

●TG-DTA を用いた反応性解析

TN446

Evaluation of Thermal Reactivity by TG-DTA Measurement in Particular Gas

[概要]

熱重量測定 (TG) は、試料の温度を一定のプログラムによって変化させ、試料質量を温度または時間の関数として測定する手法です。同時に示差熱 (DTA) を取得することで反応熱に関する知見を得ることが可能であり、無機材料、ゴム、プラスチック、医薬品などの様々な材料の評価に利用されます。TG-DTA は、一般的には窒素やヘリウムなどの不活性ガス、あるいは乾燥エアア一下で測定されますが、雰囲気ガスの種類やその濃度を変更することによって、雰囲気条件に応じた熱特性や反応性の評価が可能です。

減圧条件や、水蒸気、水素あるいはプロパンなどを導入した雰囲気で行った TG-DTA 測定事例を紹介します。

【事例 1】炭酸カルシウムの熱分解と生成

炭酸カルシウムは (1) のように熱分解することが明らかにされています。

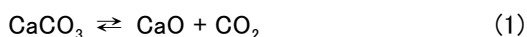


図 1 に炭酸カルシウムを加熱分解したときの TG-DTA 曲線を示します。常圧の窒素雰囲気下では 600°C 付近から吸熱減量するのに対し、減圧下では熱分解温度が低下するのが分かります。一方、50% CO₂/N₂ 雰囲気下では熱分解温度は高温にシフトしています。これは (1) が平衡反応であり、CO₂ 分圧が高い場合は右反応を進めるために必要なエネルギーが大きくなったためと示唆されます。

上述の窒素雰囲気下で生成した酸化カルシウムを、不活性雰囲気を維持したまま室温まで放冷後、雰囲気を変更して再昇温した TG データを図 2 に示します。50% CO₂/N₂ 下では 100°C 付近から質量が増加し始め、約 800°C で質量増加は収束し、約 900°C で減量し初期質量に戻りました。(1) の逆反応により炭酸塩化が進行したのち、熱分解したと示唆されます。質量増加量は理論量 (78.5%) によく一致しました。1% H₂O/N₂ 条件下では室温から質量増加したのち、400°C 付近で減量が認められました。この現象は、水蒸気の吸着および (2) の水酸化物化が進行したのち、水酸化カルシウムが脱水分解したためであると示唆されます。一方、水酸化カルシウムは (3) で示すように容易に二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムを生成します。

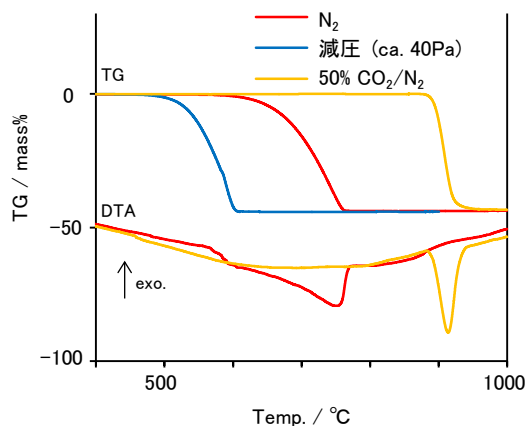


図 1 CaCO₃ の熱分解 実線 ; TG, 破線 ; DTA
減圧下測定の DTA データはシグナル取得が困難なため省略

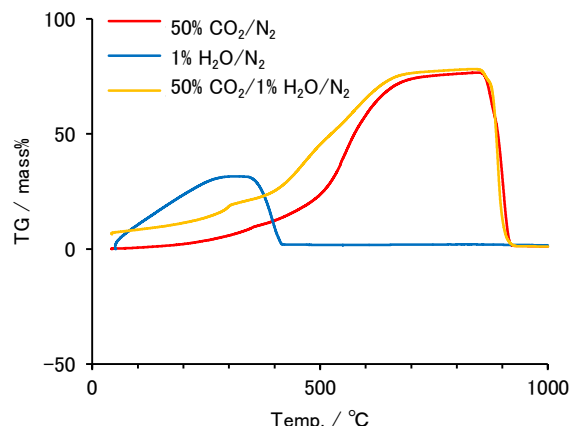
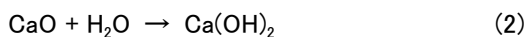


図 2 CaO の TG-DTA



50% CO₂/1% H₂O/N₂ 下では、室温から質量増加が認められますが、TG 曲線は 50% CO₂/N₂ 条件のそれに近く、400°C 付近に水酸化カルシウムの脱水減量も認められません。水蒸気との反応によって生成した水酸化カルシウムが速やかに炭酸塩化しているものと考えられます。反応系全体としては、水が触媒的に作用し、酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成していると示唆されます。

【事例 2】 ニッケルの還元特性と炭化水素分解による炭素析出

ニッケルは高い水素酸化活性を示すことが知られており、水素化反応の触媒として用いられます。ニッケルをイットリア安定化ジルコニア (yttria stabilized zirconia, YSZ) と混合した Ni/YSZ サーメットは、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のアノードに用いられます。

TG を用いて 2 種類の NiO/YSZ および酸化ニッケルを水素雰囲気下で昇温還元しました。図 3 に結果を示します。Y 軸は酸化ニッケルの減少量を示します。単独の酸化ニッケルは 300°C 付近から還元するのに対し、NiO/YSZ では 400°C 以上で還元される酸化ニッケルが存在します。この結果は、粒径や YSZ との相互作用によって酸化ニッケルが還元しにくくなっていることを示唆しています。

還元生成した Ni/YSZ およびニッケルを不活性雰囲気を維持したまま室温に戻し、続けてプロパンを導入しながら昇温測定を行いました (図 4)。③' ニッケルおよび ②' Ni/YSZ の質量は 600°C まで一定であるのに対し、①' Ni/YSZ のみ 330°C 付近から質量増加が認められました。この 600°C までの測定残渣を回収し、炭素定量を実施したところ、①' Ni/YSZ の炭素定量値は TG 増加分とよく一致しました。従って、①' Ni/YSZ 上でプロパンが分解され、炭素析出したものと考えられます。①' Ni/YSZ の還元特性は②' Ni/YSZ に近いものの、プロパン分解能には差がある結果となりました。

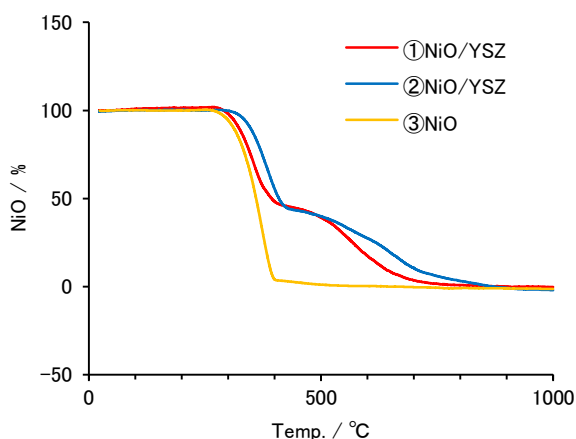


図 3 NiO/YSZ の還元 (4% H₂/N₂)

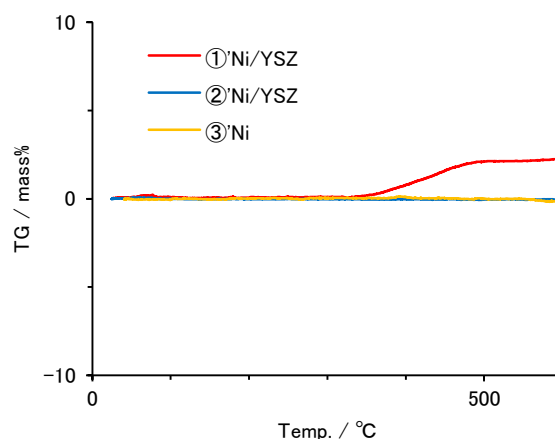


図 4 Ni/YSZ 上への炭素析出 (2% C₃H₈/N₂)

[関連分析]

熱重量測定-質量分析

<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn374.pdf>

材料の水分吸着脱離特性評価

<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn344.pdf>