錯塩 $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解による ペロブスカイト酸化物 LaCrO_3 の調製

中山 享・坂本政臣*

品川白煉瓦(株)新材料研究センター, 705 備前市伊部 707

*愛媛大学工学部応用化学科, 790 松山市文京町 3

Preparation of Perovskite-Type Oxide, LaCrO_3 , by Thermal Decomposition of $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Susumu NAKAYAMA and Masatomi SAKAMOTO*

New Materials Research Center, Shinagawa Refractories Co., Ltd., 707, Inbe, Bizen-shi 705

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matuyama-shi 790

[Received September 24, 1991; Accepted November 21, 1991]

The thermal decomposition of Lanthanum (III) tris (malonato) chromate (III) hexahydrate ($\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was studied from room temperature to 1000°C in order to investigate the formation process of perovskite-type oxides. The starting material and the decomposition products in plateau ranges of 150°C – 250°C , 400°C – 470°C , 560°C – 680°C and 720°C were characterized by IR and X-ray diffraction analyses. The complex compound released almost all water molecules at about 200°C . Then, the anhydrous complex began to decompose at about 250°C , and the mixed oxide (LaCrO_4) and perovskite-type oxide (LaCrO_3) formed between 560°C and 680°C and above 720°C , respectively. The specific surface area and particle size of the oxide (LaCrO_3) calcined at 750°C were $2.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.2\text{--}0.5 \mu\text{m}$, respectively.

Key-words : Lanthanum (III) tris (malonato) chromate (III), Thermal decomposition, Perovskite-type oxide, Specific surface area, Particle size

1. 緒 言

ペロブスカイト酸化物の電気的性質, 磁気的性質については古くから多くの研究が行われてきた。最近, 燃料電池の電極材料あるいは排ガス洗浄触媒などとして研究も盛んに行われている。ペロブスカイト酸化物に限らず, 多くのセラミックスの酸化物粉末原料の合成法としては従来より組成金属の酸化物や炭酸塩などの出発原料をボールミルなどを利用して機械的混合した後, 1000°C 以上の高温で固相反応させる方法が多く用いられてきた。この場合, 通常 1000°C 以上の高温で焼成するため表面積は $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下と小さくなり小さな粒径のまま高表面積のものを調製するのは難しい。そのうえ, 機械的な混合法によるため, 組織の均一性にも問題が残る。上記の問題点を解決するために, フリーズドライ法, スプレードライ法, 水熱合成法¹⁾, 共沈法 (錯体沈殿法)^{2), 3)}, 金属アルコキシド法などが試みられている。また, PLZT 粒子に KH_2PO_4 を添加し熱処理することで微粒子化する技術もある⁴⁾。

これに対し, 著者の一人である坂本らは錯体法の一つで

ある複錯塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解によりペロブスカイト酸化物 LaCoO_3 を得ている⁵⁾。この方法によれば, 山添らのクエン酸錯体法³⁾の $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ には及ばないが $6.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と高い比表面積のものが得られている。今回は, 合成が比較的簡単なトリス (マロナト) クロム (III) 酸ランタン六水和物 ($\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の熱分解により同じペロブスカイト型酸化物である LaCrO_3 の生成過程を検討した。

2. 実 験

2.1 錯塩調製法

まず, トリス (マロナト) クロム (III) 酸カリウム三水和物 ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を調製する⁶⁾。水 200 cm^3 に溶かした $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.15 mol とマロン酸 ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) 0.35 mol を水浴上で熱する。粘ちょうになった溶液に K_2CO_3 0.10 mol を加えて, エタノール 30 cm^3 とエーテル 5 cm^3 を加えると $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶が得られる。これをエタノール, エーテルの順に洗い, 風乾する。

(調製法 1) 1N HNO_3 20 cm^3 に $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.025 mol を溶かした硝酸酸性溶液と $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.025 mol を水 25 cm^3 に溶かした水溶液を室温で 30 分間かくはんした後, 吸引濾過する。これを水, エタノール, エーテルの順に洗い, 風乾する。

(調製法 2) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.04 mol を水 40 cm^3 に溶かした水溶液に $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.04 mol 固体のまま投入した中性水溶液を室温で 30 分間かくはんした後, 吸引濾過する。これを水, エタノール, エーテルの順に洗い, 風乾する。

2.2 各種測定法 (熱分析, IR, XRD, 表面積, SEM)

加熱減量曲線 (TG 曲線) と示差熱曲線 (DTA 曲線) は, 理学電機製 TAS-200 システム熱天秤-示差熱天秤 TG8101A を用い, 試料重量 20 mg , 静止大気中 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で室温から約 1000°C の範囲で測定した (DTA の基準物質には, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた)。IR スペクトルは, 日本分光製 JASCO-IR-G 分光光度計を用い KBr 錠

剤法により測定した。IR スペクトル測定用の試料は、それぞれの温度まで約 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で加熱して得たものである。高温粉末 X 線回折スペクトルは、マックスイエンス製 MXP3VA を用い（線源：Cu $K\alpha$ 線）、約 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で加熱してゆきそれぞれの温度で保持して測定を行った。吸着等温線及び比表面積は、窒素ガス吸着による BET 法により測定した。試料の形態の観察は、走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製、JSM6400）により行った。

2.3 化学分析

2.1 節の（調製法 1）と（調製法 2）より得られたそれぞれの錯塩の金属成分 La, Cr の分析は、以下のようにして行った。試料を白金つばに取り、これを空气中で加熱分解（約 850°C ）する。この分解生成物を少量の Conc. HNO_3 に溶解させる。これを蒸発濃縮した後、飽和醋酸水溶液を加えて一夜放置する。La は醋酸塩として沈殿し、Cr と完全に分離できる。沈殿を濾別して白金つばに入れ、空气中で加熱分解（約 850°C ）させると La_2O_3 となる。この重量より La を定量した。また、このようにして得た La_2O_3 をもう一度少量の Conc. HNO_3 に溶解させ過剰の HNO_3 をできるだけ蒸発除去した後、水を加え、EDTA 滴定法⁷⁾でその溶液中の La の量を求めても、上記の重量分析による値と同じであった。Cr の量は、試料を白金つば中で加熱分解（約 850°C ）させたとき、 LaCrO_3 が生成するので、La の量を差し引くことによって求めた。

3. 結果及び考察

3.1 調製錯塩の組成

2.3 節の方法によって得られた錯塩の金属成分 La, Cr の組成分析値を表 1 に示す。La, Cr が 1 : 1 で存在した場合のその重量比 $\text{La}/\text{Cr}=2.67$ にほぼ近い値を示したことより La/Cr モル比が 1 になる。 $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ が得られているものとする、 n の値は La と Cr の分析値と図 1 の TG 曲線の最終重量より 6 となる。

また、（調製法 1）及び（調製法 2）で得られた $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の密度は、いずれも $2.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ で

Table 1. Elemental analyses.

	La (wt%)	Cr (wt%)	Weight ratio La/Cr
Obs.			
Prep. 1	22.43	8.63	2.60
Prep. 2	22.28	8.77	2.54
Calcd.			
$\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.95	8.59	2.67

Fig. 1. TG and DTA curves of $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under a static atmosphere of air.

あった。

3.2 熱分解挙動

図 1 に、TG 曲線と DTA 曲線を示す。TG 曲線には、 $150^{\circ}\sim 250^{\circ}\text{C}$ (P(1)), $400^{\circ}\sim 470^{\circ}\text{C}$ (P(2)), $560^{\circ}\sim 680^{\circ}\text{C}$ (P(3)) と 720°C 以上 (P(4)) にプラトーが認められる（以下、各プラトーを () に示すように P(1)~P(4) と呼ぶことにする）。DTA 曲線には、P(1) 及び P(4) のプラトーの直前の 110°C 及び 710°C と 260°C 付近に吸熱反応のピークが P(2) 及び P(3) のプラトーの直前の 370°C 及び 520°C と 330°C 付近に発熱反応のピークが観察される。各プラトー (P(1) では 200°C , P(2) では 450°C , P(3) では 600°C , P(4) では 750°C) での重量減少率及び生成物の IR スペクトル（図 2）と粉末 X 線回折（図 3）を測定することによって熱分解挙動を調べた。 200°C (P(1) のプラトー) での重量減少率（約 18%）とマロナトイオン ($\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$) に基づく IR スペクトル⁸⁾が出発錯塩のものとほとんど同じであることから、P(1) のプラトーでは無水物、 $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3]$ が生成しているものと考えられる（理論的重量減少率：17.86%）。P(2) のプラトーでは、 $1620, 1450, 1290, 1000$ 及び 800 cm^{-1} 付近のマロナトイオンに基づく IR 吸収がほとんど消失し、 $1490, 1380, 1060$ 及び 840 cm^{-1} 付近にカルボナトイオン (CO_3^{2-}) に基づく吸収⁹⁾が認められるようになる。P(3) のプラトーでは、カルボナトイオンに基づく IR 吸収も消え $720\sim 840\text{ cm}^{-1}$ に (Cr-O) の伸縮振動に基づく吸収のみが見られるようになる。粉末 X 線回折線（図 3）から分かるようにすべて LaCrO_4 ^{10), 12)} の回折線に帰属することから LaCrO_4 が生成しているものと思われる。 600°C (P(3) のプラトー) での実測重量減少率 (57.7%) も理論値 (57.88%) に極めて近い。更に加熱を続けると、約 700°C で酸素原子 1 個相当の重量減が起り、最終の P(4) のプラトーが得られる。 750°C (P(4) のプラトー) での重量減少率 (60.2%) は LaCrO_3 が生成しているとしたときの理論値 (60.52%) と良く一致する。P(4) のプラトーでは図 2 の IR スペクトルから LaCrO_3 の (Cr-O) の伸縮振動に基づく吸収が 600 cm^{-1} 付近¹¹⁾ のみに見られることや粉末 X 線回折線（図 3）から分かるようにすべ

Fig. 2. IR spectra of decomposition products at various temperature.

Fig. 3. Powder X-ray diffraction spectra.
○: LaCrO_4 , ●: LaCrO_3 .

て LaCrO_3 ^{10,12)} の回折線に帰属することからペロブスカイト型酸化物 LaCrO_3 が生成していることが分かる。以上の結果から、今回のマロナト錯塩の熱分解は次のように進行するものと考えられる。

3.3 生成ペロブスカイト酸化物の形態

図 4 に、出発物質の $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 750°C (P(4) のプラトー) での生成物 LaCrO_3 の SEM 写真を示す。 $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の角状の形である (図 4(a))。一方、熱分解によって得られた LaCrO_3 は出発錯塩形状のままで各粒子が $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に微粒子化されている (図 4(b))。これは、Yoshimura ら¹⁾ の水熱合成法による $0.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$ や稲垣ら²⁾ の共沈法による $1 \mu\text{m}$ よりも更に微粒子化されている。

ほぼ完全にペロブスカイト LaCrO_3 ($6.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) が生成しているとみなしてよい 750°C 及び 850°C で得られたものの比表面積はそれぞれ $2.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($16.3 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) 及び $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($10.2 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) であり本実験の範囲でも焼成温度が高いと粒子間の焼結が進んでいるものと考えられる。出発錯塩及び LaCrO_4 の生成が考えられる 650°C (P(3) のプラトー) での生成物の比表面積はそれぞれ 3.4 及び $2.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった (出発錯塩から 850°C までの途中の熱分解生成物について窒素ガスを用いた吸着等温線を測定したところすべて BET 型を示した)。複錯塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解⁵⁾ により得られた LaCoO_3 ($7.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) が $5 \sim 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($37 \sim 44 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) であることに比べると今回の LaCrO_3 の比表面積は半分程度と小さい。これは、今回の錯塩 $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ も複錯塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ でも金属原子は原子レベルで 1 : 1 となっているが、B サイト金属原子が異なることや生成ペロブスカイトの A サイト金属原子 La への配位子の配位状態の違いによるため (錯塩 $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中の La(III) には、まず 6 個

Fig. 4. SEM photographs.
(a) $\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
(b) decomposition product, LaCrO_3 , at 750°C .

の水分子のうち全部あるいは一部は配位しているものと考えられる), 金属イオンの分散性に差が生まれペロブスカイト生成時の微粒子化に影響をあたえるのではないかととも考えられる。

4. 総 括

熱分解(室温~1000°C)による錯塩, トリス(マロナト)クロム(Ⅲ)酸ランタン六水和物 ($\text{La}[\text{Cr}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), からペロブスカイト型酸化物の生成過程を TG 曲線に見られる各プラトー (150°C~250°C, 400°C~470°C, 560°C~680°C 及び 720°C 以上) に対応する温度で得られた生成物を IR と粉末 X 線回折法により追跡し, 検討した。このマロナト錯塩は, 200°C までではほぼすべての水分子 ($6\text{H}_2\text{O}$) が脱離し, 250°C から $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ が分解し始める。560°C~680°C 付近では混合酸化物 LaCrO_4 が, 720°C 以上ではペロブスカイト酸化物 LaCrO_3 が生成する。750°C で得られた酸化物の比表面積及び粒径は, それぞれ $2.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 及び $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であった。

謝 辞 本研究にご協力頂いた岡山セラミックス技術振興財団の溝田恭夫氏, 及び有益な助言をいただいた品川白煉瓦(株)元常務取締役・矢島隆之輔顧問に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) M. Yoshimura, S.-T. Song and S. Sōmiya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 91-95 (1982).
- 2) 稲垣道夫, 山本 修, 広原正巳, セラミックス論文誌, **98**, 675-78 (1990).
- 3) 張 華民, 寺岡靖剛, 山添 昇, 日化, **1988**, 272-77.
- 4) 中山 享, 黒島 浩, 定岡芳彦, ニューセラミックス, No. 5, 73-77 (1991).
- 5) 坂本政臣, 高木康弘, 北条寿一, 石森富太郎, 日化, **1990**, 887-89.
- 6) 日本化学会編, “新実験化学講座”, 8 巻 (3 号), 丸善 (1977) p. 1555.
- 7) 上野景平著, “キレート滴定法”, 南江堂 (1972) p. 414.
- 8) M. J. Schmelz, I. Nakagawa, S. Mizushima and J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 287-90 (1959).
- 9) K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1986) p. 124, pp. 252-55.
- 10) A. Roy and K. Nag, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1501-05 (1978).
- 11) H.-M. Zhang, Y. Teraoka and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1987**, 665-68.
- 12) “Powder Diffraction File”, Ed. by W. F. McClune, JCPDS-International Centre for Diffraction Data (U. S. A.), File No. 24-1016, 33-701, 33-702, 33-703, 33-1072.