水和ジルコニア微粒子の生成速度に及ぼす ZrOCl_2 濃度の影響

松井光二・大貝理治

東ソー(株)南陽研究所, 746-8501 山口県新南陽市開成町 4560

Effects of ZrOCl_2 Concentration on the Formation Rate of Hydrous-Zirconia Fine Particles

Koji MATSUI and Michiharu OHGAI

Nanyo Research Laboratory, Tosoh Corporation, 4560, Kaisei-cho, Shin-nanyo-shi, Yamaguchi 746-8501

In present study, the relationships between the formation ratio and boiling time of hydrous-zirconia fine particles produced by the hydrolysis of aqueous solutions of ZrOCl_2 with $0.05\text{--}0.4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ concentrations were investigated. In particular, emphasis was placed on examining the effect of the ZrOCl_2 concentration on the formation rate of hydrous zirconia. The formation time of hydrous-zirconia particles increased with increasing ZrOCl_2 concentration. X-ray diffraction measurements revealed that hydrous-zirconia particles synthesized at any ZrOCl_2 concentration were similar to those observed for monoclinic crystalline ZrO_2 . Based on these experimental results, the formation-rate constants (k) of hydrous-zirconia particles produced at $0.05\text{--}0.4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ concentrations were determined experimentally by assuming the formation processes and estimating appropriate values for the acid-dissociation constants. It was clarified that the determined k -value decreased with increasing ZrOCl_2 concentration. The decrease of the k -value can be explained by the decrease of the $k(I)$ -term in the ionic strength function contained in k .

[Received February 2, 1998; Accepted June 19, 1998]

Key-words : Hydrous-zirconia fine particles, Hydrolysis, ZrOCl_2 concentration, Formation rate

1. 緒 言

Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-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、粉砕機用ビーズ等で商品化されている。その原料となる Y-TZP 粉末の合成法として、加水分解法、中和共沈法、及びアルコキシド法などが知られている¹⁾。加水分解法の特徴は、 ZrOCl_2 及び YCl_3 の混合水溶液の加水分解で得られる水和ジルコニア微粒子を乾燥・仮焼することにより、分散性に優れた Y-TZP 粉末が得られることである^{1),2)}。

加水分解法で高品質の Y-TZP 粉末を効率的に生産するには、水和ジルコニア微粒子の微細構造と生成機構とを明らかにして、Y-TZP 粉末の合成条件を制御する必要がある。水和ジルコニアの微細構造は、単斜相に属する 1 次粒子 (粒径 $\leq 10\text{ nm}$) が強固に凝集した 2 次粒子であることが知られており³⁾、著者らは、種々の ZrOCl_2 水溶液から合成される水和ジルコニアの微細構造をラマン分光法で解析して、水和ジルコニアの 1 次粒子径は加水分解で生成する H^+ の濃度に支配されることを報告した⁴⁾。水和ジルコニア微粒子の生成機構については、村瀬らが、 ZrOCl_2 水溶液の濃度を変化させて加水分解させると、 ZrOCl_2 濃度の増加とともに水和ジルコニアの反応終了時間が増大していくことを報告している⁵⁾。また、加藤らは、 ZrOCl_2 及び金属塩化物の混合溶液を加水分解させると、溶液中の Cl^- 量の増加とともに、水和ジルコニアの生成速度は遅くなることを報告している⁶⁾。このように ZrOCl_2 水溶液から合成される水和ジルコニアの生成速度は、 ZrOCl_2 濃度に影響されることが現象論的に知られているものの、生成速度に及ぼす ZrOCl_2 濃度の影響を速度論的に解析した例は、これまで報告されていない。

本研究では、 ZrOCl_2 水溶液の濃度を変化させて加水分解反応を行い、水和ジルコニア微粒子の生成速度と ZrOCl_2 濃度との関係を調べた。得られた結果をもとに水和ジルコニアの生成速度定数を求めて、生成速度に及ぼす ZrOCl_2 濃度の影響につ

いて考察した。

2. 実験方法

2.1 水和ジルコニア微粒子の合成

$\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (市販品、純度 99.0%) を原料に用いて、 ZrOCl_2 濃度 0.05, 0.1, 0.2, 及び $0.4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の水溶液を調製した。これらの出発溶液を還流付きフラスコ中でかくはんしながら、 100°C の温度で煮沸して水和ジルコニア微粒子を合成した (表 1)。

2.2 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⁷⁾により分析した。煮沸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。

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

ここで、添字 s 及び t は、それぞれ出発溶液、煮沸 $t\text{ h}$ 後に採取した溶液の ZrO^{2+} 濃度を表す。

Table 1. Synthetic Conditions of Hydrous-Zirconia Fine Particles, and the pH Values before and after the Hydrolysis Reaction

ZrOCl_2 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Boiling time (h)	pH (30°C)	
		Before	After
0.05	7.5	1.6	1.3
0.1	9.5	1.3	0.9
0.2	14.0	1.0	0.7
0.4	16.5	0.7	0.4

2.3 pH 測定

出発及び反応終了溶液の pH は、電気化学計器製 PHL-40 を用いて測定した。これらの溶液は強酸性 ($\text{pH} < 2$) を示すので、それらの溶液を 12~100 倍に希釈したあと 30°C の温度で pH 測定を行い、得られた値を補正して pH を算出した。

2.4 粉末 X 線回折の測定

粉末 X 線回折 (XRD) は、マック・サイエンス製 MXP³ を用い、Cu K α 線を 40 kV-20 mA で励起して、スリット幅 1° の条件で測定した。測定試料は、採取された溶液を限外濾過して、得られた固形物を乾燥させたものを用いた。

3. 結果及び考察

図 1 は、 ZrOCl_2 濃度 $0.05 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液の加水分解により得られた水和シリコニア微粒子の生成率と煮沸時間との関係を示す。水和シリコニアの生成率曲線は、すべての濃度で S 字形状を示しており、 ZrOCl_2 濃度の増加とともに反応終了時間が長くなることが分かる。これらの結果は、反応終了時間の値が異なることを除いては、村瀬らの報告⁵⁾とほぼ同様の傾向を示した。反応終了時間の差は、生成率の測定法の違いによるものと考えられる。出発溶液及び反応終了溶液の pH 値を比較すると (表 1)、すべての濃度で反応終了後の pH が低下しており、水和シリコニアの生成とともに H^+ も生成していることが分かる。一般に、水和シリコニア微粒子の生成を表す化学反応式は、(2) 式で示されるので⁴⁾、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 2 は、 $0.05 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液から合成された水和シリコニア微粒子の XRD パターンを示す。回折線の半値幅は広いものの、すべての濃度で 28° 付近に $11\bar{1}$ 反射及び 31° 付近に 111 反射に帰属される回折線が現れており、これまでに報告⁴⁾されている単斜シリコニアの結晶構造と同じものである。

以上の結果から、 ZrOCl_2 濃度 $0.05 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液を加水分解させると、単斜相の構造を有する水和シリコニア微粒子が生成し、反応終了時間は ZrOCl_2 濃度の増加とともに長くなることが分かった。

これらの実験結果をもとに、水和シリコニア微粒子の生成速度定数を導出して、生成速度に及ぼす ZrOCl_2 濃度の影響について考察する。 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は、水溶液中では 4 員環を基本構造にした 4 核錯体 ($[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$) 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^+ を放出することが知られている⁸⁾。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シリコニア微粒子が形成される⁸⁾。

Fryer らは、4 核錯体の存在を仮定して、 ZrOCl_2 水溶液の加水分解反応が、(4) 式に示される反応経路で表されることを報告している⁹⁾。本結果においても、水和シリコニアの生成率曲線が S 字形状を示していることから、水和シリコニアの生成反応は、いくつかの素反応段階を経て進行する逐次反応であると考えられる。

水和シリコニア微粒子の生成速度と ZrOCl_2 濃度との関係を

Fig. 1. Relationships between the formation ratio and boiling time for hydrous-zirconia synthesized from various ZrOCl_2 solutions. (○), (△), (□) and (◇) are the value measured at ZrOCl_2 concentrations of 0.05, 0.1, 0.2 and $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, respectively. The solid line indicate the calculated curve of the formation ratio.

Fig. 2. XRD profiles of hydrous-zirconia fine particles synthesized from various ZrOCl_2 solutions.

明らかにするためには、水和シリコニアの生成反応をいくつかの素反応に分解して、それらの素反応式から生成速度式を誘導して、生成速度定数を導出する必要がある。しかしながら、 ZrOCl_2 の加水分解反応を速度論的に研究した例はこれまでに報告されておらず、水和シリコニアの生成速度定数を導出するのに必要な素反応段階については明らかにされていない。そこで、本研究では、上記の (3) 及び (4) 式から反応過程を類推して、各段階の素反応は、下記の (5)~(13) 式に示される 8 段階の酸解離平衡と 1 段階の水酸化物から水和物への脱水反応とで表されると仮定する。以下、下式に示した $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]^{8+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_9 \cdot 15\text{H}_2\text{O}]^{7+}$, ..., $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の化学種は、簡略してそれぞれ Z_1^{8+} , Z_2^{7+} , ..., Z_{10} と表記する。

ここで、 $k_n (n=1, 2, \dots, 9)$ 及び $k_{-n} (n=1, 2, \dots, 8)$ は、 n 段階の素反応における正及び逆反応の生成速度定数を表す。 n 段階の素反応における熱力学的酸解離定数（以下、酸解離定数と記述する）を $K_n (n=1, 2, \dots, 8)$ とすると、 k_{-n} は、

$$k_{-n} = \frac{k_n}{K_n} \quad (14)$$

で表される。

(5)~(13)式及び(14)式から、反応時間 t における各化学種の生成速度式を誘導すると、(15)~(25)式になる。

$$\frac{d[\text{Z}_1^{8+}]}{dt} = -k_1[\text{Z}_1^{8+}] + \frac{k_1}{K_1}[\text{Z}_2^{7+}][\text{H}^+] \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{Z}_2^{7+}]}{dt} = k_1[\text{Z}_1^{8+}] - \frac{k_1}{K_1}[\text{Z}_2^{7+}][\text{H}^+] - k_2[\text{Z}_2^{7+}] + \frac{k_2}{K_2}[\text{Z}_3^{6+}][\text{H}^+] \quad (16)$$

$$\frac{d[\text{Z}_3^{6+}]}{dt} = k_2[\text{Z}_2^{7+}] - \frac{k_2}{K_2}[\text{Z}_3^{6+}][\text{H}^+] - k_3[\text{Z}_3^{6+}] + \frac{k_3}{K_3}[\text{Z}_4^{5+}][\text{H}^+] \quad (17)$$

$$\frac{d[\text{Z}_4^{5+}]}{dt} = k_3[\text{Z}_3^{6+}] - \frac{k_3}{K_3}[\text{Z}_4^{5+}][\text{H}^+] - k_4[\text{Z}_4^{5+}] + \frac{k_4}{K_4}[\text{Z}_5^{4+}][\text{H}^+] \quad (18)$$

$$\frac{d[\text{Z}_5^{4+}]}{dt} = k_4[\text{Z}_4^{5+}] - \frac{k_4}{K_4}[\text{Z}_5^{4+}][\text{H}^+] - k_5[\text{Z}_5^{4+}] + \frac{k_5}{K_5}[\text{Z}_6^{3+}][\text{H}^+] \quad (19)$$

$$\frac{d[\text{Z}_6^{3+}]}{dt} = k_5[\text{Z}_5^{4+}] - \frac{k_5}{K_5}[\text{Z}_6^{3+}][\text{H}^+] - k_6[\text{Z}_6^{3+}] + \frac{k_6}{K_6}[\text{Z}_7^{2+}][\text{H}^+] \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{Z}_7^{2+}]}{dt} = k_6[\text{Z}_6^{3+}] - \frac{k_6}{K_6}[\text{Z}_7^{2+}][\text{H}^+] - k_7[\text{Z}_7^{2+}] + \frac{k_7}{K_7}[\text{Z}_8^{+}][\text{H}^+] \quad (21)$$

$$\frac{d[\text{Z}_8^{+}]}{dt} = k_7[\text{Z}_7^{2+}] - \frac{k_7}{K_7}[\text{Z}_8^{+}][\text{H}^+] - k_8[\text{Z}_8^{+}] + \frac{k_8}{K_8}[\text{Z}_9][\text{H}^+] \quad (22)$$

$$\frac{d[\text{Z}_9]}{dt} = k_8[\text{Z}_8^{+}] - \frac{k_8}{K_8}[\text{Z}_9][\text{H}^+] - k_9[\text{Z}_9] \quad (23)$$

$$\frac{d[\text{Z}_{10}]}{dt} = 4k_9[\text{Z}_9] \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = & k_1[\text{Z}_1^{8+}] + k_2[\text{Z}_2^{7+}] + k_3[\text{Z}_3^{6+}] + k_4[\text{Z}_4^{5+}] \\ & + k_5[\text{Z}_5^{4+}] + k_6[\text{Z}_6^{3+}] + k_7[\text{Z}_7^{2+}] + k_8[\text{Z}_8^{+}] \\ & - \left(\frac{k_1}{K_1}[\text{Z}_2^{7+}][\text{H}^+] + \frac{k_2}{K_2}[\text{Z}_3^{6+}][\text{H}^+] \right. \\ & + \frac{k_3}{K_3}[\text{Z}_4^{5+}][\text{H}^+] + \frac{k_4}{K_4}[\text{Z}_5^{4+}][\text{H}^+] \\ & + \frac{k_5}{K_5}[\text{Z}_6^{3+}][\text{H}^+] + \frac{k_6}{K_6}[\text{Z}_7^{2+}][\text{H}^+] \\ & \left. + \frac{k_7}{K_7}[\text{Z}_8^{+}][\text{H}^+] + \frac{k_8}{K_8}[\text{Z}_9][\text{H}^+] \right) \end{aligned} \quad (25)$$

上記の連立1階微分方程式を解くためには、各段階の酸解離定数について適当な値を見積もる必要がある。4核錯体の脱プロトン反応に対する酸解離定数について参考とできる値としては、(26)及び(27)式の酸解離平衡に対する、種々のイオン強度での酸解離定数 K_1^* , K_2^* (25°Cの値) が知られている(表2)^{10), 11)}。

これらの値を比較すると、図3に示すように酸解離定数 K_1^* 及び K_2^* は、イオン強度の増加とともにそれぞれ減少していくことが分かる。ここで、水溶液のイオン強度 I は、イオン種 i のモル濃度及びイオン価をそれぞれ c_i , N_i として(28)式で定義される。

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i N_i^2 \quad (28)$$

Table 2. Relationships between the Ionic Strength and the Acid-Dissociation Constant Reported in References 10) and 11)

Ionic strength (mol·dm ⁻³)	Medium	log K [*] ₁	log K [*] ₂
0		1.13	1.13
1	NaClO ₄	-0.35	-0.64
2	H, Li, ClO ₄	-1.05	-1.17

Fig. 3. Dependence of ionic strength on the acid-dissociation constant.

この図3に示した関係を用いて、各濃度での酸解離定数を求めて、4核錯体の各段階の酸解離定数を見積もることとする。各出発溶液の K_1^* 及び K_2^* の値を求めるために、 ZrOCl_2 が $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ 及び Cl^- のイオン種に完全解離しているものとして、各濃度でのイオン強度を(28)式により算出した。これらのイオン強度に対応する酸解離定数の値を図3から読み取り、各濃度における K_1^* , K_2^* の値をそれぞれ求めた。得られた結果を表3に示す。4核錯体の酸解離平衡は、個々の水和 Zr^{2+} イオンから2個の H^+ が放出される2段階の解離過程に分けられるので、前記の(5)~(8)式及び(9)~(12)式はそれぞれ個々の水和 Zr^{2+} イオンの1段階及び2段階の解離過程として取り扱うことができる。したがって、(26)式及び(27)式の酸解離平衡は、それぞれ水和 Zr イオン1原子から1個の H^+ が放出する反応式なので、4核錯体の酸解離平衡と比較すると、(5)~(8)式は(26)式に、(9)~(12)式は(27)式に対応すると考えられる。このことから4核錯体の酸解離平衡に対する各段階の酸解離定数を、 $K_1=K_2=K_3=K_4$ 及び $K_5=K_6=K_7=K_8$ に仮定すると、 K_1 及び K_5 の値は上記で求めた K_1^* 及び K_2^* の値を用いて、それぞれ $K_1^{*1/4}$, $K_2^{*1/4}$ 程度に見積もってよいと考えられる。このようにして得られた各濃度での酸解離定数 K_1 及び K_5 の値を表3に示した。

一方、定圧下において、任意の温度 $T_1 \rightarrow T_2$ における酸解離定数 $K_n(T)$ の変化は、次式で与えられる。

$$K_n(T_2) = K_n(T_1) \cdot \exp \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} dT \right) \quad (29)$$

ここで、 $\Delta H^\circ(T)$ は、標準エンタルピー変化であり温度の関数として表される。また、 R 及び T は、それぞれ気体定数、

Table 3. Ionic Strengths and Acid-Dissociation Constants of Various ZrOCl_2 Solutions

ZrOCl_2 (mol·dm ⁻³)	Ionic strength (mol·dm ⁻³)	$\log K_1^*$	$\log K_2^*$	$\log K_1$	$\log K_5$
0.05	0.15	0.75	0.63	0.19	0.16
0.1	0.3	0.51	0.31	0.13	0.078
0.2	0.6	0.11	-0.18	0.028	-0.045
0.4	1.2	-0.48	-0.78	-0.12	-0.20

Table 4. Acid-Dissociation and Formation-Rate Constants of Various ZrOCl_2 Solutions

ZrOCl_2 (mol·dm ⁻³)	$K_{1,c}/K_{1,0.4}$	$K_{5,c}/K_{5,0.4}$	$k_{1,c}/k_{1,0.4}$
0.05	2.0	2.3	2.3
0.1	1.8	1.9	2.1
0.2	1.4	1.4	1.5
0.4	1.0	1.0	1.0

絶対温度を表す。2種の出発溶液の ZrOCl_2 濃度を C_1 , C_2 と表記して、 $T_1 \rightarrow T_2$ までの $K_{n,C1}(T)/K_{n,C2}(T)$ 比の変化を、(29)式から求めると、

$$\frac{K_{n,C1}(T_2)}{K_{n,C2}(T_2)} = \frac{K_{n,C1}(T_1)}{K_{n,C2}(T_1)} \quad (30)$$

になる。この関係式から、2種の出発溶液の酸解離定数比は温度に無関係な値になることが分かる（以下、この酸解離定数比を $K_{n,C1}/K_{n,C2}$ と表記する）。

本実験では、100°Cで加水分解反応を行っているので、この反応系における生成速度定数を導出するためには100°Cでの K_1 及び K_5 の値を必要とする。しかしながら、水和 Zr^{2+} イオンの酸解離平衡に対する $\Delta H^\circ(T)$ については知られておらず、(29)式から100°Cの値を算出することができないので、各出発溶液の100°Cにおける K_1 及び K_5 に対応させる値として、0.4 mol·dm⁻³ 溶液の酸解離定数に対する比、 $K_{1,c}/K_{1,0.4}$ 及び $K_{5,c}/K_{5,0.4}$ ($C=0.05, \dots, 0.4$) として表すことにする。 $K_{1,c}/K_{1,0.4}$ 及び $K_{5,c}/K_{5,0.4}$ の値は、表3に示した各濃度における K_1 及び K_5 の値を用いてそれぞれ算出した（表4）。これらの酸解離定数の比は25°Cの値を用いて算出しているが、(30)式の関係を考慮すれば、100°Cにおける K_1 及び K_5 に対応させる値として妥当な酸解離定数比である。

ZrOCl_2 水溶液の各濃度における各段階の酸解離定数について適当な値を見積もることができたので、それらの値を用いて(15)~(25)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に示した水和シリコニア微粒子の生成率と煮沸時間との関係のみを用いて、すべての k_n 値を同時に求められないので、下記の仮定により決定される k_n 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、 ZrOCl_2 濃度に影響される反応過程は、(5)~(12)式の酸解離平衡であると考えられるので、これらの解離段階の k_n ($n=1, 2, \dots, 8$) については、(31)式に示すように、同程度の大きさであり、かつ、水和シリコニア微粒子の生成速度を支配するものと仮定する。

$$k_1 = k_2 = \dots = k_8 \ll k_9 \quad (31)$$

初期条件として $t=0$ で Zr^{8+} 種のみが存在するとし、 $K_{1,c}/K_{1,0.4}$ 及び $K_{5,c}/K_{5,0.4}$ の値を用いて（表4）、Runge-Kutta法¹²⁾により連立1階微分方程式を解き、水和シリコニアの生成率曲線に対応する Zr_{10} 種の計算曲線が実測値に合うように、0.05~0.4 mol·dm⁻³ 溶液の生成速度定数を0.4 mol·dm⁻³ 溶液のものに対する比、 $k_{1,c}/k_{1,0.4}$ ($C=0.05, \dots, 0.4$) として求めた（表4）。ここで、(13)式の脱水過程については、すべての溶液で同じ k_9 値を用い、その適当な値としては、(31)式の関係からすべての反応時間で $[\text{Zr}_{10}]/([\text{Zr}_9]+[\text{Zr}_{10}]) \approx 1$ の関係をほぼ

Fig. 4. Dependence of ZrOCl_2 concentration on the formation-rate constant of hydrous zirconia.

満足する最小の値 $k_0/k_{1,0.4}=11$ を用いた。 ZrOCl_2 濃度 $0.05 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液について計算された結果を図 1 の実線で示すが、各溶液とも測定値と計算値とがよく一致していることが分かる。図 4 に示されるように、実験的に決定された $k_{1,c}/k_{1,0.4}$ と ZrOCl_2 濃度との関係から、水和ジルコニア微粒子の各段階の生成速度定数 $k_n (n=1, 2, \dots, 8)$ は、 ZrOCl_2 濃度の増加とともに減少していくことが分かった。

一般に、電解質溶液における化学反応の生成速度定数 k は、次式に示すようにイオン強度 I の関数で表される $k(I)$ 項と $I=0$ における生成速度定数 k° との積で与えられる。

$$k = k(I) \cdot k^\circ \quad (32)$$

このことから上記で求めた $k_{1,c}/k_{1,0.4}$ は、 $k_{1,c}(I)/k_{1,0.4}(I)$ と同じ値になることが分かる。出発溶液の ZrOCl_2 濃度が増加するとイオン強度も増加するので、濃度増加とともに生成速度定数 k の中の $k(I)$ 項も変化することになる。本結果では、 ZrOCl_2 濃度の増加とともに $k_{1,c}(I)/k_{1,0.4}(I)$ が減少しているので、濃度増加とともに $k(I)$ 項の値が小さくなって、生成速度定数が減少したものと考えられる。

4. 結 論

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

(1) ZrOCl_2 水溶液から合成された水和ジルコニア微粒子は、単斜相の構造を有する結晶性微粒子であり、 ZrOCl_2 濃度の増加とともに反応終了時間は長くなる傾向を示した。

(2) ZrOCl_2 水溶液の加水分解反応について反応過程を仮定して、かつ、酸解離定数の適当な値を見積も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、 ZrOCl_2 濃度の増加とともに生成速度定数は減少していくことが分かった。

(3) 生成速度定数の ZrOCl_2 濃度依存性は、 ZrOCl_2 水溶液のイオン強度が関与しており、濃度増加とともにイオン強度 I の関数で表される $k(I)$ 項の値が小さくなって、生成速度定数が減少したものと考えられる。

(4) 実験的に求められた生成速度定数と ZrOCl_2 濃度との関係を用いて、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 濃度の測定から水和ジルコニア微粒子の反応終了時間を予測することが可能になった。

文 献

- 1) 月館隆明, 津久間孝二, セラミックス, 17, 816-22 (1982).
- 2) 松井光二, 大貝理治, 嵐 治夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 593-97 (1995).
- 3) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 窯協, 84, 478-81 (1976).
- 4) K. Matsui, H. Suzuki, M. Ohgai and H. Arashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 146-52 (1995).
- 5) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, 92, 64-70 (1987).
- 6) 加藤悦朗, 江副正信, 近藤正保, 村瀬嘉夫, 的場香磁, 窯協, 95, 984-90 (1987).
- 7) 上野景平, “キレート滴定法”, 南栄堂 (1979) pp. 405-10.
- 8) A. Clearfield, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14, 91-108 (1964).
- 9) J. R. Fryer, J. L. Hutchison and R. Paterson, *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 238-48 (1970).
- 10) L. G. Sillén, “Stability Constants of Metal-Ion Complexes Sec. I: Inorganic Ligands,” The Chemical Society, London (1964) pp. 45-46.
- 11) L. G. Sillén, “Stability Constants of Metal-Ion Complexes Supplement No. 1 Part 1: Inorganic Ligands,” The Chemical Society, London (1971) p. 18.
- 12) 佐藤次彦, 国宗 真, “物理と化学のための数学 II”, 共立出版 (1964) pp. 530-40.