Zr-ブトキシドの加水分解挙動に及ぼす溶媒の影響

徳 留 功 一・山 口 喬

(慶応義塾大学理工学部応用化学科, 223 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Effect of Solvent Species on the Hydrolysis Behavior of Zr-Butoxide

Kouichi TOKUTOME and Takashi YAMAGUCHI

(Faculty of Science and Engineering, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi 223)

In an attempt to better control the particulate properties of alkoxy-derived ceramic powders, the hydrolysis process of alkoxide was studied with special emphasis on the effect of solvent and properties of precipitate were examined. Zirconium normal butoxide was dissolved in solvents with different properties and hydrolyzed. Substitution of alkoxy groups, hydrolysis and polymerization liberating water molecules were studied by gas chromatography and water content determination with a Carl Fischer aquameter. Extensive substitution took place in ethanol resulting in the accelerated hydrolysis. In t-butanol, however, the substitution was limited. The induction time for precipitation determined with a UV spectrometer was the shortest for n-heptane, almost the same for ethanol and t-butanol, and the longest for n-butanol. Summarizing the data for time change in water content in the reaction solution, polymerization of partially hydrolyzed alkoxide seems to play an important role for enhancing the precipitation. Properties of the precipitates have been correlated with the observed results in hydrolysis.

[Received January 18, 1989; Accepted February 17, 1989]

Key-words : Zr-alkoxide, Solvent, Hydrolysis

1. 緒 言

金属アルコキシドを原料としてセラミック粉体を合成する研究が広く行われている^{1)~7)}。これらの研究の興味は主として最終生成物である粉体の性質に向けられており、アルコキシドと水との相互作用は、その現象が複雑であることも影響しているためかあまり調べられていない。当然のことながら、セラミック粉体の性質を制御するためには、その生成過程で起こる変化をよく理解することが必要である。

本研究は、アルコキシドの加水分解過程がどのように進行するかを知るための一つの手がかりとして、アルコキシドの化学的性質に影響を及ぼすパラメーターの一つである溶媒の役割に注目し、異なった溶媒に溶かしたZr・n-ブトキシドがどのような加水分解挙動を示すかを調べ、更にこれと沈殿生成物との関連を明らかにすることを目的として計画された。アルコキシドの置換反応、加水分解、重合反応を対象として調べ、これらの結果をもとにして、沈殿生成物の性質を整理しようとした。

2. 試料及び実験方法

2.1 試 料

原料として用いたZrのノルマルブトキサイド (Zr(OC₄H₉)₄)、日本曹達工業製、TBZR)はIRによる定量分析によれば、アルコキシド1モルあたり、4モルのn-ブタノールを含んでいた。一般の加水分解反応にはこれをそのまま使用したが、置換の影響を調べるときには、

蒸留によりn-ブタノールを除去したものを用いた。すなわち、n-ブタノール(沸点117.5°C)より沸点の低い共沸混合物(沸点, 68.2°C)を作るように所定量のn-ヘキサンを加え、分留をまず常圧で、つぎに1 mmHg以下で行った。2回に分留により、n-ブタノールは約1/2になったが、液の粘度が非常に増加した。

極性や立体構造を考慮し、溶媒としてエタノール、n-およびt-ブタノールを用いた。比較のために、無極性溶媒としてn-ヘプタンを用いた。ただし、これは水との相互溶解度が全くないので、加水分解反応の進行が他のアルコールとは異なることに注意しなくてはならない。これらの溶媒は、すべて蒸留とモレキュラーシーブによる処理によって脱水した。脱水した溶媒中の水分量は1 ppm以下である。

2.2 n-ブタノールと水の定量

置換あるいは加水分解により遊離したn-ブタノールをガスクロマトグラフ法によって定量した。内部標準をトルエンとし、それぞれの溶媒について、n-ブタノールの濃度が0.1~0.4 mol/l溶媒をつくり、あらかじめ作製しておいた検量線を用いた。

水分の測定はカルフィッシャー滴定法によった。反応液中の未反応のアルコキシドがカルフィッシャー試薬反応してしまうので、いったん150°Cで水を気化させ、これを乾燥N₂に乗せて装置に導入した。

2.3 析出開始時間

アルコキシドと水のモル比を1:4とし、UV光度計

を用いて、吸光度が急激に増加する時間を測定し、析出開始時間とした。アルコキシドの濃度範囲は0~0.1 mol/lである。なお、用いた波長は600 nmである。これはアルコキシドの影響を受けない最短波長である。

2.4 加水分解反応及び沈殿物の処理と評価

アルコキシドと水のモル比を1:4に固定し、アルコキシドの濃度は0.01から0.1 mol/lまで変化させた。アルコキシドに同種の溶媒で0.02~0.1 mol/lに薄めた水を30°Cで1モルずつ加え、必要に応じてサンプリングを行った。水を全部加えてから、80°Cに昇温し、熟成した。得られた沈殿物を汙過後60°Cで24 h真空乾燥した。これらを走査型電子顕微鏡 (SEM), TG-DTA, BET, XRD に供した。

3. 結果と考察

3.1 アルコキシドとアルコールの相互作用

Zn の *n*-ブトキシドをエタノールと*t*-ブタノールに溶かしたとき、アルコキシド中の *n*-ブトキシル基がどれだけ置換されたかを図1に示す。置換数は、置換によって遊離された *n*-ブタノールをガスクロマトグラフによって測定した結果から求めたものである。図1 (a) より、エタノール中では温度によって速度に違いがあるものの、置換はほぼ完全に進行することがわかる。まず、市販品を用いた場合、30°Cでは完全に置換するのに長時間を要するが、80°Cでは1時間で十分である。更に、

Fig.1. Substitution of *n*-butoxy radical and effect of purification thereon. a) ethanol and b) *t*-butanol.; 30°C, purified.; 30°C, as received.; 80°C, as received.

精製品では混合とほぼ同時に置換が完全に進行していることがわかる。

次に、図1 (b) より、*t*-ブタノール中では、置換はわずかしき起こらないことがわかる。精製したアルコキシドであっても、混合と同時に1個のノルマルブトキシ基が置換され、24時間後もわずかに増加がみられただけであった。*n*-ブタノールを含んでいる市販品では置換があまり進行しないことから判断して、共存している *n*-ブタノールの影響が大きいのではないと思われる。置換には主として立体障害が関係しているものと推測された。

なお、IR によればエタノール中では、Zr-OEtの吸収ピークが、また*t*-ブタノール中ではZr-OBuの吸収ピークがそれぞれ520及び540 cm^{-1} に認められたが、ピークは前者の方が顕著であった。

3.2 アルコキシドと水の反応

(a) 析出開始時間

図2に析出開始時間に及ぼすアルコールの影響を示す。アルコキシド濃度の増加によって析出開始時間が減少する傾向はすべてのアルコールについてよく似ている。エタノールと*t*-ブタノールで析出開始時間がほぼ同じであることは興味深い。アルコキシドと同じ基を持つアルコール中では、加水分解反応の速度はエトキシドの方が大きいと言われており⁵⁾、アルコキシドと溶媒のアルコールの基の置換反応を考慮すると、析出開始時間もエタノール中の方が短いと思われる。しかし、この結果の原因としては、溶媒として異種のアルコールを用いたこと以外に多くのことが考えられる。後に考察するように、沈殿の生成は単に加水分解反応のみによって決まるものではないからである。そこで、アルコキシドと水の相互作用を他の角度から検討した。

(b) 加水分解挙動

アルコキシドと水を混合して生ずる *n*-ブタノールを定量した結果を図3に示す。*n*-ブタノールの生成には異種アルコールとの置換⁶⁾、水との反応及び重合反応が関連していると考えられる。初期における *n*-ブタノール

Fig.2. Effect of solvent on the induction time. $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OBu})_4=4$, 30°C.

Fig. 3. Effect of solvent on the rate of hydrolysis of Zr-butoxide. Liberated BuOH is given by moles/mole $Zr(OBu)_4$. $Zr(OBu)_4$; 0.03 mol/l, H_2O ; 0.12 mol/l, at 30°C.

の増加は、主として置換によるものと考えてよい。エタノールを溶媒とした場合には、アルコキシ基から *n*-ブタノールが初期に遊離しているだけで、それ以後はほとんど変化していない。これはエタノールとの混合によってまず置換が起こり、これによって生じたエトキシ基が選択的に加水分解してエタノールを遊離するためである。一方、*t*-ブタノールを用いた場合には、*n*-ブタノールが時間とともに徐々に増加して、2時間後にはエタノールを用いた場合とほぼ同量の *n*-ブタノールが遊離している。

図3から分かるもう一つのことは、いずれの場合にも、アルコキシドは完全には加水分解されずに残ってしまうことである。このことは、多量の水を用いたり、熟成を十分に行ったりして得た沈殿物においても水酸化物に対応する以上の重量減少がTGによって認められたことから支持される。

(c) 水の濃度変化

反応の進行に伴う水の濃度の変化を図4に示す。水の濃度は、アルコキシ基との反応によって減少し、部分的に加水分解したアルコキシドの重合反応によって増加する。図において初期段階に観察される水の濃度の減少は、加水分解による。二つのアルコールについて、何れも約15分から水の濃度の増加が認められるが、これは、部分的に加水分解したアルコキシドの脱水重合反応によるものと考えられる。いずれのアルコールでも、水の濃度の極小値が認められる時間が等しい。これは、析出開始時間がほぼ同じであったこととも対応している。初期における水の濃度の減少は、*t*-ブタノール中の方が大きい。この原因としては、重合反応の進行が遅れていることが考えられる。重合反応に対しては立体障害が重要な役割を果たすものと考えられる。

Fig. 4. Time changes of water content during hydrolysis. Liberated H_2O is given by moles/mole $Zr(OBu)_4$. See Fig. 3 for other conditions.

3.3 沈殿生成物の性質

(a) 粒子の形状

図5に、異なった溶媒を用いて得られた生成物粒子の性状を示す。これらはアルコキシドに対して、大過剰の量の水を用い、80°Cで熟成して得られたものである。沈殿物の性状は、溶媒種によって比較的大きな単核粒子(0.1~0.5 μm)と微細な粒子からなる多核凝集粒子に大別される。前者は *n*-ブタノール及びエタノール中で、後者は *t*-ブタノール及び *n*-ヘプタン中で得られ、沈殿条件を変化させても、このタイプが基本的に変化することはない。加水分解反応速度(図3)などから判断すると、*t*-ブタノールも単核粒子を与えると思われたけれども、実際にはそのようにはならなかった。粒子の微細構造は各々の写真の右下の透過型電子顕微鏡(TEM)により、更に詳しく知ることができる。これによると、各々のグループの中でも粒子の大きさや凝集状態に差があることがわかる。*n*-ブタノールやエタノールで得られた粒子で、粒子が癒着しているのは、既に生成した粒子の衝突によって生じたものと考えられる。したがって、アルコキシドの濃度を低くして衝突を抑制したり⁸⁾、活性剤を加えて粒子の癒着を妨害すれば⁹⁾単分散粒子が得られることになる。

(b) 加熱変化

DTAによれば、約300°Cと420°C近傍に発熱ピークが観察された。前者は溶媒種に影響され、一般に *n*-ブタノールが大きく、エタノールなどでは小さかった。また420°Cのピークは溶媒種には著しく影響されなかった。XRDなどにより、前者は有機物の燃焼、後者は正方晶相の生成に対応することが明らかにされた。TGによれば、加熱に伴う重量減少はなだらかであった。

800°Cにおける重量減少は *n*-ブタノールが最も多く(35%)、エチル(26%)、*t*-ブタノール(24%)、*n*-ヘ

Fig. 5. Typical granular structure of precipitates. Hydrolyzed at 30°C and aged at 80°C for 4 h. $\text{Zr}(\text{OBu})_4$; 0.1 mol/l, H_2O ; 0.8 mol/l. Bar=2 and 0.2 micronmeter for SEM and TEM, respectively.

a) n-BuOH, b) EtOH, c) t-BuOH and d) n-heptane

Table 1. Change in surface area on crystallization.

Solvent	BET Surface Area (m^2/g)	
	400°C	450°C
t-butanol	257	153
n-Heptane	159	126
Ethanol	91.9	3.9
n-Butanol	46.6	<1

See Fig. 5 for preparation conditions.

ブタン (23%) の順に減少した。これらの値はアルコキシル基が完全に外れているものと仮定して求めた $\text{Zr}(\text{OH})_4$ の脱水による重量減少 22.6% を上回っている。アルコキシル基が 1 個残っていると仮定すると、42.8% の重量減少が期待される。ここで熱分析に供した試料は 80°C で 3 h 熟成したものであるが、それでもアルコキシドが沈殿物中に 1 部残っていることになる。

表 1 に結晶化に伴う比表面積の変化を示す。まず、比表面積は、結晶化に関係なく、3.3 節 (a) で述べた分類に一致している。更に単核粒子では結晶化に伴う比表面積の減少が著しい。450°C, 30 分加熱後に X 線回折

プロファイルのブロードニングから求めた結晶子径がエタノールで 2 000 nm, n-及び t-ブタノールで約 900 nm であったことと対比させると、二つのグループの試料のこのような大きな比表面積の差は結晶子径よりはむしろ結晶子の凝集状態によるものと考えるべきである。

いったん正方晶に結晶化した粒子は加熱によって徐々に安定相である単斜晶に変化した。このとき、単斜晶相が 50% 生成する温度は、単核粒子を与える n-ブタノール及びエタノールの場合、約 850°C で、多核粒子のそれより約 150°C 高かった。

4. 考 察

4.1 アルコキシドの加水分解による生成物の析出

アルコキシドの加水分解反応による生成物の析出には、OH 基とアルコキシル基の求核置換反応と、部分的に加水分解を受けたアルコキシドの重合反応とが関与している。この二つの過程がある程度進んだ段階で析出が起こるものと考えられる。前者の求核置換反応は、主としてアルコキシル基の化学種と、共存する溶媒種とによって決まる。同じアルコール溶媒中では、加水分解による析出はエトキシル基 > n-ブトキシル基 > t-ブトキシル基の順に遅くなると報告されている⁵⁾。これは炭素数

と立体障害によって説明することができよう。異種アルコールを用いた場合には、アルコキシドへのアルコールの会合がなく、その結果、水のアルコキシドへの攻撃が容易になる。アルコールではないが、ヘプタンを用いたときに析出が速かったのはこのことが関係している。

加水分解が起こっても、完全にアルコキシル基がはずれることはないので、このままでは析出が起こるとは考えられず、重合度がある程度増加してはじめて、析出が起こる。したがって、加水分解による析出の開始時間には求核置換反応だけでなく、重合の速度も関与する。更に、生成物の溶媒への溶解度が影響する。

アルコキシドの加水分解生成物の析出は、イオン反応における析出とは本質的に異なるものであることに注意しなければならない。新しい相が核生成によって析出し、成長するのではなく、生成物が逐次溶解度がなくなつて、溶媒から分離して析出するのであって、この場合にはほとんど活性化エネルギーを必要としない。また、析出するものの組成も、析出の時期によって異なる。これは、析出によって溶媒中のアルコキシドの組成や濃度が変化したり、時間とともに水の濃度が変化したり(図4参照)するためである。このような析出現象は有機高分子の均一重合反応と類似している。

4.2 加水分解及び析出に及ぼす溶媒の影響

加水分解に及ぼす溶媒の影響としては、主としてアルコキシル基の置換、アルコキシドと溶媒の会合と立体障害、部分加水分解を受けたアルコキシドの溶媒への溶解度などが考えられる。異種アルコールを溶媒として用いて加水分解を行った報告はほとんど見あたらない。エタノールは混合とほぼ同時に置換するのに対して、*t*-ブタノールは長時間の経過後でも全体の1/4しか置換しない(図1)。加水分解速度自体は、エタノール中の方が大きくなると予想されるものの、著者らの実験では確認されていない。ただ図4で、遊離する*n*-ブタノールが約5分後にはほとんど増加しないことは、エトキシル基がもっぱら加水分解していることを示すものである。

エタノールと*t*-ブタノール中ではほぼ同じ析出時間が得られたのは、同種アルコールでの実験結果から判断すると意外である。これは加水分解反応や重合の速度では説明できない。*t*-ブタノールにおいては立体障害によって重合速度も小さい。このことは図5で水の濃度がエタノールに比べて低いことから支持される。*t*-ブタノール中での析出の臨界重合度が低い—溶解度が低い—ことが最も有力な説明である。Bradleyら⁵⁾は沸点上昇の測定結果から、析出に必要な臨界重合数はエタノールと*n*-ブタノールで9、*t*-ブタノールで2であると報告している。更にこのような視点は、*t*-ブタノールを用いた場合、加水分解や重合がいずれも遅いにもかかわらず、析出物を分離した後の反応溶液中にエタノールやブタノー

ルで認められたような固形物が存在しなかったことも矛盾しない。

4.3 生成物の性質

沈殿の性状は、単核粒子(エタノール、*n*-ブタノール)と多核微粒子(*n*-ヘプタン、*t*-ブタノール)に大別された。析出開始時間(図2)や加水分解速度から判断するかぎりでは、エタノールと*t*-ブタノールの沈殿物の性状の違いは説明が困難である。粒子の外観は析出物粒子の数と大きさによる。初期の析出物粒子の数が少ないときには、それがそのまま成長していくのに対して、析出物粒子が多いときには成長が妨げられる。また、いったん析出した粒子の溶解・析出によって起こる粒子の粗大化は、溶解度が大きいほど著しいから、エタノールや*n*-ブタノールでは粒子の粗大化が促進されるものと考えることができる。

析出した粒子の性状は、加熱時の挙動や乾燥あるいは加熱後の粒子の充填状態を支配する。その結果として、比表面積、結晶子径、結晶及び転移温度が変化することになる。例えば、前述の二つのタイプの析出物では、比表面積及び加熱による減少率が著しく異なる(表1)。また、安定相である単斜晶相への転位温度も異なる。これには粒子中の結晶子の大きさと充填状態が関係している。

溶媒として*n*-ヘプタンを用いたときの加水分解挙動及び沈殿生成物は、アルコールの場合と全く同じに考えることはできない。その理由の最も大事なものは、ヘプタンが水に溶けないことである。したがって、アルコキシドと反応する水は希釈されていないことと、反応はアルコキシド溶液と水との界面で起こることである。ヘプタン中で析出開始時間がほとんど0 minであったことはこのようなことが主な原因であろう。

5. 総 括

アルコキシドの加水分解反応においては、いくつかの過程が同時に進行するために、その機構を詳しく調べることは困難であった。しかしながら、異なる溶媒を用いることにより、反応や析出物の性質を広い範囲で変化させることができた。アルコキシドの水に対する反応性だけでなく、部分的に加水分解を受けたアルコキシドの重合反応の速度、及びその生成物の溶媒への溶解度が析出物の性質に重要なかわりを持つことが示された。

謝 辞 本研究の遂行に際していろいろの援助を賜った東洋ストウファークミカル(株)及び、アルコキシドを提供して下さいた日本曹達(株)に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) B. E. Yoldas, Proceedings of the International Conference of Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites, John Wiley & Sons, Inc., New York

- (1984) pp.60-69.
- 2) B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1080-86 (1986).
 - 3) M. Suzuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 32-39 (1984).
 - 4) D.C. Bradley, *Prog. Inorg. Chem.*, **2**, 303-61 (1960).
 - 5) D.C. Bradley, R.C. Mehrota and D.P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, New York (1978).
 - 6) 境野照雄, 山根正之, セラミックス, **9**, 497-503 (1974).
 - 7) B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1843-49 (1979).
 - 8) E.A. Barringer and H.K. Bowen, *Langmuir*, **1**, 414-20 (1985).
 - 9) Jau-Hou Jean and T.A. Ring, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1574-77 (1986).
-