

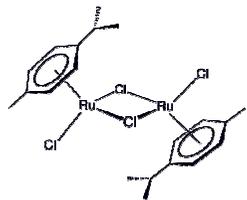
グリコール溶媒中でのソルボサーマル反応 を利用した金属酸化物ナノ結晶の合成

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点
細川三郎

金属錯体合成と無機固体合成の違い

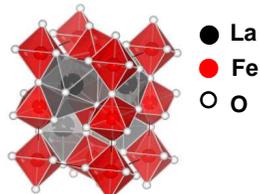
多様な合成法

目的とする
有機化合物や無機錯体



有機化合物や無機錯体などの低分子化合物の場合
合成法によらず生成物の物性は同じ

目的とする
高分子化合物や無機固体

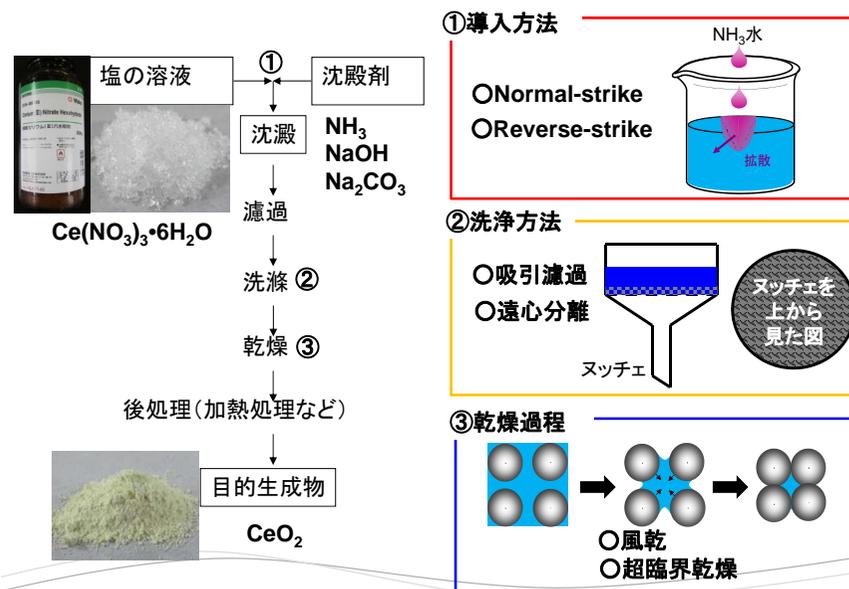


高分子化合物や無機固体などの場合、**合成法により、生成物の物性が異なる**
(結晶性・表面積等)

内容

1. 無機固体合成法の概要
2. 有機溶媒を用いたソルボサーマル法について
3. グリコール溶媒中でのソルボサーマル法について
4. グリコサーマル合成した金属酸化物ナノ結晶の応用
 - ・形態が制御された $YBO_3:Eu$ の蛍光特性
 - ・準安定相希土類-鉄複合酸化物の触媒特性
5. 最後に

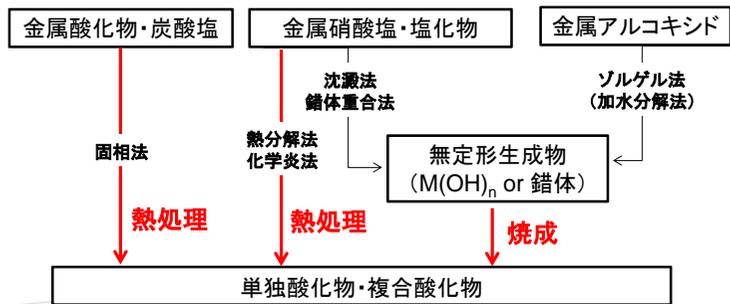
アルカリ沈殿法



様々な無機固体合成法

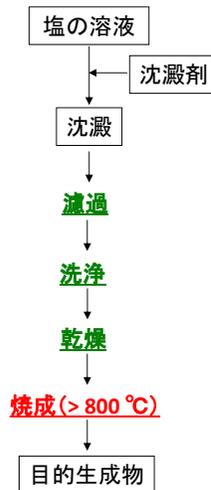
☞ 単独酸化物(AO_x)の合成 ☞ 複合酸化物(ABO_x)の合成

- 熱分解法・化学炎法
- 沈澱法
- ゾルゲル法(加水分解法)
- 固相法
- 共沈法
- 錯体重合法
- 錯体分解法

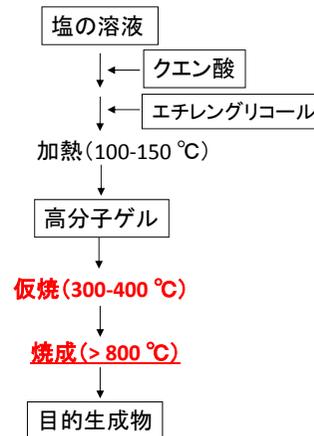


代表的な金属酸化物合成法

沈澱法



錯体重合法



ソルボサーマル法



ソルボサーマル法

溶液または超臨界相をベースとする高温反応

溶媒	水	アルコール	グリコール
合成法	水熱法	アルコサーマル法	グリコサーマル法

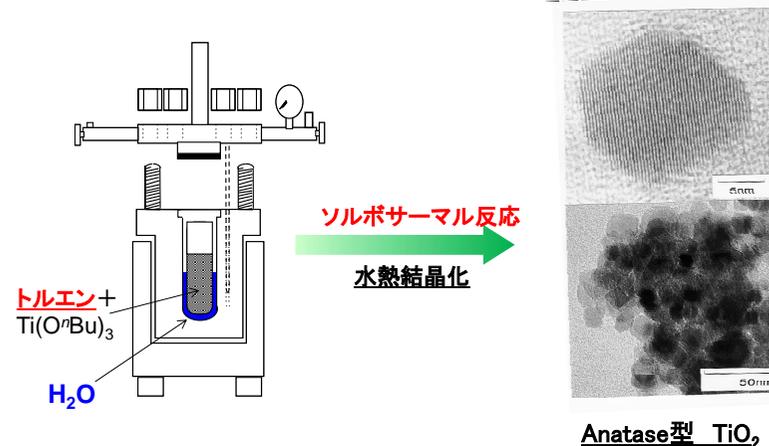
特徴 ⇒ 焼成過程がなく、温和な条件での合成が可能

- 単分散粒子
- 準安定相
- 格子欠陥を多く含む
- 特異な形態を持つ物質(形態制御)
- 超微粒子



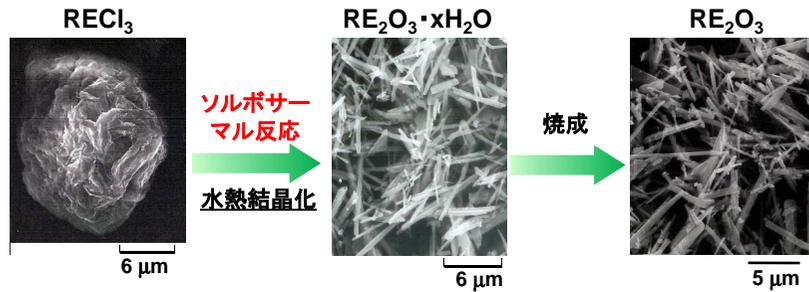
有機溶媒中での水熱結晶化

Hycom (Hydrothermal Crystallization in Organic Media) 法



H. Kominami, M. Kohno, Y. Takada, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3925.

希土類塩化物のソルボサーマル反応



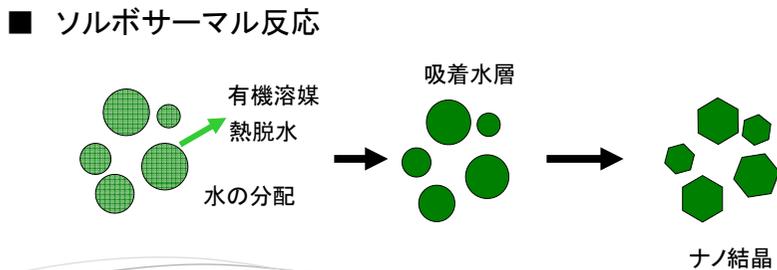
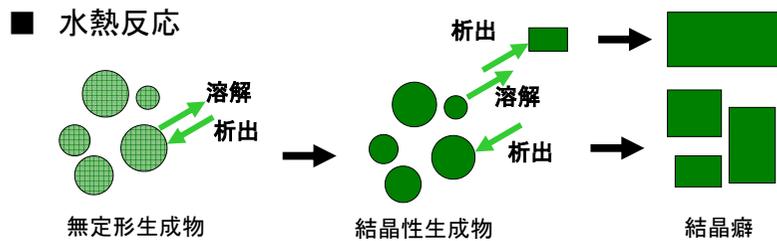
S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 1215.

様々な溶媒中でソルボサーマル合成した $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

	トルエン	1-オクタノール	1,4-ブタンジオール
	500 nm	1 μm	1.5 μm
幅	80–200 nm	100–300 nm	200–600 nm
長さ	0.5–1.0 μm	0.5–2.5 μm	5.0–15.0 μm

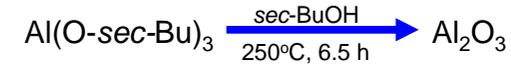


ソルボサーマル反応による水熱結晶化の生成機構



アルコール中でのソルボサーマル反応

アルコールの脱水を利用した水熱反応

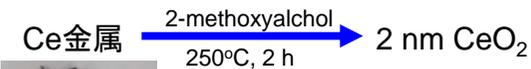


反応はsec-BuOHの脱水により開始し、アルコキシドの加水分解、生成物の水熱結晶化により進行する。

系内で均一に発生した水による加水分解(均一沈殿法のゾルゲル版)

J. A. Faneli, J. V. Burtlew, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) C-174.

アルコールによる金属のソルボサーマル酸化



セリウム金属とアルコールとの反応によりセリウムアルコキシドが生成し、それが瞬時に系中で熱分解するため、微結晶セリアが得られる。



M. Inoue, m. Kimura, T. Inui, *Chem. Commun.*, (1999) 957.

Solvothermal反応に用いられる溶媒

- ✓ Alcohol: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, ...
- ✓ **Glycol**: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, ...
- ✓ Paraffins: *n*-Hexane, Hexadecane, ...
- ✓ Aromatics: Benzene, Toluene, Xylene, ...
- ✓ Ethers: Dibutyl Ether, THF, 1,4-Dioxane, ...
- ✓ Nitriles: CH_3CN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, ...
- ✓ Amines: BuNH_2 , Bu_2NH , Bu_3N , ...
- ✓ Aprotic Polar Solvents: DMSO, DMF, HMPA, ...
- ✓ Others: CH_3NO_2 , $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$, Ethanolamines, ...

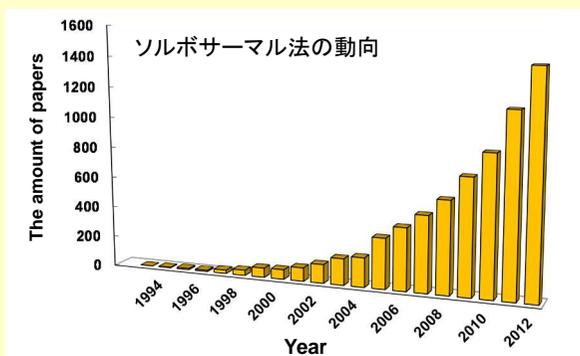
有機溶媒の多様性

どのようなものが得られるか

- 酸化物: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ...
- カルコゲニド: CdS, CdSe, CdTe, ...
- ME (E=P, As, Sb, N, ...): InP, GaN, InSb, ...
- Microporous Materials: Silica sodalite, ...
- Polyoxometalate
- Organic-Inorganic Hybrid Materials
- Carbon Nanotubes
- Metal Nanoparticles

Summary

ソルボサーマル法について



近年、注目を集めている無機材料合成法の一つである

グリコサーマル法の一般的な実験手法

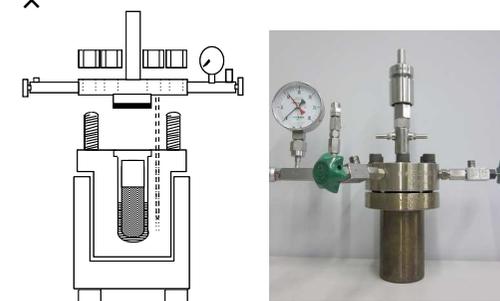
金属塩 (10–25 mmol) + グリコールやアルコール (70–120 ml)

水酸化物・アルコキシド・酢酸塩・アセチルアセトナート ◎
 塩化物 △
 硝酸塩・硫酸塩 ×

ソルボサーマル処理
[250–315 °C, 2 h, N_2]

メタノールで洗浄

生成物 (風乾)

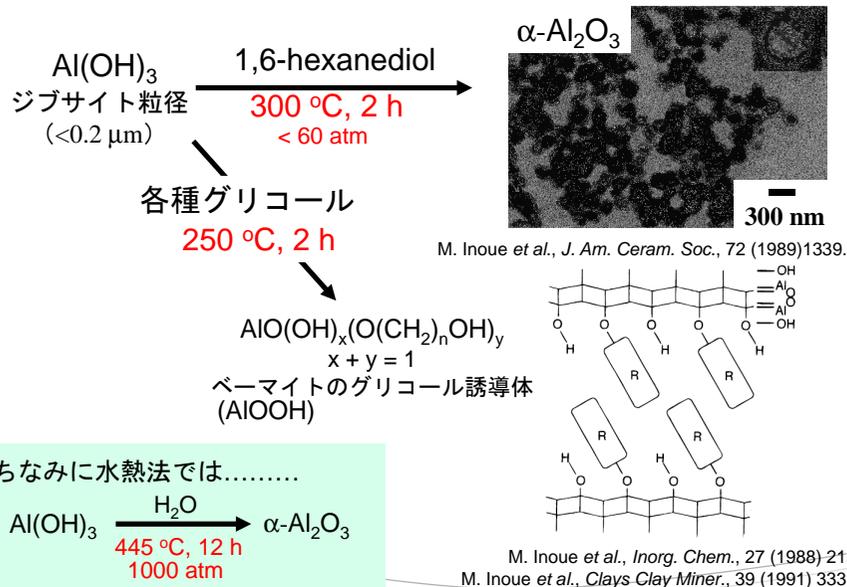


出発物質の価格 (1 g 当たり)

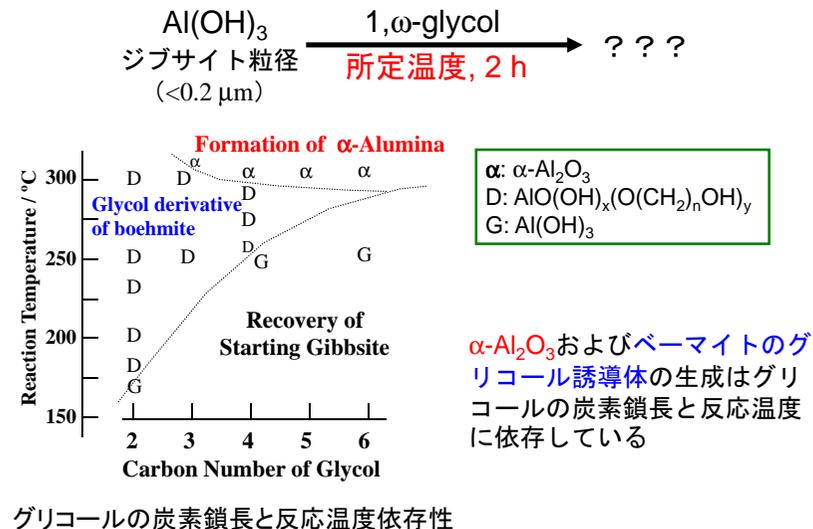
[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 420 円]

$\text{Y}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ < $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = Y metal << $\text{Y}(\text{acac})_3$ << $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$
 140 円 420 円 460 円 2000 円 15400 円

グリコサーマル法の面白さについて

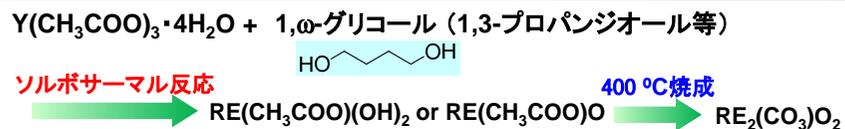


Al(OH)₃のグリコサーマル反応について

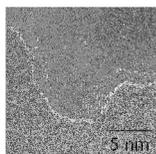


M. Inoue et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 1339. 17

希土類酢酸塩のグリコサーマル反応

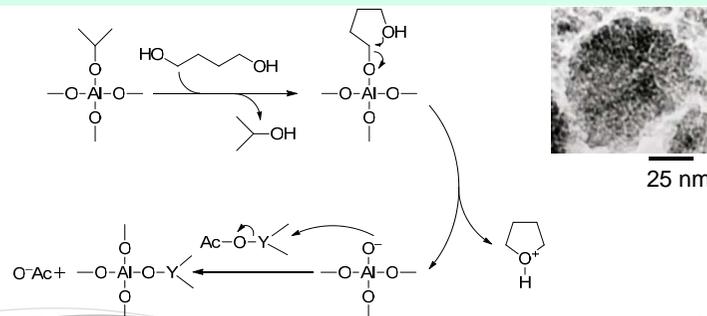
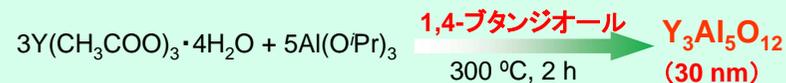


$\xrightarrow{400^\circ\text{C} \text{ 焼成}}$ Y_2O_3 中空球状粒子 高表面積



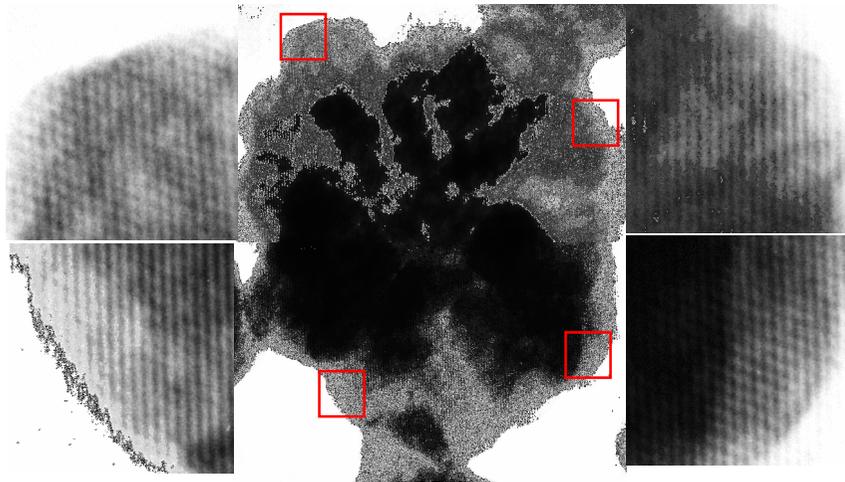
S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *Mater. Res. Sci.*, 43 (2008) 3140.
S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Alloys Compd.*, 457 (2008) 510.

1,4-ブタンジオール中でのソルボサーマル反応



M. Inoue et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 1452.

グリコサーマル合成したEr₃Al₅O₁₂



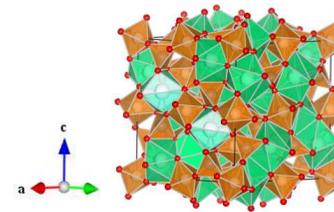
この粒子は一つの結晶核から発生した単結晶

20

Y₃Al₅O₁₂のリートベルト解析結果

Sample	Ionic size of RE ³⁺ (Å)	Site occupancy						Unit cell parameter (Å)	RE/Al	R _{wp}	
		96h		16a		24c					
		O	Al	RE	Al	RE	RE	Al			
P(Gd-b) ⁹⁾	0.938	0.906	0.979	0.021	0.748	0	0.971	0.029	12.141	3/4.36	6.30
P(Y-b)	0.900	0.888	0.940	0.060	0.701	0	0.810	0.190	12.144	3/5.36	4.39
P(Yb-b)	0.868	0.942	0.819	0.181	0.846	0	1	0	12.106	3/3.73	4.71
P(Gd-b-cal) ⁹⁾	0.938	1	0.872	0.128	1	0	1	0	12.144	3/4.37	5.85
P(Y-b-cal)	0.900	1	0.773	0.227	1	0	1	0	12.110	3/3.95	6.27
P(Yb-b-cal)	0.868	1	0.750	0.250	1	0	1	0	12.075	3/3.86	6.03

a) 種結晶としてYAGを加えて反応



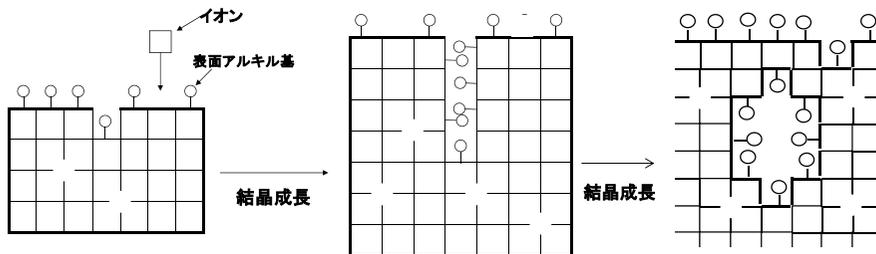
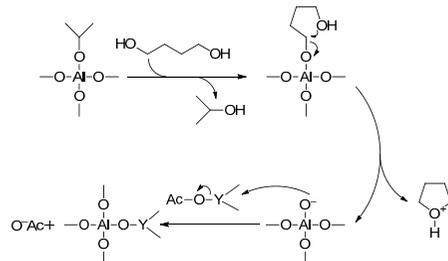
空間群 = $Ia\bar{3}d$
 単位格子中の原子数 = 160
 原子サイト
 Y 24cサイト (8配位)
 Al 24dサイト (4配位)
Al 16aサイト (6配位)
 O 96hサイト

S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Alloys Compd.*, 451 (2008) 309.

グリコサーマル条件下での結晶成長モデル

possible reaction mechanism

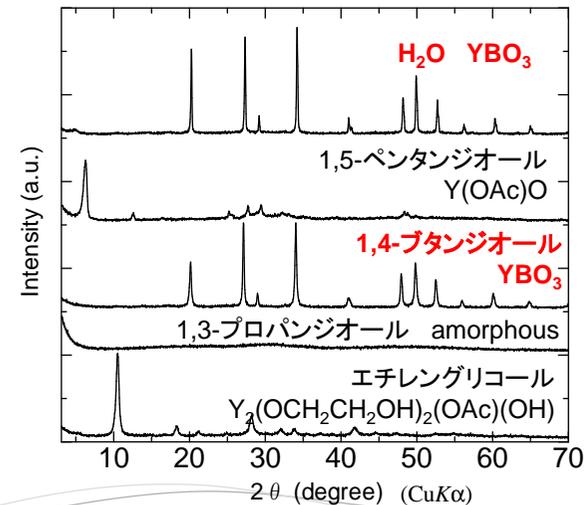
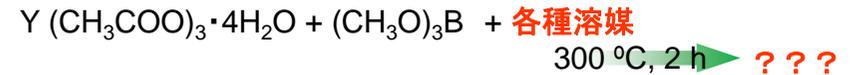
グリコサーマル反応には欠陥を解消する機構が存在しない



グリコサーマル反応により得られたYAGは、結晶中に多量の格子欠陥をもつ

M. Inoue, T. Nishikawa, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1173.

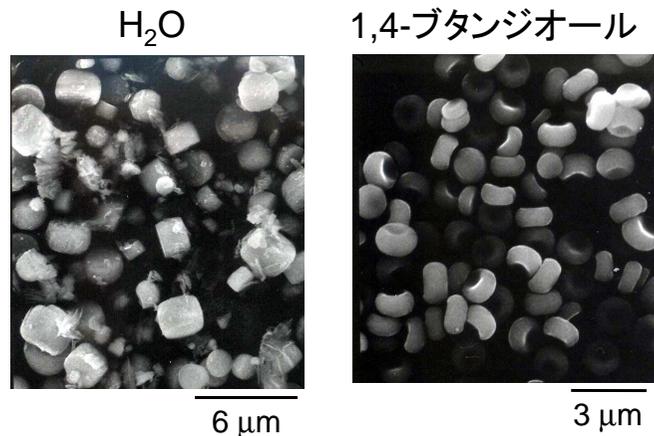
YBO₃合成の場合



H₂O
 1,4-BG
 ↓
 YBO₃

S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 2276. 23

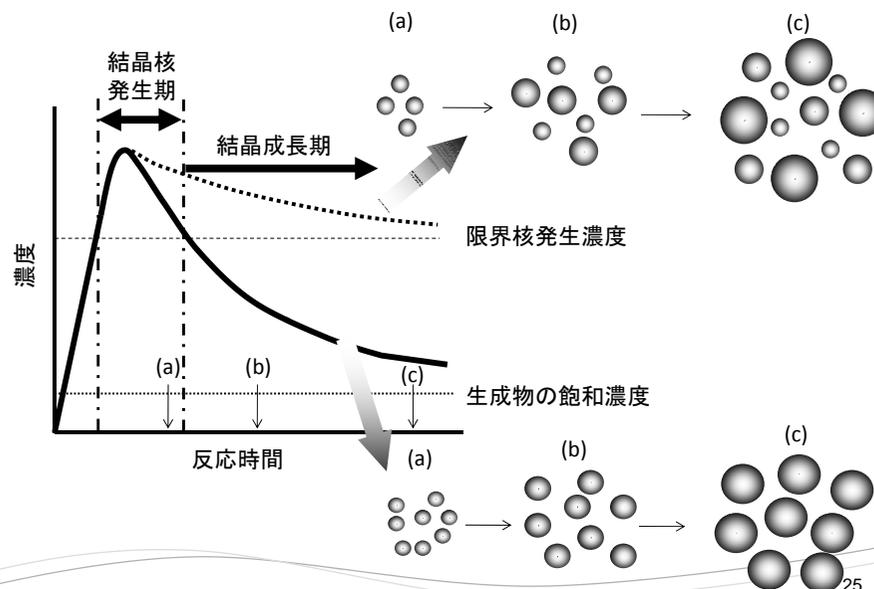
SEM観察



H₂O ⇒ 不規則な形態
1,4-BG ⇒ 直径1 μm程度の扁平球状粒子

S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 2276. 24

結晶核生成と結晶成長



Summary

グリコール中でのソルボサーマル反応



M. Inoue, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16 (2004) S1291.

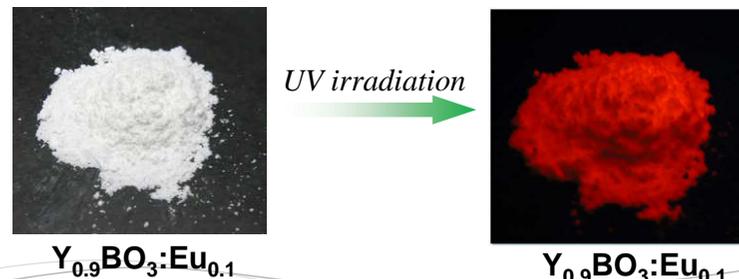
YBO₃:Euの蛍光特性

希土類-ホウ素複合酸化物

(Y, Gd)BO₃:Eu³⁺はプラズマテレビの赤色の発色に使用されている。

- ⇒ オレンジ色 >> 赤色
- ⇒ 色調は形態や粒径に依存する。

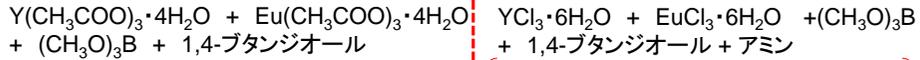
Z. Wei, L. Sun, C. Liao, J. Yin, X. Xiaocheng, C. Yan, S. Lü, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 10610.
X.-C. Jiang, L.-D. Sun, C.-H. Yan. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 3387.



Y_{0.9}BO₃:Eu_{0.1}

Y_{0.9}BO₃:Eu_{0.1}

ソルボサーマル法



ソルボサーマル反応
[315 °C, 2 h, in an autoclave (in N₂)]

メタノール洗浄

Y_{0.9}BO₃:Eu_{0.1} [P1]

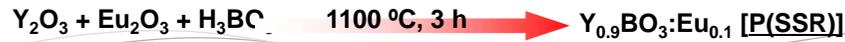
アミン類: butylamine(BA), hexylamine (HA), ethylenediamine (EDA) [N/Cl≈5]

ソルボサーマル反応
[315 °C, 2 h, in an autoclave (in N₂)]

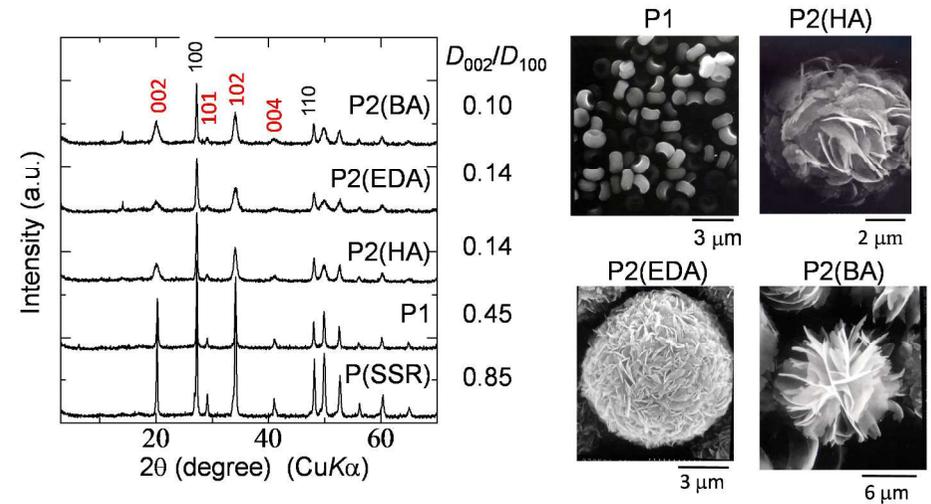
メタノール洗浄

Y_{0.9}BO₃:Eu_{0.1} [P2(amine)]

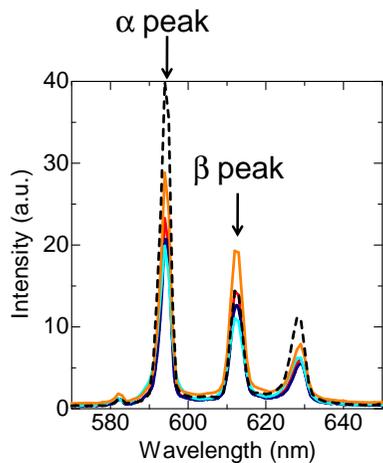
固相法(SSR)



YBO₃:EuのXRDパターンとSEM像



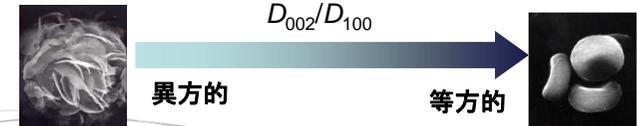
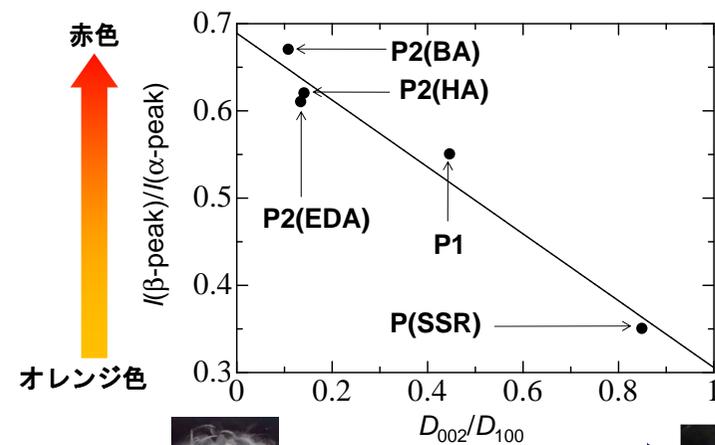
Y_{0.9}BO₃:Eu_{0.1} の発光スペクトル (励起波長; 240 nm)



sample	I(β-peak)/I(α-peak)
P(SSR)	0.36
P2(BA)	0.67
P2(HA)	0.62
P2(EDA)	0.61
P1	0.55

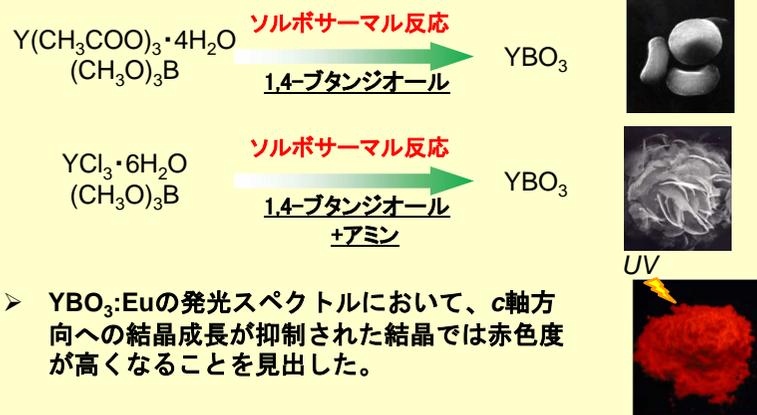
β peak/α peak ⇒ ソルボサーマル法 >> 固相法

I(β-peak)/I(α-peak) と D₀₀₂/D₁₀₀ の相関



Summary

形態が制御されたYBO₃:Euの蛍光特性



S. Hosokawa and M. Inoue, *Chem. Lett.*, 38 (2009) 1108.

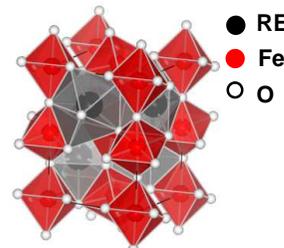
32

ソルボサーマル合成した準安定相希土類—鉄複合酸化物の触媒特性

○ 希土類—鉄複合酸化物(REFeO₃)

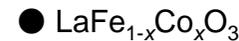
特徴・・・REサイトやFeサイトの置換により様々な特性を示す。

斜方晶REFeO₃
(ペロブスカイト型)



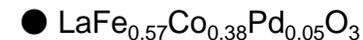
o-REFeO₃

<応用例>



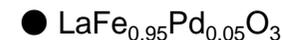
メタン燃焼反応

S. Royer et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 5670.



自動車排ガス浄化

Y. Nishihata et al., *Nature*, 418 (2002) 164.



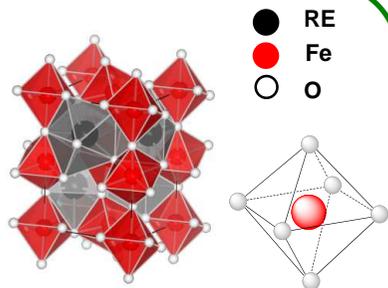
鈴木—宮浦カップリング反応

S. P. Andrews et al., *Adv. Synth. Catal.*, 347 (2005) 647.

33

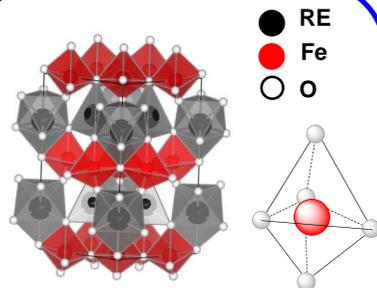
REFeO₃の結晶構造

Stable



斜方晶REFeO₃ (*Pbnm*)
鉄 6配位
希土類 8配位

Metastable



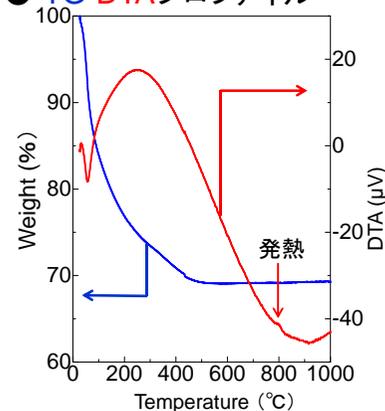
六方晶REFeO₃ (*P6₃cm*)
鉄 5配位
希土類 7配位

◆ 合成困難!! ⇒ 報告例 僅か

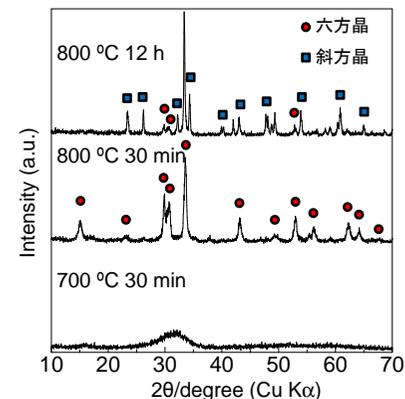
34

共沈法により合成した前駆体の結晶化過程 (YbFeO₃)

● TG-DTAプロファイル



● XRDパターン



結晶化と相転移が同じ温度域で起きている

N. Nishimura, S. Hosokawa, Y. Masuda, K. Wada, M. Inoue, *J. Solid State Chem.*, 197 (2013) 402.

35

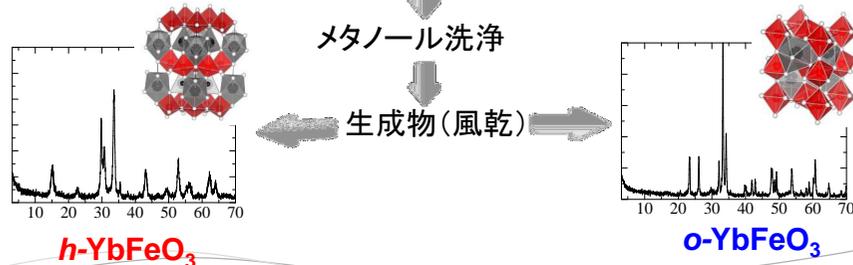
ソルボサーマル法によるYbFeO₃の合成

Yb acetate + Fe acetylacetonate Yb chloride + Fe acetylacetonate

(Solvent: 1,4-butanediol)

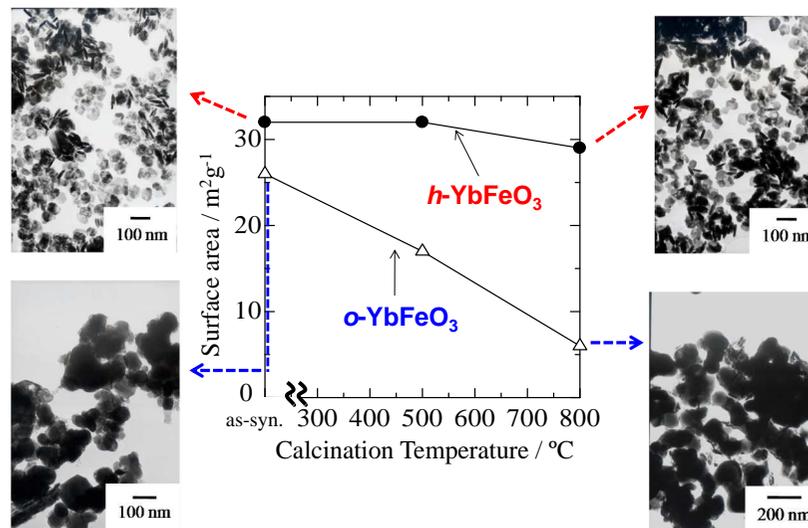
(Solvent: 1,4-butanediol
additive: hexamethylenediamine)

ソルボサーマル反応
[315 °C, 2 h, N₂ atmosphere]



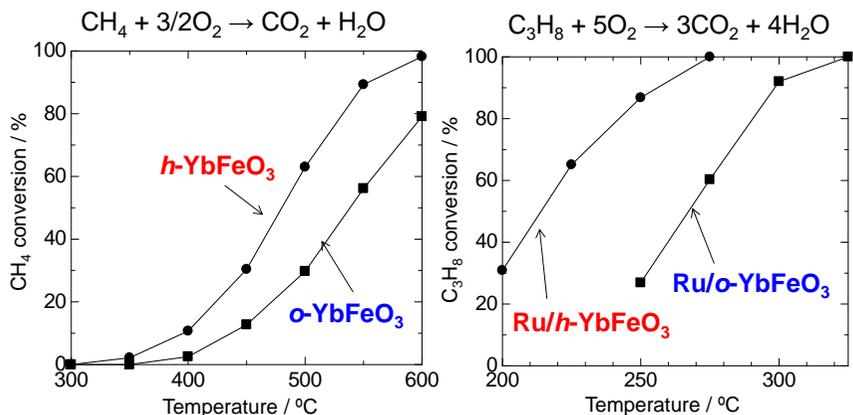
S. Hosokawa, H.-J. Jeon, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 2487. 36

ソルボサーマル合成したYbFeO₃の熱安定性



S. Hosokawa, H.-J. Jeon, M. Inoue, *Res. Chem. Intermed.*, 37 (2011) 291. 37

YbFeO₃の触媒能および触媒担体能



[反応条件]

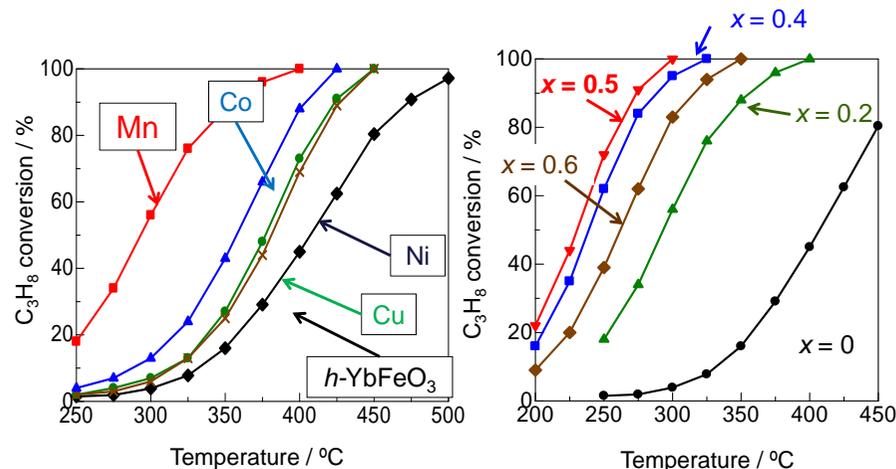
CH₄ 3000 ppm; O₂ 14%; He balance;
Flow rate 100 ml min⁻¹
W/F = 0.3 g s ml⁻¹

[反応条件]

C₃H₈ 3000 ppm; O₂ 17%; He balance;
Flow rate 100 ml min⁻¹
W/F = 0.3 g s ml⁻¹

S. Hosokawa, H.-J. Jeon, M. Inoue, *Res. Chem. Intermed.*, 37 (2011) 291.
Y. Masuda, S. Hosokawa, M. Inoue, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119 (2011) 850. 38

h-YbFe_{0.8}M_{0.2}O_{3-δ}によるプロパン燃焼

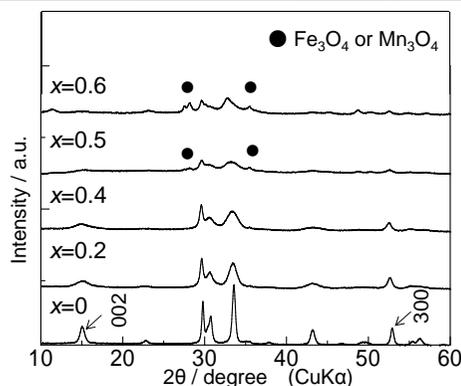


[反応条件]

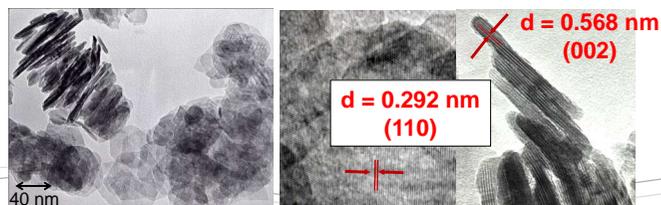
C₃H₈ 3000 ppm; O₂ 17%; He balance; Flow rate 100 ml min⁻¹; W/F = 0.3 g s ml⁻¹

Mnを添加した触媒の活性が顕著に向上した。

$h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の物性

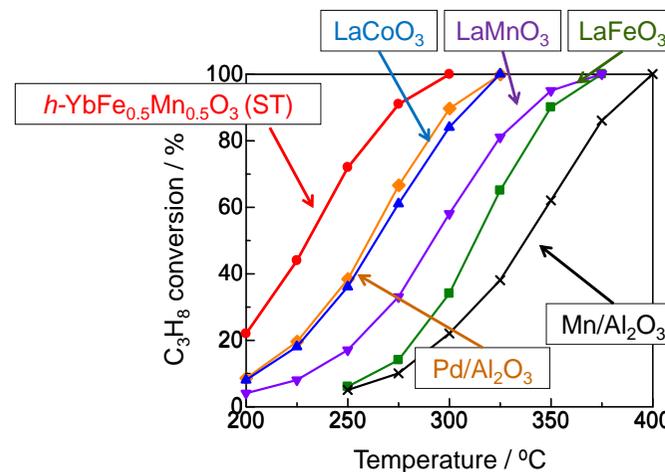


D_{300} /nm	D_{002} /nm	表面積 /m ² ·g ⁻¹
—	—	56
—	—	86
15	3	78
25	5	62
47	18	26



40

種々の触媒との比較



ST法により合成した $h\text{-YbFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ はプロパン燃焼に対して非常に有効であった。

41

Summary

ソルボサーマル合成した準安定相希土類—鉄複合酸化物の触媒特性

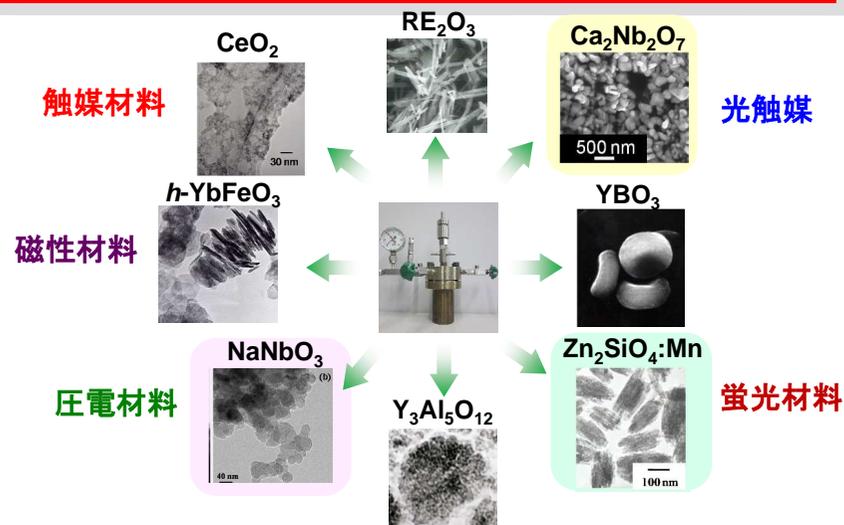


- ◆ ソルボサーマル合成した $h\text{-YbFeO}_3$ 触媒は六角板状の形態を持ち、熱安定性が高い。
- ◆ ソルボサーマル合成した $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 触媒はプロパン燃焼反応に対して高い活性を示した。

S. Hosokawa, H.-J. Jeon, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 2487.

S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Wada, M. Inoue, *Chem. Lett.*, 43 (2014) 874.42

最後に



常法では得られない金属酸化物ナノ結晶が、様々な分野で適用されることを期待している。

43