

イットリウム有機酸塩の熱分解

横田 洋*、熊谷俊弥**、水田 進**

(昭和63年1月30日受理)

Pyrolysis of Yttrium Organic Acid Salts

Hiroshi Yokota*, Toshiya Kumagai** and Susumu Mizuta**

Pyrolyses of yttrium organic acid salts, *i.e.*, caprylate, laurate, stearate, naphthenate and octylate, were studied in the temperature range of 25 ~ 600°C in Ar or air flow by thermogravimetry (TG) - differential thermal analysis (DTA), infrared and X-ray analyses. Pyrolysis in Ar flow was found to take place in two stages; decomposition reaction of the salt and subsequent evaporation of the organic component; on the other hand, rapid decomposition and simultaneous combustion of the organic component take place in air. Pyrolysis temperatures in Ar were significantly dependent on the organic part of the salts as follows.

normal chain < cyclic < branched chain

The solid product of the pyrolysis at 400 ~ 500°C was amorphous Y_2O_3 , which was crystallized above 550°C both in Ar and air.

1. 緒 言

最近、金属有機酸塩、アルコキシド、アセトナートなどの金属有機化合物を原料とし、これを熱分解することにより、高機能性の酸化物を合成することが注目されている。これまで、金属有機化合物を用いた酸化物粉末の

合成法としては、シュウ酸塩¹⁾、酢酸塩、クエン酸塩²⁾等炭化水素基の短い有機酸の塩に関するものが多く、比較的低温の熱処理にて、均一な酸化物粉末が得られることが報告されている。しかし、より長鎖な炭化水素基の酸や環状の構造を含む有機酸を用いた酸化物合成の研究は少なく、とりわけ、これらの熱分解について詳細に検

Table 1 Starting Materials.

Reagent	Maker	Grade	State
Yttrium caprylate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Yttrium laurate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Yttrium stearate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Yttrium naphthenate	Nihon Kagaku Sangyo Co.	Chemical	Solution
Yttrium octylate	Nihon Kagaku Sangyo Co.	Chemical	Solution

* (株) 荏原製作所：東京都大田区羽田旭町 11-1 〒144 Ebara Corp.: 11-1, Hanedaasahi, Ohta-ku, Tokyo 144, Japan

** 化学技術研究所：茨城県つくば市東 1-1 〒305 National Chemical Laboratory for Industry: 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

討した報告^{3) - 5)}はほとんど見受けられない。一方、これらの金属有機化合物は、塗布熱分解法による薄膜の合成にも応用され^{6) - 8)}、その有用性が注目されてきており、これらの粉末或いは薄膜の適性な合成条件の選定に当たっては、各原料の熱分解反応や、酸化物生成反応を充分理解することがきわめて重要である。そこで、一連

Table 2 Content of Yttrium for starting materials.

Reagent	Molecular weight	Metal content (wt%)		
		1*	2**	3***
Y-caprylate	518.5	17.1	16.2	17.0
Y-laurate	686.8	12.9	12.5	13.1
Y-stearate	939.3	9.5	9.5	9.5
Y-naphthenate	690 ~ 990	(10.6)	4.1	4.3
Y-octylate	514.9	17.3	8.9	9.4

* Atomic weight of Y/Molecular weight of Y-organic acid salts.

** Calculated from chelatometry.

*** Calculated from TG measurement.

の金属の各種有機酸塩について、熱分析、赤外・X線分析等の手法を用いて、熱分解に関する詳細な検討を行うこととした。本論文では、イットリウム金属塩について述べる。イットリウムは、安定化 ZrO_2 用添加元素として、また最近では、高温超電導酸化物の主要元素として広く使用されており、イットリウムを含む複合酸化物の薄膜化も多く望まれている。

2. 実験方法

2.1 使用原料

Table 1に示したごとく、イットリウム金属のカプリル酸塩 $[(C_7H_{15}COO)_3Y]$ 、ラウリン酸塩 $[(C_{11}H_{23}COO)_3Y]$ 、ステアリン酸塩 $[(C_{17}H_{35}COO)_3Y]$ 、オクチル酸(2エチルヘキサン酸)塩 $[(C_4H_9CH(C_2H_5)COO)_3Y]$ 、ナフテン酸塩(シクロペンタン、シクロヘキサン環を2~4有する酸の塩)を用いた。いずれも市販の試薬である。ナフテン酸塩、およびオクチル酸塩はトルエン溶液であり、他は粉末であった。

2.2 キレート分析

イットリウムの各有機酸塩を1~2 g秤取し、空气中約600℃で焼成して、有機成分を燃焼・除去した後、希塩酸にて溶解し、XO指示薬、0.01 M EDTA標準液を用いた滴定により、金属含有量を求めた。

2.3 熱分析

各有機酸塩を約100 mg、白金容器に採取し、約150 cm³/minの流量のAr気流中、あるいは空気流中にて、100℃/hの昇温速度で室温より600℃までの熱重量測定(TG)および示差熱分析(DTA)を行った。

2.4 赤外分析

ラウリン酸イットリウム、ナフテン酸イットリウムおよびそれらを空气中あるいはAr中にて、200~700℃の所定の温度で20~30分間焼成した時の残渣について KBr

錠剤法による赤外分析を行った。

2.5 X線分析

赤外分析に使用した試料のうち、400、450、500、550、600、700℃で焼成したものについてX線分析を行った。また、熱分析後の残渣粉末に対してもX線分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 金属含有量

キレート分析より求めた原料試薬中の金属含量をTable 2に示す。カプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸塩では、分子式量から求められた金属含量よりやや小さい値が得られており、過剰の有機分が含まれていることがわかる。ナフテン酸やオクチル酸塩では、原料試薬がすでに溶媒を含んでいるため金属含量はさらに小さい値となっている。各々の試料を空气中600℃で焼成するといずれも白色粉末が得られX線分析により、それらは Y_2O_3 であることが判った。この粉末が100% Y_2O_3 であると仮定して重量変化から求めた金属含量を同じくTable 2に示したが、キレート分析で求めた値よりいずれも少し高い値を示しており、残留有機物の存在が示唆される。

3.2 熱分析 (TG-DTA)

Fig. 1に各金属有機酸塩のAr気流中における熱分析結果を示す。カプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸塩では、室温より150℃くらいまでに溶融して吸熱ピークを示すとともに、不純物の揮発によると思われる若干の重量減少を示す。その後300℃近くまで一定値を示すが、300~400℃で吸熱を伴う大きな減量を生じ、400~500℃までなめらかな重量減少曲線を示す。ナフテン酸およびオクチル酸塩溶液の場合は、室温から溶媒である

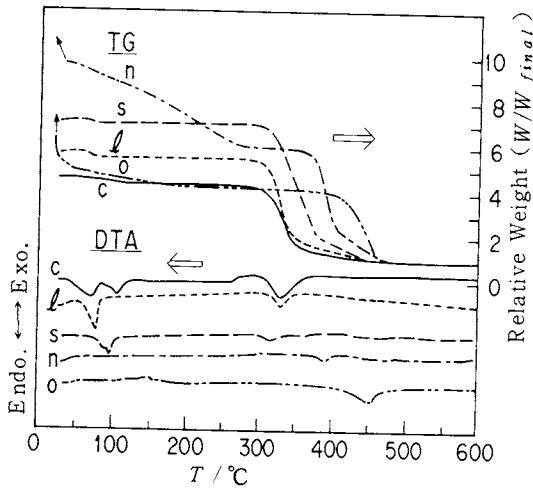


Fig. 1 TG-DTA curves of pyrolyses for yttrium salts of some organic acids in Ar flow at the heating rate of 100°C/h.

- c : caprylate
- l : laurate
- s : stearate
- n : naphthenate
- o : octylate

トルエンの揮発が起り、大きな重量減少を示すが、この減量が200～300℃ぐらいまで続いていることから、トルエンだけでなく遊離の有機物の揮発も併発していると思われる。その後一定値を示した後、ナフテン酸塩では350～500℃にかけて、オクチル酸塩では400～500℃で吸熱を伴う大きな重量減少が起こる。いずれも吸熱反応であることから、有機成分の除去は分解・揮発によりなされることが判る。重量減少の終点温度はいずれも約500℃であるが、開始温度は、カプリル酸塩、ラウリン酸塩、ステアリン酸塩で約300℃、ナフテン酸塩で約370℃、オクチル酸塩で約400℃であり、直鎖<環<枝分かれ炭化水素の順に高くなることが判る。TGの縦軸は、焼成後の生成物の重量を基準とした重量比で示してあるため、分子量の大きいもの、すなわち、金属含有量の小さいもの程グラフの上側にくることになる。室温付近では上からナフテン酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩、ラウリン酸塩、カプリル酸塩の順であるが、熱分解直前のTG曲線が水平となる部分を見ると、上からステアリン酸塩、ナフテン酸塩、ラウリン酸塩、カプリル酸塩、オクチル酸塩の順で分子量の大きさの順と一致する。しかし、その重量比はいずれも生成物を Y_2O_3 と仮定した時より小さく、また測定後の試料は、灰色或いはやや黒色を呈しており、Ar中の加熱では、有機成分の

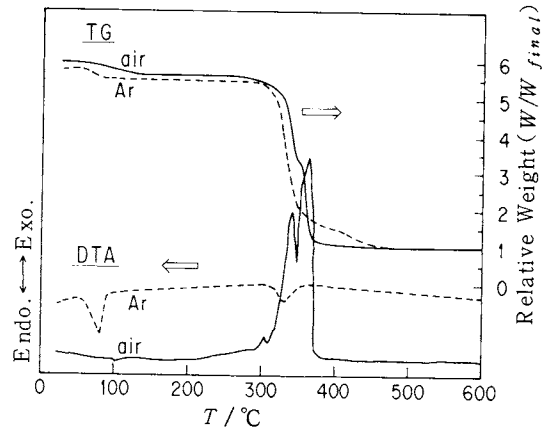


Fig. 2 TG-DTA curves of pyrolyses for yttrium laurate in Ar and air flow at the heating rate of 100°C/h.

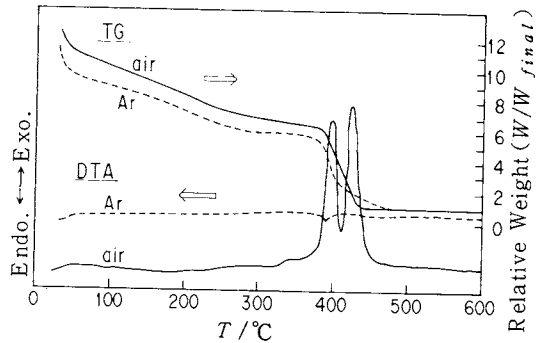


Fig. 3 TG-DTA curves of pyrolyses for yttrium naphthenate in Ar and air flow at the heating rate of 100°C/h.

除去が充分でないことがうかがえる。

次に、ラウリン酸とナフテン酸塩を代表として選び、赤外・X線分析により、焼成雰囲気の影響など、さらに詳細な検討を行うこととした。まず、焼成雰囲気の影響を調べるため、ラウリン酸イットリウムとナフテン酸イットリウムの空気中の熱分析を行ったところ、Figs. 2, 3に示すような結果を得た。

ラウリン酸イットリウムのAr中測定では、DTAにおいて300～360℃に吸熱ピークが見られる。一方、TGではDTAと同様に300℃より急激な減量を開始するが、DTAの吸熱ピークが終了する360℃においても減量は完結せず、なだらかなテーリングを480℃まで示している。この結果から、Arでの熱分解は吸熱を伴う激しい減量工程と、その後のゆるやかなテーリングから成っているとみられる。次にラウリン酸イットリウムの空気中で

は、DTAの発熱が300～380℃に見られ、TG曲線の変化もこの温度範囲におさまっている。また、DTAの発熱ピークが2つ見られるのに対して、TGでも2段階で急速な減量を示しており、両者の生じる温度は各々対応している。このDTAの2つのピークとTGの2段階減量は、いずれも定性的には再現性があり、昇温速度を変えても、或いは試料粉末を Al_2O_3 顆粒と混合した状態で測定した場合でも明らかに認められる。また昇温速度が一定であれば、ほぼ同温度で2段階の減量が認められた。

さて、これまで報告された金属有機酸塩の熱分解反応では金属有機酸塩 $(\text{RCOO})_n\text{M}$ よりケトン (RCOR) と炭酸塩 $\text{M}(\text{CO}_3)_{n/2}$ 、或いは炭酸塩が分解し易い金属ではケトン (RCOR) と酸化物 $\text{MO}_{n/2}$ がまず生成することが確認されている^{4), 5)}。空気中とAr中の熱分析の結果の違いを考察すると、Ar中でのTGのテーリングは分解により生成したケトンが試料に付着し、これが徐々に揮発してゆくものと考えるのが妥当であろう。一方、空気中では分解生成したケトンが直ちに除去されるため、この際ならかな減量工程は認められず、より低い温度で減量は完結する。即ち、空気中ではケトンが酸化されて CO_2 や H_2O になり易く、試料からの脱離が速やかであるためと考えられる。ここでTGの減量ならびにDTAの発熱が2段階で生じる理由或いは機

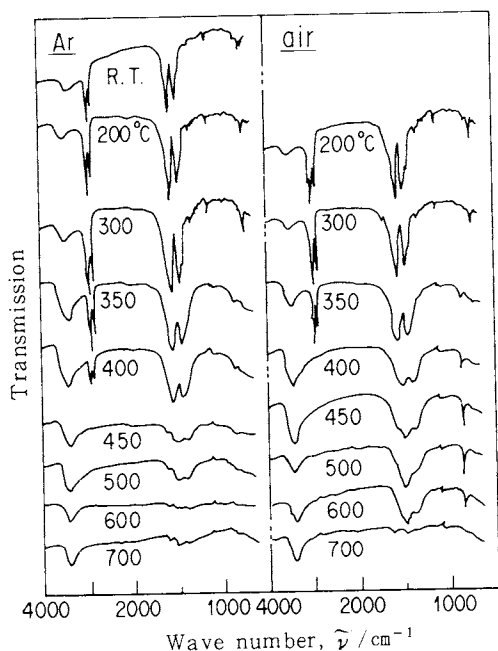


Fig. 4 Infrared spectra of yttrium laurate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow.

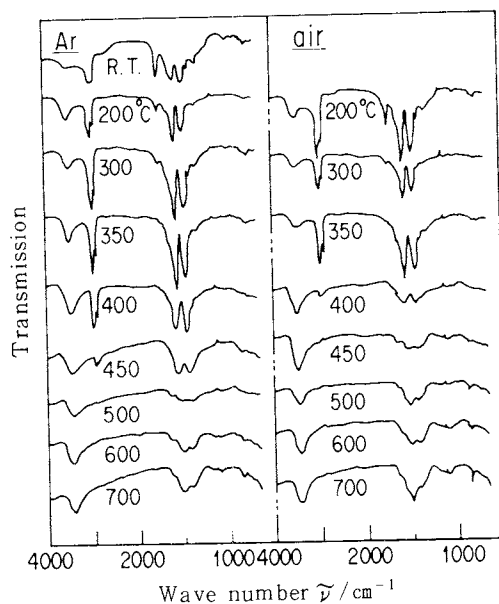


Fig. 5 Infrared spectra of yttrium naphthenate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow.

構については、今後の検討に譲ることにしたい。ただ、空気中ではこの様な2段階での熱分解或いは燃焼が定性的に再現性よく観察されることを明記しておきたい。ナフテン酸イットリウムについては、ラウリン酸塩の場合とAr中、空気中ともに同様の挙動を示しており、同様の考察が成立すると思われる。

3.3 赤外分析

次に、有機酸塩の熱分解に伴う有機基の変化を調べるために、ラウリン酸イットリウム、ナフテン酸イットリウムをAr中および空気中で所定の温度で焼成した時の生成粉末について、赤外分析を行った。結果をFigs. 4, 5に示す。ラウリン酸イットリウムの場合、350℃以下で焼成したものは 2900 cm^{-1} 前後と $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に各々2～3本の大きな吸収ピークが見られる。前者はC-H結合に基づく振動、後者はカルボキシレートによる振動吸収である。3500 cm^{-1} 付近にも幅広い吸収帯が見られるが、これは、錠剤等への付着水の影響と考えられる。また、1300 cm^{-1} 以下の低波数側に見られる多くの小さなピークは同じくC-H結合系の振動に基づくものであり、これらがAr中、空気中とも350℃焼成より減少してくると同時に、カルボキシレートの吸収ピークの形も変化する。Ar中では450℃、空気中では400℃で 2900 cm^{-1} の吸収ピークも完全に消失することが判る。また、500℃前後で1500 cm^{-1} 付近の幅広いピークと860 cm^{-1} 付近にピークが見られるが、これは炭酸塩に関係したものと

思われる。

一方、ナフテン酸イットリウムの場合にも、ラウリン酸イットリウムと同様に、 2900 cm^{-1} 前後のC-H結合に基づく振動吸収ピークと、 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ のカルボキシレートによる吸収ピークが観察されるが、その他に、 1700 cm^{-1} の位置にも吸収ピークがみられる。このピークはカルボン酸によるものであり、遊離の酸が混在していることが判る。これらのピークは $200\sim 250^\circ\text{C}$ の焼成で大きく減少している。また、C-H結合とカルボキシレートの吸収ピークは、Ar中では $450\sim 500^\circ\text{C}$ 、空気中では $400\sim 450^\circ\text{C}$ の焼成で消失した。以上の結果より、Ar中より空気中の方が有機物が低温で除去されること、および、ナフテン酸塩よりラウリン酸塩の方がより低温で有機物が除去される傾向があることが判り、これらは熱分析の結果と一致している。

3.4 X線分析

次に、高温における分解生成物の生成する様子を明らかにするため、ラウリン酸イットリウムおよびナフテン酸イットリウムをAr中あるいは空気中で所定の温度で焼成した後の生成物についてX線分析を行った。結果をFig. 6, 7に示す。いずれの場合も炭酸塩の生成は認められず、 $450\sim 500^\circ\text{C}$ の焼成にて Y_2O_3 の生成が認められるようになるが、かなり非晶質であることが判る。ピークは不明瞭であり、高温になるに従い結晶性が向上するが、Ar中より空気中の方が、またナフテン酸塩よりラウリン酸塩の方が結晶性が良い傾向が見られ、これは熱分析や赤外分析で観察された有機成分の除去のされ易さの傾向とも一致している。 Y_2O_3 が有機物の除去直後に生成すること、またAr中でも容易に酸化物が生成することから、 Y_2O_3 を構成する酸素は有機酸塩分子中に存在していたものと考えられる。最後に、Table 3に熱分析、

赤外・X線分析の結果よりよみとった熱分解の開始と終了の温度を整理した。3つの分析結果ともほぼ一致している事が確認された。

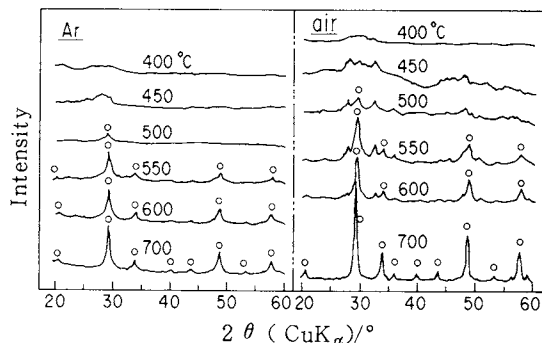


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of yttrium laurate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow. (○ Y_2O_3)

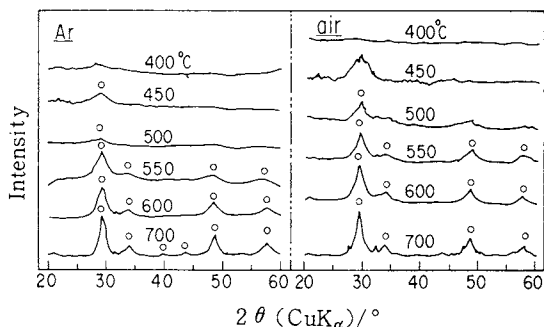


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of yttrium naphthenate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow. (○ Y_2O_3)

Table 3 Thermal decomposition temperatures in Ar and air flow for Y-laurate and Y-naphthenate obtained by thermal, IR, XRD analyses.

Reagent	Atmosphere	Starting temp. ($^\circ\text{C}$)			Finished temp. ($^\circ\text{C}$)		
		Thermal	IR	XRD	Thermal	IR	XRD
Y-laurate	Ar	300	350	400	480	450	—
	air	300	350	400	380	400	—
Y-naphthenate	Ar	380	400	400	480	500	—
	air	380	400	450	440	450	—

4. まとめ

文 献

イットリウムの数種の有機酸塩について、熱分析、赤外・X線分析により、熱分解機構と酸化物の生成機構の検討を行い、次のことが判明した。

1) Ar 中での熱分解工程は

i) 有機酸塩分子の分解による有機物の生成（吸熱を伴う）

ii) 試料中に付着した有機生成物の揮発から成る。

2) 空気中では熱分解と燃焼（発熱を伴う）が生じ、Ar 中より低い温度で終了する。

3) Ar 中では、塩の有機構成部によって熱分解温度が異なり直鎖<環<枝分かれ炭化水素基の順に高くなる。

4) Ar 中、空気中いずれの場合でも熱分解により 400 ~ 500 °C で非晶質な Y_2O_3 が生成し、550 °C 以上で結晶質となる。

- 1) 山村博, 倉本成史, 羽田肇, 渡辺明男, 白崎信一, 窯業協会誌, **94**, 470 (1986).
- 2) D. Hennings and W. Mayr, *J. Solid State Chem.* **26**, 329 (1978).
- 3) R.C. Mehrotra and R. Bohra, "Metal Carboxylates", Academic Press, London and New York (1983) Chap. 3.
- 4) Bela Lorant, *Seifen-Ole-Fette Wachse* **93**, 547 (1967).
- 5) K.N. Mehrotra, S.P.S. Saroha and R. Kachkawa, *Tenside Detergents* **18**, 28 (1981).
- 6) 松下徹, "無機コーティング", 近代編集社, p. 133.
- 7) 根岸明, 窯業協会誌, **93**, 566 (1985).
- 8) T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo and S. Mizuta, *Chem. Lett.* **1987**, 1645.

熱測定の進歩 第5巻

(熱・温度測定と熱分析 1987)

編集：日本熱測定学会

発行：(株)科学技術社

B 5 版 5,000円 (送料300円)

〒113 東京都文京区湯島1-5-31
第一金森ビル Tel. 03-815-8163

目 次

1. 医薬品と熱分析……………(武田薬品試験分析センター) 仲町秀雄
 2. 遷移金属硫化物の構造と不定比性……………(東工大) 谷口雅男
 3. 金属酸化物の不定比性化学……………(東工大工材研) 丸山俊夫, 斎藤安俊
 4. 高温領域における温度概念……………(東京農工大) 大沢敏彦
 5. レーザーフラッシュ・カロリメトリーによる熱容量測定……………(東工大) 高橋洋一
 6. 高温カロリメトリー……………(阪大工) 西脇 醇, 荻野和巳
 7. MS, GC/MS, FTIR を用いた発生気体分析……………(島津製作所) 沖野孝之
 8. 光交流法熱測定装置の最近の進歩……………(真空理工) 前園明一, 加藤良三
 9. 拡張熱機械測定装置と粘弾性測定……………(セイコー電子工業) 中村信隆, 寺本芳彦
 10. 非接触超高温熱膨張計……………(理学計測) 鈴木左門, 中澤幸二
- 付. 熱測定関連機器資料