

# CuO の 熱 特 性

圓 堂 稔, 土 井 章<sup>\*1</sup>, 加 藤 忠 蔵<sup>\*2</sup>

(The Thermal Property of CuO)

(Minoru ENDOH, Akira DOI, Chuzo KATO.)

CuO の種々の性質については調べられているが熱分解過程に関する報告はまだなされていない。本研究では CuO の熱分解過程における CuO の熱特性について Air, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 中の DTA を基にして, TG, X-ray, 顕微鏡観察, 表面積測定等により考察した。

試料として用いた CuO は調製した Cu(OH)<sub>2</sub> を粉末とし加熱処理し N<sub>2</sub> 雰囲気下にて放冷したものを使用した。

熱特性について 1200°C まで研究した結果 CuO の DTA 曲線には 400°C~900°C の間に発熱ピークが現われ, この発熱ピークは CO<sub>2</sub> 雰囲気下ではより増大し, N<sub>2</sub> 雰囲気下では消失した。500°C と 900°C とにおける比表面積及び粒径を測定した結果, 500°C に比べ 900°C における比表面積は  $\frac{1}{3}$  に, 粒径は約 3 倍となり 400°C~900°C の間に現われた発熱は CuO の結晶化によるものと思われ, X 線分析の結果も同様の傾向を示した。1014°C の吸熱ピークによる生成物は X 線分析の結果 Cu<sub>2</sub>O である事を確認し, またこのピーク前後で試料の色が黒色から赤色に変色した事から CuO の分解に基因すると思われた。また 1106°C において Cu<sub>2</sub>O の融解による吸熱ピークが現われた。この吸熱ピーク直前の 1100°C における X 線分析の結果, Cu<sub>2</sub>O と CuO が形成されており, 従って Cu<sub>2</sub>O は融解直前において一部が CuO に酸化されると思われた。DTA 曲線の融解による吸熱ピーク直前の発熱ピーク中, TG 曲線にわずかな増量が認められ, X 線分析の結果を裏づけた。

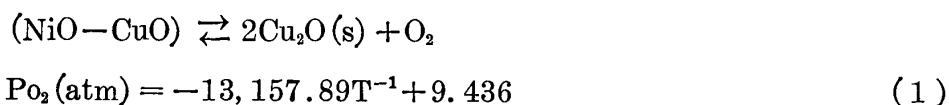
## 1. 緒 言

酸化第二銅 (cupric oxide) CuO は天然に黒銅鉱 (tenorite) として産し, 銅を空気中に加熱して得られる。製法条件により色を異にし, 粒子の大きさの相違に基づくものと推定されている<sup>1)</sup>。CuO の結晶系は C<sub>6h</sub> に属し,  $a = 4.653$ ,  $b = 3.410$ ,  $c = 5.108 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99^\circ 29'$ ,  $\text{Cu-O} = 1.95 \text{ \AA}$  である。CuO の比表面積および表面状態に関しては触媒の方面から今までに数多くの研究がなされており比較的最近では Terrence ら (1948)<sup>2)</sup> が報告している。CuO の分解過程における分解温度と圧力の関係, また分解による自由エネルギー変化については Schmahl ら (1964)<sup>3)</sup>, Torocheshnikov ら (1966)<sup>4)</sup>, Kodera ら (1968)<sup>5)</sup>, Hochgeschwender ら (1968)<sup>6)</sup>, Kazenas ら (1968)<sup>7)</sup>, らが調べている。Schmall ら<sup>3)</sup>は Cu-Ni-O の三成分系について分解温度と圧力の関係

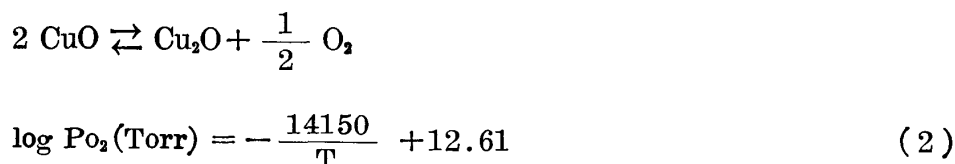
\*1 圓堂 稔, 土井 章 岡山理科大学応用化学科:岡山市宿

\*2 加藤忠蔵 早稲田大学工学部応用化学科:東京都新宿区西大久保

式を次の様に報告している.



また Kodera ら<sup>5)</sup> も同様な研究を行ない.



で示した自由エネルギー変化を次式で示している.

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{cal}) &= 32400 - 22.28 T \\ 870^\circ\text{K} &\leq T \leq 1170^\circ\text{K} \end{aligned} \quad (3)$$

Hochgeschwender ら<sup>6)</sup> は温度と  $\Delta G$  の関係を

$$\Delta G^\circ T = 35625 + 9.19 T \log T - 54.52 T \quad (4)$$

のように報告している. Kazenas ら<sup>7)</sup> は分解中の  $\text{O}_2$  の拡散について考察している. また  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{Cu}$  の三成分系の状態図については Guy ら (1965)<sup>8)</sup> が示している.

$\text{CuO}$  の熱分解における熱力学的考察は今までに数多く調べられているが, これらは必ずしも一致しておらず(1)~(4)式また,  $\text{CuO}$  の熱分解について DTA, TG による研究はまだなされていない. 従って本研究では  $\text{CuO}$  の熱特性について DTA を基にして検討し, 熱力学的考察も合わせて行なった.

## 2. 試料の調製および実験方法

### 2.1. 試料の調製

Table 1.  $\text{CuO}$  の X 線粉末回折線

No	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	h k l	No	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	h k l
1	2.75	7	1 1 0	10	1.372	15	2 2 0, 1 1 3
2	2.52	100	$\bar{1}$ 1 1	11	1.304	5	$\bar{3}$ 1 2, 2 2 1
3	2.32	92	1 1 1	12	1.262	7	$\bar{2}$ 2 2
4	1.959	24	$\bar{1}$ 1 2	13	1.091	<5	$\bar{1}$ 3 1
5	1.866	25	$\bar{2}$ 0 2	14	1.039	<5	2 0 4
6	1.710	7	0 2 0	15	1.006	<5	3 1 3
7	1.580	12	2 0 2	16	0.990	<5	$\bar{2}$ 2 4, $\bar{1}$ 1 5
8	1.503	15	$\bar{1}$ 1 3	17	0.940	<5	$\bar{4}$ 2 2
9	1.410	16	$\bar{3}$ 1 1, 3 1 0	18	0.922	<5	1 1 5, $\bar{3}$ 3 1

使用した  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  は次の様にして調製した。調製  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (前報参照) を 100mesh 以下の粉末とし、 $400^\circ\text{C}$  電気炉中にて30分間熱処理し  $\text{N}_2$  雰囲気中にて放冷して試料として使用した。CuO は X 線分析の結果 (Table. 1 参照) CuO だけの回折線を示した。

また、TG の結果から  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  は完全に分解して CuO 組成になっている事を確認した。

## 2.2. 実験方法

使用した熱分析装置は理学電気製8002で雰囲気調整のためガス溜を接続した。測定条件は昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、感度  $\pm 50\mu\text{V}$ 、Chart speed  $4\text{mm}/\text{min}$ 、熱電対白金-白金13%ロジウムを使用した。標準物質としては  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を使用し、試料ホルダーには常に 10mg 採取した。CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> 中の測定は流速  $2\ell/\text{min}$  で行ない、流速の変動をさけるため  $20\ell$  のガス溜を通過せしめた。X 線回折装置は理学電気製 Geigerflex を使用し、この装置は Goniometer, Geiger Counter tube, 電気回路部および、記録装置、全入力電源電圧自記安定装置からなっている。対陰極は Cu(Ni filter 使用) 出力 40KV, 10mA, Count Full Scale  $4 \times 10^2\text{cps}$ , Time Constant 1sec, Scanning speed  $2^\circ/\text{min}$ , Chart speed  $2.5\text{mm}/\text{min}$ . Divergence Slite  $1^\circ$ , Scatter Slite  $1^\circ$ , Receiving Slite  $0.2\text{mm}$  を使用した。

比表面積測定装置は柴田化学製の BET 法 P-700 を使用した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1. CuO の熱分解過程

CuO の DTA 曲線および TG 曲線はまだ報告されていない。常圧下における  $1200^\circ\text{C}$  までの DTA および TG 曲線を測定し、その結果を Fig.1 に示した。

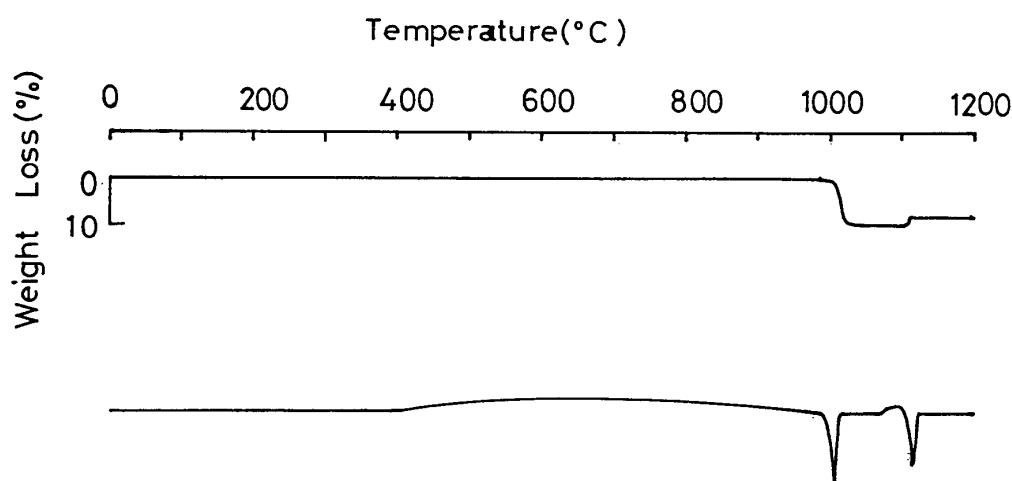


Fig.1 TG, DTA Curves of CuO

TG 曲線は  $900^\circ\text{C}$  付近まで一定となっておりこの間には気体が直接関与する反応は生じないと思われた。また本研究に試料として用いた CuO は  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  から作成したが  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の分解温度は  $157^\circ\text{C}$  であり、この付近で減量変化は認められず X 線分析の結果と合わせて本研究に使用した試料は CuO 組成であると考えた。 $980^\circ\text{C}$  付近から減量が始まり  $1070^\circ\text{C}$  付近で減量は

終了し、この間の減量値は 10.00 % であった。その後 1100°C 附近においてわずかな増量を示した。

DTA 曲線についてみると (Fig. 1 参照) 400°C~900°C の間にブロードな発熱ピークが現われた。この発熱ピークについて検討するために N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 雰囲気下にて DTA 曲線を測定した結果 N<sub>2</sub> 雰囲気下では発熱ピークは消失し、CO<sub>2</sub> 雰囲気下ではより増大した。粒子生長を調べるため 500°C および 900°C まで同条件にて加熱処理したものの比表面積、粒径を BET 法により測定しその結果を Table. 2 に示した。

Table. 2. 比表面積, 粒径と加熱温度の関係

	500°C	900°C
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	21	7
粒 径 (Å)	212	635

500°C で 21 m<sup>2</sup>/g, 900°C で 7 m<sup>2</sup>/g となり 500°C に比べ 900°C では 1/3 の値となった。また粒径は粒子を球状と仮定して比表面積の結果より算出した (Table, 2 参照)。500°C では 212 Å 900°C では 635 Å となり、900°C の場合 500°C に比べ粒径は約 3 倍となった。

また X 線分析の結果 500°C にくらべ 900°C ではパターンのピーク強度が非常に増大し、また半価幅も減少した。これらの X 線分析、比表面積測定、粒径及び種々の雰囲気下の DTA の結果を総合すると 400°C から 900°C の間に DTA 曲線上に現われた発熱ピークは CuO の結晶化に帰因するものと思われた。

さらに昇温すると 1014°C において吸熱ピークが生じた (Fig. 1 参照)。ピーク開始前の 1000°C と吸熱ピーク終了後の 1050°C まで同条件にて加熱処理したものの X 線分析を行なった結果を各々 Table. 3, Table. 4, に示した。

Table. 3, 4, によれば、1014°C における吸熱ピーク開始においては CuO だけであり、また吸熱ピーク終了後においては Cu<sub>2</sub>O が形成されている。この間、試料は黒色から赤色へと変り、また顕微鏡写真撮影よりさらに明らかにこの事が確認できた。菅坡ら<sup>1)</sup>によると黄色と赤色の亜酸化銅を報告しているが、本研究では赤色の亜酸化銅が形成された。これらのことから 1014°C に

Table. 3. 1000°C における X 線粉末回折線

No	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	h k l	No	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	h k l
1	2.74	9	110	8	1.415	14	022
2	2.52	100	002	9	1.408	15	3 11, 310
3	2.32	99	111	10	1.375	6	220, 113
4	1.861	24	2 02	11	1.301	8	311, 3 12, 221
5	1.707	6	020	12	1.262	4	2 22
6	1.578	11	202	13	1.169	4	3 13
7	1.503	18	1 13	14	1.090	4	1 31

Table 4. 1050°C における X 線粉末回折線

No	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	h k l	No	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	h k l
1	3.00	6	110	6	1.230	9	222
2	2.45	100	111	7	1.065	2	400
3	2.12	28	200	8	0.979	4	331
4	1.506	17	220	9	0.953	2	420
5	1.286	11	311	10	0.870	2	422

現らわれた吸熱ピークは  $2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  の反応に基因し, CuO の Cu<sub>2</sub>O への分解による吸熱ピークであることが明らかになった. またこの間に TG 曲線には 10.00% の減量を示し理論値 (反応式を  $2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  とし 10.06%) と一致した.

1077°C 附近においてわずかな発熱ピーク後, Cu<sub>2</sub>O の融解による吸熱ピークが 1106°C において現われた. 融解直前の 1100°C において X 線分析を行ない, その結果を Table 5 に示した.

Table 5. 1100°C における X 線粉末回折線

No	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	Identification
1	3.00	6	Cu <sub>2</sub> O
2	2.52	31	CuO
3	2.45	100	Cu <sub>2</sub> O
4	2.32	19	CuO
5	2.12	23	Cu <sub>2</sub> O
6	1.506	17	CuO, Cu <sub>2</sub> O
7	1.285	10	Cu <sub>2</sub> O
8	1.230	<5	Cu <sub>2</sub> O
9	0.978	<5	Cu <sub>2</sub> O
10	0.953	<5	Cu <sub>2</sub> O
11	0.869	<5	Cu <sub>2</sub> O

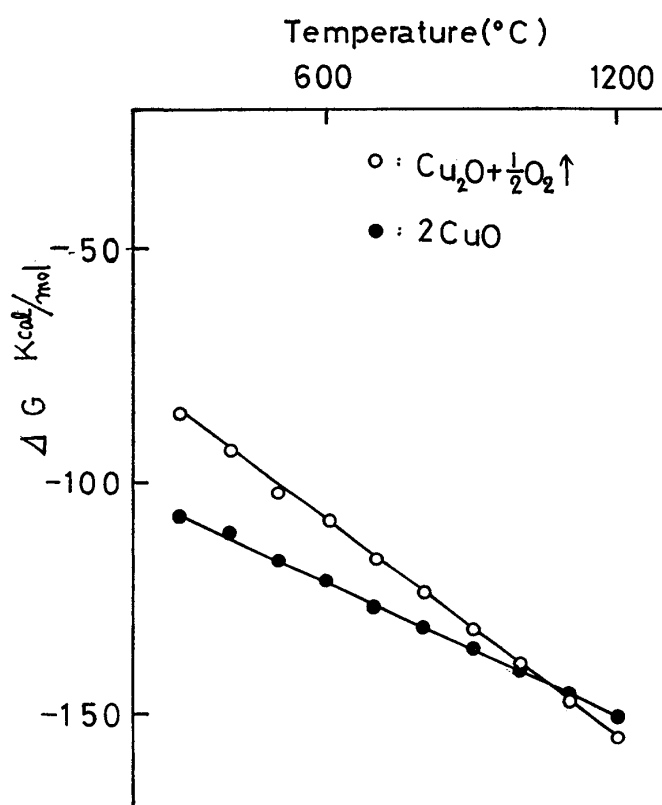
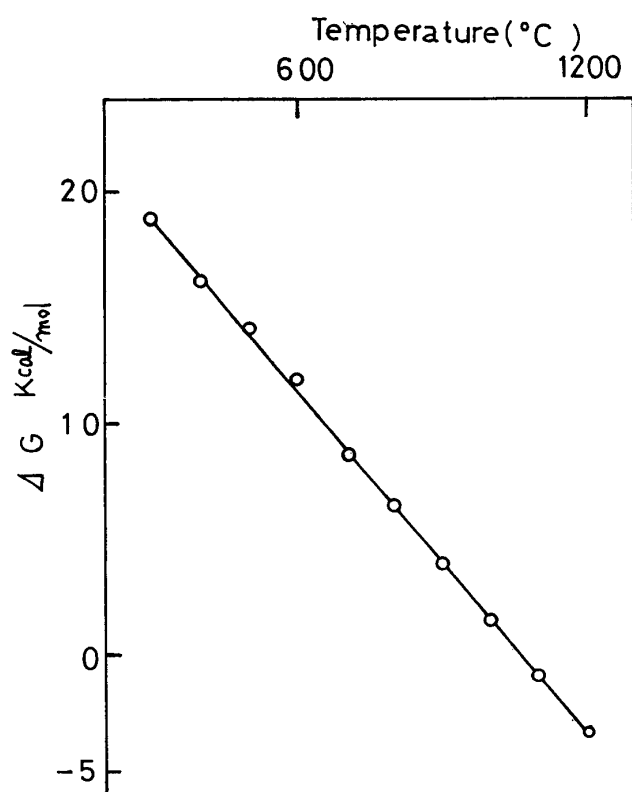
Table 5 によれば 1100°C では Cu<sub>2</sub>O, CuO が存在している. このことから融解による吸熱ピークの直前に現われた発熱ピークは Cu<sub>2</sub>O の酸化によるものと思われ, TG 曲線の 1100°C 附近に現われた増量の結果とも一致した.

### 3.2. CuO の熱分解における熱力学考察

CuO の熱分解における熱力学的考察は今までに数多く調べられているが, これらは必ずしも一致していない. 従って本研究では今までになされていない CuO の DTA 曲線の結果と自由エネルギー変化の関連性を

を考察しながら CuO の熱分解について検討した. CuO の熱分解は 3.1 の結果によれば, (1) CuO の結晶化, (2)  $2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$ , (3) Cu<sub>2</sub>O の融解 (3') (3) の反応直前にて Cu<sub>2</sub>O の酸化 (一部のみ), に従って分解反応が進行するが, 本報告では (2) の反応のみに限り考察した.

本報告で導びいた  $2\text{CuO}$  および  $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  の各々の  $\Delta G$  と温度の関係を Fig. 2 に示した. この  $\Delta G$  の値を基にして  $2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$  の反応における  $\Delta G$  を算出しその結果を Fig. 3 に示した. この反応における自由エネルギー変化は温度と直線関係を保っており,  $\Delta G$  は T の一次式で次のように表わす事ができた,

Fig. 2.  $\Delta G$  of  $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$ ,  $2\text{CuO}$ Fig. 3.  $\Delta G$  of  $2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$ 

$$\Delta G = -25T + 33225 \quad (5)$$

上式は Hochgeschwender ら<sup>6)</sup> の式よりむしろ Kodera ら<sup>5)</sup> が導びいている式とほぼ一致している。(5)式から  $\Delta G=0$  の場合,  $T$  は 1329°K (1056°C), (3)式から  $T$  を求めると 1454.2°K (1181.2°C) となった. 本報告による  $\text{CuO}$  の分解温度は 1014°C (air,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  雰囲気下全て同じ温度となった.)となり(5)式から求めた温度の方が最も  $\text{CuO}$  の分解温度に近づいた.

分離圧と温度の関係については今までに数多くの研究がなされているので, 本研究では省略して過去に行なわれている結果をまとめて Fig. 4 に示した.

この Fig. 4 で各々の直線の番号は次の研究者らが報告しているものである.

No. 1. Kubaschewski u. Evans<sup>9)</sup>

No. 2. Wicks u. Blsk<sup>10)</sup>

No. 3. J. S. Warner<sup>11)</sup>

No. 4. Hochgeschwender and  
Ingraham<sup>6)</sup>

この Fig. 4 から本実験で求めた  $\text{CuO}$  の分解温度 1014°C より  $P_{\text{O}_2}$  を求めると, 0.34 気圧となった. 従って  $\text{CuO}$  の分解温度 1014°C が (5)式より求めた値 1056°C に比べやや低くなったとも考えられた.

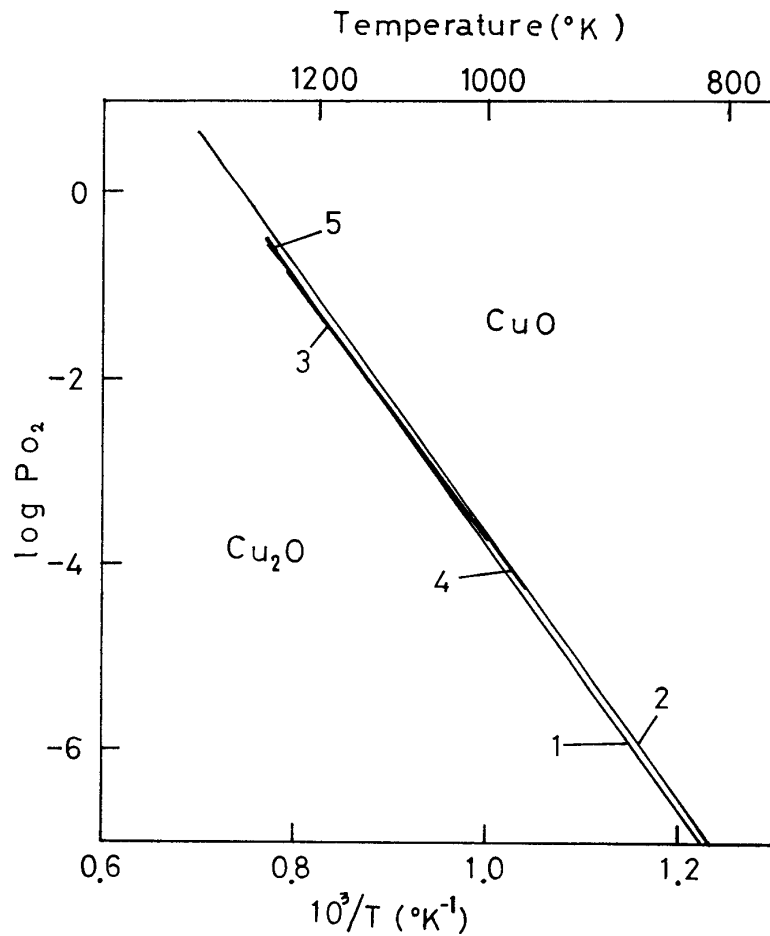


Fig.4. The relation between  $P_{O_2}$  and  $T$

### 総括

CuO の熱特性について DTA, TG, X-ray 分析, 比表面積測定, 顕微鏡観察等により研究した結果, 次の事が明らかになった.

1. 400°C~900°C 間では CuO の結晶性が高まり, 従って比表面積は減少し, また粒径は 212 Å から 635 Å に増大した. 結晶性が高まった CuO は 1014°C において Cu₂O に分解し, 黒色から赤色へと変化した.
2. CuO の熱分解過程は次のように進行すると考えられた.
  - (a). CuO の結晶化 (400~900°)
  - (b).  $2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$  (1014°C)
  - (c). Cu₂O の融解 (1106°C)
  - (c'). 上反応 (c) の直前にて Cu₂O の酸化 (一部のみ)
3.  $2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$  の反応における  $\Delta G$  と  $T$  の関係は次のようになった.

$$\Delta G = -25T + 33225$$

また上式より求めた平衡時の分解温度は 1056°C であり本実験値に近似した値となった。

### Reference

- 1) 菅坂, 藤井, 加藤, 水口: 黄色亜酸化銅の相互転換, 工化 72 (6) 1969.
- 2) Allen Terrence; Patel Roshmikant M, Powder Technol. 1968 2 (2). 111.
- 3) Norbert G, Schmahl and Frans Mueller Z, Anorg. Allgem. Chem. 332 (5-6) 217 (1964)
- 4) N. S. Torocheshikov, A. N. Ketov, and O. G. Mikulina. Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva 11 (1), 117-18 (1966)
- 5) Koderu Kumasaburo; Kusunoki Isao, Shimizu Shinkichi, Bull Chem. Soc. Jap. 41 (5) 1038 (1968)
- 6) Klans Hochygeschwender and Thomas R. Ingraham, Z. Erzbergbau Metallhuettenw. 21 (2) 58 (1968)
- 7) Kazenas, E. K.; Chizhikov, D. M.; Tsvetkov, Yu. V. Izv. Akad Nank SSSR. Metal. 1969 (2) 60 (Russ)
- 8) Perny, Guy; Laville-Saint-Martin, Bernard Basic Probl. Thin Film Phys., Proc. Int. Symp. (1965) 709
- 9) Kubaschewski, O. U. E. Evans: Metallurgical Thermochemistry. 3rd ed., Pergamon Press, London 1958.
- 10) Wicks, C. E. u. F. E. Elock; US Bur. Mines, Bull. No. 605 (1963).
- 11) Warner, J. S.; Doctoral Dissertation, Columbia University, New York. 1964.