法は次のとおりで Q' は使用者があらかじめ計算しておかねばならない。

使 用 例

推進剤	初期温度(°K)	燃焼室圧力(atm)	当量比
LH ₂	20.39	40	2.0
LF ₂	85.24		

注) ノズル出口圧力 1 atm, 適正膨張と仮定する。

$$Q' = (1000) \frac{(0.09687)}{(2.016)} \left\{ \int_{20.39}^{298.16} (6.62 + 0.00081 T) (10^{-3}) dT + 0.216 \right\} \\ + (1000) \frac{(0.90313)}{(38)} \left\{ \int_{85.24}^{298.16} (6.50 + 0.001 T) (10^{-3}) dT + 1.51 \right\} \\ = 150.2$$

図 2.3 より $\sum m(H_{Tc} - H_{298.16}) + 150.2$ と $\sum m(-\Delta H_f)$ との交点を求め $T_c = 4050^\circ\text{K}$, 図 3.3 より $a = 640 \text{ l/kg}$ ならびに図 4.3 より $I_s = 350 \text{ sec}$ が得られる。

記 号

a : 推進剤 1 kg 当りの燃焼ガス容積 [l/kg]

C_p : 定圧比熱 [kcal/mol°K]

E. R.: 当量比 $(H_2)/(F_2)$

ΔF_T^0 : $T^\circ\text{K}$ における生成の自由エネルギー変化 [kcal/mol]

H : 熱含量 [kcal/mol]

ΔH_f : 生成熱 [kcal/mol]

ΔH_v : 蒸発熱 [kcal/g]

K : 平衡定数

M : 推進剤の要素の分子量 [g/mol]

m : 熱焼生成物モル数 [mol/kg]

P : 圧力 [atm]

Q' : 推進剤の有効生成熱 [kcal/kg]

T : 温度 [°K]

W : 推進剤要素の重量分率

脚字 c, F, i および X はそれぞれ燃焼室, 燃料, 初期条件および酸化剤を示す。

(昭和 35 年 4 月, 日化第 13 年会講演発表)

PC-1 が使用できたのは理学部物理学科高橋研究室のご厚意によるものである。ここにお礼を申し述べる。

過塩素酸リチウムの熱分解

(昭和 35 年 7 月 11 日 受理)

浅羽 哲郎・疋 田 強*

過塩素酸リチウムの熱分解を, 示差熱分析, および一定温度における発生酸素量を測定する方法により研究した。過塩素酸リチウムは熔融状態で分解し, その反応は生成する塩化リチウムにより自触媒作用を受け, 中間生成物として塩素酸リチウムを生ずる吸熱反応と, それが塩化リチウムになる発熱反応が続いて起こることから次の反応式を考えた。

その活性化エネルギーはそれぞれ 52 kcal, および 40 kcal である。それより塩素原子が反応に関与する反応機構を推定した。

1 緒 言

固体ロケット燃料の酸化剤として, 過塩素酸リチウムは単位重量当りの有効酸素量の多いことから注目されているが, 現在までその性質についての基礎的研究はほとんど発表されていない。われわれは先に過塩素酸リチウムのロケット燃料としての検討を行ない^{1,2)}※1

- (1) 高価であること
- (2) 吸湿性が甚だしく大きいこと
- (3) 通常の高分子結合剤との組合せによっては過塩素酸アンモニウムに比較して期待されるほど高い比推力を得ることができないこと
- (4) 高分子結合剤との混合物は熱に対する感度が高く, 爆発し易いこと

などの欠点はあるが, 有効酸素量の多い長所は依然として魅力的

* 東京大学工学部燃料工学教室: 東京都文京区本富士町。

1) T. Hikita, T. Asaba, K. Kubo, First Symp. on Rocket and Astronautics, Tokyo, p. 18 (1959) Yōkendō.

2) 疋田, 久保, 工業火薬 21, 83 (1960).

※1 本報の一部概要は文献 1) に記してあるがその後の研究により本報では補足と訂正を行なっている。

であることを述べた。

ここでは燃焼の基礎的事項として過塩素酸リチウムの熱分解について研究した結果を報告する。現在まで過塩素酸塩の熱分解に関しては, カリウム塩が最もよく研究されているが³⁾, この場合は固, 液相が反応に関与し, 甚だ複雑であって, 現在まだ結論を得るに至っていない。一方リチウム塩については, 概観的な報文が二, 三ある程度で, 分解機構に立ち入った研究は発表されていない⁴⁾。この場合は反応終結期を除いては, 液相中で反応が起ると考えられ, 解析し易いので, 一般の過塩素酸塩の熱分解の基礎となると思う。

2 実 験

2.1 試 料

- 3) たとえば C. E. Otto, H. S. Fry, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1134 (1923); L. L. Bircumshaw, *J. Chem. Soc.* 703 (1953); A. Glasner, L. Weidenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2467 (1952).
- 4) G. G. Marvin, L. B. Woolaver, *Ind. Eng. Chem.* 17, 474 (1945); S. S. Gordon, C. Campbell, *Anal. Chem.* 27, 1102 (1955); M. M. Markowitz, *J. Phys. Chem.* 63, 827 (1958).

過塩素酸リチウムは 60% 過塩素酸に、やや過剰の炭酸リチウムを中和し、数回の再結晶をくり返して製造した。これは 3 分子の結晶水を持っている。熱分解に用いた試料はこれを 250°C で乾燥空気を送りつつ脱水したが、水化物も無水物も非常に吸湿性である。

2・2 示差熱分析

乾燥試料の製造、熱分解の概要を知るために示差熱分析を行った。また熱天秤による重量変化の測定も併せ行なった。温度上昇速度は両者とも 1.5°C/min。示差熱分析の結果を図 1 に示す。過塩素酸リチウムは約 90°C で 3 水塩から 1 水塩となり、約 140°C で無水塩となり、約 240°C で熔融し、約 420°C で分解を始める。初め吸熱の分解が起り、続いて急速な発熱分解が起り酸素を放出して塩化リチウムとなる。吸熱の過程で試料を急冷して分析すると、 ClO_3^- が生成している。ただし ClO_2^- 、 ClO^- 、その他塩素の酸化物は確認出来なかった。ゆえに過塩素酸リチウムはまず塩素酸リチウムになり、ついでそれが分解して塩化リチウムになると考える。また少量の塩素を遊離する反応も伴う。つぎに少量の塩化リチウムを加えた実験では、融点、分解点ともさがり、吸熱と発熱が著しく少なくなる。故に塩化リチウムの自触媒効果

図 1 LiClO_4 、 LiClO_3 の示差熱分析曲線

が認められる。塩素酸リチウムについての実験では、過塩素酸リチウムの生成と、酸素の発生がやはり塩化リチウムによって促進されることがわかる。

つぎに燃焼触媒としてもいられるものの一つ、酸化銅 CuO を加えた実験を行なった。やや低温から分解が始まり、発熱、吸熱ともやや減少する。

2・3 等温分解

分解機構を研究するために、一定温度の金属浴中で試料を加熱し、その発生酸素の量を 1 atm で測定した。装置は図 2 に示す。試料は反応容器に入れてから別の金属浴中で予め 250°C に加熱し、乾燥空気を送りながら脱水し無水物として使用する。蒸発した水

分を五酸化リントラップに吸湿せしめ、恒量となるまで乾燥し、その量を測定し、用いた試料の量を定める。塩化リチウムとの混合試料の場合は、予め水溶液中で混合し、分析により Cl^- と ClO_4^- の比を求めておき、前と同様にして試料の量を定める※2。試料の量は約 0.5 g。金属浴の温度は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に恒温に保てるが、過塩素酸リチウムの急速分解過程では発熱により温度が上がり、また後述のように初期反応が重要で、試料を金属浴に漬けた瞬間における温度上昇速度が問題となるので、この誤差を少なくするため、手動に

図 2 分解ガス量測定装置より電気炉の温度を調節した。温度の変動は約 $\pm 2^\circ\text{C}$ である。過塩素酸リチウム単独の場合については 400°C から 450°C まで実験を行なった(図 3)。酸素発生曲線は S 字型を示し、低温程誘導期間が長くなる。新しいパイレックス反応容器では、容器の表面

図 3 各温度における過塩素酸リチウムから酸素を発生する分解率-時間曲線

図 4 415°C において過塩素酸リチウムに種々の量の塩化リチウムを加えた場合の分解率-時間曲線

※2 塩化リチウムを加えた場合は分解温度が下るので乾燥は低温で長時間行なわねばならない。

の影響により酸素の発生速度は著しく大きい、数回の実験をくり返した後にはこの影響はほとんどなくなる。ゆえに液相の均一反応において S 字型を示すことと前述の示差熱分析の結果とを考えると塩化リチウムの自触媒作用が推定される。ゆえに塩化リチウムを加えたものについて 350°C から 435°C まで行なった。まず 415°C で塩化リチウムの量を種々変えて実験を行なったが(図 4)、塩化リチウムの量が少ない間は分解曲線はやはり S 字型を示し、添加量が多くなるにつれて誘導期間は短くなる。ある一定量以上では分解速度はほとんど変わらなくなる。つぎに種々の温度で少量の塩化リチウムを加えた実験を行なった。更に塩化リチウムのかわりに塩化カリウム、および酸化銅を加えた実験も行なった。

3 考 察

以上の実験の結果をまとめると

(1) 過塩素酸リチウムの熱分解は

の 2 段階に起る。初の反応は吸熱で、後の反応は発熱である。

(2) 塩化リチウムの添加により、分解温度が低下し、分解速度が上昇する。これは過塩素酸カリウムの場合と同様、塩化リチウムが第 1 段の反応の触媒となる⁵⁾。これはまた第 1 段の反応の逆反応、すなわち塩素酸リチウムから過塩素酸リチウムが出来る反応の触媒でもある⁶⁾。

(3) 塩化リチウムの添加により第 2 段の反応もまた促進される。

(4) 微量の塩素が遊離されるが、低温では特に微量で反応速度式に入れて解析することは出来ない。同様に ClO_2^- , ClO^- 等も一応無視する。

3.1 平衡論的考察

他の過塩素酸塩と同様、過塩素酸リチウムから塩素酸リチウムになる反応と同時に、塩素酸リチウムから過塩素酸リチウムとなる反応が起る。

なる平衡を考えると、溶融塩の熱力学的数値が不明であるので、この平衡の計算は困難であるが、実験を行なった温度範囲で過塩素酸リチウムと、塩素酸リチウムが共存することが期待される。この反応は吸熱であるので、温度が高くなると塩素酸リチウムの濃度が大きくなる。

次に気体の発生に関しては

なる平衡を考えると、標準状態で前者は 20 kcal の発熱、後者は 503 kcal の吸熱である⁷⁾。

$$K_1 = P_{\text{O}_2}^{3/2} \quad K_2 = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

を計算し^{※3)}、まず酸素の解離圧を求め、次に K_2 をもちいて酸素

と塩素の平衡圧を計算した結果を図 5 に示す。酸素の解離圧は甚だ高く、実験温度範囲ではほとんど完全に遊離する傾向をもつ。また塩素の発生は、実験温度範囲で実質的に 0 であり、800°C あたりからかなり顕著になるはずである。

3.2 速度論的考察

反応が進むにつれて塩素酸リチウムから過塩素酸リチウムが出来る逆反応が著しくなり、また塩化

リチウムの固相が現われて反応速度式は非常に複雑となるので、反応初期のみを取扱う。すなわち

速度式は

$$-\frac{d[\text{LiClO}_4]}{dt} = k_1[\text{LiClO}_4][\text{LiCl}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{LiClO}_3]}{dt} = k_1[\text{LiClO}_4][\text{LiCl}] - k_2[\text{LiClO}_3][\text{LiCl}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{LiCl}]}{dt} = k_2[\text{LiClO}_3][\text{LiCl}] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 1/2 k_1[\text{LiClO}_4][\text{LiCl}] + 3/2 k_2[\text{LiClO}_3][\text{LiCl}] \quad (9)$$

上の微分方程式は厳密に解けないし、また前述のように反応が進行すると適用されなくなるので、極く初期の場合について次のような近似を行なって解く。

$$[\text{LiClO}_4] \cong a \text{ (const.)}, \quad [\text{LiCl}] \cong b \text{ (const.)}$$

ゆえに、(7) 式の代わりに

$$\frac{d[\text{LiClO}_3]}{dt} = k_1ab - k_2b[\text{LiClO}_3] \quad (7)'$$

とおき、これを解いて

$$[\text{LiClO}_3] = \frac{k_1}{k_2}a\{1 - \exp(1 - k_2bt)\} \quad (7)''$$

また (9) 式の代わりに

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 1/2 k_1ab + 3/2 k_2b[\text{LiClO}_3] \quad (9)'$$

これに (7)'' 式を代入して

※3 LiClO_3 の熱力学数値がないため K_1 は Nernst の近似式をもちいた。 K_2 を計算するためにもちいた数値は文献 1), 2) によった。

※4 $\text{LiClO}_4 \rightarrow \text{LiCl} + 2\text{O}_2$ は考えなくてもよい。なんとすれば後述するように $d[\text{O}_2]/dt$ を時間に対してプロットすると、 LiCl が初めに存在しない場合は $|d[\text{O}_2]/dt|_{t=0}$ が 0 となるからである。

5) 文献 3) 参照。

6) カリウム塩について A. Glasner, L. Weidenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2464 (1952)。

7) F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, "The Thermochemistry of the Chemical Substances" (1936) Reinhold Publishing Corp., New York.; J. H. Perry, "Chemical Engineer Handbook" (1950) McGraw-Hill.

図 5 酸素および塩素の分解圧

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 1/2 k_1 ab \{4 - 3 \exp(-k_2 bt)\} \quad (9)''$$

となる。415°C の実験結果から1分間における酸素発生率の増加を求めて時間に対してプロットすると図6のようになる。時間0における外挿値を

$$\left. \frac{d[O_2]}{dt} \right|_{t=0}$$

とすると(9)''式から $|d[O_2]/dt|_{t=0} = (1/2)k_1 ab$ となるから、それより k_1 を求める。初めに加えた塩化リチウムの

量が少ない間は $|d[O_2]/dt|_{t=0}$ は加えた塩化リチウムの量にほぼ比例するが量が多くなると、増加が少なくなる。他の温度についてもこのようにして k_1 を求めた。

つぎに(9)''式を変形して

$$\ln \left(2k_1 ab - \left. \frac{d[O_2]}{dt} \right|_t \right) = \ln \frac{3}{2} k_1 ab - k_2 bt \quad (9)'''$$

左辺を各時間について計算してプロットするとほぼ直線となる。これから bk_2 を求める(図7)。これもほぼ加えた塩化リチウムの量に比例する。他の温度についても同様にして k_2 を求めた。

これよりアレニウスの式により見掛けの活性化エネルギーを求めると

$$A_1 = 52 \pm 5 \text{ kcal/mol} \quad A_2 = 40 \pm 5 \text{ kcal/mol}$$

となる(図8)。

図7 $2k_1 ab - \left. \frac{d[O_2]}{dt} \right|_t$ -時間曲線

以上の結果は反応初期における測定値から計算を行なったのであるが、反応の初期においては、試料が所定の温度に達するまで若干の時間を要するので、ある程度の不正確さは免れない。特に高温になるほど著しく、実験誤差の大部分は、ここにあると思われる。

塩化カリウムを入れた場合は、そのモル当りの触媒作用は塩化リチウムの場合とほとんど等しいので図8と一緒に記してある。

3.3 反応機構の考察

以上の速度式の結果から、過塩素酸リチウムの分解の反応機構を推定してみる。この反応は熔融状態の液相中で起るのでイオンが多く存在している。リチウムイオン Li^+ は過塩素酸リチウム単独の場合でも存在するから、塩化リチウムの触媒作用は塩素イオン Cl^- によるものであろう。この推定は塩化リチウムの代りにそれと等モルの塩化カリウムを添加した場合でも、分解速度はほとんど変わらないことから妥当と考えられる。さらに次の推論から塩素イオンよりむしろイオン化しない

塩素によるであろう。すなわち図8 k_1 および k_2-1/T 曲線から実測された速度定数から $k = pz \exp(-A/RT)$ により有効衝突数 pz を求めると $10^{17}/\text{sec}$ 程度となる。一方活性化エネルギーは 53 kcal/mol で液体中の拡散の活性化エネルギーより遙かに大きいから分子運動論に基いた衝突数と比較出来る⁸⁾。過塩素酸リチウム 1 mol, 塩化リチウム 1 mol の混合物についてその比重を 2~3 とすると、その中において ClO_4^- と Cl^- の衝突数は約 400°C で $10^{15}/\text{sec}$ 程度である。同性イオンの衝突により反応が起るとすれば、配位係数 p は 10^{-4} 程度が普通であるが⁹⁾、この場合は 10^2 程度となり、大きすぎるから少なくとも一方は中性であると考えた方がよさそうである。塩素酸カリの熱分解実験において塩素ガスを流通せしめると、 Cl 塩を添加するより遙かに分解速度が大きい⁹⁾ ことから、イオン化しない中性の塩素原子が反応に関与すると考えるべきであろう。ゆえに次の反応機構を考えた。

過塩素酸リチウムから塩素酸リチウムになる反応は標準状態で約 20 kcal の吸熱反応なので⁷⁾、塩素の存在下における逆反応すなわち塩素酸リチウムから過塩素酸リチウムになる反応の活性化エネルギーは約 32 kcal ($52 - 20 = 32$) であろう。一方(10)式における $ClO \rightarrow 1/2 Cl_2 + 1/2 O_2$ なる反応は火花閃光法により研究されていて、その活性化エネルギーは $0 \pm 650 \text{ cal}$ である¹⁰⁾。ゆえにその逆反応 $1/2 Cl_2 + 1/2 O_2 \rightarrow ClO$ の活性化エネルギーは、その生成熱 33 kcal ⁷⁾ であろう。この両者がほぼ等しいことから(10)のような反応機構を推定した。

金属酸化物を添加した場合の反応機構は、実際的にも重要で、興味ある問題であるが、甚だ複雑であって、まだ結論を得るに至らない。

本研究は文部省科学研究費によったもので、実験を援助された浦野慶吉、森本国雄阿氏に謝意を表する。

8) Moelwyn-Hughes, "Kinetics of Reaction in Solution" (1933) p. 78, Oxford Press.

9) 山本, 浅羽, 工業火薬 13, 235 (1952).

10) G. Porter, F.J. Wright, *Disc. Faraday Soc.* 14, 23 (1953).