

# アンチモンの酸化

原 泰毅・長田英世

アンチモン粉末の酸化機構について検討した。350°C 付近よりゆるやかな酸化によって三酸化アンチモンが生成し、500°C から反応は急激となり、600°C 付近で三酸化アンチモンは更に酸化されて四酸化アンチモンとなる。

三酸化アンチモンは昇華性があり、減圧下では酸化生成物である三酸化アンチモンの昇華が未反応アンチモンと酸素の接触を助け、反応は急激におこる。

また試料の量を多く、加熱速度を大きくすると系の温度上昇が著しく、低温(420°C)ではげしい酸化がおこる。

## 1. 緒言

アンチモンは銀白色の固体で両性金属として知られており、強熱すれば三酸化アンチモン ( $Sb_2O_3$ )、四酸化アンチモン ( $Sb_2O_4$ )、五酸化アンチモン ( $Sb_2O_5$ ) に酸化されるが、その酸化機構の詳細については不明である。

本報告はアンチモン粉末の空气中および減圧下における熱挙動を、熱分析、X線回折などを用いて検討したものである。

## 2. 実験

### 2-1 試料

Sb および  $Sb_2O_3$  はいずれも市販の一般試薬で純度 99%以上、粒度は Sb は 200 メッシュ以下、 $Sb_2O_3$  は 300 メッシュ以下の粉末を使用した。

### 2-2 装置

熱分析装置は長計量器製自動微分示差熱天秤 TRDA 1-H 型 (内径 7mm×高さ 5mm の皿型石英容器)、島津製マイクロ示差熱分析 (5.8mmφ×2.1mmh、皿型白金容器) および島津製熱天秤 TB-10 型 (13mmφ×7mmh 皿型石英容器) を用いた。

X線回折装置は島津製 VD-1 型および加熱付装置を使用し、粉末法により測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 アンチモンの酸化機構

Fig. 1 に Sb および  $Sb_2O_3$  の示差熱および熱重量曲線を示した。試料 50mg では Sb は約 350°C から

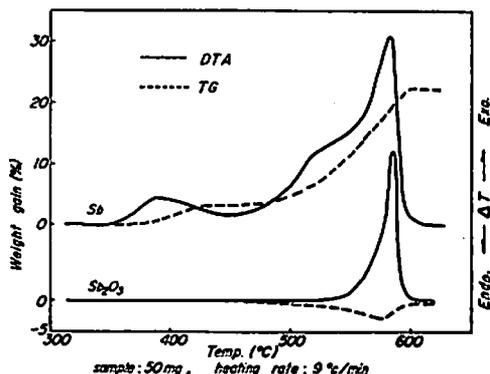


Fig. 1 DTA, TG curves of Sb and  $Sb_2O_3$  heated in air

発熱し始め、390°C でピークとなり、再び 460°C から発熱し 560°C 付近から急激となり、580°C で最大ピークとなり 610°C で反応は終了している。

重量は示差熱曲線の発熱の部分に対応して増加し、610°C における重量増加率は 22.5% を示した。この値は Table 1 に示すように、Sb が  $Sb_2O_3$  になる値と  $Sb_2O_4$  になる値の中間の値に相当する。

一方、Fig. 2 に示した酸化生成物の X線回折図によると、450°C では未反応アンチモン<sup>1)</sup>と  $Sb_2O_3$ <sup>2)</sup> の回

Table 1 Theoretical weight gain

Reaction	Weight gain (%)
$Sb \rightarrow Sb_2O_3$	19.7
$Sb \rightarrow Sb_2O_4$	26.3
$Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$	5.5

昭和47年7月6日受理

• この論文を「金属の酸化に関する研究(第2報)」とする。前報: 原, 松岡, 長田, 工化協 31, 148 (1970)

\*\*九州工業大学工業化学科, 北九州市戸畑区池水町

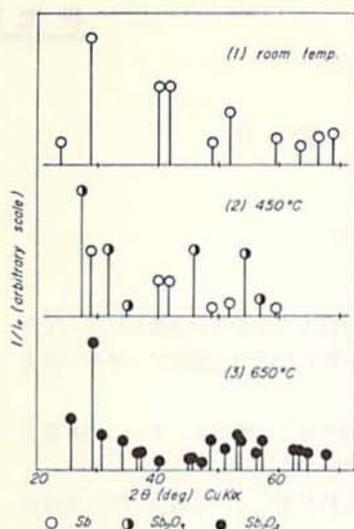


Fig. 2 X-ray patterns of Sb heated in air

折ピークが認められるが、610°Cでは  $Sb_2O_4$ <sup>3)</sup> のみの回折ピークが認められ、最終酸化生成物は  $Sb_2O_4$  である。

$Sb_2O_3$  を空气中で加熱すると、Sb の場合の最大ピークに相当する550~600°Cで発熱反応がおこる。この場合の重量変化は、460°C付近より徐々に減量し、580°C付近から逆に増加が見られ、最終結果は加熱前の重量とほぼ同じであった。またX線回折では最終生成物は  $Sb_2O_4$  であった。

この重量減少は後にも示す通り  $Sb_2O_3$  の昇華性によるもので、Table 1 に示したように理論通り酸化されても重量増加は5%であるから、この昇華は5%程度であろう。

Sb および  $Sb_2O_3$  の昇華性を検討するため、窒素中における示差熱、熱天秤分析を行ない Fig. 3 に示した。

Sb の場合350°Cにわずかな重量増加をともなう小さな発熱が見られ、570°C付近から重量減少をともなうゆるやかな吸熱にかわり、吸熱のピークが630°Cに

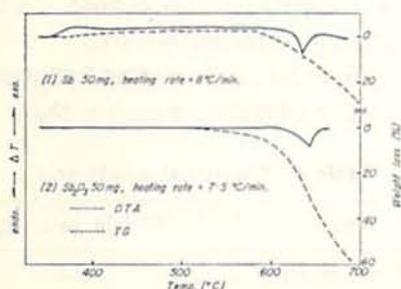


Fig. 3 DTA, TG curves of Sb and  $Sb_2O_3$  heated in  $N_2$

現われる。吸熱ピークを過ぎてもゆるやかな吸熱が続く、700°Cでの重量減少は30%であった。

350°C のわずかな発熱は空气中での第1段目の酸化に相応し、窒素中の不純物としての酸素による酸化と考えられる。570°Cからのゆるやかな吸熱はSbの昇華によるもので、また吸熱のピークの630°CはSbの融点に一致した<sup>4)</sup>。したがってSbは溶融前から昇華し始め、溶融後は沸点が1,630°Cであるから<sup>4)</sup>蒸発が徐々に進行するものと考えられ、そのための吸熱がゆるやかに続くものと思われる。

$Sb_2O_3$  の場合、450°C付近からわずかな重量減少が見られ、600°C過ぎから急激に減量するが、示差熱曲線には640°C付近に吸熱のピークが現われる。この吸熱ピークは融点(656°C)<sup>5)</sup>とほぼ一致する。融解後もゆるやかな吸熱と減量が続き、Sbの場合とほとんど同じ傾向の挙動を示している。ただ融点異なることと、融解後の蒸発速度は  $Sb_2O_3$  の方が大きいことが相違点である。

なお  $Sb_2O_3$  は570°Cで等軸晶系から斜方晶系へ転移することが知られているが<sup>6)</sup>、本使用装置の分析感度が不足したものか、この図には現われなかった。

以上のことからSbの酸化において重量増加が理論量に達しないのは、粒子内部への酸素の拡散または酸化物表面へのSbの拡散が不十分なための酸化の不完全さと、このSbおよび  $Sb_2O_3$  の昇華による重量減少のためだと考えられる。

次にこれらの酸化の進行状態を加熱X線装置を用い、Sb ( $2\theta = 28.7^\circ$ ),  $Sb_2O_3$  ( $2\theta = 27.7^\circ$ ),  $Sb_2O_4$  ( $2\theta = 29.1^\circ$ ) の回折ピークの強度の温度に対する変

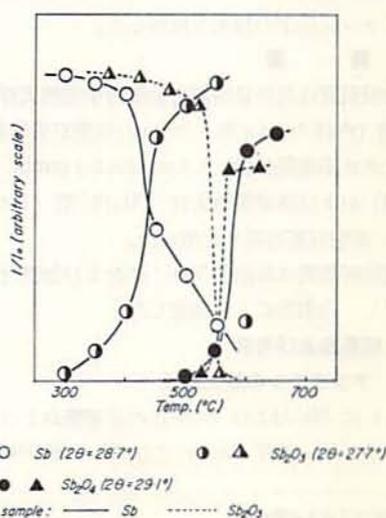


Fig. 4 Changes of X-ray intensities with temperature

化を検討し Fig. 4 に示した。

示差熱分析の温度とは多少のずれが見られるが、示差熱曲線に見られるように反応は3段階に分けられる。即ち第1段階は Sb のピークが徐々に減少するとともに  $Sb_2O_3$  のピークが大きくなり、続いてこのピークが急激に大きくなる第2段階、最後は Sb,  $Sb_2O_3$  のピークがなくなり  $Sb_2O_4$  となる3段の反応である。

Fig. 4 に  $Sb_2O_3$  の酸化に対する回折強度の変化を付記したが、この場合も示差熱曲線に対応して  $Sb_2O_4$  に変化する反応であることが明確に現われている。

以上の結果を総合すると Sb の酸化反応は次のように進行するものと考えられる。(1) 350°C 付近より酸化が始まり  $Sb_2O_3$  が生成するが、この酸化層が Sb 表面に生成するに従い酸素の拡散または酸化物表面への Sb の拡散をさまたげ、酸化は一時ゆるやかになる。(2) 温度の上昇により、 $Sb_2O_3$  の昇華、および拡散も容易となり酸化は急激に進行して  $Sb_2O_3$  の生成は相対的に増大する。(3) 次いで  $Sb_2O_3$  が  $Sb_2O_4$  まで酸化されて反応が終了する。

次に加熱速度の影響を検討した。Sb の第3段階目のピークおよび  $Sb_2O_3$  の発熱ピークの両者について、加熱速度を大きくすると発熱ピークは徐々に高温側にずれる。

これを用いて Kissinger の関係式<sup>7)</sup> より活性化エネルギーを計算すると Fig. 5 に示したようになった。即ち  $Sb_2O_3$  の  $Sb_2O_4$  への酸化の活性化エネルギーは 47.9 kcal/mole となり、これは Sb を酸化して  $Sb_2O_4$  にする場合とほぼ同じ値となり、原料は異なっているがこの温度範囲では酸化反応が同じ機構でおこってい

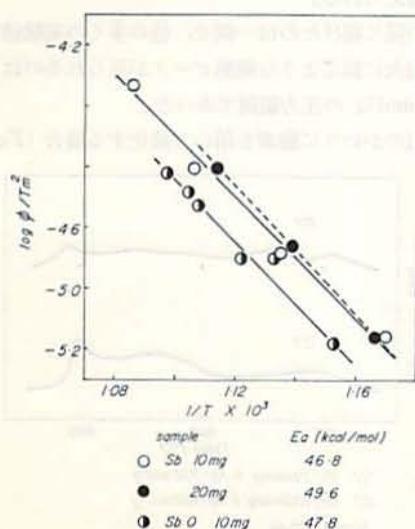


Fig. 5 Activation energy according to Kissinger's equation

るものと考えられる。

なお一定温度における酸化反応速度を重量増加速度から測定し、その速度定数から活性化エネルギーを求めようと試みたが、反応熱が大きく試料の温度制御が出来ないことと、酸化生成物である  $Sb_2O_3$  の昇華による減量のため、データに再現性が乏しく、一定の傾向が得られなかった。

### 3-2 試料量の影響

加熱速度 10°C/min, および 40°C/min において、試料量の相違による示差熱曲線の相違を Fig. 6 に示した。加熱速度が小さい場合は試料量による相違はほとんど認められない。

加熱速度を 40°C/min にとると試料量の影響が現われ、20 mg の場合 (Fig. 6-(5)), 発熱ピークが4段に現われる。前述したように加熱速度を大きくしたので全体としてピークが高温側にずれているが、3段階目の反応までは Fig. 1 の示差熱線と同じで、この場合と同様な反応がおこっているものと考えられる。X線回折でも4段階目の反応の前後で回折ピークの相違は認められず  $Sb_2O_4$  であった。したがってこれは試料容器内における状態の差によるものと考えられる。

さらに試料量を増して 40 mg とし加熱速度を大きくすると著しい相違が相われる (Fig. 6-(6))。即ち第1段階目のピークが 420°C から急激に大きくなり、500°C までにこの反応が終るが、630°C 付近から再び発熱し、途中で吸熱変化にかわり、700°C で終了する。

420°C の第1段階目の反応の反応生成物のX線回折図には  $Sb_2O_3$  のピークのみ認められた。一方、重量増加は

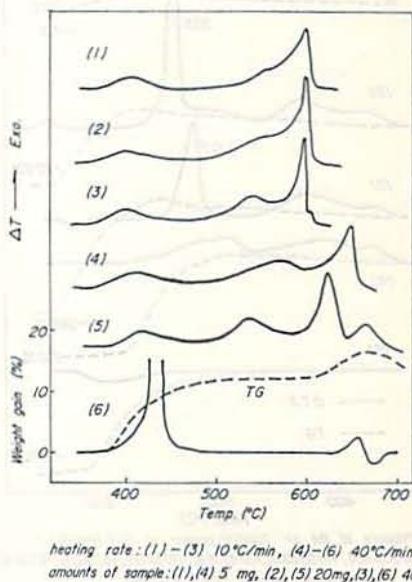


Fig. 6 Effects of the amounts of sample and the heating rate on DTA curves of Sb

この部分で12%の増加が認められ、生成物が $Sb_2O_3$ のみとすれば、理論増加量がTable 1より19.7%であるから、ここでの反応率は60%となる。ゆっくり加熱した場合の重量増加が12%になる温度はFig. 1より550°Cで、第3段目の反応が始まる前の温度に相当する。

試料量を多くとり、加熱速度を大きくすることにより、反応が急激となるのは、反応熱の逸散による放熱効果よりも発熱量が大きく、熱エネルギーが系に貯えられ、試料の温度がかかなり上昇する熱連鎖機構によるためだと考えられる。

事実、この際の試料の温度を測定すると、炉温420°Cで試料温度は500°Cに達し、炉温が480°Cになるまでこの温度が保たれていた。したがって熱の逸散を考えると瞬時にこの温度以上になることも考えられ、ゆっくり加熱した場合 (Fig. 1) の第2段目の反応が終了するまでの温度に達していることも充分考えられる。

600°Cからの発熱は重量増加をとめない、したがって $Sb_2O_3$ の $Sb_2O_4$ への酸化がおこるが、この間 $Sb_2O_3$ の昇華をとめない、この効果が大きくなる温度範囲で重量が減少する。したがって示差熱曲線に見られる吸熱はFig. 3に見られるように未反応Sbおよび $Sb_2O_3$ の融解によるものと、昇華および蒸発による効果が重なったものと考えられる。

### 3-3 減圧下における酸化

Fig. 7 に減圧下におけるSbおよび $Sb_2O_3$ の示差熱および熱重量曲線を示した。Fig. 7-(1)の205mm

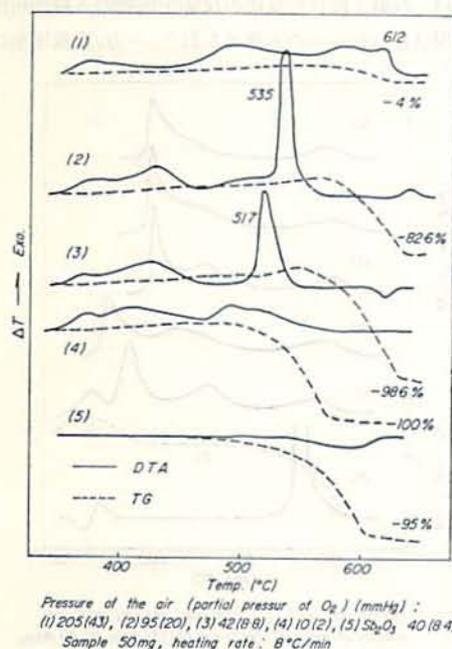


Fig. 7 DTA, TG curves of Sb and  $Sb_2O_3$  heated under reduced pressure

Hg においては常圧下での反応 (Fig. 1) と比較して全体的に発熱ピークが小さくなっている。重量も発熱ピークに対応して徐々に増加するが、500°C付近から逆に減少し始め、約4%減で終了した。この減量は前述したように $Sb_2O_3$ の昇華によるものと考えられる。酸素分圧の低下と減圧による $Sb_2O_3$ の昇華効果の増大により第3段目の $Sb_2O_4$ になる反応が抑制されたものと考えられる。

さらに圧力を下げると (Fig. 7-(2), (3)) 大気中での反応 (Fig. 1) の第2段目のピーク (肩) に相当する温度で発火をとまなう急激な発熱ピークを生じ、重量はこの発火後急激に減少する。Fig. 1の結果を考え、ここでは主にSbが $Sb_2O_3$ になる反応で、これが $Sb_2O_4$ になる前に昇華し、したがって重量減少が大きくなるものと考えられる。

これはFig. 7-(5)に示した $Sb_2O_3$ の40mmHg下における重量減少が、同じ圧力下におけるSbの場合 (Fig. 7-(3))と同じ傾向を示すことから推測される。

結局減圧下では生成した $Sb_2O_3$ の昇華が容易となり酸素またはSbの拡散を妨害する酸化層が昇華により取りさらされ、未反応Sbと酸素の接触が容易となり、発火に到るほど反応が激しくなるものと考えられる。このことは全圧を760mmHgに保ち、酸素分圧のみを下げるとFig. 8に示したように反応性が減ずることからも確認される。

圧力が10mmHgになるとこの発火も見られず (Fig. 7-(4)), 500°C付近から重量減少が著しく、ほとんど100%減量する。この温度までに生成した $Sb_2O_3$ の昇華とともに未反応Sbの昇華の効果も大きくなるためだと考えられる。

この図に掲げたのは一例で、他の多くの実験結果から、発火に到るような発熱ピークが見られるのは150~20mmHgの圧力範囲であった。

空気かわりに酸素を用いて酸化する場合 (Fig. 9)

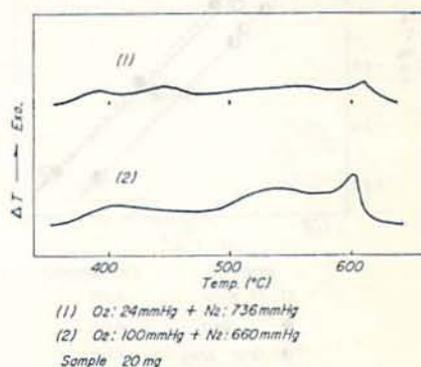


Fig. 8 DTA curves of Sb heated in the  $O_2$ - $N_2$  mixture

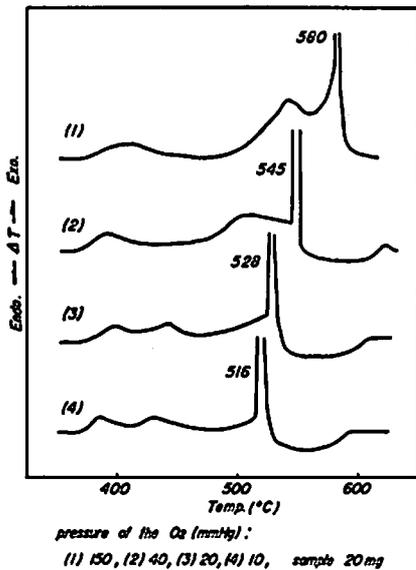


Fig. 9 DTA curves of Sb heated in  $O_2$

も 150 mmHg 以上では空气中 760 mmHg の場合と同じ傾向が見られるが、圧力を下げると 2 段目のピークに相当する温度 (545°C) で発火し、この温度は圧力の低下とともに 516°C まで低下する。発火後小さな吸熱が見られるが、これは生成した  $Sb_2O_3$  の昇華によるものと考えられる。

#### 4. 結 論

以上の結果より Sb の酸化は次のように進行するも

のと考えられる。

Sb を空气中で徐々に加熱すると、350°C 付近より酸化が始まり  $Sb_2O_3$  が生成するが、この酸化層の生成により酸素または Sb の拡散がおさえられ反応は一時ゆるやかになる。次いで温度の上昇により拡散が早くなって酸化が激しくなるが、これには温度上昇による  $Sb_2O_3$  の昇華の効果が大きく影響している。最後に残存する  $Sb_2O_3$  が  $Sb_2O_4$  に酸化される。

試料の量を多く、また加熱速度を大きくすると系の温度上昇が著しく、420°C で急激な反応が起こり  $Sb_2O_3$  が生成する。

減圧下で加熱すると、生成する  $Sb_2O_3$  の昇華が著しく、したがって Sb と酸素の接触が容易となり、150~20mmHg の範囲で発火をとまらぬ急激な酸化反応が見られる。

#### 文 献

- 1) American Society for Testing and Materials (ASTM), X-ray Powder Data Cards 5-0562
- 2) *ibid*, 5-0534
- 3) *ibid*, 5-0575
- 4) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 I”, 丸善, (1966), p. 38
- 5) *ibid*, p. 71
- 6) *ibid*, p. 72
- 7) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)

## Oxidation of Antimony

by Y. Hara and H. Osada

The oxidation mechanism in powdered antimony has been studied by the thermal analysis and X-ray diffractometry.

Antimony is oxidized slowly at temperatures above 350°C in the air. Above 500°C, the oxidation proceeds rapidly and diantimonytrioxide ( $Sb_2O_3$ ) is formed. Then in the range of 560°C to 600°C,  $Sb_2O_3$  is farther oxidized to diantimony tetraoxide ( $Sb_2O_4$ ).

Antimony is oxidized more readily under reduced pressure because the oxidation product ( $Sb_2O_3$ ) sublimates at a temperature lower than its boiling point and oxygen molecules diffuse easily to the surface of antimony.

The increase in the amount of the sample and the rate of heating raise the temperature of the system and oxidation takes place more rapidly at lower temperatures.

(Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)