

ITES

株式会社アイテス

平成26年
(株)アイテス
品質技術部
清野智志

物理化学セミナー ～化学反応速度論～

<http://www.ites.co.jp>





内容

1. はじめに
2. エントピーとエンタルピー
3. 速度論
4. 反応次数
5. 1次反応、2次反応
6. 反応速度と温度
7. 化学反応に関わる分析
8. 化学反応に関わる信頼性試験



はじめに

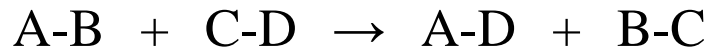
化学反応が平衡に達するまでに要する時間は反応の種類によって異なります。
瞬間的に完了する速い反応もあれば、金属がさびる反応のように遅い反応もあります。

本セミナーでは、化学反応が進む速さを定量的に表し、反応物質の濃度、温度と反応速度との関係について説明いたします。

また、反応前後の物質の違いを確認する同定分析や反応促進試験(信頼性試験)についても簡単にご紹介します。

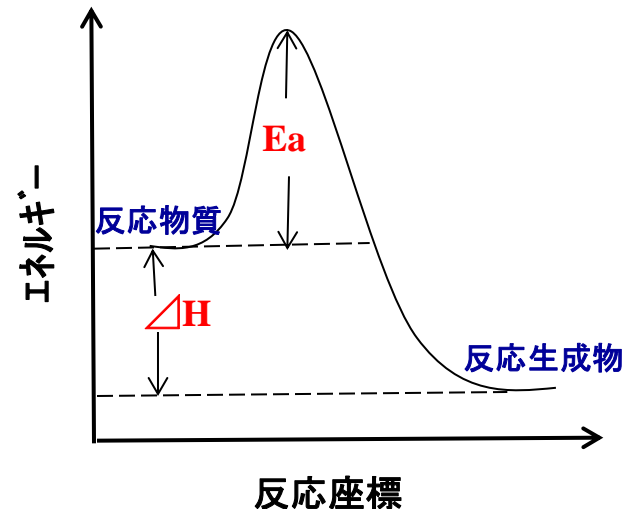
エントピーとエンタルピー-1

例えば、以下の反応で反応物から生成物を得る場合、A-B、C-Dそれぞれの結合をいったん切り離し、新しい結合A-D、B-Cを作るためにエネルギー(E_a)が必要となります。



エネルギーは、図に示すように山となっている部分が存在するがその山を越えなければ新しい結合をともなった生成物を得ることはできません。

この山が示しているのが活性化エネルギー(E_a)であり、山が低いほど反応は起こりやすい。山を越えるために熱や光などのエネルギーを与えて反応させる場合が多く、また触媒を用いて山を低くし反応速度や反応効率を上げることも可能である。



エントピーとエンタルピー-2

エントピーとエンタルピーの関係は以下の式のようにになる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG (自由エネルギー) = (生成自由エネルギー) - (反応系の自由エネルギー)

ΔG : ギブズ自由エネルギー

ΔH : エンタルピー(反応熱)

ΔS : エントピー(分子の乱雑さ)

T : 絶対温度K

Tが一定の場合、

- ・ $\Delta G < 0$ のとき: 生成系に有利 (ΔS が正で大きい)
- ・ $\Delta G > 0$ のとき: 反応系に有利 (ΔS が負で小さい)
- ・ $\Delta G = 0$ のとき: 反応物、生成物の濃度は等しい



速度論

反応が起こるには、 ΔG° が負の値を取ることが必要です。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad T = \text{絶対温度 (K)}$$

反応が起こる速度は、活性化エネルギー E_a によって決定されます。
活性化エネルギーは反応物と遷移状態とのエネルギー差であるが、それは反応物質が生成物に変化する過程で最大のエネルギーをもつ物質である。

速度定数 k は、一定温度で反応物の消失濃度、または生成物の生成速度を様々な濃度条件で調査することにより決定されます。



- ・1次反応： $V = k[A]$ または $V = k[B]$
- ・2次反応： $V = k[A][B]$



反応次数

反応速度 V と反応物質の濃度 $[A]$ との関係は、一定温度で実験的に次のように与えられるのがほとんどである。

$$V = -d[A]/dt = k[A]^\alpha$$

- $[A]$: 反応物質濃度
- α : 反応次数
- k : 速度定数
(一定温度であれば、反応物質濃度に関係なく一定)



1次反応

1次反応では、反応速度は反応物質濃度に比例します。

$$-d[A]/dt = k[A]$$

濃度の時間的変化を表すために、上式を変形し積分すると以下の式を得ます。

$$\int(-d[A]/[A]) = \int k dt \rightarrow -\ln[A] = kt + C$$

T=0のAの濃度を[A]₀とし初期条件を代入すると、積分定数Cは、
-ln[A]₀となり以下の式を得ます。

$$\ln[A]_0/[A] = kt \quad , \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$



2次反応

2次反応では、反応速度は物質濃度の2乗に比例します。

$$-d[A]/dt = k[A]^2$$

上式を変形し、積分すると、以下の式を得ます。

$$\int(-d[A]/[A]^2) = \int kdt \rightarrow 1/[A] = kt + C$$

初期条件を代入して $C=1/[A]_0$ となり、以下の式を得ます

$$1/[A] = kt + 1/[A]_0$$

濃度の逆数が反応時間と直線関係にあるため、この型の速度定数は以下となります。

$$k = 1/t(1/[A] - 1/[A]_0)$$



反応速度と温度

反応速度は温度の上昇とともに増大し、10°C温度が上昇すると、速度定数が2~3倍になるといわれています。

多くの化学反応では、速度定数と絶対温度の間に次の関係があります。

$$\ln k = -E_a/RT + C$$

E_a : 活性化エネルギー、 R : 気体定数

定式を指数関数の形に直すと、以下の式を得ます。

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

A は定数で頻度因子であり、上記の2式はともに**Arrheniusの式**とよばれています。

温度が上昇すると分子運動が盛んになり分子同士の衝突回数が増え、また同時に反応を起こさせる過剰エネルギー(E_a)をもつ活性分子の存在割合が $e^{-E_a/RT}$ に比例して温度とともに増加します。



化学反応に関わる分析例

- 分析手法の特徴(抜粋)
- WDX、EDX
- オージェ分析
- XPS分析
- FT-IR分析(有機物質反応率)
- TOF-SIMS分析



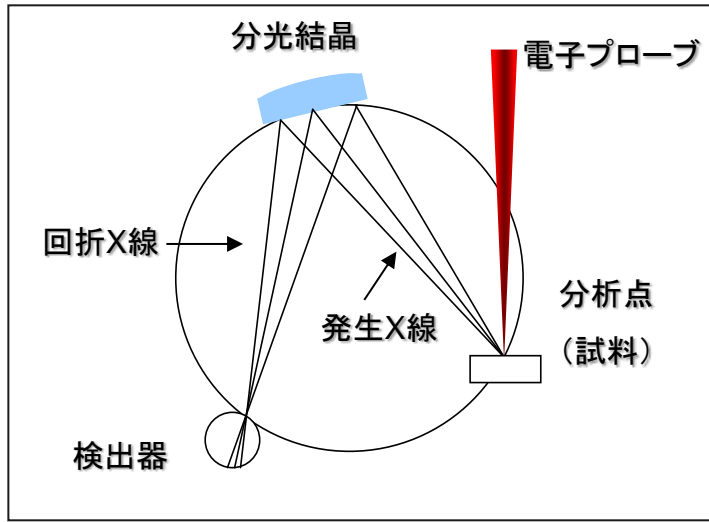
分析手法の特徴(抜粋)

手法	分析深さ	得られる情報	感度
XPS(ESCA)	2~5nm	元素、結合	~0.1%
AES	2nm	元素、分布	~1%
TOF-SIMS	1~2nm	元素、分布、構造	ppm
EPMA	1 μ	元素、分布	~1%
SEM		表面形態	
AFM		表面形態、粗さ	0.01nm
ラマン分光法	10nm	結合、配向、結晶性、同定	単分子層
FT-IR	100nm	結合、配向、二次構造、同定	単分子層

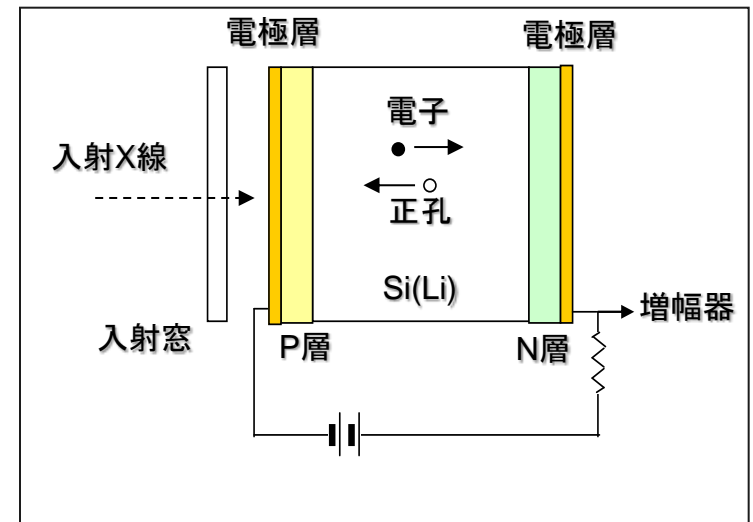
* 目的に応じて分析手法を選択する必要がある。



WDSとEDS



WDS検出器



EDS検出器

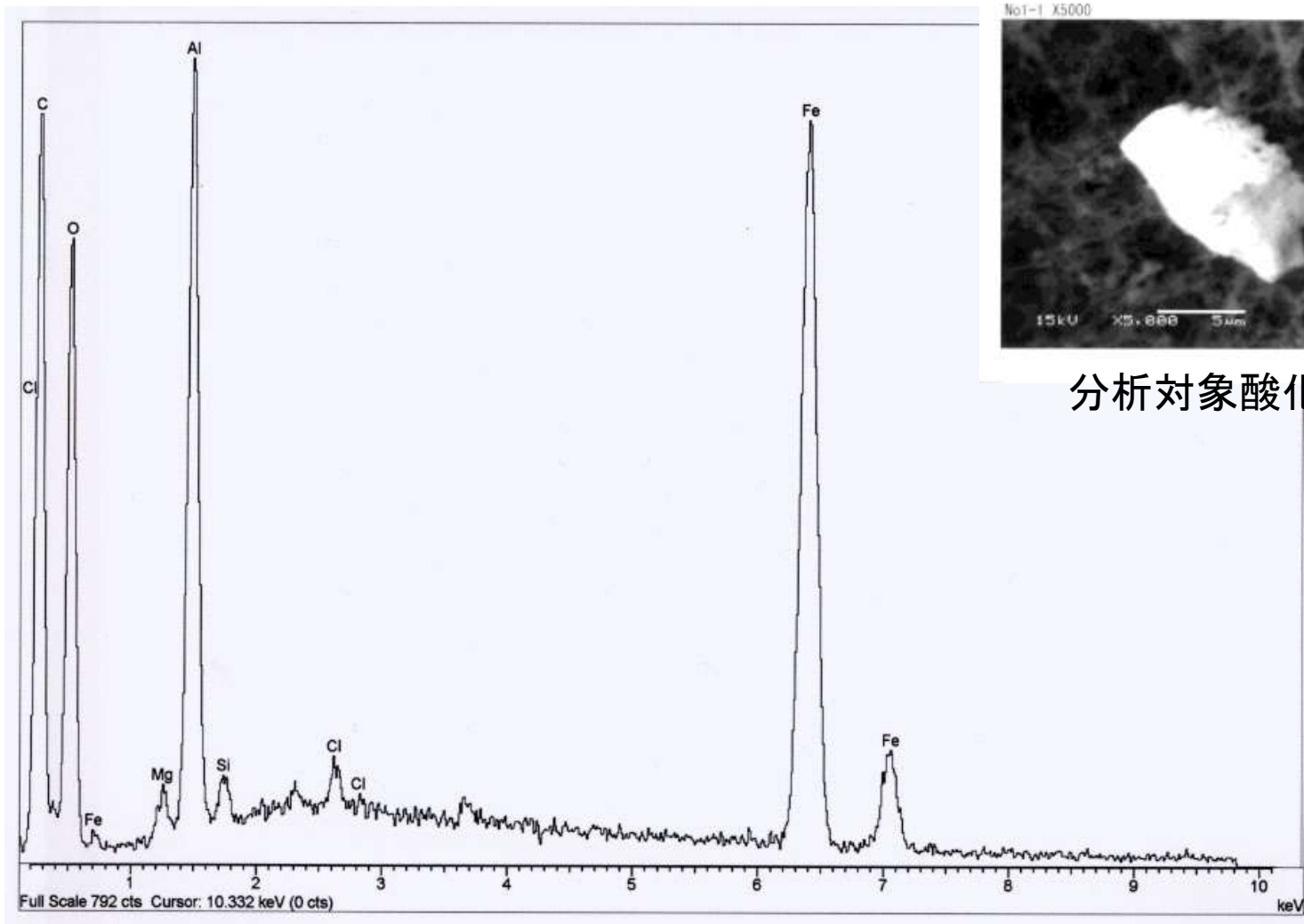
EDX(エネルギー分散型X線分析法)

- ・電子ビームを照射し、そのときに発生する特性X線をエネルギー分散して元素を同定
- ・SEMと組み合わせた最もポピュラーな元素分析法
- ・定性分析、半定量分析、線分析、面分析(マッピング)等

WDX(波長分散型X線分析法):EPMA

- ・発生した特性X線を波長で回折することにより元素を同定
- ・EDX法に比べて感度やピーク分解能は良いが、凹凸(10 μ 以上)試料には不向き
- ・定性分析、定量分析、線分析、面分析(マッピング)等

分析事例 (SEM-EDX)



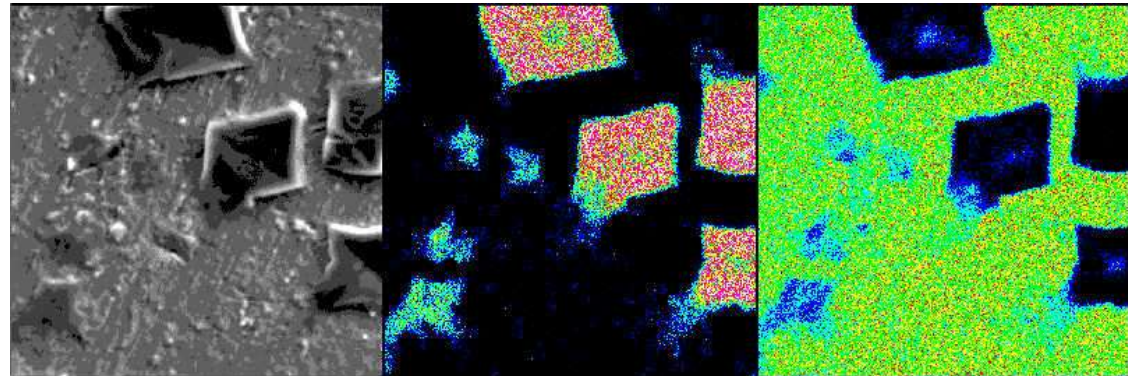
分析対象酸化物

EDX分析



EDX、WDX (マッピング)

WDX

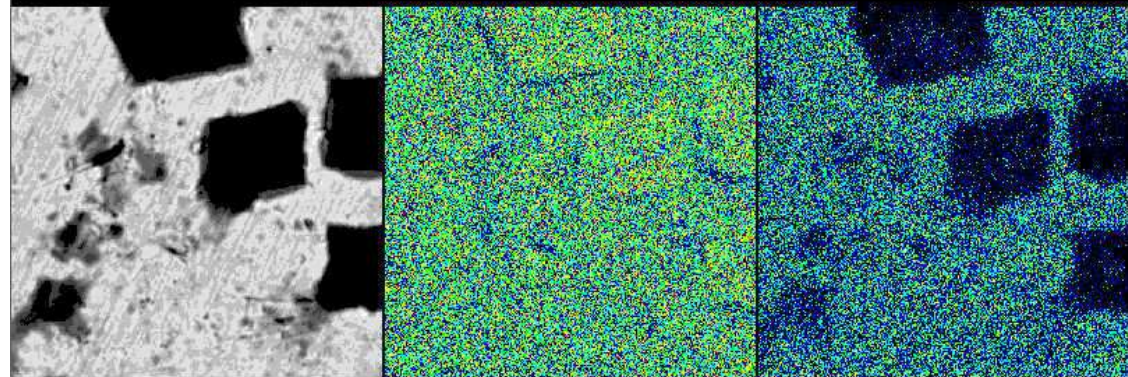


SL — 10 um

Na — 10 um

Cu — 10 um

EDX



CP — 10 um

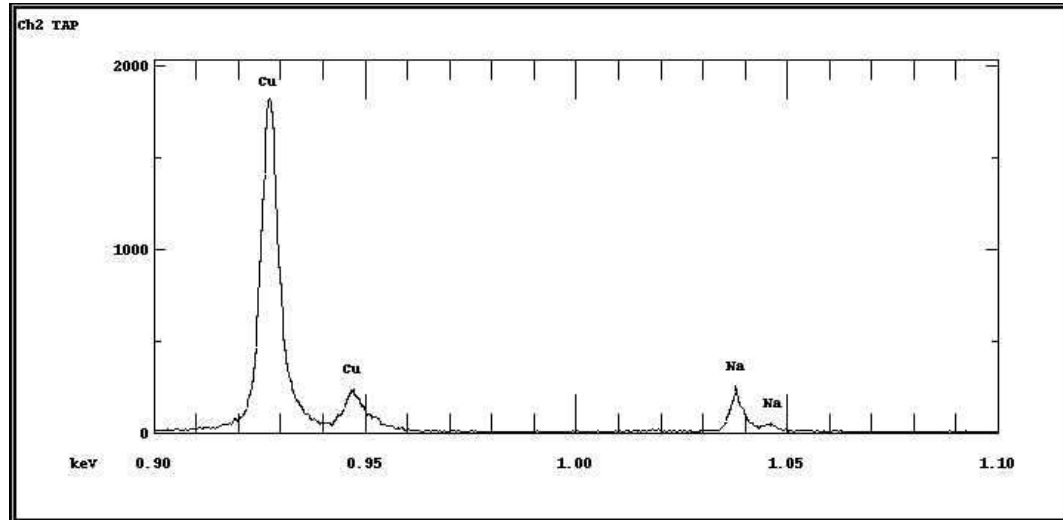
Na — 10 um

Cu — 10 um

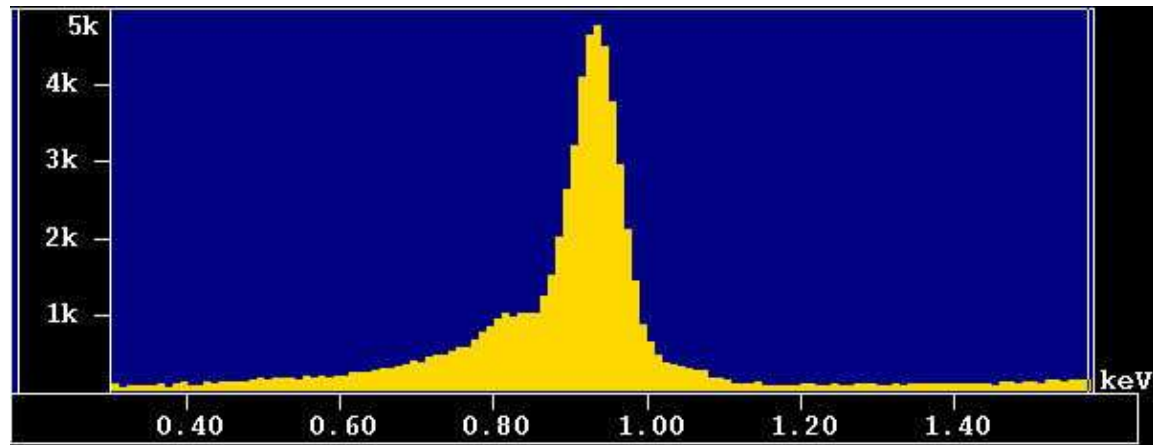
CuとNaのマッピングデータを比較

EDX、WDXスペクトル

WDX



EDX

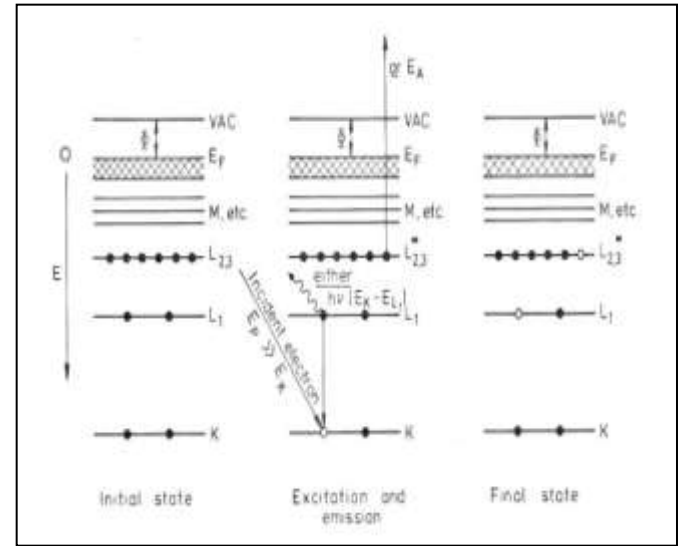
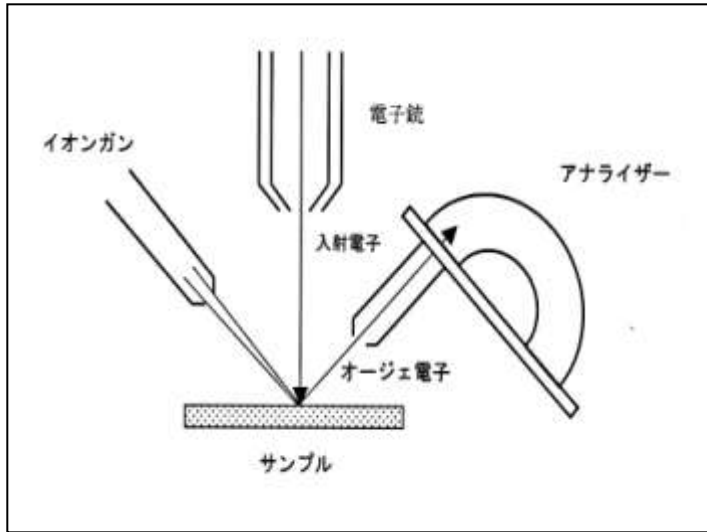


Cu、Naのスペクトル比較

分解能はWDXの方が優れている

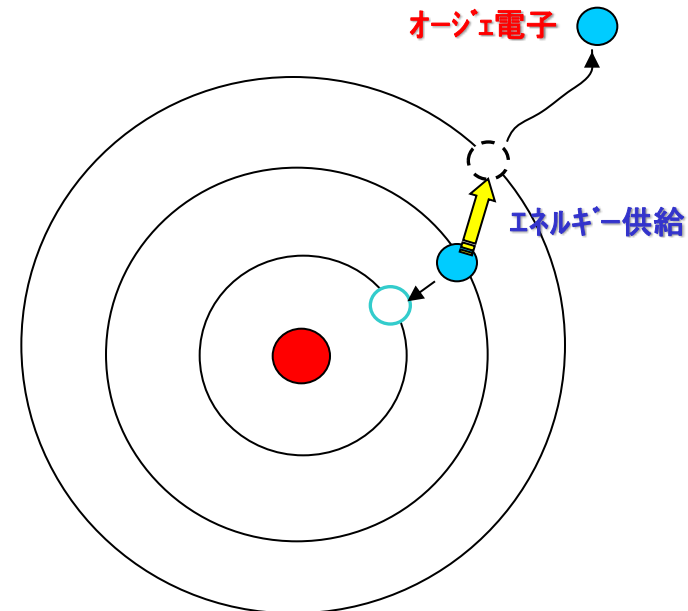


オージェ分析原理

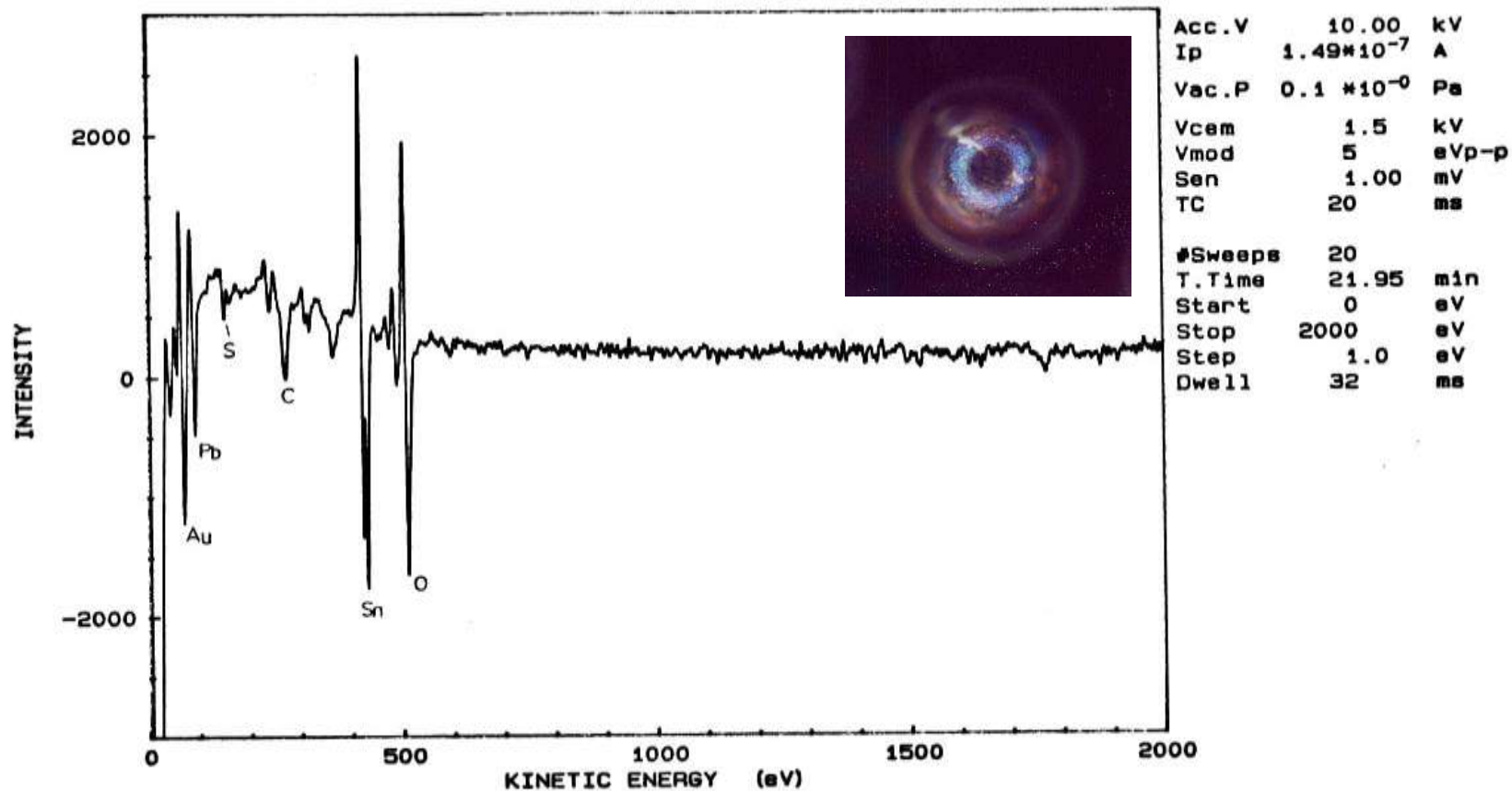


オージェ電子

内殻電子がはじき出された後の軌道に外殻から電子が落ち、放出したエネルギーを受け取った別の電子が殻外へ飛び出す。飛び出した電子が**オージェ電子**であり、その**エネルギー**から元素を特定します。



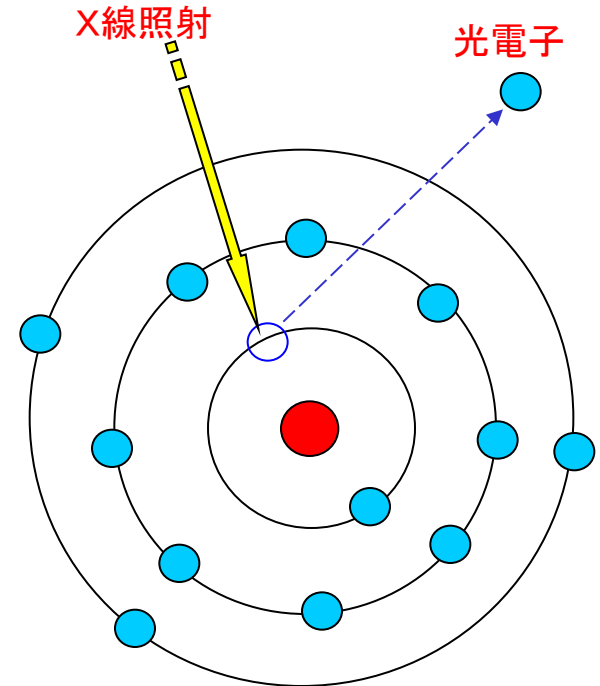
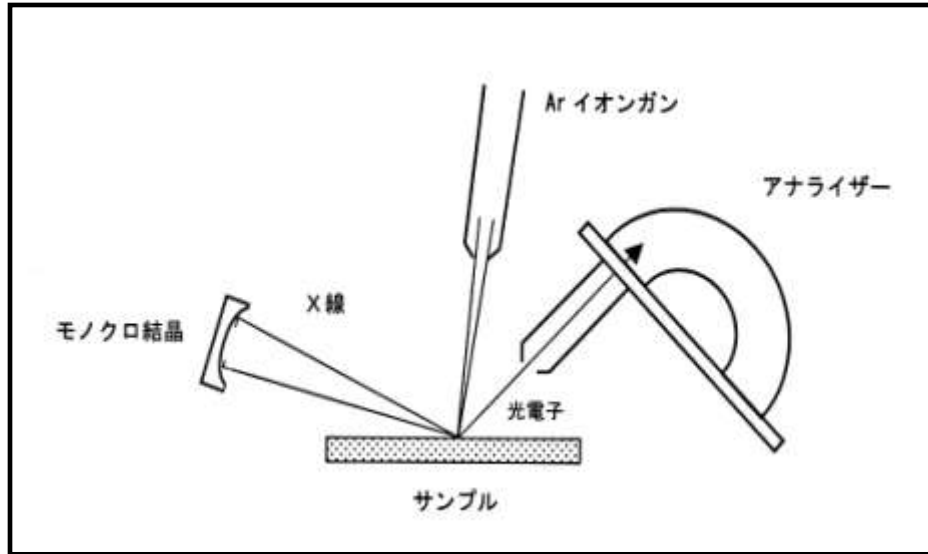
オージェ分析事例



変色したバンプ表面の元素分析スペクトル



XPS分析原理

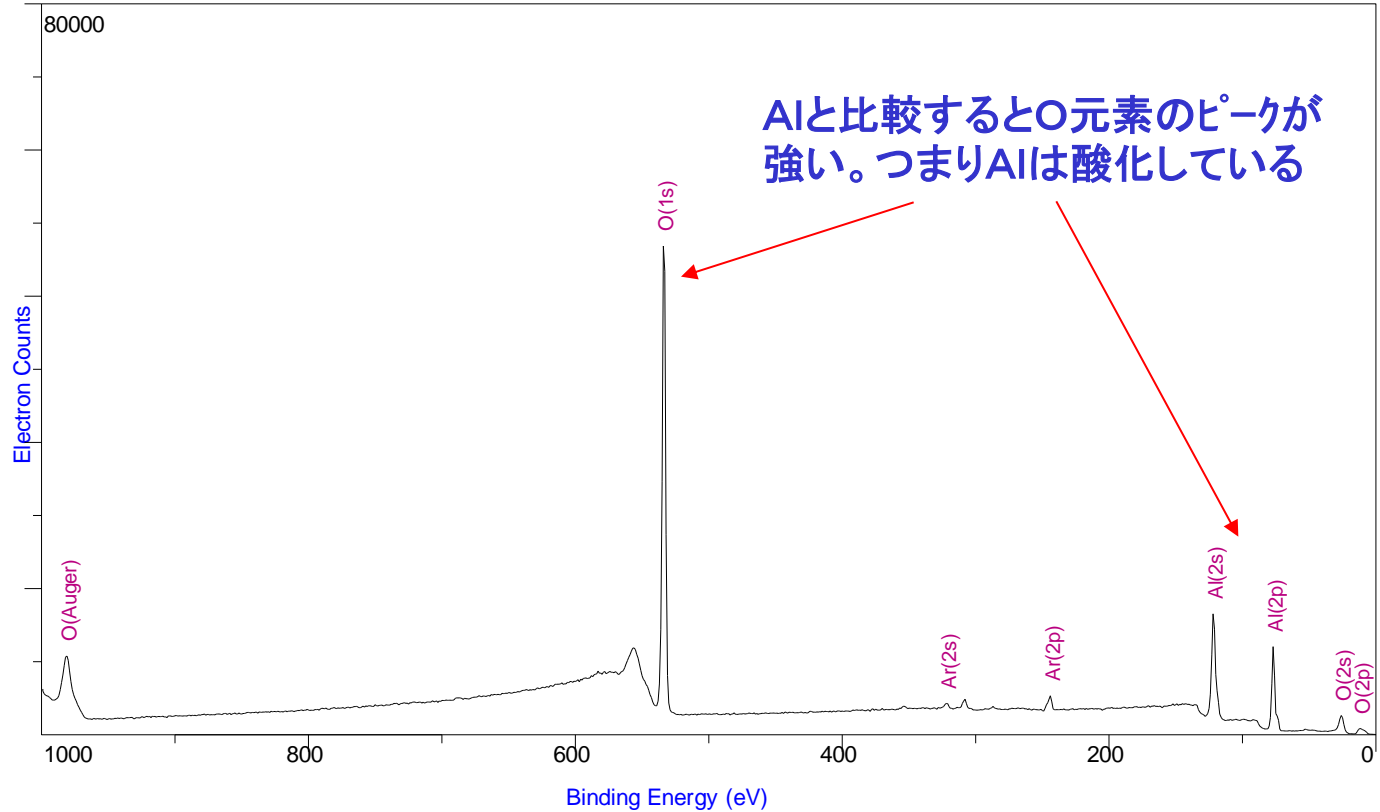


試料に特定波長のX線を照射し、照射したX線のエネルギーから光電子のエネルギーを差し引くと、**内殻電子の結合エネルギー**に等しくなります。内殻エネルギーは**元素により固有**なので元素分析が可能です。そして、ピークのエネルギーシフトから原子の**結合状態**が把握できます。



XPS分析事例1

File: AL001	Spot: 300	Flood Gun: Off	Data Points: 1001	Date: Dec 15 2000
Region: 1	Resolution: 4	Scans, Time: 20	Time/Point: 100	Operator: Y. Yamamo
Description:	AL with Al-Ox.			



ITES Surface and Material Science

腐蝕したAL表面 Al(2p)

XPS Wide Spectrum

XPS分析事例2

Tue Dec 19 19:22:16

M-Probe ESCA Console

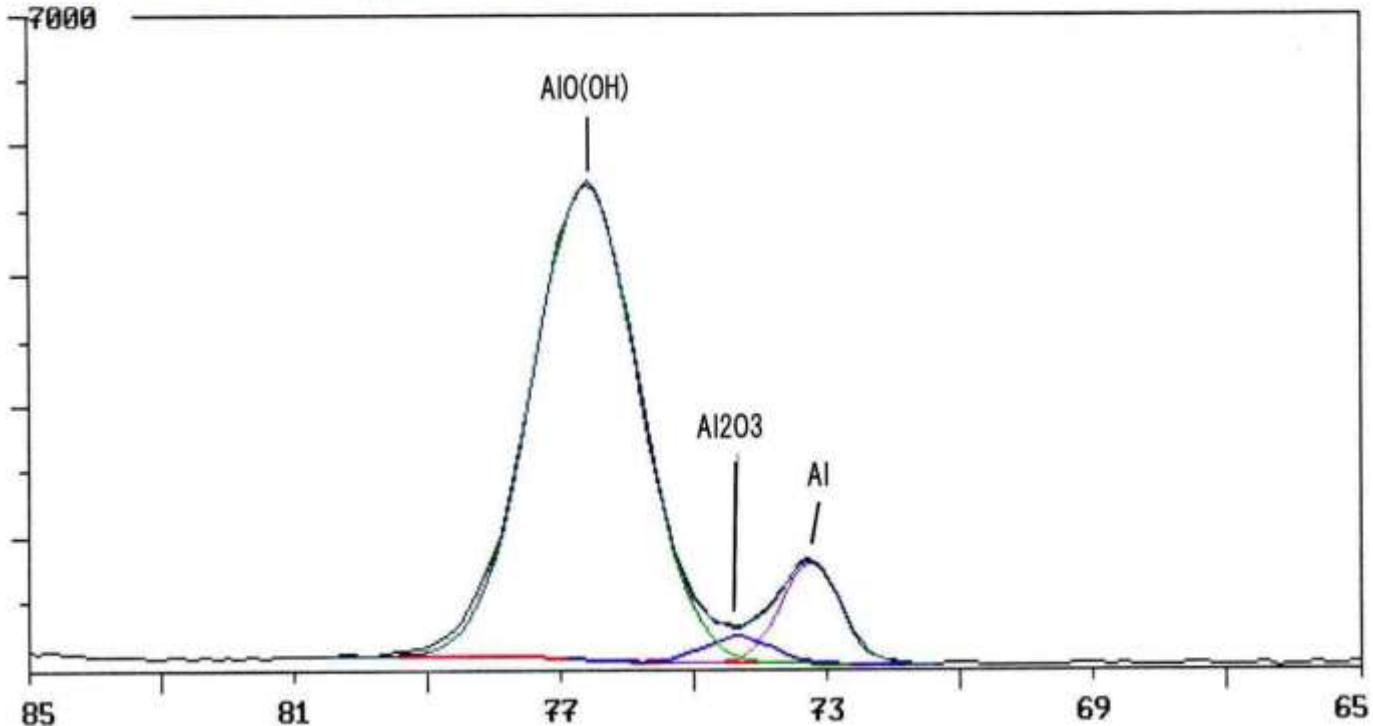
User ID: Y2000

Filename	Spot	Res	Flood eV	Scans	Description
AL001.MRS	300 μ	2		50	AL with Al-Ox.

Baseline: 80.50 to 71.40 eV

# 1:	73.31 eV	1.04 eV	11904.26 cts	10.41%
# 2:	74.40 eV	1.20 eV	3678.33 cts	3.22%
# 3:	76.67 eV	1.83 eV	98824.33 cts	86.38%

10 iterations, chi square = 1.2309



腐蝕したAL表面 Al(2p)XPS

Narrow Spectrum



FT-IR分析原理

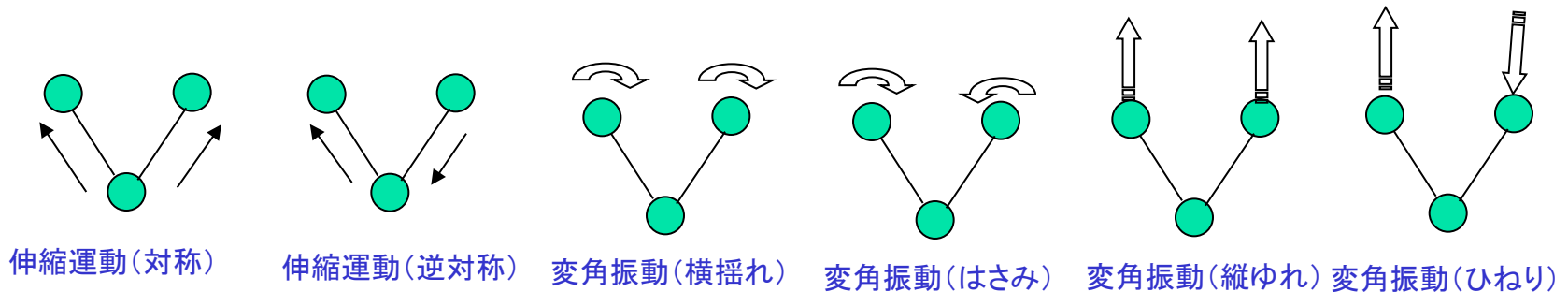
特徴

- ・イメージでデータを収集し各ピクセル単位でスペクトルを得ることが可能
- ・高速のデータ収集が可能

測定エリア：透過／反射法 175 μ m
ATR法 35 μ m
空間分解能：透過／反射法 5.5 μ m
ATR法 1.1 μ m



有機物分子構造中の**官能基**と呼ばれる部分で吸収される赤外線波長スペクトルにより、物質を特定する手法である。

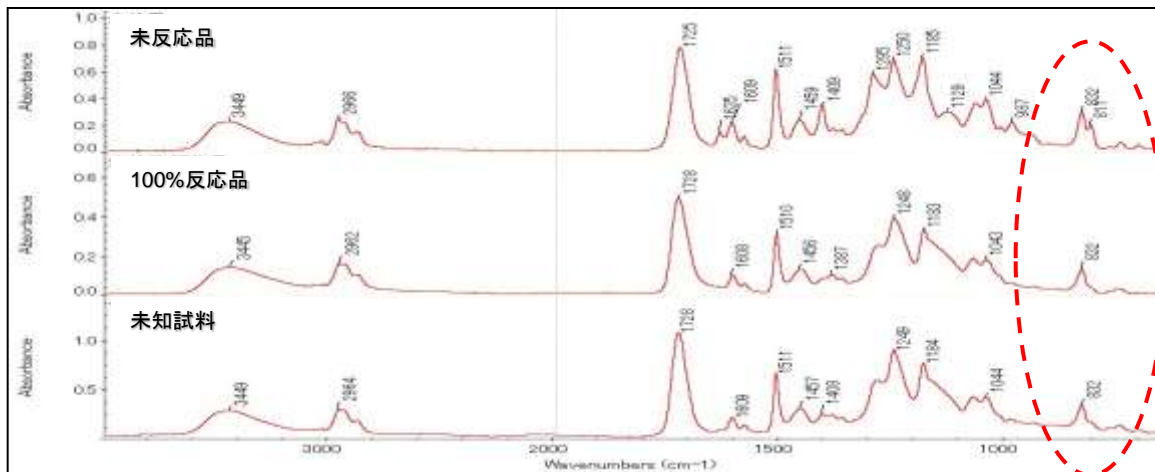


官能基の結合は、上記の運動、振動をしており、**運動振動エネルギー**と同等の**赤外エネルギー**を吸収する。

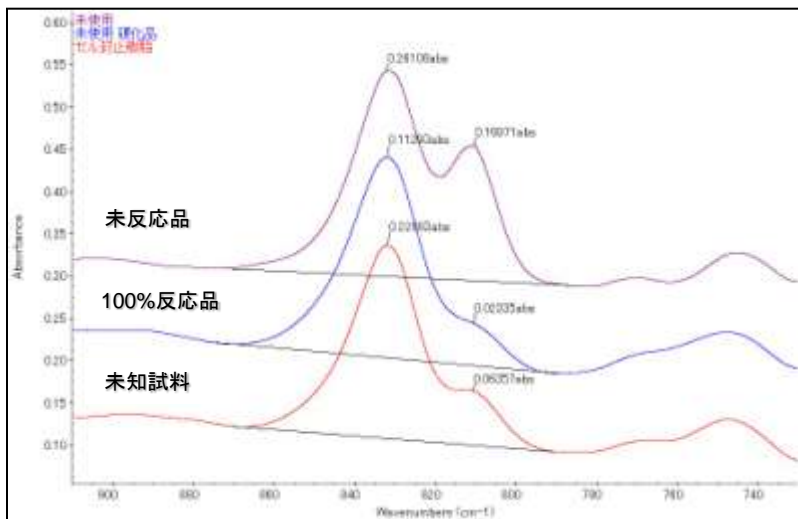
FT-IRによる樹脂硬化度の測定

硬化度測定の手順

- ①未反応材料と100%反応後の材料のスペクトルを比較して、最も変化する領域を確認します。
- ②未反応材料の硬化度を0%、反応後材料の硬化度を100%とします。
- ③測定試料スペクトルのピーク強度を内挿し、反応率(硬化度)を求めます。



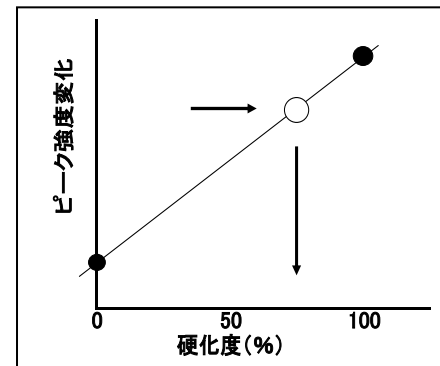
(a) 全領域FT-IRスペクトル



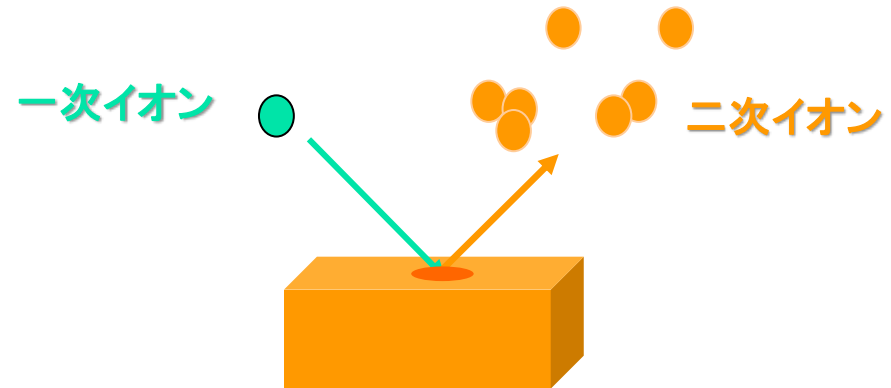
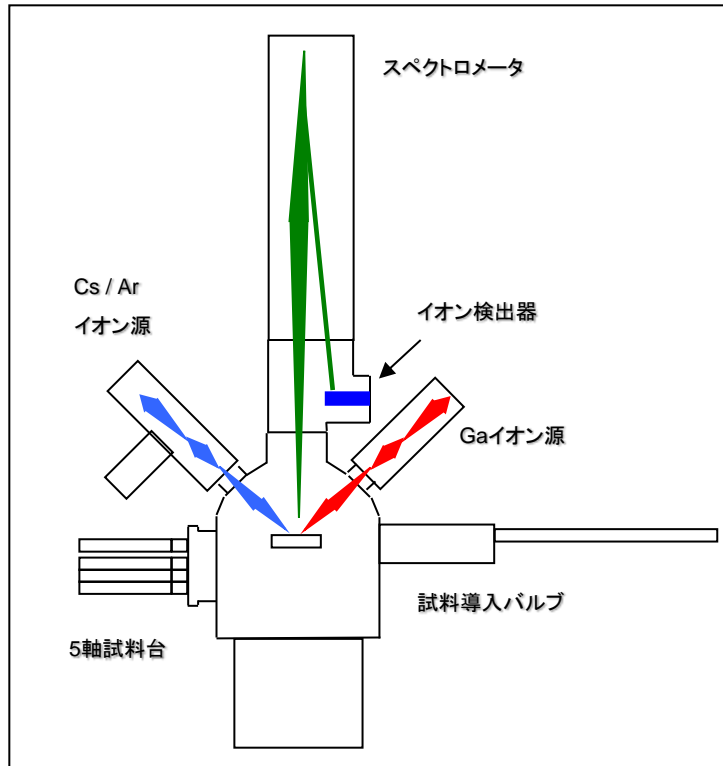
(b) 部分拡大FT-IRスペクトル

(a) 全領域FT-IRスペクトルにて未反応品、100%反応品と未知試料のピークを比較し、最も顕著な違いが見られるのは、780~850 cm⁻¹であることがわかる。

(b) 部分拡大スペクトルのピーク強度より硬化度を求めると、およそ84%となり、硬化が充分ではないことが判る。ピーク位置よりアクリル基の残存が認められる。



TOF-SIMS原理



- イオンビーム(一次イオン)を固体表面に照射した時に固体表面から発生する二次イオン質量の分析法。
- 無機物および有機物両方の分析が可能。
- 表面1~3原子層の分析。
- 二次イオン化率などの違いにより定量には向かない。

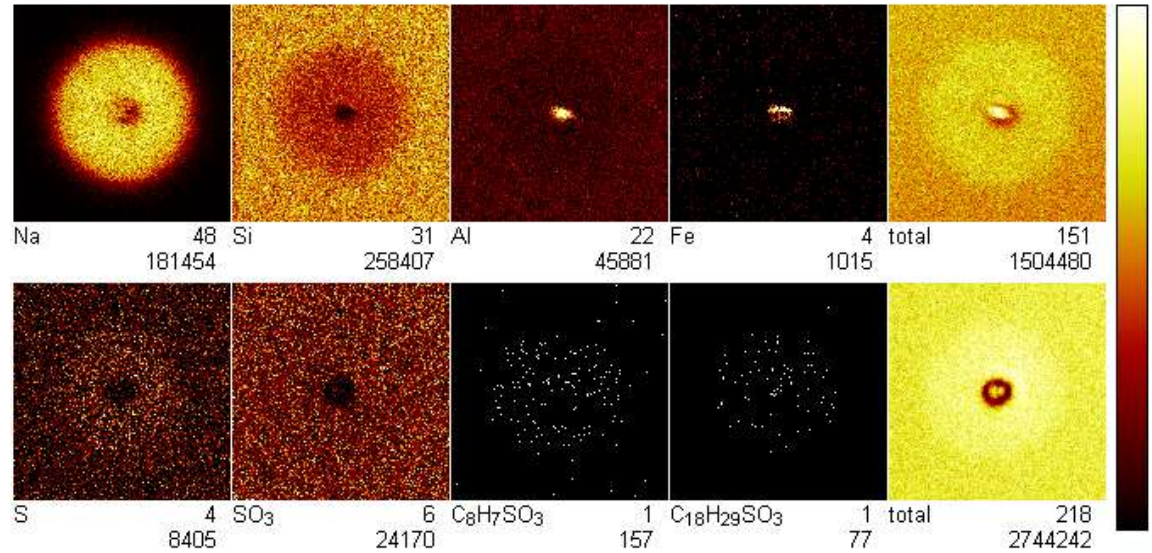


TOF-SIMS分析事例

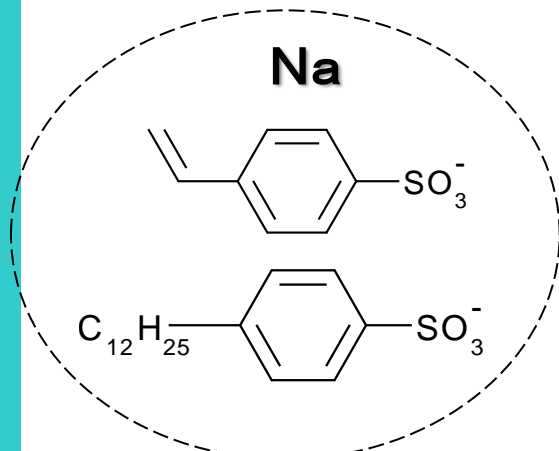


汚染異物光学写真

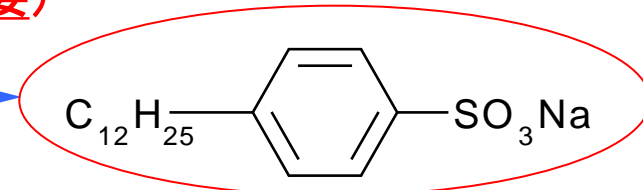
Field of view: 80.1 x 80.1 μm^2
└── 20 μm



TOF-SIMSマッピングデータ



組み立て・解析(知見必要)



ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム
物質の特定



化学反応に関わる信頼性試験

- 弊社保有装置
- 試験装置仕様と外観(1例)
- 250度高温サイクル試験装置
- 変質・劣化反応メカニズム1
- 変質・劣化反応メカニズム2



弊社保有の環境試験装置

各種、環境試験装置を取り揃えております。

冷熱衝撃試験装置(T/C)

30台

液槽冷熱衝撃試験装置(WTC)

3台

恒温恒湿器(THB/LT)

26台

恒温器(HT)

12台

高度加速寿命試験装置(PCT/HAST)

23台

合計

94台





試験装置仕様と外観写真(一例)

■ 冷熱衝撃試験



内寸(最大): 970W × 460H × 670L
温湿範囲: -65~0°C / +60~+200°C

30台

■ 液槽冷熱衝撃試験



試料力ゴ(最大): 320W × 240H × 320L
耐荷重(最大): 10kg
温湿範囲: -65~0°C / +50~+150°C

3台

■ 恒温恒湿試験



内寸(最大): 960W × 1000H × 720L
温湿範囲: -70~+150°C / 20~98%

26台

■ 高度寿命加速試験



内寸(最大): 545Φ × 550L
温湿範囲: +105~+162.2°C / 75~100%

23台

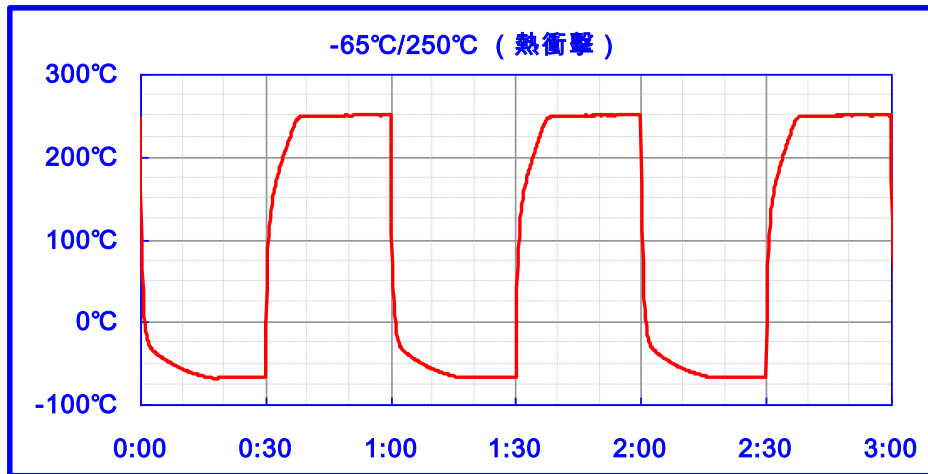


試験評価分析例(耐熱材料評価試験装置)

・耐熱性 200°C を越えるエンジニアリングプラスチック材料などの熱サイクル試験に対応可能(250°C まで対応)

・対象材料

セラミック、金属全般、スーパーエンブラ(ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、トリアジン、メラミン樹脂などの)



サイクルチャート例



■試験槽寸法:

W400mm × H400mm × D600mm

or W400mm × H250mm × D400mm

■使用温度範囲:

- $65^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ / $60^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ (熱衝撃)

- $40^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ / $60^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ (温度サイクル)



変質・劣化メカニズム理論1

○ 加水分解

- ・分子構造にエステル結合、アミド結合、ウレタン結合などの**極性分子**構造を有する材料の場合、湿気(水)により物性変化や変質を起こす。
- ・例えば、エステルの場合、高湿(水分)により以下の加水分解反応が起きる。(高温により反応は促進される)



エステル結合が、カルボン酸とアルコールに変化してしまう。

エステル結合の繰り返されるポリマー(樹脂)の場合、加水分解により結合が切れ分子量低下による物性低下を引き起こす。

★補足: H_2O の酸素Oが、エステルCOOの炭素Cを攻撃し結合を切る



変質・劣化メカニズム理論2

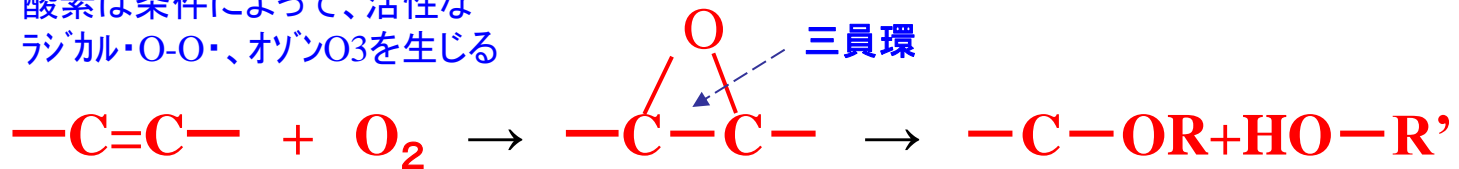
○高温高湿環境による酸化

- ・金属や樹脂は、高温、または湿度により表面の酸化や亀裂、変質を起こす。
- ・金属表面は金属結合手の余った、または足りない不安定で活性な状態である。高温や湿度により、酸素や水がその表面を攻撃し変質させる。



- ・ポリマー(樹脂)の場合、材料によっては重合プロセス時に二重結合が残ることがあり、その部分を高温により酸素が攻撃し解劣する。

酸素は条件によって、活性なラジカル・O-O・、オゾンO₃を生じる



三員環は電子軌道の点で結合ひずみが大きく、温度・光等により開環しやすい

開環解劣



ご清聴、ありがとうございました

International Test & Engineering Services Co., Ltd

ITES

**SOLUTION
PROVIDER**

www/ites.co.jp

〒520-2392 滋賀県野洲市市三宅800番地

(株)アイテス 品質技術部 清野智志

e-mail : tomoyuki_kiyono@ites.co.jp

TEL : 077-599-5021 FAX : 587-5901