

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655199

研究課題名（和文） ソルボサーマル法を活用した希土類酸化物ナノ結晶の形態自在制御法の開発

研究課題名（英文） Morphology control of rare-earth oxides by use of solvothermal method

研究代表者

細川 三郎 (Saburo Hosokawa)

京都大学大学院・工学研究科・助教

研究者番号：90456806

研究成果の概要（和文）：

オクタン酸を含む 1,4-ブタンジオール中での酢酸セリウムのソルボサーマル反応により、層状構造を有する  $\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が得られた。この錯体を 400 °C 焼成することで 180  $\text{m}^2/\text{g}$  と極めて表面積の大きな  $\text{CeO}_2$  が得られることを見出した。また、このように合成した高表面積  $\text{CeO}_2$  に Ru を担持した触媒は、ベンジルアルコールの酸化反応に高い活性を示した。

酢酸イットリウムとトリスアセチルアセトナトガリウムを 1,4-ブタンジオール中でソルボサーマル反応させると、粒径 300–500 nm の球状の形態を有する  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  が得られた。本球状形態は、1000 °C 焼成後も維持されることを明らかにした。さらに、合成直後の  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  に 355 nm の励起光を照射したところ、400–500 nm に特異な発光が現れることも見出した。

研究成果の概要（英文）：

The solvothermal reaction of cerium acetate in 1,4-butanediol in the presence of octanoic acid yielded  $\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with layered structure. The  $\text{CeO}_2$  sample obtained by the thermal decomposition of  $\text{Ce}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  at 400 °C had an extremely large surface area of 180  $\text{m}^2/\text{g}$ . The Ru catalyst supported on thus-obtained  $\text{CeO}_2$  showed a high catalytic activity for benzyl alcohol oxidation.

Single-phase  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  having spherical morphology with diameter of 300–500 nm was obtained by the solvothermal reaction of stoichiometric mixture of yttrium acetate and gallium acetylacetonate in 1,4-butanediol at 315 °C, and the morphology was maintained even after calcination at 1000 °C. The  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  sample as-synthesized by solvothermal reaction exhibited a specific emission at 400–500 nm under the 355 nm excitation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ソルボサーマル法、形態制御、希土類酸化物、ガーネット構造

## 1. 研究開始当初の背景

希土類酸化物の最も代表的な材料として、 $\text{CeO}_2$  触媒や Eu ドープ  $\text{Y}_2\text{O}_3$  蛍光体があり、これらの微粒化および形態制御により、特異な物性を付与できると期待できる。そのため、様々な合成法による希土類酸化物の合成が盛んに行われている<sup>1,2)</sup>。また、研究代表者らは有機溶媒中での高温反応（ソル

ボサーマル法) を利用することで、中空球状や花弁状の形態を有するナノサイズの希土類酸化物の合成に成功しており、本処方により合成した花弁状の  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{BO}_3$  蛍光体がバルクの蛍光体より強い赤色発光を示すことを見出している<sup>3)</sup>。こうした形態制御によって高機能化が達成できれば、希土類酸化物のより高度な利用や単位使用量の

削減が期待できる。

しかし、希土類酸化物やガーネット構造をもつ  $Y_3Al_5O_{12}$  のような複合酸化物は異方性がないか小さいため、得られる結晶は特定の形態を有さない微結晶であることが多く、また、形態制御の分野においても、目的とする形態を狙って合成した報告例はほぼ皆無に等しい。

そこで、本研究では、これまでの成果を基に、希土類酸化物ナノ結晶の形態自在制御法の確立を目指した。さらに、これらナノ結晶を利用し高次構造体を作成し、新規機能開発を目指した。

## 2. 研究の目的

希土類酢酸塩をエチレングリコールや1,2-プロパンジオールのようなビシナルグリコール中でソルボサーマル反応させると、多核  $\mu$ -ヒドロキソアセトキソエチレングリコラト錯体が生成することを見出している<sup>4)</sup>。そこで、本研究ではソルボサーマル法を活用することでCe錯体の合成を検討し、合成した錯体を熱分解させることで  $CeO_2$  ナノ結晶に変換する手法の確立を目指した。

また、酢酸イットリウム四水和物およびアルミニウムトリイソプロポキシドを1,4-ブタンジオール中でソルボサーマル反応させることにより、300 °C という低温で  $Y_3Al_5O_{12}$  が直接合成できることが報告されている<sup>5)</sup>。さらに、研究代表者らはリートベルト解析によって、合成直後の試料には酸素欠陥およびAl欠陥が多量に含まれること、および1000 °C で焼成することでYがAl(16a)サイトに大量に導入された  $Y_3Al_5O_{12}$  が得られることを見出し、報告している<sup>6)</sup>。そこで、本研究ではソルボサーマル合成した  $Y_3Ga_5O_{12}$  (YGG) の特異な形態および発光特性について検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) ソルボサーマル法を活用した $CeO_2$ ナノ結晶の合成

酢酸セリウム(III)一水和物(20 mmol)を120 mlの1,4-ブタンジオール(1,4-BG)、エチレングリコール(EG)もしくはオクタン酸を含む1,4-BG中(octanoic acid/Ce = 15)に加えた。この懸濁液をオートクレーブに仕込み、300 °C で2 h 反応させた。溶媒としてオクタン酸を含む1,4-BGを用いた場合、反応後に得られた溶液にイオン交換水(90 ml)を加え生成物を析出させた。得られた生成物はメタノールで洗浄し風乾させた。1,4-BG、EG、オクタン酸を含む1,4-BG溶媒から調製した前駆体を400 °C で焼成して得られた  $CeO_2$  をそれぞれ  $CeO_2$ -1,  $CeO_2$ -2,  $CeO_2$ -3 と表記する。

### (2) ソルボサーマル法による YGG の合成

酢酸イットリウム四水和物(12.6 mmol)とトリシアセチルアセトナトガリウム(21.0 mmol)をメノウ乳鉢に入れ、乳棒を用いてよく粉砕し、得られた粉末を1,4-ブタンジオール(75.0 ml)中に懸濁させた。こうして調製した懸濁液を試験管へ移し、この試験管を200 ml 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のち、315 °C で2 h 反応させた。得られた YGG をメタノールで5回洗浄し、風乾させ、試料を得た。焼成処理を施す際は、昇温速度を10 °C/minとし、各温度で2 h 保持した。これらの試料は、焼成温度を試料名の後のカッコ内に示し、焼成していない試料はカッコ内に as と表記する。

## 4. 研究成果

### (1) ソルボサーマル法を活用した $CeO_2$ ナノ結晶の合成とその触媒担体能

1,4-BG 中での反応では酢酸セリウムが熱分解した  $Ce(CH_3COO)O$  が得られた (Fig. 1(a))。EG やオクタン酸を含む1,4-BG溶媒中における反応では、 $Ce_2O(OCH_2CH_2O)(CH_3COO)_2$  や  $Ce(C_7H_{15}COO)_3 \cdot H_2O$  のようにEGやオクタン酸部位を含む錯体が生成した。いずれの試料も400 °C で焼成することで  $CeO_2$  の微結晶が得られ (Fig. 1(b))、その結晶子径は5.0–5.4 nm であった。 $CeO_2$ -1 と  $CeO_2$ -2 の BET 表面積はそれぞれ82 と 62  $m^2/g$  であったが、 $Ce(C_7H_{15}COO)_3 \cdot H_2O$  を焼成して得られた  $CeO_2$ -3 は180  $m^2/g$  と極めて高い表面積を有し

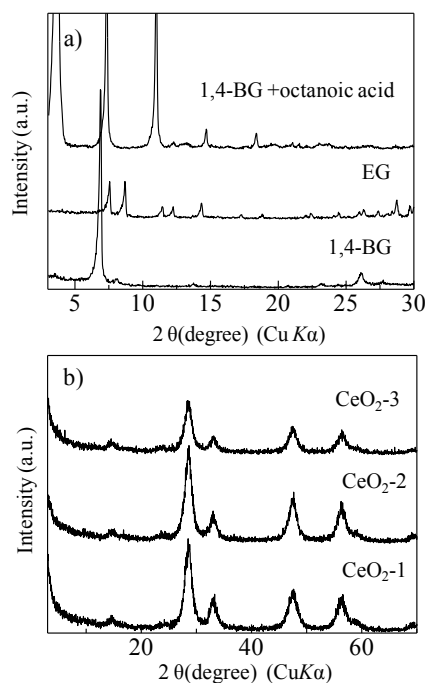


Fig. 1 XRD patterns of: a), products as-synthesized by solvothermal reaction; b), the samples obtained by calcination of the products at 400 °C.

ていた。CeO<sub>2</sub>-3の結晶子径は5.0 nmであり、CeO<sub>2</sub>の一次粒子が球状であると仮定して求めた表面積は166 m<sup>2</sup>/gであった。このようにCe(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COO)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oから得られたCeO<sub>2</sub>では、実測値と理論値がよく合致することから、本処方で作成したCeO<sub>2</sub>ナノ結晶はよく分散していることを示唆している。

また、オクタン酸以外の炭素鎖長の異なるカルボン酸を添加した1,4-BG中でのソルボサーマル法においてもCe(C<sub>n-1</sub>H<sub>2n-1</sub>COO)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (n:炭素数の炭素数)が合成可能であることを見出した。Ce(C<sub>n-1</sub>H<sub>2n-1</sub>COO)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>Oを400℃焼成して合成したCeO<sub>2</sub>の表面積を比較したところ、炭素数が8もしくは10のカルボン酸から調製したCeO<sub>2</sub>のBET比表面積は、それぞれ180 m<sup>2</sup>/g、173 m<sup>2</sup>/gと極めて高い表面積を有していた。しかし、炭素数が4、6および12のカルボン酸では高表面積を有するCeO<sub>2</sub>は得られなかった。炭素数が少ないカルボン酸を用いて合成したCeO<sub>2</sub>前駆体では、燃焼中に発生するガスが少なく一次粒子の凝集が生じるため、表面積が低下したものと考えられる。また、炭素数が12のカルボン酸を用いて合成したCeO<sub>2</sub>前駆体は、カルボン酸の燃焼によって発生する多量の熱によりCeO<sub>2</sub>の焼結が進行したため、表面積が低下したものと考えられる。一方、炭素数が8もしくは10のカルボン酸を用いて合成したCeO<sub>2</sub>前駆体では、燃焼により発生するガスが凝集を防ぎ、さらに、カルボン酸の燃焼により生じる熱による過度な焼結が進行しなかったため、高表面積を有するCeO<sub>2</sub>が得られたと考えられる。

様々な表面積を有するCeO<sub>2</sub>-1-3にRuを担持した触媒を用いてベンジルアルコールの酸化反応を行った。その結果、Ru/CeO<sub>2</sub>-3の活性が最も高く、活性の序列はBET比表面積の大きさの順と一致していた。以上の結果から、CeO<sub>2</sub>担体の表面積が触媒活性の重要な因

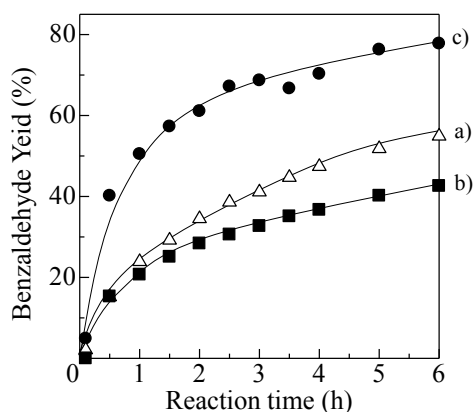


Fig. 2 Benzyl alcohol oxidation on Ru catalyst supported on: a), CeO<sub>2</sub>-1; b), CeO<sub>2</sub>-2 and c), CeO<sub>2</sub>-3.

子であると結論付けられた。

なお、本成果に加えて、ソルボサーマル法を利用して合成したCe-Fe複合酸化物にBaを担持した触媒がNO直接分解に対して高い活性を示すことも見出している。

## (2) ソルボサーマル法によるYGGの合成とその蛍光特性

ソルボサーマル合成したYGGを各温度で焼成した試料の結晶子径およびBET比表面積をFig. 3に示す。1000℃以下の温度で試料を焼成した場合には、焼成温度の上昇に伴って結晶子径が小さくなったが、1300℃で焼成した試料は大幅に結晶子径が大きくなった。一方、400℃焼成した試料が最も大きなBET比表面積を有しており、さらに高い温度で焼成した試料の表面積は、焼成温度上昇に伴って単調に減少した。通常、結晶子径が増すことで表面積は減少するが、ソルボサーマル合成したYGGはそれとは異なる挙動を示した。

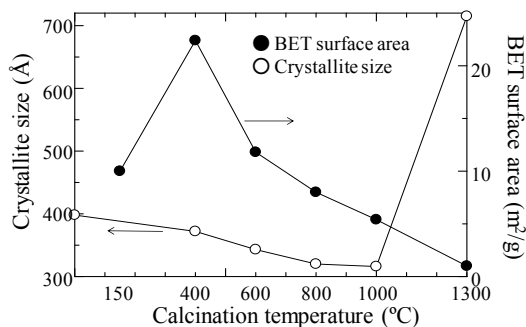


Fig. 3 Crystallite sizes and BET surface areas of YGG as-synthesized and calcined at various temperatures.

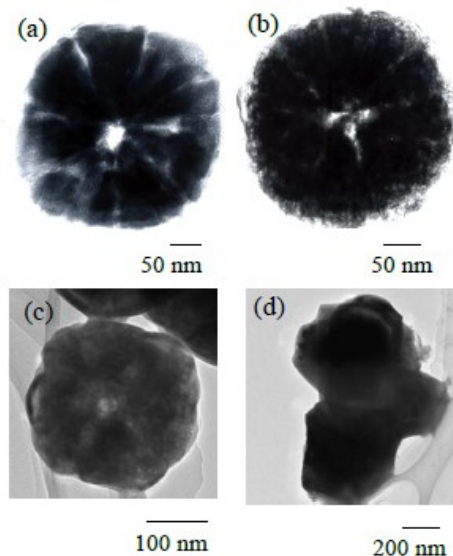


Fig. 4. TEM images of YGG calcined at: (a), 400 °C; (b), 800 °C; (c), 1000 °C; (d), 1300 °C.

Fig. 4 に様々な温度で焼成した YGG の TEM 写真を示す。グリコサーマル合成した YGG は粒径 300–500 nm 程度の球状粒子であり、この形態は 1000 °C 焼成においても維持されていた。しかし、1300 °C で焼成した試料では形態が大きく変化しており、焼結が進行していることが認められた。つまり、球状粒子の焼結が、1300 °C 焼成における結晶子径の増大に寄与しているものと考えられる。また、400 °C 焼成した試料の TEM 写真から数平均の粒径を見積もったところ 390 nm であり、その粒径を基に一つの粒子が真球状と仮定して算出した理論表面積は 2.8 m<sup>2</sup>/g である。この理論表面積は、400 °C で焼成した試料の実測表面積 (22 m<sup>2</sup>/g) よりもはるかに小さく、400 °C 焼成した試料には N<sub>2</sub> 分子が侵入可能な細孔が多数存在していることが示唆された。400 °C より高温での焼成において表面積低下が起きていることから、焼成温度の上昇に伴って、これらの細孔は閉細孔へと変化しているものと考えられる。さらに、合成直後の試料の表面積は 400 °C 焼成した試料よりも低く、TG-DTA の結果から 300–400 °C 付近に有機物の燃焼による重量減少と発熱ピークが認められた。すなわち、合成直後の試料では、残存する有機物が一部の細孔を閉塞しているものと考えられる。

各 YGG 試料に 355 nm の励起光を照射して得られた発光スペクトルを Fig. 5 に示す。YGG(as) と YGG(400) では、400–500 nm に強い発光が観察された。しかし、本発光は 600 °C 以上の焼成で消失し、錯体重合法で合成した YGG においても観察されなかった。酸素欠陥を有するソルボサーマル合成した Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> においても同様の発光が観察できることから、现阶段において本発光はソルボサーマル合成によって生成する欠陥構造に由来するものであると推定している。

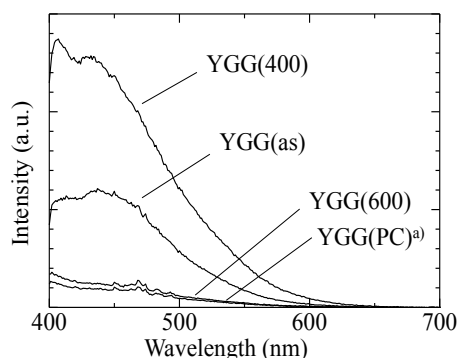


Fig. 5 Emission spectra of YGG under 355 nm excitation. <sup>a</sup>) The sample was synthesized by polymerized complex method.

また、プローブとして Tb<sup>3+</sup> を骨格内に置換した Y<sub>2.97</sub>Tb<sub>0.03</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YGG:Tb) に 272 nm の励起光を照射して得られた発光スペクトルを Fig. 6 に示す。YGG:Tb (600) の発光挙動は YGG:Tb (as) と YGG:Tb (400) のものと異なり、418 nm と 438 nm に Tb<sup>3+</sup> の <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, ..., 6) の遷移に由来する新たな発光ピーク<sup>7)</sup> が観察された。この結果は、ソルボサーマル合成した YGG:Tb 中の Tb<sup>3+</sup> イオンの配位環境が 400 °C から 600 °C の焼成によって大きく変化していることを示唆している。以上の結果から、ソルボサーマル合成した YGG は焼成温度の上昇に伴い結晶構造の再構築が起きており、その際に合成直後に生成していた多量の酸素欠陥は解消されたものと考えられる。

なお、本成果以外に 1,4-ブタンジオール中でのソルボサーマル法を利用して合成した Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 蛍光体は固相法で合成したものに比べ高い発光特性を示すことも見出している。

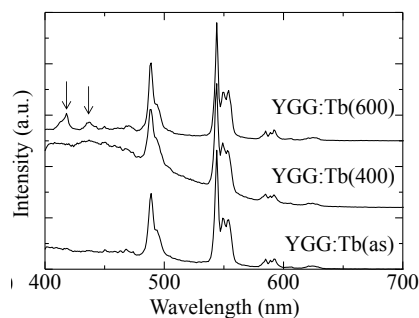


Fig. 6 Emission spectra of YGG:Tb under 272 nm excitation. The arrows showed the emissions due to <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J</sub> of Tb<sup>3+</sup> ions.

#### [引用文献]

- 1) X.-C. Jiang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3378 (2004).
- 2) Y.-W. Zhang, H.-P. Zhou, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Mater.*, **19**, 18 (2007).
- 3) S. Hosokawa, M. Inoue, *Chem. Lett.*, **38**, 1108 (2009).
- 4) S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 3140 (2008).
- 5) M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1452 (1991).
- 6) S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Alloys Compd.*, **451**, 309 (2008).
- 7) J.Y. Park, H.C. Jung, G.S.R. Raju, B.K. Moon, J.H. Jeong, J.H. Kim, *J. Lumin.* **130**, 480 (2010).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① S. Hosokawa, K. Shimamura, Masashi Inoue, "Solvothetical Synthesis of ceria nanoparticles with large surface areas,"

*Mater. Res. Bull.*, 査読有 46, 2011, 1928-1932.

DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.07.025

- ② K. Uegaito, S. Hosokawa, M. Inoue, Effect of heat treatment on the luminescence properties of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphors prepared by glycothermal methods, *J. Lumin.*, 査読有, 132, 2012, 64-70.

DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.07.020

[学会発表] (計 7 件)

- ① 細川三郎, 島村憲一, 井上正志, 「カルボン酸共存下でのソルボサーマル反応を活用した高表面積セリアの合成」、セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム、2011 年 9 月 9 日、北海道、北海道大学.
- ② 上田真央, 洪元鐘, 細川三郎, 和田健司, 井上正志, 「Ce 系複合酸化物担持 Ba 触媒の NO 直接分解活性に及ぼす担体組成の影響」、第 108 回触媒討論会、2011 年 9 月 21 日、北海道、北見工業大学.
- ③ 上田真央, 洪元鐘, 細川三郎, 和田健司, 井上正志, 「Ba 修飾 Ce-Fe 複合酸化物触媒の NO 直接分解活性に及ぼす複合酸化物調製法の影響」、石油学会山口大会、2011 年 11 月 10 日、山口県、山口県教育会館
- ④ 久井一駿, 細川三郎, 井上正志, 「ソルボサーマル合成した希土類複合酸化物の 400-500 nm の発光」、セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月 19 日、京都府、京都大学
- ⑤ 久井一駿, 細川三郎, 阿部竜, 井上正志, 「ソルボサーマル合成した  $Y_3Ga_5O_{12}$  の蛍光特性」、セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 20 日、愛知県、名古屋大学.
- ⑥ S. Hosokawa, K. Uegaito, K. Hisai, R. Abe, M. Inoue, 「Specific Photoluminescence Property of Glycothermally-synthesized  $Y_3Al_5O_{12}$ 」、International Symposium on Rare Earth 2012 in Okinawa for the 30<sup>th</sup> Anniversary of the Rare Earth Society of Japan, 2012 年 9 月 20 日、沖縄県、那覇市
- ⑦ 久井一駿, 細川三郎, 和田健司, 阿部竜, 井上正志, 「グリコサーマル法により合成した  $Y_3Ga_5O_{12}$  の特異な発光特性」、兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012、2012 年 12 月 8 日、兵庫県、兵庫県立大学【優秀ポスター賞受賞】

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012 (平成 24 年 12 月 8 日、兵庫県立大学において優秀ポスター賞を受賞した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細川三郎 (Saburo Hosokawa)

京都大学大学院・工学研究科・助教

研究者番号：90456806