

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008 ～ 2008

課題番号：20900121

研究課題名（和文）ソルボサーマルを用いる希土類酸化物粒子の形態制御とその凝集状態制御

研究課題名（英文）Morphology and Coagulation Control of Rare Earth Oxide Particles by Solvothermal Method

研究代表者

井上 正志（INOUE MASASHI）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30151624

研究成果の概要：本研究課題は、グリコールやアルコールのような有機溶媒中でのソルボサーマル反応を利用することで希土類酸化物の形態や凝集状態を制御し、その機能を最大限発揮させることを目的としている。そこで、A)ソルボサーマル合成したセリア微結晶の凝集状態制御とその担体効果およびB)アミン共存下でのソルボサーマル法による YBO_3 微結晶の形態制御とその蛍光挙動に関する研究を主に行った。その結果、セリア微結晶に関する研究では、細孔構造が制御された高次構造体 CeO_2 の合成に成功し、それを担体に用いた触媒では高い液相酸化活性を達成した。また、 YBO_3 微結晶に関する研究では、アミンの種類を調整することで、結晶形態を制御することに成功し、本処方で合成した YBO_3 では特異な蛍光挙動が認められた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000		1,900,000
年度			
総計	1,900,000		1,900,000

研究分野：無機材料合成ならびに触媒工学

科研費の分科・細目：希土類系物質のパノスコピック形態制御の高次機能設計

キーワード：希土類酸化物、ソルボサーマル反応、結晶形態、板状結晶、蛍光材料

1. 研究開始当初の背景

ソルボサーマル法とは、沸点以上の温度における液体または超臨界状態にある媒体中での反応を意味する、液相における材料合成法である。圧力容器が必要なものの、温度範囲を広く設定でき、多様な有機溶媒を利用できることが特徴であり、有用な材料合成法である。さらにアルコールなどを溶媒に用いた場合には、溶媒を配位子にした有機-無機複合体が得られる場合がある。既に研究代表者

らは、グリコールを溶媒としたソルボサーマル反応を中心に研究を行い、希土類アルミニウムガーネットや六方晶希土類鉄複合酸化物などのナノ結晶が直接得られることを報告している。また、これらの研究過程において希土類酢酸塩自体のソルボサーマル反応により、グリコールを配位子とする希土類錯体が得られることを見出している。ソルボサーマル反応による粒子の形態制御に関しては、国内では断片的な研究しか見当たらない

が、最近、中国や韓国のグループが国家的な援助を受けて活発に研究をしている。ただし、これらのグループの研究には学術的な裏付けの乏しいものも多く、また再現できないと言われている報告も多く存在する。

A. 2. 研究の目的

希土類酸化物の中でもCeO₂は担持貴金属の焼結を防ぐ性質を持っているため、種々の触媒反応に対する担体として適用されている。当研究室ではアルコールを溶媒とするソルボサーマル法によりコロイド状CeO₂微結晶（粒径2 nm）の合成に成功している。しかし、粒径が2 nm程度まで小さくなると、粒子の表面エネルギーが高くなり強固な凝集が起き、表面積が低下してしまう。そこで、本研究では、様々なアルカリ水溶液を用いてCeO₂コロイドの凝集状態制御を検討した。また、ベンジルアルコールの酸化反応をテスト反応としてCeO₂コロイドから調製した高次構造体CeO₂に担持したRu触媒の触媒特性を検討した。

A. 3. 研究の方法

Ce金属と2-メトキシエタノールをオートクレーブに仕込み、250 °Cで2 h反応することでCeO₂コロイドを合成した。得られたコロイド溶液に種々のアルカリ水溶液 (NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃)を加えることでCeO₂粒子を凝集させ、300 °Cで焼成した。CeO₂の担体効果を検討するためにRu/CeO₂触媒を調製した。CeO₂コロイドもしくはCe(NO₃)₃と塩化ルテニウムを水溶液中に分散させ、ホルマリン還元法でRuを担持した。酸化活性はアセトニトリルを溶媒として用い、酸素雰囲気下50 °Cでベンジルアルコールの液相酸化反応を行うことで評価した。物性測定はXRD、窒素吸着測定や水素による昇温還元反応 (H₂-TPR) により行った。

A. 4. 研究成果

各種凝集剤で凝集させたCeO₂のN₂吸着等温線の結果から、用いるアルカリの種類によりセリア凝集体の細孔構造が大きく異なることが認められた (Fig. 1)。炭酸ナトリウムではマイクロ孔のみを持つ凝集体(61 m²/g)が生成したが、炭酸水素ナトリウムを凝集剤に用いるとマクロ孔を持つ凝集体(75 m²/g)が形成される。水酸化ナトリウムを凝集剤に用いた場合にはメソ孔が生成した(122 m²/g)。最も高い表面積を示した水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変化させてCeO₂凝集体を合成した場合、凝集剤の濃度が高くなるにつれてメソ細孔領域の細孔容積が大きくなっていることが認められた。

次に、CeO₂コロイドの触媒特性を検討するために、Ce(NO₃)₃とCeO₂コロイドから3 M-NaOHにより調製したCeO₂試料のH₂-TPR測定を行った (Fig. 2)。CeO₂には2つの還元ピークが存在し、低温側は粒子表面上Ce⁴⁺の還元ピーク、高温側は格子内Ce⁴⁺の還元ピークであると報告されている。また、CeO₂コロイドより調製したCeO₂のほうが表面Ce⁴⁺の還元ピークが、低温側にシフトしていることが認められた。各CeO₂試料の再酸化率(H₂で還元した後O₂によって酸化し再度H₂還元を行った場合の低温側の還元ピークに由来する水素消費量の変化率)は、CeO₂コロイドを用いて調製したCeO₂試料のほうが高かった。

CeO₂担持Ru触媒の液相酸化活性について検討したところ、CeO₂コロイドを用いて調製したRu/CeO₂のほうがCe(NO₃)₃から調製したものに比べ高い酸化活性を示した。表面積がほぼ同じにも関わらず酸化活性に違いが

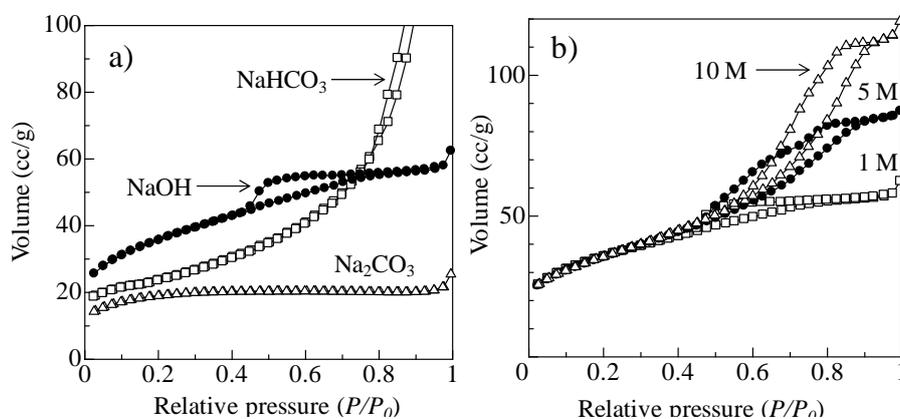


Figure 1 N₂ isotherms of CeO₂ samples coagulated by: a) 1M alkaline solutions; b) NaOH solution with various concentrations.

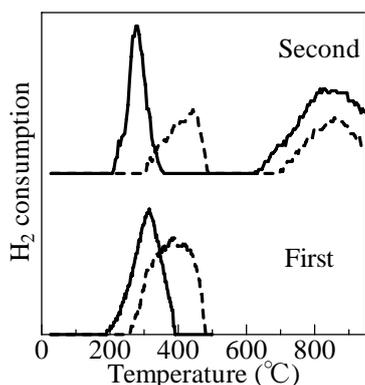


Figure 2 H₂-TPR profiles of CeO₂ samples prepared from: solid line, CeO₂ colloid; broken line, Ce(NO₃)₃.

見られたことから、担体の酸素放出能力が触媒の酸化活性に影響を与えていると結論付けた。

B. 2. 研究の目的

プラズマテレビの赤色の発色に使用されている(Y, Gd)BO₃:Eu³⁺は、共沈法・水熱合成法・錯体重合法など様々な処方で作成されている。当研究室では、イットリウム酢酸塩とトリメトキシボランを 315°C で 2 時間 1,4-ブタンジオール中で反応させると、粒径 1 μm 程度の扁平球状の形態を持つ YBO₃ が直接合成できることを報告している。そこで、本研究では、アミン共存下でのソルボサーマル反応を行うことで YBO₃ 結晶の特定の結晶面にアミンを吸着させ YBO₃ の形態を制御することを目的とした。

B. 3. 研究の方法

試験管に 1,4-ブタンジオールを入れ、所定量の塩化イットリウムとトリメトキシボラ

ン、さらに N/Cl=5 になるようにアミンを加え、この試験管をオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内を窒素置換した後、315 °C まで昇温し、2 時間反応させた。生成物の物性測定は、XRD 測定や SEM 観察などを行った。

B. 4. 研究成果

アミンの種類により少量の Y(OH)₂Cl が副生する場合もあったが、大部分のアミンにおいて単一相の YBO₃ が生成した。本処方で作成した YBO₃ 結晶では、(00*l*) 面に由来するピークの半値幅が (*hk*0) 面のもの比べて大きかった。これは、*c* 軸方向の結晶成長が *ab* 軸方向の成長に比べて阻害されたことを示している。この生成物を SEM 観察したところ、板状の結晶が凝集した粒径約 3–6 μm 程度の花弁状の形態を持つ粒子が観察できた。また、アミンの効果も検討した。立体障害の少ない直鎖のアルキルアミンの場合は板状結晶の大きさが多少異なるものの花弁状の YBO₃ 微結晶が合成出来た (Table 1)。しかし、立体障害の大きなジプロピルアミンやトリエチルアミンを加えて反応を行うと、不規則な形態を持つ YBO₃ 微結晶が得られた。ジアミンを添加した場合においても、エチレンジアミンや 1,8-オクタンジアミンでは花弁状の形態を持つ YBO₃ 結晶が得られたが、1,4-ブタンジアミンおよび 1,6-ヘキサレンジアミンでは、特異な形態の YBO₃ 微結晶は認められなかった (Table 1)。

形態が制御された YBO₃ に Eu をドーブした蛍光体の発光挙動において、大きな板状結晶の集合体のものは常法で得られたものに比べ赤色の発色が強いことが認められた。

以上の結果からアミンの種類により板状結晶の大きさや粒径を制御できることが認められ、また、形態が制御された YBO₃ では

Table 1. Phases, morphology and particle sizes of YBO₃ synthesized by solvothermal reaction.

amine	phase	morphology	size (μm)
butylamine	YBO ₃	cabbage-like	6
hexylamine	YBO ₃ (Y(OH) ₂ Cl)	cabbage-like	3
dipropylamine	YBO ₃	irregular	-
tryethylamine	YBO ₃	irregular	-
octylamine	YBO ₃ (Y(OH) ₂ Cl)	spherical moss	3-5
decylamine	YBO ₃ (Y(OH) ₂ Cl)	spherical moss	3
hexadecylamine	YBO ₃	spherical moss	6
oleylamine	YBO ₃ (Y(OH) ₂ Cl)	irregular	-
ethylenediamine	YBO ₃	spherical moss	3-6
1,4-butanediamine	YBO ₃	irregular	-
1,6-hexanediamine	YBO ₃	irregular	-
1,8-octanediamine	YBO ₃	cabbage-like	2-3

特異な発光挙動が認められた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① S. Hosokawa, Y. Hayashi, S. Imamura, K. Wada, M. Inoue, "Effect of the Preparation Conditions of Ru/CeO₂ Catalyst for the Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol," *Catal. Lett.*, **129**, 394-399, (2009). 有
- ② S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, "Synthesis of Nanocrystalline Rare Earth Oxides by Glycothermal Method," *Mater. Res. Bull.*, **43**, 3140-3148, (2008). 有
- ③ S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, "Synthesis of Nano-Hollow-Shaped Rare Earth Oxide by Glycothermal Treatment of Rare Earth Acetate and Subsequent Calcination," *J. Alloys. Compd.*, **457**, 510-516 (2008). 有
- ④ S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, "Morphology and Structure of Rare Earth Borate (REBO₃) synthesized by Glycothermal Reaction," *J. Mater. Sci.*, **43**, 2276-2285, (2008). 有
- ⑤ S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, "Defect Structure of Rare Earth Aluminum Garnets Obtained by the Glycothermal Method," *J. Alloys Compd.*, **451**, 309-313, (2008). 有

[学会発表] (計9件)

- ① S. Hosokawa, Y. Hayashi, S. Imamura, K. Wada, M. Inoue, "Pore-Structure Control of CeO₂ Coagulate Prepared from the Solvothermally Synthesized CeO₂ Colloidal Particles," The IUMRS International Conference in Asia 2008 Symposium AA: Rare-earth Related Material Processing and functions, Nagoya, Japan, December 10-11, 2008, Abstract AAO-2.
- ② 林幸寛、細川三郎、今村成一郎、井上正志、「ソルボサーマル合成したCeO₂コロイド粒子の表面酸素移動能力」、第2回キャタリストクラブ例会・第1回触媒表面化学研究発表会、2008年10月31日、吹田市。
- ③ 林幸寛、細川三郎、今村成一郎、井上正志、「ソルボサーマル法で合成したCeO₂ナノ粒子の担体効果」、第102回触媒討論会、2008年9月23日~26日、名古屋市。
- ④ S. Hosokawa, M. Inoue, "Morphology Control of YBO₃ Crystal by Solvothermal Method in the Presence of Amine," Oral Presentation, ISHA2008, September 8-10,

2008

- ⑤ 林幸寛、細川三郎、今村成一郎、井上正志、「ソルボサーマル法で合成したCeO₂コロイド粒子の凝集状態制御」、第3回日本セラミック協会関西支部学術講演会、2008年7月24日、京都市。
- ⑥ 細川三郎、井上正志、「ソルボサーマル法によるYBO₃微結晶の形態制御」、第3回日本セラミック協会関西支部学術講演会、2008年7月24日、京都市。
- ⑦ Y. Hayashi, S. Hosokawa, S. Imamura, M. Inoue, "Preparation of Ru/CeO₂ Catalyst from CeO₂ Colloidal and Its Catalytic Function," Oral Presentation, 14th International Congress on Catalysis, July 13-19, 2008, Abstract OB23.
- ⑧ S. Hosokawa, Y. Hayashi, S. Imamura, K. Wada, M. Inoue, "Effect of the Preparation Conditions of Ru/CeO₂ Catalysts for the Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol," ICC 14th Pre-Symposium, Kyoto, Japan, July 8-12, 2008, Abstract P2078.
- ⑨ 林幸寛、細川三郎、今村成一郎、井上正志、「ソルボサーマル法で合成したCeO₂コロイドの酸素放出能力」、第25回希土類討論会、2008年5月29日~30日、東京都

[図書] (計1件)

- ① 井上正志、細川三郎、「希土類の材料技術ハンドブック」(足立吟也 監修, NTS出版) "錯体重合法", "ソルボサーマル法・グリコサーマル法", "共沈法・加水分解法", "希土類酸化物・複合酸化物の酸素含有率制御法," **2008**, pp 824-850.

6. 研究組織

(1)研究代表者

井上正志 (INOUE, MASAHI)

京都大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号：30151624

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし