リン酸トリメチルの加水分解によるリン酸ランタンの合成

Synthesis of Lanthanum Phosphate by the Hydrolysis of Trimethyl Phosphate.



A homogeneous precipitation of lanthanum phosphate, from the hydrolysis of trimethyl phosphate (TMP), was studied. Stainless-steel tubes containing 10 mM of TMP and lanthanum chloride were maintained in a thermostatically controlled air bath. Needle-like lanthanum phosphate of the monazite type, 2-3 µm in length, was precipitated at 160 for 4 h. The crystallization was controlled to obtained a spherical aggregate by either keeping the pH higher than 4 with a sodium acetate buffer solution, or by adding methanol in large quantities (i.e.50 vol%). For the hydrolysis of TMP, when the pH was lowered below 2.4, the hydrolysis was accelerated due to the effect of hydrogen ions.

1緒 言

希土類リン酸塩は蛍光体,乾湿センサーなどの材料の他, 新しい耐熱材料としても期待されている。たとえば,耐熱 材料として従来から用いられている,C-BC4,C-SiC-B4C複 合材料は酸素存在下では酸化されやすいという欠点がある が,近年アルミナ表面にリン酸ランタンを被覆することに よる耐酸化性の耐熱材料の開発が行われている¹⁾。このよ うな材料特性の向上には,原料粉体の形態や結晶性の制御 が重要であり,新しい合成法の確立が要求されている。こ の点で液相反応による合成は有利であるが,希土類リン酸 塩の場合,希土類金属イオンとリン酸イオンは反応しやす く,混合すると直ちにゲル状の凝集沈殿が生成するため, 何らかの制御技術が必要になる。尿素の加水分解を利用し た均一沈殿法は広く利用されているが,希土類リン酸塩の 合成においては溶解度測定用の結晶性の高い塩を得るとき のような特定の目的²以外にはほとんど使われていない。

近年,高温水中における希土類金属-エチレンジアミン 四酢酸(以下edta)錯体の分解を用いる合成法により,分 散性の良い各種の希土類リン酸塩が合成されている³⁾。こ の方法ではナトリウムを固溶させることにより重希土類の ラブドフェン型含水結晶の合成も可能となった。 希土類金属 - edta錯体以外にも水中でリン酸イオンを生 成する物質はいくつか考えられるが,リン酸エステルもそ の一つである。例えばリン酸トリメチル(以下TMP)ある いはリン酸トリエチル(以下TEP)は水に溶解し,加熱す ると加水分解してリン酸を生成する。この時の加水分解速 度は比較的小さく,常温ではほとんど加水分解が進行しな いので,温度による反応制御が可能と思われる。

リン酸エステルはリン酸の水素をアルキル基あるいはア リル基で置換したものの総称で,すべての水素を置換した リン酸トリエステルにはTMP,TEP,リン酸トリプチルな どがある。本研究の目的に応じて使用できるのは水溶性の TMPとTEPと考えられる。TEPはTMPに比べて加水分解 における熱安定性がわずかに高く,反応性が低い⁴⁾。また, 副生物がエタノールとメタノールの違いがあるものの,全 体的にはTMPとTEPとは反応において大きな違いはない。 TEPを用いて,T.Hattoriらはヒドロキシアパタイト⁵⁾,リン 酸アルミニウム⁶⁾およびリン酸ジルコニル⁷⁾を合成した。今 回は,無機リン酸塩材料合成のリン酸源としてはこれまで にあまり用いられていないTMPによるリン酸ランタンの合 成,および,そのときの反応条件が生成物の形態に及ぼす 影響について検討した。 2.1 試薬,反応容器,および分析装置

TMP(試薬1級98%以上)および,塩化ランタン七水和物(高純度試薬99.99%)を使用した。また,酢酸ナトリウム,酢酸,塩酸およびメタノールは特級試薬を使用した。

反応容器としてFig1に示すポリテトラフルオロエチレン (以下PTFE)を内張りしたステンレス製封管(容量 25mL) (以下封管)を用いた。

定量分析にはICP発光分析装置JY170C(Jobin Yvon) を,形態観察には走査型電子顕微鏡S4500(日立製作所)を 用いた。また,粒度測定にはレーザー式粒度測定装置マイ クロトラックX100(Leeds & Northrup)を用いた。X線 回折には,RINT2400(理学電機)を用いた。

Stainless Steel (SUS304)



Fig.1 Schematic illustration of a reaction vessel.

2.2 実験方法

TMPおよび塩化ランタンをそれぞれ5-100mM (1M=1mol dm³), さらに,必要に応じて酢酸ナトリウム, 酢酸酢酸ナトリウム緩衝液,あるいはメタノールを所定量 加え,水で全液量を20mLとして封管に入れ密栓した。これ を空気浴恒温槽(120-170)において,所定時間静置し, 反応させた。反応後,封管を恒温槽から取り出し,メンブ ランフィルター(孔径02µm,硝酸セルロース)を用いて 封管中の沈殿物を分離した。また,濾液のICP発光分析によ り残存するランタン濃度を求め,(1)式により沈殿率を求めた。

ここで , [La]₀ : ランタン初濃度 , [La] : t時間後のラン タン濃度。

なお,封管中の昇温過程を熱電対を用いて測定し,所定 温度に達するまでに実験の範囲内の温度ではおよそ2時間 を要することが分かった。以下,反応時間としているのは, 封管を空気浴恒温槽に入れてから,始めの2時間は昇温時 間として除いたものであり,所定温度に達してからの時間 である。 3.1 リン酸ランタンの沈殿過程

TMPをリン酸源とするリン酸ランタン生成の総括反応は (2)式で表すことができる。

 $PO(CH_3O)_3 + LaCl_3 + 3H_2O \rightarrow LaPO_4 + 3CH_3OH + 3HCI (2)$

実際には,(2)式の反応は,(3)式のTMPの加水分解から始 まる逐次併発反応として(4)-(10)のように進むものと思われ る。

$PO \ (CH_3O)_3 + H_2O \rightarrow HPO_2 \ (CH_3O)_2 + CH_3OH$	(3)
$HPO_2(CH_3O)_2 + H_2O \to H_2PO_3 + CH_3OH$	(4)
$H_2PO_3(CH_3O) + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + CH_3OH$	(5)
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	(6)
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^{-2-}$	(7)
$H_2PO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	(8)
LaCl ₃ ≓ La ³⁺ + 3Cl ⁻	(9)
$La^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow LaPO_4$	(10)

オルトリン酸の化学種は4種類あり,また,リン酸のモ ノメチル,ジメチルエステル等も考えられる。どの化学種 との反応によりリン酸ランタンが生成するか明らかではな いが,本実験におけるpH領域では,TMPが数%加水分解 すると[La³⁺]と[PO₄³⁻]との積はリン酸ランタンの溶解度積 (K_{SP}=10^{-28.15})⁸⁾に十分達するので,簡単のためTMPは(3)-(5)式をまとめた(11)式により加水分解し,生成するリン酸 からリン酸ランタンが生成するものと近似的に考える。

 $PO(CH_3O)_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3CH_3OH$ (11)

3.2 リン酸ランタンの形態に及ぼす反応条件の影響

100 以下では,TMPの加水分解速度が小さいので,リ ン酸ランタンを合成するためには,高温水中で加水分解を 促進する必要がある。また,TMPはメタノールのリン酸エ ステルであるから酸性溶液中では水素イオンがその加水分 解を促進することは容易に推測できる。以下,温度,pH, 反応原料初濃度等が,生成するリン酸ランタンの形態に及 ぼす影響について検討した。

3.2.1 温度の影響

TMP濃度および塩化ランタン濃度をそれぞれ10mMとし, 120 ,4時間では沈殿物は生成しなかった。130 では2時間 後にわずかな濁りが認められた。また,140 以上では2時間 で白色沈殿が生成した。なお,各温度の生成物のP/Laモル 比は化学分析の結果すべて1.00±0.02であった。

4時間後の生成物に及ぼす温度の影響をFig2のSEM写真, およびFig3の粉末X線回折図で示す。また,(120)面と(111) 面からのピーク強度比(I(120)/I(111))に対する温度の影響 をFig4に示す。なお,本報告中では,面指数(hkl)の面から のピーク強度をI(hkl)と表示する。Fig2によると何れも針状 晶で,130 のものは150 以上のものより細いが,150 以 上では,温度による形態上の差はない。後述の沈殿率曲線 (Fig21)より130 ,4時間の沈殿率は10%以下であり,ま た80%に達するのに9時間を要することから,130 の沈殿 は比較的沈殿初期の形態と考えられ,150 の沈殿との比較 により,主に太さ方向に成長することが分かった。粉末X 線回折図より,各温度で生成した沈殿は何れもモナザイト 型(以下M型あるいは単にMで示す)の結晶で,図中に示 した指数付けに基づいて求めた格子定数は,a=6.86, b=7.10,c=6.48, =104.0°であった。130 における (120)面など面指数(hkl)でI=0である面からのピーク強度が小 さく,このことはFig4にも示されている。すなわち,130 (沈殿率約8%)のピーク強度比(I(120)/I(111))は150 (沈 殿率約80%)のものより明らかに小さい。また150 以上 では,温度が高い程ピークも大きくなるが,ピーク強度比 に変化はなく,温度が形態に影響しないことがわかった。



(a) 130 °C



(c) 160 °C



(b) 150 °C



Fig.2 Effect of temperature on the morphology of $LaPO_4$ -(M). [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 4h. Temp. / : (a) 130, (b) 150, (c) 160 and (d) 170.



Fig.3 XRD patterns of LaPO₄-(M) prepared at various temperatures / : (a) 130, (b) 150, (c) 160 and (d) 170. [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 4h.



Fig.4 Effect of temperature on the ratio I(120)/I(111) of LaPO₄-(M). [LaCI₃], [TMP]: 10mM, 4h. Temp.: 130-170 .

3.2.2 時間の影響

TMPおよび塩化ランタン濃度をそれぞれ,10mMとし, 160 で1,4,および6時間の沈殿物のSEM写真をFig5に 示す。1時間(沈殿率:約40%)の結晶と6時間(沈殿率:約 100%)の結晶を比較しても長さの違いはほとんどなかった が,太さは時間と共に僅かに増加した。その粉末X線回折 図をFig6に,(120)面と(111)面のピーク強度比をFig7に示す。 時間と共にピーク強度は大きくなり,特に,太さ方向に成 長することがわかる。

160 ,4時間で沈殿率はほぼ100%に達し,形態的にも6 時間のものと違いがなかったので沈殿は4時間で終了したものとして,特に断らない限り,以下はこの反応条件で,pH, モル比,初濃度およびメタノール濃度の影響を調べた。



Fig.5 Effect of reaction time on the morphology of LaPO₄-(M). [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 160 Reaction time /h: (a) 1, (b) 4 and (c) 6.



Fig.6 XRD patterns of LaPO₄-(M) prepared at reaction times /h: (a) 1, (b) 4 and (c) 6. [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 160 .



Fig.7 Effect of reaction time on the ratio I(120)/I(111) of LaPO₄-(M). [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 160 .

3.2.3 pHの影響

(1)初期pH調整の場合

塩酸により初期pHを20,24,30,および45に調整し, 160,4時間における沈殿のSEM写真をFig8に,粉末X線 回折図をFig9に示す。Fig8からは形態の違いは見られず, Fig.9からも初期pHによる結晶型への影響はなかった。これは,短時間でTMPの加水分解反応が進み,pHは何れもほぼ20付近に収束するために,このpH領域では沈殿生成速度にあまり差がないことに起因していると考えられる。







(c) pH3.0



.

(d) pH4.5

Fig.8 Effect of initial pH on the morphology of LaPO₄-(M). [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 4h, 160 Initial pH: (a) 2.0, (b) 2.4, (c) 3.0 and (d) 4.5.



Fig.9 XRD patterns of LaPO₄-(M) prepared at the initial pH (a) 2.0, (b) 2.4, (c) 3.0 and (d) 4.5. [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 4h, 160

(2) 緩衝剤によるpH保持の場合

酢酸 - 酢酸ナトリウム (005 M) 緩衝液を用いpHを35, 4.0,4.5および5.0に保って合成した沈殿物のSEM写真を Fig.10に,粉末X線回折図をFig.11に示す。Fig.10によると, このpH範囲では,すべて1次粒子が凝集して生成したと思 われる球状粒子を生成し,pH3.5および4.0では比較的単分 散であった。その平均粒径は高pH程小さく,pH3.5で1.6 μ m,pH4.0で0.93 μm,pH4.5で0.58 μmであった。pH5.0では 分散性が低く測定できなかった。

Fig.11によると,すべての結晶はM型であったが,その 結晶性は低く,また,JCPDSカードのピークデータに一致 しないピークがあった。相同定はできなかったが,粒径が 大きい低pH程このピーク強度は大きくなった。こうした LaPO₄-(M)ではない結晶の存在がLaPO₄-(M)の結晶成長を抑 制し凝集が進んだものと考えられる。



(a) pH3.5



(c) pH4.5



(b) pH4.0



(d) pH5.0

Fig.10 Effect of pH on the morphology of LaPO₄-(M) with NaAc buffer solution. [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 160 , 4h. pH: (a) 3.5, (b) 4.0, (c) 4.5 and (d) 5.0.



Fig.11 XRD patterns of LaPO₄-(M) prepared at the pH: (a) 5.0, (b) 4.5, (c) 4.0 and (d) 3.5 with NaAc buffer solution. [LaCl₃], [TMP]: 10mM, 160 , 4h.

3.2.4 初濃度の影響

TMPおよび塩化ランタン濃度を共に,10,25,50,およ び100mMとしてLaPO₄-(M)の合成を行った。得られた沈殿 物のSEM写真をFig.12に示す。初濃度が高い程,放射状に 凝集した針状晶の形態は崩れ,100mMでは長めの紡錘状と なった。これは初濃度が高い程,加水分解で生成するリン 酸濃度が高くなり,多数の核が早期に生成し,結晶が十分 成長できなかったことによる。初濃度は,反応開始時の TMPの加水分解および核生成速度を支配し,生成する核の 数や粒成長条件に影響するので,得られる結晶の大きさや 形態を大きく左右するものと考えられる。粉末X線回折図 をFig.13に, (120)面と(111)面とのピーク強度比をFig.14に示 す。生成物はいずれもLaPO₄-(M)の単一相であった。初濃 度が低い程,配向性に基づく高いピーク強度比を示し,こ の傾向は,SEM観察の結果とも一致した。



(a) 10 mM





25 mM





Fig.12 Effect of initial concentration on the morphology of LaPO₄-(M), 160 , 4h. [LaCl₃], [TMP] /mM: (a) 10, (b) 25, (c) 50 and (d) 100.



Fig.13 XRD patterns of LaPO₄-(M) prepared in the initial concentration/mM: (a)10, (b)25, (c)50,and (d)100. 160 ,4h. Lattice constants of (a) are a=6.86 , b=7.10 , c=6.48 and =104.0°.





3.2.5 モル比の影響

反応開始時の[TMP] / [LaCl₃]モル比が 0.33 - 30において得 られる結晶の形態に及ぼす影響を調べた。なお,低濃度側 の濃度を10mMとした。SEM写真をFig.15に,粉末X線回 折図をFig.16に示す。Fig.15より,何れも放射状に広がった 針状の結晶であった。また,Fig.16よりM型の結晶に帰属 することができた。初濃度は核生成に影響するものと考え られるが,モル比に関しては実験の範囲で結晶型に及ぼす 影響はなかった。

[TMP]/[LaCl3]: 1.0

 $i_{\text{TMP}}(\text{LaCh}): 0.3$

ものと思われる。

次に,TMP濃度を10mMとし,塩化ランタン濃度を1-

10mMで合成した結晶のSEM写真をFig.17に示す。また,

SEM写真から測定したアスペクト比をTable 1に示す。モ

ル比が高い, すなわち[LaCl₃]が小さい程アスペクト比が小 さい傾向がある。モル比10([LaCl₃]=1mM)では針状とい

うよりもむしろ紡錘状となっている。これは,核生成の段

階でLa³⁺が急激に消費され,核の数に対して[La³⁺]が低くな

ったため,放射状に成長できなかったことが原因している

2um



[TMP]/[LaCl3]: 3.0



Fig.16 XRD patterns of $LaPO_4$ -(M) prerared in the various mole rations. 160 ,4h.

	(a)	(b)	(C)	(d)
[TMP]/[LaCl ₃]0.33	0.50	1.0	3.0
[TMP]/mM	10	10	10	30
[LaCl ₃]/mM	30	20	10	10



Fig.17 Variation of the morphology of $LaPO_4^-$ (M) prerared in the various mole rations. 160 ,4h.

	(a)	(b)	(c)	(d)
[TMP]/[LaCl ₃]	1	2	5	10
[TMP]/mM	10	10	10	10
[LaCl ₃]/mM	10	5	2	1

Table 1 Effect of [TMP] / [${\rm LaCL}_{\rm 3}$] on the aspect ratio.

[TMP]/[LaCl ₃]Aspect ratio			
1	16		
2	9.9		
5	9.4		
10	4.5		

3.2.6 メタノール濃度の影響

メタノール濃度を10,25,および50vol%とし,その形態 に及ぼす影響を調べた。Fig.18に得られた沈殿のSEM写 真を示す。10%では針状結晶であったが,25%では,針状 への成長は未発達で,さらに50%では,ほぼ球状の凝集沈 殿となった。これらの粉末X線回折図をFig.19に,ピーク 強度比をFig20に示す。何れもM型で,メタノール濃度が 高い程,全体的にピーク強度は小さくなるが,(112)+ (012)面,(131)面,(111)面などのは逆に大きくなる傾向 があった。形態的にはFig.10(c)に示したpH4.5のものに似 ているが,Fig.19(c)とFig.11(b)の比較から,結晶性は, メタノール50%のものの方が高かった。pHは制御してい ないので,15-2程度で沈殿が生成したと思われるが,こ のpHでは[PO₄³]が極めて小さいためリン酸ランタンの生成 速度も小さく,結晶性がある程度高くなったのであろう。 従って,球状に凝集した原因は,結晶性が低いことにある のではなく,c軸方向など特定の方向への成長がメタノー ルの存在によって抑制され,針状の大きな結晶に成長でき ず,比較的微細な粒子状の結晶にとどまり,その表面エネ ルギーを低下させるため,球状に凝集したものと考えられ る。メタノール50vol%の時の球状凝集粒子の平均粒径は 0.85µmであった。また,Scherrerの式を用い,(120)面の ピークから求めた結晶子の大きさは17nmであった。



(a) 10 vol%

(b) 25 vol%

(c) 50 vol%

Fig.18 Effect of the addition of methanol on the morphology of $LaPO_4$ -(M). [$LaCl_3$], [TMP] :10mM, 160 ,4h. [CH_3OH]/vol%:(a)10,(b)25,(c)50.



Fig.19 XRD patterns of $LaPO_4$ -(M) prepared in the concentration of methanol / vol% : (a)10, (b)25 and(c)50. [$LaCl_3$] , [TMP] :10mM,160 ,4h.



Fig.20 Effect of the addition of methanol on the ratio of the intensity of XRD peaks of LaPO₄.(M). [LaCl₃], [TMP]:10mM,160 ,4h. : I(120) / I(111), : I(120) / (I(112)+I(012)).

3.3 リン酸ランタンの沈殿速度に及ぼす反応条件の影響

目的の沈殿物は,(1)TMPの加水分解によるリン酸の生 成,(2)LaPO₄-(M)の結晶核の生成,(3)LaPO₄-(M)の結晶成長 過程を経て生成する。

リン酸と塩化ランタンの反応速度は大きく,TMPが分解 してリン酸が生成すれば,短時間でLaPO₄-(M)が沈殿する ものと思われる。しかしながら,100 以下の場合,短時間 ではLaPO₄-(M)は沈殿せず,また,溶液pHの低下もわずか なので,(1)の過程が沈殿速度を支配しているものと考えられ る。

TMPはメタノールのリン酸エステルなので,その加水分 解は水自身によるものの他,水素イオンにより触媒される と考えられる。加水分解がTMPについて1次反応と仮定す ると,加水分解速度V_Hは(12)式のように表せる。

$$V_{H} = k_{W} [TMP] + k_{h} [H^{+}] [TMP]$$
(12)

ただし, k_wは水による加水分解, k_hは酸加水分解のいず れも総括速度定数である。また, R_wを水による加水分解速 度, R_hを酸加水分解速度として,

$$V_{\rm H} = R_{\rm W} + R_{\rm H} \tag{13}$$

と表せる。

本法におけるLaPO₄-(M)の沈殿速度に及ぼす温度,初期 pHおよびpH緩衝剤濃度の影響は,これらの条件がTMPの 加水分解を構成する $R_w \ge R_h$ に対して及ぼす影響と同じ意味 を持つものとして,以下に検討する。

3.3.1 温度の影響

Fig.21にLaPO₄-(M)の沈殿曲線に及ぼす温度の影響を示 す。130 ,140 では初期沈殿速度は小さいが,沈殿率の 上昇と共に加速され,沈殿率はS字曲線を示した。160 以 上では初期速度も大きく,沈殿率は直線的に増加した。こ れは,反応容器を空気浴恒温槽に入れてから所定温度に達 するまでの2時間(t=0)で,160 および170 の場合は, 既にTMPの加水分解と,それに続くLaPO₄-(M)の初期沈殿 反応が進み,その反応に対応した水素イオンが生成したた めに,これ以後のpH変化は小さく,V_Hがほぼ一定となっ たことが原因と思われる。

温度が高いほど初期沈殿速度が大きいことからTMPの水加水分解が反応初期の律速過程であることが定性的に推察される。TMPの加水分解では,溶液pHが高い反応初期は, R_w>>R_hなので,R_wに対する温度の影響が大きいことを示し,水加水分解反応が律速過程であることが分かる。一方, 加水分解が進むと温度による速度への影響は余り大きくは ない。この領域では水素イオン濃度が高く, R_h>R_wなので, R_hに対しては温度の影響は比較的小さいものと思われる。



Fig.21 Effect of temperature on the precipitation curves of La³⁺[La³⁺]/[PO₄³⁻]=1/1, initial[La³⁺]=10mM. Temperature/ : 130, 140, 150, 160and 170.

3.3.2 酢酸ナトリウム濃度の影響

Fig.22およびFig.23に酢酸ナトリウム濃度0-45mMにおけ るLa³⁺の沈殿率と,それに対応した溶液のpHを示す。酢酸 ナトリウム濃度が30および45mMのときは,沈殿速度はほ ぼ一定であり、4時間で沈殿率はそれぞれ32%および40%に 達し,その間pHはわずかに低下しただけである。酢酸ナト リウムが緩衝作用を示す間は, TMPの加水分解速度はほぼ 一定であるが,詳しく見ると,時間と共にわずかずつ低下 するように見える。pH=5ではR_w>>R_bであり, R_wが[TMP] に比例するとすると, [TMP]は沈殿に伴って低下するので, R..も少しずつ低下したことを示している。15mMの場合は 2時間から沈殿率がS字曲線を描いている。これに対応し て, Fig.23に示されるように, 酢酸ナトリウムの緩衝作用 が不足し,溶液pHが急速に低下している。pHが低下する と, TMPの酸加水分解速度Rhが増大するので, これがLa³⁺ の沈殿速度の増大に対応していることが,この結果からも 明らかである。

30mMと45mMの0 - 4時間,および15mMの0 - 2時間は, pHが4.8 - 4.2でほぼ一定である。この時の沈殿曲線はFig.22 に示されるようにほぼ直線と見なせ,傾きが(12)式に対応 するものと考えられる。反応に伴って[TMP]は減少するが, 1時間,30mMの[TMP]=9.0mM,pH4.5とし,傾きからこの 時の反応速度V_{30mM}を求めると,

$$V_{30mM} = k_{W} [TMP] + k_{h} [H^{+}] [TMP]$$

= $(k_{W} + k_{h} \times 10^{45}) \times 9.0 \times 10^{3}$
= $9.7 \times 10^{4} (mol \cdot l^{-1} h^{-1})$ (14)

となる。また,0mMのpHも20-1.7でほぼ一定,沈殿曲線 も0-2時間でほぼ直線と見なし,1時間,0mMの[TMP]=9 mM,pH=1.9としてこの時の反応速度V_{0mM}を求めると,

$$V_{0mM} = k_{W} [TMP] + k_{h} [H^{+}] [TMP]$$

= (k_W + k_h × 10^{-1.9}) × 5.9 × 10⁻³
= 2.7 × 10⁻³ (mol · l⁻¹ h⁻¹) (15)

となる。

(14)および(15)式から $k_w = 0.11$ (h⁻¹) kh = 28 (mol⁻¹lh⁻¹)と求 まる。水による加水分解速度と水素イオンによる触媒反応 による加水分解速度が同程度となるpHは, $R_w = R_h$, すなわ ち, 0.11・[TMP]=28・[H⁺][TMP]から pH2.4となる。従って, TMPの加水分解によって, pH<2.4になると, $R_w < R_h$ とな り, 加水分解は水素イオンによって加速されるものと考えら れる。



Fig.22 Effect of NaAc concentration on the precipitation curves. [LaCl₃] [TMP] 10mM,160 ,4h.[NaAc] /mM: 0, 15, 30 and 45.



Fig.23 Effect of NaAc concentration on the change of pH with reaction time. [LaCl₃] [TMP] 10mM,160 , 4h.[NaAc] /mM: 0, 15, 30and 45.

3.3.3 メタノール濃度の影響

Fig24にメタノール濃度の沈殿率曲線への影響を示す。メ タノール濃度が高い程,TMPの加水分解が抑制され沈殿速 度は小さいことが分かる。これは水-メタノール混合溶媒系 で,メタノール濃度が増すと水および水素イオンの活量が 低下し,V_Hを構成するR_wおよびR_hが共に小さくなるので TMPの加水分解速度が低下したものと考えられる。





リン酸エステルの加水分解を利用する新しい希土類リン 酸塩の合成法として,TMPと塩化ランタンからリン酸ラン タンを合成する均一沈殿法を検討し,次の結果を得た。 (1)TMPは130 以上で速やかに加水分解し,160 では4時 間程度でリン酸ランタン - (M)が定量的に沈殿した。 (2)生成物は結晶化の程度の差はあるがほとんどが長さ2-3 µmの針状のリン酸ランタン - (M)でP/Laモル比はほぼ1.00 であった。

(3)酢酸ナトリウムを用いpHを4以上に保つか,メタノール を多量(50vol%)に加えるなど,結晶の成長を抑制するこ とにより,リン酸ランタン-(M)の球状凝集粒子が生成し た。平均粒径は酢酸ナトリウム濃度 30mMの時0.63 µ m, メタノール50vol%の時0.85 µ mであった。

(4)原料濃度が10mM程度の場合は,初濃度やモル比が多少 異なっても,生成物の形態には明瞭な相違はなかったが, 初濃度100mMの場合および [LaCl₃]を1mMとして[TMP]/ [LaCl₃]モル比を10とした場合は共に紡錘状の単分散粒子と なった。

(5) TMPの加水分解がLaPO⁴-(M)の沈殿反応の律速過程であ り,またTMPの加水分解は水によるものと生成する水素 イオンによる自己触媒的なものの2つの反応からなるもの と考えられた。

(6) TMPの水による加水分解速度定数k_wは0.11 h⁻¹,水素イ オン触媒反応による酸加水分解速度定数k_hは28M⁻¹h⁻¹と見積 られた。これらから,160 において,pH<2.4では水素イ オンによる酸加水分解速度が大きく,急速に加水分解反応 が進むことが分かった。

謝 辞

本研究は東北大学大学院工学研究科 奥脇昭嗣教授の御指 導の下に行われました。ここに奥脇先生に対し深く感謝の 意を表します。また,実験にご協力いただいた現在東京エ レクトロン東北株式会社塩谷朋弘氏に深く感謝の意を表し ます。

文 献

1) P.E.D.Morgan, D.B.Marshall, *J.A.m.Ceram.Soc.*, 76, 1553(1995).

- 2) F.H.Firsching, S.N.Brune, J.Chem.Eng.Data, 36, 93(1991) .
- 3) 藤代芳伸, 東北大学博士学位論文(1995).
- 4) F.H.Westheimer, S.Hung, F.Covis, *J.A.m.Chem.Soc.*, 110, 181(1988) .
- 5) T.Hattori, Y.Iwadate, T.Kato, *Advanced Ceramic Materials*, 3, 426(1988).
- 6) T.Hattori, Y.Iwadate, T.Ito, *J.Mater.Sci.Lett.*, 10, 1366(1991) .
- 7) 服部豪夫, 青木卓也, 日本セラミックス協会年会講演予 稿集, 1992, p.297.
- 8) 分析化学事典編集委員会,"分析化学事典",共立出版 (1987), p.511.



著 名 馬居 一義 Kazuyoshi TORII 所属 研究開発本部 評価技術部