

銅有機酸塩の熱分解

横田 洋*, 熊谷俊弥**, 水田 進**

(昭和63年7月16日受理)

Pyrolysis of Copper Organic Acid Salts

Hiroshi Yokota*, Toshiya Kumagai**, Susumu Mizuta**

Pyrolyses of copper organic acid salts, *i.e.*, caprylate, laurate, stearate and naphthenate, were studied in the temperature range of 25 ~ 850°C in Ar or air flow by thermogravimetry (TG) - differential thermal analysis (DTA), infrared and X-ray analyses. Decomposition reaction of the salts followed by evaporation of the organic products were found to take place in the range of 200 ~ 350°C in Ar, where the solid product was metal copper.

In the case of an air atmosphere, decomposition reaction with combustion of the organic products and simultaneous oxidation of metal copper were found to take place.

On the final stage in air, retardation of the pyrolysis with a large tailing of weight decrease curve was found, which was considered to be caused by a formation of dense layer of copper oxide on the surface of the specimen. During the pyrolysis process solid products were metal copper, cuprous and cupric oxides. Final product heated up to 850°C was found to be cupric oxide.

1. 緒 言

金属有機化合物の熱分解により、高機能性の複合酸化物粉末及び薄膜を合成するための基礎研究の一環として、これまでイットリウム¹⁾およびバリウム有機酸塩²⁾の熱分解について報告した。本報では、銅有機酸塩の熱分解について述べる。酸化銅は、電子回路素子、センサー、触媒等に多く用いられ、複合酸化物としてもフェライトや $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_4$ 等の超電導体の構成元素として広く使用されているため^{3), 4)}, その原料となり得る銅の有機酸塩は広範な用途の可能性を持っている。これまでの銅有機酸塩の熱分解に関する研究として酢酸銅⁵⁾⁻⁸⁾とカプリル酸銅⁹⁾に関するものがいくつか報告されているが、本研究では、有機部分の炭素数や構造の異なる数種の有機酸銅(カプリル酸銅, ラウリン酸銅, ステアリン酸銅, ナフテン酸銅)を選び、炭化水素基の種類や熱分解雰囲気を変化させつつ熱分解の機構

について詳細に検討を行った。

2. 実験方法

2.1 原 料

Table 1 に示したごとく、市販の試薬を用いた。ナフテン酸塩はミネラルスピリット溶液、また、カプリル酸塩、ラウリン酸塩、ステアリン酸塩は粉末である。尚、カプリル酸塩は一水塩であった。

Table 1 Starting material.

Reagent	Supplier	Grade	State
Copper (II) caprylate monohydrate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Copper (II) laurate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Copper (II) stearate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Copper (II) naphthenate	Nakarai Chemical Co.	Chemical	Solution

2.2 キレート分析

銅の各有機酸塩を1~2g秤取し、空気中約600°C(本論文では $t/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$ を用いる)で1時間焼成し有機成分を燃焼除去した粉末を希塩酸に溶解し、この溶液をPAN指示薬, 0.01M, EDTA 標準液を用いて直接滴定し、金属含量を求めた。

2.3 熱分析

銅の各有機酸塩を約100mg白金容器に秤取し、約2.5

* 欄往原製作所: 東京都大田区羽田旭町11-1 〒144

** 化学技術研究所: 茨城県つくば市東1-1 〒305

* Ebara Corp.: 11-1, Hanedaasahi, Ohta, Tokyo 144, Japan

** National Chemical Laboratory for Industry: 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

cm³/sの流量のArおよび空気流中にて、100℃/h(0.028 K/s)の昇温速度で室温より850℃までの熱重量測定(TG)および示差熱分析(DTA)を行った。なお、後で述べる如くAr中では残渣として金属銅が生成することがX線分析から判明したため、残渣を空气中と同じく酸化銅に一致させるために、600℃より高温では空気を導入した。

2.4 赤外分析

ラウリン酸銅、ナフテン酸銅原料およびそれらをAr中あるいは空気中にて200～600℃の所定の温度で10～20分間焼成した時の残渣についてKBr錠剤法による赤外分析を行った。

2.5 X線分析

赤外分析に使用した試料のうち、270℃以上の高温で焼成した残渣および熱分析後あるいは熱分析途中より取り出した残渣等について粉末X線回析を行った。

3. 結果および考察

3.1 金属含有量

Table 2に分子量より推定される金属含有量、キレート分析より求めた原料試薬中の金属含有量、および600℃空気中で1時間焼成後の残渣を100%CuOであると仮

Table 2 Content of copper for starting material.

Reagent	Molecular weight	Metal content (wt %)		
		1*	2**	3***
Cu-caprylate	367.97	17.3	17.0	15.8
Cu-laurate	462.17	13.7	14.7	13.8
Cu-stearate	630.49	10.1	10.9	10.7
Cu-naphthenate	463.664	(10.2)	5.4	5.3

* Atomic weight of Cu/Molecular weight of Cu-organic acid salts.

** Calculated from chelatometry.

*** Calculated from weight changes between starting materials and residues.

定して、焼成前後の重量変化から計算した金属含有量を示した。ナフテン酸塩では試薬がミネラルスピリット溶液であるため、キレート分析値と分子量による推定値に大きな差が見られるが、他の試料ではほぼ一致している。重量変化から求めた値はいずれの試料でもキレート分析値とはほぼ一致しているが、わずかに小さい値が得られる傾向が見られる。これは、Cu₂O等の低級酸化物が残渣中に混在していることを示唆している。

3.2 熱分析(TG-DTA)

3.2.1 Ar中における熱分解

Fig. 1に各有機酸銅のAr気流中における熱分析結果を示す。まずカプリル酸銅のTGでは100～180℃にかけて、ゆるやかにわずかな減量が生じた後、240～280℃にて、急激な減量を示している。DTAでは吸熱ピークが70～100℃に1つ、240～280℃にかけて2つ見られる。70～100℃の吸熱は重量変化を伴わないため、融解等の相転移に基づくものと考えられる。100～180℃の減量は、

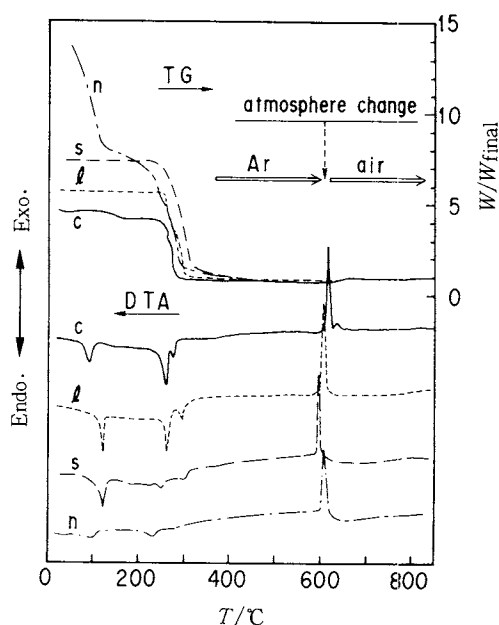


Fig. 1 TG-DTA curves of pyrolyses for some copper organic acid salts in Ar flow at heating rate of 100℃/h (0.028 K/s).

c : caprylate

l : laurate

s : stearate

n : naphthenate

試料重量の約7.7%に相当し、一水塩の重量が4.8%に相当することから、一水塩及び不純物として含まれていた水や有機成分の揮発が生じていると考えられる。240～280℃にかけての減量は、260℃と275℃を頂点とする2つの吸熱ピークを伴っていることから、240～265℃および265～280℃の2段階で熱分解・揮発が連続的に起こっていることがわかる。

ラウリン酸銅およびステアリン酸銅では、どちらも約120℃に相転移によると考えられる吸熱ピークを示すが、ラウリン酸銅では250～270℃および270～320℃の2段階の吸熱ピークと大きな減量が見られる。一方、ステアリン酸銅では240～320℃の範囲で減量が見られるが吸熱ピークは小さい。

ナフテン酸銅では室温より溶媒の揮発のため大きく減量した後、開始点は明確でないが200℃付近から熱分解と考えられる減量に移行し、300℃では減量を終了する。一方、DTAではピークが小さく終了点は不明瞭であるが、200℃より吸熱が観測される。このようにいずれの有機酸銅においても200～320℃という低い温度で、熱分解・揮発による減量が生じることがわかった。

次に600℃にて雰囲気空気を空気に切り変えた時の変化を

見ると、いずれもDTAではシャープな発熱ピークが空気導入後間もなく生じると共にTGでは徐々に重量が増加する様子が見られる。このシャープな発熱ピークは主に残留有機成分の燃焼により生じたものと考えられ、その後は残渣中の銅の酸化により重量増加が生じると考えられる。

3.2.2 空気中における熱分解

Fig. 2に空気中におけるラウリン酸銅およびナフテン酸銅の熱分析の結果を示す。なお空気中でのDTAピー

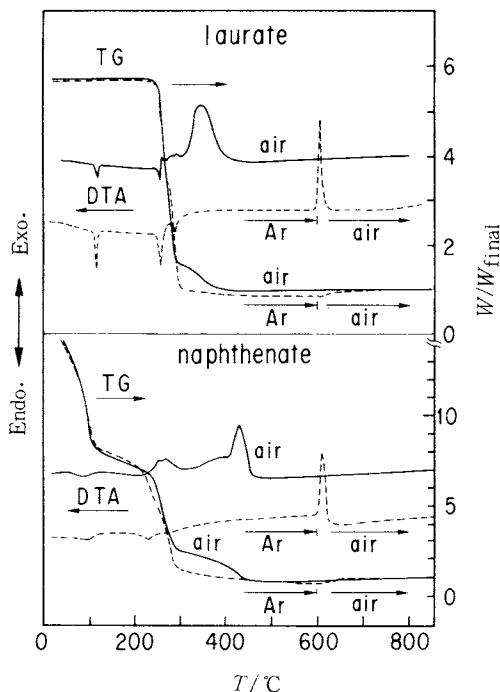


Fig. 2 TG-DTA curves of pyrolyses for copper laurate and naphthenate in air flow at heating rate of $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (0.028 K/s) in comparison with those in Ar.

クはアルゴン中でのそれに比べて著しく大きいので図中では感度を40%に下げて示してある。まずラウリン酸銅においては $250\sim 290^{\circ}\text{C}$ にかけての急速な減量と $290\sim 410^{\circ}\text{C}$ にかけてのゆるやかな減量(テーリング)が見られる。また、 250°C で一時吸熱を生じた後、 $260\sim 430^{\circ}\text{C}$ にかけて大きな発熱が見られる。 $250\sim 290^{\circ}\text{C}$ では、Ar中とはほぼ同様のTG曲線を示しており、 250°C では吸熱も見られることから、Ar中と同じく、まず熱分解による減量と吸熱が生じ、これに揮発した有機成分の燃焼が相乗していると考えられる。 $290\sim 430^{\circ}\text{C}$ の大きな発熱は、分解生成した有機成分の燃焼および金属銅の酸化による

と考えられる。空気中では減量にテーリングが見られ発熱もブロードとなり、Ar中よりも終了温度が 100°C 近くも高くなる。この理由については後で詳しく考察することとする。

ナフテン酸銅においてもラウリン酸銅とほぼ類似の結果が見られる。すなわち室温より溶媒の揮発による減量を示した後、まず約 $220\sim 300^{\circ}\text{C}$ にて発熱を伴う減量を示す。次に、 $300\sim 460^{\circ}\text{C}$ に大きな発熱を伴うゆるやかな減量(テーリング)が明らかに生じている。

3.3 赤外分析

3.3.1 Ar中における結果

ラウリン酸銅およびナフテン酸銅のAr中、空気中における赤外分析の結果をFig. 3, 4に示す。まずラウリン酸銅(Fig. 3(a))については、原料試薬では 2900 cm^{-1} 前後と $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に各々2～3本の大きな吸熱ピークが見られる。前者はC-H結合に基づく振動、後者はカルボキシレートによる振動吸収である。なお、 3500 cm^{-1} 付近に見られる幅広い吸収帯が 200°C 以上の加熱試

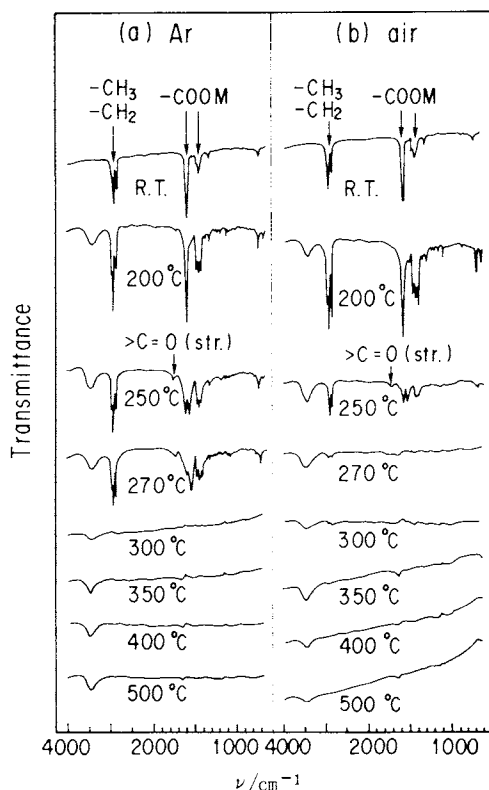


Fig. 3 Infrared spectra of copper laurate and its products pyrolyzed at various temperature for 10～20 min. in Ar and air.

料で現れているが、これは錠剤や試料への付着水によると思われる。250℃に加熱した試料からカルボキシレートの吸収ピークの形が変化し始め、反応が開始したことがわかる。250℃及び270℃のIRスペクトルを見ると1700 cm^{-1} 付近に小さなピークが出現してくるのが観察される。このピークはカルボニル基の伸縮による吸収と考えられるので、熱分解により生じたカルボン酸あるいはケトンが試料内に付着したものと思われる。また、300℃ではC-H結合の吸収ピークとカルボキシレートの吸収ピークの両者が完全に消失して熱分解が終了したことがわかる。これは、熱分析のTGの減量とよく対応している。

次に、Fig. 4(a)のナフテン酸銅では、原料試薬の赤外スペクトルは、ラウリン酸銅と同じく2900 cm^{-1} 付近と1400~1600 cm^{-1} に各々C-H結合とカルボキシレートによる吸収ピークが見られるが、さらに1700 cm^{-1} にも小さな吸収ピークが見られる。このピークは原料に含ま

れている不純物のカルボニル基による吸収ピークと考えられ、200℃加熱では消失している。カルボキシレートの吸収ピークは250℃から変化をはじめるが、ラウリン酸銅の場合と同様に1700 cm^{-1} 付近に熱分解生成物によるカルボニル基のピークが出現してくる。270℃ではカルボキシレートのピークが消失しているにもかかわらずC-H結合とカルボニル基が認められ、カルボキシレートの分解が生じた後でも、分解により生成した有機物が揮発せず残存しているものと想像できる。この様なピークは、イットリウムやバリウムの有機酸塩の熱分解においては見られなかった事であって銅の熱分解が200~300℃という低温で起るために有機生成物の残留が観測されたと言っていることができる。350℃ではC-H結合およびカルボキシレートの両者とも消失し、熱分解が終結したことを示唆する。

3.3.2 空気中における結果

ラウリン酸銅 Fig. 3(b) においては、C-H結合とカルボキシレートの吸収ピークは250℃より変化しはじめ熱分解が開始され、Ar中とはほぼ同様の経過をたどって300℃で完全に吸収ピークが消失し分解は終了している。

ナフテン酸銅 Fig. 4(b) では、250℃からC-H結合とカルボキシレートの吸収ピークが変化しはじめ熱分解が開始され、Ar中と同様の経過をたどって分解が進行するが、2900 cm^{-1} のC-H結合の振動吸収ピークは350℃過ぎまで見られており、熱分解有機生成物の残留の様子がうかがえる。そして400℃で分解が完了している。

3.4 X線分析

3.4.1 Ar中での結果

ラウリン酸銅、ナフテン酸銅をAr中で270℃、300℃、350℃に加熱した残渣のX線分析の結果ではいずれも金属銅のピークだけが認められた。既に報告した如くイットリウム有機酸塩では Y_2O_3 、バリウム有機酸塩では BaCO_3 が生成する。一般に金属有機酸塩の熱分解固体生成物は金属酸化物或は炭酸塩であることが多いが、銅有機酸塩では、酸素と金属の結び付きが弱く、有機物による還元雰囲気のため金属銅が生成することが判った。これまで酢酸銅等の熱分解においても金属銅の生成が報告されていることから、より炭素数の多い有機酸の塩を用いた本実験において銅が生成した事は妥当な結果と言える。

3.4.2 空気中での結果

次に空気中では、300℃焼成によりラウリン酸銅では金属銅と亜酸化銅(Cu_2O)が、ナフテン酸銅では金属銅のみのピークが現れた。これらは、いずれも更に高温(350, 400, 450, 500℃)で長時間保持することにより銅の酸化が進行する様子が見られた。最終生成物である酸化銅(CuO)は空気中の酸素により生成したと考え

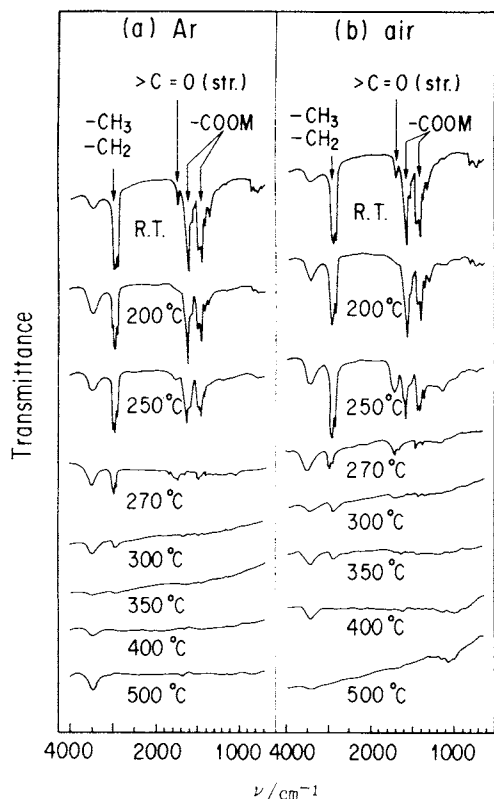


Fig. 4 Infrared spectra of copper naphthenate and its products pyrolyzed at various temperatures for 10 ~ 20 min. in Ar and air.

るのが妥当であり、ナフテン酸銅は勿論のことラウリン酸銅においても熱分解終了直後は空気中においても Ar 中の場合同様金属銅が生成していたものと考えられる。

3. 5. 熱分解機構の考察

Table 3 にこれまでの結果をまとめた。空气中, Ar 中にかかわらずナフテン酸銅の熱分解温度範囲はラウリン酸銅のそれより広がっている。これはナフテン酸塩が単一の物質ではなく種々の環状炭化水素を含むカルボン酸の塩であるためである。

Table 3 Thermal decomposition temperatures in Ar and air for Cu-laurate and Cu-naphthenate obtained by thermal, IR, XRD analyses.

Reagent	Atmosphere	Starting temp. (°C)				Finished temp. (°C)			
		TG	DTA	IR	XRD	TG	DTA	IR	XRD
Cu-laurate	Ar	250	250	200 ~ 250	270	320	320	300	
	air	250	250	200 ~ 250		410	430	300	
Cu-naphthenate	Ar	200	200	200 ~ 250	270	300	300	350	
	air	200	220	200 ~ 250		460	460	400	

次に、空気中と Ar 中の熱分解を比較してみる。TG 曲線の動きは、テーリングを別にすれば Ar 中と空気中ではほぼ同様であり、赤外・X 線分析からもほぼ同じ結果が得られていることから両者とも同じ機構により熱分解が生じた後、Ar 中では銅有機酸塩が熱分解して生成した有機物の揮発が生じ、空気中では有機物の燃焼及び金属銅の酸化が生じると考えられる。また、空気中での TG, DTA における反応終了温度は IR でのそれに比べ 50℃ 以上高いが、これは、IR では一定温度に長時間保持するのに対し、熱分析では昇温させつつ測定するためであると考えられる。特に空気中の場合、まず粉体試料の表面に酸化銅が生成するが、この時体積が膨張するために密な膜が粉体表面に形成される。そこで粉体粒子内部に残留している有機成分の放出が押さえられ、これが熱分解を抑制する。そこで昇温速度が比較的速い熱分析では分解反応がこれに追いつき切れなくなる。このため空気中では特に TG のテーリングを起こし見かけ上分解温度が高くなると考えられる。したがって分解終了温度は IR の

それを採用するのが妥当と考えられる。

4. ま と め

銅の数種の有機酸塩の原料について熱分析、赤外・X 線分析により熱分解機構の検討を行い、以下の点を明らかにした。

- 1) Ar 中では 200~350℃ にて、熱分解反応と有機成分の揮発が生じ、固相分解生成物として金属銅が生じる。
- 2) 空気中でも Ar 中と同じ機構で熱分解を生じた後、生成した有機成分の燃焼および銅の酸化が生ずる。
- 3) 空気中では試料表面に密な酸化銅の膜が形成され易いため、内部に残された有機酸銅の熱分解とそれに続く有機成分の揮発・燃焼が高温まで押さえられる結果、減量および発熱のテーリングが大きくなる。

文 献

- 1) 横田 洋, 熊谷俊弥, 水田 進, 熱測定 15, 59 (1988).
- 2) 横田 洋, 熊谷俊弥, 水田 進, 熱測定 15, 97 (1988).
- 3) 熊谷俊弥, 横田 洋, 川口建二, 近藤和吉, 水田 進, 日本セラミックス協会学術論文誌 98, 417-20 (1988).
- 4) T. Kumagai, W. Kondo, H. Yokota, H. Minamiue, S. Mizuta, *Chem. Lett.* 1988 551.
- 5) J.A. Hill, C.B. Murphy, G.P. Schacher, *Anal. Chim. Acta* 24, 497 (1961).
- 6) K.C. Patil, G.V. Chandrashekhara, M.V. George, C.N.R. Rao, *Canad. J. Chem.* 46, 257 (1968).
- 7) M.D. Judde, B.A. Plunkett, M.I. Pope, *J. Thermal Anal.* 6, 555 (1974).
- 8) R.C. Mehrotra, R. Bohra, "Metal Carboxylates", Academic Press, London and New York (1983), Chap. 3.
- 9) K.N. Mehrotra, S.P.S. Saroha, R. Kachhwaha, *Tenside Detergents* 18, 28 (1981).