

## 技術報告

## 金属銅中結晶性及び非晶性酸化銅(I)の分別定量

鶴岡 敬三, 菊田 芳和<sup>®\*</sup>

(1992年7月24日受理)

酸化銅(II)が含まれていない金属銅粉中の結晶性、非晶性の酸化銅(I)の分別定量を、湿式化学分析法とX線回折法とを組み合わせることにより行った。全量の酸化銅(I)は湿式化学分析法で、結晶性の酸化銅(I)はX線回折法から求め、両者の差から非晶性の酸化銅(I)を求めた。湿式化学分析法、X線回折法ともに再現性がよく、非晶性の酸化銅(I)を定量するのに有効であることが分かった。

## 1 緒 言

金属銅中の金属銅、酸化銅(I)、酸化銅(II)成分の分別定量には、湿式分析法を用いたいくつかの方法が提案されている<sup>1)2)</sup>。しかし実用に応用できるものは少ない。この理由は結晶性、非晶質の酸化銅が存在し、それらの溶解の程度が異なるので再現性のよい定量結果が得られないためと考えられる。ところが、結晶性、非晶性の酸化銅の分別定量についてはあまり検討されていない。湿式法だけでなくX線回折法を組み合わせると分別定量に良い結果が得られることが以前行った実験により分かった<sup>3)</sup>。今回更にX線回折法と湿式化学分析的手法とを組み合わせ、金属銅粉中の結晶性、非晶質の分別定量法を検討した。

すなわち、結晶性及び非晶質の酸化銅(I)の含量を全酸化銅(I)として湿式分析法で求め、又結晶性の酸化銅(I)をX線回折法で求め、両者の差より非晶質の酸化銅(I)を求めた。特に酸化銅(II)が含まれていない試料について酸化銅(I)の分別定量を試みた。比較のために不活性ガス融解酸素分析法によっても全酸化銅(I)の定量を行った。

## 2 実 験

## 2・1 試 料

試料は金属銅が主成分の粉体で、X線回折法で酸化銅(I)が検出されたりされなかったりする程度含まれている。しかし酸化銅(II)は検出されていない。若干の不純物金属成分を含んでいるが、回折法では検出されな

い。試料を大気中で長期間保存しておく、酸化銅(II)が検出されるようになる。

## 2・2 試 薬

標準酸化銅(I): 和光純薬工業製を用いた。X線回折法により不純物は検出されないことを確認し、金属銅及び酸化銅(II)は未検出であった。

塩化アンモニウム溶液: 試薬特級塩化アンモニウムと試薬特級炭酸アンモニウムを水に溶解し、試薬特級アンモニア水を加えた後、水で希釈し1Mとした。

窒素ガス: 純度99.9%以上のものを20wt%ピロガロール-アルカリ溶液に通気し、脱酸素したものをを用いた。

## 2・3 装 置

X線回折装置は理学電機製RAD-Bを用いた。ICP発光分析装置はジャーレルアッシュ製ICAP 575MARKIIを用いた。不活性ガス融解酸素分析法はLECO社製TC-436を用いた。表面の確認にはX線光電子分光装置(SSSI社製X-Probe)を用いた。これらの装置での実験条件をTable 1に示した。

## 2・4 実験方法

2・4・1 X線回折法 試料の粉碎混合などの準備操作は、すべて窒素雰囲気グローブボックス内で行った。測定は大気中で行っている。粉碎混合を大気で行うと酸化銅(II)が生じるなど組成が変化する。しかし10分程度のX線回折測定のみでは、大気中でも組成変化や酸化銅(I)の割合が増加することはないことを予備実験で確かめてある。ここでは標準添加法と検量線法を

\* 昭和電工(株)分析物性センター: 146 東京都大田区多摩川 2-24-25

Table 1 Experimental conditions for XRD, ICP-AES and XPS.

XRD	ICP-AES	XPS
Target: Cu X-Ray power: 50 kV×180 mA Slit: Divergence 1 deg Receiving 0.3 mm Scattering 1 deg Scan speed: 6 deg min <sup>-1</sup>	Wavelength: 224.7 nm Gas flow: Plasma 1.0 l/min Coolant 16 l/min Carrier 0.4 l/min Position: 15 mm above work coil	Target: monochromatized Al Measured range for Cu2p <sub>3/2</sub> : 925~945 eV Current power for X-ray generation: 10 kV×30 mA

検討した。

**2・4・2 湿式化学分析法** 分液漏斗に 1 M 塩化アンモニウム溶液 50 ml をとり、脱酸素した窒素ガスを 0.5 l min<sup>-1</sup> の速度で 10 分間室温で通気して脱酸素を行う。これに試料(約 0.5~1 g 精ひょうしたもの)を速やかに分液漏斗内にいれ、窒素ガスを液相に通しながら酸化銅を溶解させる。酸化銅はアンモニアアルカリ性で速やかに溶解したが、更に 10 分間窒素を通気しながらかき混ぜ溶解を実施した。この後分液漏斗内の気相部を窒素ガスでパージしながら数分間放置して浮遊している試料を沈降させ、十分に窒素ガスで置換した 10 ml 注射器で上澄み液を採取して、直ちにフィルターホルダー(5 mmφ, 0.45 μm)に接続して、液中に浮遊している微細な試料を濾別する。この溶液を希釈し、ICP 発光分光装置で定量した。試料中にはじめから酸化銅(II)が存在したり、又窒素ガス置換を十分行わないで溶解させると、銅・アンミン錯体 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> を生成して青色を呈する。しかし今回測定した試料はすべて呈色せず酸化銅(II)は未検出であった。従って溶解後の 1 M 塩化アンモニウム溶液(pH 10)中の銅イオンはすべて銅イオン(I)として換算定量した。

### 3 結 果

#### 3・1 X 線回折法

Fig. 1 に X 線回折図の例を示す。酸化銅(I)は比較的幅の広いピークとして観測される。このときの結晶子サイズを Si を基準として求めたところ、150 Å であった。従って X 線回折法ではこれより大きい結晶子サイズの酸化銅(I)を求めることになる。酸化銅(II)は 2θ が 35, 39 度付近にピークが現れるが、ここでは検出されていない。

標準添加法: 試料粉を 3 点精ひょうし、標準酸化銅(I)を添加し、乳鉢で 10 分以上混合し、ガラス試料ホルダーに充てんして速やかに測定した。酸化銅(I)(11

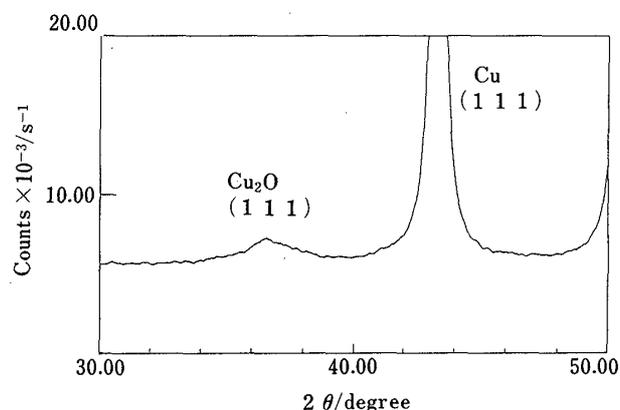


Fig. 1 XRD pattern of powder sample

1), 金属銅(111)各々の面積を求め、面積比を縦軸に、添加量を横軸にプロットして求めた。

Fig. 2 に結果を示す。この試料については 4 wt% の結晶性酸化銅(I)があることが分かる。この方法は検量線を用意する必要はないが、測定に手間がかかるので試料数が多い場合には適さない。

検量線法: 酸化銅(I)が検出されない金属銅粉約 0.5 g を 4 点精ひょうし、乳鉢にいれる。これに標準酸化銅(I)を加え各々 10 分間粉碎、混合しガラス試料ホルダーに充てんし、速やかに測定し検量線を作成した。

添加した酸化銅(I)濃度を横軸に、酸化銅(I)及び金属銅それぞれの(111)回折線の面積比を縦軸にして検量線を作成した。Fig. 3 に示すように直線性のよい検量線が得られた。

以下に示す値は検量線法によって求めている。

X 線回折による定量分析において重要なことに、第一として配向の問題がある。使用する試料が微細で、試料ホルダー内ですべての方向に無配向であるというような条件を満たすことが重要である。これについては酸化銅(I)の検出されていない試料金属銅粉を用い、Cu(11

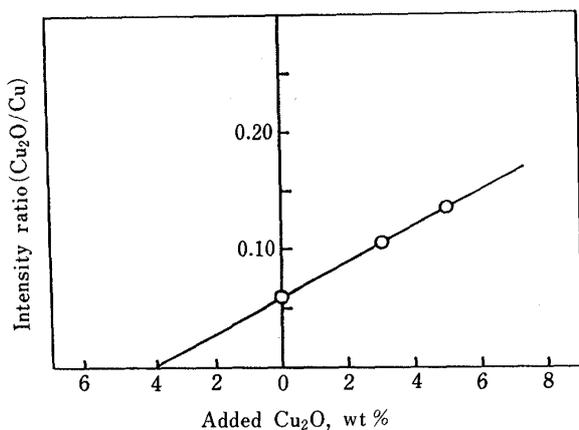


Fig. 2 An example of standard addition method

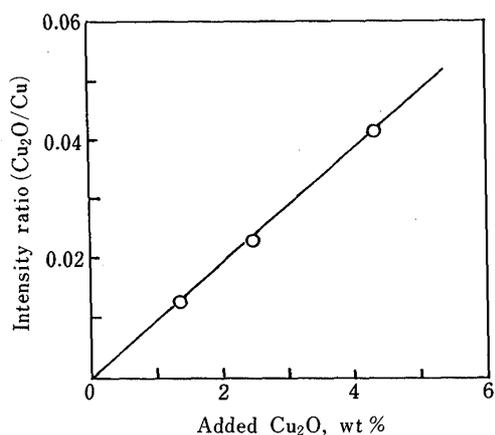


Fig. 3 Calibration curve for XRD method

1) と Cu(200) 回折線の面積比をチェックした。もし配向があればこの二つのピーク面積比は変動するはずである。8回の測定で、面積比平均 2.5, 標準偏差 0.094, RSD=3.8% で再現性があり、無配向であると判断できる。酸化銅が検出される場合でも酸化銅は金属粉粒の内・表面に存在するであろうから配向の影響は無視できると考えられる。

第二は、検量線法において被検出成分と他の成分(マトリックス)との質量吸収係数が異なるので補正が必要となることである。しかしこの系では、マトリックス成分(金属銅)の質量係数の影響をほとんど受けずに直線的に比例した。これは金属銅と酸化銅(I)の質量吸収係数がそれほど大きくは変わらないこと、及び被検出成分である酸化銅(I)の割合が少ないためと思われる。

従って、この試料に対して X 線回折法による測定は

有効であると判断できる。

### 3.2 湿式化学分析法

この化学分析法の確認のため、試料に標準酸化銅(I)を添加して回収率を求めた。この試料は酸素との活性が高く、1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) で酸化銅を溶解するとき窒素ガスによる置換を十分に必要がある。窒素ガスによる置換が不十分であると金属銅も酸化され、溶解してしまう。このとき回収率は 100% を超えてしまう。しかし窒素置換を十分行ったところ、ほぼ 100% の回収率が得られた。酸素との接触を避けることがこの方法のポイントであり、ここに留意すれば金属銅粉の全量の酸化銅測定法とし可能であると考えられる。

### 3.3 不活性ガス融解酸素分析法との比較

塩化アンモニウム溶液で酸化銅が不足なく溶解され、かつ金属銅が溶解されることがないことを不活性ガス融解酸素分析法で確認した。不活性ガス融解酸素分析法は試料をカーボンにつばに入れ温度を上昇させる。このとき発生した酸素がカーボンと反応して一酸化炭素及び二酸化炭素を生成させる。この後すべて二酸化炭素に酸化して赤外線吸収法で検出する方法である。この方法の金属銅に対する検討結果はここでは略すが、この方法で得た酸化銅(I)の割合を湿式分析法と比べると Table 2 に示すようになる。Table 2 から分かるように、両者の値は比較的よく一致している。このことは、これらの二つの手法がそれぞれ、結晶性及び非晶性を合わせた全酸化銅(I)の割合を過不足なく反映していることを表している。

### 3.4 表面について

酸化銅(II)は、X 線回折法で検出されておらず、又塩化アンモニウム溶液で溶解させたときにも青色に呈色

Table 2 Comparison of the results by wet chemical method and by inert gas fusion oxygen determination method

	Cu <sub>2</sub> O, wt %		
	sample A	sample B	sample C
Wet chemical method	16	24	15
Inert gas fusion oxygen Determination method	14	26	11

Table 3 Reproducibility of the wet chemical and the XRD methods with the same sample

	Cu <sub>2</sub> O, wt%	
	Wet chemical method	XRD method
Experiment 1	15	6.7
2	14	6.5
3	13	6.6
Average	14±1	6.6±0.1

しないことより、酸化銅(II)はバルク的には存在しないと判断できる。しかし表面には存在する可能性があるため X 線光電子分光法で表面を測定した。試料はすべてグローブボックス内で取り扱い、大気には触れさせていない。Cu2p<sub>3/2</sub>の結合エネルギーは酸化銅(I)で932.5 eV前後、酸化銅(II)で933.5 eV付近に現れる<sup>4)</sup>。この試料は常に932 eV付近に現れる。又酸化銅(II)は主ピークの隣に特徴的なサテライトピークを持つが、この試料では現れなかった。従って表面は酸化銅(II)になっていないと考えられる。

### 3・5 再現性

ある同一試料銅粉について、湿式法と X 線回折法とで3回ずつ繰り返して、酸化銅(I)を求めた値を Table 3 に示す。各々の手法とも再現性はよい。

湿式法で得られた値は結晶性と非晶性を合わせ全量の酸化銅(I)の割合を示すものと考えられ、これに対して X 線回折法で求めた値は結晶子サイズが150 Å以上の結晶性の酸化銅(I)の割合を示す。従って両者の差は非晶質の酸化銅(I)の割合を示すことになると考えられる。つまり上の例でいえば

$$\begin{array}{l} \text{湿式法} \\ \text{[全酸化銅(I)]} \\ 14\% \end{array} - \begin{array}{l} \text{X 線回折法} \\ \text{[結晶性酸化銅(I)]} \\ 6.6\% \\ \text{=非晶質酸化銅} \\ 7.4\% \end{array}$$

このように X 線回折法、湿式法の組み合わせにより、金属銅粉中の結晶性及び非晶質の酸化銅(I)の分別定量が可能となった。非晶性の酸化銅については粒子径と比表面積より計算で求める方法が提案されているが<sup>5)</sup>、いくつかの仮定が入っていて問題があると考えられる。それに対してここに示した方法は直接的に求めるものであり、有効であると考えられる。

今回は金属銅と酸化銅(I)しか入っていない試料を扱ったが、酸化銅(II)が入った場合でも、酸化銅(II)は塩化アンモニウム溶液で青色に呈色するから、全酸化銅(II)は比色法より求め、結晶性の酸化銅(II)を X 線回折法で求めることにより、酸化銅(I)、酸化銅(II)各々の結晶性、非晶性の割合を求めることができると考えられる。

(1992年6月、第53回分析化学  
討論会にて一部発表)

### 文 献

- 1) 並木美智子, 広川吉之助: 分析化学, **28**, 213 (1979).
- 2) 松本 健, 木羽敏泰: 分析化学, **30**, 12 (1981).
- 3) 菊田芳和, 阪本 博: 分析化学, **39**, T1 (1990).
- 4) D. Briggs, M. P. Seah: "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", 1st ed., p. 496 (1984), (John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore).
- 5) M. S. W. Vong, P. A. Sermon, K. Grant, *Catal. Lett.*, **4**, 15 (1990).



**Fractional determination of crystalline and non-crystalline copper(I) oxide in metallic copper.** Keizo TSURUOKA and Yoshikazu KIKUTA (Analysis and Physical Properties Center, Showa Denko K.K., 2-24-25, Tamagawa, Ohta-ku, Tokyo 146)

Crystalline copper(I) oxide and non-crystalline copper(I) oxide in copper powder, in which no copper(II) oxide was included, were determined by a combination of wet chemical and XRD methods. The XRD method gave the concentration of crystalline copper(I) oxide and allowed the non-crystalline copper(I) to be subtracted from the total copper(I) oxide concentration found by the wet chemical method. This combination method is found capable to obtain the concentration of non-crystalline copper(I) oxide because of good reproducibility of both wet chemical and XRD methods.

(Received July 24, 1992)

***Keyword phrases***

fractional determination of metallic copper; crystalline and non-crystalline copper(I) oxides; combination of wet chemical and XRD methods.

---