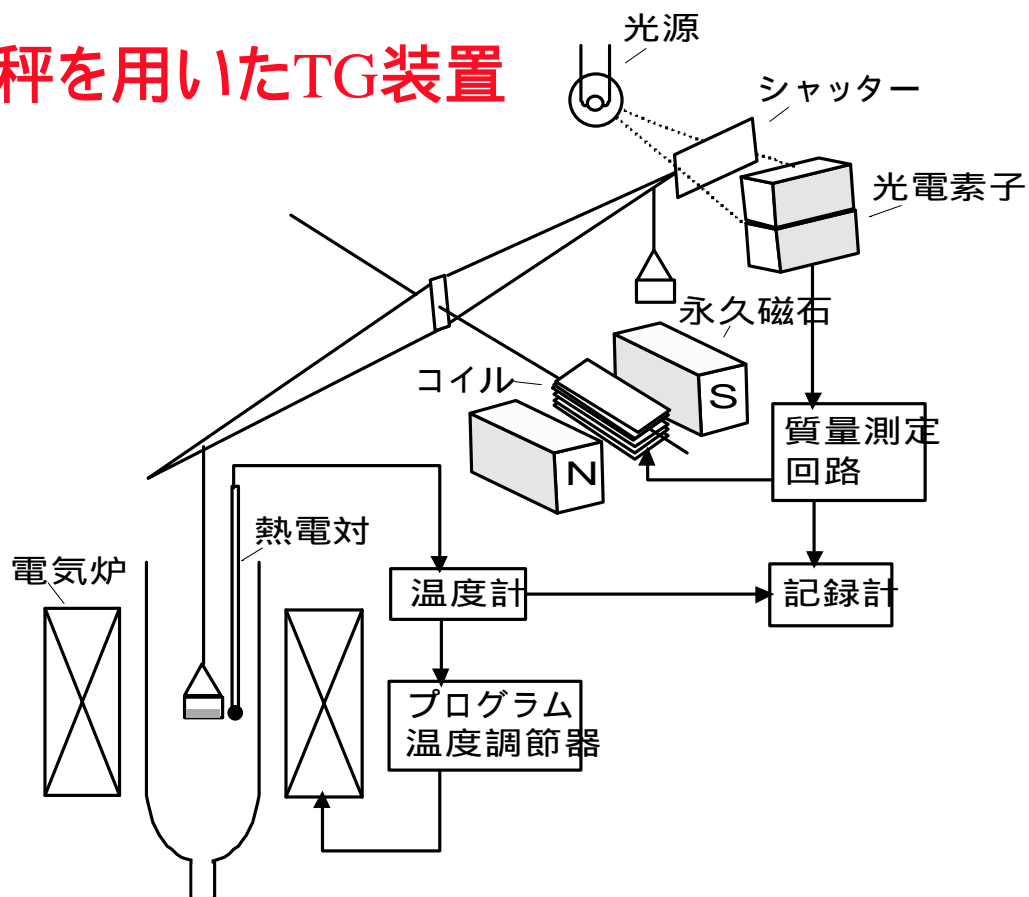
(c) 差動型ゼロ位法天秤TG-DTA

1.2 装置構成 (4)



1.3 動作原理(1)

ゼロ位法天秤を用いたTG装置



2. 装置の校正

2.1 質量校正

(1) 室温での質量校正

基準分銅の加除

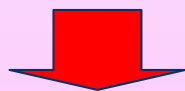
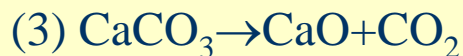
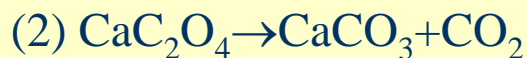
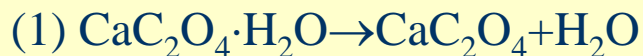


記録変化量との比較

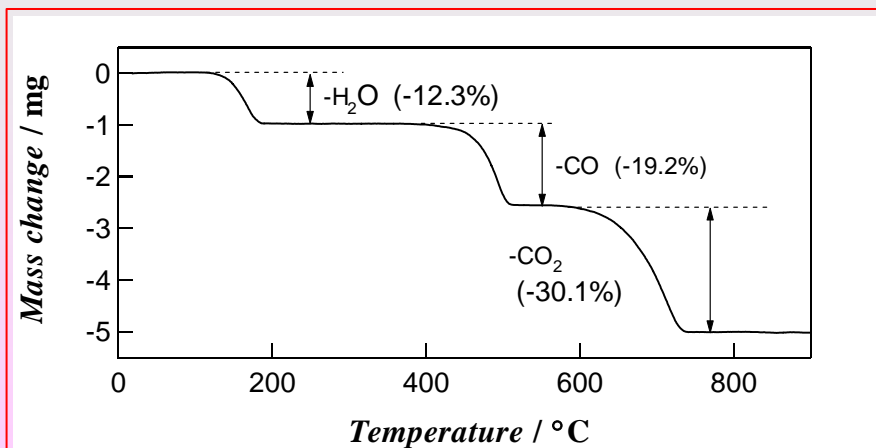
校正

(2) 加熱状態での質量校正 → 標準試料の熱分解

例えば $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

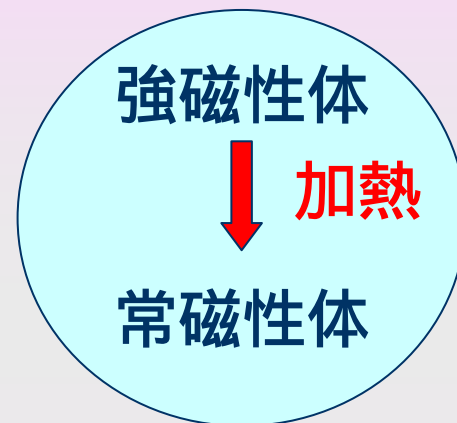
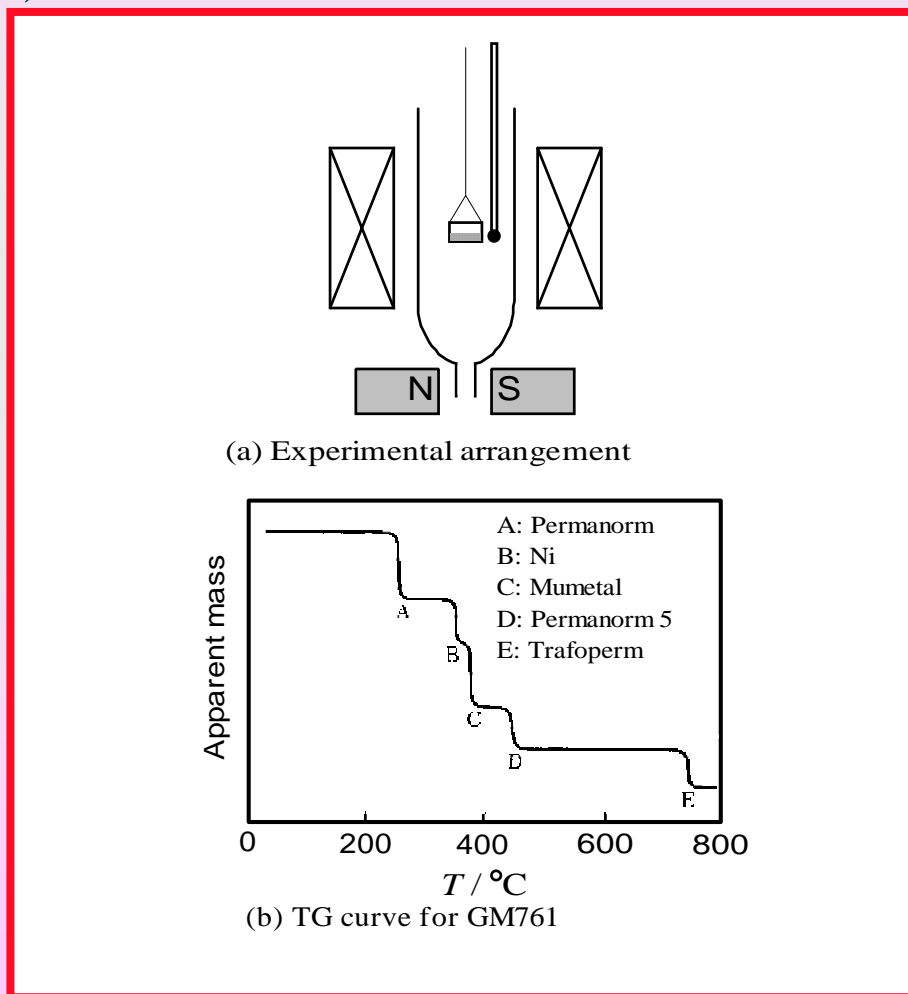


理論値と測定値の比較



2.2 温度較正(1)

(1) キュリー温度法による較正

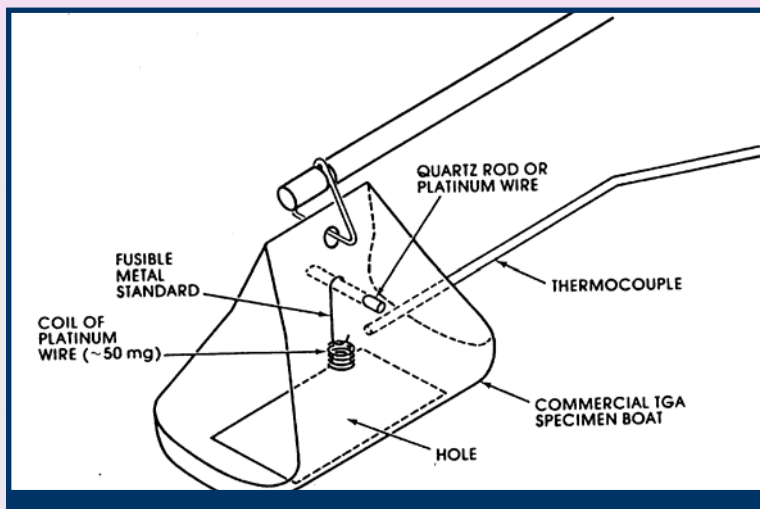


キュリー点における
見かけの質量変化

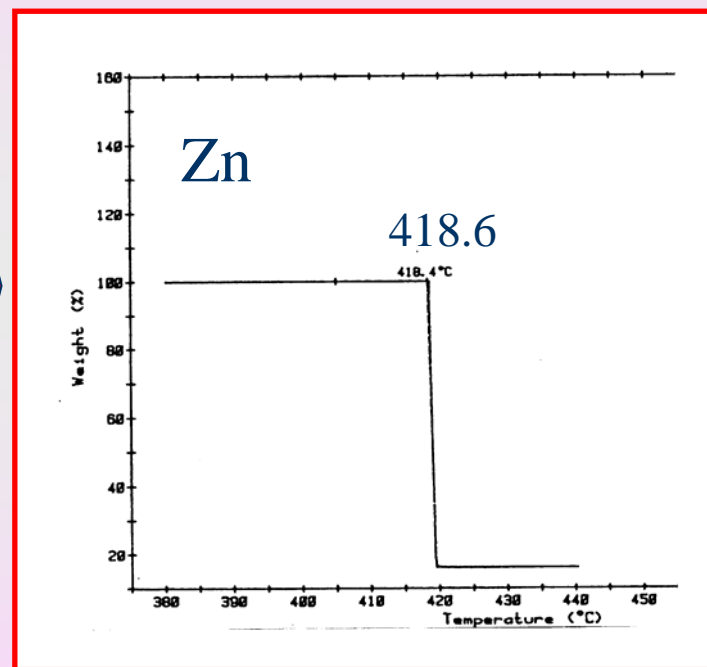
文献値 \longleftrightarrow 測定値

2.2 温度較正(2)

(2) 線材融解法による較正

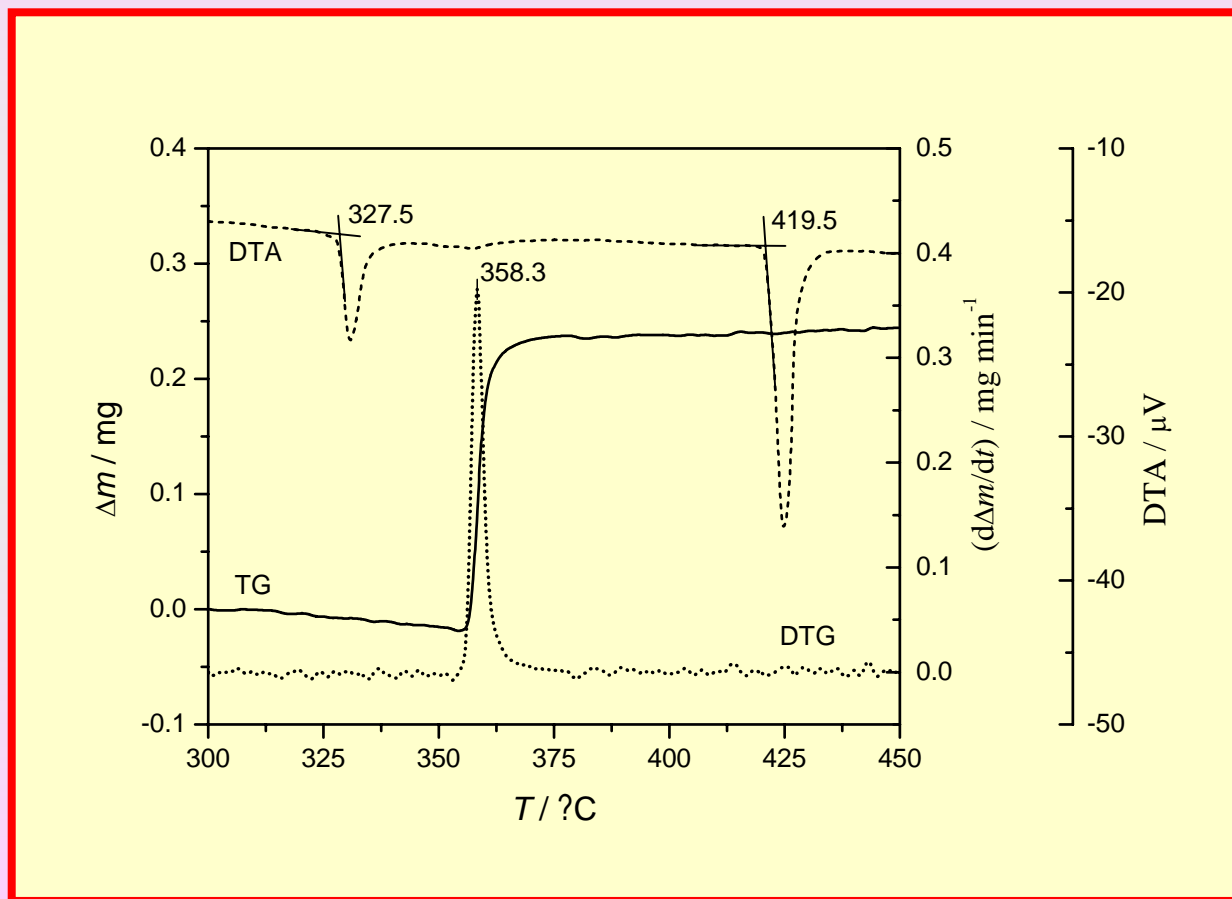


線材	融点()
In	156.4
Sn	231.9
Pb	327.4
Zn	419.5
Al	660.4



文献値 \longleftrightarrow 較正 \longleftrightarrow 測定値

2.2 温度校正(3)



Pb(10.29mg), Zn(6.63mg), Ni(54.99mg)

3. TGの測定条件と注意事項

3.1 温度プログラム

(1) 等温的測定

(2) 非等温的測定

(3) 速度制御測定

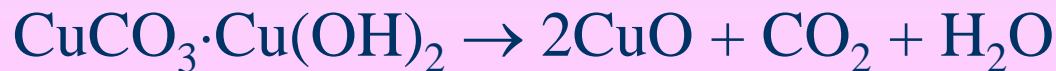
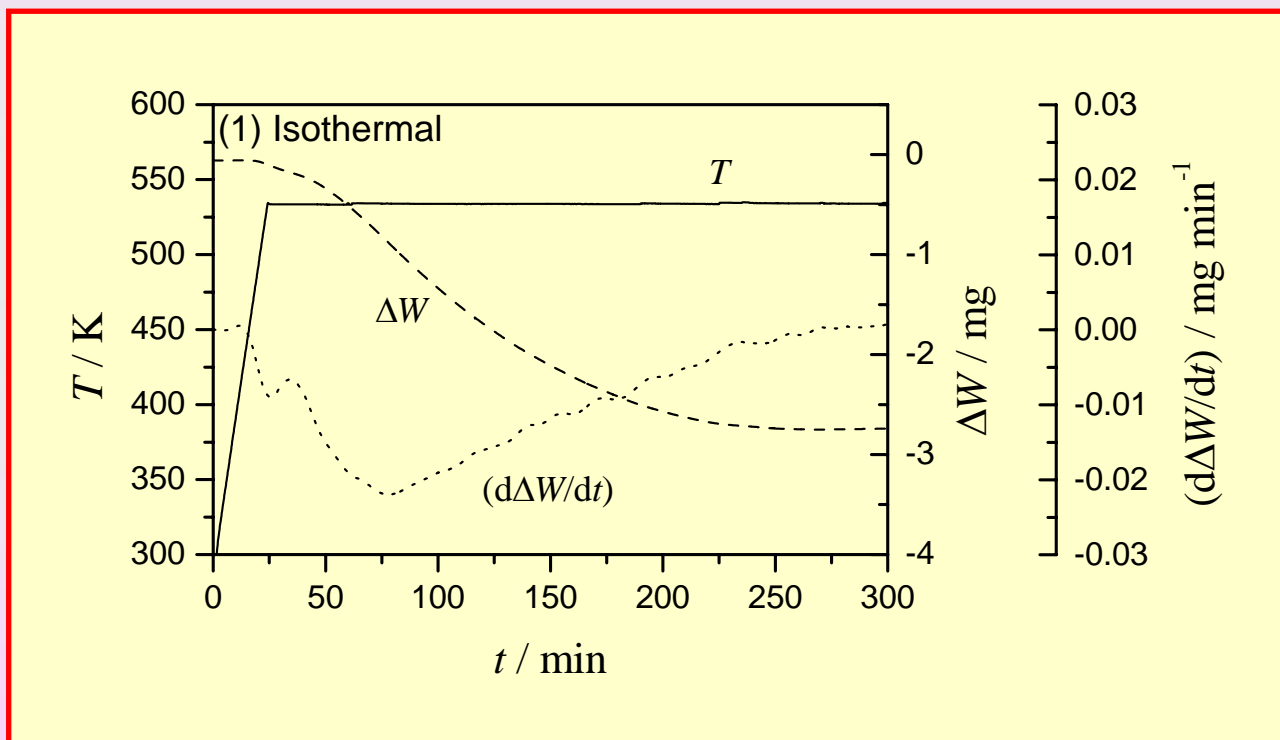
(4) 多段階等温測定

→ (6) 温度変調測定

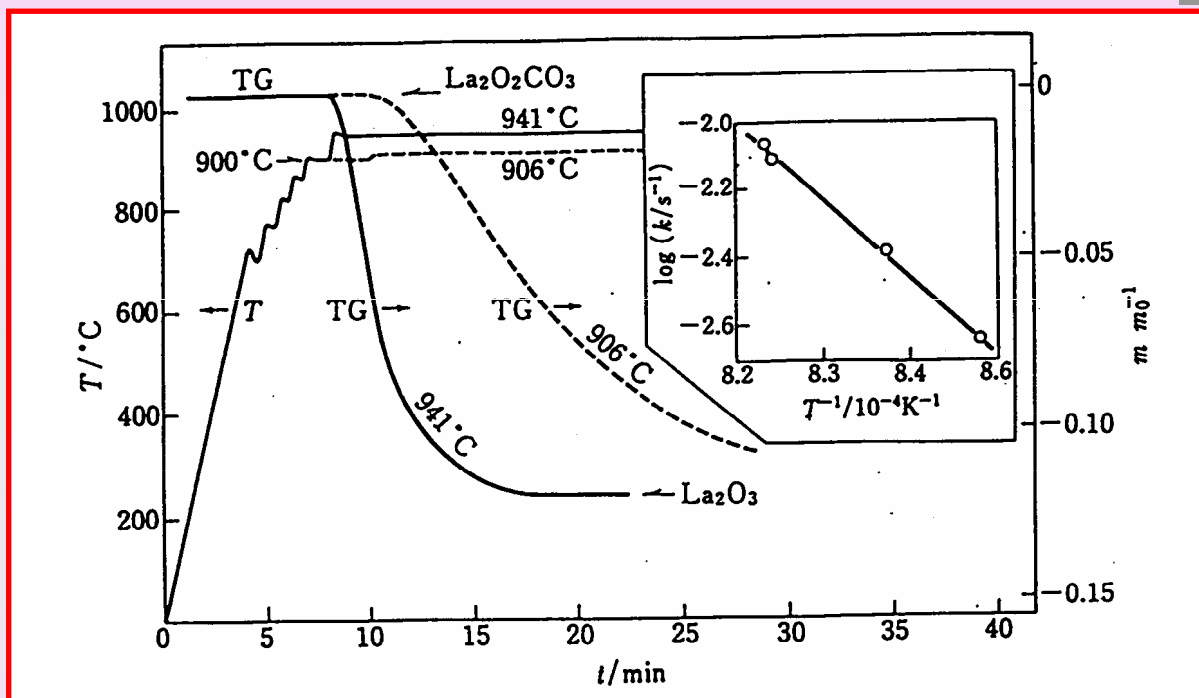
(5) ダイナミック測定

3.1 温度プログラム ー等温的測定ー

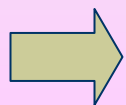
Isothermal Measurement



3.1 温度プログラム ー等温的測定ー



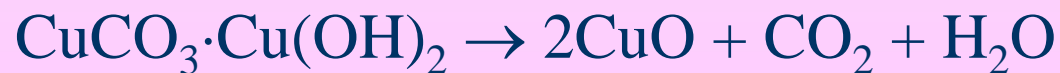
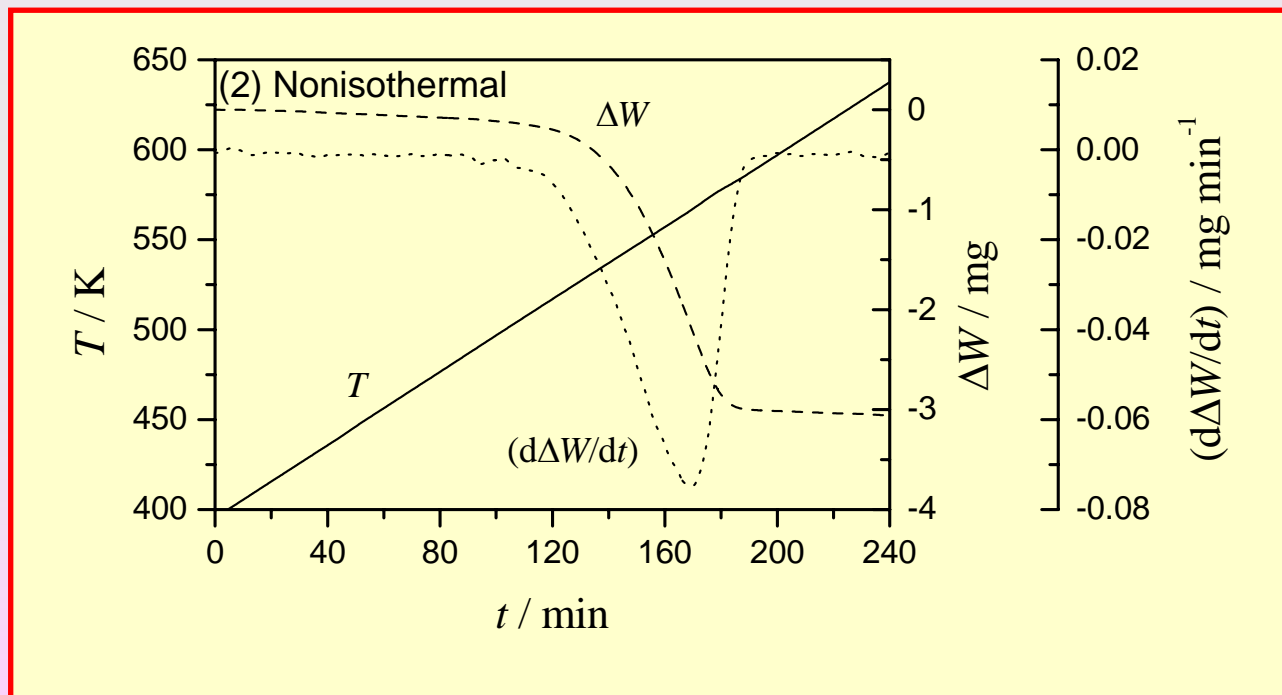
等温保持の
ための工夫



- 多段階昇温
- 赤外炉の利用
- その他

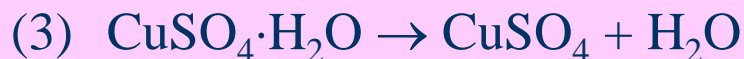
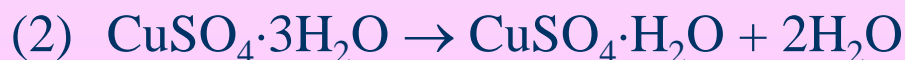
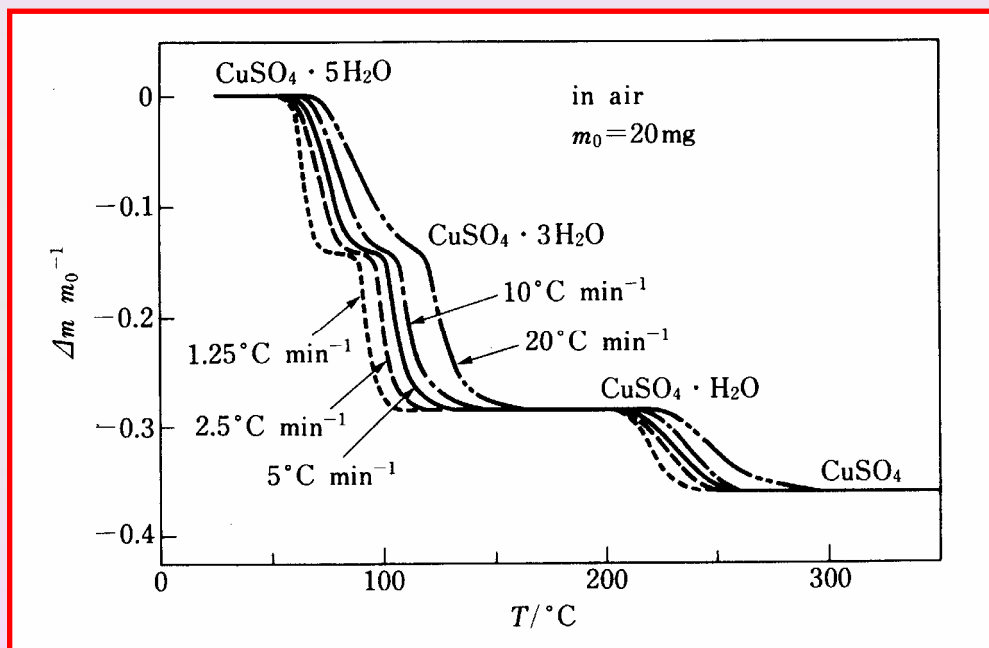
3.1 温度プログラム ー非等温的測定ー

Nonisothermal Measurement



3.1 温度プログラム –非等温的測定–

昇温速度の影響



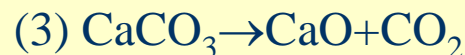
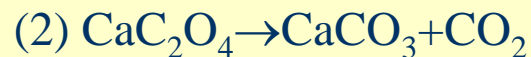
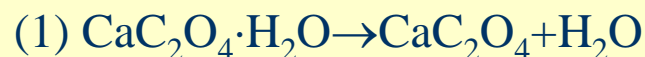
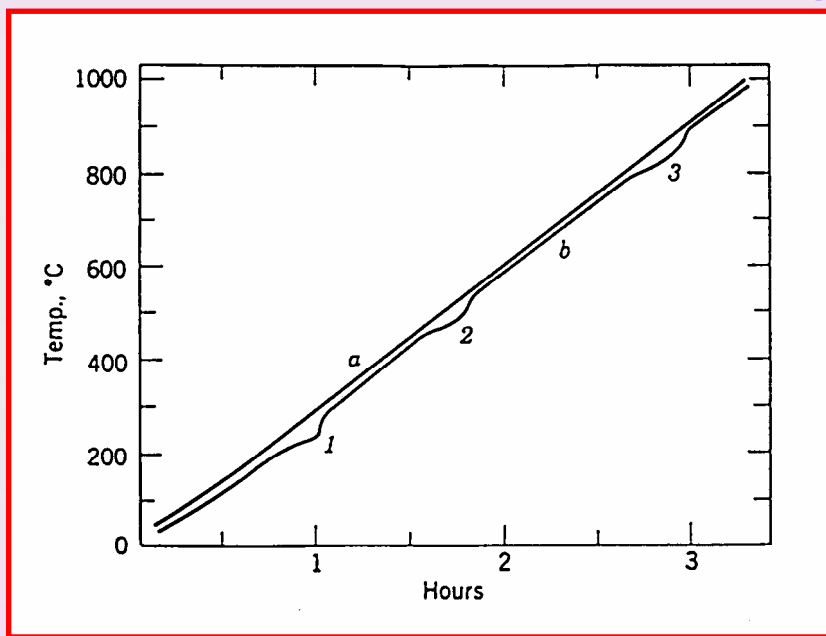
昇温速度の増大



- 分解能の低下
- 試料温度の不均一化
- 昇温速度の偏差

3.1 温度プログラム –非等温的測定–

自己冷却効果(Self-cooling Effect)



反応による熱の出入り

基準物質

試料

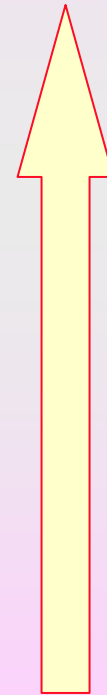
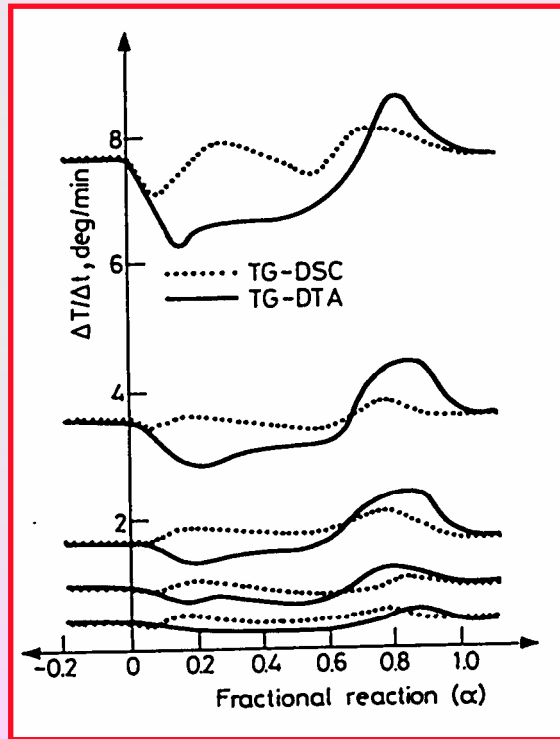
温度差

試料の昇温速度は、プログラム値から偏差

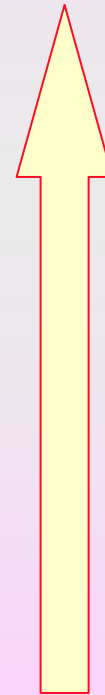
DTA

3.1 温度プログラム —非等温的測定—

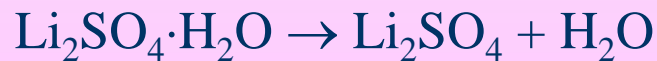
自己冷却による昇温速度の偏差



昇温速度の増大

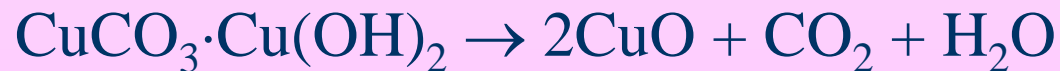
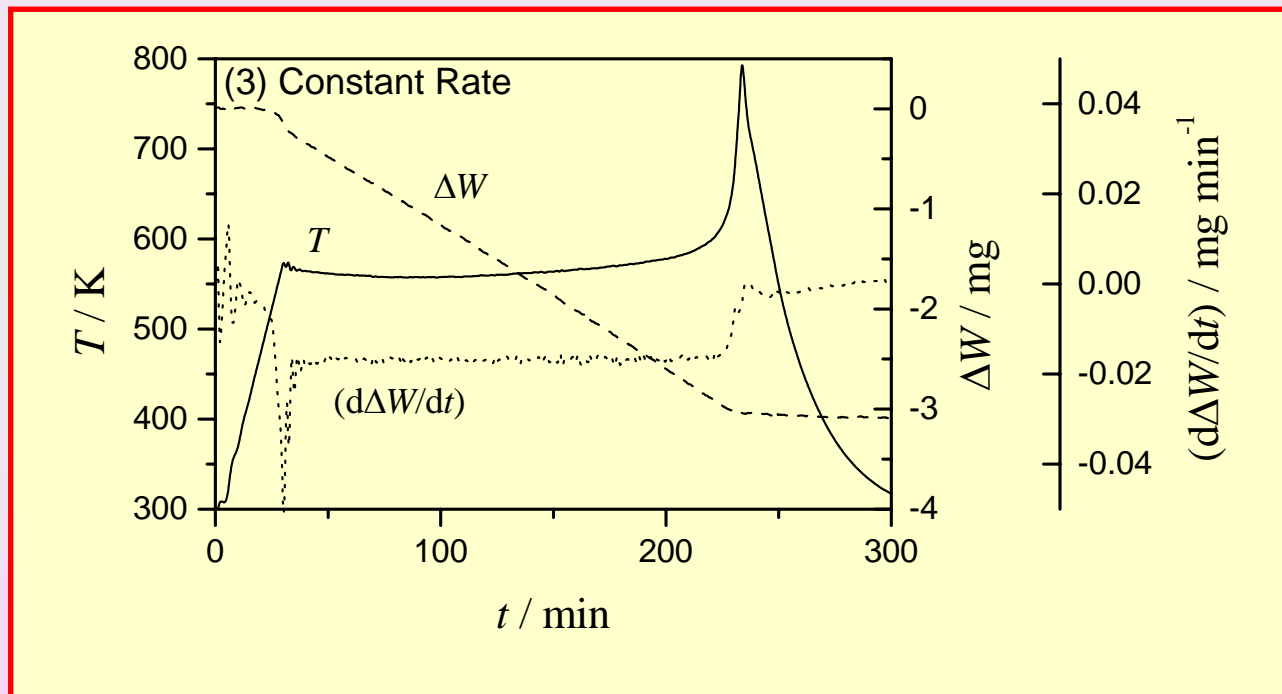


昇温速度の偏差
の増大



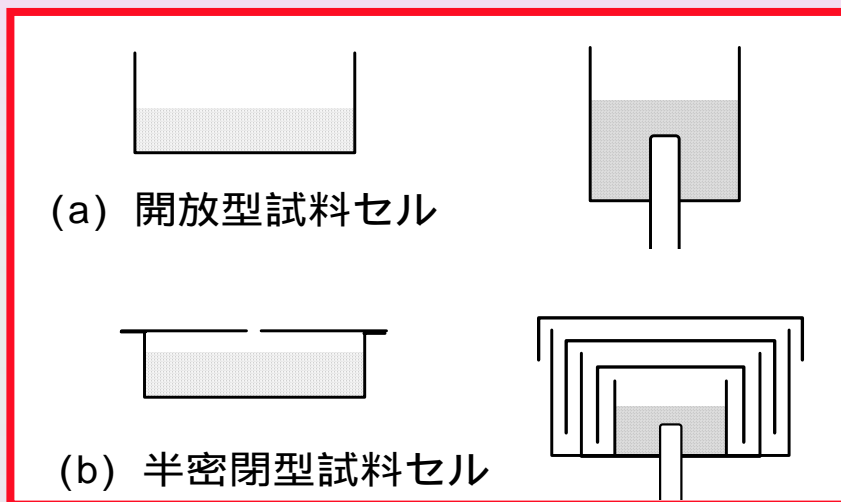
3.1 温度プログラム – 反応速度制御法 –

Controlled Rate Measurement



3.2 試料とサンプリング

(1) 試料セル



セルの材質

- 白金
- 白金-ロジウム
- 石英
- アルミニウム
- その他

要件

- 測定温度範囲で熱的に安定
- 試料, 生成物及び雰囲気ガスと反応しない
- 反応に対して触媒作用を起こさない
- できるだけ熱伝導度の大きい材質

3.2 試料とサンプリング

(2) 試料形態

TG-DTA曲線に影響を及ぼす要因

液体

マイクロシリンジ等で試料セルに注入

固体

バルク体(単結晶など)

ペレット

粉末試料

形状

形状, 粒度
と粒度分布

体積
試料量

3.2 試料とサンプリング

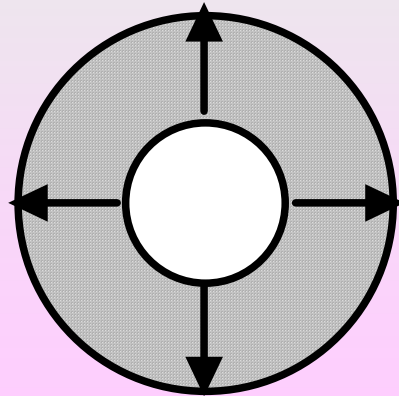
(3) 試料量

試料量・体積の増加



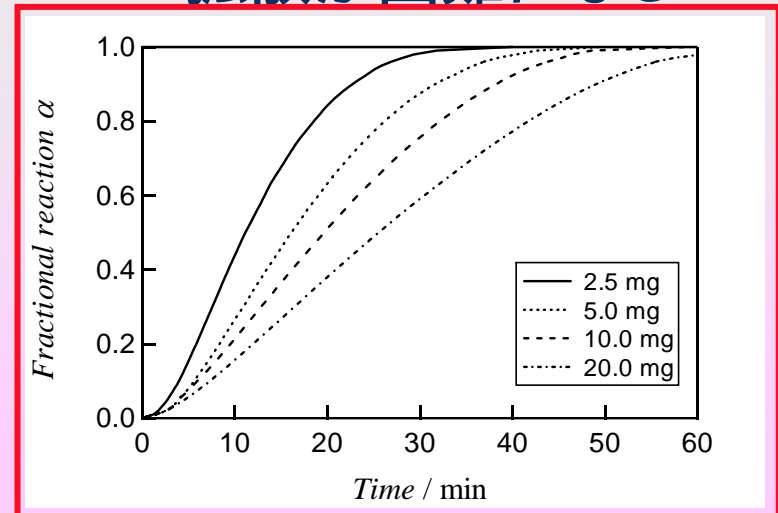
バルク体・ペレット

⇒ 試料内での気体生成物の拡散が困難になる



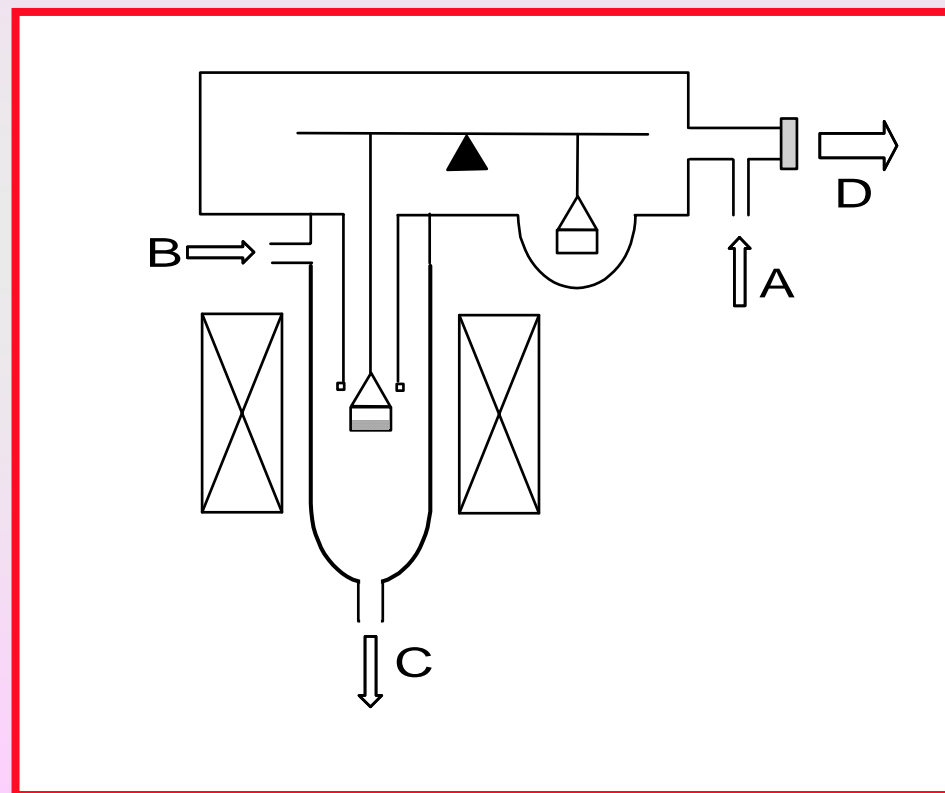
粉末試料

⇒ 試料マトリックスでの気体生成物のグロス拡散が困難になる



3.3 測定霧困気

- (1) 静止霧困気
- (2) ガス気流霧困気
- (3) 減圧霧困気



3.3 測定雰囲気

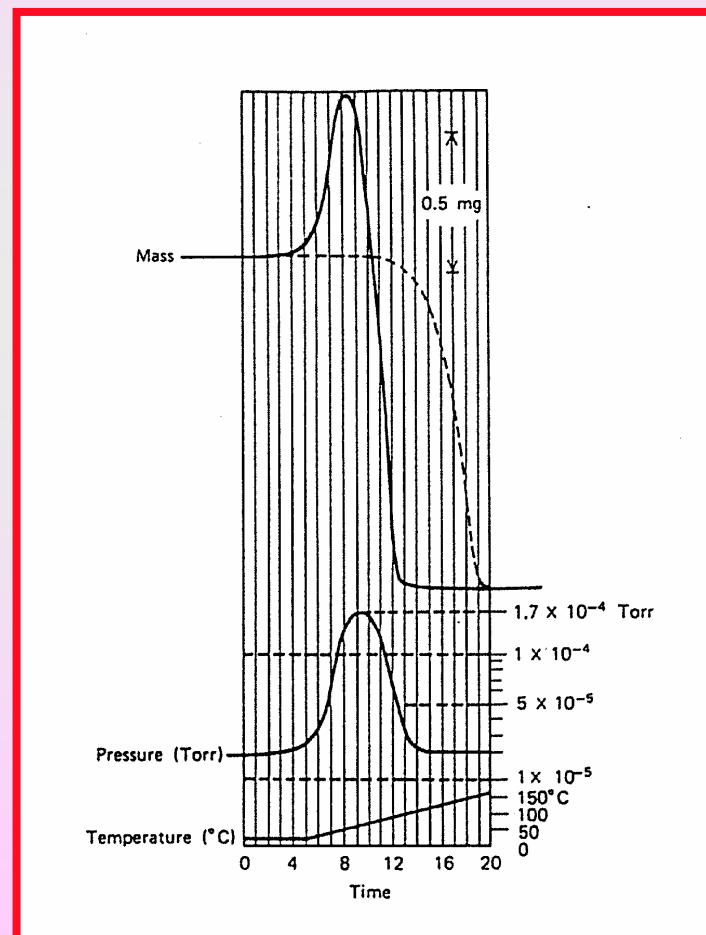
減圧雰囲気中での測定

- 排気系からの振動
- 浮力の減少や対流の影響によるドリフト
- 熱伝導の悪化

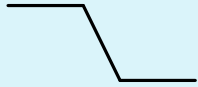

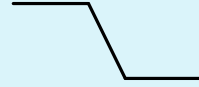

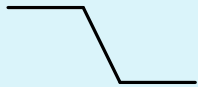







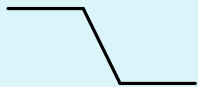

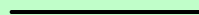
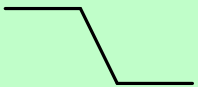
反応が起きると・・・

- 試料の噴き上がり
- 見かけの質量増加

⇒ ジェット効果

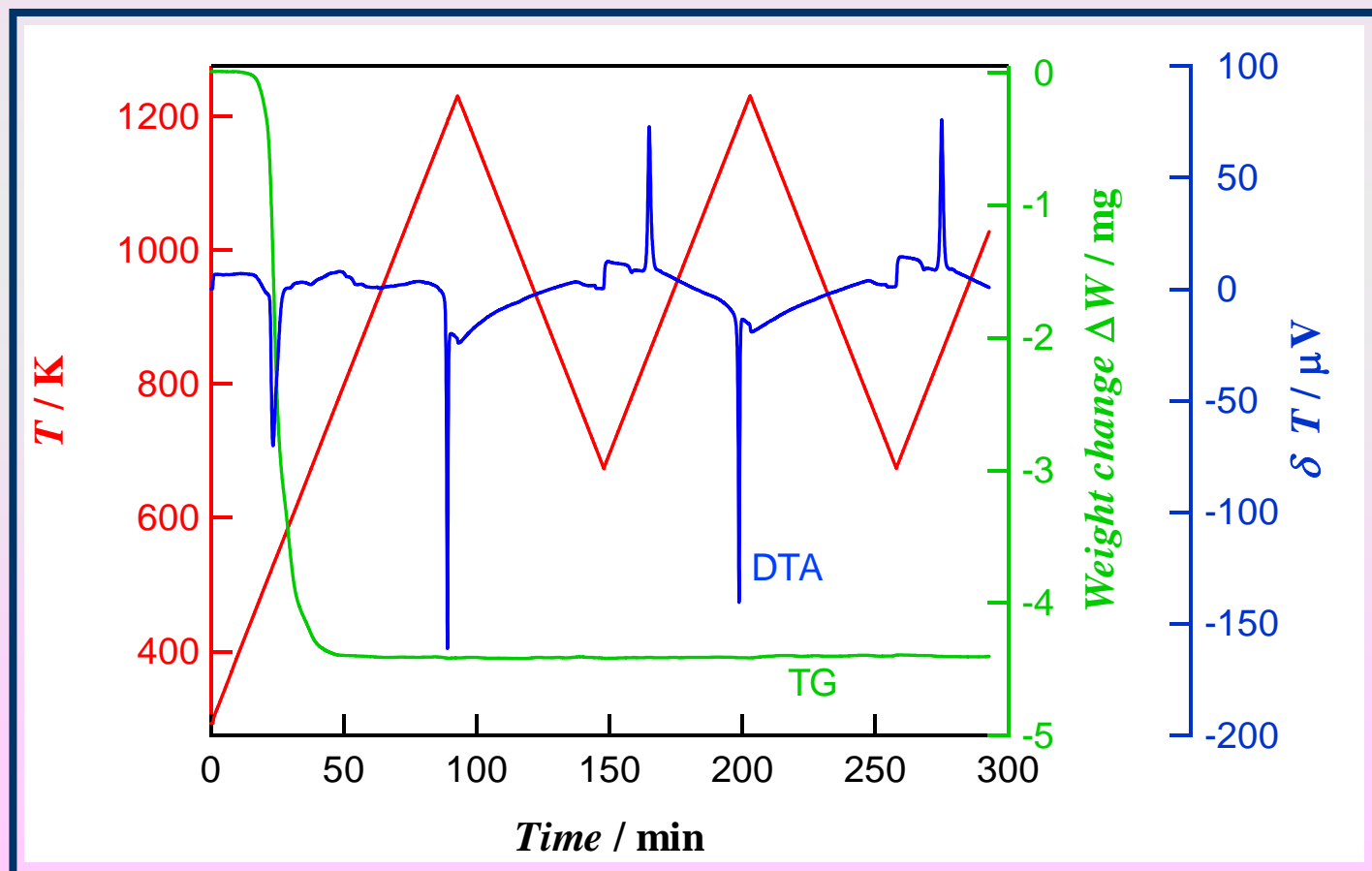


4 試料の熱的挙動とTG-DTA曲線の変化

熱挙動	TG	DTA	熱挙動	TG	DTA
熱分解			昇華 蒸発		
燃焼			転移 融解		
酸化			結晶化		
還元			ガラス 転移		

4 試料の熱的挙動とTG-DTA曲線の変化

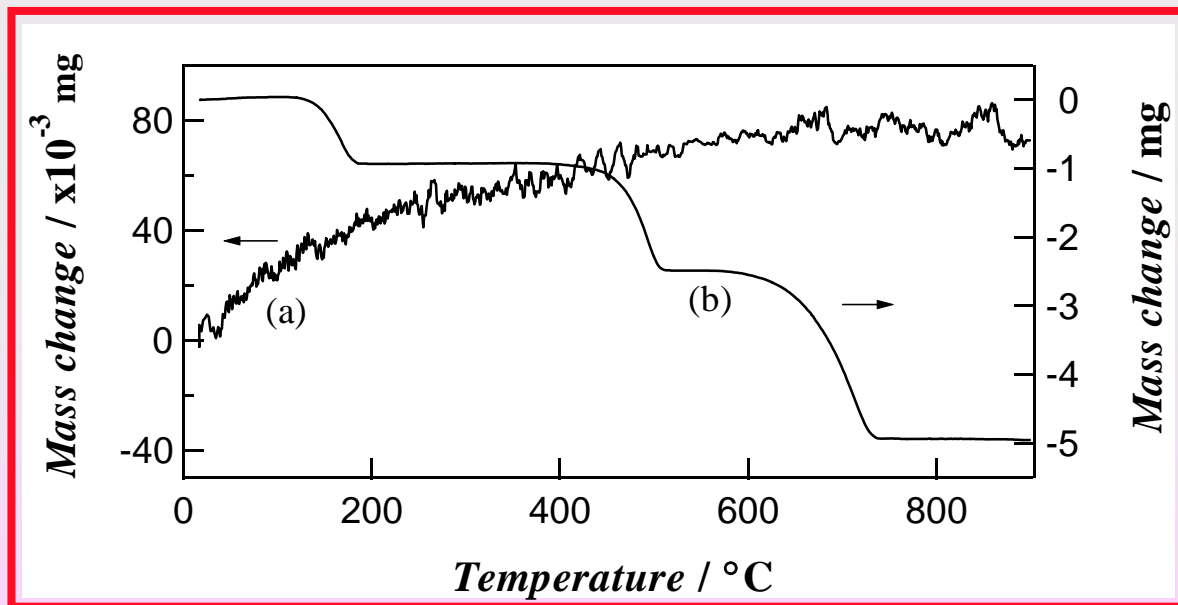
例：四ホウ酸リチウム三水和物のTG-DTA曲線



5. TG曲線の定量的解析

5.1 ベースライン補正

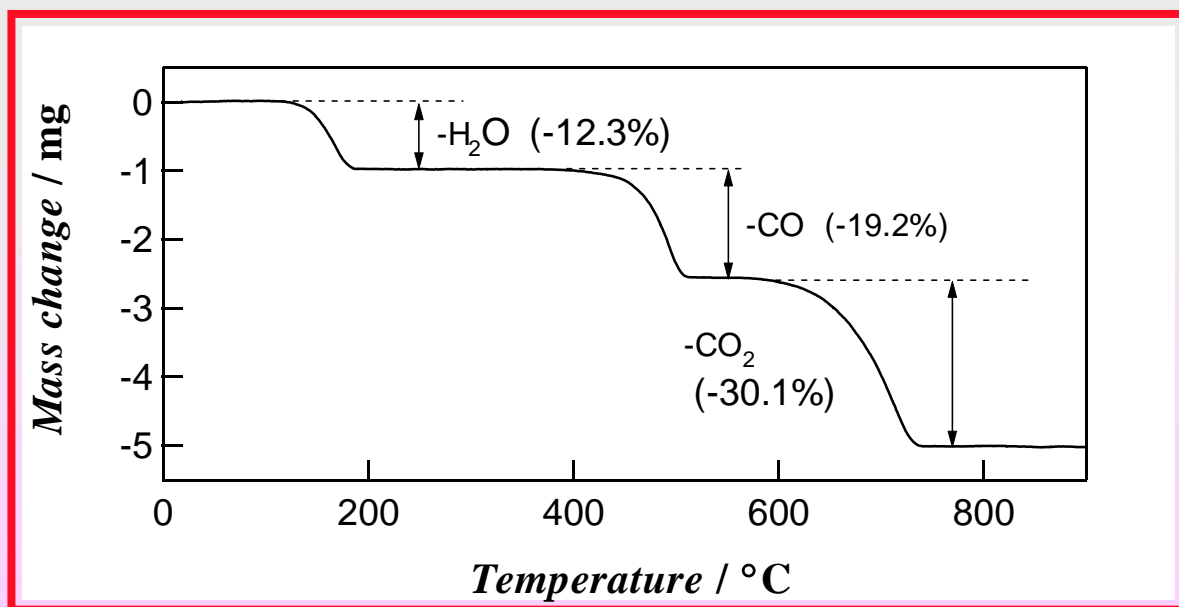
ブランク測定



試料のTGデータ - ブランクデータ = 補正データ

5.2 質量変化率

$$\text{質量変化率(\%)} = \frac{\text{質量変化(mg)}}{\text{試料量(mg)}} \times 100$$

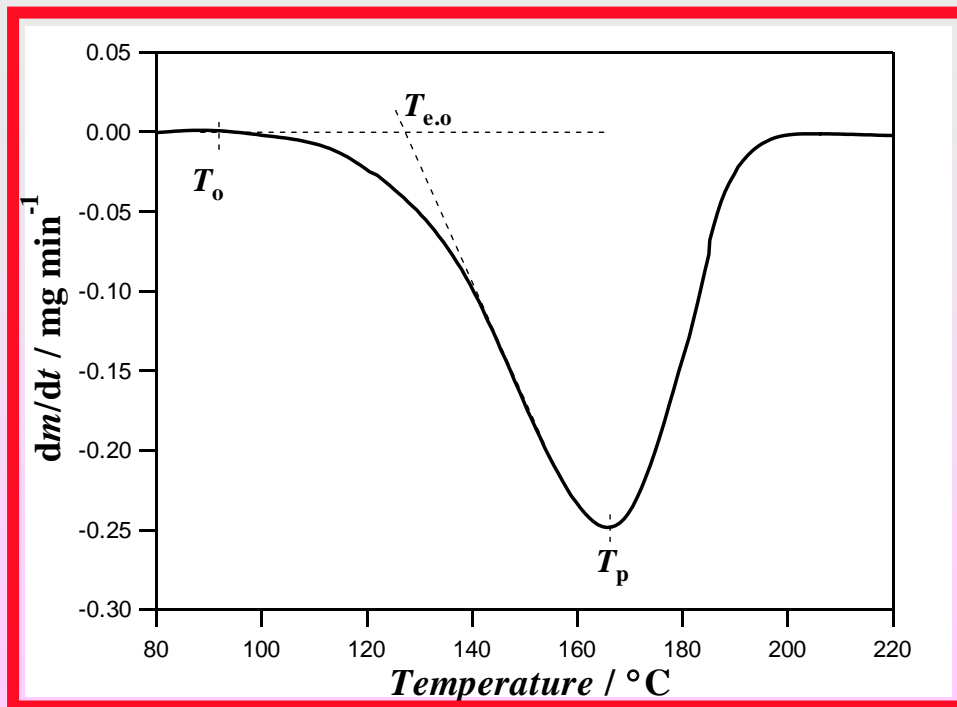


5.3 反応温度

TG曲線の一次微分 $\left\{ \begin{array}{l} \text{時間 } (dm/dt) \\ \text{温度 } (dm/dT) \end{array} \right\}$ vs. T



微分熱重量曲線(DTG)



T_o : 反応開始温度

$T_{e.o}$: 外挿開始温度

T_p : ピーク温度

5.4 反応速度

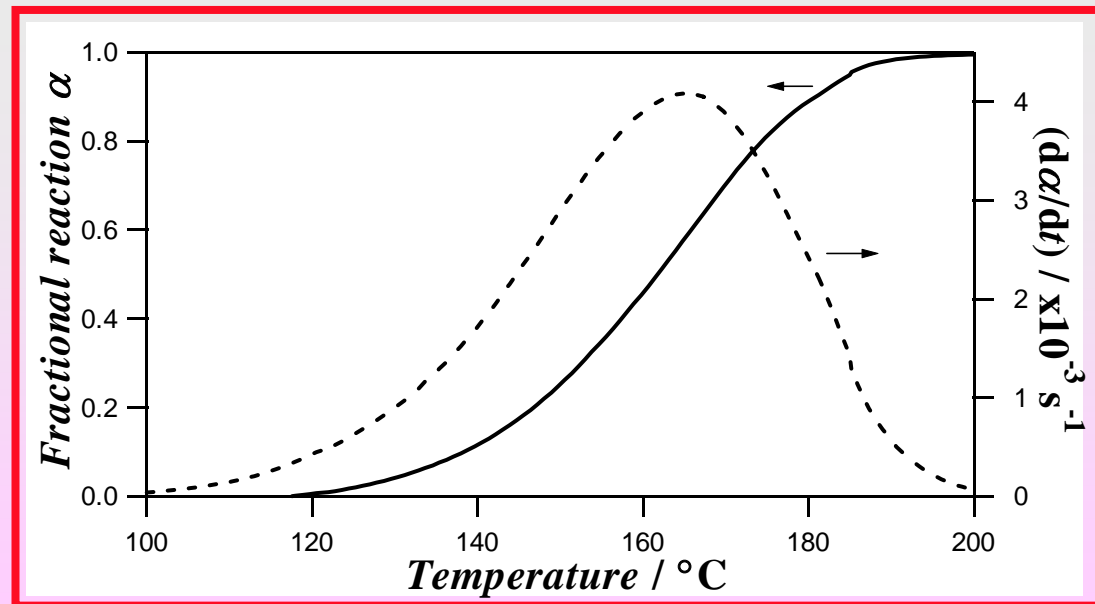
固相反応の速度表示 \rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \times \text{ 濃度} \\ \text{反応率} \end{array} \right.$

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$$

m_0 : 初期質量

m_f : 最終質量

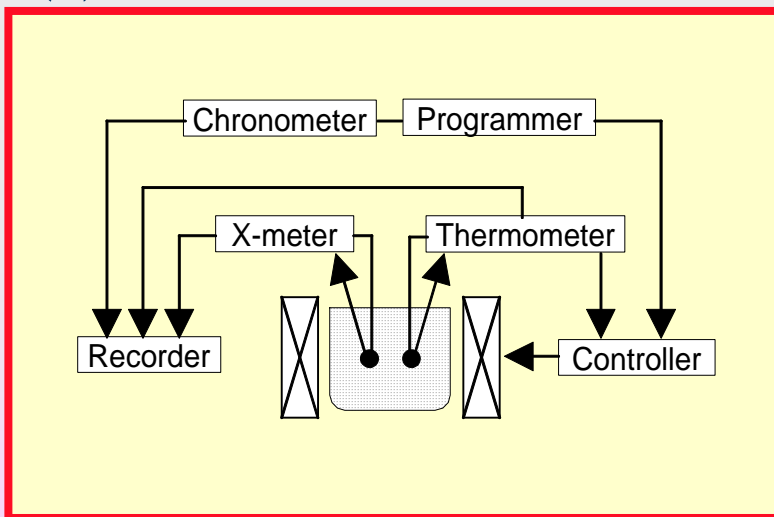
m : 反応中の質量



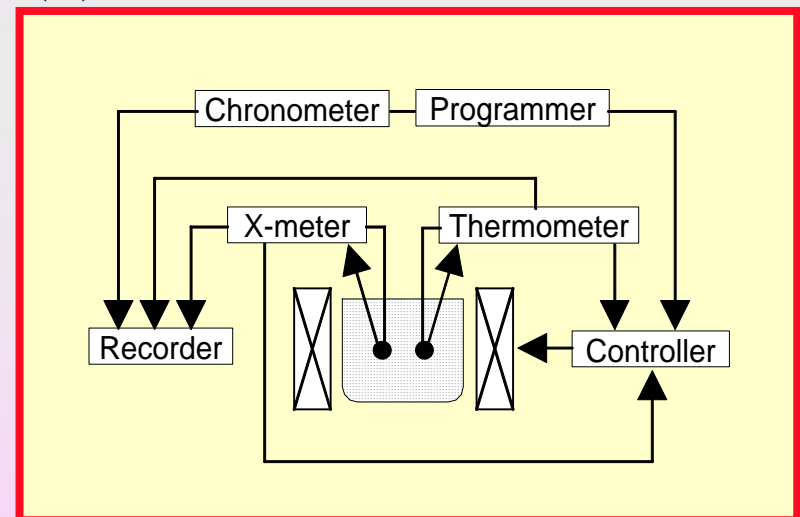
6. 速度制御TG

6.1 速度制御熱分析(CRTA)の原理

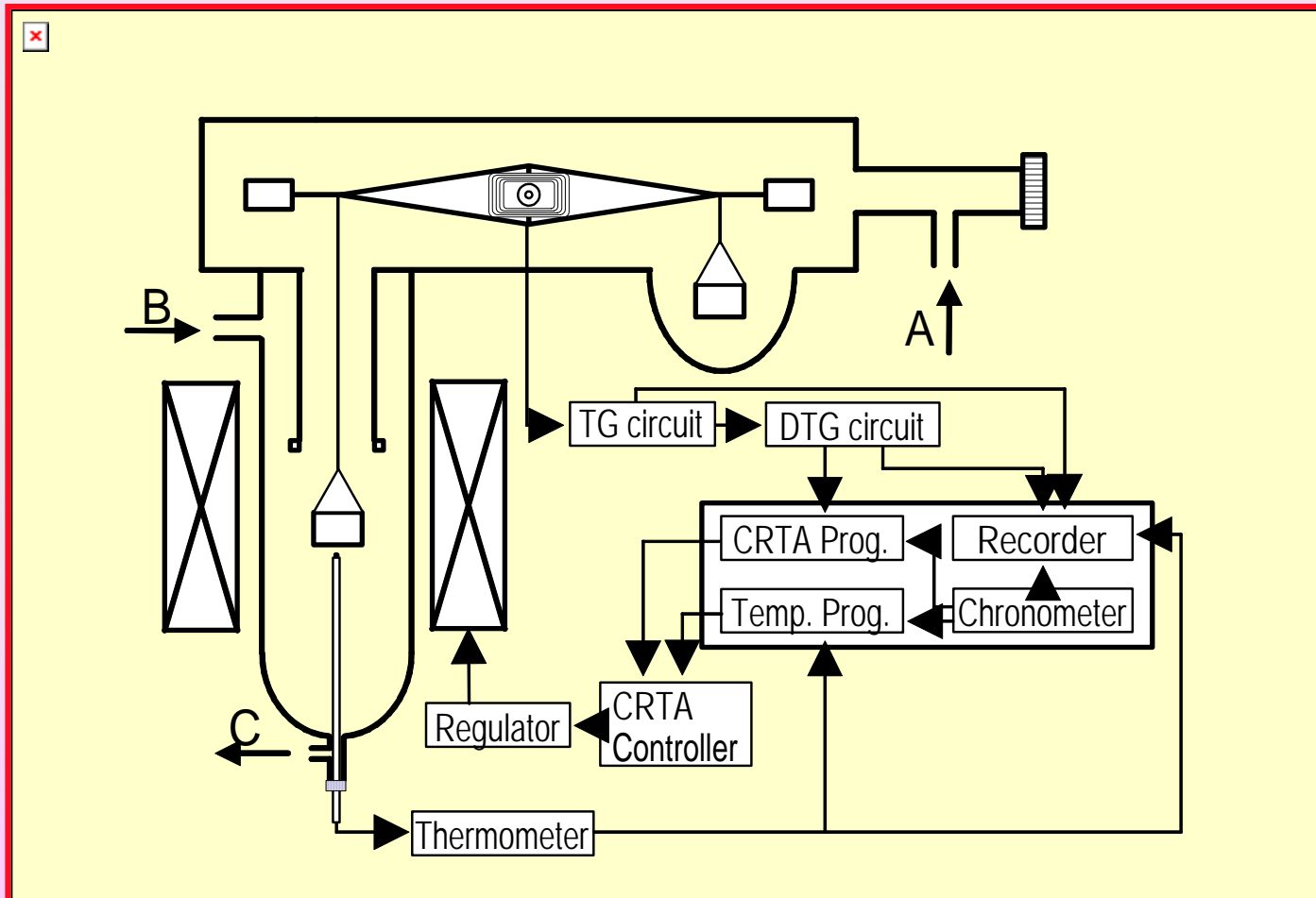
(a) 従来法



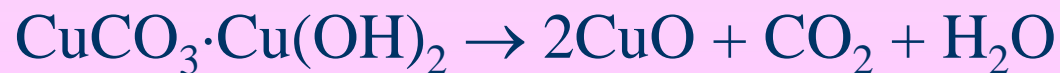
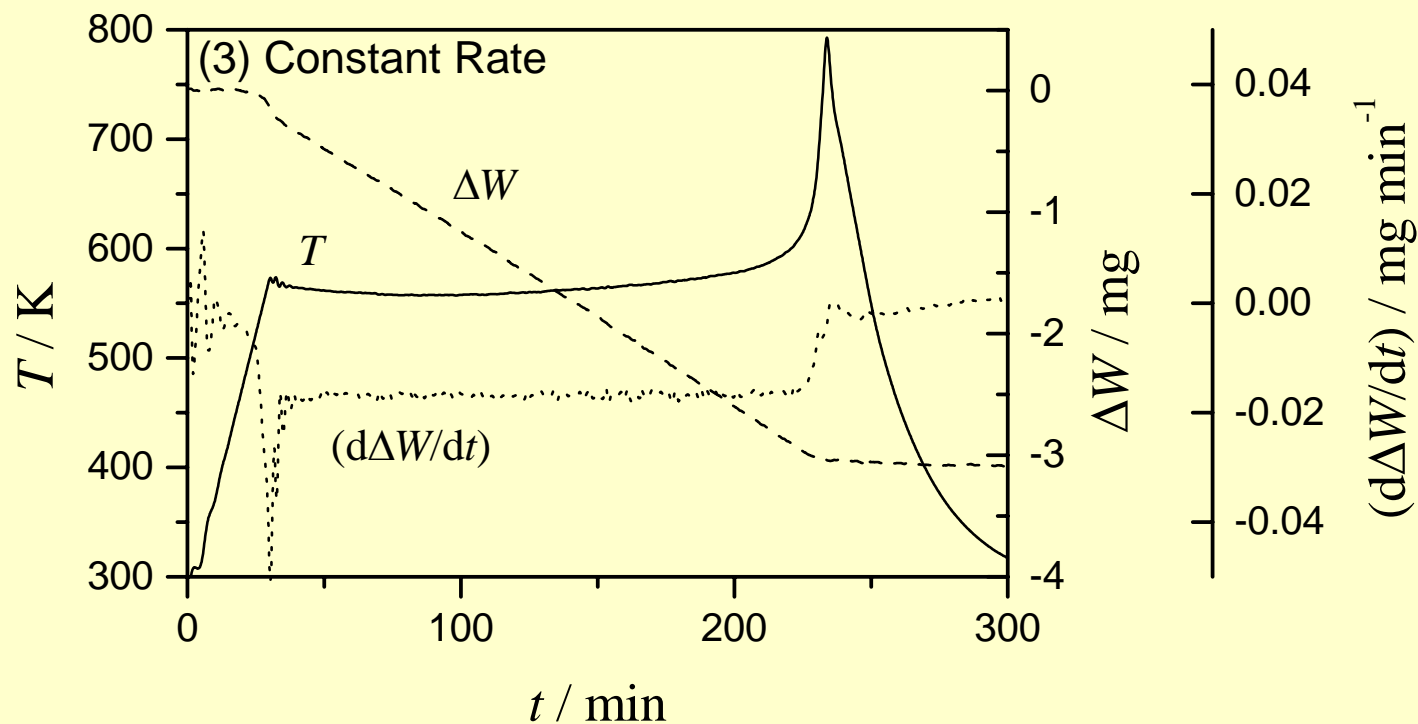
(b) CRTA



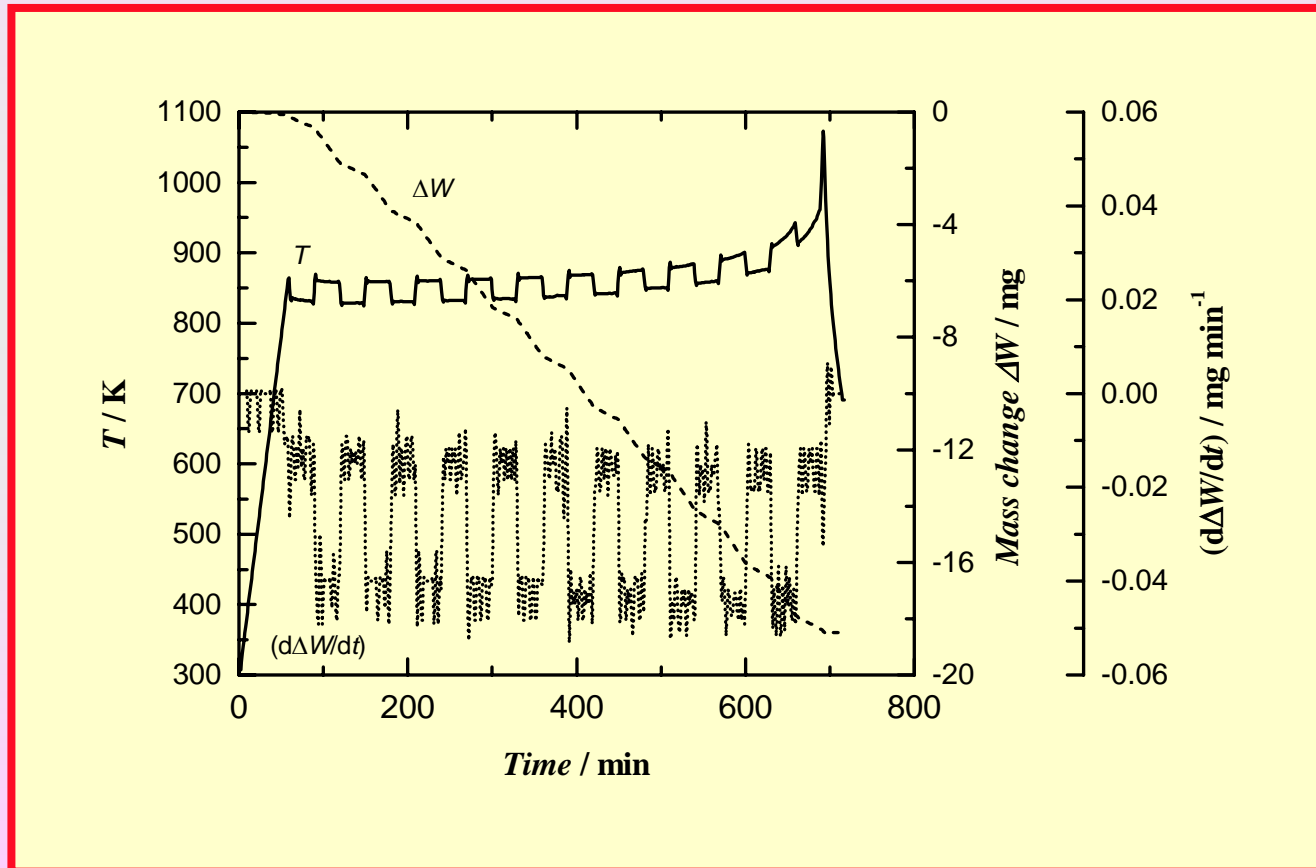
6.1 CRTGの原理



6.2 CRTGの測定例



6.3 CRTGによる速度ジャンプ



6.4 CRTGの利点

分解能の向上 ⇒ 重複した反応プロセスの分離

自生反応雰囲気制御 }
自己冷却効果の抑制 } ⇒ 反応速度論解析のためのデータ

反応プロセス制御のための道具

⇒ 固体生成物の形態及び物性制御の可能性

7. 発生気体分析との複合化

TG測定

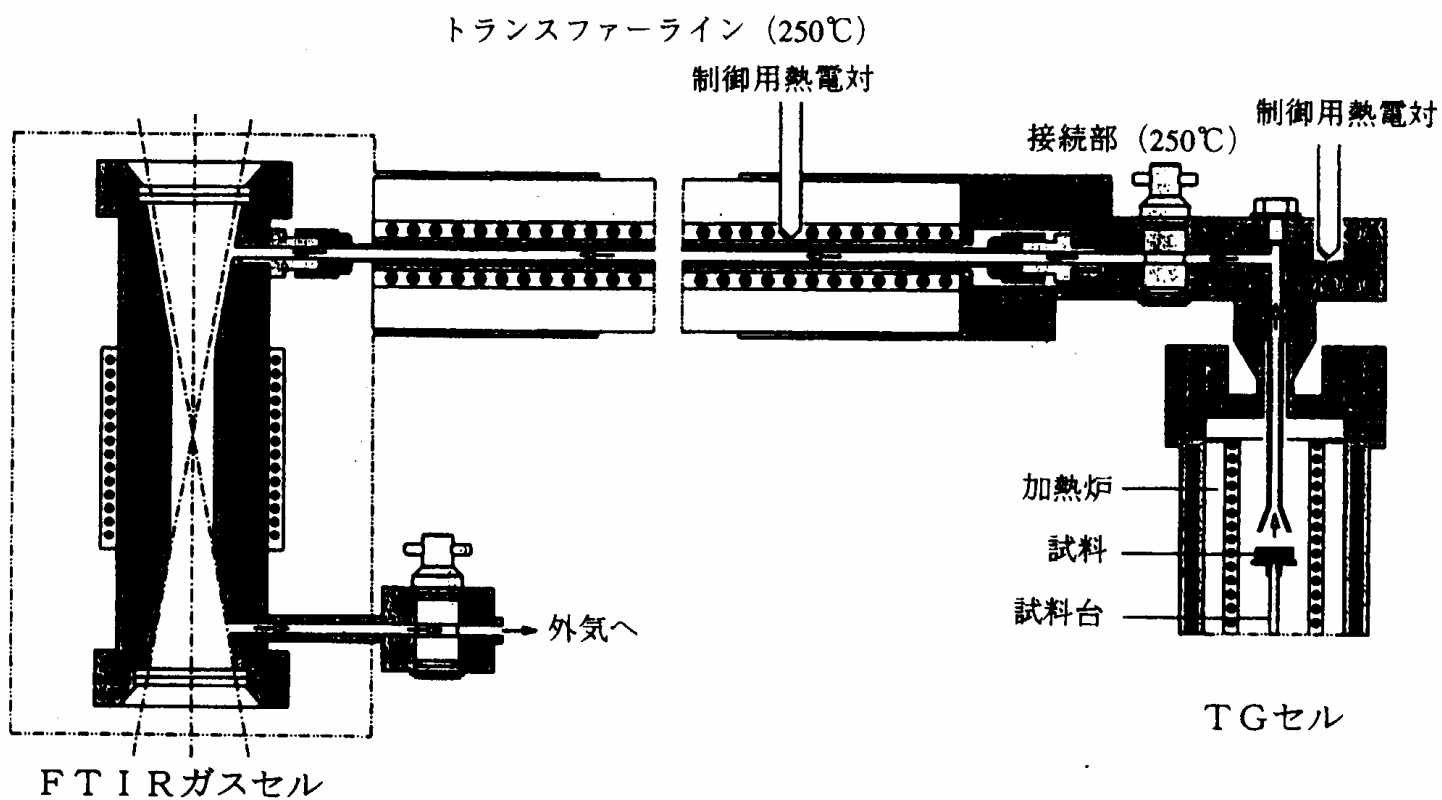
発生気体分析

反応の化学量論

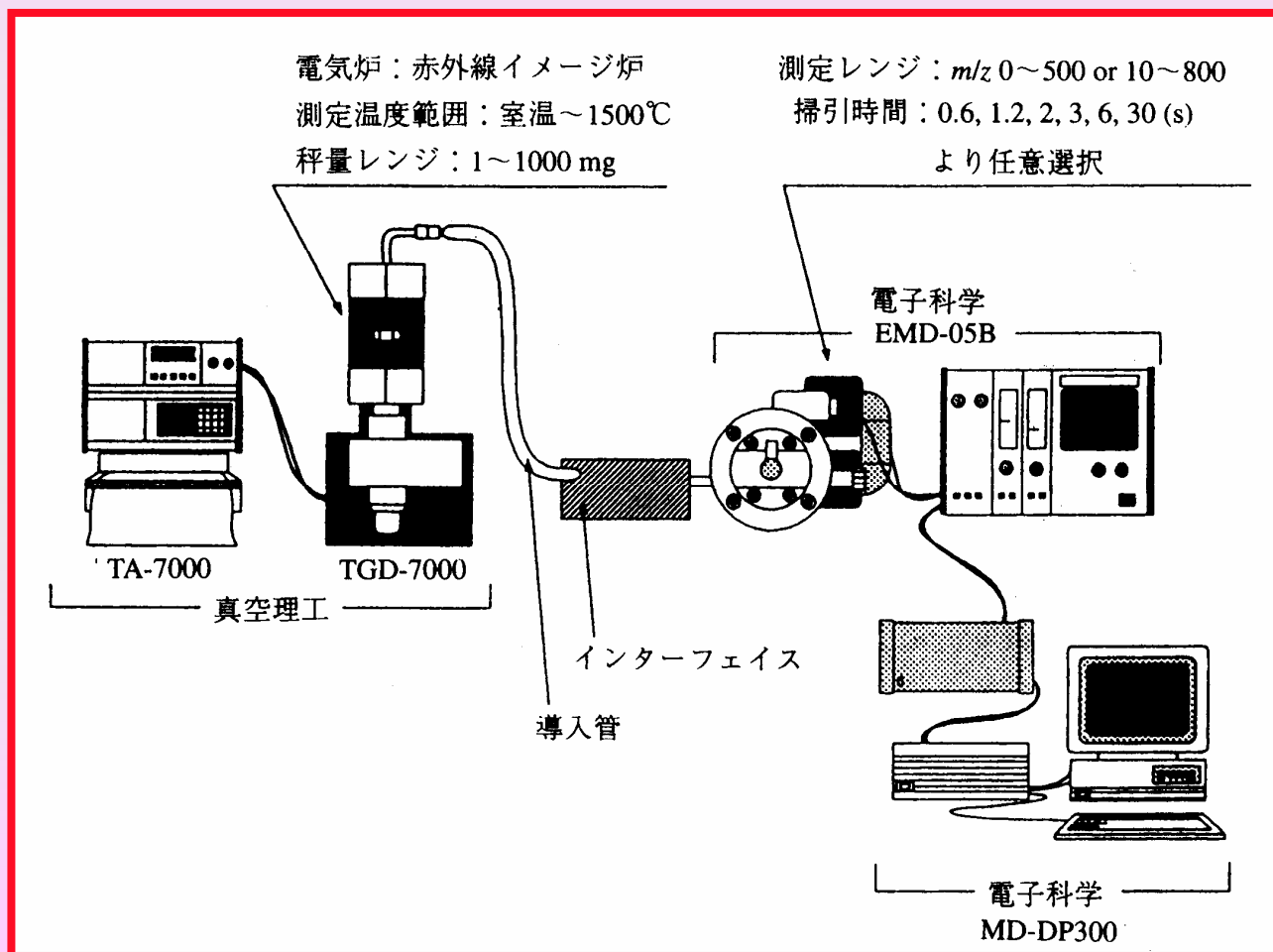
気体生成物の同定

反応プロセスの
即時的同定

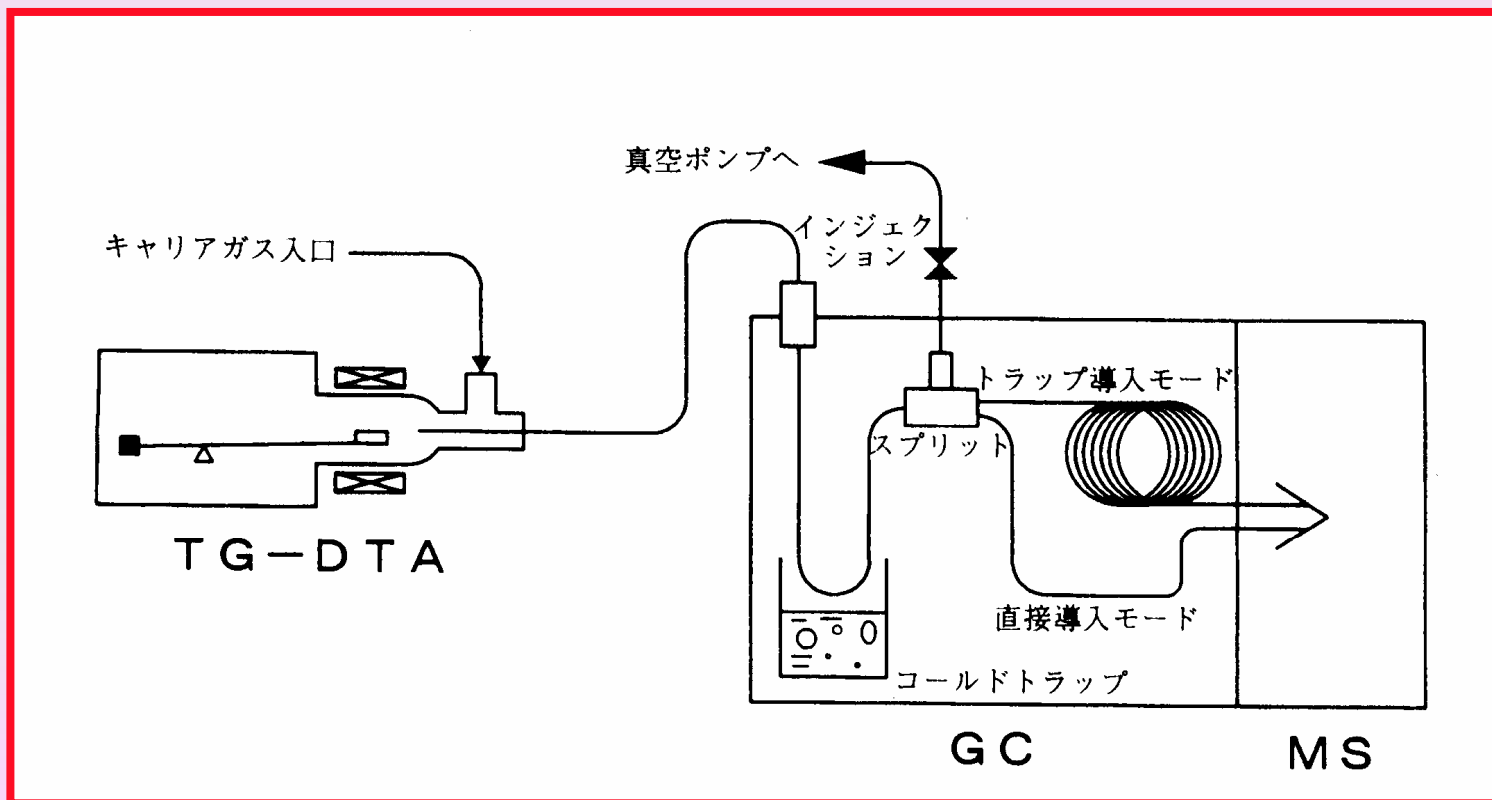
7.1 TG(/DTA)-FTIR



7.2 TG(/DTA)-MS



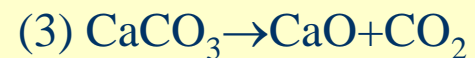
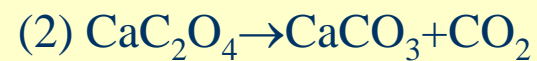
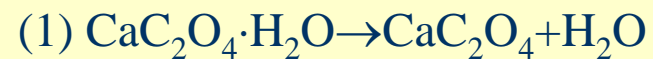
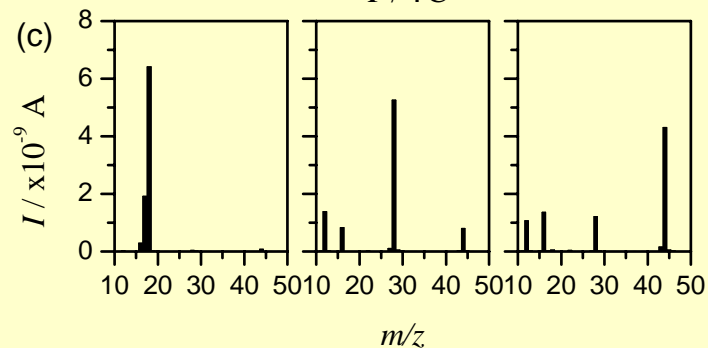
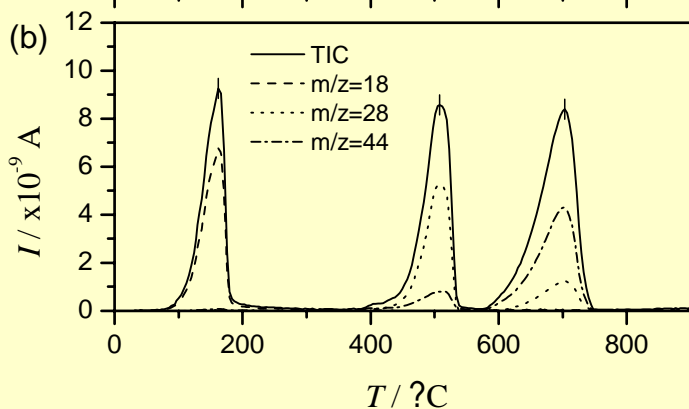
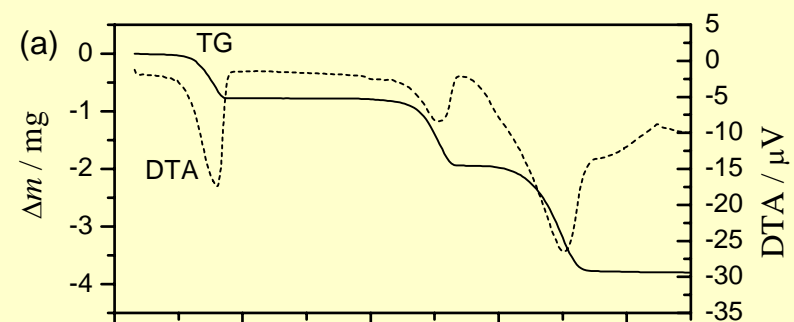
7.3 TG(/DTA)-GC-MS



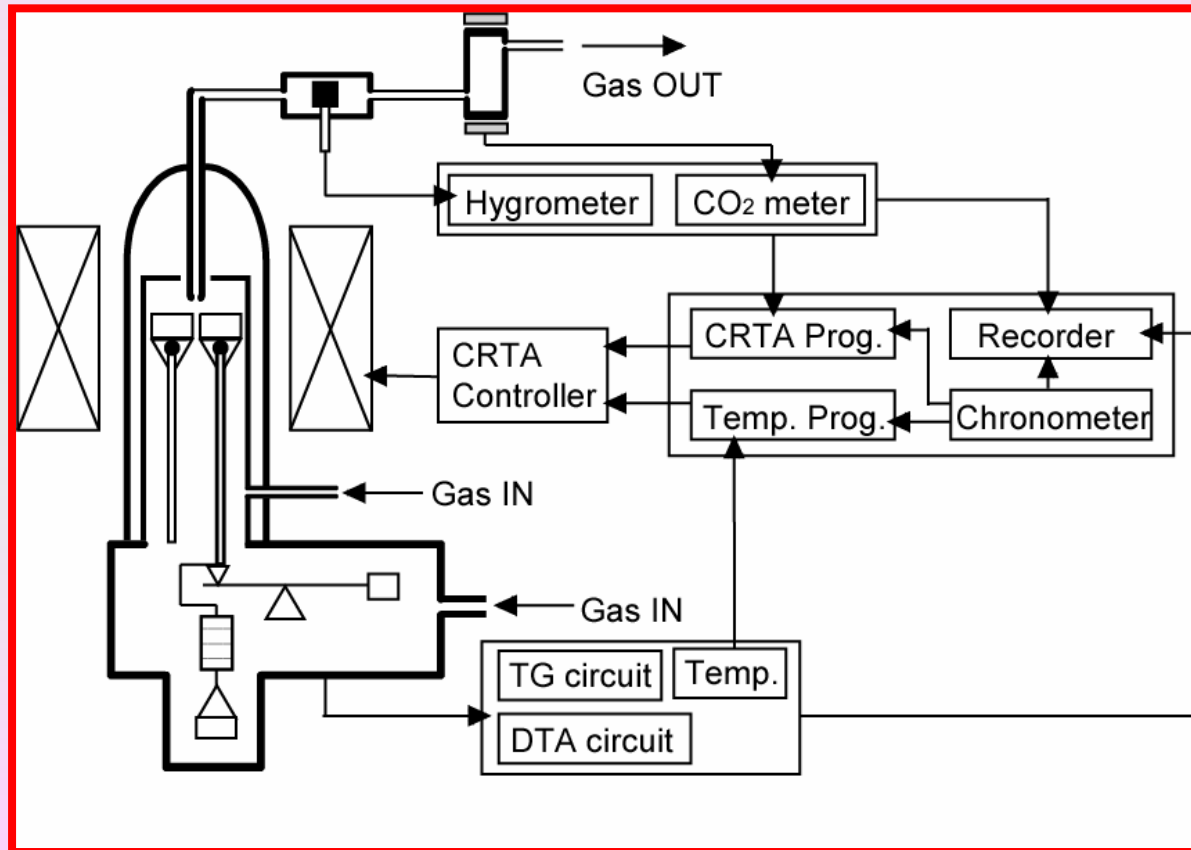
7.4 TG-FTIRとTG-MSの特性比較

	TG-FTIR	TG-MS
リアルタイム測定		
検出感度		
キャリアガス	制約なし	He, Air, N ₂
発生ガスの同定		(イオン化により分解)
絶対決定		
インターフェース	ガスラインとガスセル	イオン源の真空を保持
質量数決定	×	

7.5 TG-MSの測定例



7.6 CREGA-TG



7.7 CREGA-TGの測定例

