

## 二酸化鉛の反応性

中村英嗣\*\*, 谷口弘幸\*\*, 原 泰毅\*\*

種々の二酸化鉛の表面物性, 熱分解, ヒドラジン水溶液との表面反応および還元剤との混合物の熱反応性などについての検討から以下の結論を得た。

市販の二酸化鉛には $\alpha$ 型および $\beta$ 型があり, 昇温条件下の熱分解では,  $\alpha$ 型は(1)式の,  $\beta$ 型は(2)



式の過程を経て分解する。等温条件下の熱分解反応はいずれもAvrami-Erofeevの式に従って進行する。

二酸化鉛とヒドラジン水溶液の酸化還元反応の活性が高いものは二酸化鉛の熱分解や二酸化鉛と還元剤との混合物の熱反応の活性も高いなど, これらの反応の間には良い対応が認められた。この結果から, 火工品組成物中の二酸化鉛の活性はそのヒドラジン水溶液との反応を行なうことにより推定できることが判った。

## 1. 緒 言

酸化鉛 (IV) ( $\text{PbO}_2$ ) あるいは二酸化鉛 (以後, 二酸化鉛と記す) は鉛蓄電池の電極剤として用いられてきた。火薬工業では粉末混合火薬類の酸化剤として還元剤である各種の金属性粉末と組合せて点火薬などの火工品に利用されている。しかし, 市販の二酸化鉛の性質はその製造方法によって異なり, 同一の製造方法でもロットによりその反応性が異なることなどはしばしば経験されることである。この原因としては(1)常温で二つの安定な構造を持つこと<sup>1)</sup>, (2)温度, 圧力の違いで種々の結晶形を有すること<sup>2)</sup>, (3)粉碎などによってその構造がメカノケミカルな影響を受けることなどによると考えられる<sup>3)</sup>。

還元剤と混合して用いる場合の酸化剤としての反応性はその物理的および化学的な性質, とりわけ表面物性に依存する。すなわち, 比表面積, 表面構造, 不純物, ガス吸着性などが複雑に関係している。先に, 鉛丹 (四三酸化鉛) の場合にヒドラジン水溶液に対する表面反応性を知ることにより, 鉛丹を酸化剤とする火工品組成物での熱反応や燃焼反応に対する鉛丹の活性

を推定できることを報告した<sup>4)</sup>。本研究では, 前報と同様な方法で種々の二酸化鉛の表面物性, 表面反応性, 熱分解および還元剤との混合物の熱反応性などについて検討した。

## 2. 実 験

## 2.1 試 料

$\alpha$ 型二酸化鉛: 片山化学(株)製一級試薬 (試料A, JIS法による純度<sup>5)</sup>: 90.3wt%, 平均粒子径:  $3.9\mu\text{m}$ , 比表面積:  $4.4\text{m}^2/\text{g}$ ) およびキンダ化学(株)製一級試薬 (試料B, 純度: 94.9wt%, 平均粒子径:  $4.4\mu\text{m}$ , 比表面積:  $5.5\text{m}^2/\text{g}$ ) を用いた。

$\beta$ 型二酸化鉛: 関東化学(株)製特級試薬 (試料C, 純度: 98.7wt%, 平均粒子径:  $4.8\mu\text{m}$ , 比表面積:  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ), 関東化学(株)製一級試薬 (試料D, 純度: 96.4wt%, 平均粒子径:  $4.5\mu\text{m}$ , 比表面積:  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ), 和光純薬(株)製一級試薬 (試料E, 純度: 95.3wt%, 平均粒子径:  $4.5\mu\text{m}$ , 比表面積:  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ) を用いた。

二酸化鉛の粉碎品: 試料Eをマイクロゼットミルで衝撃粉碎した (試料F, 純度: 87.5wt%, 平均粒子径:  $0.42\mu\text{m}$ , 比表面積:  $3.7\text{m}^2/\text{g}$ )。粉碎はセイシン企業(株)に依頼した。

## 2.2 構造および表面物性の測定

純度分析はJIS法<sup>5)</sup>に基づき, ヨウ素滴定法により求めた。

平均粒子径および粒度分布の測定は堀場製作所(株)製遠心沈降式自動粒度測定装置 (CAPA-500) を用い

1990年9月10日受理

\*この研究を“混合火薬類の原材料の反応性に関する研究 (第4報)”とする。

\*\*九州工業大学・工学部・応用化学教室  
〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1  
TEL 093-871-1931 (内線 447)

て測定した。二酸化鉛の分散剤としてはヘキサメタリン酸ナトリウムを、分散媒としてエチレングリコールを用いて、スベックスミキサーと超音波浄器で分散させて試料とした。

表面状態の観察は日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-2型を、粉末X線回折は理学電気工業製マイクロディフラクトメータを、X線光電子分光(ESCA)はデュボン製ESCA-650型をそれぞれ用いて行った。

比表面積は島津製作所製微小比表面積計フローソブ2300型を用いて測定した。試料は、200℃で30分間不活性ガス気流中で前処理した。

### 2.3 表面反応性および熱反応性の検討

熱分析は理学電気工業製の高温型示差熱天秤を用い、昇温速度20℃/min、試料量5~25mg、アルミナ製試料容器、常圧および加圧下のアルゴンガス中で行った。

熱分解反応は固定床流通式反応器を用いて、昇温および等温条件下で、発生する酸素ガスをガスクロマトグラフィーで定量してそれぞれ検討した。予備実験から、アルゴンガス流速が70ml/min以下および120

ml/min以上では分解速度へのガス流速の影響が認められたので、実験は70~120ml/minの流速で行った。

表面反応性の検討は還元性のヒドラジン水溶液と二酸化鉛粉末との固液不均一系の酸化還元反応により生成する窒素ガスの発生量をガスビューレットで定量することにより行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 二酸化鉛の物性および表面状態

二酸化鉛はその製造方法の差異により常温常圧下では、コルンブ石型の斜方晶系に属する $\alpha$ 型<sup>6)</sup>と、ルチル型構造の正方晶系に属する $\beta$ 型<sup>7)</sup>とが知られている<sup>8)</sup>。図1に、各試料の粉末X線回折図を示す。本実験で用いた $\alpha$ 型の試料AおよびBの回折線は広がっており、かつ回折線の強度は極端に弱いことから、無定形に近いと考えられる。一方、 $\beta$ 型の試料C、DおよびEの回折線は鋭く、強いことから結晶性が良いことが判かる。

この結晶性の良い試料Eを粉砕した試料Fでは、粉砕により平均粒子径が、4.5 $\mu$ mから0.42 $\mu$ mへと約1/10程度に減少するとともに、活性酸素は失われ純度は

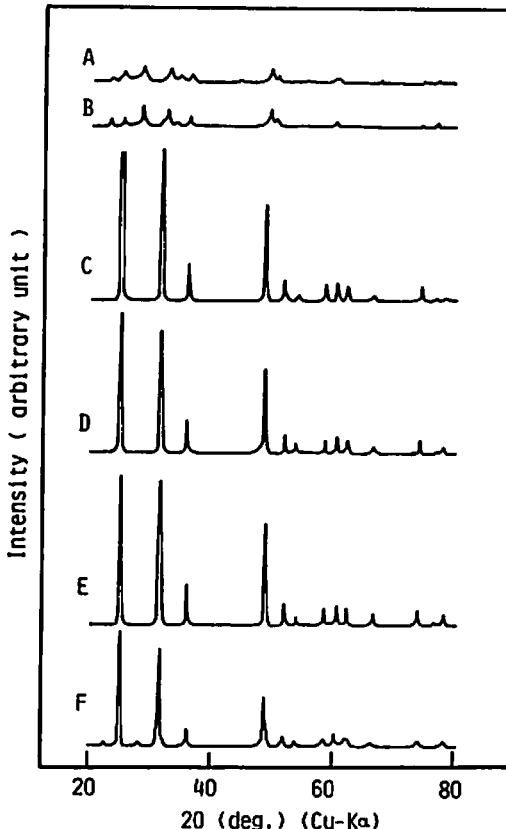


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $PbO_2$

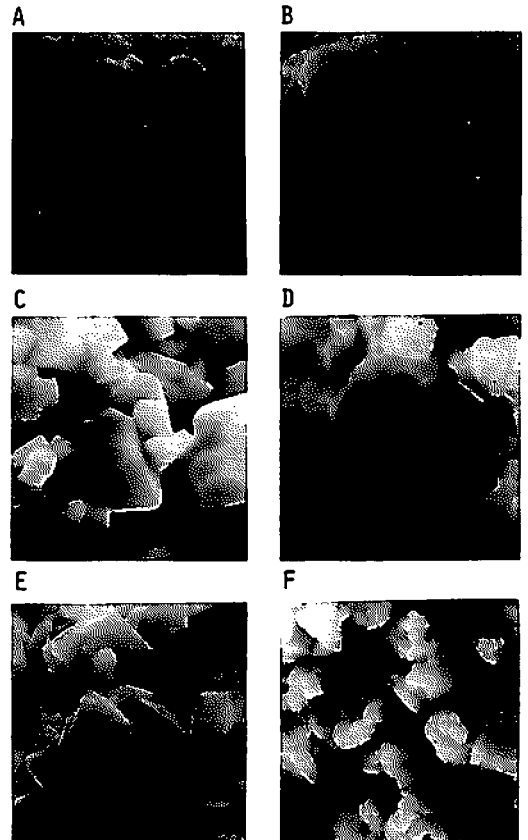


Fig. 2 SEM images of  $PbO_2$  ( $\times 10000$ )

87.5wt%に低下した。粉末X線回折図(図1)では、 $\beta$ 型の回折線の強度は小さくなるとともに、 $\alpha$ 型に特有の $2\theta=23.2^\circ$ および $28.6^\circ$ の回折線が新しく認められた。Schraderら<sup>9)</sup>は振動ミルによる $\beta$ 型二酸化鉛の粉碎で $\alpha$ 型への転移が起こることを報告しているが<sup>10)</sup>、本実験での衝撃粉碎でも $\beta$ 型から $\alpha$ 型への部分的な転移が生ずると推定される。

図2に種々の二酸化鉛の走査型電子顕微鏡写真を示す。 $\alpha$ 型である試料Aおよび試料Bはいずれも $1\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子が凝集して大粒子を形成している。一方、 $\beta$ 型である試料C、試料Dおよび試料Eは $0.2$ から $10\mu\text{m}$ の単結晶状のものからなっている。光透過法による平均粒子径はいずれも $3.9\sim 4.8\mu\text{m}$ であるが、比表面積は10倍程度 $\alpha$ 型である試料AおよびBの方が大きい。また、 $\beta$ 型を衝撃粉碎すると粒子は微細化し、比表面積は増加し、外見上からも $\alpha$ 型に酷似してくる。

### 3.2 二酸化鉛の熱分解

図3に、 $\alpha$ 型および $\beta$ 型二酸化鉛の熱分解過程を検討するために、昇温条件下で熱分解した時に発生する酸素ガスをガスクロマトグラフィーで定量した結果を示す。

$\alpha$ 型である試料Aの酸素ガス発生速度-時間曲線は(1)300~450℃、(2)450~540℃および(3)540~660℃の温度範囲で3つのピークを持つ。 $\beta$ 型である試料Cの曲

線も(1)440~510℃、(2)510~600℃および(3)600~680℃の温度範囲で3つのピークを持つ。この結果から、 $\alpha$ 型および $\beta$ 型の二酸化鉛の熱分解過程では3種の酸素と鉛の結合状態が存在することが判った。このピーク終了時の試料を急冷して粉末X線回折により生成物の定性分析を行ない、次の結果を得た。すなわち、試料Aでは450℃で $\text{PbO}_{1.55}$ 、540℃で $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、660℃で $\text{PbO}$ の、試料Cでは510℃で $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、660℃で $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、680℃で $\text{PbO}$ の生成がそれぞれ確認された。試料Bは試料Aと、試料DおよびEは試料Cと同様の結果を示した。従って、 $\alpha$ 型の分解過程は(1)式で、 $\beta$ 型のそれは(2)式で示されることが判った。

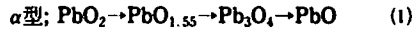


図4に試料Bの $\text{PbO}_{1.55}$ への等温熱分解を350~380℃で、図5に試料Cの $\text{Pb}_2\text{O}_3$ への等温熱分解を460~490℃の温度範囲で行なった場合の酸素ガス発生速度の時間変化を示す。分解反応の速度は反応の初期および終末期では小さく、中間期で大きく極大値を持った。

図4および図5の曲線を図積分すると、反応時間中の全酸素ガス発生量が計算できる。試料Bについての全ガス発生量は(1)式での $\text{PbO}_2$ から $\text{PbO}_{1.55}$ への、試料Cでは(2)での $\text{Pb}_2\text{O}_3$ への反応に対応する酸素ガス量と $\pm 5\%$ の範囲内で一致した。

この全ガス発生量と図4または図5の各温度での所

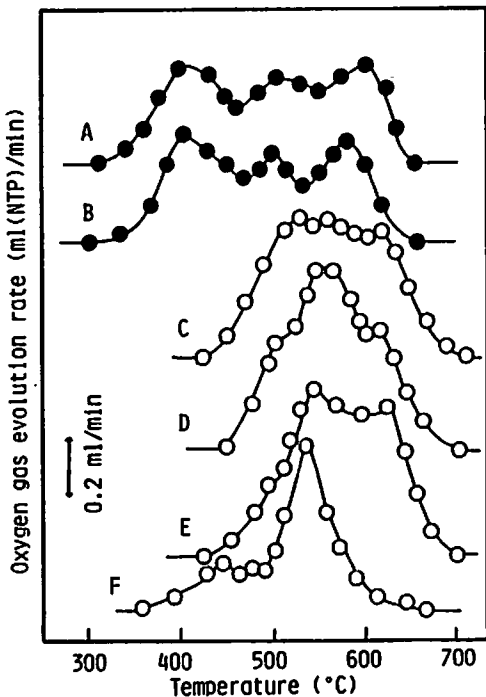


Fig. 3 Thermal decomposition of  $\text{PbO}_2$  on heating in a current of Ar

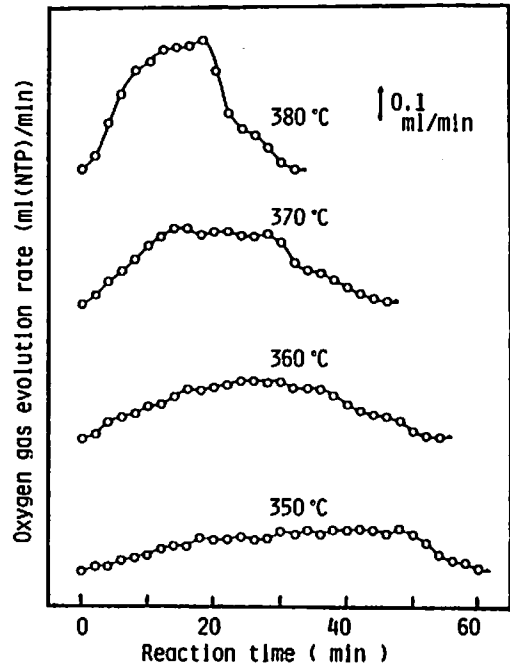


Fig. 4 Isothermal decomposition of  $\alpha\text{-PbO}_2$  (sample B) in a current of Ar

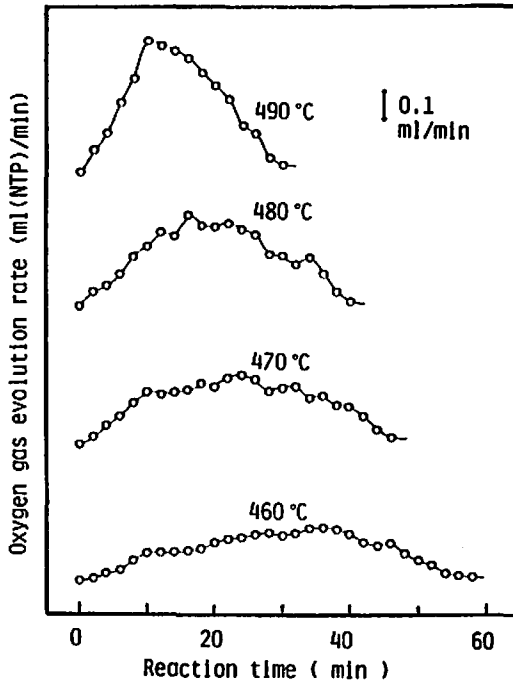


Fig. 5 Isothermal decomposition of  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (sample C) in a current of Ar

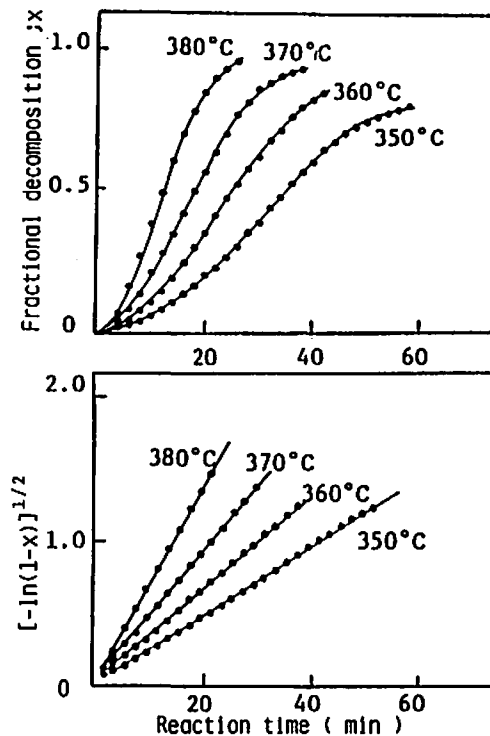


Fig. 6  $x$ -reaction time curves and Avrami-Erofeev plots for the isothermal decomposition of  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  (sample B)

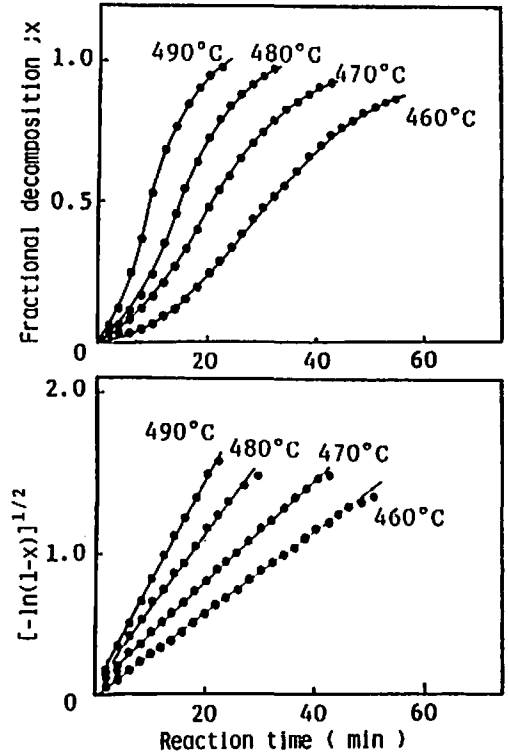


Fig. 7  $x$ -reaction time curves and Avrami-Erofeev plots for the isothermal decomposition of  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (sample C)

定の時間迄に発生する酸素ガス量から分解率が計算できる。こうして求めた各温度での分解率の時間変化を図6および図7の上部に示す。分解率-時間曲線はいずれの温度の場合も固相反応に特有のs字型を示した。図6の分解率-時間曲線の結果を下記のAvrami-Erofeev式<sup>11)</sup>(3式)で $k=2$ とした式にプロットすると、反応の全範囲で良い直線性を示した。

$$\ln(1-x) = -Bt^k \quad (3)$$

$x$ : 分解率,  $B$ および $k$ : 定数

その他の場合も分解率-時間曲線はS字型を示し、 $[-\ln(1-x)]^{1/2}$ と時間のAvrami-Erofeevプロットは良い直線性を示した。

### 3.3 二酸化鉛とヒドラジン水溶液との反応

水溶液中のヒドラジンは鉛丹中の活性酸素を還元して一酸化鉛(酸化鉛(II))を生成することを報告した<sup>12)</sup>。そこで、二酸化鉛の場合も同様にヒドラジン水溶液との固液不均一反応を行い、その速度を測定することにより、表面反応性を検討した。

いずれの二酸化鉛も $-10 \sim 20^\circ\text{C}$ の温度範囲でヒドラジン水溶液と等温反応を行なうと、窒素ガスを発生して一酸化鉛を生成した。その際、全ガス発生量は反応式として(4)式を仮定すると、 $\pm 7\%$ (NTP基準)の

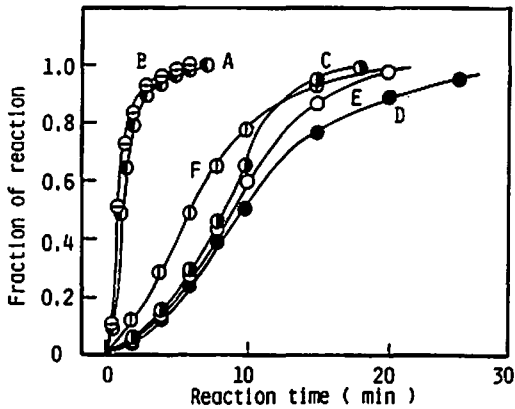
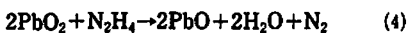


Fig. 8 Isothermal reaction of  $\text{PbO}_2$  with an aqueous solution of  $\text{N}_2\text{H}_4$   
 Sample: 50ml of  $\text{N}_2\text{H}_4$  solution (20wt/%) and 0.500 g of  $\text{PbO}_2$  powder,  
 Temperature: 20°C

範囲内で物質収支が成立した。



最終的なガス発生量を1として、各時間迄の発生量からこの反応率を決定できる。図8に、こうして求めた20°Cでの反応率-時間曲線を示す。反応速度はいずれの試料も温度が高くなると増大するが、同一温度では二酸化鉛の種類によって異なり、結晶性の悪い $\alpha$ 型の試料である試料A, Bが $\beta$ 型の試料C, D, Eより反応の全過程で大きかった。また、 $\alpha$ 型では試料Bが試料Aより活性であり、 $\beta$ 型では試料C, E, Dの順序で活性が大きかった。さらに、試料A, Bでは初期の反応速度が大きいものに対して、試料C, D, Eでは反応率-時間曲線は初期に誘導期を持つS字形を示した。 $\beta$ 型試料を衝撃粉砕した試料Fは両者の中間の挙動を示した。

### 3.4 二酸化鉛の反応性に影響を及ぼす因子

図9に、種々の二酸化鉛と同一種のケイ素鉄の重量比で95対5の混合物の30kg/cm<sup>2</sup> (gauge)加圧下での示差熱分析の結果を示す。いずれの混合物も450~502°Cで激しい発熱反応を示すが、その開始温度は二酸化鉛の種類によって異った。すなわち、 $\alpha$ 型の試料A, Bは450~460°Cで、 $\beta$ 型の試料C, D, Eより40~50°C低温で反応した。また、試料Eの発熱ピーク温度は500°Cであるのに対して、これを衝撃粉砕した試料Fのそれは20°C低下して、粉砕により活性化されることが判った。

表1に、図3から求めた二酸化鉛の熱分解開始温度( $T_i$ )、20°Cでの二酸化鉛とヒドラジン水溶液との反応の速度( $K_i$  ( $x=0.10$ ))および図9での二酸化鉛とケイ素鉄混合物の熱反応の発熱ピーク温度( $T_m$ )をまとめた。これらの結果から、 $T_i$ や $T_m$ が低い反応

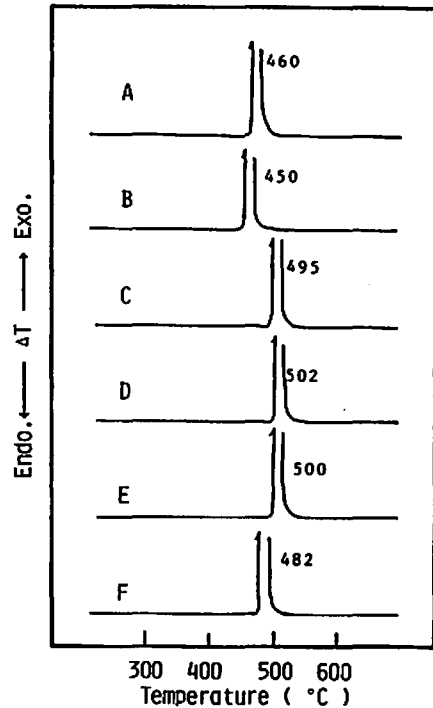


Fig. 9 DTA curves of the mixtures of  $\text{PbO}_2$  with FeSi  
 Composition  $\text{PbO}_2/\text{FeSi}=95/5$  (by weight), Sample; 25mg,  
 Atmosphere; under pressurized condition of Ar (30kg/cm<sup>2</sup> gauge)

性の高い二酸化鉛は $K_i$ も大きくなるなど、熱反応性と表面反応性の間に良い対応が認められた。この結果より、二酸化鉛を火工品の酸化剤として用いる場合の活性はヒドラジン水溶液との反応活性を知ることにより推定できることが判った。

粉体間の固相酸化還元反応では関与する酸化剤の粒子径と表面の構造などの表面物性が大きい影響を持つと考えられる。本実験の結果より、二酸化鉛とヒドラジン水溶液との表面反応を行なうことにより、この粒子径効果と表面の構造の効果を総合して評価できることが判った。本実験の二酸化鉛の場合には無定形に近い $\alpha$ 型の試料A, Bが結晶性の $\beta$ 型試料C, D, Eより活性が高かった。また、 $\beta$ 型を粉砕した試料Fの比表面積は試料C, D, Eより約9倍となるにも係らず、その活性は $\alpha$ 型のものに劣ることから、粒子径の効果より表面構造の効果が反応性には大きい効果を持つと考えられる。

## 4. 結論

- (1) 市販の二酸化鉛には無定形に近い $\alpha$ 型と、結晶性の $\beta$ 型とがあり、 $\beta$ 型を衝撃粉砕すると一部 $\alpha$ 型に

Table 1 Relationships between the thermal decomposition of  $\text{PbO}_2(\text{Ti})$ , rate of the reaction of  $\text{PbO}_2$  with aqueous solution of  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{Ki})$  and the thermal reaction of  $\text{PbO}_2$  with  $\text{FeSi}(\text{Tm})$

	$\alpha\text{-PbO}_2$		$\beta\text{-PbO}_2$			
	A	B	C	D	E	F
Ti(°C)	300	290	420	430	425	360
Ki(sec <sup>-1</sup> )	0.250	0.364	0.043	0.036	0.040	0.067
Tm(°C)	460	450	495	502	500	482

Ti: Temperature at which thermal decomposition of  $\text{PbO}_2$  commences, Ki: Rate of  $\text{PbO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$  reaction for x (fraction of reaction) = 0.10 in Fig. 8, Tm: Peak temperature in Fig. 9

- 転移して反応性が增大する。
- (2) 二酸化鉛の等温条件下での熱分解反応はいずれも Avrami-Erofeev式に従って進行する。また、二酸化鉛とヒドラジン水溶液との固液不均一反応および二酸化鉛とケイ素鉄混合物の熱反応は二酸化鉛の種類により異った。
- (3) 二酸化鉛の熱分解、二酸化鉛とヒドラジン水溶液との表面反応および二酸化鉛とケイ素鉄混合物の熱反応の間に良い相関関係が認められ、無定形に近い $\alpha$ 型が結晶性の $\beta$ 型より高い反応性を示した。
- 文 献
- 1) N. E. Bagshaw, R. L. Klarke, B. Halliwell, J. Appl. Chem., 16, 180(1966)
  - 2) 日本化学会編, “新実験化学講座 8, 無機化合物の合成 (I)”, 丸善 (1976)P259
  - 3) M. Senna, K. Schonert, Powder Technology, 31, 269(1982)
  - 4) 中村英嗣, 藤村ひろみ, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 47 (No. 6), 342(1986)
  - 5) 日本工業規格, JIS K8704, 日本規格協会 (1970)
  - 6) ASTM, “X-Ray Powder Data File”, Set 11-549(1967)
  - 7) ASTM, “X-Ray Powder Data File”, Set 25-447(1967)
  - 8) Lin-gun Liu, Phys. Chem. Minerals, 6, 187(1980)
  - 9) R. Schrader, D. Weigelt, z. anorg. allgem. chem., 372, 228(1970)
  - 10) M. Avrami, J. Phys. Chem., 8, 212(1940)

## Reactivity of Lead Dioxide

by Hidetsugu NAKAMURA\*\*, Hiroyuki TANIGUCHI\*\* and Yasutake HARA\*\*

In this report, on  $\text{PbO}_2$  from various commercial sources, surface characteristics, thermal decomposition, its reaction with  $\text{N}_2\text{H}_4$  in aqueous solution and the thermal reaction of its mixtures with reducing agent (FeSi) were studied and the following conclusions were obtained.

There are  $\alpha$  and  $\beta$  phases of commercial reagent  $\text{PbO}_2$  in NTP. The thermal decomposition of  $\text{PbO}_2$  under constant heating rate goes by four stages and the products formed at each stage depend on the structural type of  $\text{PbO}_2$ .  $\alpha$ -type phase goes by the stages (1), while  $\beta$ -type phase by (2).



In the case of isothermal decomposition of  $\text{PbO}_2$ , analysis of decomposition kinetics shows that the reaction proceeds obeying Avrami-Erofeev rate equation.

It was found that the higher the reactivity of  $\text{PbO}_2$  with aqueous  $\text{N}_2\text{H}_4$  becomes, the easier it decomposes and reacts with FeSi on heating. Therefore, it is concluded that there exists a good correlation between the thermal decomposition of  $\text{PbO}_2$ , its reaction with  $\text{N}_2\text{H}_4$  in aqueous solution and the thermal reaction of its mixture with reducing agent. From this result, reactivity of  $\text{PbO}_2$  in pyrotechnic composition can be estimated from its reactivity with  $\text{N}_2\text{H}_4$  in aqueous solution.

\*Study on Reactivity of Row and processed Materials of Explosive Mixtures (N)

(\*\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-Machi, TOBATA-Ku, Kitakyushu-shi, Japan)