

Cu(OH)₂ の DTA による脱水過程

圓 堂 稔, 土 井 章, 河 田 幹 夫

The dehydration process of Cu(OH)₂ on the DTA curves

Minoru ENDOH, Akira DOI and Mikio KAWADA.*

The thermal dehydration of Cu(OH)₂ has been studied by many investigators. The reported DTA curves were not in good agreement and the dehydration process was not investigated in detail.

In this study the thermal dehydration process of Cu(OH)₂ under CO₂, N₂, Air and reduced pressure has been investigated in detail by means of DTA, TG, DSC, X-ray and surface area measurement. The heat of the dehydration and the activation energy on the dehydration of Cu(OH)₂ were calculated by various method and these values were compared each other.

The dehydration temperature of Cu(OH)₂ was 157°C under atmosphere N₂, 760mmHg. The DTA of Cu(OH)₂ has not been studied under N₂, CO₂ and reduced pressure. The DTA of Cu(OH)₂ under various pressure (760 mmHg → 5 mmHg) was measured and the dehydration temperature was gradually shifted to lower temperature with decreasing pressure. A new exothermic peak appeared at 230°C after the endothermic peak. This exothermic peak has not been reported. This peak height became to maximum under the pressure of 460mmHg and became smaller with decreasing pressure and then disappeared under the pressure of 5mmHg. This peak was considered to be due to the crystallization of CuO on the result of X-ray analysis. The activation energy on the dehydration of Cu(OH)₂ were calculated 11.1 kcal/mole by using the DTA method, 9.9 kcal/mole by the TG method and the heat of the dehydration of Cu(OH)₂ were calculated 14.8 kcal/mole by the DTA method, 11.4 kcal/mole by the DSC method. The specific surface area and the particle size of Cu(OH)₂ measured by using the BET technique were 34m²/g, 250Å respectively. The specific surface area was increased with proceeding the decomposition reaction. This specific surface area became to maximum value, 103m²/g at decomposition rate 90% and decreased to 66 m²/g at decomposition rate, 100%. The particle size was decreased with the proceeding decomposition rate and this particle size became to minimum value, 46 Å at decomposition rate, 90%.

1 緒 言

Cu(OH)₂ の脱水については今までに数多くの研究がなされている。しかし報告されている DTA 曲線は必ずしも一致しておらず、また脱水過程については詳しく調べられていない。Cu(OH)₂ の結晶構造は Cabannes-Ott (1960)¹⁾, Jaggl ら (1961)²⁾ が調べてあり、D_{2h}¹⁷, (a=2.949, b=10.59, c=5.256 Å) に属し γ -FeOOH と同じ構造をしている。Cu(OH)₂ の触媒活

* Minoru ENDOH, Akira DOI, and Mikio KAWADA Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science: Shuku, Okayama, Japan.

性については Prokopchik ら (1958)³⁾ が研究し, 活性は時間と共に変化すると報告している. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の脱水における脱水熱及び自由エネルギー変化については Ganelina (1964)⁴⁾, Buzdov ら (1968)⁵⁾ が報告しているが, 彼らの用いた試料は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の組成に一致していない. Ganelina⁴⁾ は $\Delta G = 26.2 \text{ kcal/mole}$, また Buzdov ら⁵⁾ は $\Delta G = 12.56 \text{ kcal/mole}$, $\Delta H = 23.36 \text{ kcal/mole}$ としている. 例えば脱水熱をみると Buzdov ら⁵⁾ が示している値は理論値 12.3 kcal/mole ^{6:7)} に比べかなり大きな値となっている. 従って本研究ではこれらの事を再検討し, また $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の脱水過程について今までになされていない種々の雰囲気および減圧下の DTA を基にして考察した.

DTA 曲線による $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の構造水の脱水に要する熱量は Clapeyron-Clausius 式より誘導した.

Clapeyron-Clausius 式より

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{(T V_B - V_A)} \quad (1)$$

ΔH ; 1 mole の変化に要した熱量

V_A, V_B ; A, B の mole 体積 (脱水反応において)

$V_B \gg V_A$ として

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad (2)$$

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \left(\frac{1}{P} \right) \left(\frac{dP}{dT} \right) \text{ を (2) 式に代入}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

(3) 式を積分すると

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (4)$$

$$\log P_2 - P_1 = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

(5) 式を適用するに当っては $\log P$ と $1/T$ の Vant-Hoff プロットを行ない直線部分を用いた. また T としては DTA ピーク温度ではなく, DTA 反応開始温度を用いた.

DSC 曲線による $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の構造水の脱水に要する熱量は試料の分解温度に最も近い, KNO_3 を Reference として使用し, ピーク面積より求めた.

TG 法による $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の活性化エネルギーは Freeman と Carroll ら (1958)⁸⁾ が導びいた式

より求めた。Freeman ら⁸⁾ は生成物の一つが揮発性である液体又は、固体中の反応 ($aA(S) = bB(G) + cC(S)$) を考え、試料中の反応物質 A の消失する速度式は

$$-\frac{dX}{dt} = kX^x \quad (6)$$

X: A の濃度, モル分率または量

k: 速度定数

x: A に関する反応次数

で表らわされる。速度定数が, $k = Ze^{-E/RT}$ で表らわされると仮定すると, (6)式へ代入して,

$$Ze^{-E/RT} = \frac{-(dX/dt)}{X^x} \quad (7)$$

Z: 頻度因子

E: 活性化エネルギー

R: 気体定数

T: 絶対温度

(7)式の対数形を dX/dt , X, T について微分すると

$$\frac{E}{RT^2} dt = d \ln(-dX/dt) - x d \ln X \quad (8)$$

さらに積分すると

$$-\frac{E}{R} \cdot \int \left(\frac{1}{T}\right) = \int \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) - x \int \ln X \quad (9)$$

両辺を $\int \ln X$ で割ると,

$$\frac{-E/R \cdot \int (1/T)}{\int \ln X} = \frac{\int \ln(-dX/dt)}{\int \ln X} - x \quad (10)$$

反応物の重量と mole 数の関係により

$$\frac{-dn_a}{dt} = -\frac{n_o}{w_c} \cdot \frac{dw}{dt} \quad (11)$$

$$W_r = w_c - w \quad (12)$$

n_o : A の初期の mole 数

n_a : 時間 t における A の mole 数

w_c : 反応完結時までの重量減

w: t 時までの重量減

(11), (12)式を(10)式に代入すると,

$$\frac{-E/2.3R \cdot \int \left(\frac{1}{T}\right)}{\int \log W_r} = -x + \frac{\int \log dw/dt}{\int \log W_r} \quad (13)$$

の関係が得られ,

$$\frac{\Delta \log (1/T)}{\Delta \log W_r} \text{ 対 } \frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log W_r}$$

の関係をプロットする事により活性化エネルギーが算出できる.

DTA 法による $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の活性化エネルギーは,

$$\frac{d(\ln \phi/T^2m)}{d(1/Tm)} = -E/R \quad (14)$$

上記(14)式⁹⁾より算出した.

2 試料の調製および実験方法

2.1 試料の調製

使用した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は次のようにして調製した. 1N 硫酸銅のアンモニウム熱水溶液に 1N 水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴加した. 生成した青白色の沈殿を洗浄ろ別した後, 60°C で乾燥し 100 mesh 以下の粉末を試料として使用した.

本試料は X 線分析により $\text{Cu}(\text{OH})_2$ であることを確認し, また TG の結果重量減は 18.40% (理論値は 18.47%) となり $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の組成に一致した. また DTG については TG の屈曲点に相当する温度が DTG ピーク温度に一致した. 試料として使用した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の X 線回折及び TG の結果を Fig. 1, Tabl, 1 に示した.

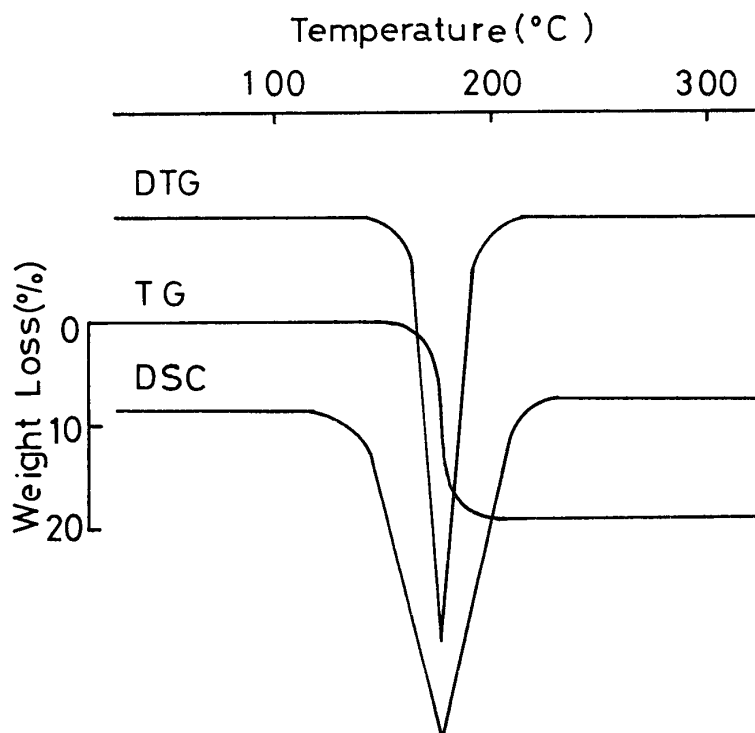


Fig. 1 TG & DTG & DSC Curves of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (atmosphere N_2)

Tabl. 1 Cu(OH)₂ の X 線粉末回折線

No.	d (Å)	I/I ₁	h k l	No.	d (Å)	I/I ₁	h k l
1	5.30	78	020	12	1.634	9	151
2	3.73	100	021	13	1.490	<5	113
3	2.84	9	110	14	1.471	13	200
4	2.63	80	002	15	1.439	13	152
5	2.50	40	111	16	1.324	9	080
6	2.36	22	041	17	1.285	9	240.202
7	2.26	58	130	18	1.247	<5	241.222
8	2.08	9	131	19	1.228	<5	153
9	1.790	<5	060	20	1.180	<5	082
10	1.715	42	150.132	21	1.133	9	044
11	1.661	9	023				134.260

2.2 実験方法

使用した熱分析装置は理学電機製 8001, 8002 で雰囲気調節を行ないながら測定できるようになっている。DSC の場合、昇温速度 10°C/min, 感度 ±4 m·cal/sec, チャートスピードは 8 mm/min, 熱電対はクロメル—アルメルを使用した。また DTA, TG 測定には昇温速度 10°C/min, 感度 ±50 μV, チャートスピード 4 mm/min, 熱電対は白金—白金13%ロジウムを使用した。

DTA, DSC とも標準物質としては α—Al₂O₃ を使用し、試料ホルダーには常に 10mg を採取した。CO₂, N₂ 雰囲気下の測定には 2 l/min の流速で行ない、流速の変動をさけるため 20 l のガスだめを通過せしめた。

X 線回折装置は理学電機製 GeigerflexSG-7 を使用し、また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 減圧雰囲気下における Cu(OH)₂ の DTA 曲線

Cu(OH)₂ の 760 mmHg から 5 mmHg までの各減圧雰囲気下における DTA 曲線を Fig. 2 に示した。Cu(OH)₂ の脱水については今までに数多くの研究がなされており減圧雰囲気下における DTA 曲線についても Buzdov ら⁵⁾ の報告がある。Buzdov ら⁵⁾ は 660 mmHg から 25 mmHg までの減圧雰囲気下にて 250°C 附近まで報告しているが、250°C 附近以上の減圧雰囲気下における DTA 曲線については報告されていない。本研究では 760 mmHg から 5 mmHg までの各減圧雰囲気下にて 400°C までの DTA 曲線を測定した。

TG の結果から Cu(OH)₂ の脱水温度を KOHLSCHUTTER ら (1930)¹⁰⁾ は 100°C, FRICKE ら (1949)¹¹⁾ は 150°C, GAUTHIER (1958)¹²⁾ は 170°C, ESCOFFIER (1960)¹³⁾ は 145°C, CHALYI ら (1961)¹⁴⁾ は 162°C としている。また LE' VAN MY (1963)¹⁵⁾ Buzdov ら⁵⁾ は DTA 法により各々 120°C~130°C, 176°C と報告している。

本、研究結果では DTA 法は 157°C, DSC 法は 159°C となり両法とも同様の温度となった。

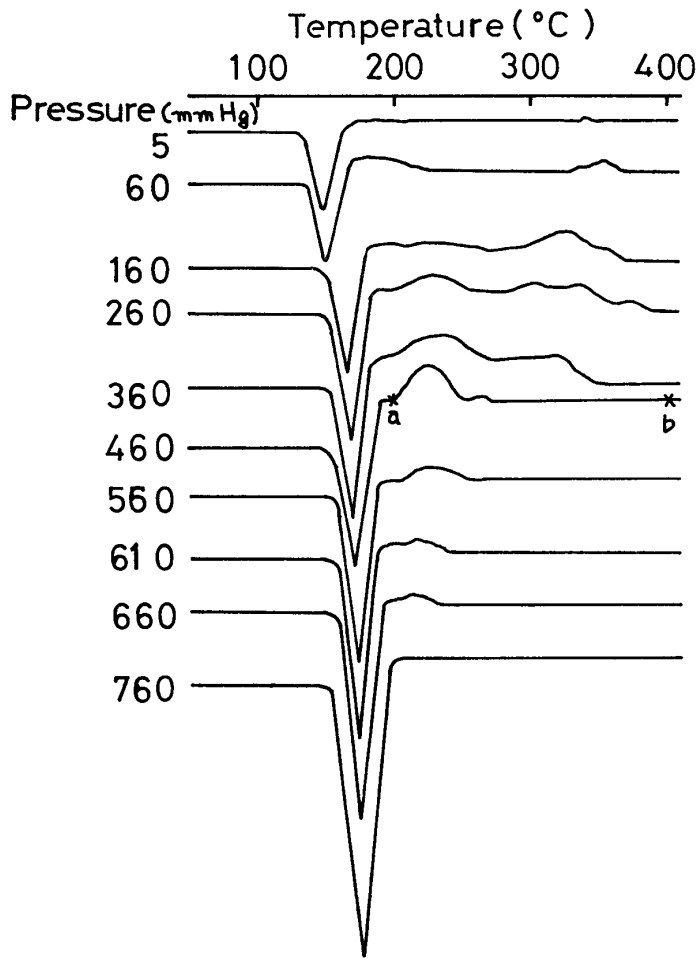


Fig. 2 DTA curves of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ under various pressure

Table. 2 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ における種々の雰囲気下の DTA 反応開始温度(°C)

Air	N_2	CO_2
169	157	184

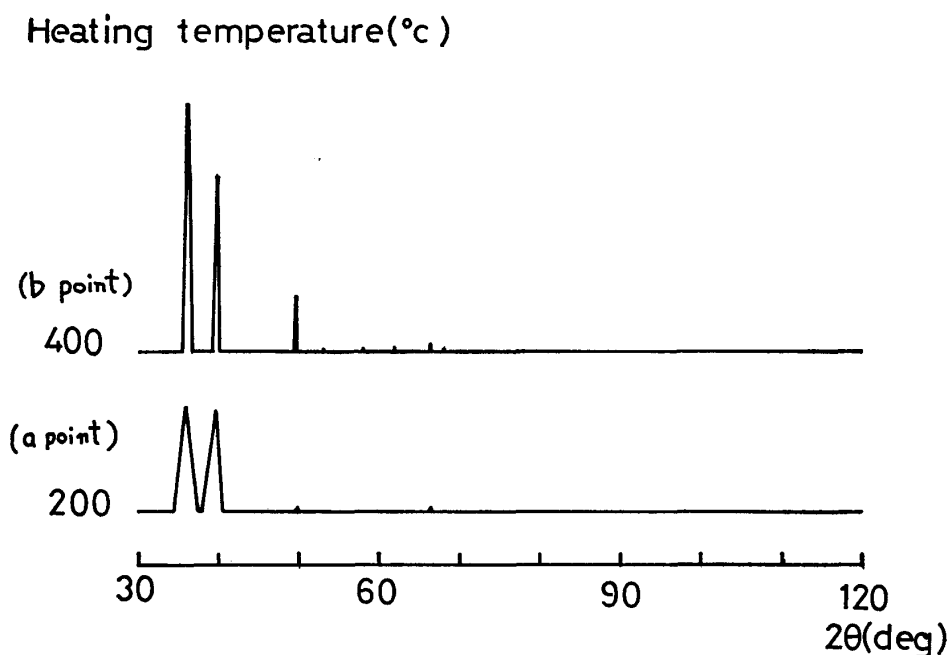
760mmHg では認められなかったが, 660mmHg からわずかに認められ, 減圧してゆくに従って大きくなり, 460mmHg で最大となった. 圧力が 460mmHg 以下に低下すると発熱ピークは次第とブロードとなり, 5mmHg 下では消失した. この発熱ピークについて検討するため発熱ピークが最大となった 460mmHg にて吸熱ピーク終了後の a point (200°C) と発熱ピーク終了後の b point (400°C) まで同一条件で加熱処理したものの X 線分析を行ない, その結果を Fig. 3 に示した.

Fig. 3 は縮尺の関係上, 全てのピークを示すことが出来なかった. 両回折線には CuO 以外のパターンは認められず発熱ピークは CuO だけに関係するものと思われた.(パターンのピーク強度を比較するために Table ではなく, 回折線をそのまま示した.) Fig. 3 から明らかなように 200°C にくらべ 400°C のパターンのピーク強度は非常に増大している. 例えば, (1.1.1) の回折

この値は N_2 雰囲気下において測定した場合で, 過去報告されている温度は全て Air 雰囲気下にて測定している. また過去に示されている温度が本研究結果よりも低い値の場合が多いが, これは $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の結晶度が悪かったためと思われる. LE' VAN MY¹⁵⁾ によると, 吸熱ピークが終了した後 200°C 附近にも吸熱ピークが現われることを報告しているが, 本研究では認められず, ただ 1つの吸熱ピークだけが現われた. Air, N_2 , 及び CO_2 雰囲気下における DTA 反応開始温度については Table. 2 に示した. Air, CO_2 雰囲気下の場合, DTA 反応開始温度は N_2 雰囲気

に比べ少し高くなっている. この事は水蒸気圧の影響によるものと思われる.

吸熱ピーク終了後において新たに発熱ピークが減圧雰囲気下の DTA 曲線上 (Fig. 2 参照) に現われた. この発熱ピークについては

Fig. 3 X-ray powder diffraction of Cu(OH)₂

線の半価幅は200°Cが0.84°, 400°Cが0.40°となり400°Cの場合, 200°Cに比べ半価幅が半分以下となった. また, a point(200°C), b point (400°C)の各 pointにおける比表面積をBET法により測定した結果a point (200°C)では56m²/g, b point (400°C)では46m²/gとなった. この結果より算出した粒径は200°Cが84Å, 400°Cが103Åとなりなり200°Cに比べ400°Cでは粒径がより小さくなった. これらのX線分析, および比表面積測定結果を総合するとDTA曲線上の460mmHgにおける200~300°Cに現われた発熱ピークは脱水反応により生成したCuOの結晶化に帰因するものと考えられた.

3.2 Cu(OH)₂の構造水の脱水熱および活性化エネルギー

3.2.1 DTA および DSC における構造水の脱水熱

DTAによるCu(OH)₂の構造水の脱水熱についてはBuzdovら⁵⁾によって同様の報告がなされており, 23.36kcal/moleと報告されている. ところがBuzdovら⁵⁾が使用したCu(OH)₂の組成は2%前後の不純物を含んでいると思われ, 従って本研究では組成値が理論値に一致する試料を用いて再検討を行なった.

Cu(OH)₂の構造水の脱水温度と圧力の関係をFig. 4に示した. 脱水温度は660mmHgから160mmHgまで直線的に低温側へ移行した. 160mmHg以降では脱水温度は急激に低下し, 5mmHgでは131°Cとなり, 660mmHgと5mmHgでは脱水温度が38°C低温側へ移行した.

構造水の脱水による熱量を算出するためにFig. 4の直線部分についてVánt-Hoffプロットを行ないFig. 5に示した. Vánt-Hoffプロットの直線部分について, (5)式を用いてCu(OH)₂の脱水熱を算出した. その結果14.8kcal/moleとなり, Table, 3に示した.

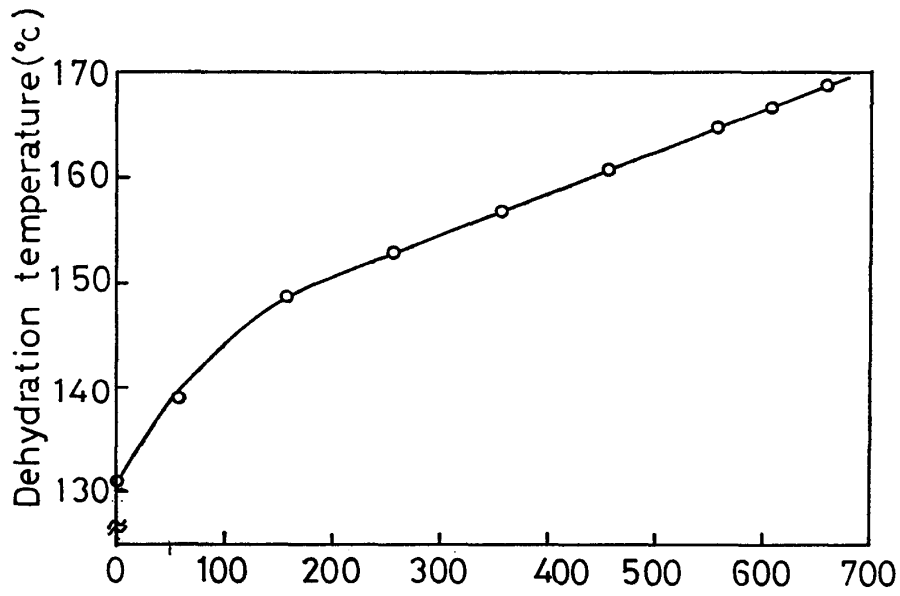


Fig. 4 Relation between dehydration temperature & pressure of $\text{Cu}(\text{OH})_2$

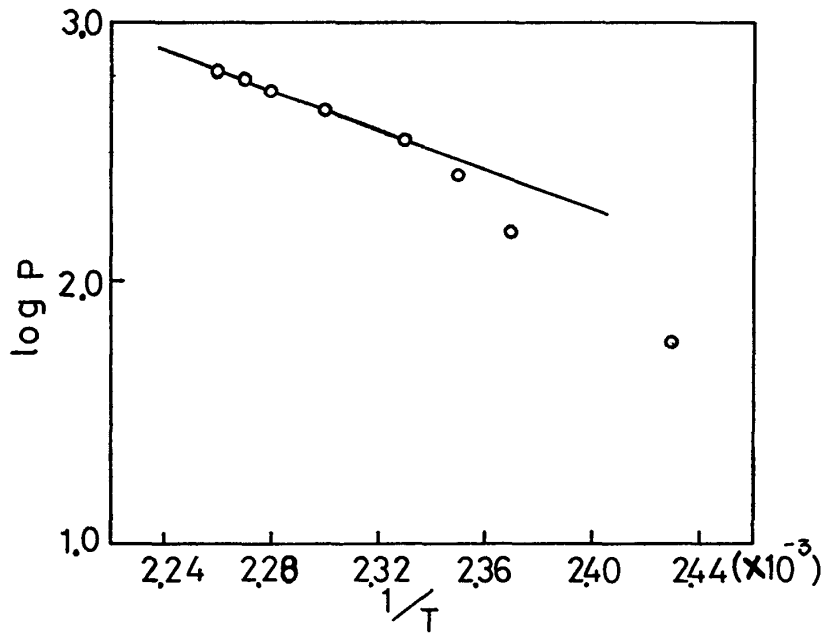


Fig. 5 Va'nt Hoff plot of $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Table. 3 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ における活性化エネルギーおよび脱水熱 (kcal/mole)

活性化エネルギー		脱水熱 エネルギー		
DTA 法	TG 法	DTA 法	DSC 法	計算値
11.1	9.9	14.8	11.4	11.2

Table. 4 種々の雰囲気下における $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の DSC 法における脱水熱 (kcal/mole)

Air	N_2	CO_2
11.4	11.4	11.5

DSC 法による Cu(OH)₂ の構造水の脱水熱についてはまだ報告されていない。本研究では Air, N₂, CO₂ 雰囲気下において DSC 曲線を測定した (Fig. 1 参照)。その結果, Fig. 2 に示した 760mmHg 下における DTA 曲線と同様の曲線を示した。この曲線のピーク面積より脱水熱を算出した結果を Table. 4 に示した。Table. 4 から明らかな様にいずれの雰囲気下においても同様な結果を示した。

以上, Cu(OH)₂ の構造水の脱水熱について検討した結果, Buzdov ら⁵⁾ が算出した脱水熱と本研究による結果, および著者らが算出した標準生成熱 (11.2 kcal/mole) とを対比すると相違がある。これはおそらく試料の組成, 結晶性の相違によるものと思われる。本研究の結果と (Table. 2 参照) 標準生成熱とを対比すると DSC 法による結果の方が DTA 法による結果より, 標準生成熱に近似した値を示し, Cu(OH)₂ の構造水の脱水熱測定には DSC 法による測定が適当である事がわかった。

3.2.2 TG 法および DTA 法による活性化エネルギー

TG 法による Cu(OH)₂ の脱水過程における活性化エネルギーについてはまだ示されていない。本研究により測定した TG 曲線を Fig. 1 に示した。Fig. 1 から明らかな様に 140°C 附近から Cu(OH)₂ の分解による減量を生じ, 240°C 附近で減量は終了した。この TG 曲線に (13) 式を適用する事により算出した活性化エネルギーは 9.9 kcal/mole となり, Table. 3 に示した。

昇温速度変化による DTA 曲線より算出した活性化エネルギーについては LE' VAN MY¹⁵⁾ の報告がある。LE' VAN MY¹⁵⁾ は常圧下において 12.0 kcal/mole と報告している。本研究結果より算出した活性化エネルギーは 11.1 kcal/mole となり LE' VAN MY¹⁵⁾ が報告した値と近似した結果となった。

3.3 Cu(OH)₂ の各分解率における比表面積, 粒径

Cu(OH)₂ の各分解率と比表面積との関係を Fig. 6 に, Cu(OH)₂ の各分解率と粒径との関係を Fig. 7 に示した。Cu(OH)₂ の脱水過程における比表面積, 粒径についてはま

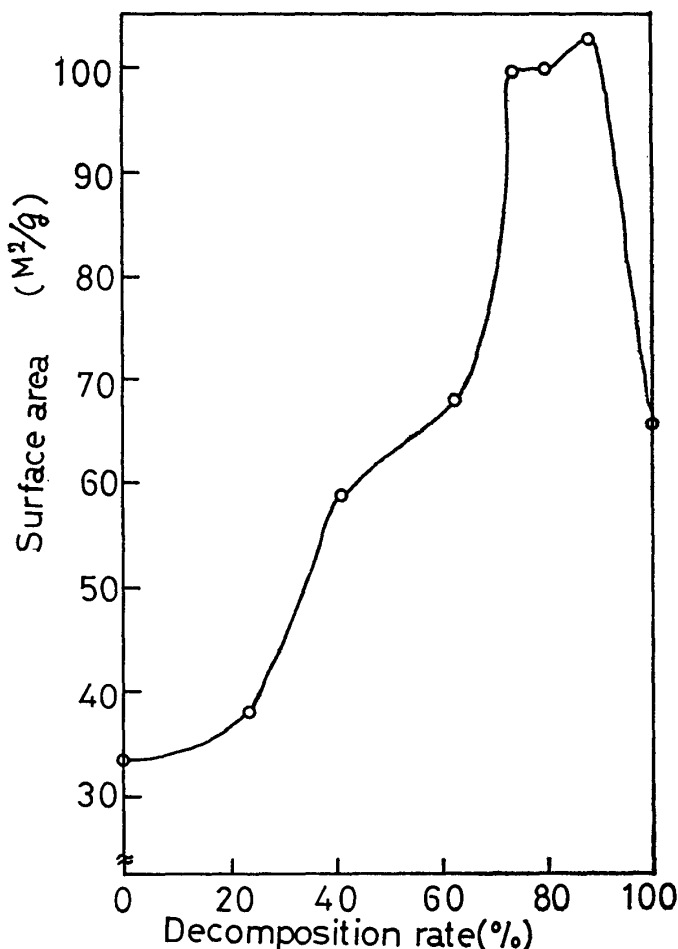


Fig. 6 Decomposition rate & surface area

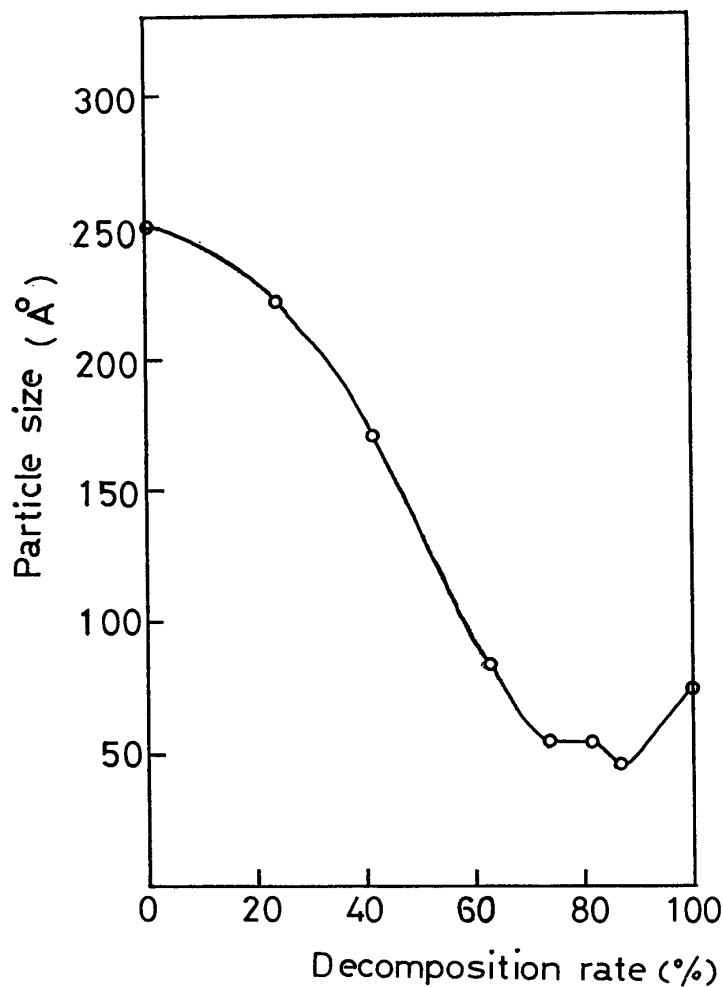


Fig. 7 Decomposition rate & particle size

とは逆に、各分解率の増加とともに粒径は低下してゆき、分解率 90%において最小値 46 Å を示し、分解率 100%では急に上昇し 73 Å となった。

4 総 括

以上 DTA を基にして $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の脱水過程について種々の雰囲気下にて研究した結果次の事が明らかになった。

1. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の N_2 雰囲気下における DTA 法による脱水温度は 157°C となり、圧力の低下と共に低温測に移行した。なお DSC 法では 159°C となった。
2. 脱水熱を測定した結果 DTA 法では 14.8 kcal/mole, DSC 法では 11.4 kcal/mole となり DSC 法の場合が計算値と一致した。
3. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の脱水における活性化エネルギーを DTA 法, TG 法より算出した結果 DTA 法では 11.1 kcal/mole, TG 法で 9.9 kcal/mole となった。
4. 脱水過程中の比表面積を BET 法より測定した結果、比表面積は分解率 90%において最大値 103 m^2/g を示した。また比表面積の測定結果から各分解率における粒径を算出した所、脱水

だ報告されていない。本研究に用いた各分解率における試料は 200°C オープン中にて一定時間熱処理し分解率 20~100%の試料を作成し比表面積を BET 法¹⁶⁾により測定した。

試料として用いたオリジナルの $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の比表面積は 34 m^2/g であり、Fig. 6 から明らかな様に分解率の増加とともに比表面積は増大してゆき、分解率 90%において最高値 103 m^2/g を示し、分解率 100%では急に低下し、66 m^2/g となった。この際の各分解率と粒径との関係を Fig. 7 に示した。粒径は粒子を球状と仮定し比表面積より算出した。試料として用いたオリジナルの $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の粒径は 250 Å であり、比表面積の場合 (Fig. 6 参

反応の進行と共に次第に粒径は減少し分解率 90% で最小値 46 Å となり、さらに分解反応が進行すると逆に増大した。

Reference

- 1) C. Cabannes-Ott ; *Ann. Chim (France)* [13] 5 905 (1960)
- 2) H. Jaggl and H. R. Oswald, *Acta Cryst*; 14, 1041 (1961)
- 3) A. Yu. Prokopchik and B. V. Beretskis, *Trudy Akad. Nauk Lit, SSR*, 2 (14) 51 (1958)
- 4) E. Sh. Ganelina, *Zhur. Prikl. Khim.*, 37 1358 (1964)
- 5) K. A. Buzdov and S. Sh. Tesheva ; *Russian Joual of Inorganic Chemistry*. 13 (3), (1968)
- 6) M. Kh. Karapet'yants and M. L. Karapet'yants "Tablisty Nekotorykh Termodinamicheskikh Veshchest" (Tables of some Thermodynamic Substance), *Trudy Moskov. Khim, tekhnol. Inst., Moscow*, 1961, No 34.
- 7) U. D. Veryatin, V. P. Mashirev, et al., "Termodinamicheskie Svoistva Neorganicheskikh Veshchestv" (Thermodynamic Properties of Inorganic Substances), *Atomizdat, Moscow*, (1965)
- 8) Eli. S. Freeman and B. J. Careoll, *Phys. Chem.*, 62 394 (1958)
- 9) 圓堂, 土井, 岡山理科大学紀要; 6 (1971)
- 10) V. KOHLSCHUTTER et M. LUTHI, *Helv chim Acta.*, (1930)
- 11) R. FRICKE et J. KUBACH, *Z. Electrochem.*, 53 76 (1949)
- 12) J. GAUTHIER. *Thése, Paris*, (1958)
- 13) P. ESCOFFIER, *Thése Ing-Doct., Lyon* (1960)
- 14) V. P. CHALYI, O. I. SHOR et S. P. ROZHENKO, *Ukrain Khim. Zhur*, 3. 27 (1961)
- 15) M. LE' VAN MY ; *Bull. Soc. Chim. France*, 545 (1963)
- 16) 管, ガス吸着による粉末表面積の測定, *化学と工業*, 3 387 (1950)