

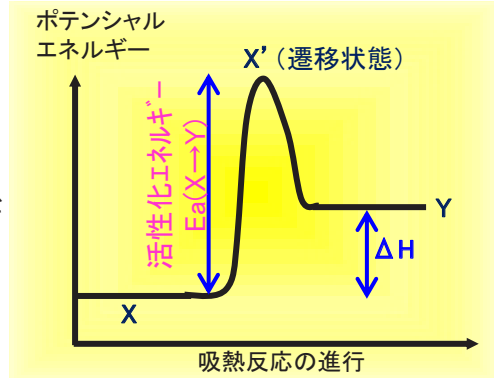
TG/DTAによる活性化エネルギー算出

1.活性化エネルギーとは

X(出発物質)が、Y(生成物)に変化する反応において、XとYのポテンシャルエネルギーに差がある場合、最低限そのエネルギー差(ΔH)に相当するエネルギーを外部から受け取らなければ反応は進みません。

しかし、実際の反応においては、XはYのエネルギーより大きなエネルギーを持った遷移状態(X')となり、その後エネルギーを放出しながらYへと変換されます。

このXからX'に励起するのに必要なエネルギーを**活性化エネルギー**と言います。(図のEa(X→Y))



吸熱反応のポテンシャルエネルギー図

この山の高さ、すなわち**活性化エネルギー**は、物質の分子構造とその熱に対する挙動との関連を表現してくれる値であり、**燃焼性や耐熱性評価の重要な指標**となります。

2.小沢法による反応速度論解析

アレニウス式($k = Ae^{-Ea/RT}$)を使用
両辺の対数(自然対数)をとると

$$\log_e k = -Ea/RT + \log_e A \rightarrow \log_e k = -(Ea/R) * (1/T) + \log_e A$$

k: 反応速度定数 T: 絶対温度 R: 気体定数 Ea: 活性化エネルギー
A: 頻度因子(定数)

1/Tを横軸に $\log_e k$ ($k = dTG\%$)を縦軸にとってグラフを描き得られた直線の傾きは $-E/R$ に相当する事から活性化エネルギーを算出

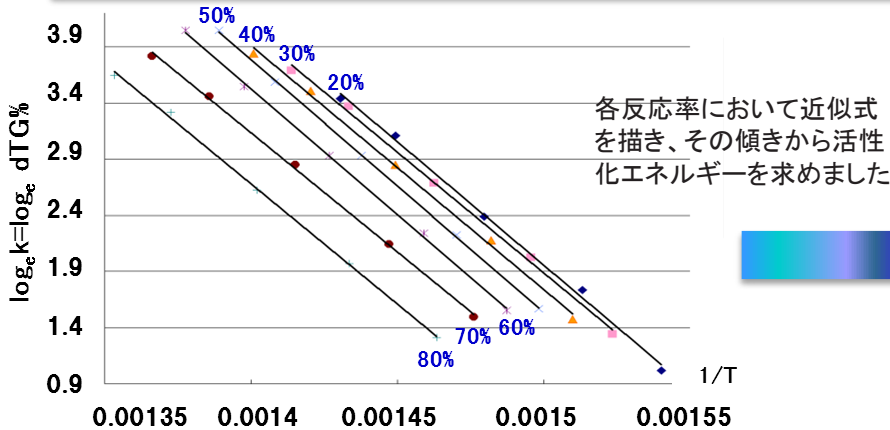
【小沢法適用範囲】

- ・反応が単一であること。
- ・アレニウスプロットの直線になる部分で活性化エネルギー算出が可能。
- ・算出された活性化エネルギーは、同一条件(測定条件・測定機器・解析方法)で測定・解析したもののみ比較評価可能。

3.TG/DTA測定による活性化エネルギー算出事例

ポリスチレン粉末を5種類の昇温速度で測定し、小沢法による反応速度論解析を行い、熱分解の活性化エネルギーの算出を行いました。

下図はTG曲線より、反応率20%~80%での反応速度定数を算出し、1/Tを横軸に $\log_e k$ を縦軸にとったものです。



ブルカ社製 TG/DTA2000SA装置

今回測定したポリスチレン粉末の熱分解の活性化エネルギーは**平均181.4kJ/mol**という結果が得られました。