水和ジルコニア微粒子の核生成及び結晶成長過程に及ぼす pH 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 pH on Nucleation and Crystal Growth Processes of Hydrus-Zirconia Fine Particles

Koji MATSUI and Michiharu OHGAI

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

The formation rates of monoclinic hydrous-zirconia particles produced by the hydrolysis of $ZrOCl_2$ solutions with and without an addition of aqueous ammonia or anion-exchange treatment were measured to clarify the effects of pH on the nucleation and crystal growth processes of hydrous zirconia. At pH ranges below 1.2, the crystal growth rate of primary particles of hydrous-zirconia increased monotonously with increasing pH, but the nucleation rate was independent of pH. When the pH was kept at around neutrality, amorphous hydroxide formed. The tendency of crystal growth rate of primary particles to increase at low pH can be explained by the blocking action for crystal growth of Cl^- ions attracted on the particle surface, through the formation of an electric double layer.

[Received May 31, 2000; Accepted July 19, 2000]

Key-words: Hydrus-zirconia fine particles, Hydrolysis of $ZrOCl_2$, pH, Formation rate, Avrami-Erofeev's equation, Nucleation and crystal growth mechanisms

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。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、 $ZrOCl_2$ 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^{1)~3)}。

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とに直接影響を及ぼす水和ジルコニア微粒子の微細構造と生成速度を精密に制御することが重要になる。 $ZrOCl_2$ の加水分解反応で生成する水和ジルコニア微粒子は、単斜相に帰属される 1 次粒子 (粒径 ≤ 10 nm) が強固に凝集した 2 次粒子であることが知られている⁴⁾。本著者らは、この水和ジルコニア微粒子の生成過程を調べるために、種々の $ZrOCl_2$ 水溶液から生成する水和ジルコニア微粒子について生成速度定数と 1 次粒子径との関係を詳細に解析し、 $ZrOCl_2$ 濃度の増加とともに、あるいは $ZrOCl_2$ 濃度一定の条件下で金属塩化物 ($NaCl$, $CaCl_2$, $AlCl_3$) 又は HCl 添加量が増加すると、水和ジルコニアの 1 次粒子の結晶成長速度はそれぞれ減少していくことを報告した^{5), 6)}。また、この結晶成長速度の減少は、電気二重層の形成によって粒子表面に引き寄せられている Cl^- の結晶成長阻害作用により説明されることを示した^{5), 6)}。

一方、水和ジルコニア微粒子の生成速度は、 $ZrOCl_2$ 水溶液の pH にも影響されることが知られており、例えば、村瀬らは $ZrOCl_2$ 水溶液に陰イオン交換、 H_2O_2 水及び NH_3 水添加処理を行って加水分解させると、水和ジルコニア微粒子の生成完了

時間が短くなることを報告している⁷⁾。このように $ZrOCl_2$ 水溶液の pH も水和ジルコニア微粒子の生成速度に影響を及ぼしていることが現象論的に知られているものの、水和ジルコニア微粒子の生成過程に及ぼす pH の影響を速度論的に解析した例は、これまでに報告されていない。

本研究では、 $ZrOCl_2$ 水溶液に NH_3 水を添加し、又は陰イオン交換処理し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と pH との関係について調べた。得られた結果に、Avrami-Erofeev 式⁸⁾を適用して水和ジルコニアの生成速度定数を求めて、水和ジルコニア微粒子の生成過程 (核生成と 1 次粒子の結晶成長過程) に及ぼす pH 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

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (市販品、純度 99.0%) を原料に用いて、 $ZrOCl_2$ 濃度 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液 (A) を調製した。水和ジルコニア微粒子は、この出発溶液を還流冷却器をつけたフラスコ中でかくはんしながら 100°C の温度で所定時間煮沸することによって合成した (表 1)。 $ZrOCl_2$ の加水分解反応は (1) 式で進行するので、この溶液の反応終了後の H^+ 及び Cl^- 濃度は等しい値となり、両方とも化学量論的に $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になる。

次に、水和ジルコニア微粒子の生成速度に及ぼす pH の影響を調べるために、以下に示すように、 $ZrOCl_2$ 水溶液に NH_3 水を添加、あるいは陰イオン交換処理した出発溶液 (B)~(E) をそれぞれ調製した。

(1) $ZrOCl_2$ 濃度 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液 2 dm^3 と $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 水 1 dm^3 とを混合して、蒸留水 7 dm^3 を加えた。得られた溶液は薄く白濁しており、後述する測定法で溶液の pH を調べると 0.9 であった。 $ZrOCl_2$ 濃度 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合、溶液の pH が 0.8 以上になると、ジルコニルイオン (ZrO^{2+}) の

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

Specimen	Reactant Concentration (mol·dm ⁻³)				Boiling Time	pH (at 30°C)	
	Addition of Aqueous Ammonia		Anion-Exchange Treatment				
	ZrOCl ₂	NH ₄ OH	Zr*	Cl ⁻	(h)	Start	End
(A)	0. 4	0			165	0.7	0.4
(B)	0. 4	0.2			130	0.9	0.5
(C)	0. 4	0.36			130	1.2	0.7
(D)	0. 4	0.8			145	8.5	5.9
(E)			0.4	0.47	120	1.2	0.7

* : [ZrO²⁺ + Zr(OH)₄] concentration

一部がZr(OH)₄として沈殿するので⁹⁾, この白濁物はZr(OH)₄であると考えられる. したがって, この出発溶液(B)は, ZrOCl₂とZr(OH)₄の混合物であり, 0.2 molのNH₃を含有する[ZrOCl₂+Zr(OH)₄]濃度0.4 mol·dm⁻³のスラリーであると考えた.

(2) ZrOCl₂濃度2 mol·dm⁻³の水溶液2 dm³と2 mol·dm⁻³のNH₃水1.8 dm³とを混合して, 蒸留水6.2 dm³を加えた. 得られた溶液は薄く白濁しており, 後述する測定法で溶液のpHを調べると1.2であった. したがって, この出発溶液(C)は, ZrOCl₂及びZr(OH)₄の混合物であり, 0.36 molのNH₃を含有する[ZrOCl₂+Zr(OH)₄]濃度0.4 mol·dm⁻³のスラリーであると考えられる.

(3) ZrOCl₂濃度2 mol·dm⁻³の水溶液2 dm³と2 mol·dm⁻³のNH₃水4 dm³とを混合して, 蒸留水4 dm³を加えた. 溶液のpHは8.5であり, アルカリ領域で存在するジルコニウム酸イオン(HZrO₃⁻)の濃度を見積もると5×10⁻¹¹ mol·dm⁻³程度になるので⁹⁾, ZrOCl₂はゲル状のZr(OH)₄として沈殿していることになる. したがって, この出発溶液(D)は, ゲル状のZr(OH)₄からなっており, 0.8 molのNH₃を含有するZr(OH)₄濃度0.4 mol·dm⁻³のスラリーであると推察される.

(4) ZrOCl₂濃度2 mol·dm⁻³の水溶液2 dm³と陰イオン交換樹脂(オルガノ製, IRA-900)とを混合し, 溶液中のCl⁻の一部をOH⁻に交換したあと, その樹脂を除去して, 0.4 mol·dm⁻³の[ZrOCl₂+Zr(OH)₄]濃度になるように蒸留水を加えた. 得られた溶液は, 上記(C)と同様に薄く白濁しており, 溶液のpHを測定すると1.2であった. EDTA滴定法¹⁰⁾及びVolhard法¹¹⁾によりZrとClの定量分析を行ったところ, この出発溶液(E)は, [ZrOCl₂+Zr(OH)₄]濃度0.4 mol·dm⁻³及びCl⁻濃度0.47 mol·dm⁻³からなるスラリーであることが確認された.

これらの出発溶液(B)~(E)についても, 上記のZrOCl₂水溶液(A)と同様に100°Cの温度で所定時間煮沸した(表1). 溶液(B), (C)及び(E)は, 煮沸初期で微量のZr(OH)₄が溶解して無色透明の溶液となり, 所定時間煮沸すると上記(A)と同様にコロイド状の微粒子が生成した. 溶液(D)については145 h煮沸してもゲル状沈殿物のままで存在していた.

溶液(B), (C)及び(D)の反応終了後のCl⁻濃度は, 溶液(A)と同じ0.8 mol·dm⁻³になり, H⁺濃度については, (1)式により生成するH⁺が添加されたNH₃水で中和されるので, それぞれ0.6, 0.44, 0 mol·dm⁻³になる. 溶液(E)については,

反応終了後のH⁺及びCl⁻濃度は等しく, 両方とも0.47 mol·dm⁻³になる.

出発溶液及び反応終了液のpHについては, 既報^{12), 13)}と同様の方法で測定した.

2.2 生成率の測定

出発溶液のZrO²⁺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¹⁰⁾により分析した. 煮沸時に採取した溶液のZrO²⁺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(α)は, 上記で求めたZrO²⁺濃度を用いて, (2)式により算出した.

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

ここで, 添字s及びiは, それぞれ出発溶液, 煮沸t時間(h)後に採取された溶液のZrO²⁺濃度を表す.

2.3 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, MXP³)は, Cu Kα線を40 kV, 20 mAで発生させ, スリット幅1°の条件で測定した. 測定試料は, 反応終了液を限外濾過, 水洗して, 得られた固形物を乾燥させたものを用いた.

見掛けの結晶子径(D_x)は, 測定された回折パターンにPearson VII関数¹⁴⁾を適用して20~37°の範囲でフィッティングを行い, 単斜相の11 $\bar{1}$ 反射のピーク位置及び半値幅を求めて, (3)式のScherrer式により算出した.

$$D_x = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

ここで, λ, θ, β及びKは, それぞれCu Kα線の波長(λ=0.15405 nm), ブラッグ角, 機械的な広がり幅を補正した回折線の半値幅, Scherrer定数(K=0.9)を表す.

3. 結 果

3.1 水和ジルコニア微粒子の生成速度

図1に, NH₃水を添加した溶液(A)~(C)及び陰イオン交換処理した溶液(E)から合成された水和ジルコニア微粒子の生成率と煮沸時間との関係を示す. 水和ジルコニアの生成率と煮沸時間との関係は, すべての溶液(A)~(C)及び(E)でS字形状を示した.

既報^{5), 6)}において, 著者らは, 水和ジルコニア微粒子の生成過程が核生成と結晶成長過程に支配されていると推定して, 生成速度にAvrami-Erofeev式を適用することにより水和ジルコニアの生成速度定数を実験的に決定できることを報告した. 本

Fig. 1. Relationships between the formation fraction and boiling time for hydrous-zirconia fine particles synthesized from various ZrOCl_2 solutions. The symbols (○) are the data measured at various ZrOCl_2 solutions. The solid line indicates the calculated curve of the formation rate.

Table 2. Crystallite sizes and Formation-Rate Constants of Hydrous-Zirconia Fine Particles Synthesized from various ZrOCl_2 Solutions

Specimen	1 1 $\bar{1}$ Reflection of Monoclinic Phase			Rate Constant (h^{-3})
	Peak Angle ($^\circ$)	Half-Width ($^\circ$)	Crystallite Size (nm)	
(A)	27.9	3.54	2.3	-6.00
(B)	28.0	3.11	2.6	-5.90
(C)	28.0	3.07	2.7	-5.69
(E)	28.0	2.54	3.2	-5.54

結果についても、水和シリコンアの生成速度の違いを定量的に解析するために、既報^{5),6)}と同様に Avrami-Erofeev 式を適用して速度定数を実験的に求めることにする。Avrami-Erofeev 式は、次式で与えられる⁸⁾。

$$-\ln \left(1 - \frac{\alpha}{100} \right) = k \cdot t^n \quad (4)$$

ここで、 k は核生成と 1 次粒子の結晶成長に依存する速度定数 (h^{-n}) であり、 n 及び t はそれぞれ Avrami 指数、反応時間 (h) を表す。図 1 に示した溶液 (A)~(C) 及び (E) の実測値を用いて、既報^{5),6)}の解析方法と同様に (4) 式に $n=3$ を代入して、Avrami プロットにより各溶液の速度定数 k (h^{-3}) の値

を決定した (表 2)。図 1 に、上記で求めた k 値を用いて計算した各溶液の生成率曲線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シリコンアの生成速度定数は、 NH_3 水添加量の増加 (pH の増加) に伴って、あるいは陰イオン交換処理 (pH の増加に対応) によって増大していくことが分かった。

出発溶液及び反応終了溶液の pH について比較すると、溶液 (A)~(C) 及び (E) とともに反応終了液の pH が低下しており、水和シリコンア微粒子の生成とともに H^+ も生成していることが分かる (表 1)。水和シリコンア微粒子の生成反応は (1) 式で示されるので、これらの pH 低下は加水分解により生成する H^+ 量の増加によるものである。

溶液 (D) については、煮沸時間の増加とともに pH が 8.5 から 5.9 に低下した (表 1)。この pH 領域で存在する ZrO^{2+} の濃度は $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度に見積もられるので⁹⁾、この溶液を煮沸している間は ZrO^{2+} は $\text{Zr}(\text{OH})_4$ として沈殿していたものと推定される。実際に、0, 48, 96 h 及び 145 h での ZrO^{2+} 濃度を EDTA 滴定法¹⁰⁾で測定すると 0% (検出下限以下) であり、145 h 煮沸後の生成物は、後述する XRD 測定の結果から無定形の水酸化物とほぼ同じものであることが確認された (図 2)。

Zaitsev らは、水酸化ジルコニウムを含有する溶液を大気中に 150 h 放置すると、大気中からのガスの収着によって pH が 8.2 から 6 程度まで低下することを報告している¹⁵⁾。溶液 (D) も同様の pH 低下を示していることから、煮沸時に大気中の CO_2 が影響して pH が低下したものと推定される。

以上の結果から、 NH_3 水添加又は陰イオン交換処理によっ

Fig. 2. XRD profiles of hydrolysis products synthesized from various ZrOCl_2 solutions.

て溶液の pH を増加させると、水和ジルコニアの生成速度は増大していく傾向を示し、中性付近の pH になると、145 h 煮沸しても結晶性の水和ジルコニアは生成せず、無定形の水酸化物として存在していることが分かった。

3.2 水和ジルコニア微粒子の XRD 測定

図 2 に、溶液 (A)～(E) から合成された水和ジルコニア微粒子について測定された XRD パターンを示す。溶液 (A)～(C) 及び (E) から得られた水和ジルコニア微粒子の XRD パターンは、 28° 付近に $11\bar{1}$ 反射及び 31° 付近に 111 反射に帰属される半値幅の広い回折線が現れており、既報で報告^{5),13),16)}した単斜ジルコニアの結晶と同じものである。これらの回折パターンに、既報^{5),13),16)}と同様の方法で Pearson VII 関数¹⁴⁾を適用して $11\bar{1}$ 反射のピーク位置と半値幅を求めて見掛けの結晶子径を算出した (表 2)。ここで求めた見掛け結晶子径は 1 次粒子径に対応するので、水和ジルコニアの 1 次粒子径は、pH の増加に伴って増大していく傾向を示すことが分かった。また、この増大傾向は、既報¹⁶⁾で報告した水和ジルコニアの 1 次粒子径に対する H^+ 濃度 (pH) 依存性の結果とも一致した。

溶液 (D) から得られた生成物については、 30° 付近にブロードな回折線が現れており、これまでに報告¹⁷⁾されている無定形 ZrO_2 (水酸化物) とほぼ同じものであった。このことから中性付近の pH では、結晶性の水和ジルコニア微粒子は生成しないことが分かった。

4. 考 察

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は、水溶液中で四核錯体 ($[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$) を形成しており、この四核錯体は (5) 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¹⁸⁾。

この水溶液を加熱すると、(5) 式の平衡は右側へシフトするので^{19),20)}、 $[\text{Zr}(\text{OH})_{2+x} \cdot (4-x)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8-4x)+}$ と H^+ の濃度はそれぞれ増加する。Clearfield は、脱プロトン反応で生成する $[\text{Zr}(\text{OH})_{2+x} \cdot (4-x)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8-4x)+}$ が重合することによりポリマー種が形成されることを報告している¹⁸⁾。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

Fig. 3. Dependence of the rate constant of hydrous-zirconia fine particles on H^+ ion concentration. The symbols (○) indicate the ZrOCl_2 solution with no addition of (A) and those reported in the Ref. 5). The symbols (△) and (□) are ZrOCl_2 solutions with added aqueous ammonia and anion-exchange treatment, respectively.

成長して 1 次粒子となり¹⁴⁾、更に 1 次粒子同士が凝集することによって水和ジルコニア微粒子が形成される^{13),21)}。

NH_3 水添加及び陰イオン交換処理 (pH 増加) に伴う速度定数の増加傾向は、 ZrOCl_2 の加水分解で生成する H^+ 及び Cl^- のイオン種が影響を及ぼしていると考えられるので、水和ジルコニアの速度定数と反応終了後の H^+ 濃度との関係について求めた (図 3)。比較のために、既報⁵⁾で報告した ZrOCl_2 濃度依存性 ($0.05 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の結果についても、溶液 (A) と同じ記号 (○) で図 3 に示した。反応終了後の H^+ 及び Cl^- 濃度が等しくなる ZrOCl_2 濃度依存性と陰イオン交換処理系 (□) は、同一の曲線 (実線) 上にプロットされており、 H^+ 濃度の減少 (同時に同量の Cl^- 濃度も減少) とともに速度定数は増大していく傾向を示していることが分かる。一方、 Cl^- 濃度一定 ($0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の条件下で H^+ 濃度を減少させている NH_3 水添加系 (△) については、上記の実線とは異なる挙動 (点線) を示しており、 H^+ 濃度の減少に伴う速度定数の増加傾向が ZrOCl_2 濃度依存性と陰イオン交換処理系よりも小さくなることが分かった。これらの結果から H^+ 及び Cl^- 濃度の減少は、水和ジルコニア微粒子の生成反応を促進する方向に作用させることが分かった。

次に、水和ジルコニアの核生成と結晶成長過程の速度をそれぞれ求めて、これらの速度と反応終了後の H^+ 濃度との関係について調べることにする。Avrami 指数 $n=3$ の場合、単位濃度あたりの核生成速度 $[N/(\text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}]$ と結晶成長の線速度 ($G/\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$) は、それぞれ (6), (7) 式で与えられる^{5),6)}。

$$N = I_0 \cdot \frac{\beta^{2/3}}{r^2} \cdot \left(\frac{k}{C} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$$G = G_0 \cdot r \cdot \left(\frac{k}{\beta \cdot C} \right)^{1/3} \quad (7)$$

ここで、 I_0 及び G_0 は定数であり、 C 及び r は、それぞれ ZrOCl_2 濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、1 次粒子の半径 r (cm) を表す。また、 β は、核生成と結晶成長の時間に関係のある定数である。表 1 及び表 2 に示した ZrOCl_2 濃度 (C)、速度定数 (k) 及び結晶子径 (r (cm) = D_X (nm) / 2×10^{-7} に換算して代入) との値を (6) 及び (7) 式に代入して、溶液 (A)～(E) の単位濃度あたりの核生成速度 $N(i)$ と結晶成長速度 $G(i)$ ($i = \text{A, B, } \dots, \text{E}$) を、溶液 (A) の $N(\text{A})$ と $G(\text{A})$ とに対する比、 $N(i)/N(\text{A})$ 、 $G(i)/G(\text{A})$ として求めた。ここで、 β は、既報^{5),6)}と同様に

Fig. 4. Dependence of the nucleation rate of hydrous-zirconia fine particles on H^+ ion concentration. The symbols (○) indicate the $ZrOCl_2$ solution with no addition of (A) and those reported in the Ref. 5). The symbols (△) and (□) are $ZrOCl_2$ solutions with added aqueous ammonia and anion-exchange treatment, respectively.

Fig. 5. Dependence of the crystal-growth rate of hydrous-zirconia fine particles on H^+ ion concentration. The symbols (○) indicate the $ZrOCl_2$ solution with no addition of (A) and those reported in the Ref. 5). The symbols (△) and (□) are $ZrOCl_2$ solutions with added aqueous ammonia and anion-exchange treatment, respectively.

各溶液とも同じ値に仮定した。

図4に、上記で求めた単位濃度当たりの核生成速度と反応後の H^+ 濃度との関係を示す。比較のために、既報⁵⁾で報告した $ZrOCl_2$ 濃度依存性の結果についても、溶液 (A) と同じ記号 (○) で図4にプロットした。 $ZrOCl_2$ 濃度依存性 (○), NH_3 水添加 (△) 及び陰イオン交換処理系 (□) と、間接測定の誤差と見なせる範囲内で同一の直線 (実線) 上にプロットされており、 H^+ 濃度の増加に対して $N(i)/N(A)$ 値は変化せずほぼ一定の値になった。この結果から加水分解で生成する H^+ 及び Cl^- 濃度は、水和ジルコニアの単位濃度当たりの核生成速度にほとんど影響を及ぼさないことが明らかにされた。

図5に、上記で求めた水和ジルコニアの1次粒子の結晶成長速度と反応後の H^+ 濃度との関係を示す。既報⁵⁾の $ZrOCl_2$ 濃度依存性 (○) と陰イオン交換処理系 (□) の結晶成長速度は、両方とも同一の曲線 (実線) 上にそれぞれプロットされており、 H^+ 濃度の減少 (同時に同量の Cl^- 濃度も減少) とともに結晶成長速度は増大していく傾向を示した。一方、 Cl^- 濃度一定 ($0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の条件下で H^+ 濃度を減少させている

NH_3 水添加系 (△) については、上記の実線とは異なっており、 H^+ 濃度の減少に伴う結晶成長速度の増加傾向 (点線) が $ZrOCl_2$ 濃度依存性と陰イオン交換処理系よりも小さくなることが分かった。これらの結果から、 NH_3 水添加又は陰イオン交換処理によって溶液の pH を増加させると、水和ジルコニアの1次粒子の結晶成長速度が大きくなるために、速度定数が増大していくことが明らかにされた。

既報において、著者らは、水和ジルコニア微粒子の生成過程に及ぼす $ZrOCl_2$ 濃度の影響について詳細に検討し、 $ZrOCl_2$ 濃度の増加に伴う水和ジルコニアの生成速度の減少は、1次粒子の結晶成長速度の低下に起因していることを報告した⁵⁾。また、この結晶成長速度の減少挙動については、著者らが以前提案した水和ジルコニアの1次粒子の結晶成長メカニズム¹⁶⁾を用いて次のように考察された⁵⁾。結晶性のジルコニア粒子は、酸性の溶液中で正のゼータ電位を示すことが知られており²²⁾、このときに形成されている電気二重層の構造は、粒子表面の近傍に存在する固定層 (Stern 層) とその固定層の外側に存在する拡散層 (Gouy-Chapmann 層) との二つの領域により構成されている Stern モデル^{23), 24)} からなっていると考えられる。この Stern モデルを本反応系に適用すると、 $[Zr(OH)_{2+x} \cdot (4-x)H_2O]_4^{(8-4x)+}$ の重合により生成した結晶核は、表面 OH 基に吸着した H^+ と溶液側から引き寄せられた Cl^- との間で固定層と拡散層とからなる電気二重層を形成していると考えられる。既報⁵⁾では、これらの引き寄せられた Cl^- が結晶核と $[Zr(OH)_{2+x} \cdot (4-x)H_2O]_4^{(8-4x)+}$ との表面反応を阻害するものと推定して、 $ZrOCl_2$ 濃度が増加 (H^+ 及び Cl^- 濃度の増加に対応) すると、表面 OH 基に吸着する H^+ 量と結晶成長を阻害する Cl^- 量が增大するために、1次粒子の結晶成長速度は $ZrOCl_2$ 濃度の増加とともに減少していくと考察した。

本実験の NH_3 水添加及び陰イオン交換処理によって生じる1次粒子の結晶成長速度の挙動は、上記の1次粒子の結晶成長メカニズム¹⁶⁾を用いて次のように考察される。これらの反応系では、加水分解で生成する H^+ の濃度が減少していることになるので、 NH_3 水添加量の増加に伴って、あるいは陰イオン交換処理によって表面 OH 基に吸着する H^+ 量が減少し、その H^+ に引き寄せられている Cl^- 量も減少していることになる。したがって、 NH_3 水添加量の増加に伴って、あるいは陰イオン交換処理によって結晶成長を阻害する結晶核表面の Cl^- 量が減少するために、水和ジルコニアの1次粒子の結晶成長速度が増大していく傾向を示したものと考えられる。

既報⁶⁾で、著者らは、金属塩化物 ($NaCl$, $CaCl_2$, $AlCl_3$) を添加した $ZrOCl_2$ 水溶液について水和ジルコニアの単位濃度当たりの核生成速度と1次粒子の結晶成長速度をそれぞれ求めており、加水分解で生成する H^+ の濃度が一定の条件下で Cl^- 濃度が増加すると、単位濃度当たりの核生成速度は変化せず、結晶成長速度のみが減少していくことを報告した。そして、この減少挙動については、金属塩化物添加量の増加 (Cl^- 濃度の増加に対応) に伴って、表面 OH 基に吸着する H^+ 量はほとんど変化せず、結晶成長を阻害する結晶核表面上の Cl^- 量のみが増加するために、水和ジルコニアの1次粒子の結晶成長速度が減少したものと考察した⁶⁾。

本実験の NH_3 水添加系は、 Cl^- 濃度一定の条件下で H^+ 濃度を減少させており、陰イオン交換処理系及び既報⁵⁾の $ZrOCl_2$ 濃度依存性については、 H^+ と Cl^- の濃度が等しく、これらのイオン種が同量の割合で減少している反応系である。この違いを考慮すると、 NH_3 水添加系と $ZrOCl_2$ 濃度依存性あるいは陰

イオン交換処理系との Cl^- 濃度の差は、 H^+ 濃度の減少に伴って増加していくことになるので、同様に結晶成長を阻害する結晶核表面上の Cl^- 量の差も増大していくと考えられる。したがって、この結晶核表面上の Cl^- 量の差が結晶成長速度の違いに対応することになるので、 NH_3 水添加系については、 H^+ 濃度の減少に伴う 1 次粒子の結晶成長速度の増加傾向 (図 5) が ZrOCl_2 濃度依存性及び陰イオン交換処理系よりも小さくなったものと考えられる。この解釈は、上記で述べた既報⁶⁾の金属塩化物添加系の結果から導かれている Cl^- の結晶成長の阻害作用に対する考察とも一致している。

村瀬らは、 ZrOCl_2 溶液の pH と煮沸 22 h 後の水和ジルコニアの生成率との関係について調べており、水和ジルコニアの生成率は溶液の pH の増加とともに増大し、 $\text{pH} \approx 2$ 付近で最大となり、それよりも pH が増加すると生成率は減少していく傾向を示すことを報告している⁷⁾。本実験においても、pH が 2 よりも大きい中性付近の溶液 (D) からは水和ジルコニアは生成しておらず、 $\text{pH} \approx 2$ に到達していない出発溶液 (A)~(C) 及び (E) については、pH の増加に伴って水和ジルコニアの生成速度が増大しており、村瀬⁷⁾の結果と同様の傾向を示している。 $\text{pH} = 2$ のときの溶液中の ZrO^{2+} 濃度を見積もると、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であり⁹⁾、 ZrO^{2+} の大部分が $\text{Zr}(\text{OH})_4$ として沈殿している反応系になるので、 $\text{pH} > 2$ の反応条件では $\text{Zr}(\text{OH})_4$ の溶解過程が反応律速となり、水和ジルコニアの生成速度が減少しているものと推定される。このような ZrOCl_2 と $\text{Zr}(\text{OH})_4$ とが共存する反応条件下で、水和ジルコニアの核生成と 1 次粒子の結晶成長過程を明らかにするためには、水和ジルコニアの生成過程と $\text{Zr}(\text{OH})_4$ の溶解過程とを考慮した速度論的解析を検討する必要がある。

5. 結 論

本研究では、 ZrOCl_2 水溶液の加水分解反応により生成する水和ジルコニア微粒子について生成過程 (核生成と 1 次粒子の結晶成長過程) に及ぼす pH 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) 出発溶液 ($\text{pH} \leq 1.2$ の領域内) の pH を増加させると、水和ジルコニア (単斜相) の単位濃度当たりの核生成速度は変化せず、1 次粒子の結晶成長速度が増大していくことが分かった。中性付近の pH になると、145 h 煮沸しても水和ジルコニアは生成せず、無定形の水酸化物として存在していた。

(2) 1 次粒子の結晶成長速度の増加傾向は、電気二重層の形成によって粒子表面に引き寄せられている Cl^- 量の減少に起因しており、この粒子表面に存在する Cl^- の結晶成長に対する阻害作用によって説明される。

文 献

- 1) T. Tsukidate and K. Tsukuma, *Ceramics Japan*, 17, 816-22 (1982) [in Japanese].
- 2) K. Matsui, M. Ohgai and H. Arashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 593-97 (1995) [in Japanese].
- 3) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3017-23 (1999).
- 4) Y. Murase and E. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 84, 478-81 (1976) [in Japanese].
- 5) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 949-54 (1999) [in Japanese].
- 6) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 304-11 (2000) [in Japanese].
- 7) Y. Murase, E. Kato and M. Hirano, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 92, 64-70 (1984) [in Japanese].
- 8) S. F. Hulbert, *J. Br. Ceram. Soc.*, 6, 11-20 (1969).
- 9) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," National Association of Corrosion Engineers, Houston (1974) pp. 223-29.
- 10) K. Ueno, "Chelate Tekitei Ho," Nankodo (1979) pp. 405-10 [in Japanese].
- 11) 上野景平, "キレート滴定法", 南江堂 (1979) pp. 405-10.
- 12) Nihon Bunseki Kagakukai Hokkaido Shibu ed., "Shinpan Bunseki Kagaku Jikken," Kagaku Dojin (1971) pp. 149-52 [in Japanese].
- 13) 日本分析化学会北海道支部編, 新版分析化学実験, 化学同人 (1971) pp. 149-52.
- 14) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 1232-37 (1998) [in Japanese].
- 15) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1949-56 (1997).
- 16) H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, 19, 440-47 (1986).
- 17) L. M. Zaitsev and G. S. Bochkarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9, 1463-65 (1964).
- 18) K. Matsui, H. Suzuki, M. Ohgai and H. Arashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 146-52 (1995).
- 19) V. G. Keramidias and W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 22-24 (1974).
- 20) A. Clearfield, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14, 91-108 (1964).
- 21) J. S. Johnson and K. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3937-43 (1956).
- 22) A. Clearfield, *J. Mater. Res.*, 5, 161-62 (1990).
- 23) K. Matsui and M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1386-92 (2000).
- 24) T. Kimura, Y. Kaneko and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 625-32 (1991).
- 25) A. Kitahara and K. Furusawa, "Saishin Colloid Kagaku," Kodansha (1990) pp. 50-52 [in Japanese].
- 26) 北原文雄, 古澤邦夫, "最新コロイド化学", 講談社 (1990) pp. 50-52.
- 27) A. Kitahara and K. Furusawa, "Bunsan-Nyuka Kei no Kagaku," Kogakutocho (1989) pp. 85-86 [in Japanese].
- 28) 北原文雄, 古澤邦夫, "分散・乳化系の化学", 工学図書 (1989) pp. 85-86.