

平成22年 5月28日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760530

研究課題名（和文）ソルボサーマル法による高性能希土類複合酸化物触媒の創製

研究課題名（英文）Solvothermal synthesis of high performance rare earth mixed oxide catalyst

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）：希土類複合酸化物は、炭化水素の燃焼反応や脱硝反応に対する環境触媒として高い活性を有することが認められている。本研究ではソルボサーマル法による希土類複合酸化物の結晶構造・形態の制御法の確立と、本法を活用して高い活性を有する燃焼触媒の開発を行った。希土類-鉄複合酸化物には斜方晶系と六方晶系の結晶構造が存在するが、ソルボサーマル反応時の出発物質や溶媒を変化させることで、斜方晶および六方晶 YbFeO_3 の作り分けに成功した。さらに、ソルボサーマル合成した高結晶性六方晶 YbFeO_3 にRuを担持した触媒が高いプロパン燃焼活性を示すことも見出した。

研究成果の概要（英文）：Rare earth mixed oxides have been applied to environment-related catalytic reactions such as combustion of hydrocarbons, decomposition of NO_x , and so on. In this work, the control of crystal structure and morphology of rare earth-iron mixed oxide (REFeO_3) by the solvothermal method was investigated, and the catalytic activity of REFeO_3 for combustion reaction was examined. Hexagonal and orthorhombic phases of rare earth-iron mixed oxides (h - and σ - REFeO_3) are known to exist. The σ or h - YbFeO_3 could be selectively synthesized by the appropriate choice of starting materials and solvents. Ru catalyst supported on h - YbFeO_3 exhibited high activity for combustion of propane.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：ソルボサーマル法、希土類複合酸化物、形態制御、結晶構造、燃焼触媒

1. 研究開始当初の背景

希土類 (RE) 複合酸化物は、蛍光体・固体電解質・超伝導体材料などの最先端セラミックス材料として利用されている。中でも、ペロブスカイト型希土類複合酸化物 (REMeO_3 ; Me=Fe, Co, Mn, etc.) は、燃焼反応・脱硝反応・光酸化反応など多くの触媒反応に高い活性を有することが認められている。しかし、従来法 (固相法や共沈法) による REMeO_3 の合成は高温 (>800 °C)・長時間の焼成を必要とし、これによる表面積の低下が問題である。

一方最近になって、無機材料合成法として、合成条件の調節によって結晶構造・形態が制御できるという特徴を有するソルボサーマル法が特に注目されている。ソルボサーマル法は、液体状態 (または超臨界状態) にあるあらゆる媒体中での加熱反応を意味しており、最も古典的なソルボサーマル法は水を媒体とした水熱合成法である。申請者が所属する研究室は世界に先駆けて 1980 年代から有機溶媒中でのソルボサーマル法の検討を行っており、特に 1,4-ブタンジオール中でのソルボサーマル法に関して先導的な実績を有している。この方法では目的物質を得るための高温での焼成過程を必要としないことから、極めて温和な条件下で複合酸化物の直接合成が可能である。したがって、目的生成物である希土類複合酸化物は高表面積を持ち、それらの形態・欠陥状態などの精密制御が極めて容易に行えることが期待できる。

2. 研究の目的

希土類鉄複合酸化物の結晶系としては斜方晶系 ($o\text{-REFeO}_3$) と六方晶系 ($h\text{-REFeO}_3$) があり、熱力学的にはすべての希土類元素において斜方晶系が安定相である。しかし我々は、希土類酢酸塩と鉄アセチルアセトナートの 1,4-ブタンジオール中でのソルボサーマル反応では準安定相の六方晶希土類鉄複合酸化物のみが得られることを認めている。そこで、本研究ではソルボサーマル反応において種々の出発物質および溶媒を選ぶことによって希土類鉄複合酸化物の結晶構造制御および形態制御が可能であるかを検討した。また、ソルボサーマル合成で得られた希土類鉄複合酸化物を炭化水素の燃焼反応に対する触媒として適用することを試みた。

3. 研究方法

イッテルビウム塩化物 ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) もしくは酢酸塩 ($\text{Yb}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と鉄(III)アセチルアセトナート ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) もしくは塩化鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 1,4-ブタンジオール (1,4-BG) 中に懸濁させた後、1,6-ヘキサレンジアミン (1,6-HDA) を加えた。このとき、溶媒の合計体積は 70 ml とした。溶液をガラス製反応管に

移してオートクレーブに仕込み、オートクレーブ壁面と反応管の間隙にも少量の溶媒を加えた。オートクレーブ内を窒素置換した後、室温から 2.3 °C/min で 300 °C まで昇温し、2 時間反応させた。生成物は、メタノールとイオン交換水で洗浄し風乾させた。

また、錯体重合法 (PC 法) による $h\text{-YbFeO}_3$ の合成も行った。所定量のクエン酸、硝酸鉄(III)九水和物、炭酸イッテルビウムを水に溶解させた。その溶液に所定量のエチレングリコールを加え 130 °C にて 7 h 攪拌することでゲル状生成物を得た。これを 350 °C で煨焼し、得られた粉末を空气中 800 °C で焼成した。

貴金属担持触媒としては、metal/Fe (molar ratio) = 0.05 となるように、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ をそれぞれ含浸担持し、空气中 500 °C で焼成したものを使用した。 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は Ru 量が 2 wt% になるように $\text{Ru}(\text{acac})_3$ を Al_2O_3 上に含浸担持し、500 °C で焼成した。

物性測定は X 線回折 (XRD)、BET 表面積測定、ならびに透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。

炭化水素の燃焼反応は固定床流通反応装置を用いて行った。メタン燃焼反応の場合、 CH_4 3000 ppm, O_2 5% の反応ガスを $W/F = 0.3 \text{ g ml}^{-1}$ で流通させ、反応管出口ガスをオンラインマイクロガスクロマトグラフを用いて分析した。また、プロパン燃焼反応の場合、 C_3H_8 3000 ppm, O_2 17%, He balance の反応ガスを $W/F = 0.3 \text{ g ml}^{-1}$ で流通させた。

4. 研究成果

(1) YbFeO_3 の結晶構造制御および形態制御

溶媒を 1,4-ブタンジオールに固定し、ソルボサーマル反応における出発原料の効果について

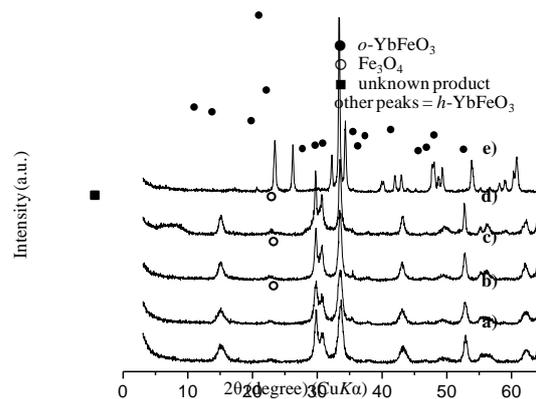


Fig. 1 XRD patterns of the products obtained by the solvothermal reaction of various starting materials in 1,4-butanediol in the absence (a) and presence (b–f) of 1,6-HDA with the N/Cl ratio of 15: a) and b), $\text{Yb}(\text{OAc})_3$ and $\text{Fe}(\text{acac})_3$; c), $\text{Yb}(\text{OAc})_3$ and FeCl_3 ; d), YbCl_3 and FeCl_3 ; e), YbCl_3 and $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

て検討した。出発物質として塩化物を使用する場合は、反応系中で発生する HCl を除去する目的で 1,6-HDA を添加した。その結果、Yb(OAc)₃ と Fe(acac)₃ を用いて反応を行った場合、アミン添加の有無にかかわらず *P6₃cm*(185)の空間群を有する *h*-YbFeO₃ が得られた (Fig. 1)。また、Yb(OAc)₃ と FeCl₃ の場合や YbCl₃ と FeCl₃ の場合でも *h*-YbFeO₃ が得られ、YbCl₃ と Fe(acac)₃ を用いた場合にのみ *Pbnm*(62)の空間群を有する *o*-YbFeO₃ が得られることが認められた。

得られた生成物の TEM 写真と結晶子径を Fig. 2 と Table 1 に示す。いずれの *h*-YbFeO₃ においても六角板状の結晶が観察できた。Yb(OAc)₃ と Fe(acac)₃ を用いて得られた *h*-YbFeO₃ の粒子径と結晶子径は、塩化物イオンを含む出発物質を用いて得られた他の *h*-YbFeO₃ の結晶子径に比べ小さかった。これは系内に塩化物イオンがあることにより *h*-YbFeO₃ の核生成頻度が減少したことが考えられる。また、すべての *h*-YbFeO₃ において(002)面から求めた結晶子径は(300)面から求めた結晶子径に比べて小さかった。この結果は、*h*-YbFeO₃ の *c* 軸方向への結晶成長が抑制されたため、六角板状の形態が生成したことを示唆している。*o*-YbFeO₃ の粒子径は TEM 観察により 70–100 nm の粒子が認められた (Fig. 2d)。また、*h*-YbFeO₃ より *o*-YbFeO₃ の方が粒子径と結

晶子径が大きいことは、*o*-YbFeO₃ の方が結晶核生成が困難であることを示唆している。

YbCl₃ と Fe(acac)₃ のソルボサーマル反応による溶媒の影響について検討した。エチレングリコール(EG)中で反応を行ったところ、Fe₃O₄ と Yb₂O(OCH₂CH₂OH)₂(OAc)(OH)が得られた。この結果より、EG は Yb イオンに配位しやすいため、*o*-YbFeO₃ が得られなかったと考えられる。

1,8-オクタジオール中での反応では *o*-YbFeO₃ は得られず、 α -Fe₂O₃ と結晶性の低い構造未知の結晶相が得られ、1,3-プロパンジオール (1,3-PG)中では *h*-YbFeO₃ と少量の Fe₃O₄ が得られた。一方、1,5-ペンタンジオール (1,5-PeG)、1,6-ヘキサジオール(1,6-HG)中では *o*-YbFeO₃ が得られ、結晶子径はそれぞれ 59 nm と 49 nm であった。これらは 1,4-BG 中で得られた *o*-YbFeO₃ の結晶子径より小さく、溶媒として用いたグリコールの炭素鎖が増加とともに結晶子径は小さくなった。つまり、グリコールの炭素鎖が増加することにより溶媒の誘電率が減少するため、グリコールの極性が結晶核生成頻度に影響を及ぼしているものと考えられる。また、BET 表面積を測定したところ、*o*-YbFeO₃ の表面積は 16 m²/g (1,4-BG), 23 m²/g (1,5-PeG), 35 m²/g (1,6-HG)であった。

以上の結果から、出発物質および溶媒を変化させることで YbFeO₃ の結晶構造および粒

Table 1 Phases^{a)} and crystallite sizes of the products as-synthesized by solvothermal reaction in various conditions^{b)}

Start materials		Solvents	Amines	Phases	Crystallite size (nm)		
					(002) ^{c)}	(300) ^{c)}	(111) ^{d)}
YbCl ₃	FeCl ₃	1,4-BG	1,6-HDA	<i>h</i> -YbFeO ₃ , Fe ₃ O ₄ , Unknown	14	60	-
Yb(OAc) ₃	Fe(acac) ₃	1,4-BG	1,6-HDA	<i>h</i> -YbFeO ₃ , Fe ₃ O ₄	7	19	-
Yb(OAc) ₃	Fe(acac) ₃	1,4-BG	without amine	<i>h</i> -YbFeO ₃	8	19	-
Yb(OAc) ₃	FeCl ₃	1,4-BG	1,6-HDA	<i>h</i> -YbFeO ₃ , Fe ₃ O ₄	11	33	-
YbCl ₃	Fe(acac) ₃	1,4-BG	1,6-HDA	<i>o</i> -YbFeO ₃	-	-	76
YbCl ₃	Fe(acac) ₃	ethylene glycol	1,6-HDA	Yb-complex ^{e)} , Fe ₃ O ₄	-	-	-
YbCl ₃	Fe(acac) ₃	1,3-propanediol	1,6-HDA	<i>h</i> -YbFeO ₃ , Fe ₃ O ₄	-	-	-
YbCl ₃	Fe(acac) ₃	1,5-pentanediol	1,6-HDA	<i>o</i> -YbFeO ₃ , α -Fe ₂ O ₃ , Unknown	-	-	59
YbCl ₃	Fe(acac) ₃	1,6-hexanediol	1,6-HDA	<i>o</i> -YbFeO ₃	-	-	49
YbCl ₃	Fe(acac) ₃	1,8-octanediol	1,6-HDA	α -Fe ₂ O ₃ , Unknown	-	-	-

a) Phase was identified by XRD analysis.

b) Reaction temperature; 300 °C, reaction time; 2 h.

c) Crystallite size was calculated from the XRD peak at 15° or 53° of hexagonal YbFeO₃.

d) Crystallite size was calculated from the XRD peak at 26° of orthorhombic YbFeO₃.

e) XRD patterns of the product was similar to that of Yb₂O(OCH₂CH₂OH)(OH).

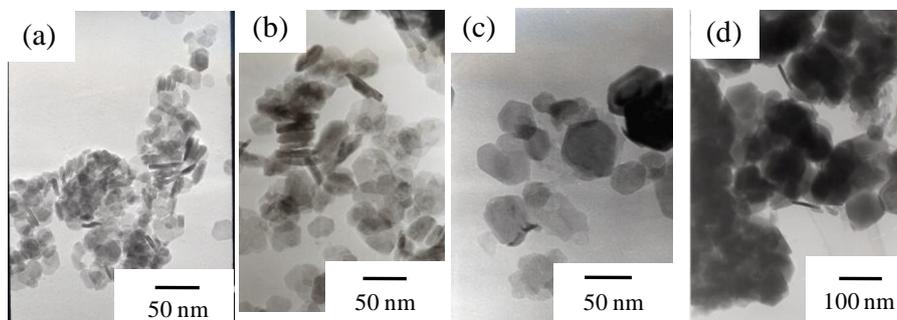


Fig. 2 TEM images of the products obtained by the solvothermal reaction of various starting materials in 1,4-butanediol in the absence (a) and presence (b–d) of 1,6-HDA with the N/Cl ratio of 15: a), Yb(OAc)₃ and Fe(acac)₃; b), Yb(OAc)₃ and FeCl₃; c), YbCl₃ and FeCl₃; d), YbCl₃ and Fe(acac)₃.

径の制御が可能であることが認められた。

(2) ソルボサーマル合成した YbFeO_3 を用いた炭化水素の燃焼反応試験

ソルボサーマル合成した $h\text{-YbFeO}_3$ と $o\text{-YbFeO}_3$ のメタン燃焼反応活性を測定した。上述の試料において最も結晶子径の小さかった $h\text{-YbFeO}_3$ と $o\text{-YbFeO}_3$ を 800°C 焼成した試料を触媒として用いた。その結果、 $h\text{-YbFeO}_3$ は $o\text{-YbFeO}_3$ に比べ高い活性を示した (Fig. 3)。

そこで、 $h\text{-YbFeO}_3$ に貴金属を担持した触媒を用いて炭化水素の燃焼反応試験を行った。 $h\text{-YbFeO}_3$ のみの触媒に比べ、貴金属を担持した $h\text{-YbFeO}_3$ 触媒は極めて高いプロパン燃焼活性を示した (Table 2)。貴金属の中でも、Ru を担持した触媒が最も高い活性を示した。本触媒は、高表面積を有する $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ より高い活性を示した。

次に、担体調製法の影響を検討した。PC法で合成した $h\text{-YbFeO}_3$ およびソルボサーマル合成した $h\text{-YbFeO}_3$ に Ru を担持した触媒の

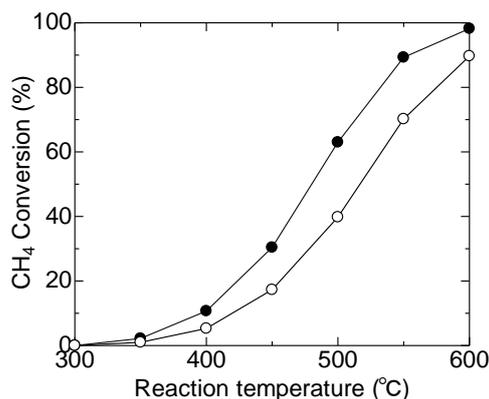


Fig. 3 Catalytic activities for methane combustion of: ●, $h\text{-YbFeO}_3$ obtained by the solvothermal reaction of $\text{Yb}(\text{OAc})_3$ and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in 1,4-BG; ○, $o\text{-YbFeO}_3$ obtained by the solvothermal reaction of YbCl_3 and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in 1,6-hexanediol in the presence of 1,6-HDA.

Table 2 Activities of various catalysts for propane oxidation^{a)}

Catalysts	T_{50}^b (°C)	S_{BET} (m^2/g)	Crystallite size (nm)	
			(002)	(300)
YbFeO_3	401	26	18	47
Pd/YbFeO_3	284	-	-	-
Rh/YbFeO_3	230	-	-	-
Ru/YbFeO_3	213	32	15	40
Ru/YbFeO_3 (PC)	245	36	6	22
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	235	148	-	-

a) Reaction conditions: 0.3% C_3H_8 ; 17% O_2 ; He balance; $W/F = 0.3 \text{ g s/mL}$.
b) Temperature at which the catalysts attained 50% C_3H_8 conversion.

表面積は同程度であったが、それらの燃焼活性は大きく異なり、ソルボサーマル法で合成した高結晶性 $h\text{-YbFeO}_3$ を担体に用いたものの方が高い活性を示した。この結果は $h\text{-YbFeO}_3$ の結晶性が活性に影響を及ぼしていることを示唆している。

以上の結果から、結晶性が高くかつ表面積が大きな $h\text{-YbFeO}_3$ に Ru を担持した触媒が高いプロパン燃焼活性を示すことが認められた。

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 1 件)

- ① Saburo Hosokawa, Hyung-Joon Jeon, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Synthesis of Rare Earth Iron-Mixed Oxide Nanoparticles by Solvothermal Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2847-2853, (2009). 有

[学会発表] (計 4 件)

- ① Hyung-Joon Jeon, Saburo Hosokawa, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Solvothermal synthesis of rare earth-iron mixed oxide," XXI Congress of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 24-25.
- ② 細川三郎, 全炯俊, 岩本伸司, 井上正志, 「ソルボサーマル法による希土類-鉄複合酸化物の合成とその触媒能」、第 38 回石油・石油化学討論会、2008 年 11 月 6 日、東京都。
- ③ 細川三郎, 全炯俊, 井上正志, 「アミン共存下でのソルボサーマル反応による LaFeO_3 の合成」、日本セラミックス協会・2009 年年会、2009 年 3 月 27 日、千葉県。
- ④ 増田祐一, 全炯俊, 細川三郎, 井上正志, 「ソルボサーマル合成した六方晶希土類鉄複合酸化物の燃焼特性」、日本セラミックス協会・2010 年年会、2010 年 3 月 23 日、東京都。

[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：

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