

# 希土類硝酸水酸化物の結晶相を決定するパラメータの検討

Investigation of factor determining crystal phases of rare earth hydroxide nitrates

(愛媛大) ○佐藤文哉、高橋亮治

(Ehime Univ.) Fumiya Sato and Ryoji Takahashi

## Introduction

### 希土類硝酸水酸化物

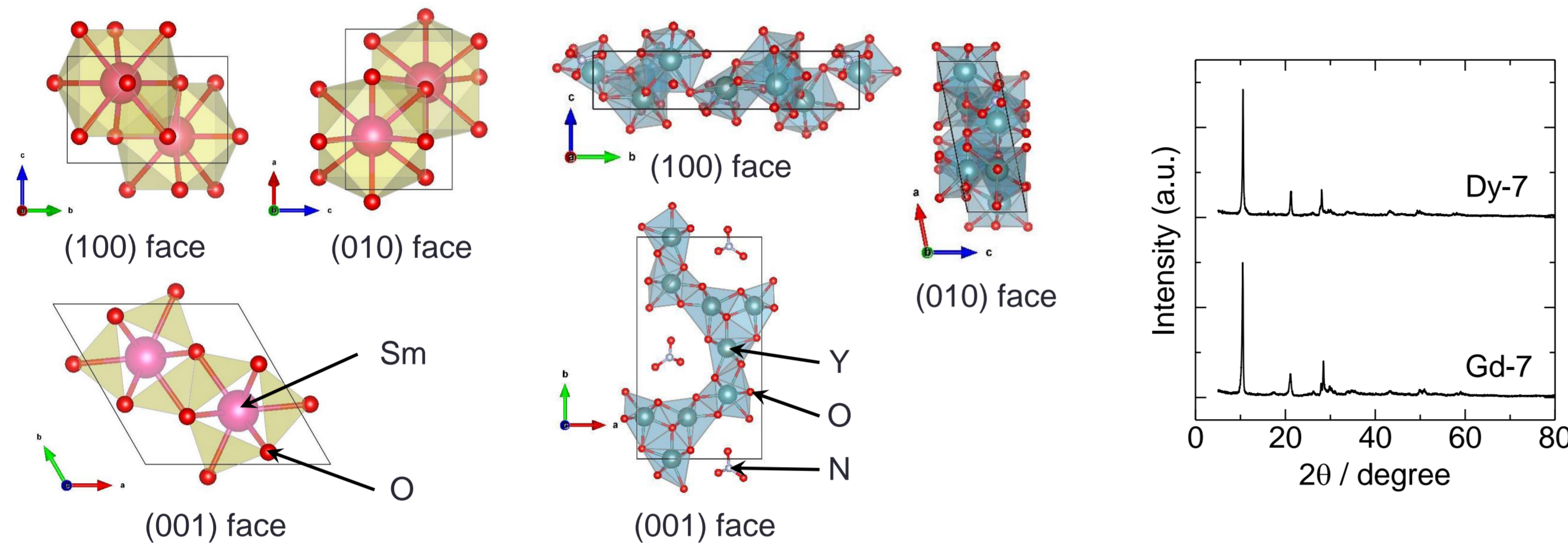
組成:  $M_aO_b(OH)_c(NO_3)_d \cdot nH_2O$  ( $M$ :希土類元素)

合成方法:  $M(NO_3)_3$ を塩基性条件で水熱処理

用途: 触媒としての報告あり

1. T. Hara et al., 第112回触媒討論会 (2013) 2J01.  
2. F. Sato et al., Chem. Lett. 41 (2012) 593. ※焼成品を利用

結晶構造: 六方晶( $P6_3/m$ )、単斜晶( $P2_1$ )、層状(空間群不明)



Crystal structure of  $Sm(OH)_3$  Crystal structure of  $Y_4O(OH)_9NO_3$  XRD patterns of layer structure samples ( $Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O$ -like)

佐藤、高橋、山田、日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム (2014) 1F05.

### 硝酸水酸化イットリウム

結晶相は水熱処理のpHおよび温度に従い変化

N.Li, K. Yanagisawa, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1738-1743.

7希土類種の硝酸水酸化物を調製 → 結晶相・粒子形態を調査

	Crystal phase (XRD)						Morphology (SEM)						
	Yb	Er	Ho	Y	Dy	Gd	Yb	Er	Ho	Y	Dy	Gd	Sm
pH 7	M	L	L	L	L	L	R	P	P	P	P	B	R
pH 8	M	M	M	L	L	H	R	R	R	P	P	R	R
pH 9	M	M	M	M	H+M	H	R	R	R	R	R	R	R

M, monoclinic; L, layer structure; H, hexagonal. R, rod; P, plate; B, belt.

粒子形態と結晶相に対応がある

結晶相の決定要因の解明が粒子形態の制御に繋がる?

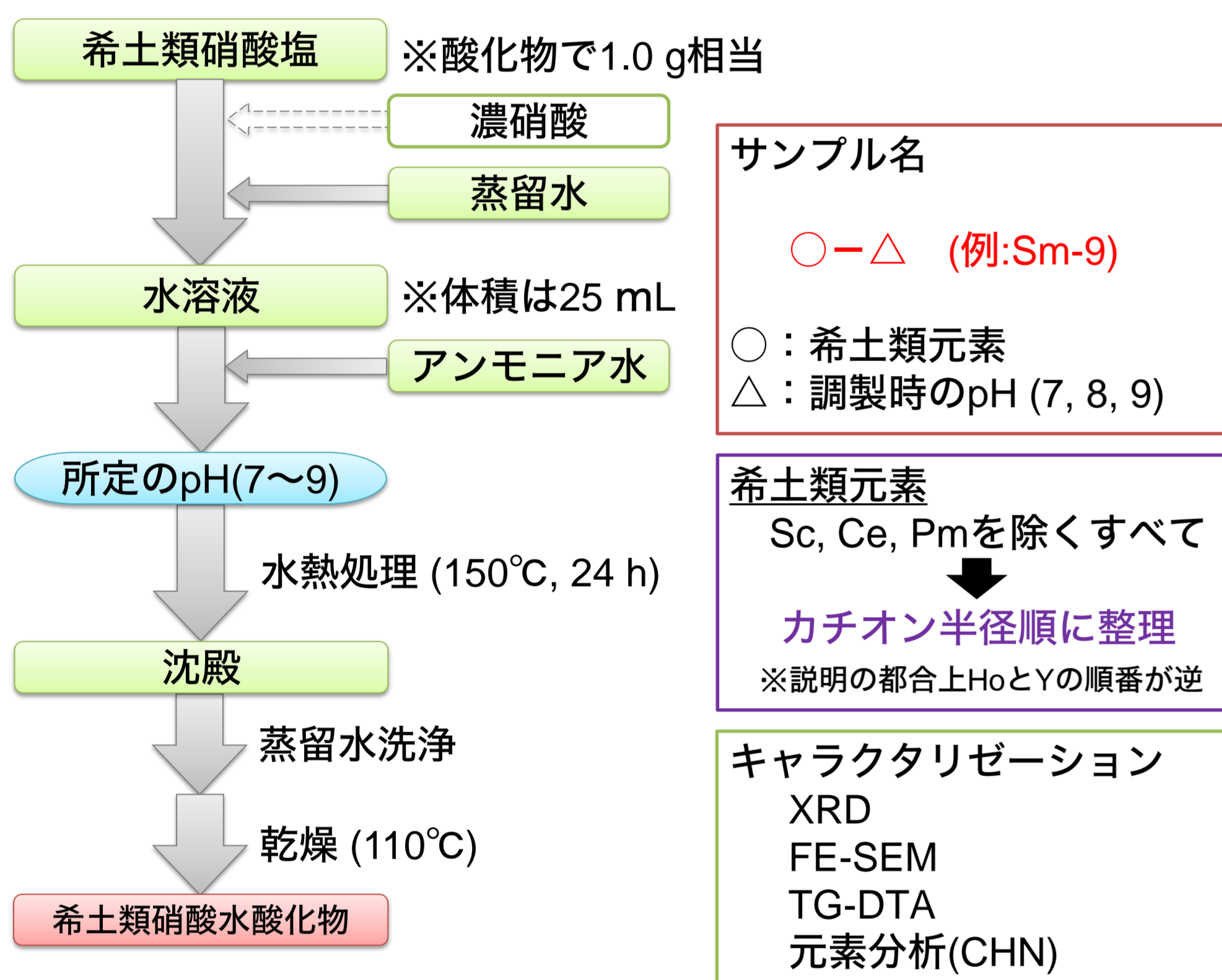
佐藤、高橋、山田、日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム (2014) 1F05.

## Purpose

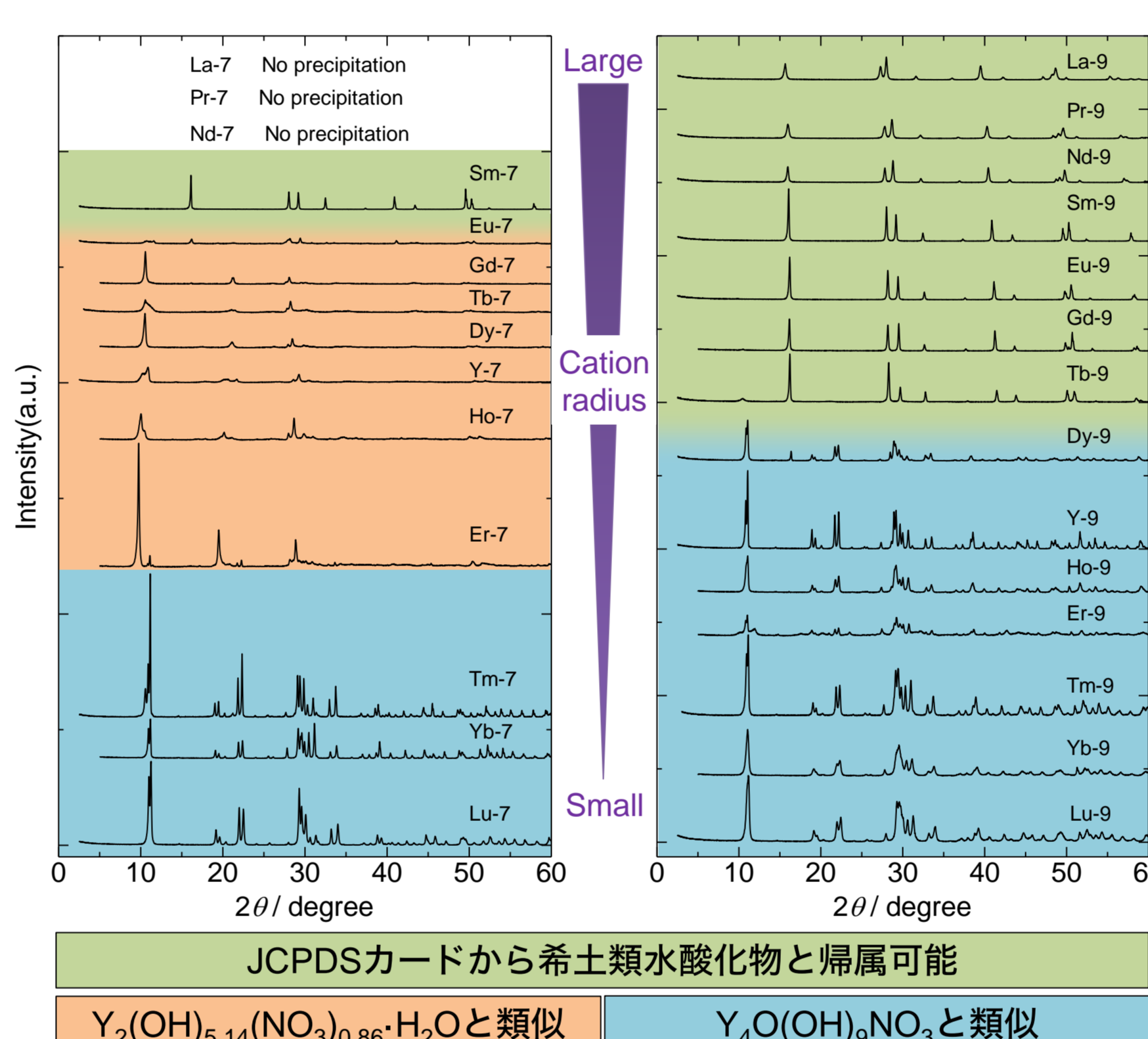
結晶相を決定づけるパラメータとして下記を検討

希土類種(カチオン半径)、pH、乾燥条件

## Experimental

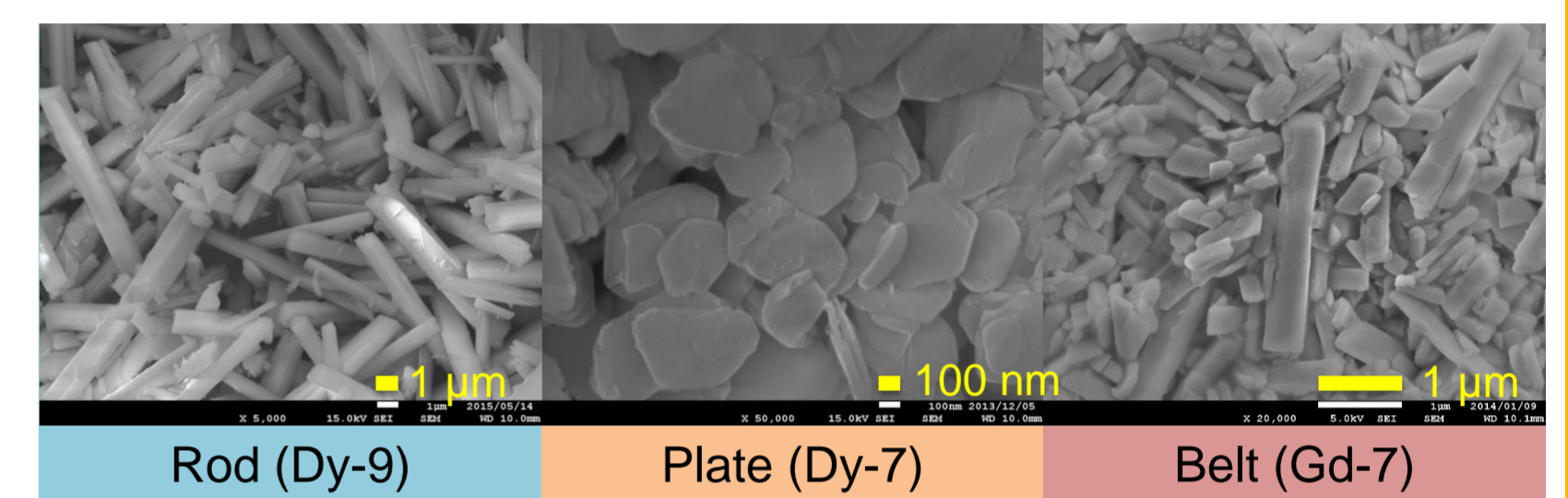


## XRD profiles



## SEM images & CHN analysis

3種類の粒子形態を確認



組成は既報のイットリウム塩から下記の通り予想

Hexagonal:  $M(OH)_3$   
Layer:  $M_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O$   
Monoclinic:  $M_4(OH)_9NO_3$

### CHN分析結果

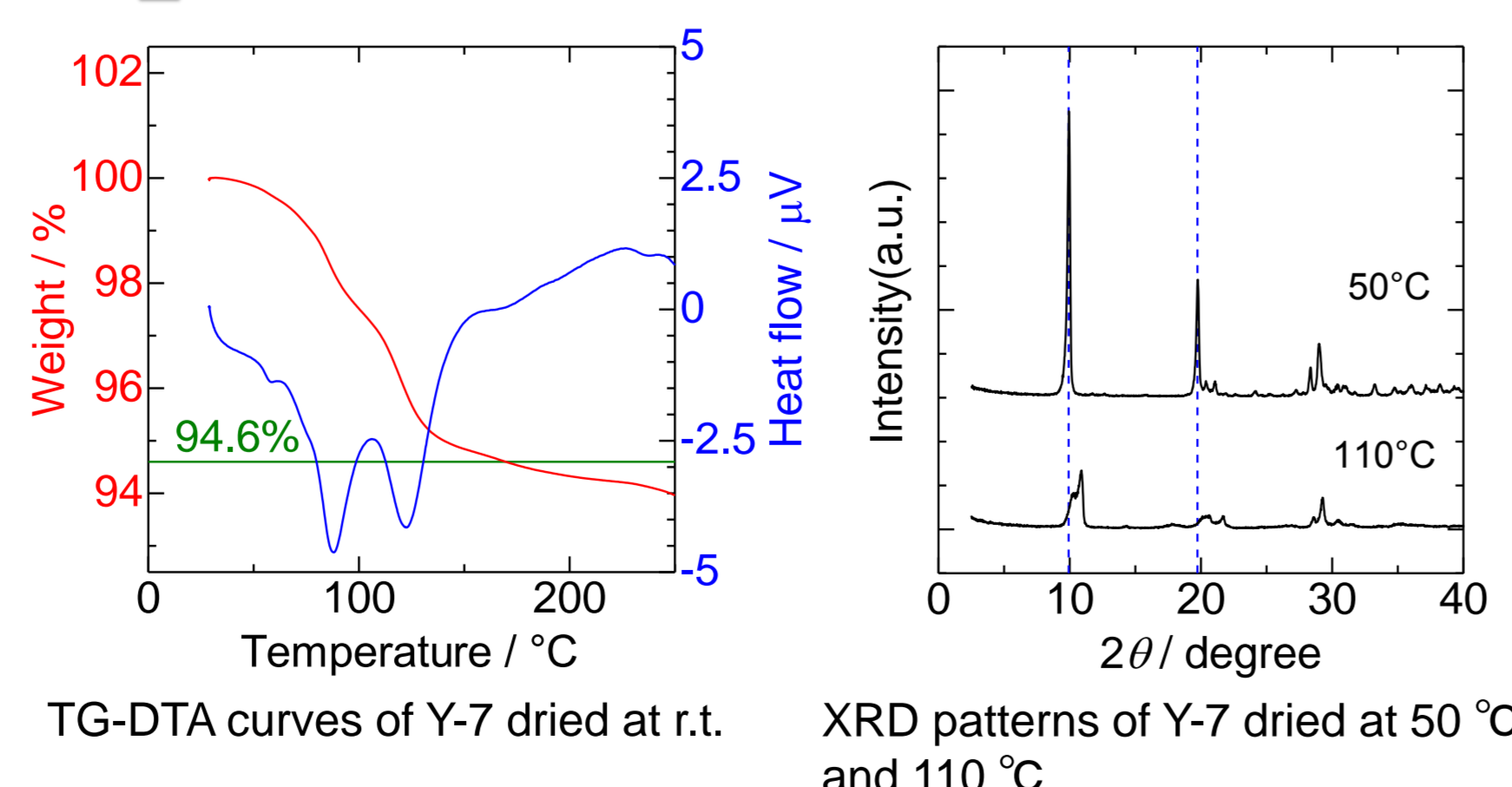
Hexagonal: 測定した全試料でN含有量が0.5wt.%以下  
Pr-9 (0.12wt.%), Tb-9 (0.13wt.%), Sm-7, Sm-9, Gd-9  
Layer & monoclinic: N含有量の実測値と予想値に近い  
Er-7 (実測値: 2.41wt.%, 予想値: 2.53wt.%)  
Ho-9 (実測値: 1.56 wt.%, 予想値: 1.57wt.%)

## Crystal phases and morphologies

pH	Cation radius														
	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Y	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La	
XRD	7	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>
	8	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>
	9	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>
SEM	7	R	R	B	P	P	P	P	B	B	B	R	—	—	—
	8	R	R	R	R	R	P	P	P	R	R	R	R	R	R
	9	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

Phase	Composition	Morphology	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /M
M <sub>1</sub> (Hexagonal)	$M(OH)_3$	Rod	0
M <sub>2</sub> (Layer)	$M_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O$	Plate and belt	0.43
M <sub>4</sub> (Monoclinic)	$M_4O(OH)_9NO_3$	Rod	0.25

## M<sub>2</sub>相の乾燥に対する安定性



TG-DTA curves of Y-7 dried at r.t. XRD patterns of Y-7 dried at 50 °C and 110 °C

TG-DTA  
 $Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O \rightarrow Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86}$   
残重量(理論値): 94.6%

乾燥により水の脱離が起きているとみられる

### XRD

乾燥温度を上げると面間隔が縮まる

層間の水が脱離し、層間隔が縮小と推測

## Conclusions

希土類硝酸水酸化物の結晶相について下記の知見を得た

- 結晶相はカチオン半径により系統的に変化する
- 低pHほどM<sub>2</sub>相が得られるカチオン半径領域が広い
- M<sub>2</sub>相は乾燥条件により面間隔、結晶性が変化する  
→ 層間に含まれる水による影響?

## Acknowledgement

本研究は(公財)日本板硝子材料工学助成会の助成を受け実施した。  
本研究で愛媛大学学術支援センターの機器を利用した。