論文特集「ランタニドの化学」——論文——

(日本化学会誌, 1993, (5), p.612~616)

© 1993 The Chemical Society of Japan

グリコサーマル法によるリン酸ランタニドの合成

(1992年10月26日受理)

井上正志*・中村知広・^(*)大津博行・古南 博・乾 智行

種々の酢酸ランタニド水和物の、リン酸トリエチルの共存下、1,4-ブタンジオール中でのグリコサーマル処理を検討した。ランタン〜ユウロピウムの場合、単斜晶のオルトリン酸塩が、ジスプロシウム〜ルテチウムの場合正方晶のオルトリン酸塩がそれぞれ単一相で生成した。ガドリニウムとテルビウムの場合、単斜晶と正方晶の二つのオルトリン酸塩がそれぞれ同時に生成し、処理温度の上昇にともない正方晶の割合が増加した。さらにガドリニウムおよびテルビウムの正方晶オルトリン酸塩の生成温度は水熱法の場合より低かった。本処方で得られたオルトリン酸塩は結晶子径が15~50 nmの微結晶からなっていた。

1 緒 言

液相からのセラミックス材料の合成法として、沈殿(共沈)法、アルコキシド法、噴霧乾燥法、水熱合成法など多くのプロセスがある¹⁾。その中で、水熱合成法は水を溶媒とし、水の沸点以上の高温高圧下で反応を行う方法であり、特に結晶性の無機材料の合成に用いられている²⁾。最近、この水熱合成の溶媒である水の代わりに有機溶媒を用いる合成法が検討されており、水系では合成できないシリカソーダライト³⁾、アルミニウムが五配位構造を持つBaAl₂C_{8.76}H_{14.75}⁴⁾、広義の層間化合物であるペーマイトのグリコール誘導体⁵⁾などの合成が報告されている。また、Fanelliら⁶⁾は、アルミニウムアルコキシドを2-ブタノール中で熱処理することにより、アルミナの超微粒子を合成しており、この反応では、アルコールの熱脱水により系内で水が生成し、アルコキシドの加水分解が均一に進行する。一方、有機溶媒の還元性を利用して8~10族金属の水酸化物から対応する金属の超微粒子の合成⁷⁾、五価のバナジウム塩から(VO)₂P₂O₇などの合成⁸⁾も報告さ

れている。

著者らは、グリコール中における反応をとくにグリコサーマル法⁹⁾と呼び、この処法で、ギブス石の微粒子からα-アルミナ¹⁰⁾が、酢酸イットリウムとアルミニウムイソプロポキシドの化学量論混合物からイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)が生成することを見だし¹¹⁾、これらの反応では、水熱法に比べグリコサーマル法の方が反応温度、反応圧力ともはるかに温和な条件で進行することを報告している。YAGのような複合酸化物の合成には、溶媒として1,4-ブタンジオールが特異的に有効であり、たとえばエチレングリコールを用いるとグリコールを多量に含む無定形の生成物が得られる¹²⁾。このような溶媒効果について、種々のグリコール中でのアルミニウムアルコキシドの反応を詳細に検討し、中間体として生成するグリコキシドのC-O結合の解裂が反応を支配し、1,4-ブタンジオールの場合にはグリコキシドの分子内ヒドロキシル基の隣接基関与により、この解裂が促進されることを報告している¹³⁾。さらに、グリコサーマル法によりZnAl₂O₄などのスピネル型の複合酸化物の合成も報告しており¹⁴⁾、グリコサーマル法で合成した複合酸化物はいずれも微結晶であるという特徴を持っている。

本研究では、一連の酢酸ランタニドのリン酸トリエチル存在下でのグリコサーマル処理を検討し、ランタニドのオルトリン酸塩(LnPO₄, Lnはランタニド元素)がこの反応で容易に生成するこ

京都大学工学部石油化学科, 606-01 京都市左京区吉田本町

- 1) 山口 喬, 柳田博明編, “セラミックスプロセッシング”, 技報堂 (1985) p.23.
- 2) 宗宮重行編, “新素材シリーズ ハイドロサーマル反応 1, 2”, 内田老鶴園 (1986).
- 3) D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature (London)*, **317**, 157 (1985).
- 4) M. C. Cruickshank, L. S. Dent Glasser, S. A. I. Barri, I. J. F. Poplett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 23.
- 5) M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1100(1990).
- 6) A. J. Fanelli, J. V. Burlew, *ibid.*, **69**, C-174(1986).
- 7) M. Figlarz, F. Fievet, P. J. Lagier, *Prep. Internat. Meet. Adv. Materials*, 東京, 日刊工業新聞, C5.1 (1988).
- 8) G. Buska, G. Centi, F. Trifiro, *Appl. Catal.*, **25**, 365 (1986).

- 9) M. Inoue, Y. Kondo, T. Inui, *Inorg. Chem.*, **27**, 215 (1988).
- 10) M. Inoue, H. Tanino, Y. Kondo, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 252(1989).
- 11) M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1452(1991).
- 12) 井上正志, 古南 博, 大津博行, 乾 智行, 日化, **1991**, 1358.
- 13) M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 3331.
- 14) 井上正志, 古南 博, 大津博行, 乾 智行, 日化, **1991**, 1036.

Fig.1 X-Ray diffraction patterns of the products obtained by the glycothermal reaction of A) $\text{Eu}(\text{OAc})_3$, B) $\text{Gd}(\text{OAc})_3$, and C) $\text{Tb}(\text{OAc})_3$ with triethyl phosphate

とを見だし, 生成したオルトリン酸塩の諸物性について検討した。

2 実験

2.1 グリコサーマル処理

酢酸ランタニド水和物は市販のもの(和光純薬, 99.9%)を用いた。酢酸ランタニド水和物 5.5 mmol とリン酸トリエチル(ナカライテスク, 試薬一級) 11 mmol を試験管に入れ, 1,4-ブタンジオール(和光純薬, 試薬特級) 13 ml を加え, よくかきまぜた後に, オートクレープに仕込んだ。系内を窒素置換後, 2.7 °C/min の速度で所定温度(225~315 °C)まで昇温し, その温度で2時間保持した。その後, 室温まで放冷した。生成物はアセトンで繰り返し洗浄した後, 風乾した。

2.2 固相反応による正方晶リン酸テルビウムの合成

酢酸テルビウム四水和物 2 g を 6 wt% の硝酸水溶液に溶かし, この溶液に 1 g のリン酸アンモニウムを加えたのち, アンモニア水で中和した。析出した沈殿を蒸留水で繰り返し洗浄した後, 風乾した。得られたリン酸テルビウムの二水和物を空気流中 1200 °C で焼成して正方晶リン酸テルビウムを得た。この試料の XRD パターンはグリコサーマル反応で得た生成物と同じであった。

2.3 物性測定

X線回折(XRD)は, 理学電機製 Geigerflex 2013 型を用い $\text{CuK}\alpha$ 線で測定した。生成した正方晶のリン酸塩の格子定数は, 101, 200, 211, 112, 220, 301, 103, 321, 312, 400 の 10 の回折角度から最小二乗法で計算した。また結晶子径は 312 回折ピークの広がりから Scherrer の式を用いて求めた。BET 表面積は流通法で測定した相対圧 0.30 での窒素吸着量を基に, BET 一点法で計算した。IR スペクトルは島津製作所製 IR-435 を用い, KBr 錠剤法で測定した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察は, 日立製作所製 H-800 を用いて行った。 ^31P -NMR の測定は, 日本電子製 GSX-270 高分解能固体 NMR 分光器を用いて, 共鳴周波数 109.25 MHz, マジックアングル下, 4.5 kHz のスピニング速度で測定した。

3 結果および考察

3.1 生成物の検討

図1に本処方 315 °C で得られた生成物の XRD パターンの例を示す。いずれの酢酸ランタニドを出発原料とした場合もオルトリン酸塩(LnPO_4)が生成した。ランタン〜ユウロビウムの場合, 単斜晶のオルトリン酸塩が, テルビウム〜テチウムの場合, 正方晶のオルトリン酸塩がいずれも単一相で得られた。また, ガドリニウムの場合, 生成物の XRD パターンには, 単斜晶オルトリン酸ガドリニウムによるピーク(JCPDS カード 26-660)のほかに, Bondar' ら¹⁵⁾が $\text{GdPO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ を 1700 °C で焼成して合成した正方晶オルトリン酸ガドリニウムによるピークが見られた。

図1に XRD パターンを示した同じ生成物の IR スペクトルを図2に示す。単斜晶のリン酸ユウロビウムには 620, 560, 545 cm^{-1} , および 560 cm^{-1} のピークの肩の 580 cm^{-1} に計4本の吸収が見られた。他の単斜晶のオルトリン酸塩もユウロビウムの塩とほぼ同じ IR スペクトルを示したが, 原子番号の小さな元素ほど 580 cm^{-1} のピークはより明確に認められた。一方, 正方晶であるリン酸テルビウムの場合には 635, 520 cm^{-1} に2本の吸収が見られ, 他の正方晶のオルトリン酸塩もテルビウムの塩と同じ IR スペクトルを示した。このことから, この領域の吸収はオルトリン酸塩の構造を反映していると考えられる。また, 酢酸ガドリニウムから得られた生成物の場合には, 630, 565, 520 cm^{-1} , および 520 cm^{-1} のピークの肩となっている 545 cm^{-1} 付近に, 合計4本の吸収がみられた。630 と 520 cm^{-1} の2本の吸収は正方晶のオルトリン酸塩に, 565 と 545 cm^{-1} の吸収は単斜晶のオルトリン酸塩に由来し, また単斜晶の 620 cm^{-1} 付近の吸収は正方晶の 630 cm^{-1} の強い吸収に隠されているものと考えられる。このように本処方で得られたリン酸ガドリニウムは, 単斜晶および正方晶のオルトリン酸塩の IR スペクトルを合わせたスペクトルを示し, X線回折の結果とよい対応を示した。また, すべての生成物の IR スペクトルにおいて酢酸イオンおよびグリコールに由来する吸収はみられなかった。

Fig. 2 IR spectra of the products obtained by the glycothermal reaction of A) $\text{Eu}(\text{OAc})_3$, B) $\text{Gd}(\text{OAc})_3$, and C) $\text{Tb}(\text{OAc})_3$ with triethyl phosphate

単斜晶および正方晶のランタニドのオルトリン酸塩に関して、Schwarz¹⁶⁾ および Bondar' ら¹⁵⁾ の報告があり、両者の報告は以下のようにまとめることができる。ランタン〜ユウロビウムのオルトリン酸塩は単斜晶であり、ホルミウム〜テチウムのオルトリン酸塩は正方晶である。ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウムには単斜晶と正方晶の二つのオルトリン酸塩が存在し、単斜晶は高温で正方晶に転移する。相転移温度は、ガドリニウムの場合 (約 1700 °C) が最も高く、テルビウム (約 1180 °C)、ジスプロシウム (600~1100 °C) と原子番号の順に低下する。315 °C でのグリコサーマル処理において、通常のセラミックスプロセスでは

Table 1 X-Ray diffraction data of tetragonal gadolinium orthophosphate

<i>hkl</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
101	0.4592	40
200	0.3486	100
211	0.2808	18
112	0.2595	39
220	0.2465	18
202	0.2300	7
301	0.2172	22
103	0.1954	21
321	0.1844	15
312	0.1789	28
400	0.1740	17
213	0.1700	13
411	0.1626	5
420	0.1560	12
303	0.1526	7
402	0.1495	44
332	0.1448	37
204	0.1397	12
501	0.1359	6

$$a_0 = 0.697, c_0 = 0.611.$$

1700 °C 以上の熱処理を必要とする正方晶リン酸ガドリニウムが生成し、また、1180 °C 以上で生成する正方晶リン酸テルビウムの単一相が得られたことは興味ある結果である。

図 3 は、本処方で得られた正方晶オルトリン酸塩の格子定数を、ランタニドのイオン半径 (配位数 6)¹⁷⁾ に対してプロットしたものである。比較のため Schwarz¹⁶⁾ によって報告されている、酸化ランタニドあるいは硝酸ランタニドとリン酸二アンモニウムの固相反応で合成された正方晶のオルトリン酸塩の格子定数を合わせて示した。本処方で得られたオルトリン酸塩の格子定数は固相反応によって得られた値とほぼ一致し、またランタニドのイオン半径に対して比較的良好な直線に乗った。さらに単斜晶との混相で得られた正方晶リン酸ガドリニウムの場合も、他の正方晶のオルトリン酸塩の格子定数と同一の直線上に乗った。正方晶リン酸ガドリニウムの XRD データを表 1 に示す。

Fig. 3 Lattice constants (●, a_0 ; ■, c_0) of the tetragonal modification of lanthanide orthophosphates obtained by the glycothermal reaction of lanthanide acetates with triethyl phosphate together with the parameters (○, a_0 ; □, c_0) reported in Ref. 9

- 15) I. A. Bondar', A. I. Domanskii, L. P. Mezentsseva, M. G. Degen, N. E. Kalinina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 21(8), 1126(1976).
 16) H. Schwarz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 323, 44(1963).
 17) N. E. Topp 著, "希土類元素の化学", 塩川二郎, 足立吟也共訳, 化学同人 (1984) p. 10.

Table 2 Effect of treatment temperature on the product

Lanthanide	Temperature/°C		
	225	250	315
Eu	M, A	M	M
Gd	M, T, A	M, T	T, M
Tb	T, M, A	T	T
Ho	T, A	T	T

M; Monoclinic orthophosphate.
T; Tetragonal orthophosphate.
A; Diacetate hydroxide.

出発原料の影響を検討するため、ランタンの炭酸塩、水酸化物、イソプロポキシドおよびアセチルアセトナートを用いて処理を行ったが、いずれも単斜晶のリン酸ランタンが単一相で生成し、酢酸塩からの生成物との顕著な差異は認められなかった。

3.2 処理温度の検討

ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウムおよびホルミウムの場合における処理温度の影響を検討した。生成相を表2に示す。250 °C ですでに反応が完全に進みオルトリン酸塩のみが生成した。さらに 225 °C まで温度を下げると、酢酸塩水酸化物¹⁸⁾や未知相が共存したものの、それぞれのオルトリン酸塩が生成した。ユウロピウムおよびホルミウムの場合、生成したリン酸塩はいずれの温度でも、それぞれ単斜晶および正方晶であった。ガドリニウムの場合、いずれの温度においても単斜晶と正方晶の2相が認められたが、処理温度の上昇にともない正方晶の割合が増加した。テルビウムの場合、反応温度 225 °C では正方晶のリン酸塩のほかに単斜晶のリン酸テルビウムが認められ、それ以上の温度では正方晶の単一相となった。これらの結果は、単斜晶と正方晶の2相が存在するリン酸ランタニドにおいて、高温で単斜晶が正方晶へ転移するという Bondar' ら¹⁹⁾の結果とよく対応しているが、本処方では Bondar' らの処方に比べてはるかに低温で正方晶のリン酸ランタニドが得られた。

比較のため、グリコールを水に代えて、水熱反応を 250 °C で行った。ガドリニウムの場合、単斜晶のリン酸ガドリニウムのみが生成し正方晶のリン酸ガドリニウムは生成しなかった。またテルビウムの場合、単斜晶と正方晶の両相が生成した。この結果をグリコサーマル法の結果と比較すると、グリコサーマル法において高温相である正方晶がより低温で生成することを示している。

3.3 生成物の物性

本処方で得られた生成物の熱分析を検討した。いずれの生成物も同じ挙動を示した。TG 曲線では、200 °C までは重量はほぼ一定であり、200~500 °C でゆるやかな重量減少(約 0.5%)を示した。このような重量減少は表面ヒドロキシル基によると考えられ、酸化物の微結晶で通常観察されている。DTA 曲線には発熱または吸熱のピークはみられず、酢酸イオンやグリコールの存在は認められないという IR の結果と一致した。また、反応で得られたリン酸テルビウムを 1300 °C で焼成した後の試料の XRD パターンは生成物と同じであり、酸化テルビウムなどの相は認められなかった。したがって、生成物に過剰のテルビウムは存在していないと考えられる。

18) 井上正志, 古南 博, 大津博行, 乾 智行, 日化, 1991, 1254.

Fig. 4 ³¹P-NMR spectrum of LaPO₄ obtained by the glycothermal reaction of lanthanum isopropoxide with triethyl phosphate

図4に本処方得られた単斜晶リン酸ランタンの ³¹P-NMR スペクトルを示す。-2.7 ppm にシャープな一本のピークのみ見られた。オルトリン酸塩は +10~-5 ppm にシャープな一本のピークを示し、また縮合リン酸塩は、オルトリン酸塩よりもやや高磁場側にブロードなピークを示すことが知られている¹⁹⁾²⁰⁾。したがって、本処方得られたリン酸ランタンの生成物中に、オルトリン酸塩以外の形でリンが存在したとしても、その量は NMR の検出限界以下であるといえることができる。

表3に、本処方得られた正方晶リン酸テルビウムの結晶子径および表面積、さらに生成物を 700 °C で焼成して得られた試料の結晶子径を示す。反応温度 250 °C で得られた正方晶リン酸テルビウムの BET 表面積は 59 m²・g⁻¹ と比較的大きな値を示したが、反応温度が高くなるほど生成するリン酸塩の結晶子径は大きくなり、表面積は低下した。焼成による結晶子径の増加はほとんど認められなかった。また、本処方得られた他のランタニドのリン酸塩の結晶子径も 15~50 nm であった。比較のため、Bondar' らの処方にしたがって、正方晶リン酸テルビウムを合成したところ、その表面積はわずか 1 m²・g⁻¹ であった。通常のセラミックスプロセスで正方晶リン酸テルビウムを得るためには 1180 °C 以上の熱処理が必要であり、1100 °C 以上で急激に粒成長が進行するためと考えられる¹⁵⁾。

図5に 315 °C の処理で得られたリン酸テルビウムの TEM 写真を示す。生成物中には 100 nm 程度まで成長した粒子も一部観察されたが大部分は 30~40 nm 程度の粒径を持つ微粒子であった。この粒径は XRD パターンのピークの広がりから求めた結晶子径とよく一致しており、TEM で見られる粒子が単結晶であるということを示している。また観察した視野中には無定形と考えられる粒子は認められなかった。

19) G. L. Turner, R. J. Kirkpatrick, S. H. Risbud, E. Oldfield, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 656(1987).

20) M. A. Fedotov, I. L. Mudrakovskii, V. M. Mastikhin, V. P. Shamachkova, N. S. Kotsarenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Engl. Transl.)*, 1987, 2169.

Table 3 Crystallite size and BET surface area of the terbium orthophosphate synthesized by the glycothermal treatment

Treatment temperature (°C)	As synthesized		After calcination at 700 °C
	Crystallite size (nm)	BET Surface area (m ² ·g ⁻¹)	Crystallite size (nm)
250	16	59	17
315	33	35	34

50nm

Fig. 5 Transmission electron micrograph of the product obtained by the glycothermal reaction of terbium acetate with triethyl phosphate

3.4 リン酸ランタニドの生成機構

本研究で用いた原料酢酸塩は 50 μm 以上の大きな結晶であり、TEM 観察で認められた生成物の形状とはまったく異なっていた。このことはランタニドの酢酸塩が、結晶水および 1,4-ブタンジオールの混合溶媒に溶解後、反応していることを示唆している。

酢酸ランタニド水和物のみを 300 °C でグリコサーマル処理すると、酢酸ランタニド中のアセチル基の一部が脱離した酢酸塩水酸化物や酢酸塩酸化物が生成する²¹⁾。酢酸ランタニド中の酢酸イオンは、1,4-ブタンジオール中において一部脱離するが完全には脱離しないという結果は、ランタニドと酢酸イオンが比較的強く結合していることを示している。しかし、リン酸トリエチルが共存することにより、225 °C 付近でランタニドのリン酸塩が生成し始め、250 °C で酢酸イオンは完全に脱離する。したがって、Ln-O-P 結合の形成が、酢酸イオンの脱離およびランタニドのリン酸塩の生成の推進力となっていると考えられる。

21) 古南 博, 井上正志, 乾 智行, 日化, 1993, 605.

A Special Edition for Lanthanide Chemistry

Synthesis of Lanthanide Orthophosphate by Glycothermal Reaction

Masashi INOUE, Tomohiro NAKAMURA, (the late) Hiroyuki OTSU,
Hiroshi KOMINAMI and Tomoyuki INUI

*Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University;
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606-01 Japan*

Glycothermal reaction of acetate hydrates of lanthanide elements with triethyl phosphate in 1,4-butanediol at 315 °C afforded corresponding lanthanide orthophosphates (LnPO₄). The monoclinic modification of the phosphates was obtained from the acetates of La-Eu and the tetragonal one from Tb-Lu. Gadolinium acetate yielded a mixture of the tetragonal and monoclinic modifications; the former form of GdPO₄ had been synthesized only by calcination of the monoclinic form at about 1700 °C. With the decrease in the reaction temperature, the proportion of the tetragonal modification decreased. The monoclinic modification of TbPO₄ was also formed at the reaction temperature 225 °C together with the tetragonal form. The products were comprised of micro crystals (15~40 nm).