

金属酸化物触媒下での過塩素酸アンモニウムの熱分解

永石俊幸, 後藤次郎, 松本 勝, 吉永俊一

Cu_2O , CuO , Cr_2O_3 や V_2O_5 を触媒とした過塩素酸の熱分解が DTA や TG, X 線回折, 電気伝導度や化学分析などを利用して研究された。またこれら金属酸化物の触媒活性についても実験結果から推定をおこなった。

えられた結果は次のとおりである。

1) DTA や TG の結果から触媒の活性序列としては $\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5$ の順であった。

2) Cu_2O の触媒活性は Cu_2O の酸化反応に伴う発熱効果と生成した CuO (Cu_2O) が発生期の反応性を有していることによる。律速段階としては ClO_4^- より NH_4^+ への電子移動でないかと考えられる。 CuO や Cr_2O_3 については NH_3 か HClO_4 が触媒表面で吸着されることにより $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ の解離が促進され, また HClO_4 が酸化物表面で不均一に分解を受けることによる。この場合の律速段階は $\text{Cl}-\text{O}$ 結合の開裂が考えられる。 V_2O_5 は低温分解は促進せず, 高温分解に促進性がみられる。活性はこの酸化物表面でアンモニアガスの酸化反応が接触的に起こるためであろう。

1. 序 論

過塩素酸アンモニウム(以下過塩と略記する)の金属酸化物触媒下での熱分解についての研究は多数ある^{1)~3)}。また過塩の熱分解の研究をも含めた1967年までの総説もある⁴⁾。金属酸化物の過塩に対する触媒効果として4)では①低温分解は促進しないが高温分解を著しく促進し, 活性化エネルギーも低下させるもので, NiO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 や CuO などがある, ②低温分解を促進するもので, Ag^+ , Cd^{2+} などの陽イオンや MnO_4^- や ClO_4^- などの陰イオンなどがある, ③過塩と反応して金属の過塩素酸塩を生成し, 過塩と熔融相をつくるもので, MgO , CdO , ZnO や PbO がある, 等の3つに分類している。また3)では① Cu_2O , CuO , ZnO のように低温, 高温両方の分解を促進するもの, ② NiO , Cr_2O_3 のように低温分解だけを促進するもの, ③ MnO_2 や銅クロマイトのように高温分解を促進するもの, ④ Al_2O_3 , TiO_2 や V_2O_5 のように両方の熱分解にあまり効果的でないもの, 等4つに分類している。一方最近では金属酸化物触媒の効果として金属過塩素酸塩-アンモニアの複合

物生成にもとづくものとしている研究報告もある⁵⁾。本研究では金属酸化物として Cu_2O , CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5 の4種類をえらび, 過塩の熱分解に対する触媒効果を, アンモニウムイオンや過塩素酸イオンおよび金属イオンの化学分析をおこなうことにより比較検討をおこなった。

2. 実 験

2.1 試料

過塩: 試薬一級で JIS 規格による純度分析で 96% のもので, 粒度は 180メッシュ以下のものを使用した。
 CuO : 10(wt)% の硝酸銅溶液から炭酸銅を沈澱させ, これを熱分解(約 300°C)にすることにより得たもので, JIS 規格による純度分析では 98% であった。

Cu_2O : 約 20(wt)% 硫酸銅のアルカリ性溶液中でブドウ糖により還元して得られたもので JIS 規格による純度分析では 94% であった。

Cr_2O_3 : 試薬一級で純度は 98% のものを使用した。
 V_2O_5 : 試薬特級で純度は 98% のものを使用した。

2.2 示差熱分析(DTA)と熱重量分析(TG)

島津製作所製自記示差熱天秤同時記録 DT-2B 型および同社製の熱天秤 DT-10B 型を使用した。これに

昭和51年5月10日受理
 九州産業大学工学部工業化学科, 〒813 福岡県福岡市東区松香台 2-327

より、酸化物単独の熱的挙動やこれら酸化物を添加した過炭の分解反応を明確にし、触媒効果を比較することができる。また触媒効果を定量的に比較するために、等温の熱重量分析をおこない、分解の速度定数や活性化エネルギーを求めた。

2.3 電気伝導度の測定

4種類の酸化物は半導体的特性をもっているため、その特性を比較するために電気伝導度の測定をおこなった。測定は試料を錠状にし、白金電極にはさみ、タケダ理研製エレクトロメーター TR-8651 を用いておこなった。特に NH_3 ガス雰囲気や HClO_4 ガス雰囲気中での各酸化物の伝導度の相異に注目した。

2.4 化学分析

V_2O_5 や Cr_2O_3 を過炭に添加した試料を昇温速度一定で加熱処理し、各温度ごとに試料をとりだして、アンモニウムイオンはネスラー法により⁶⁾、過塩素酸

イオンはメチレンブルー法⁷⁾により分光分析により定量した。また金属酸化物触媒自身の変化をみるために、酸化クロムでは $\text{Cr}^{3+}(\text{CrO}_4^{2-})$ としてや V_2O_5 の場合は V^{5+} も同時に分析をおこなった。 Cu_2O や CuO の場合、反応が急激におこるので、昇温加熱下での試料はえることができなかったため、一定温度で処理して、時間毎に試料をとりだして、アンモニウムイオンや過塩素酸イオンの定量分析をおこなった。また同時に、水に可溶な Cu^{2+} を原子吸光法により分析した。

3. 結果

3.1 酸化物の熱的挙動

Fig. 1 に各酸化物の DTA 曲線を示す。 CuO 、 V_2O_5 や Cr_2O_3 は 600°C までは何の変化もみられず、また X 線回折の結果何ら新しい生成物は認められなかった。 Cu_2O の場合は $240\sim 300^\circ\text{C}$ で DTA において

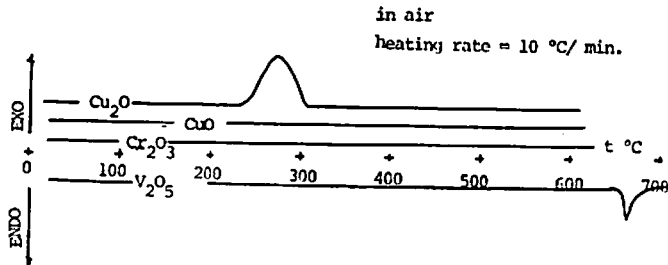


Fig. 1 DTA curves of various metal oxides in air

Table. 1 Activation energy of CuO , Cu_2O , Cr_2O_3 and V_2O_5 from the measurement of electrical conductivity in various atmosphere.

Substance	activation energy (kcal/mol)		impurity area (temperature range)	intrinsic area (temperature range)
	atmosphere			
CuO	in air		14.1 (room temp.- 171°C)	28.6 (171°C --)
	in N_2		3.9 (room temp.- 190°C)	15.8 (190°C --)
Cu_2O	in air		11.8 (room temp.- 145°C)	13.1 (234°C --)
	in N_2		8.6 (room temp.- 200°C)	29.1 (250°C --)
Cr_2O_3	in air		26.7 (room temp.- 352°C)	9.2 (352°C --)
	in N_2		27.5 (room temp.- 393°C)	17.2 (393°C --)
V_2O_5	in air		10.4 (room temp.- 200°C)	27.5 (478°C --)
	in N_2		8.9 (room temp.- 194°C)	6.9 (400°C --)

発熱が認められ、X線回折の結果、CuOを確認したので、 $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{CuO}$ なる酸化反応がおこることがわかった。これは過安の熱分解と重なり、この熱分解におよぼす影響として、酸化反応に伴う発熱効果や生成した酸化銅が発生期の反応性を有している⁹⁾ことなどが考えられる。

表1は種々の雰囲気における電気伝導度の測定結果である。CuOや V_2O_5 は文献⁹⁾によるとn型半導体、 Cu_2O や Cr_2O_3 はP型半導体である。CuOや Cu_2O は真性領域に、 Cr_2O_3 や V_2O_5 では不純物領域にある状態で過安の熱分解がおこることになる。

3.2 NH_3 ガスおよび HClO_4 ガス中における電気伝導度の測定

過安が分解するとき、 NH_3 や HClO_4 が生成する。そこで触媒を添加すると、 NH_3 や HClO_4 が触媒表面で不均一に分解されると考えられる。また触媒と過安の接触面で、 NH_3 や HClO_4 が選択的に吸着されて、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ の分解を促進することも考えられる。Fig.2は常温における NH_3 ガスおよび HClO_4 ガス雰囲気における伝導度の測定結果であ

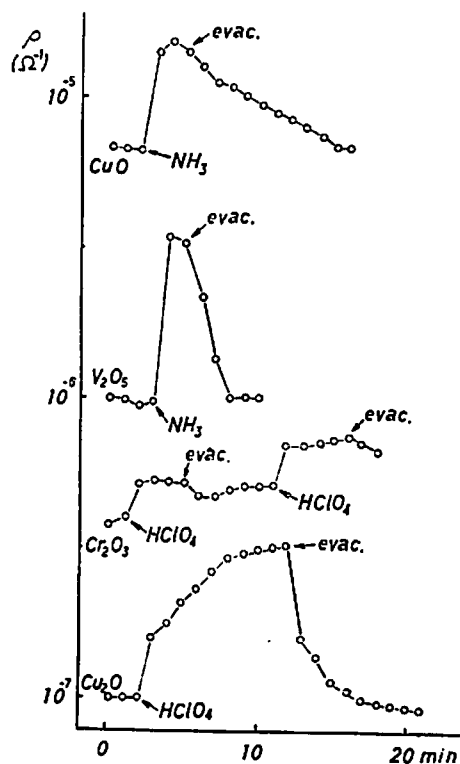


Fig. 2 Electrical conductivity of CuO, Cu_2O , V_2O_5 and Cr_2O_3 in the presence of perchloric acid or ammonia gas

る。CuOや V_2O_5 は NH_3 ガス中では伝導度の増加が認められ、一方 Cu_2O や Cr_2O_3 では HClO_4 ガス中でもそれが認められた。また NH_3 ガスや HClO_4 ガスの吸着量を測定(重量法による)したところ、CuOや V_2O_5 ではガスの吸着が認められ、 HClO_4 ガスの吸着は認められなかった。また Cr_2O_3 や Cu_2O については NH_3 ガスの吸着は認められず、 HClO_4 ガスについては吸着が認められた。すなわち、CuOや V_2O_5 では NH_3 ガスが表面に吸着して電子供与体として働き、 Cu_2O や Cr_2O_3 では HClO_4 ガスが吸着して電子授与体として働いているために伝導性が良くなると考えられる。

3.3 金属酸化物を添加した過安の熱分解反応

3.3.1 DTAの結果

Fig.3は過安単独と過安にCuO、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 および V_2O_5 を10%添加したときのDTAの結果である。CuOの場合、過安の結晶転移(吸熱ピークである)がすんでから、大きな発熱ピークがみられ、これで反応は終了している。 Cu_2O の場合は転移後、小さな発熱ピークがあるがこれは前にものべた $\text{Cu}_2\text{O} +$

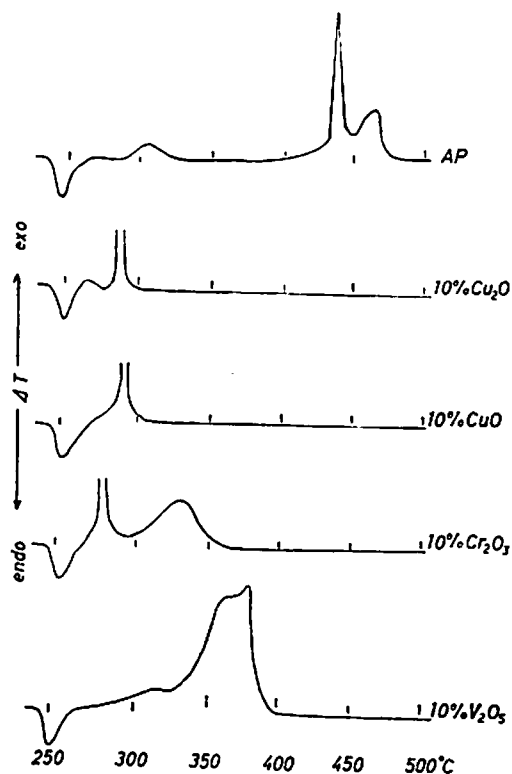


Fig. 3 DTA of AP, AP + 10% Cu_2O , AP + 10% CuO, AP + 10% Cr_2O_3 and AP + 10% V_2O_5 in air (heating rate = $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

$1/2O_2=2CuO$ なる酸化発熱反応によるもので、次の第2の大きな発熱ピークが過安の分解反応によるものである。 Cu_2O の場合、 Cu_2O が過安の触媒ではなく、 Cu_2O の酸化反応によって生じた CuO によるものようである。 CuO の場合よりは Cu_2O の方がわずかに低温側から反応が開始している。 Cr_2O_3 では低温側の発熱ピークは CuO 、 Cu_2O の場合よりもまだ低温側にあり、また更に高温分解の温度も単体に比べてかなり低温側に移動している。 V_2O_5 では低温分解は単独のものともあまりかわらず、高温分解の温度が低温側に移動している。過安に対してはいずれの酸化物も触媒効果を有しており、 CuO や Cu_2O では低温、高温の分解を同時におこしており、 Cu_2O の方がわずかに低温側で反応を開始している。 Cr_2O_3 は低温分

解、高温分解とも促進しているが、酸化銅ほどではない。また V_2O_5 は低温分解には効果がなく、高温分解を促進している。以上の結果から触媒の活性は $Cu_2O > CuO > Cr_2O_3 > V_2O_5$ の順になっているようである。

3.3.2 等温の熱天秤の結果

3.3.1では定性的に、各酸化物の触媒効果について述べたが、これを更に検討するために、一定温度下で熱重量分析をおこない、分解の速度を求めた。その結果の例を CuO 、 Cr_2O_3 について Fig. 4, 5 に示す。他の Cu_2O 、 V_2O_5 についても同様な解析をおこなった。測定温度範囲は Cu_2O が $240\sim 270^\circ C$ 、 CuO が $250\sim 280^\circ C$ 、 Cr_2O_3 では $290\sim 310^\circ C$ 、 V_2O_5 では $310\sim 340^\circ C$ である。温度範囲がまちまちなのは、この温度

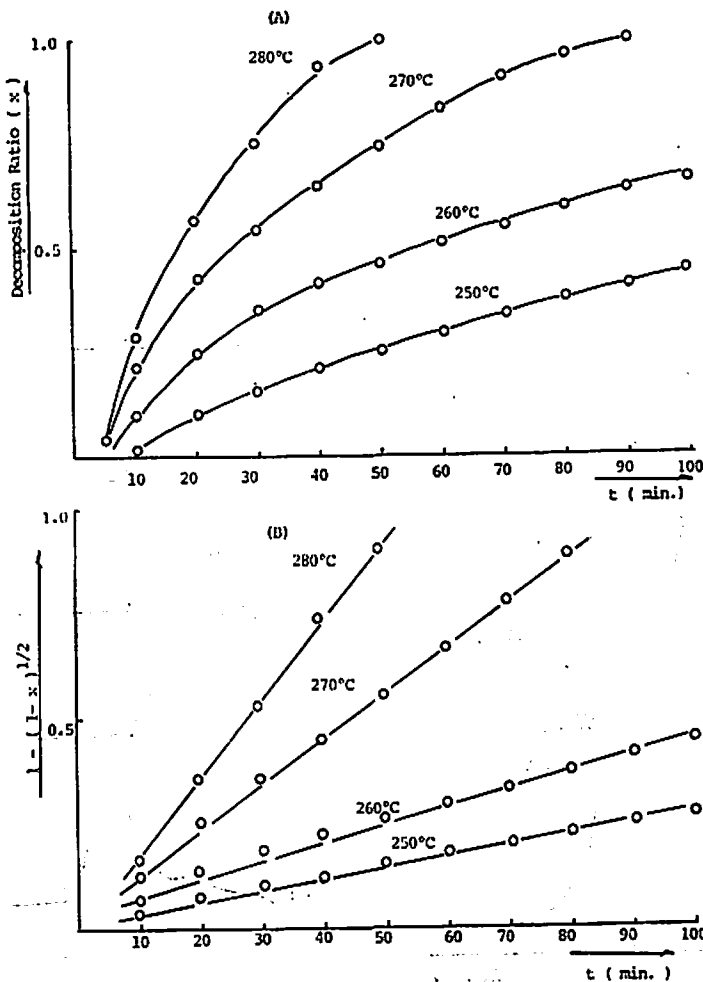


Fig. 4 Kinetic analysis of the thermal decomposition of AP + 10% CuO
(A) decomposition ratio vs. time (min)
(B) half order plot $(1-(1-x)^{1/2})$

範囲以下では分解速度が極端に遅く、またそれ以上の温度では分解速度が極端にはやく、精度良く求めることができないためである。分解の速度式は $dx/dt=k(1-x)^{1/2}$ (x : 分解率) の平方根則にいずれの酸化物の場合も良く適合した。Fig. 6 は各酸化物についての分解の速度定数のアレニウスプロットである。表 2 は活性化エネルギーと前指数因子および 282°C における各酸化物についての速度定数の値を示す。比較のために、文献 4 からばっすいた他の研究者の結果を表 3 に示す。速度式の表現の違いもさることながら、活性化エネルギーは同じ触媒でもかなり違いっており、本実験との共通点は見出せなかった。282°C の速度定数の大きさや、また測定温度範囲などから判断す

ると触媒活性として $Cu_2O > CuO > Cr_2O_3 > V_2O_5$ の順序が考えられ、先にのべた DTA の結果と一致している。また活性化エネルギーは Cu_2O を除いてはすべて 40Kcal/mol 以上であり、 Cu_2O だけが異常に小さい。しかし、これは前指数因子が他の 3 つの酸化物に比べてかなり小さいことによってある程度おぎなわれて、速度定数については極端な差がでていない。

3.3.3 NH_4^+ イオン、 ClO_4^- イオンおよび金属イオンの化学分析の結果

Fig. 7 は所定の試料を温度処理して NH_4^+ イオンおよび ClO_4^- イオンを化学分析した結果である。 Cu_2O や CuO の場合は実験の項でものべたように、

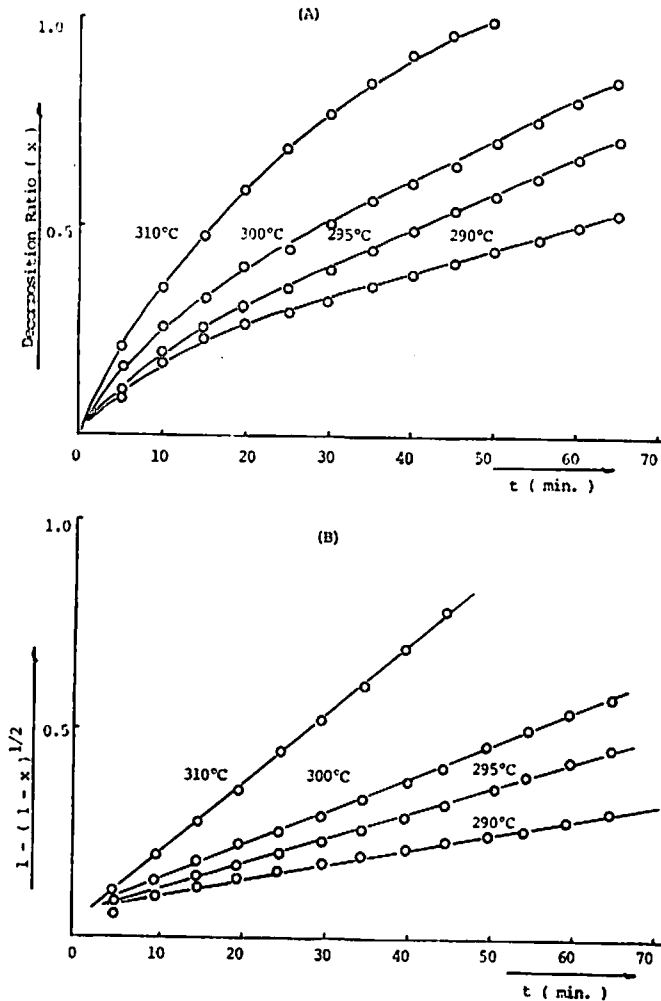


Fig. 5 Kinetic analysis of the thermal decomposition of AP + 10% Cr₂O₃
 (A) decomposition ratio vs. time (min)
 half-order plot $1 - (1-x)^{1/2}$

一定昇温速度で温度処理しては反応が急速におこるので試料をえることができなくて、一定温度下で各時間毎にとりだしたものである。ClO₄⁻ イオンと NH₄⁺ イオンのモル比で図示したが、これが1に等しければ NH₄⁺ イオンと ClO₄⁻ イオンは等モルずつ存在して

いることになり、過剰のみであるといえる。結果から本実験では1より大きいので NH₄⁺ イオンよりも ClO₄⁻ イオンが過剰にあることになり試料には HClO₄ や Cu(ClO₄)₂ などの過塩素酸塩が含まれていると考えられる。Cu₂O と CuO の場合を比較すると Cu₂O

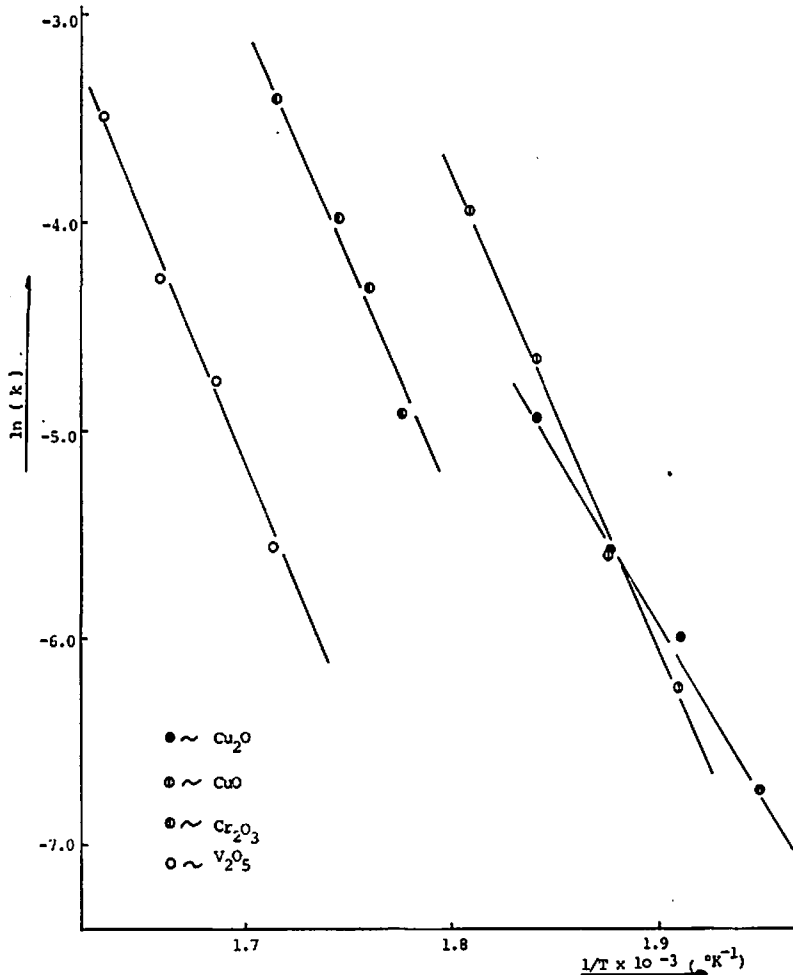


Fig. 6 Arrhenius plot of AP+10% Cu₂O, AP+10% CuO, AP+Cr₂O₃ and AP+10% V₂O₅

Table. 2 Rate constant (at 282°C) and Arrhenius parameters of the thermal decomposition of AP + 10% metal oxide.

Catalyst	rate constant (min. ⁻¹) at 282°C	Arrhenius parameters	
		log A	E (kcal/mol)
Cu ₂ O	4.57x10 ⁻²	10.87	31
CuO	2.23x10 ⁻²	15.17	43
Cr ₂ O ₃	4.80x10 ⁻³	15.39	45
V ₂ O ₅	6.11x10 ⁻⁴	15.25	47

Table. 3 Summary of kinetic investigations of the thermal decomposition of AP + catalyst mixtures⁴⁾

catalyst	lit. no [*]	catalyst conc. (%)	temp. range. (°C)	kinetic analysis	Arrhenius parameter	
					log A	E (kcal/mol)
Cu ₂ O	158	5	240 -- 270	p=c exp (kt)	----	29
	186	1	260 -- 280	p=c exp (kt)	12.54	36
	154	?	250 -- 270	A.E	17.15	45.5
CuO	200	16--50	180 -- 200	P. T or A. E	----	28.9-32.9
	154	?	239 -- 270	A. E	20.70	53.5
	192	4.1	260 -- 289	C. A	16.6	47.7
Cr ₂ O ₃	41	13	210 -- 230	C. V	9	26.7
	154	?	260 -- 309	C. V	8.8	31.3
	201	4.8	250 -- 308	adiabatic	27.3	68
V ₂ O ₅	154	?	250 -- 303	A. E	15.2	43.7

のほうが1からのずれが大きく、過安の分解をより促進しているといえる。Cr₂O₃ や V₂O₅ については一定昇温速度で温度処理して各温度ごとに試料をとりだし、化学分析をおこなったが、これら酸化物の間のちがいはまず3.3.1, 3.3.2の活性序列に対応してCr₂O₃ の場合が V₂O₅ にくらべて速く ClO₄⁻ イオンや NH₄⁺ イオンがなくなっていることである。また ClO₄⁻ イオンと NH₄⁺ イオンの比が Cr₂O₃ では Cu₂O や CuO の場合と同じ傾向であるのに反し、V₂O₅ では反対になっていることである。

Fig. 8は Fig. 7の実験と同じ試料を使い、金属イオンの濃度を分析したものである。すなわち、Cu₂O や CuO の場合、触媒自身の変化として水に可溶性銅の化合物 (たとえば Cu(ClO₄)₂, CuCl₂ など) がわず

かに生成していることがわかる。この化合物は重量減少が激しいところで生成が最大量に達しているところから中間体と考えられる。Cu₂O と CuO の場合を比較すると同じ重さの量を添加しているので、Cu₂O と CuO に含まれる Cu の量は大体同じモル数になるが、Cu₂O の場合が水に可溶性の Cu²⁺ イオンを多く含んでいる。Cr₂O₃ では Cr⁶⁺ イオンが検出され6価のクロムを含む化合物 (例えば CrO₃ や CrO₂Cl₂ などが考えられる) が中間体と考えられる。V₂O₅ については V⁴⁺ が検出され、中間体としての4価のバナジウムの化合物がどういふものかは定かではないが、この場合だけが還元をうけている。

4. 考察

4.1 金属酸化物の熱挙動

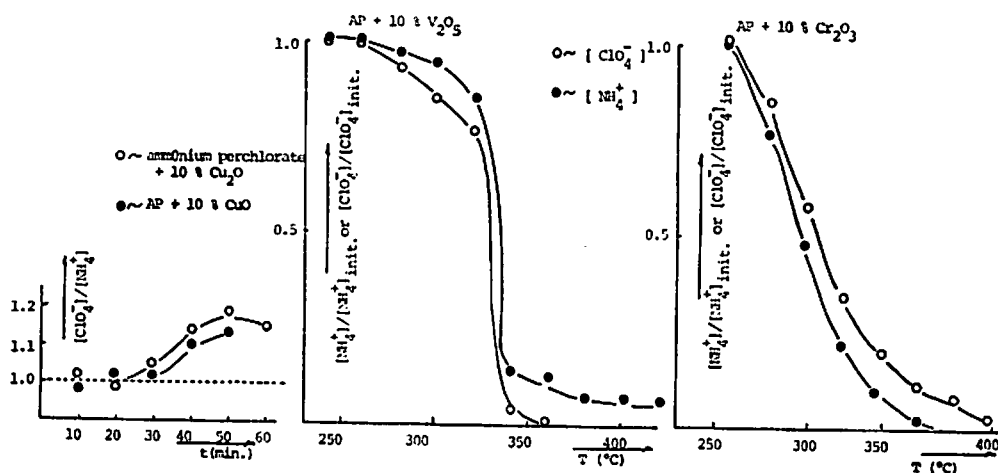


Fig. 7 Chemical Analysis for NH₄⁺ and ClO₄⁻

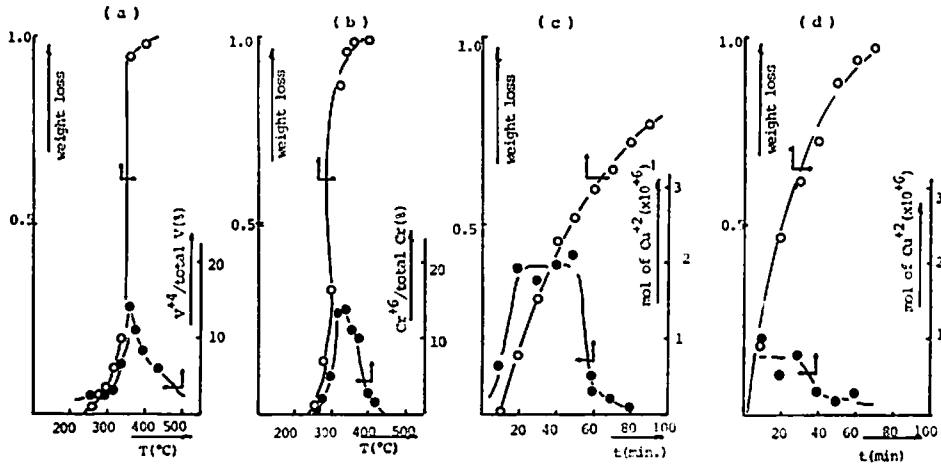


Fig. 8 Weight loss and chemical analysis for metal ion

- (a) AP + 10% V_2O_5
- (b) AP + 10% Cr_2O_3
- (c) AP + 10% Cu_2O
- (d) AP + 10% CuO

Fig. 1のDTAより Cu_2O を除いては600℃までは何の変化もなく、またX線回折の結果、何ら新しい生成物はみられなかったことより安定であるといえる。 Cu_2O は240℃ぐらいから発熱反応がみられ、X線回折により CuO を確認したので、この発熱反応は $Cu_2O + 1/2O_2 = 2CuO$ なる酸化反応である。従って Cu_2O の場合は過安に触媒として作用しているのは CuO (この CuO を $CuO(Cu_2O)$ と記す)と考えられる。

CuO と $CuO(Cu_2O)$ のちがいはいわゆるHeadvall⁹⁾効果として知られているが、表1の電気伝導度の測定結果では固有領域において、同じ CuO にもかかわらず、活性化エネルギーに差ができています。

常温におけるガスおよび $HClO_4$ ガス中での電気伝導度や吸着量の測定結果から、n型半導体である CuO や V_2O_5 では NH_3 ガスに対して吸着活性を示しており、またp型半導体である Cu_2O や Cr_2O_3 では $HClO_4$ ガスに対して吸着活性を示し、過安の熱分解に対してことなつた触媒作用をすることが考えられる。

4.2 酸化物触媒下での過安の熱分解

4.2.1 CuO を10%添加した過安の熱分解

Fig. 3より低温、高温の分解を同時におこしており、触媒活性はかなり大きい。またFig. 2の結果から NH_3 ガスに対して CuO は吸着活性が認められており、 CuO の過安に対する触媒効果は過安と CuO の接触界面で $NH_4ClO_4 \rightarrow NH_3 + HClO_4$ の解離が促

進されると同時に、Fig. 7, Fig. 8の化学分析の結果から Cu^{2+} イオン(水に可溶)や ClO_4^- イオンが NH_4^+ イオンより多く存在することなどから、解離した $HClO_4$ が CuO と反応して不安定な $Cu(ClO_4)_2$ を生成して分解を促進すると考えられる。

もう一つの可能性としては過安と CuO が直接反応して $Cu(ClO_4)_2$ を生成することにより分解が促進されているとも考えられる。DTAのみではこれについて判断できない。活性化エネルギーについては結果の項でものべたように、他の研究者の間にも不一致があるので単純に比較検討することはできない。なお本実験の場合、活性化エネルギーは43kcal/molでSolmosi等¹⁰⁾が $HClO_4$ ガスの熱分解について、律速段階がCl-Oの結合開裂であつて、活性化エネルギーとし43kcal/molを得ており、 CuO の場合の律速段階の一つの可能性として考えられる。

4.2.2 CuO を10%添加した過安の熱分解

Fig. 3のDTAの結果では低温と高温の分解を同時におこしており、触媒活性は CuO と同じ傾向を持っている。これは4.1でのべたように、 Cu_2O の場合は触媒として実際作用しているのは CuO であるためと考えられる。

$CuO(Cu_2O)$ と CuO の相異は前にものべたとおりであるが、Jacobsら⁹⁾は Cu_2O の触媒作用として(1) $Cu_2O + 1/2O_2 = 2CuO$ の酸化反応に伴う発熱効果、(2) CuO 自体の触媒効果、の2点をあげている。しかしFig. 7から $[ClO_4^-]/[NH_4^+]$ の1からのズレ

は Cu_2O の場合が大きく、Fig. 8 の (c), (d) から水に可溶性な Cu^{2+} イオンは Cu_2O が大きいことから、触媒効果として、発熱効果だけではなく、作用自体がことなっているようである。すなわち、表 2 から、活性化エネルギーは Cu_2O の方が低くて、前指数因子では逆に CuO の場合が大きくなっている。本実験では活性化エネルギーとして 31 kcal/mol の値をえたが、Jacobs⁴⁾ は 30 kcal/mol 前後の活性化エネルギーについて、電子移動機構が律速段階としている。

4.2.3 Cr_2O_3 を 10% 添加した過安の熱分解

Fig. 3 の DTA では低温、高温の熱分解をそれぞれ促進しているが、 Cu_2O や CuO の場合ほどではない。Fig. 7 の化学分析では NH_4^+ イオンよりも ClO_4^- イオンが多く存在している。また Fig. 8 の化学分析では Cr^{6+} が存在していることがわかっており、更に Fig. 2 で Cr_2O_3 は HClO_4 ガスに対して吸着活性があることなどから、 Cr_2O_3 の表面に HClO_4 が吸着され、一部反応して $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ などの中間生成物を生成し、これが分解して、 CrO_2Cl_2 や CrO_3 などの Cr^{6+} の化合物ができたと考えられる。従って、 Cr_2O_3 の過安の熱分解にたいする触媒作用としてはまず過安と Cr_2O_3 の接触界面で HClO_4 ガスが吸着されることにより $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ の分解が促進される。次に Cr_2O_3 上で吸着された HClO_4 が触媒表面上で不均一的に ($\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ の生成を伴う) 分解され、更に過安の熱分解が促進されることになる。活性化エネルギー、前指数因子は CuO の場合と大体同じである。

4.2.4 V_2O_5 を 10% 添加した過安の熱分解

Fig. 3 の DTA では低温分解は促進しておらず、わずかに高温分解を促進している。 V_2O_5 の場合は、他の 3 つの酸化物と違って過安に対してはあまり触媒活性はなく、化学分析では NH_4^+ イオンが ClO_4^- イオンよりも多く存在しており、 V^{5+} が反応時に存在していて、 NH_3 ガスに対して吸着活性があることなどから判断して、この触媒活性は $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ で生じた NH_3 が V_2O_5 表面に吸着され、不均一的に酸化反応がおこっているためと考えられる。活性化エネルギーの 47 kcal/mol は NH_3 の V_2O_5 表面での酸化反応に相当するものであろう。

5. 結 論

(1) Cu_2O , CuO , Cr_2O_3 や V_2O_5 は過安の熱分解について触媒活性を有し、その効果の順序は DTA や等温の熱重量分析の結果から $\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5$ であった。

(2) NH_3 ガスや HClO_4 ガス雰囲気での電気伝導度の測定や化学分析および活性化エネルギーの値などからそれぞれの活性について次のように推定した。

Cu_2O については、 Cu_2O 酸化反応に伴う発熱効果と、 $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})$ が発生期の反応性を有しており、分解の律速段階としては ClO_4^- から NH_4^+ への電子移動が考えられる。 CuO や Cr_2O_3 の場合は $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ の解離を NH_3 あるいは HClO_4 に対して吸着活性を示すので促進する。更にこれらの酸化物上で HClO_4 が不均一に分解を受け、このときの $\text{Cl}-\text{O}$ の結合開裂が律速段階ではないかと考えられる。 V_2O_5 については低温分解は促進せず、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ で生じた NH_3 が V_2O_5 上で不均一に酸化分解を受けるのではないかと考えられる。最後に、有益な助言と御指導をいただいた九州工大の長田教授、原助教に感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Makovsky and A. Salmon; 8th Symposium (International) on Combustion, 656 (1961)
- 2) P. W. M. Jacobs and A. R. Taviq Kuaeishy; J. Chem. Soc., 556 (1962)
- 3) K. Kuratani; Aeronautical Research Institute, University of Tokyo Report No. 372; 79 (1962)
- 4) P. W. M. Jacobs and H. M. Whitehead; Chem. Rev., 551 (1969)
- 5) K. C. Patil and V. R. Paiverneka; Combustion and Flame, 25, 387 (1975)
- 6) JIS-K-0102
- 7) I. Iwasaki, S. Utsumi and C. Kang; Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 325 (1963)
- 8) J. A. Headvall; "Solid State Chemistry" Elsevier Pub. Co
- 9) 河口武夫; "半導体の化学" 丸善
- 10) F. Solymosi, L. Gera and S. Börcsök; 13th Symposium (International) on Combustion, 1009 (1971)

Thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed by metal oxide

by T. Nagaishi, J. Goto, M. Matsumoto and S. Yoshinaga

Thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed by cupric oxide, cuprous oxide, chromium oxide and vanadium pentoxide was studied by means of DTA, TG, X-ray diffraction, electrical conductivity and chemical analysis for ammonium ion, perchlorate ion and metal ion. The catalytic activity of these metal oxides was deduced from the experimental results.

The results were obtained as follows.

(1) These four metal oxides had catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate. The order of activity was $\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5$ on the basis of the results of DTA and TG.

(2) The catalytic activity of Cu_2O was ascribed to the exothermic reaction of oxidation of Cu_2O and $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})$ which had reactivity in nascent state.

The rate determining step was seemed to be electron transfer from perchlorate ion to ammonium ion. The activity of CuO and Cr_2O_3 was ascribed to alternative adsorption of ammonia or perchloric acid gas on the surface of oxide, by which dissociative decomposition of ammonium perchlorate was promoted and to heterogeneous decomposition of perchloric acid on the surface. The rate determining step was seemed to be the thermal breakdown of perchlorate ion by rupture of Cl-O bond.

Vanadium pentoxide didn't promote low temperature decomposition but high temperature decomposition. The activity was ascribed to the catalysis of oxidation of ammonia gas.

(Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University, Higashi-ku, Fukuoka, Japan)