

## 塩基性炭酸銅 (II) の熱分解過程における結晶構造変化

金属系チーム 塩見 昌平, 南 秀明

## 要 旨

液相還元法による金属ナノ粒子合成プロセスにおいて、還元による溶液中の金属イオンの減少速度と金属イオンの供給源となる前駆体からの金属イオン溶出速度とのバランスは、ナノ粒子の析出状態をコントロールする上で極めて重要なファクターである。すなわち、前駆体の種類や形態により金属イオン溶出速度が変化すると、最終的に生成するナノ粒子の性状にも大きく影響が及ぶ。本研究では、銅ナノ粒子の合成に際し、前駆体として用いるための酸化銅を塩基性炭酸銅 (II) の熱分解により作製することを試みた。このとき、最終的に生成する銅ナノ粒子の形態を適切に制御するためには、塩基性炭酸銅 (II) の熱分解挙動および熱分解により生成する酸化銅の結晶状態を理解することが重要であると考え、高温 X 線回折法を用いた結晶構造の詳細な評価を行った。その結果、塩基性炭酸銅 (II) の実際の熱分解温度は、熱力学計算により求まる理想的な温度とよく一致することが確認されるとともに、昇温に伴う酸化銅の結晶子サイズおよび格子定数の変化の評価に対して高温 X 線回折法によるその場結晶構造解析が非常に有効であることが分かった。

## 1. はじめに

金属ナノ粒子のボトムアップ合成手法の一つである液相還元法は、安価かつ簡便に金属ナノ粒子を合成可能な手法であり、本手法を用いて、貴金属、遷移金属をはじめとするさまざまな金属種のナノ粒子の合成が試みられている<sup>1-3)</sup>。液相還元法では、金属イオンの供給源となる前駆体、金属イオンを還元するための還元剤、析出したナノ粒子を保護する分散剤などの物質を溶液中に添加し、反応を進行させることでナノ粒子を作製する。このとき、浴に添加する物質の種類や濃度、pH や温度といった合成条件を調整することで、得られるナノ粒子の性状を広い範囲でコントロール可能である。我々はこれまで、前駆体として酸化銅 (CuO)、還元剤としてヒドラジン、分散剤としてゼラチンを用いた水溶液中での Cu ナノ粒子の合成に関する研究を展開してきており、ナノ粒子析出反応を電気化学的に評価することで、粒径や形態の制御を可能としてきた<sup>3-5)</sup>。その中で、前駆体である CuO の比表面積や結晶状態を変化させると、CuO から溶液への Cu イオン溶出速度が変化し、結果として、さまざまな粒径分布の Cu ナノ粒子が析出するという実験結果を得た。つまり、同じ CuO という物質を前駆体として用いたとしても、その形状や結晶状態が異なると、最終的に生成する Cu ナノ粒子の性状は大きく変化する。たとえば、塩基性炭酸銅 (II) ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 粉末を 600°C および 800°C で熱処理して作製した CuO

と、これを前駆体を用いて作製した Cu ナノ粒子を図 1 に示す。塩基性炭酸銅を 600°C で熱処理して作製した CuO は比較的微細で大きな比表面積を有しているのに対し、熱処理温度が高くなると CuO は凝集し比表面積が小さくなる。同時に、これらを前駆体として用いた際に得られる Cu ナノ粒子の粒径分布も大きく異なってお

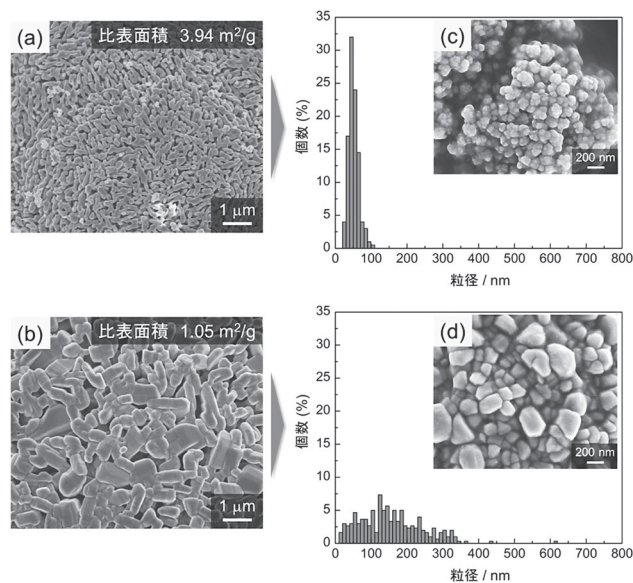


図 1. 塩基性炭酸銅 (II) を (a) 600°C, (b) 800°C で熱処理して作製した CuO の SEM 像, および、これらの CuO を前駆体として用いて作製した Cu ナノ粒子の SEM 像と粒径分布 (順に (c), (d))

り、熱処理温度 600°C で作製した CuO を用いた場合は、熱処理温度 800°C で作製した CuO を用いた場合に比べて平均粒径が小さく、分布もそろっている<sup>5)</sup>。このように、前駆体の形状や結晶構造はナノ粒子の析出挙動や形態に大きな影響を及ぼすことが分かっており、前駆体の状態を事前に正確に把握し、かつ、所望の状態の前駆体を作製するための手法を確立しておくことは、析出する Cu ナノ粒子の粒径分布制御の観点からきわめて重要である。

塩基性炭酸銅は緑青の主成分の一つであり、天然には孔雀石（マラカイト）や藍銅鉱（アズライト）といった鉱石として存在する<sup>6)</sup>。この中で、孔雀石は  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  という化学式で表され、加熱すると以下の反応式 (1) に従って熱分解が起こり、CuO が生成する<sup>7)</sup>。



本研究では、このような塩基性炭酸銅の熱分解反応がどのように進行するか、また、塩基性炭酸銅の熱分解により生成する CuO がどのような結晶性を有しているかを調べる手法として、高温 X 線回折法を適用した。X 線回折法とは、物質に照射された X 線の散乱、干渉を利用し、原子の配列すなわち結晶構造を解析する手法であり、X 線回折プロファイルにおけるピーク位置や強度比から、面間隔や格子定数などの原子配列に関する情報を得ることができる。高温 X 線回折測定法は、試料を加熱しながら X 線回折によるその場測定を行うことで熱による結晶構造の変化を捉えるものであり、本研究ではこの測定手法の有効性を検証することも目的のひとつである。

## 2. 実験方法

富士フィルム和光純薬製一級塩基性炭酸銅 (II) ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 粉末 0.5g を約 10 mm × 10 mm に切断した Si ウエハ上に乗せ、Anton Paar GmbH 製ドーム型加熱ステージ DHS1100 に設置し、リガク製 X 線回折装置 SmartLab を用いて高温 X 線回折測定を行った。図 2 に示すように、ステージ温度を 25°C/min の速度で昇温し、100°C から 1000°C まで、100°C ごとに温度を保持しながら測定を行った。測定に要した時間は、およそ 7 min であった。また、各温度で得られたプロファイルに対し Halder-Wagner 法を適用し、ピークの積分幅  $\beta$  を用いて x 軸に  $\beta / (\tan\theta \sin\theta)$ 、y 軸に  $(\beta / \tan\theta)^2$  をプロットすることで、その傾きと y 切片の値から結晶子サイズおよび格子歪を求めた。

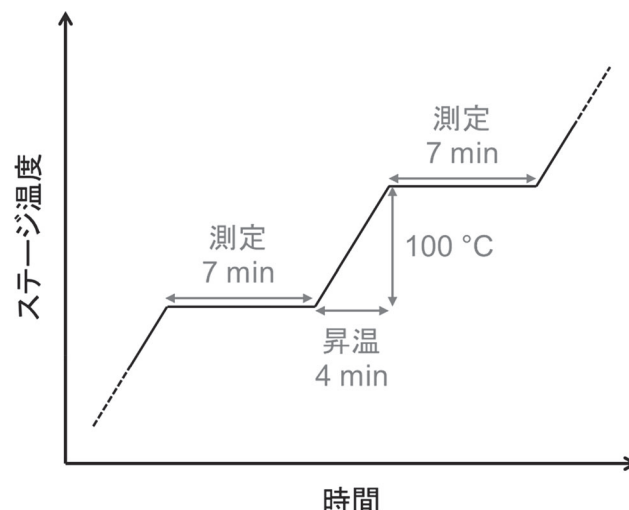


図 2. 高温 X 線ステージ温度プロファイルの模式図

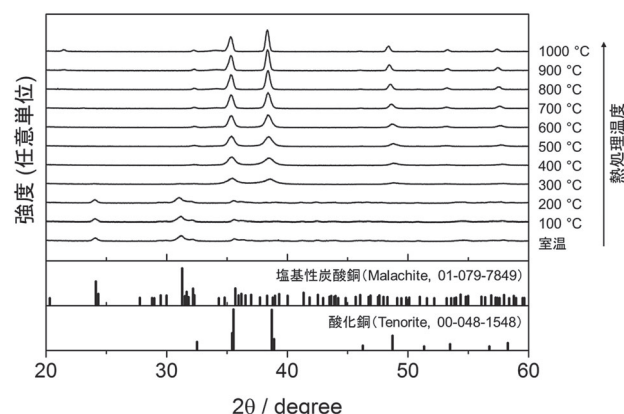


図 3. 高温 X 線回折プロファイル

## 3. 結果及び考察

塩基性炭酸銅 (II) を加熱ステージ上で昇温した際の高温 X 線回折プロファイルを図 3 に示す。室温でのプロファイルでは、孔雀石（マラカイト）に一致するピークが観測され、本試料は確かに  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  という組成の塩基性炭酸銅 (II) であることが確認できた。また、この塩基性炭酸銅 (II) のピークは 200°C まで見られ、300°C 以上に昇温すると塩基性炭酸銅 (II) のピークが消失し CuO のピークが出現した。すなわち、200°C ~ 300°C の間に、塩基性炭酸銅の熱分解が進行したことを示している。ここで、塩基性炭酸銅の熱分解を示す式 (1) について、自由エネルギー変化  $\Delta G$  を 100°C ごとに計算してみると、図 4 のようになった。ただし、反応に寄与する気体の分圧としては、室温での大気中の  $\text{CO}_2$

表 1. 熱力学計算に用いた標準生成エンタルピー, 標準エントロピー, モル比熱

	$\Delta H_{298\text{K}}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S_{298\text{K}}^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$a$	$b$	$c$	参考文献
CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	-1046.5	166.3	62.01	323.97	3.029	8
CuO	-155.2	42.7	38.8	20.1	—	9
CO <sub>2</sub>	-393.5	213.68	44.14	9.04	-8.54	9
H <sub>2</sub> O	-241.81	188.72	30.0	10.7	0.33	9

ただし,  $C_p = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^5 T^{-2}$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

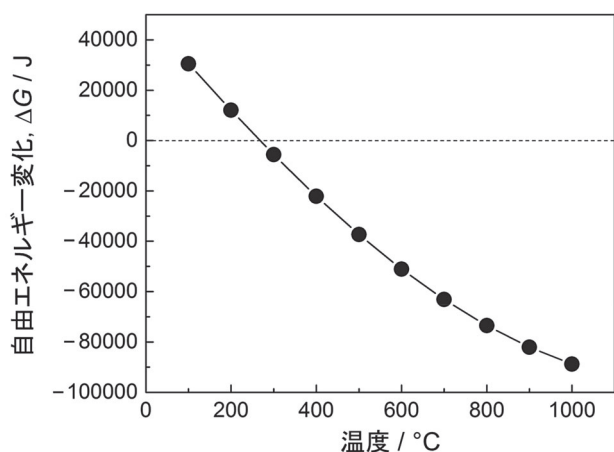


図 4. 各温度での塩基性炭酸銅 (II) 熱分解反応の自由エネルギー変化の計算結果

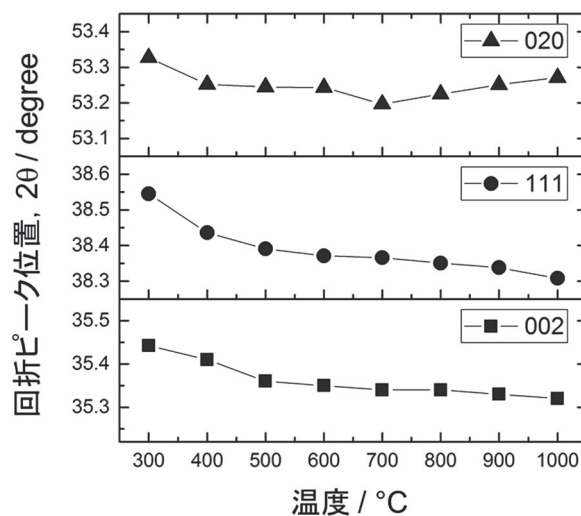


図 5. 高温 X 線回折プロファイルより得られた CuO の (002), (111), (020) 面からの回折ピーク位置  $2\theta$  の変化

分圧および H<sub>2</sub>O 分圧を参考に,  $P_{CO_2} = 3000$  (Pa),  $P_{H_2O} = 3000$  (Pa) と仮定した。また, 計算には表 1 の値を用いた<sup>8,9)</sup>。化学反応式の自由エネルギー変化が負の値をとるとき, 熱力学的に左辺から右辺に向かう反応が進行し得る。すなわち, 図 4 において, 自由エネルギー変化が正から負に転じる 200°C ~ 300°C の間で, 式 (1) に示した塩基性炭酸銅 (II) の熱分解反応が進行することを意味している。これは高温 X 線回折により得られた結果とよく一致しており, 熱力学計算により塩基性炭酸銅の熱分解温度を精度よく予測可能であることが分かった。本実験で得られた熱分解温度は, 過去の報告値<sup>7)</sup> に比べて少し低い温度であったが, この差異は, 実験環境によって CO<sub>2</sub> 分圧や H<sub>2</sub>O 分圧が異なることに起因すると考えられる。

図 3 に示した X 線回折プロファイルより, 300°C 以上

の温度で見られる CuO のいくつかのピーク位置が温度上昇に伴ってシフトし, なおかつピーク形状がシャープになっていることが読み取れる。図 3 のプロファイルより, CuO の (002), (111), (020) 面からの回折ピーク位置  $2\theta$  の変化を温度ごとにプロットしたものを図 5 に示す。ただし, 室温での (002), (111), (020) 面からの回折ピーク位置はそれぞれ 35.42°, 38.71°, 53.49° と報告されており<sup>10)</sup>, 本報では比較的回折強度が強く見つけやすいこれらのピーク位置について評価した。図 5 に示した回折角の変化は熱膨張に起因するものと考えられるが, ピークによって温度上昇に伴う変化の仕方や変化量が異なることが分かる。X 線が回折を起こし強め合う条件は,  $2d\sin\theta = n\lambda$  (ただし,  $d$  は結晶面の面間隔,  $\theta$  は結晶面と入射 X 線のなす角,  $\lambda$  は X 線の波長) と表

されるブラッグの式に従う。すなわち、X線回折において回折角は面間隔と上記ブラッグの式で対応付けられており、たとえば熱膨張により面間隔が大きくなると、ピークは低角側にシフトする。また、単斜晶系の場合、(hkl)面の面間隔 $d_{hkl}$ は、格子定数(3軸の長さ $a, b, c$ およびそれぞれの軸がなす角 $\alpha, \beta, \gamma$ )と以下のような関係を持つことが知られている。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac} \right) \quad (2)$$

ただし、単斜晶系において、 $\alpha=\gamma=90^\circ$ である。室温におけるCuOの格子定数は、 $a = 4.6883$  (Å),  $b = 3.4229$  (Å),  $c = 5.1319$  (Å),  $\beta = 99.506^\circ$ と報告されている<sup>10)</sup>。温度上昇による熱膨張は3軸の長さ $a, b, c$ にのみ影響を及ぼすとして、図5に示した回折角の変化を満たすように $a, b, c$ の値を決定すると図6のようになった。図6より、熱膨張挙動は軸ごとに異なっており、 $a$ 軸は温度上昇に伴い格子定数が大きく増加傾向を示しているのに対して $b$ 軸、 $c$ 軸は変化量が比較的小さいことが分かる。また、 $b$ 軸に至っては、700°C以上でわずかながら格子定数が減少した。以上のように、高温X線回折法を用いた結晶構造解析により、熱膨張の異方性について、軸ごとに切り分けた正確な評価が可能であることが分かった。

X線回折プロファイルにおいて、ピークの広がりから

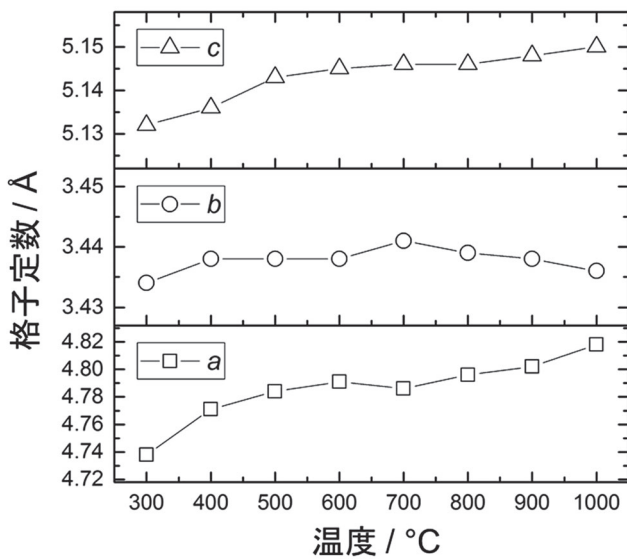


図6. (002), (111), (020)面からの回折ピーク位置 $2\theta$ の変化を満たすように求めた、各温度でのCuOの格子定数 $a, b, c$ の値

結晶子サイズや格子歪を定量的に見積もる試みはこれまでにも多くなされており、最も簡易的に、ある回折ピークに対応する結晶面に対して垂直方向の結晶子サイズ $t$ を算出する式として、 $t = \lambda / \beta \cos\theta$  (ただし、 $\lambda$ はX線の波長、 $\beta$ はピークの積分幅、 $\theta$ はブラッグ角)というScherrerの式<sup>11)</sup>が提案されているほか、Williamson-Hall法やHalder-Wagner法と呼ばれる手法を用いると、複数のピークの情報を用いて結晶子サイズと格子歪を同時に算出することもできる<sup>12-15)</sup>。中でもHalder-Wagner法はWilliamson-Hall法に比べて計算上設定が必要な定数が少なく、低角側の情報を有効的に利用できるという特徴を有している。図3に示した高温X線回折プロファイルより、Halder-Wagner法を用いて温度ごとの結晶子サイズを算出したところ、図7のようになった。CuOの結晶子サイズは300°Cのときおよそ50 Åであるが、昇温に伴って増大し、1000°Cではおよそ250 Åとなった。この結果より、塩基性炭酸銅(II)の熱分解温度を制御することで、結晶子サイズの異なるCuOの作り分けが可能であることが示唆された。また、熱膨張挙動と同様、高温X線回折法を用いた結晶構造解析が、熱処理による結晶子サイズ変化の評価についても非常に有効な手段であることが分かった。なお、Halder-Wagner法では、結晶子サイズのほかに格子欠陥に起因する歪についての情報も得られるが、この値は全ての温度でほぼ0%を示したことから、本実験で生成したCuOにはこのような格子歪はほとんど導入されていないことが分かった。以上のように、高温X線回

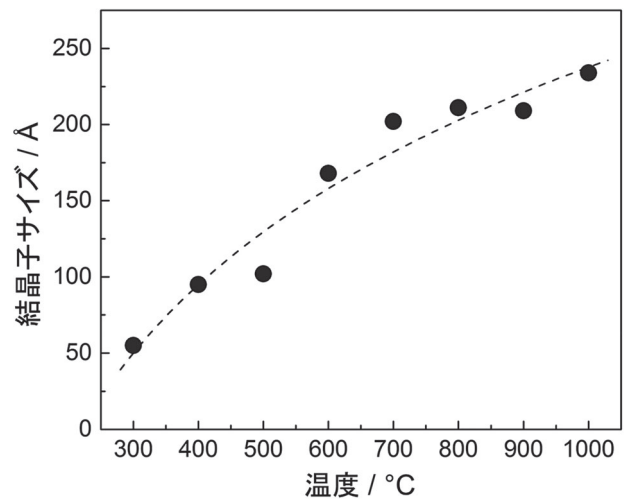


図7. Halder-Wagner法を用いて算出した各温度でのCuOの結晶子サイズ

折法では、TGやDSCのような他の熱分析では得られない熱処理過程での物質の相変態挙動や結晶構造変化を網羅的に評価することが可能であり、非常に有効な分析ツールとなり得ることが分かった。

図1(a, b)で示した実際の粒子の凝集挙動は、X線回折で得られる図7のような結晶子の成長挙動と対応している可能性があり、このように結晶子サイズや比表面積の異なるCuOを前駆体として用いて合成したCuナノ粒子は、その他の合成条件が同じでも全く異なる粒径分布を示すことから、液相還元法によるCuナノ粒子の合成において、前駆体であるCuOの形状や結晶構造などの状態を、電子顕微鏡およびX線回折法を駆使して正確に把握しておくことが、生成するCuナノ粒子の粒径分布制御のために非常に重要であると考えられる。

#### 4. まとめ

液相還元法によるCuナノ粒子の合成に際し、前駆体として用いるCuOの結晶状態を制御することを目的として、本研究では塩基性炭酸銅の熱分解によるCuOの生成挙動について高温X線回折法による結晶構造解析を行った結果、以下の知見を得た。

1. 高温X線回折法により得られる塩基性炭酸銅(II)からCuOへの相変態温度すなわち熱分解温度は、熱力学計算により求まる熱分解温度とよく一致したことから、本実験で使用した高温X線回折装置による相変態に関する評価の妥当性が確認できた。
2. CuOの熱膨張について、複数の結晶面の情報を総合することにより格子定数の解析を行った結果、*a*軸に比べて*b*軸、*c*軸の変化量は小さく、また、*b*軸は700°C以上で格子定数の減少が見られるなど、熱膨張の異方性や熱膨張挙動について詳細な評価が可能であることが分かった。
3. Halder-Wagner法によるCuOの結晶子サイズの評価を行ったところ、温度上昇に伴う結晶子サイズの増加が観測され、塩基性炭酸銅(II)の熱分解温度を適切にコントロールすることで、結晶子サイズの異なるCuOの作り分けが可能であることが示唆された。また、このような解析に基づいて、所望のCuナノ粒子を合成するための前駆体として最適なCuOを得るための基礎的なデータを取得することができた。

以上の知見に基づき、今後、CuO前駆体の結晶性と

析出するCuナノ粒子の形態との相関をより詳細に評価する予定である。

#### 参考文献

- 1) J. Turkevich, 他: Discuss Faraday Soc., 11, 55 (1951).
- 2) J. Polte: CrystEngComm., 17, 6809 (2015).
- 3) 塩見昌平, 他: 京都市産業技術研究所研究報告 No. 4, 28 (2014).
- 4) S. Shiomi, 他: J. Colloid Interf. Sci., 460, 47 (2015).
- 5) S. Shiomi, 他: IEEE Trans. Nanotech., 16, 588 (2017).
- 6) 久保亮五, 他編: “岩波理化学辞典第4版”, p760, 岩波書店(1987).
- 7) I. W. M. Brown, 他: Thermochem. Acta, 74, 23 (1984).
- 8) I. A. Kiseleva, 他: Phys. Chem. Miner., 19, 322 (1992).
- 9) 日本金属学会編: “金属物理化学”, p31, 日本金属学会(1996).
- 10) J. Langford, D. J. Louer, Appl. Crystallogr. 24, 149 (1991).
- 11) 早稲田嘉夫, 松原英一郎: “X線構造解析”, p121, 内田老鶴圃(1998).
- 12) G. K. Williamson, W. H. Hall: Acta Metall., 1, 22 (1953).
- 13) N. C. Halder, C. N. J. Wagner: Acta Crystallogr., 20, 312 (1966).
- 14) F. Izumi, T. Ikeda: 先進セラミックス研究センター年報, 3, 33 (2014).
- 15) B. Tomiczek, 他: Arch. Metall. Mater., 60, 789 (2015).