

# ZrOCl<sub>2</sub> 溶液の加水分解により生成する水和ジルコニア微粒子の生成メカニズム：水和ジルコニア微粒子の生成速度に及ぼすZrOCl<sub>2</sub>濃度と反応温度の影響

松 井 光 二  
大 貝 理 治

## Formation Mechanism of Hydrated-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of ZrOCl<sub>2</sub> Solutions : Effects of ZrOCl<sub>2</sub> Concentration and Reaction Temperature on the Formation Process of Hydrated-Zirconia Particles

Koji MATSUI  
Michiharu OHGAI

The crystal phase and rate of formation of hydrated zirconia particles have been investigated under a variety of conditions in regard to concentration (0.1-0.4 mol · dm<sup>-3</sup>) and temperature (358-373 K) to know the effect of ZrOCl<sub>2</sub> concentration and reaction temperature on the process of particle formation. Chemical analysis and X-ray diffraction measurement revealed that the hydrated zirconia particles obtained under all the conditions examined were similar to those of crystalline monoclinic ZrO<sub>2</sub>, except that the crystal structure changed with the increase of chlorine content under the preparative conditions of 0.4 mol · dm<sup>-3</sup> and 363K. The rate constant  $k_1$  for the formation of hydrated zirconia particles at the concentration of 0.1-0.4 mol · dm<sup>-3</sup> were determined experimentally by assuming the appropriate elementary steps for acid dissociation of hydrated zirconia and estimating the corresponding dissociation constants. The observed  $k_1$  values exhibited the tendency to decrease according to the increase of ZrOCl<sub>2</sub> concentration and decrease of reaction temperatures. From the Arrhenius plot of  $k_1$ , the activation energy for the elementary step of acid dissociation was estimated as  $1.3 \times 10^4$  kJ · mol<sup>-1</sup> for the hydrated zirconia particles of monoclinic phase and  $7.7 \times 10^4$  kJ · mol<sup>-1</sup> for the one of high chlorine content. Under the conditions in which the monoclinic hydrated zirconia particles were formed, the decrease of  $k_1$  value against the increase in concentration of ZrOCl<sub>2</sub> may be attributed to the decrease of the  $k_1$  (I) term in ionic strength function contained in the rate constant. Based on the experimental results, the mechanism for the formation of hydrated zirconia particles has been discussed briefly.

### 1. 緒 言

安定化剤を固溶させた正方晶ジルコニア多結晶体 (Tetragonal Zirconia Polycrystals : TZP) は、高強度・高靱性セラミックスとして知られており、光ファイバー接続部品、精密機械部品、粉碎機用ビーズ、生体材料等で商品化されている。これらのジルコニアセラミックスの商品は、ここ数年で急激に市場が拡大してきており、粉末メーカーとしては、品質の安定したジルコニア原料粉末をユーザーに供給することが重要になってきている。このジルコニアセラミ

ックスの原料となるTZP粉末の代表的な製造プロセスとして加水分解法が知られている。加水分解法の特徴は、ZrOCl<sub>2</sub>及び安定化剤 (Y, Ce, Ca, Mg塩) の混合溶液の加水分解反応により得られる水和ジルコニア微粒子を乾燥し仮焼して、成形及び焼結性に優れた高品質のTZP粉末を得ることにある<sup>1-3)</sup>。特に、加水分解法で高品質のTZP粉末を工業的規模のプロセスで安定的に生産するためには、TZP粉末の品質と生産性に直接影響を及ぼす水和ジルコニア微粒子の生成過程を精密にコントロールすることが重要である。

ZrOCl<sub>2</sub>水溶液を加水分解反応 (自己加水分解) させ

て水和ジルコニア微粒子を合成した最初の研究例は、1964年にClearfieldによって報告<sup>4)</sup>されている。この報告では、 $ZrOCl_2$ 水溶液に $NH_3$ 水を加えて溶液のpHを1~2.5の範囲に調整して加水分解させると、単斜晶に帰属される結晶性の水和ジルコニア微粒子が生成することが示された<sup>4)</sup>。Fryerらは、 $ZrOCl_2$ 水溶液の加水分解反応で生成した水和ジルコニア微粒子の形態を高分解能の電子顕微鏡を用いて観察しており、 $ZrOCl_2$ 濃度 $0.055\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の条件で合成されたものは粒径50nm程度の結晶性粒子であることを報告している<sup>5)</sup>。これらの報告に続いて、村瀬らによって、水和ジルコニア微粒子の粒子構造は、単斜相の結晶構造からなる結晶子（粒径 10nm）が強固に凝集した1次粒子であることが明らかにされた<sup>6)</sup>。

その後、村瀬と加藤が中心になって、加水分解反応で生成する水和ジルコニア微粒子の研究を行っており、例えば、 $ZrOCl_2$ 水溶液の初期濃度を変化させると、あるいは $ZrOCl_2$ 水溶液に $H_2O_2$ 水、 $NH_3$ 水又は金属塩化物を添加すると、加水分解反応により生成する水和ジルコニア微粒子の粒子構造（結晶相、結晶子径、1次粒子径）と生成速度が変化することが示された<sup>7-9)</sup>。これらの報告では、溶液のpHや $Cl^-$ 濃度が水和ジルコニア微粒子の粒子形態と生成速度に影響を及ぼす結果が実験的に示されているものの、これらの挙動が定量的に解析されていないため、水和ジルコニア微粒子の生成過程に影響を及ぼす支配因子の作用が明確にされておらず、また、生成メカニズムについての理論的な解釈もなされていなかった。

本著者らは、この水和ジルコニア微粒子の生成過

程を明らかにするために、種々の $ZrOCl_2$ 水溶液から生成する水和ジルコニア微粒子の粒子構造と $H^+$ 及び $Cl^-$ 濃度との関係を詳細に解析して、水和ジルコニアの粒子構造は、加水分解で生成する $H^+$ 及び $Cl^-$ の濃度に支配されていることを示し、これらの結果をもとに水和ジルコニア微粒子の生成メカニズムを提案した<sup>10-14)</sup>。さらに、本著者らは、 $ZrOCl_2$ の酸解離過程と水和ジルコニアの核生成及び結晶成長過程とにそれぞれ着目して、水和ジルコニア微粒子の生成過程を速度論的に解析し、水和ジルコニア微粒子の生成速度は、イオン強度、 $ZrOCl_2$ 濃度、 $H^+$ 濃度及び $Cl^-$ 濃度に支配されていることを報告した<sup>15-20)</sup>。

水和ジルコニア微粒子の生成過程に影響を及ぼす重要な因子として、上記の影響因子以外に、 $ZrOCl_2$ 水溶液の反応温度が挙げられる。反応温度は、水和ジルコニア微粒子の粒子構造と生成速度に大きく影響を及ぼす因子であり、高品質のTZP粉末を安定的に製造するためには、その影響の割合を定量的に把握しておく必要がある。このように水和ジルコニア微粒子の生成速度と反応温度との関係は、加水分解反応を精密に制御する上で重要な影響因子であるにもかかわらず、 $ZrOCl_2$ の酸解離過程をベースにして速度論的に解析を行った研究例は、これまでに報告されていない。

本研究では、 $ZrOCl_2$ 水溶液の濃度と反応温度を変化させて加水分解反応を行い、生成する水和ジルコニア微粒子の結晶相、1次粒子径及び生成速度について調べた。得られた結果をもとに水和ジルコニアの生成速度定数と活性化エネルギーを実験的に求め

Table 1 Synthetic conditions and rate constants for the formation of hydrous-zirconia particles

Synthetic condition			pH(at 30 °C)		Acid-dissociation constant		Rate constant
【 $ZrOCl_2$ 】 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Reaction temp. (K)	Heating time (h)	Start	End	$\log K_1$	$\log K_5$	$k_1$
							( $\text{h}^{-1}$ )
0.1	298				0.13*	0.078*	
0.1	358	391			0.96	0.91	0.035
0.1	363	215			1.02	0.97	0.068
0.1	368	120			1.08	1.03	0.12
0.1	373	95	1.3	0.9	1.13	1.08	0.20
0.2	298				0.028*	-0.045*	
0.2	358	576			0.86	0.79	0.024
0.2	363	305			0.92	0.85	0.046
0.2	368	192			0.98	0.90	0.076
0.2	373	142	1.0	0.7	1.03	0.96	0.14
0.4	298				-0.12*	-0.20*	
0.4	358	1128			0.71	0.63	0.024
0.4	363	480			0.77	0.69	0.034
0.4	368	335			0.83	0.75	0.053
0.4	373	165	0.7	0.4	0.88	0.80	0.093

\*Acid-dissociation constants from ref. 15).

て、水和ジルコニアの生成過程に及ぼす $ZrOCl_2$ 濃度と反応温度の影響について考察した。

## 2. 実験結果

### 〔1〕水和ジルコニア微粒子の合成

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (市販品、純度99.0%)を原料に用いて、 $ZrOCl_2$ 濃度0.1, 0.2及び0.4 $mol \cdot dm^{-3}$ の水溶液をそれぞれ調製した。還流冷却器を付けたフラスコ中で、これらの出発溶液を攪拌しながら358~373Kの温度で所定時間加熱することにより水和ジルコニア微粒子を合成した(表1)。

### 〔2〕生成率の測定

出発溶液のジルコニルイオン( $ZrO^{2+}$ )濃度は、エチレンジアミン四酢酸(市販品)を滴定試薬に用いて、キレート滴定法<sup>21)</sup>により分析した。加熱時に採取した溶液の $ZrO^{2+}$ 濃度は、限外濾過(濾過膜;東ソー製、UF-3000PS)で得られた濾液を上記と同様の方法で分析した。水和ジルコニア微粒子の生成率(%)は、上記で求めた $ZrO^{2+}$ 濃度を用いて、(1)式により算出した。

$$(\%) = \frac{([ZrO^{2+}]_s - [ZrO^{2+}]_t)}{[ZrO^{2+}]_s} \times 100 \quad \dots(1)$$

ここで、添字s及びtは、それぞれ出発溶液、加熱時間(h)後に採取された溶液の $ZrO^{2+}$ 濃度を表わす。

### 〔3〕pH測定

出発溶液及び反応終了液のpHは、強酸性を示すので25~100倍に希釈したあとに303Kで測定し、得られた値を補正することによりpH値を算出した。

### 〔4〕粉末X線回折の測定

粉末X線回折(XRD; マック・サイエンス製、MXP<sup>3</sup>)は、CuK $\alpha$ 線を40kV, 30mAの条件下で発生させ、スリット幅 $1^\circ$ で測定した。測定試料は、反応終了溶液を限外濾過して、得られた固形物を約333Kの温度で乾燥させたものを用いた。

### 〔5〕電子顕微鏡による観察

水和ジルコニア微粒子の観察は、透過型電子顕微鏡(TEM; 日本電子製、JEM-2000FX)により行った。反応終了液を蒸留水で希釈して、プラスチック支持膜の上に水和ジルコニア微粒子を分散させて、真空乾燥したものを試料に用いた。

### 〔6〕化学分析

水和ジルコニアの粒子表面に付着しているCl $^-$ を取り除くために、反応終了液を限外濾過させ、得られた濾過ケーキに過剰量の $NH_3$ 水(約2 $mol \cdot dm^{-3}$ )を混合し、濾過、水洗処理したものを試料に用いた。水洗処理は、濾液に $AgNO_3$ 水溶液を添加してCl $^-$ が検

出されなくなるまで行い、得られた固形物は333Kの温度で乾燥させた。

$ZrO_2$ 含有量は、上記の乾燥試料の強熱減量分から求めた。Cl含有量については、次のような方法で求めた。上記の乾燥試料を $AgNO_3$ 標準溶液、 $HNO_3$ 及びHFの混合溶液に加えて、408Kで加圧酸分解して溶解させた。この溶液を濾過して $AgCl$ 沈殿物を除去したあとに、濾液の $Ag^+$ 濃度を原子吸光法により測定し、 $Ag^+$ 濃度の減少量からCl含有量を算出した。以下、水和ジルコニア微粒子のCl含有量は、 $ZrO_2$ に対するClの質量比、Cl/ $ZrO_2$ (mass%)に換算した値で表記する。

## 3. 結果

図1~図3に、 $ZrOCl_2$ 濃度0.1~0.4 $mol \cdot dm^{-3}$ の水溶液を種々の反応温度で加水分解させたときの、水和ジルコニア微粒子の生成率と加熱時間との関係をそれぞれ示す。水和ジルコニアの生成率と加熱時間との関係は、0.1~0.4 $mol \cdot dm^{-3}$ の水溶液ともS字形状を示しており、 $ZrOCl_2$ 濃度一定の条件で反応温度が低下すると、または同一の反応温度の条件で $ZrOCl_2$ 濃度が増加すると、水和ジルコニアの生成速度はそれぞれ減少していく傾向を示した。出発溶液及び反応終了液のpH値について比較すると(表1)、0.1~0.4 $mol \cdot dm^{-3}$ の水溶液とも反応終了後のpHが低下しており、加水分解反応の進行とともに $H^+$ が生成していることが分かる。水和ジルコニア微粒子の生成反応は(2)式で示されるので<sup>11)</sup>、これらのpH低下は $ZrOCl_2$ の加水分解で生成する $H^+$ 量の増加によるものである。

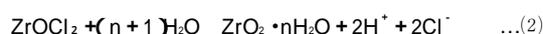


図4に、 $ZrOCl_2$ 濃度0.4 $mol \cdot dm^{-3}$ の水溶液から合成された水和ジルコニア微粒子のXRDパターンを示す。368K以上の反応温度で合成された水和ジルコニア微粒子は、 $28^\circ$ 付近に111反射、 $31^\circ$ 付近に111反射に帰属される回折線がそれぞれ現れており、これまでに報告<sup>11), 13), 15), 18)</sup>されている単斜相のジルコニア結晶と同じものである。363Kになると、低角度の7 $\theta$ (面間隔 $d=1.3nm$ )と11 $\theta$ ( $d=0.8nm$ )に、単斜相に帰属されない新しい回折線が現われた。358Kで合成されたものは、低角度に現われた回折線の強度がさらに強くなり、単斜相とは異なる回折パターンに変化した。

この結晶構造の変化は、加水分解で生成するHClが影響を及ぼしていると考えられたので、水和ジルコニア微粒子のCl含有量と反応温度との関係について調べた(図5)。368K以上では、Cl含有量が

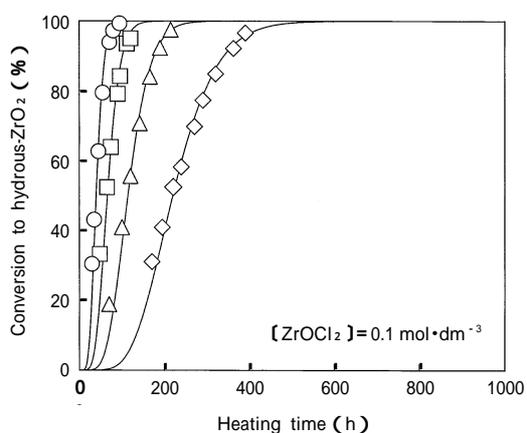


Fig. 1 Relationship between the conversion and heating time for hydrous zirconia particles formed from a ZrOCl<sub>2</sub> solution of 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> concentration at various reaction temperatures. The symbols  $\Delta$ ,  $\square$ , and  $\circ$  denote the data obtained at 358, 363, 368, and 373 K, respectively. The solid line indicates the calculated formation rate.

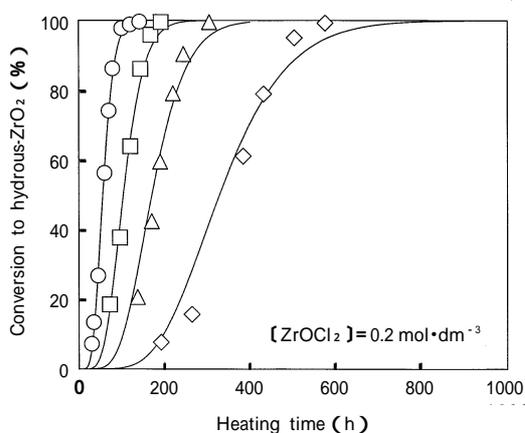


Fig. 2 Relationship between the conversion and heating time for hydrous zirconia particles formed from a ZrOCl<sub>2</sub> solution of 0.2 mol·dm<sup>-3</sup> concentration at various reaction temperatures. The symbols  $\Delta$ ,  $\square$ , and  $\circ$  denote the data obtained at 358, 363, 368, and 373 K, respectively. The solid line indicates the calculated formation rate.

0.08mass%程度の低い値であったものの、結晶構造が変化し始めている363Kで急激に増大し、358Kで0.53mass%に到達した。このことから0.4mol·dm<sup>-3</sup>の濃度では、加水分解で生成するHClが反応温度の低下とともに結晶形成過程に大きく影響を及ぼしていることが分かった。この結晶相が帰属できないCl含有量の高い水和ジルコニア微粒子は、低角度に回折線が観測されていることを考慮すると、面間隔の長い長周期性の結晶構造であると推定される(以下、Cl

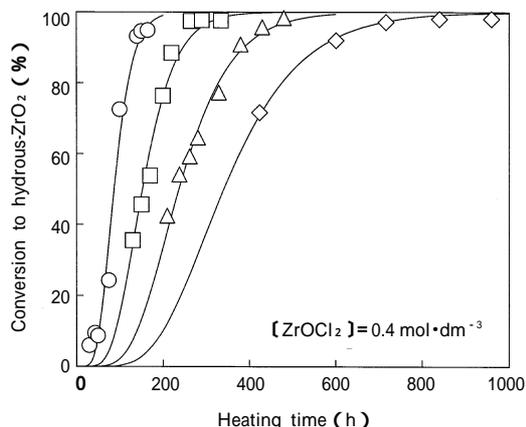


Fig. 3 Relationship between the conversion and heating time for hydrous zirconia particles formed from a ZrOCl<sub>2</sub> solution of 0.4 mol·dm<sup>-3</sup> concentration at various reaction temperatures. The symbols  $\Delta$ ,  $\square$ , and  $\circ$  denote the data obtained at 358, 363, 368, and 373 K, respectively. The solid line indicates the calculated formation rate.

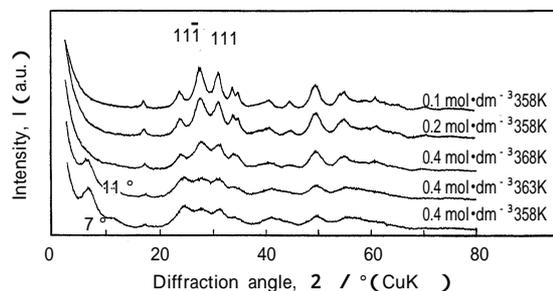


Fig. 4 XRD profiles of hydrous zirconia particles synthesized at different ZrOCl<sub>2</sub> concentrations and reaction temperatures.

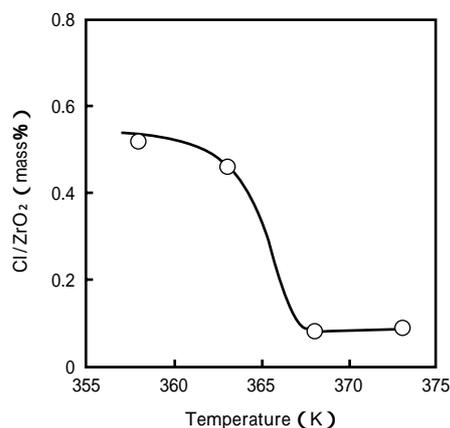


Fig. 5 Chemical analysis of chlorine in hydrous zirconia particles synthesized from a ZrOCl<sub>2</sub> solution of 0.4 mol·dm<sup>-3</sup> concentration at different temperatures.

含有化合物と表記する)。

ZrOCl<sub>2</sub>濃度0.1及び0.2mol・dm<sup>-3</sup>の水溶液から合成された水和ジルコニア微粒子についても、上記と同様にXRD測定を行った。その結果、全ての反応条件で単斜相に帰属される回折パターンが観測された。一例として、358Kで合成された水和ジルコニア微粒子のXRDパターンを図4に示す。

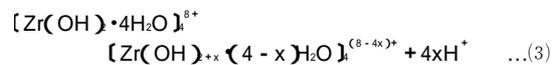
図6は、ZrOCl<sub>2</sub>濃度0.1~0.4mol・dm<sup>-3</sup>の水溶液を種々の反応温度で加水分解させて、生成した水和ジルコニア微粒子のTEM写真を示す。0.1mol・dm<sup>-3</sup>の水溶液から生成した水和ジルコニア微粒子は、反応温度の低下とともに、1次粒子径が約100nmから約250nmに増大し、それとは逆に、0.4mol・dm<sup>-3</sup>の水溶液から生成したものは、反応温度の低下とともに1次粒子径が約70nmから約50nmに減少していく傾向を示した。また、0.2mol・dm<sup>-3</sup>については、上記の挙動とは異なっており、反応温度の低下とともに1次粒子径が増大し、363Kで350nm程度の最大粒径となり、それ以下の温度になると、粒径350nm程度の1次粒子に加えて粒径100nm以下の1次粒子が観察され、平均粒径としては減少していく傾向を示した。これ

らの結果から水和ジルコニアの1次粒子径と反応温度との関係は、ZrOCl<sub>2</sub>濃度の違いによって異なった挙動を示すことが分かった。

#### 4. 考 察

##### 〔1〕 ZrOCl<sub>2</sub>濃度と反応温度の影響

これらの実験結果をもとに、0.1~0.4mol・dm<sup>-3</sup>の水溶液に対する水和ジルコニアの生成速度定数と反応温度との関係を求めて反応の活性化エネルギーを実験的に決定する。ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oは、水溶液中では4員環を基本にした4核錯体([Zr(OH)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O]<sub>4</sub><sup>8+</sup>)として存在しており、この4核錯体は(3)式に示される脱プロトン反応により配位水からH<sup>+</sup>を放出することが知られている<sup>22)</sup>。この水溶液を加熱すると、(3)式の平衡が右側に変化するので、脱プロトン反応の進行とともに結晶性の水和ジルコニア微粒子が形成される<sup>22)</sup>。



一方、Fryerらは、ZrOCl<sub>2</sub>の加水分解反応が、4核錯体を出発物質として(4)式に示される反応経路で表

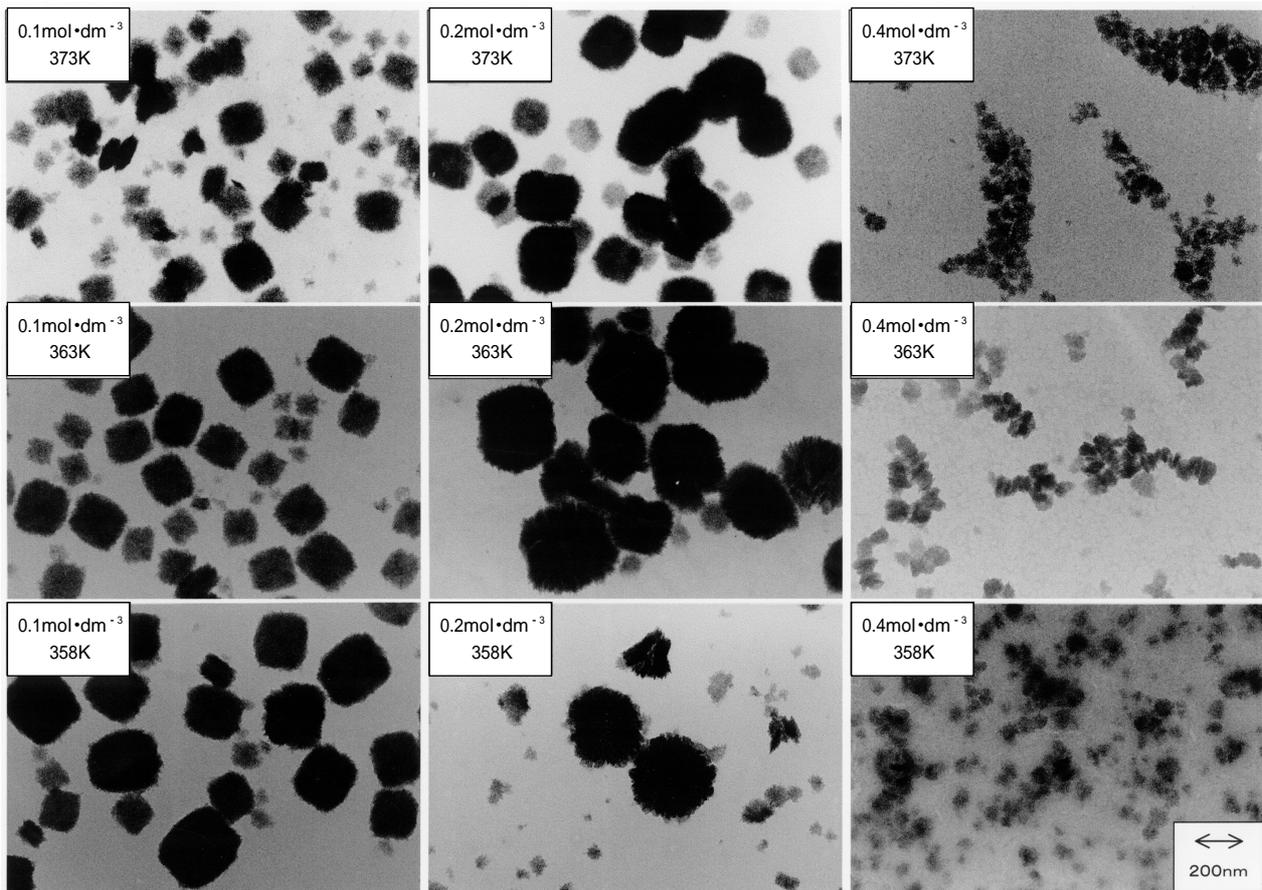


Fig. 6 TEM photographs of hydrous zirconia particles synthesized at different ZrOCl<sub>2</sub> concentrations and reaction temperatures.



この標準エンタルピー変化の範囲を参考にして、各段階の  $H_n^\circ$  の値は、 $H_1^\circ = H_2^\circ = \dots = H_8^\circ = 28.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  に設定する。詳細を付録に示すが、ここで仮定した  $H_n^\circ$  の値は、後述する正反応の活性化エネルギーを導出する際に用いる値として差し支えない数値である。298Kでの  $K_1, K_5$  値及び  $H_n^\circ$  の設定値とを用いて、 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液に対する358~373Kでの  $K_1$  及び  $K_5$  の値を(25)式によりそれぞれ求めた(表1)。

種々の反応条件における酸解離定数  $K_1 \sim K_8$  の適切な値を見積もることができたので、これらの値を用いて、(14)~(24)式の連立1階微分方程式を解いて各段階の生成速度定数を決定する。図1~図3に示した水和ジルコニアの生成率と加熱時間との関係から  $k_1 \sim k_9$  の値を同時に求めることができないので、前報<sup>(15)-(17)</sup>と同様に生成速度定数について絞り込みを行い、 $k_1$  の値を実験的に求めることにした。すなわち、水和ジルコニアの生成速度は、(28)式に示すように酸解離過程に支配されており、生成速度定数  $k_1 \sim k_8$  が等しいものと仮定する<sup>(15)</sup>。

$$k_1 = k_2 = \dots = k_8 = k_9 \quad \dots(28)$$

初期条件として  $t = 0$  で  $Z_1^{8+}$  種のみが存在するとし、 $K_1$  及び  $K_5$  の値を用いて(表1) Runge-Kutta法<sup>(24)</sup>により(14)~(24)式の連立1階微分方程式を解き、水和ジルコニアの生成率曲線に対応する  $Z_{10}$  種の計算曲線が実測値に合うように生成速度定数  $k_1$  を求めた(表1)。ここで、(13)式の生成速度定数  $k_9$  は全ての水溶液で同じ値とし、その適当な値としては(28)式の関係から全ての反応時間で  $\{Z_{10}\} / (\{Z_9\} + \{Z_{10}\}) = 1$  の関係をほぼ満足する最小の値  $k_9 = 1 \text{ h}^{-1}$  を用いた。図1~図3に、種々の反応条件について計算された結果を実線でそれぞれ示すが、実測値と計算値とがよく一致していることが分かる。これらの結果から水和ジルコニアの生成速度定数は、 $\text{ZrOCl}_2$  濃度一定の条件で反応温度が低下すると、または同一の反応温度の条件で  $\text{ZrOCl}_2$  濃度が増加するとそれぞれ減少していきことが分かった。

次に、 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液について得られた生成速度定数と反応温度との関係にArrheniusの式を適用して、酸解離過程に対する各素反応段階の活性化エネルギーを実験的に決定する。Arrheniusの式は、次式で与えられる。

$$k_n = A_n \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right) \quad \dots(29)$$

ここで、 $k_n (n = 1, 2, \dots, 8)$  は、 $n$  段階目の素反応におけるイオン強度  $I = 0$  の時の生成速度定数である。

また、 $A_n$  及び  $E_n (n = 1, 2, \dots, 8)$  については、それぞれ頻度因子、活性化エネルギーを表す。電解質溶液系の化学反応における生成速度定数  $k_n$  は、(30)式に示すようにイオン強度  $I$  の関数で表される  $k_n(I)$  の項と  $k_n^\circ$  の積で与えられる。

$$k_n = k_n(I) \cdot k_n^\circ \quad \dots(30)$$

(30)式に(29)式を代入し、両辺について自然対数をとると、

$$\ln k_n = \ln [k_n(I) \cdot A_n] - \frac{E_n}{RT} \quad \dots(31)$$

が得られる。ここで、 $A_n, E_n$  及び  $k_n(I)$  は、(28)式の仮定から、それぞれ  $A_1 = A_2 = \dots = A_8, E_1 = E_2 = \dots = E_8$ 、及び  $k_1(I) = k_2(I) = \dots = k_8(I)$  の関係で表される。

図7に、 $\text{ZrOCl}_2$  濃度  $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の合成条件で得られた  $k_1$  のArrheniusプロット ( $\ln k_1$  対  $T^{-1}$ ) を示す。全温度域で単斜相が生成している  $0.1$  及び  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液ではプロット (○, △) が直線的な関係となり、368K以上で単斜相 (□) 363K以下でCl含有化合物 (■) が生成する  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液では、結晶構造変化の境界温度に推定される366Kを屈折点にして勾配の異なる2本の直線的な関係を示した。これらの直線の傾きと  $\ln k_1$  切片から、(31)式の  $E_1$  と  $k_1(I) \cdot A_1$  の値をそれぞれ求めた(表2)。ここで求めた  $k_1(I) \cdot A_1$  の値は、標準エンタルピー変化 ( $H_n^\circ = 28.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) の値を仮定して導出しているために、絶対値としての議論はできないものの、相対的な比較としては、取り扱い可能な数値である。

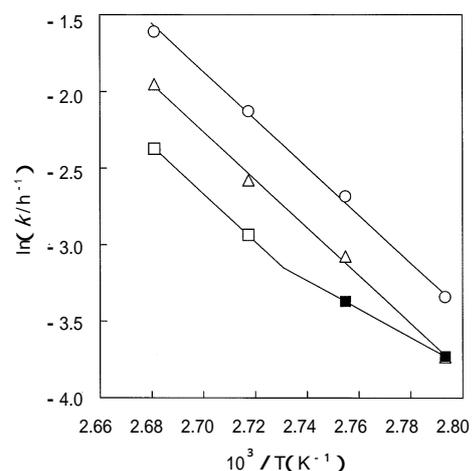


Fig. 7 Arrhenius plots of rate constants determined at different  $\text{ZrOCl}_2$  concentrations. The symbols ○, △, and □ refer to the data for monoclinic hydrous zirconia particles synthesized at  $\text{ZrOCl}_2$  concentrations of 0.1, 0.2, and  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , respectively. The symbol ■ denotes the data for hydrous zirconia particles with high chlorine content synthesized from a  $\text{ZrOCl}_2$  solution of  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  concentration.

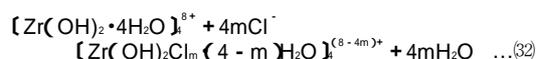
Table 2 Activation energies and apparent frequency factors determined for various ZrOCl<sub>2</sub> concentrations and reaction temperatures

【ZrOCl <sub>2</sub> 】 (mol · dm <sup>-3</sup> )	Temp. range (K)	Activation energy E <sub>1</sub> (kJ · mol <sup>-1</sup> )	Apparent frequency Factor k <sub>1</sub> (l) · A <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )
0.1	358 ~ 373	1.3 × 10 <sup>2</sup>	3.4 × 10 <sup>17</sup>
0.2	358 ~ 373	1.3 × 10 <sup>2</sup>	2.3 × 10 <sup>17</sup>
0.4	366 ~ 373	1.3 × 10 <sup>2</sup>	1.5 × 10 <sup>17</sup>
0.4	358 ~ 366	7.7 × 10	4.2 × 10 <sup>9</sup>

(付録参照)。単斜相の生成領域( , Δ , )では、各濃度の水溶液とも同じ値  $E_1 = 1.3 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  となり、 $k_1(l) \cdot A_1$  値については、ZrOCl<sub>2</sub>濃度の増加とともに  $3.4 \times 10^{17} \sim 1.5 \times 10^{17} (\text{h}^{-1})$  に減少していく傾向を示した。一方、Cl含有化合物の生成領域( )については、単斜相が生成する反応系よりも小さい値、 $E_1 = 7.7 \times 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $k_1(l) \cdot A_1 = 4.2 \times 10^9 (\text{h}^{-1})$  がそれぞれ得られた。これらの結果から、水和ジルコニアの結晶構造が単斜相からCl含有化合物に変化すると、酸解離過程に対する各素反応段階の活性化エネルギーと  $k_1(l) \cdot A_1$  の値は両方とも減少することが分かった。本著者らは、反応温度373Kにおける水和ジルコニアの生成速度とZrOCl<sub>2</sub>濃度との関係を速度論的に解析して、ZrOCl<sub>2</sub>濃度の増加とともに生成速度定数の  $k_1(l)$  項の値が減少することを報告した<sup>15)</sup>。本結果においても、ZrOCl<sub>2</sub>濃度が増加すると  $k_1(l) \cdot A_1$  の値が減少しており、前報<sup>15)</sup>と同様に、濃度増加とともに  $k_1(l)$  が減少していくことが確認された。

ZrOCl<sub>2</sub>濃度  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液では、反応温度が363K以下になると、水和ジルコニアの生成速度が低下するだけでなく、XRD測定と化学分析の結果(図4及び図5)から結晶構造も変化することが示されている。さらに、図7に示したArrheniusプロットからCl含有化合物の酸解離過程の活性化エネルギーが単斜相のものよりも小さくなっており、単斜相が生成する酸解離過程とは異なった反応機構でCl含有化合物が形成されていると考えられる。既報で、反応温度373KにおけるZrOCl<sub>2</sub>濃度依存性を検討しており、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上の濃度で生成する水和ジルコニア微粒子はCl含有量( ~ 0.5mass%)が高くなり、単斜相から面間隔( $d = 1.3 \text{ nm}$ )の長い長周期性の結晶構造に変化することを示した<sup>11)</sup>。また、このCl含有化合物が生成する要因としては、(32)式の配位子置換反応により生成するCl含有4核錯体( $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cl}_m \cdot$

$(4 - m)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8 - 4m)+}$ )が、脱プロトン反応して重合するためと考察した<sup>11)</sup>。



本結果についても約0.5mass%のCl含有量で面間隔( $d = 1.3 \text{ nm}$ )の広い長周期性の結晶構造に変化しており、上記と同様のメカニズムでCl含有化合物が生成しているものと考えられる。Cl含有化合物の酸解離過程の各段階の活性化エネルギーと  $k_1(l) \cdot A_1$  とは、両方とも単斜相のものよりも小さくなっており、この減少傾向はCl含有4核錯体の酸解離過程に起因しているものと推察されるが、この挙動を明らかにするためには、Cl含有4核錯体の酸解離過程と生成速度との関係を詳細に検討する必要がある。

## 〔2〕水和ジルコニア微粒子の生成メカニズム

図8に、ZrOCl<sub>2</sub>の加水分解反応により生成する水和ジルコニア微粒子の生成メカニズムの概要を示す。水溶液中では、ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>Oは4核錯体(として表示)を形成しており、この4核錯体は(3)式に示される脱プロトン反応により配位水からH<sup>+</sup>を放出する<sup>22)</sup>。この水溶液を加熱すると、(3)式の平衡は右側へシフトするので<sup>25) 26)</sup>、 $[\text{Zr}(\text{OH})_{2+x} \cdot (4 - x)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8 - 4x)+}$ の濃度は増加することになる。脱プロトン反応で生成した $[\text{Zr}(\text{OH})_{2+x} \cdot (4 - x)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8 - 4x)+}$ が重合すると、ポリマー種が形成され<sup>22)</sup>、このポリマー種の濃度が臨界過飽和度の領域に到達すると、結晶核が発生し、結晶成長して結晶子が形成される<sup>11) 18) 19) 20)</sup>。さらに、結晶子同士が凝集することによって、水和ジルコニアの1次粒子が形成されることになる<sup>12) 14)</sup>。この1次粒子のサイズは、DLVO理論を適用して定性的に予測することが可能である<sup>12) 14)</sup>。

本実験では、反応温度の低下とともに水和ジルコニア微粒子の1次粒子径が変化しており(図6)結晶子間の凝集(均一凝集: Homocoagulation)過程、

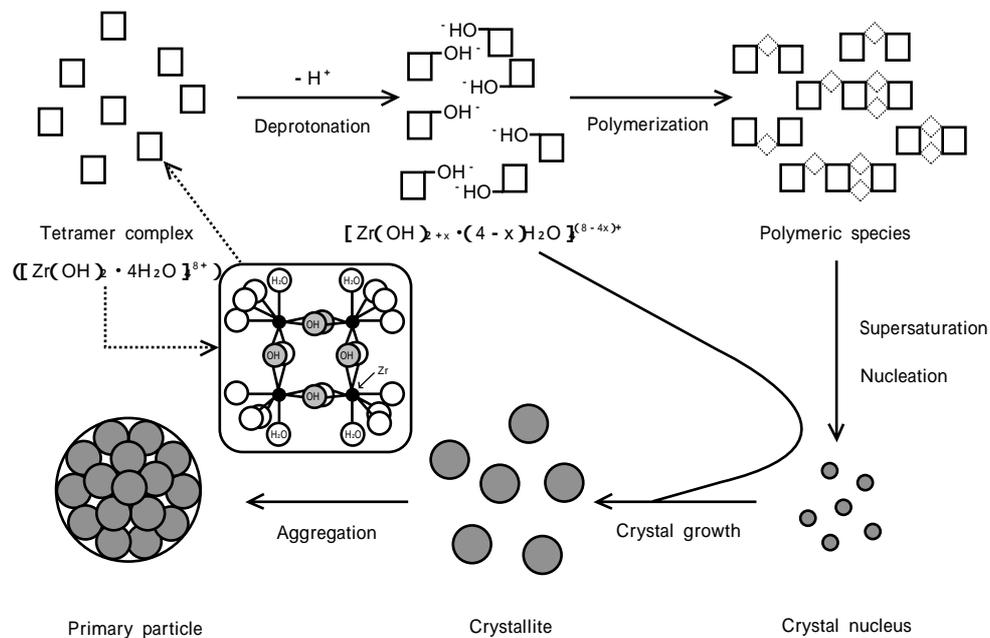


Fig. 8 Schematic representation of the formation mechanism for hydrous zirconia particles by hydrolysis of  $ZrOCl_2$ .

あるいは結晶子と成長段階の1次粒子の凝集（不均一凝集：Heterocoagulation）過程に、反応温度が影響を及ぼすことが確認されている。この挙動を明らかにするためには、粒子間の凝集を支配している粒子表面のポテンシャル（電位）と反応温度との関係を詳細に検討する必要がある。

### 5. 結論

$ZrOCl_2$  水溶液の濃度と反応温度を変化させて加水分解反応を行い、生成する水和ジルコニア微粒子の生成速度に及ぼす  $ZrOCl_2$  濃度と反応温度の影響について調べた。得られた結果は、以下のとおりである。

- (1)  $ZrOCl_2$  濃度 0.1 及び 0.2 mol · dm<sup>-3</sup> の水溶液を 358 ~ 373K の反応温度で加水分解させると、全ての温度で単斜相の構造を有する水和ジルコニア微粒子が生成した。0.4 mol · dm<sup>-3</sup> の水溶液では、368 ~ 373K の反応温度で単斜相の水和ジルコニアが生成したものの、反応温度が 363K に低下すると単斜相から面間隔の広い長周期性の結晶構造に変化した。
- (2)  $ZrOCl_2$  濃度 0.1 mol · dm<sup>-3</sup> の水溶液から生成した水和ジルコニア微粒子は、反応温度の低下とともに1次粒子径が約 100nm から約 250nm に増大し、それとは逆に、0.4 mol · dm<sup>-3</sup> の水溶液から生成したものは、反応温度の低下とともに約 70nm から約 50nm に減少していく傾向を示した。0.2 mol · dm<sup>-3</sup> の水溶液については、反応温度の低下とともに1次粒

子径が増大し、363K で 350nm 程度の最大粒径となり、それ以下の温度で減少していく傾向を示した。

- (3)  $ZrOCl_2$  水溶液の加水分解反応について酸解離過程を仮定し、かつ、酸解離定数の適切な値を見積ることにより水和ジルコニア微粒子の生成速度定数を実験的に導出した。その結果、水和ジルコニアの生成速度定数は、 $ZrOCl_2$  濃度一定の条件で反応温度が低下すると、または同一の反応温度の条件で  $ZrOCl_2$  濃度が増加するとそれぞれ減少していくことが分かった。
- (4) Arrhenius プロットにより、活性化エネルギー ( $E_1$ ) と  $k_1(1) \cdot A_1$  をそれぞれ求めると、単斜相の生成領域では、各濃度の水溶液とも同じ値  $E_1 = 1.3 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  となり、 $k_1(1) \cdot A_1$  値については、 $ZrOCl_2$  濃度の増加に伴って  $3.4 \times 10^{17} \sim 1.5 \times 10^{18} (\text{h}^{-1})$  に減少していくことが分かった。Cl 含有化合物の生成領域 ( ) については、単斜相が生成する反応系よりも小さい値、 $E_1 = 7.7 \times 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $k_1(1) \cdot A_1 = 4.2 \times 10^9 (\text{h}^{-1})$  がそれぞれ得られた。これらの結果から、水和ジルコニアの結晶構造が単斜相から面間隔の広い長周期性の結晶構造に変化すると、酸解離過程に対する各素反応段階の活性化エネルギーと  $k_1(1) \cdot A_1$  の値は両方とも減少することが分かった。
- (5) 実験的に求めた各濃度における活性化エネルギー

と $k_1(1) \cdot A_1$ とを用いて、水和ジルコニア微粒子の生成速度式を解くことにより、出発溶液の $ZrOCl_2$ 濃度と反応温度の測定から水和ジルコニア微粒子の反応終了時間を測定することが可能になった。

## 付 録

任意の温度 $T_1$ における酸解離定数 $K_n(T_1)$ を既知の値として、任意の温度 $T_2$ で導出される生成速度定数と標準エンタルピー変化 $H_n^\circ$ との関係について調べた。 $T_2$ での酸解離定数 $K_n(T_2)$ は、正反応及び逆反応

$$\text{生} \quad K_n(T_2) = \frac{k_n(T_2)}{k_{-n}(T_2)} \quad \dots(A1)$$

成速度定数 $k_n(T_2)$ ,  $k_{-n}(T_2)$ を用いて、

で表される。Arrheniusの式によれば、 $k_n(T_2)$ 及び $k_{-n}$

$$\left( \begin{array}{l} T \\ 2 \end{array} \right) K_n(T_2) = \frac{A_n}{A_{-n}} \cdot \exp\left[-\frac{(E_n - E_{-n})}{RT_2}\right] \quad \dots(A2)$$

は、それぞれ $k_n(T_2) = A_n \exp(-E_n/RT_2)$ ,  $k_{-n}(T_2) = A_{-n} \exp(-E_{-n}/RT_2)$ で示されるので、これらの関係を(A1)式に代入すると、

$$\text{が} \quad K_n(T_2) = \frac{A_n}{A_{-n}} \cdot \exp\left(-\frac{H_n^\circ}{RT_2}\right) \quad \dots(A3)$$

得られる。ここで、 $A$ 及び $E$ はそれぞれ頻度因子、活性化エネルギーを表す。活性化エネルギーと標準エン

$$\text{タ} \quad \frac{A_n}{A_{-n}} = K_n(T_1) \cdot \exp\left(\frac{H_n^\circ}{RT_1}\right) \quad \dots(A4)$$

ルピー変化との関係は、 $H_n^\circ = E_n - E_{-n}$ で表されるので、(A2)式は、

になる。(25)式に(A3)式を代入して $K_n(T_2)$ を消去すると、

が得られる。(A4)式から、 $H_n^\circ$ は $A_n/A_{-n}$ に作用する値であることが示されており、本実験で求められる正反応の活性化エネルギーの値には、直接影響を及ぼさないことが分かる。

## 文 献

1) 月館隆明, 津久間孝次, セラミックス, 17, 816

(1982)

2) 松井光二, 大貝理治, 嵐 治夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 6, 593 (1995)

3) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 11, 3017 (1999)

4) A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 3, 146 (1964)

5) J. R. Fryer, J. L. Hutchison, and R. Paterson, *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 238 (1970)

6) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 窯協, 84, 478 (1976)

7) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 日化, 425 (1976)

8) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, 92, 64 (1984)

9) 加藤悦朗, 江副正信, 近藤正保, 村瀬嘉夫, 的場香磁, 窯協, 95, 984 (1987)

10) 松井光二, 鈴木 一, 大貝理治, 嵐 治夫, セラミックス論文誌, 98, 12, 1302 (1990)

11) K. Matsui, H. Suzuki, M. Ohgai, and H. Arashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1, 146 (1995)

12) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 8, 1949 (1997)

13) 松井光二, 大貝理治, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 12, 1232 (1998)

14) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 6, 1386 (2000)

15) 松井光二, 大貝理治, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 9, 883 (1998)

16) 松井光二, 大貝理治, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 3, 237 (1999)

17) 松井光二, 大貝理治, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 7, 643 (1999)

18) 松井光二, 大貝理治, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 10, 949 (1999)

19) 松井光二, 大貝理治, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 3, 304 (2000)

20) 松井光二, 大貝理治, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 10, 926 (2000)

21) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂 (1979) pp. 405-10

22) A. Clearfield, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14, 91 (1964)

23) C. F. Base, Jr. and R. E. Mesmer, “*The Hydrolysis of Cations*”, Willy, New York, (1976) pp. 427-28

## 著 者

氏名 松 井 光 二

Koji MATSUI

入社 昭和61年 4月 1日

所属 南陽研究所

無機研究分野

主任研究員

## 著 者

氏名 大 貝 理 治

Michiharu OHGAI

入社 昭和50年 4月 1日

所属 化成品製造部

部長