

報 文

コバルト酸化物の熱的挙動

桑田信一郎, 天満照郎*

一酸化コバルト及び四三酸化コバルトの熱的挙動を, 示差熱天秤及び昇温 X 線回折装置を用いて室温から 1200 までの温度範囲にわたり究明した。その結果, 昇温時の 940 における減量を伴う吸熱反応は $\text{Co}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ なる反応の(a)で示され, 温時の約 500 から徐々にはじまる反応及び降温時の 780 における增量を伴う発熱反応は(b)で示されるものであることが判明した。

また, 一酸化コバルト及び四三酸化コバルトは室温, 空気中において安定であるが, 焼成温度が低い等の原因で生じる結晶性の良くない四三酸化コバルトは空気中の酸素を吸収して高位の酸化物に変化し, その際, 酸素は格子の間げきに入るため, 結晶構造は変化せず, ただ格子にひずみを生じたり, クリスタリットが小さくなるのみであることが, X 線回折線の半値幅の分析から推定された。

試料中の四三酸化コバルトの量を精密に求めるため, X 線回折計を使い, Fe_3O_4 を内標準物質として定量したところ良好な結果が得られた(標準偏差 1.35%)。

1 緒 言

コバルトの酸化物については Co_2O , CoO , $\text{Co}_{16}\text{O}_{17}$, Co_6O_7 , Co_4O_5 , Co_3O_4 , Co_5O_7 , Co_7O_{10} , Co_2O_3 , $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$, Co_3O_5 及び CoO_2 等多くの報告があるが, それらのうち一酸化コバルト(CoO), 四三酸化コバルト(Co_3O_4)及び三二酸化コバルト(Co_2O_3)のみが遊離の形で比較的安定に存在するといわれている¹⁾。しかし, それらの性質については明らかでない点が多い。ペルギーから輸入される酸化コバルトには, 大別してコバルト含有率が約 75~76% の grey cobalt oxide と約 71~73% の black cobalt oxide とがあり, いずれもコバルト酸化物の混合物である。それらの関税率表上の分類としては, 第 28 類(単一な無機化学工業生産品), 第 32 類(着色料)及び第 38 類(単一でない化学工業生産品)等が考えられ, その分類のためには各酸化物の安定性等の物理的化学的性質, 製造法, 組成等が問題となる。本報においては, 主として昇温 X 線回折分析 熱分析によって各コバルト化物の熱的挙動, 調製法及び一酸化コバルトと四三酸化コバルトの混合物中の四三酸化コバルト定量法について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2・1 試薬

酸化コバルト(Co_2O_3): Merck 製
酸化コバルト(Co_2O_3): 和光純薬製
酸化コバルト(Co_2O_3): 純正化学製
水酸化コバルト($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): 和光純薬製
これらの試薬はそれぞれ X 線回折計によって不純物に基づく回折線が現われないことを確認し, また十分微粉末であったので, そのまま用いた。

2・2 応用試料

Grey cobalt oxide(75/76): Societe Generale des Mineral(Belgium)
Black cobalt oxide(71): " (")
Black cobalt oxide(73): " (")
これらはいずれも陶器の着色剤等の用途で輸入されたものである。

2・3 装置及び測定条件

X 線回折計: 理学電機製, ガイガーフレックス D 2型
Target : Fe, Voltage : 25KV, Current :
12mA, Detector : SC

試料高温装置: 理学電機製, A - 4 型
昇温装置: 理学電機製, プログラム式自動温度制御装置

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

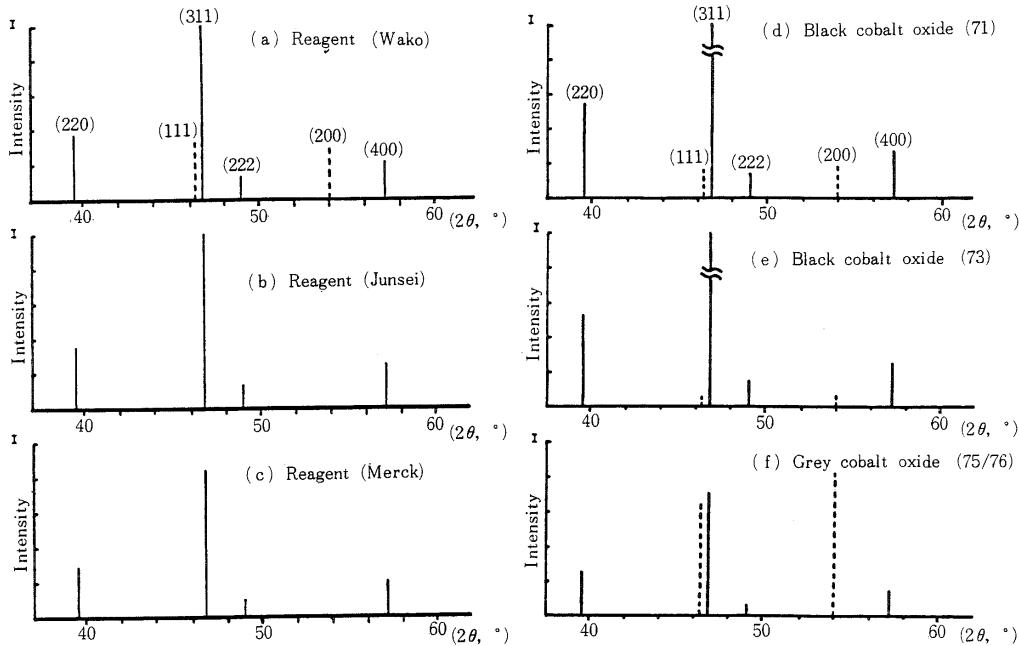


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of cobalt oxides

: Co_3O_4 (ASTM No.9-418), : CoO (ASTM No.9-402)

Heating rate : 1.25 / min , Cooling rate :
 7.5 / min , Scanning range : 45.5 ~ 48.5 °
 (2)

熱分析装置 : 理学電機製 , 高温型示差熱天秤 8002HD 型

Standard sample : -Alumina , DTA
 sens. : $\pm 100 \mu\text{V}$, TG sens. : 10mg , Heatin
 or cooling rate : 15 / min

試料混合機 : Spex 製 , mixer mill No.8000

3 結果及び考察

3・1 X線回折分析

3種類の試薬酸化コバルト , grey cobalt oxide 及び 2種類の black cobalt oxide の X 線回折図をそれぞれ Fig.1 の(a) ~ (f) に示す。

試薬の酸化コバルトはいずれも四三酸化コバルト (ASTM カード No.9 - 418) の回折線を示す。和光純薬製の試薬にはその他に一酸化コバルト (ASTM カード No.9 - 402) の回折線も認められるが , 3種類の試薬とも ASTM カード No.2 - 770 の三二酸化コバルトの回折線は認められない。

Grey cobalt oxide 及び black cobalt oxide の X 線回折図には , 四三酸化コバルトと一酸化コバルトの回折線が認められる。

測定したすべての試料に認められる四三酸化コバルトの回折線は Merck 製の試薬酸化コバルトにおいては非常に幅広く , クリスタリットが小さいことを示唆している。各試料の回折図中の四三酸化コバルトの(311)の回折線の半値幅 (鉄管球を用いて測定した 2 の度数で表わした。) を Table 1 に示す。

Table 1 Half width of Co_3O_4 (311)reflection

Sample	Half width (°)
Kobalt (III) oxid (Merck)	0.365
Cobalt oxide (Wako)	0.228
Cobalt trioxide (Junsei)	0.225
Grey cobalt oxide	0.230
Black cobalt oxide (73)	0.233

この半値幅の広がりの原因については現在追究中であるが , 3・7 において簡単に考察した。

3・2 热分析

各試料について , 示差熱分析 (以下 DTA と略記する。) 及び熱天秤 (以下 TG と略記する。) による分析を行つ

報文 コバルト酸化物の熱的挙動

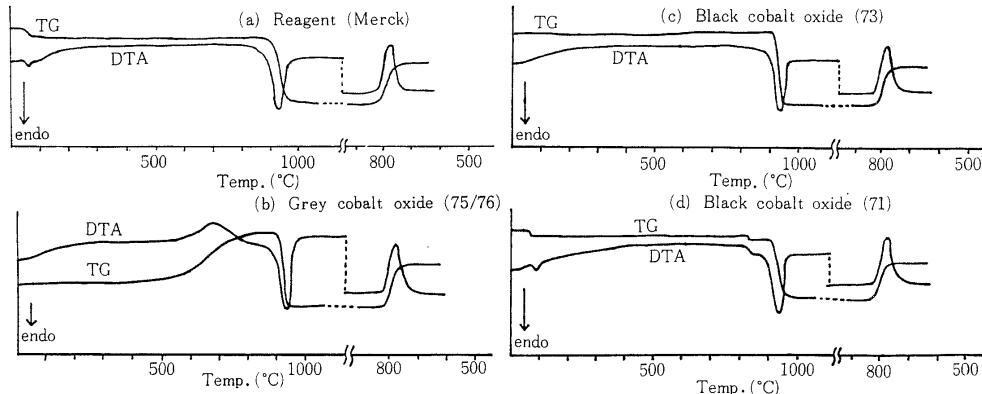


Fig. 2 DTA-TG diagrams of cobalt oxides

た結果、Fig.2 に示すような、DTA-TG 図が得られた。和光純薬製及び純正化学製の試薬については、Fig.2 (c) に似たパターンを示した。

Merck 製の酸化コバルトは約 50 及び約 100 付近に減量を伴う吸熱反応（減量約 4%）が、また約 920 付近に減量吸熱反応（減量約 6.3%）が、それぞれみられた。

Grey cobalt oxide の DTA-TG 図には、約 500 付近から徐々に增量を伴う発熱反応（增量約 3%）が、また約 940 で減量を伴う急激な吸熱反応（減量約 6%）がみられた。Black cobalt oxide においては、さきの增量を伴う吸熱反応は顕著ではない。Black cobalt oxide (71) に現われている 80~100 における吸熱反応（約 0.3% の減量）及び約 820 付近の吸熱反応（約 0.3% の減量）は、製造原料中の不純物である炭酸ソーダの付着水の脱水（前者）及び脱炭酸（後者）に起因するものと考えられ、このことから Black cobalt oxide (71) は炭酸コバルトを原料とし、820 以下の温度で焼成したものと

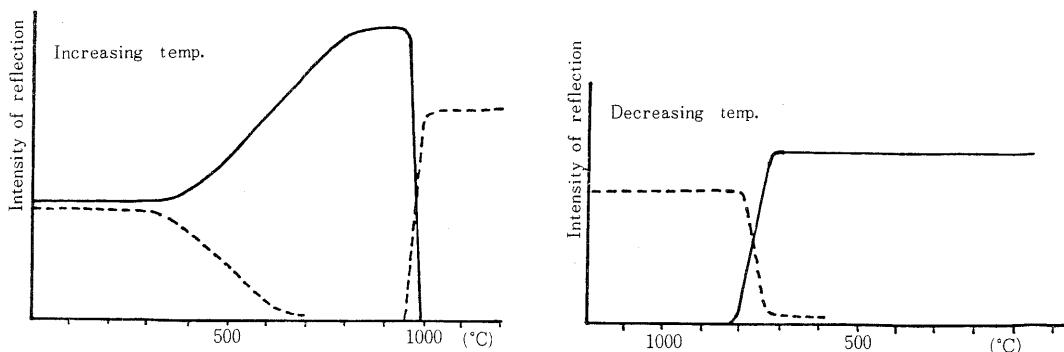
推定できる。

3・3 昇温 X 線回折分析

3・2 の熱分析によって検出された各熱異常の内容を明らかにするため、昇温 X 線回折分析を行った。

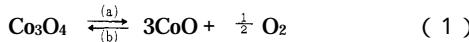
Grey cobalt oxide における四三酸化コバルトの (311) の回折線強度と一酸化コバルトの (111) の回折線強度の温度変化を追跡した結果 Fig.3 が得られた。それによると、昇温時においては、約 500 から一酸化コバルトの (111) の回折線強度が減少し、四三酸化コバルトの (311) の回折線強度が増加すること及び約 940 においては四三酸化コバルトの回折線強度が急激に減少し、消失するとともに一酸化コバルトの回折線が出現することが認められた。一方、降温の場合には約 780 付近で一酸化コバルトの回折線が急激に弱まり、四三酸化コバルトの回折線が現われるが、一酸化コバルトの回折線は完全には消失しなかった。

この結果、熱分析における昇温時の約 500 からのだ

Fig. 3 Temperature dependence of $\text{Co}_3\text{O}_4(311)$ reflection intensities

: (311) reflection of Co_3O_4 , : (111) reflection of CoO

らだらした増量を伴う発熱反応及び降温時の約 780 付近の増量を伴う発熱反応は(1)式の(b)で示される反応であり, 昇温時の約 940 における減量を伴う吸熱反応は



(1)式の(a)で示される反応であることがわかった。また 940 以上においておこる(1)式の(a)の反応速度は大きく, 一方 500~900 でおこる(1)式の(b)の反応はそれに比べ遅く 特に温度が低い場合や一酸化コバルトの含有率が低い場合には非常に遅いことも認められた。

3・4 焼成温度等の調製条件が生成物の組成に及ぼす影響

一般に酸化コバルトは, 各種のコバルトの塩又は酸化物を焼成することによって調製されるのであるが, 3・3 の結論から, その際の焼成温度等の調製条件が生成物の組成に影響を及ぼすことが考えられる。そのことについて水酸化コバルトを原料としてさらに検討したところ, Table 2 の結果が得られた。

Table 2 Relation between conditions of preparation and CoO content

Conditions of preparation		CoO, %
	Temp., °C	
A	> 940	in N ₂ gas
B	> 940	in air, rapidly
C	> 940	in air, slowly (over night)
D	500~800	Co ₃ O ₄ rich

すなわち, 調製法 A では茶かつ色のほとんど純粋の一酸化コバルトが得られ, 調製法 B 及び C ではすばやく冷却するほど一酸化コバルトの含有率が高かった。調製法 D では焼成時間が長いほど四三酸化コバルトの含有率の高い生成物が得られ, 800 で 48 時間焼成したものについては, ほぼ純粋な四三酸化コバルトが得られた。なお, 一酸化コバルトと四三酸化コバルトの含有率の推定は後述の DTA - TG 法によった。250 で焼成したものは四三酸化コバルトの X 線回折図を示すが, 回折線はブロードで結晶性は良くなく, DTA - TG 図から求めた酸素の量は四三酸化物と三二酸化物の中間的な値(コバルト原子 1 個に対し酸素原子は 1.45 個)であった。また, 数日後には結晶性はさらに悪くなっていた。

3・5 室温における一酸化コバルトの安定性

一酸化コバルトは約 500 付近から酸化されて四三酸

化コバルトになることはさきに記したが, 室温においても徐々に酸化されるという文献²⁾もみられる。そこで室温における安定性を究明するため, 3・4 の調製法 A によって得られたほぼ純粋な一酸化コバルトをデシケーター中 6 ヶ月放置した試料について, 後述の DTA - TG 法によって一酸化コバルト含有率を測定したところ, 調製時と比べ変化していなかった。また, 色も茶かつ色を保ったままであり, X 線回折分析によつても, 四三酸化コバルト等の他の酸化物による回折線は検出されず, 一酸化コバルトは室温で乾燥空気中において安定であることがわかった。

3・6 一酸化コバルトと四三酸化コバルト混合物中の四三酸化コバルトの定量法

3・6・1 DTA - TG 法による推定

3・4 において考察した四三酸化コバルトと一酸化コバルトの熱的挙動を利用して混合物中の四三酸化コバルトの含有率の推定法を検討した。

昇温時の 940 における反応はさきに述べたように(1)式の(a)で示される反応であり, それ故に(2)式によって四三酸化コバルトの含有率を知ることができる。

$$\text{Co}_3\text{O}_4(\%) = \frac{\Delta m}{m} \times \frac{M_1}{\frac{1}{2}M_2} \times 100 \quad (2)$$

ここで m : 試料採取量 (mg)

m : TG によって測定した 940 における減量 (mg, Fig. 4 参照)

M₁ : 四三酸化コバルトの式量

M₂ : 酸素の分子量

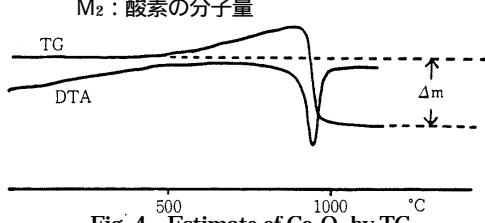


Fig. 4 Estimate of Co₃O₄ by TG

本法は標準物質も, 検量線の作成も必要ではなく, 迅速な方法であるが, 四三酸化コバルトの式量に比べ, 放出される酸素の分子量が小さいこと等のため正確さにやや欠ける点のあることが考えられる。本法の精度等は現在検討中である。

3・6・2 X 線回折計による定量法

X 線回折計による定量の際の内標準物質の選択については, 中村ら³⁾のくわしい報告がある。その中で優れた

報文 コバルト酸化物の熱的挙動

内標準物質として挙げられているもののうちから種々の条件を検討した結果、四三酸化鉄は試料との回折線の重なりがなく、しかも回折線強度も強く、摩碎による影響もあまり受けない等の理由から本法の内標準物質としては最もすぐれているものと考えられた。

試料としてさきの調製法 A 及び D によって得られたほぼ純粋の一酸化コバルト及び四三酸化コバルトを種々の割合ではかり取り、試薬の四三酸化鉄を酸化コバルト混合物に対し 0.6 倍量加え、Spex, mixer mill で 10 分間混合した後、アルミ製試料板につめて測定した、回折計の条件は Table 3 に示したとおり設定した。

Table 3 Working conditions of X-ray
Diffractometry

Target	: Fe	Count full scale: 4000cps
Filter	: Mn	Scanning speed: 0.25°/min
Voltage	: 25KV	Divergency slit: 1°
Current	: 12mA	Receiving slit : 0.3mm
Time constant:	1sec	Detector : SC

試料の結晶性が良かったので、簡便のため回折線強度としてバックグラウンドをさしついたピーク強度を採ったが、面積強度によても良い結果は得られた。このようにして得られた検量線を Fig.5 に示す。

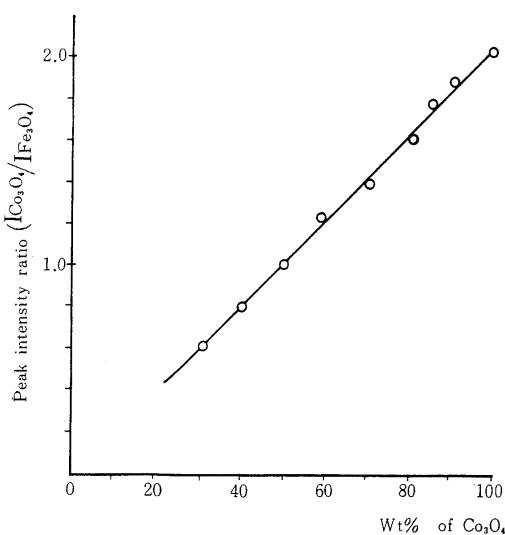


Fig. 5 Calibration curve

検量線から得られた値と実際に採取した値との間の有意の差を検定するため、回帰分析を行ったところ、Table 4 に示すように、5 % の危険率を見込んだ場合両者の間に有意の差のないことがわかった。

四三酸化コバルト含有率が 85.4 % になるように混合した試料について、5 回調製（内標準物質の混合）しなおして求めた繰り返し精度を標準偏差及び変動係数で表わしたところ、Table 5 のとおりの良好な結果が得られた。

Table 4 Analytical results

No.	Calc. (%)	Found (%)	Diff.
1	100.0	98.8	-1.2
2	90.6	92.0	+1.4
3	85.5	86.8	+1.3
4	80.1	79.1	-1.0
5	70.4	68.7	-1.7
6	59.1	60.7	+1.6
7	50.1	49.9	-0.2
8	40.0	40.2	+0.2
9	31.1	30.7	-0.4

$$t(7; 0.05) = 2.365 > t_a = 0.018, t_b = 0.019$$

$$F(1, 7; 0.05) = 5.59 > F = 0.01,$$

$$S.D. = 1.2966, C.V. = 1.92\%$$

Table 5 Recovery and repeatability

No.	$\text{Co}_3\text{O}_4, \%$		
	Taken	Found	Diff.
1	85.4	84.9	-0.5
2	"	87.0	+1.6
3	"	85.3	-0.1
4	"	83.8	-1.6
5	"	85.1	-0.3
		$\bar{x} = 85.22$	
		S. D. = 1.03	
		C. V. = 1.35	

3・7 四三酸化コバルトのX線回折線の幅の広がりについて

3・1 で述べたように Merck 製の酸化コバルトは、他の試料に比べ X 線回折線が幅広い。また 3・4 で記したところの、水酸化コバルトを 250 °C で焼成して得た試料も回折線の半価幅が大きく、数日後にはさらに結晶性が悪くなっていた。後者については酸素の量が四三酸化コバルトの計算値より多いことから三二酸化コバルトが混在する可能性も考えられる。

四三酸化コバルトはその高位の酸化物である三二酸化

コバルトに相当する十分な量の酸素を吸収するが、その際格子構造にはいかなる変化もないという報告⁴⁾もあるが、800付近で十分焼成して得た結晶性の良い四三酸化コバルトは、室温において酸素を吸収することはない。そこで、“四三酸化コバルトは室温において安定な化合物であるが、調製時の焼成温度が低い等の原因で結晶性の悪いものについては空気中の酸素を吸収して高位の酸化物に変化する。その際それらの酸素は格子の間げきに入るため、結晶構造は変化せずに、ただ格子にひずみを生じたり、クリスタリットが小さくなるため、回折線の幅

が広がる。”と考えると、これらの現象を説明することができる。これらの試料においては熱分析により50~100付近に減量を行う吸熱反応が認められるのも特徴的であり、吸湿性があることも考えられる。現在我々が追求中である酸化ニッケルや酸化セリウムについても、これに似た現象があり、酸素原子又は水分子が格子をゆるめ、結晶性を悪くしているものと推定している。これらの一連の現象については今後検討を続ける予定である。

(本研究は、第10回税関分析研究発表会で講演した。)

文 献

- 1) "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", 58 (Kobalt), teil A, P.222 (1932).
- 2) 千谷利三：“新版無機化学”，p.1223 産業図書 (1971).
- 3) 中村利広、貴家恕夫：分析化学，22，47 (1973).
- 4) Kirk-Othmer：“Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed.”, Vol. 5, p.741, Interscience Publishers Inc., New York (1964).

Thermal Behavior of Cobalt Oxides

Shin-ichiro KUWATA, Teruo TEMMA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-Ken, Japan

The thermal behavior of CoO and Co₃O₄ have been investigated by differential thermal analysis, thermogravimetry and X-ray diffractometry from room temperature to 1,200°.

It was proved that the endothermic reaction with the decrease of weight at 940° in temperature increasing process was shown as (a) of a following equation, Co₃O₄ $\xrightarrow[(b)]{(a)} 3\text{Co} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ and the exothermic reactions with the increasing of weight (one occurs gradually from about 500°C in temperature increasing process and the other occurs at 780° in temperature decreasing process) were shown as (b) of above equation.

CoO and Co₃O₄ were stable at room temperature in air. But by the analysis on half width of X-ray diffraction line, it was supposed that Co₃O₄ which was not well crystallized absorbed oxygen in air to the higher oxide without change of lattice structure because that oxygen atoms might enter into gaps in the crystal and then the crystallites might fine down.

The X-ray diffractometric determination of Co₃O₄ in a mixture was established by use of Fe₃O₄ as the internal standard (standard deviation : 1.35%).

Received Sep. , 14 , 1974