

ジルコニアおよびチタニア微結晶の液相合成と  
ゾルゲル多結晶薄膜の調製

江 副 正 信

## 目次

	頁
第1章 緒論	
1. 1 はじめに	4
1. 2 従来の研究	5
1.2.1 微粒子の調製	5
1.2.2 ゼルゲル法によるセラミックスの調製	10
1.2.3 酸化物多結晶薄膜の調製	10
1. 3 本研究の目的と経過	12
第2章 単斜晶ジルコニア微結晶の液相合成と粒子性状	
2. 1 緒言	16
2. 2 実験方法	16
2.2.1 $ZrOCl_2$ 水溶液の加熱加水分解	16
2.2.2 測定	16
2. 3 結果	17
2.3.1 濃度および処理温度による影響	17
2.3.2 処理時間による影響	19
2.3.3 共存イオンによる効果	20
2. 4 考察	23
2.4.1 加水分解生成物	23
2.4.2 孤立および凝集粒子の生成機構	23
2. 5 結言	26
第3章 単斜晶ジルコニア微結晶からのゼルゲル薄膜の調製	
3. 1 緒言	27
3. 2 実験方法	27
3.2.1 薄膜の調製	27
3.2.2 測定	28

3. 3	結果と考察	2 8
3.3.1	ZrO <sub>2</sub> ゾルゲル薄膜の形成	2 8
3.3.2	ゾルゲル薄膜の加熱変化と配向性	2 9
	①加熱変化 ②粒子配向 ③微組織	
3.3.3	イオン添加による配向性固溶体薄膜の調製	3 5
	① 3 mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 薄膜	3 5
	② 10 mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 薄膜	4 0
3. 4	結言	4 1
第4章 ジルコニア固溶体微結晶の合成とゾルゲル薄膜の調製		
4. 1	緒言	4 3
4. 2	実験方法	4 3
4.2.1	試料調製	4 3
4.2.2	測定	4 4
4. 3	結果と考察	4 4
4.3.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 系微結晶	4 4
4.3.2	CaO-ZrO <sub>2</sub> 系微結晶	4 8
4.3.3	安定化立方晶ZrO <sub>2</sub> 薄膜の調製	5 1
4. 4	結言	5 3
第5章 チタニア微結晶ゾルゲル薄膜の調製と結晶配向		
5. 1	緒言	5 5
5. 2	実験方法	5 5
5.2.1	ゾルの調製	5 5
5.2.2	ゾルゲル多結晶薄膜の調製	5 6
5.2.3	測定	5 6

5. 3	結果と考察	5 6
5.3.1	熟成および水熱処理生成物	5 6
5.3.2	TiO <sub>2</sub> ゾルの成膜性とゲル膜の加熱変化	5 9
5.3.3	結晶粒子の配向	6 0
5.3.4	微組織	6 4
5. 4	結言	6 5
第6章 ジルコニア-チタニア-酸化鉛系多結晶薄膜の調製と結晶配向		
6. 1	緒言	6 7
6. 2	実験方法	6 7
6.2.1	ZrO <sub>2</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、ZrTiO <sub>4</sub> 薄膜の調製	6 7
6.2.2	鉛との反応	6 8
6.2.3	測定	6 8
6. 3	結果と考察	6 9
6.3.1	PbZrO <sub>3</sub> 薄膜	6 9
6.3.2	PbTiO <sub>3</sub> 薄膜	7 1
6.3.3	P Z T 薄膜	7 4
	①ZrTiO <sub>4</sub> 薄膜の生成 ②P Z T 膜の生成	
6. 4	配向薄膜の生成機構	7 5
6. 5	結言	7 6
第7章 総括		7 7
	引用文献	8 0
	著者発表の研究論文	8 4
	謝辞	8 5

## 第1章 「緒 論」

### 1. 1 はじめに

ジルコニアおよびチタニアを主成分とするセラミックスは、共に単一酸化物および複合酸化物として各種分野で実用されている。それらの性質、特性および用途の概略は以下のものである。

ジルコニア( $ZrO_2$ )は、融点 約 $2680^{\circ}C$ で、ジルコンサンドおよびバデライト鉱を原料にして製造され、温度により単斜晶、正方晶、立方晶の三つの結晶構造が存在し、 $1000^{\circ}C$ 付近の転移(正方晶 $\rightarrow$ 単斜晶)で数パーセントの急激な容積変化を起こし、ち密な焼結体は冷却時に起こるき裂や破壊のため常法では製造できない。このため、結晶転移を抑制する安定化剤として $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ を固溶して安定化および部分安定化ジルコニアとして用いられている。その主な用途として、安定化ジルコニアはその高融点性により耐火材に、酸素イオン伝導性を利用し酸素センサー、酸素ポンプ、燃料電池に、導電性により発熱体、温度センサーに、更に単結晶は宝石に応用されている。又、部分安定化ジルコニアは、高強度、強靱性を利用し、切物、耐磨耗材、治工具、機械部品等に応用されている。

チタニア( $TiO_2$ )は、融点  $1840^{\circ}C$ で、ルチル鉱およびイルメナイト鉱を原料に精製され、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの三つの結晶系があり、高温では結晶転移し総てルチルとなる。チタニアは主に顔料として用いられるが、誘電特性を利用しセラミックコンデンサーに、半導性により湿度センサー、酸素センサー、光エネルギーの変換素子等に、高い触媒活性を利用し $NO_x$ の還元触媒に、又単結晶は宝石に応用されている。

更に、複合酸化物としては、 $PbTiO_3$ および $Pb(Zr, Ti)O_3$ 等のペロブスカイト型結晶として、その圧電特性を利用し振動子、共振子、フィルター等に、又透光性のあるPLZTは電気光学的特性を利用し光シャッター、閃光遮断メガネ等に応用されている。

以上のセラミックスは単結晶以外は多結晶体であり、焼結セラミックスであるため出発原料微粒子が製品の性質に大きく影響する。特に最近の技術の高度化とともに、これらのセラミックスもますます高性能化、高品質化が望まれ、セラミックス製造過程における出発原料粒子の特性制御が極めて重要な課題となり、新しい原料微粒子と新しい成形方法による新しいセラミックスの製造プロセスが必要となっている。本研究はジルコニアおよびチタニアの結晶性微粒子を溶液中で合成すること、並びにそれを用いたゾルゲルプロセスにより薄膜状セラミックスの調製とその特徴を明らかにすることを目的としたものである。

## 1. 2 従来の研究

### 1.2.1 微粒子の調製

微粒子の製造法は breaking-down process と building-up process に大別することができる。前者は一般に機械的粉碎方法が使用され、ボールミルやアトリッター等の粉碎機により微粉化を行なう方法で、1  $\mu\text{m}$ 以下の微粒子を効率よく得るのは困難であり、粉碎時に導入される不純物や歪、あるいは粒度分布の不均一性などの欠点を有している。後者はイオンや原子から核生成と成長の2つの過程によって粒子を造り上げる方法で、粒形、粒径分布、結晶性などを制御した微粒子を合成することが可能であり、セラミックスの高性能化および高品質化のための原料調製法として期待されている。この方法はその媒体が気相か液相かによって2通りに大別できる。

気相を用いる方法には、成分蒸気の凝縮や気体成分の化学反応によって各種形態の固体粒子を析出させる方法がある。これまで  $\text{ZrO}_2$  については、ジルコニウム塩をプラズマ炎中で処理し約150nmの正方晶  $\text{ZrO}_2$  微粒子<sup>1)</sup>を、また  $\text{ZrCl}_4$  の蒸気を  $\text{O}_2$  または  $\text{N}_2$  中で1100~1250 $^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより40~250nmの球状および正形状の正方晶  $\text{ZrO}_2$  微結晶粒子を生成<sup>2)</sup>させる研究、また  $\text{TiO}_2$  については、 $\text{TiCl}_4$  の蒸気を水蒸気、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  の各種気体と混合させ

800℃以上の反応によりアナターゼおよびルチル型のTiO<sub>2</sub>微結晶を生成<sup>3)~8)</sup>させる研究がある。気相から生成する微粒子は 1)数十~数百nmの粒径 2)狭い粒径分布 3)結晶質 4)凝集が少ない 5)高純度であるというような特徴があるが、この方法は装置が大がかりになり、微粒子の捕集が困難という欠点がある。液相を用いる方法としては、これまでは水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの化合物を沈澱として生成させ、その後熱分解、機械的粉碎処理により微粒子を得る方法が主体であった。しかし、この方法も粒子形状、粒径およびその分布などを制御することができず、粉碎処理が必要となる欠点がある。これに対し金属アルコキシドの加水分解や塩水溶液の加水分解、水熱処理などは、液相中で、粒形、粒径分布、結晶性等を制御した微粒子を直接調製できる。また、この方法は後述するゾルゲルプロセスに応用できるので最近次第に注目されつつある。ジルコニアおよびチタニア微粒子を液相から合成する研究は極めて多く、それらをまとめると以下のようなものである。

#### ①アルコキシド法による微粒子の合成

ジルコニウムおよびチタニウムのアルコキシドが水に接触すると急激に加水分解して、水酸化物および含水酸化物に変化することを利用するもので、それらアルコキシドをベンゼン、イソプロパノール等有機溶媒に溶かし、その溶液に水を添加して、加水分解を起こさせ、その後洗浄、乾燥、仮焼することにより、ZrO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>の微粒子を得る。

Fegleyら<sup>9)</sup>はZrとYのアルコキシドの加水分解、熱処理により約0.2μm径の球状のZrO<sub>2</sub>およびY固溶のZrO<sub>2</sub>粒子を生成させた。また池本ら<sup>10)・11)</sup>もZrおよびTiのアルコキシドの制御された加水分解により共に約0.7~0.8μmの単分散の球状粒子を得ている。

アルコキシド法は 1)高純度 2)均一な化学組成比 3)0.1μm以上の球状粒子 3)高反応性等の粒子を与える特徴がある。しかし、他の方法に比べ極めて高価につくこと、また一般にこの方法で得られた微粒子は密度の低いものであることな

どの欠点がある。

## ②加水分解および水熱処理法による微粒子の合成

### イ)ジルコニア微結晶粒子

最初、Clearfield<sup>12)</sup>は1 mol/lの $ZrOCl_2$ 水溶液にアンモニア水を加えて、液のpHを1~2.5に調整し、それを数10時間還流しつつ加熱処理して水和ジルコニア非晶質微粒子を生成させた。村瀬ら<sup>13)~16)</sup>は0.01~1.8 mol/lの $ZrOCl_2$ 水溶液を常圧下で100℃で加熱処理して単斜晶の微結晶が合成できることを示し、0.01 mol/lの $ZrOCl_2$ 濃度の溶液から $10 \times 200 \text{ \AA}$ の粒子、0.1 mol/lからは数10 $\text{ \AA}$ の超微結晶からなる約1000 $\text{ \AA}$ の正形状粒子、0.3 mol/lからはやや丸味を帯びた2000 $\text{ \AA}$ 程度の粒子等様々の形状の単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子を生成させている。更に、Sarcimen<sup>17)</sup>は硝酸ジルコニウムを使用し、150~240℃と高い温度で6時間の水熱処理を行ない単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子を得ている。その微粒子は150℃処理で $243 \pm 5 \text{ \AA}$ 、180℃処理では $1722 \pm 9 \text{ \AA}$ で処理温度の上昇とともに結晶性は向上した。

次に、 $ZrOCl_2$ 溶液にアンモニア水を添加して得た無定形水和 $ZrO_2$ の水熱処理による微粒子の生成に関しては、Mitsuhashiら<sup>18)</sup>は純水中、215~245℃の処理で正方晶の100~2000 $\text{ \AA}$ の微粒子を生成させ、村瀬ら<sup>19)</sup>はHCl、 $HNO_3$ 水溶液中100℃での処理でpH1.0の場合単斜晶 $ZrO_2$ 、pH1.4の場合は単斜および正方晶 $ZrO_2$ を生成、pHがそれ以上高くなると非晶質のままであることを示した。またNishizawaら<sup>20)</sup>はNaOH溶液中処理で120℃で立方晶微粒子を、300℃以上で $150 \times 30 \text{ nm}$ の棒状の単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子を生成させた。更にTaniら<sup>21)</sup>はKF、LiCl、KBrなどの水溶液中の100 MPa、200~600℃、24hrの処理により、KF溶液中200℃の処理で粒径16nmの単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子、またLiCl溶液中300℃の処理で19nmの単斜晶 $ZrO_2$ と15nmの正方晶 $ZrO_2$ 微粒子を生成させている。次に、安定化剤の共存下ではBurkinら<sup>22)</sup>はZrとYの共沈水酸化物を190℃、1hrの処理で $1500 \pm 35 \text{ \AA}$ のYの固溶した微粒子を生成、またHaberkoら<sup>23)</sup>は



ZrとCaの共沈水酸化物を水熱処理することにより220℃ 4hrでは約11nmのCaが固溶したZrO<sub>2</sub>微粒子を生成したが、しかし処理温度を260℃に上げると単斜晶の微粒子が一部に生成してきた。またNishizawaら<sup>24)</sup>は無定形水和ジルコニアを0.01~1.0mol/lの酢酸Caや酢酸Mn(II)の水溶液中270℃で処理し、平均粒径10nmの立方晶ZrO<sub>2</sub>固溶体微粒子を生成させたが、200℃以下の処理ではCaの取り込みも結晶化も起こらなかったとしている。

更に、吉村ら<sup>25)</sup>は純水中のジルコニウム金属を400℃以上100MPa3時間の処理で平均径24nmの単斜晶ZrO<sub>2</sub>微粒子を生成、純水のかわりにCaを含む水溶液を用い単斜晶ZrO<sub>2</sub>に加え立方晶ZrO<sub>2</sub>微粒子を生成させている。

#### ロ)チタニア微結晶粒子の液相合成

牧<sup>26)</sup>は硫酸チタン水溶液に、室温で液の最終pHが3~8になるまでアンモニア水を加え、加水分解を起こさせアナターゼ型の見掛け結晶子径が20~60Åの微粒子を生成させた。またWeiserら<sup>27)</sup>は100℃でTiCl<sub>4</sub>、Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の加水分解により、前二者からルチル、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>からアナターゼ微粒子を生成させた。次ぎに、TiCl<sub>4</sub>の加水分解からのTiO<sub>2</sub>の生成に関しては特に詳しく検討されており、まず舟木ら<sup>3)、28)、29)</sup>はTiCl<sub>4</sub>の加水分解の際にHCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等を添加し、HCl溶液中からは1μm程度のルチル粒子、その他の添加の場合は0.1~1μmのアナターゼ粒子が生成させ、HCl溶液中に少量のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が混入されるとアナターゼが生成することを示した。また、飯田ら<sup>30)</sup>はTiCl<sub>4</sub>の100℃の加水分解の際にTiCl<sub>4</sub>の重量モル濃度を変えて結晶の生成を検討し、TiCl<sub>4</sub>の重量モル濃度が1~5mol/1000gH<sub>2</sub>Oでは10~30μmのルチル粒子、0.4~0.7mol/1000gH<sub>2</sub>Oでは0.1~0.5μmのアナターゼ粒子、その中間濃度ではルチルとアナターゼの混合粒子を生成させた。

次ぎに、水熱処理による微結晶粒子の生成に関しては、Matthews<sup>31)</sup>はTiCl<sub>4</sub>溶液にアンモニアを添加して得た無定形酸化チタンの300~600℃の処理により、

pHの低い場合はルチル、pHが高くなるとアナターゼ微結晶を生成させ、アナターゼ結晶は無定形酸化チタンの構造再配列により、又ルチル結晶は溶解析出により結晶化すると考察した。また太田ら<sup>32)</sup>も無定形酸化チタンをフッ化物溶液中、350~600℃の処理を行ない、KF溶液からは主にチタン酸カリを、CsF溶液からは1~30 $\mu\text{m}$ 程度のアナターゼ粒子を、またNaF溶液からは420℃以上で数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ のルチル粒子を生成させている。

更に、太田ら<sup>33)</sup>はNaF溶液中、Ti金属粉末を200℃以上の水熱処理することにより、塩水溶液の加水分解および含水酸化チタンの水熱処理においては生成することがなかったブルックait型TiO<sub>2</sub>微結晶を生成させた。単一相のブルックaitはNaF濃度0.5mol/kg以上で、200~300℃の温度範囲で1日以内の処理で得られた。更に太田ら<sup>34)</sup>はブルックait型TiO<sub>2</sub>の生成について調べ、TiH<sub>2</sub>、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、水酸化チタン等をNaF溶液中300℃以上の処理によりTiH<sub>2</sub>およびTiOから10 $\mu\text{m}$ 以上のブルックait型TiO<sub>2</sub>粒子を生成させている。

以上のように加水分解および水熱法からは微粒子が水中で合成でき、その微粒子は1)高純度 2)結晶質 3)微細 4)反応性が良い等の特徴がある。従来、液相法によるこれらの微粒子は一般に粉末としてセラミックスに応用されてきたが、微粒子を原料粉末に調製する場合、特に、微粒子になるほど乾燥などの過程で、粒子の凝集が起こり易く、粒子本来の特性を必ずしも十分発揮されていなかった。液相中に生成する微粒子は合成条件を制御することにより 5)特定の粒子形状 6)孤立粒子 7)粒度分布の幅が狭い等の特徴を与えることも可能であり、これらの微結晶粒子を利用することにより新しいセラミックスの開発が期待できる。例えばゾルゲル法によるセラミックス化を考えることができるが、このような観点からの結晶性微粒子の調製と応用についての研究はまだ行なわれていない。

### 1.2.2 ゾルゲル法によるセラミックスの調製

ゾルおよびゲルとはコロイド化学で用いられる用語で、ゾルとは通常1～100 nm程度の固体粒子(コロイド粒子)が液体中に分散している状態を指し、またゲルとはゾルが濃縮などにより、流動性が失われ、ジェリー状に固化したものを言う。

最近、セラミックスの分野でこのゾルをゲル化し、セラミックス粉末やガラスを調製する方法が次第に用いられるようになり、ゾルゲル法と呼ばれている。

これまでに、粉末の調製では、金属塩を出発原料として調製された水酸化物および含水化合物の微粒子懸濁ゾルを液滴の形で有機溶媒中に沈降させながら脱水固化させて、微粒子の集合した球形の $ZrO_2$ <sup>35)</sup>、 $Al_2O_3$ <sup>35)</sup>、 $PbZrO_3$ <sup>36)</sup>用粉体が得られている。また製品形状に作り上げるものでは、金属アルコキシドの加水分解、重縮合によるゲル化を利用し、 $SiO_2$ 系ガラス<sup>37)</sup>、 $Al_2O_3$ 透明板<sup>38)</sup>、<sup>39)</sup>、 $SiO_2$ <sup>40)</sup>および $TiO_2$ <sup>41)</sup>繊維、 $Al_2O_3$ 薄膜<sup>42)</sup>等が得られている。

以上、これまでのゾルゲル法では、ゾルおよびゲル中の粒子が主に非晶質または結晶性の低い水酸化物や含水化合物の超微粒子の凝集体であり、結晶質で、良く孤立分散した微粒子のゾルからのゾルゲル法を扱った例はない。微結晶粒子のゾルを用いることにより、ゾルゲル法によるセラミックスの調製において新しい特性、特に結晶相の選定、ち密化、さらに薄膜においては粒子配向等を付加できる可能性がある。

### 1.2.3 酸化物多結晶薄膜の調製

酸化物多結晶薄膜は基板上に付着した膜と独立膜に別けて考えることができる。基板上付着膜はスパッタ、CVDおよび塗布法により最大厚さ数 $\mu m$ のもの、又独立膜はドクターブレード法およびゾルゲル法により最小厚さ数十 $\mu m$ のものが得られている。現在、独立膜では、膜厚に関しては数 $\mu m$ ～数十 $\mu m$ のものを得るのは極めて困難とされている。以下それぞれの方法について述べる。

### ①スパッタ法

これは、30～数KeVのイオンをターゲットと呼ばれる原材料に照射し、ターゲットの表面の原子、分子を蒸発させ、その物質を基板上に薄膜として形成させるものである。本研究に関連する薄膜としては、Iijimaら<sup>43)</sup>はrf-マグネトロンスパッタリング法によりPbO richのPbTiO<sub>3</sub>をターゲットにしてMgO単結晶およびPt配向薄膜の基板上に結晶のc軸が膜面に垂直になるPT薄膜を作製し、又Adachiら<sup>44)</sup>はPZTをターゲットにして、Pt配向基板上に[111]軸方向が膜面に垂直になるPZT薄膜を作製している。

### ②CVD法

これは、金属水素化物、ハロゲン化物、有機金属化合物およびアルコキシドを原料にO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>などを酸化剤として、気相反応を起こさせ基板上に結晶を析出させるもので、Kamataら<sup>45)</sup>はYおよびZrのアルコキシドを用い、N<sub>2</sub>をキャリアーガスとして300～800℃で加熱されたSi基板上に粒子配向したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>およびY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固溶したZrO<sub>2</sub>の薄膜を作製し、又Möllorsら<sup>46)</sup>はチタニウムのアルコキシドを用い、ガラス基板上に約1μmの厚みのTiO<sub>2</sub>薄膜を作製している。

### ③塗布法

金属アルコキシドや有機金属化合物などを液体状態にして基板上に塗布した後、熱分解により基板表面に薄膜を作製する方法で、高橋ら<sup>47)</sup>はジルコニウムアルコキシド溶液の加水分解によりゾルを生成させ、ディップコーティング法によりガラス基板上にZrO<sub>2</sub>薄膜を作製し、その1回のコーティング厚みは1500Å程度であった。また硝酸イットリウムおよび硝酸カルシウムを混合したゾルのコーティングにより固溶体ZrO<sub>2</sub>薄膜も作製している。Yokoら<sup>48)</sup>はチタニウムアルコキシド溶液の加水分解生成ゾルのコーティングによりガラス基板上にアナターゼ薄膜を作製した。

#### ④ドクターブレイド法<sup>49)</sup>

セラミックス粉末を溶媒、可塑剤、結合剤と共に液体中に懸濁させたスラリーをテープ上に受けて、乾燥焼成して膜状に作成するもので、広く工業的にアルミナ基板等に用いられているが、一般に100 $\mu\text{m}$ 以上が実用化されている。また、この方法の改良で、Yanagidaら<sup>50)</sup>は、まず $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の混合物を仮焼した後粉碎し、メチルセルロースを添加混合し、シート状に乾燥成形し、そのシートを焼成して有機物を除去した後、数枚にシートを重ねポリスチレンフィルムへ加圧転写して、更に1700 $^{\circ}\text{C}$ で焼成して100 $\mu\text{m}$ 程度の膜を作製している。

#### ⑤ゾルゲル法

通常、金属アルコキシドの加水分解により生成した沈殿を解膠処理して、ゾル化しバインダーを添加して平板上での乾燥によりゲル膜を形成させ、後焼成して薄膜とするものである。

尾崎<sup>42)</sup>はAlのアルコキシドおよびBaとTiの混合アルコキシドの加水分解により生成したゾルを用いて、それぞれのゲル膜を作製し、焼成することにより20~100 $\mu\text{m}$ の厚みの $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{BaTiO}_3$ 薄膜を作製した。

### 1. 3 本研究の目的と経過

#### 1.3.1 目的

ジルコニアおよびチタニアの微結晶の合成には数多くの方法があるが、塩水溶液および水酸化物の比較的低温での水熱処理により生成する微結晶は、その処理方法の検討により、高純度で結晶相、粒子性状等制御することが可能であり、新しいセラミックス用原料として十分利用できるものと思われる。これまで塩水溶液および水酸化物の加熱処理による微結晶の生成に関しては多くの報告があるが、まだ不明な点も多く、又このように生成した微結晶のセラミックス化への応用については、ほとんど試みられていない。

そこで、微結晶の生成条件、生成相および粒子性状等について更に検討し、新

しい微結晶の合成を行ない、その応用として微結晶ゾルゲル法と呼べる方法を開発して酸化物多結晶独立薄膜の調製を試み、その調製条件、微結晶の膜におよぼす効果および膜の性状等について検討する。

### 1.3.2 経過

工業的処理が比較的容易な100~200℃の低温の水熱条件下で結晶性の良い $ZrO_2$ 微結晶が生成するが、詳細な研究は少ない。 $ZrO_2$ の微結晶ゾルゲル薄膜に利用できる高分散ゾルの生成を第一の目的として、高濃度のオキシ塩化ジルコニウム水溶液およびオキシ塩化ジルコニウムに水溶性の金属塩化物を加えた混合水溶液を低温水熱処理し、 $ZrO_2$ 微結晶の生成条件、生成相および粒子形状等について検討した。

生成する $ZrO_2$ 微結晶は総て単斜晶 $ZrO_2$ の結晶相を示し、 $ZrOCl_2$ の溶液濃度が高く、処理温度が高いほど $ZrO_2$ 微結晶の1次粒子が大きく、凝集の少ない孤立したものになり、又Zr以外の金属塩化物を共存させると、 $Cl^-$ イオン濃度が高いほど、 $ZrO_2$ 微結晶の生成速度は遅くなり、その結晶性もしくは見掛けの結晶子径は低下するが、凝集粒子が粗大化することが分かった。その結果、4 mol/l  $ZrOCl_2$ の水溶液の200℃5日間の処理により、分散性の良い単斜晶 $ZrO_2$ 微結晶からなる $ZrO_2$ ゾルを得ることができた。(第2章)

そこで、この $ZrO_2$ ゾルのセラミックスへの応用として薄膜の調製を行なった。この $ZrO_2$ ゾルは乾燥により小片の膜を形成することができるが、成膜性向上のためPVAを添加して、基板上で乾燥させることによりゲル膜を形成させ、それを基板上から剥ぎ取り焼成することで独立薄膜とした。この方法を微結晶ゾルゲル法と呼んだ。また、得られた薄膜は単斜晶 $ZrO_2$ 結晶のb軸が膜面に垂直な配向を示す性質を持っていることが分かった。この配向はゲル膜形成時に微結晶が既に、b軸を膜面に垂直に配列していることに帰因し、長時間をかけてゲル化した膜ほど配向性が高く、加熱処理によるち密化とともに配向は一層鮮明となった。そこで更に、正方および立方晶の配向膜の調製を目的として、 $ZrO_2$ ゾルに

YCl<sub>3</sub>を添加し同様のゾルゲル法を行なった。その結果、透光性のある正方および立方晶の粒子配向を示す薄膜を得ることができた。(第3章)

次ぎに、ゾルゲル法によるセラミックス薄膜の組成の均質化のため、水溶液中で直接固溶体ジルコニア微結晶を合成することを目的として、ZrとYまたはCaとの共沈水酸化物を低温長時間水熱処理を行なった。Yとの共沈水酸化物の処理からは97℃という極めて低い温度でY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固溶したZrO<sub>2</sub>微結晶が生成した。又Caとの共沈水酸化物の処理では、97℃で立方晶ZrO<sub>2</sub>が生成したが、その微結晶は極めて結晶性が低く、また酸に弱いため塩酸添加によって未反応物と分離し、微粒子だけ取り出すことは困難であった。しかし、水熱処理温度を150℃にすると安定な固溶体微結晶として生成させることができた。得られた各微結晶は分散し、ゾルとなり同様のゾルゲル法により透光性のあるゲル膜を形成し、加熱処理によりY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaOを固溶した立方晶ZrO<sub>2</sub>薄膜となった。これらの薄膜には粒子配向は認められなかった。(第4章)

第3章で得られた微結晶ゾルゲル法による薄膜は、結晶粒子が配向する点で大変特徴的であり、他の酸化物薄膜への応用も興味深いので、TiO<sub>2</sub>薄膜としての有用性は不明であるが、センサー素子や光エネルギーによる水の分解用電極などへの応用に価値があると思われるので、水酸化チタンの低温水熱処理によるTiO<sub>2</sub>微結晶の合成とその薄膜の調製を行なった。水酸化チタンの低温水熱処理では、生成相は処理温度に関係なく、溶液のpH値に依存し、値が低い時はルチル型、高くなるとアナターゼ型結晶となり、その粒子形態は98℃では凝集、200℃処理では孤立化したものとなった。また、各微結晶粒子はpH調整によりゾルになり、PVAを添加したゾルゲル法によりゲル膜を形成し、加熱処理によりc軸を膜面に平行にした配向TiO<sub>2</sub>薄膜が得られた。(第5章)

粒子配向を有する薄膜に新たな第2成分を化合させることにより、更に新しい配向薄膜の調製が可能と思われる。これまでに得られたZrO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>の配向薄膜並びに新たにZrO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>の混合ゾルからゾルゲル法により調製を行なっ

た $ZrTiO_4$ 薄膜を用い、 $PbO$ と反応させセラミックス薄膜として、現在最も注目されている $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系薄膜の調製を行なった。粒子配向のある $ZrO_2$ および $TiO_2$ 薄膜からはPZおよびPTの配向薄膜を得ることができた。PZの配向性は $ZrO_2$ 膜の配向性に依存したが、PTの配向性は $TiO_2$ 膜の配向性に無関係で $TiO_2$ 面の平滑度に依存するものであった。作製した $ZrTiO_4$ 薄膜およびこれと $PbO$ との反応により生成したPZT薄膜は無配向であった。(第6章)



## 第2章 「単斜晶ジルコニア微結晶の液相合成と粒子性状」

### 2.1 緒言

Zr 塩類の水溶液を常圧<sup>12)~16)</sup>および水熱条件下<sup>17)</sup>で加熱処理すると、加水分解により水溶液中に水和ジルコニア微粒子が生成することは第1章で述べたように数多く報告されている。しかし、100~200℃の比較的低温の水熱条件下でのZrO<sub>2</sub>微結晶の生成に関する報告<sup>17)</sup>は比較的少なく、特に高濃度溶液の加水分解および高濃度の塩素イオンの共存効果などについては全く報告がない。ここでは高濃度オキシ塩化ジルコニウム水溶液およびこれに水溶性の金属塩化物を加えた混合溶液を水熱処理し、ZrO<sub>2</sub>微結晶の生成条件、生成相および微結晶粒子の孤立化および凝集化等について検討した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 ZrOCl<sub>2</sub>水溶液の加熱加水分解

出発試料として三津和化学特級オキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O 純度99%)を、また添加塩化物にはそれぞれの特級試薬を用いた。種々の濃度のオキシ塩化ジルコニウム水溶液および塩化物混合水溶液を鋼製耐圧容器で保護されたテフロン製容器(容量約25ml)中に密封後、150℃~200℃の温度の恒温槽中に一定時間保持して加水分解のための水熱処理を行なった。

水熱処理生成物は、蒸留水で分散状態とした後、試薬特級塩酸(12N)を加え、粒子を凝結、沈降させ傾斜法により上水を流し出す操作を数回繰り返し、未分解物および可溶性成分を分離除去した。その後陰イオン交換樹脂(ダイヤイオンWA20)を用いてpH5程度に調整し、大半の塩素イオンを取り除いた。

#### 2.2.2 測定

水熱処理によるジルコニア粒子の生成量は、ZrOCl<sub>2</sub>水溶液からの生成物に

については塩酸添加により粒子を凝集沈降させ、未反応 $ZrOCl_2$ を傾斜法により取り除き、又塩化物と $ZrOCl_2$ の混合水溶液からの生成物については未反応物および可溶性成分を遠心分離により取り除いた後、それぞれの沈降物を乾燥し、仮焼後 $ZrO_2$ として秤量し、出発溶液中のZr量との割合で求めた。

水熱処理生成物は粉末X線回折( $CuK\alpha$ , Ni-filter, Geigerflex-Rad 1 B, 理学電機)により、相の同定を行なった。それぞれの生成粒子の形状と大きさは透過型電子顕微鏡(TEM; 200kV, JEM-200CX, 日本電子)により観察し、その結晶子径は粉末X線回折図形の半価幅とScherrerの式<sup>51)</sup>から求めた。単斜晶 $ZrO_2$ の(11 $\bar{1}$ )ピークの半価幅にWarrenの式<sup>52)</sup>と1500℃で5時間焼成した $\alpha$ -アルミナの半価幅を用いて装置に基づく広がり補正した。

## 2. 3 結果

### 2.3.1 濃度および処理温度による影響

1~4 mol/l  $ZrOCl_2$ 水溶液の150~200℃処理で得られた加水分解生成物は総て単斜晶 $ZrO_2$ の結晶相を示した。

図2-1に生成物のTEM写真を示す。 $ZrO_2$ 微粒子が凝集体を形成しているのが観察される。表2-1に粉末X線回折により求めた見掛けの結晶子径およびTEMにより観察された凝集粒子径を示す。200℃、2日間の水熱処理では4 mol/lと $ZrOCl_2$ 水溶液の濃度が高い方が見掛けの結晶子径が大きく、TEM観察では $ZrO_2$ 微粒子の凝集体は小さくなり、微粒子は孤立化してきた。次に4 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液の150℃、5日間処理により得られた生成物は200℃、2日間処理の生成物より見掛けの結晶子径は小さく、 $ZrO_2$ 微粒子はより大きい凝集体を形成していた。つまり、濃度が高くかつ処理温度が高い方が生成した $ZrO_2$ 微粒子はより成長し孤立化した。

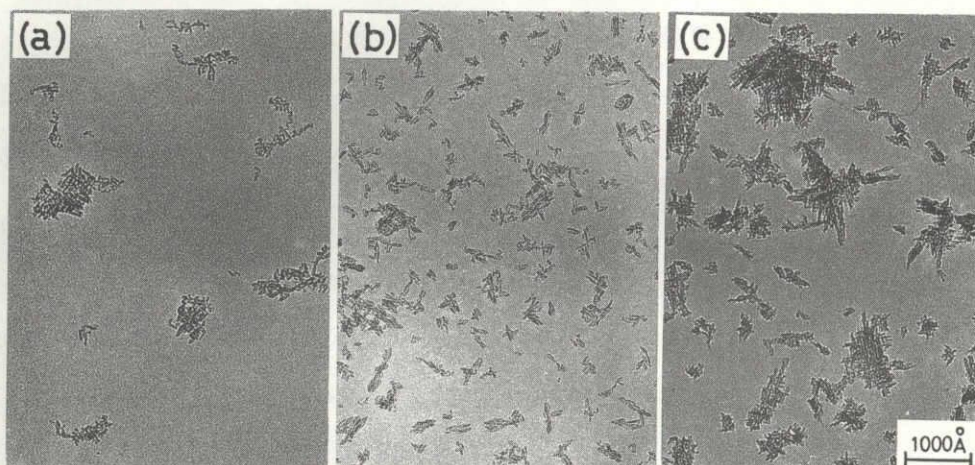


図2-1. 高濃度 $ZrOCl_2$ 水熱処理生成物のTEM写真。

(a) 1M  $ZrOCl_2$ 、200℃、2日間処理

(b) 4M  $ZrOCl_2$ 、200℃、2日間処理

(c) 4M  $ZrOCl_2$ 、150℃、5日間処理

表2-1. 高濃度 $ZrOCl_2$ からの水熱処理生成単斜晶 $ZrO_2$ の粒子径。

処理温度(℃)	時間(日)	処理濃度(mol/l)	一次粒子径(Å)	凝集粒子径(Å)
200	2	1	3.7	200~1000
		2	3.6	200~600
		4	4.3	100~300
150	5	4	3.8	300~1200

### 2.3.2 処理時間による影響

4 mol/l  $ZrOCl_2$ 水溶液を 200℃ で水熱処理して得られた単斜晶  $ZrO_2$  の生成率およびその結晶子径と加熱時間の関係を図2-2に示す。生成率は半日の加熱処理で、既に 83.5% に達し、その後加熱時間が長くなるに従い、増加するが、僅かである。しかし結晶子径は加熱時間とともに増大し、半日と10日間の加熱処理で比較すると、1.6 倍も大きくなった。5日間加熱処理後に得られた単斜晶  $ZrO_2$  微粒子の電子顕微鏡写真を図2-3に示す。約 $100 \times 50 \text{ \AA}$ の長形状粒子が認められる。半日から10日間の加熱処理により得られた単斜晶  $ZrO_2$  微粒子を電子顕微鏡観察すると、処理時間の短いものは小さい長形状微粒子が凝集状態をなしているが、処理状態が長くなると、個々の粒子は成長してより大きい長形状粒子に変化し、凝集粒子が少なくなり粒子は孤立化してくる。

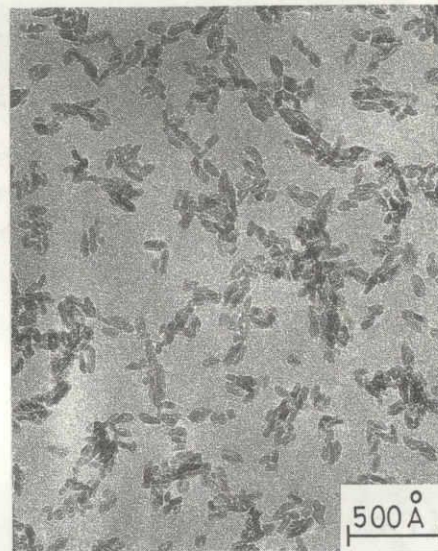
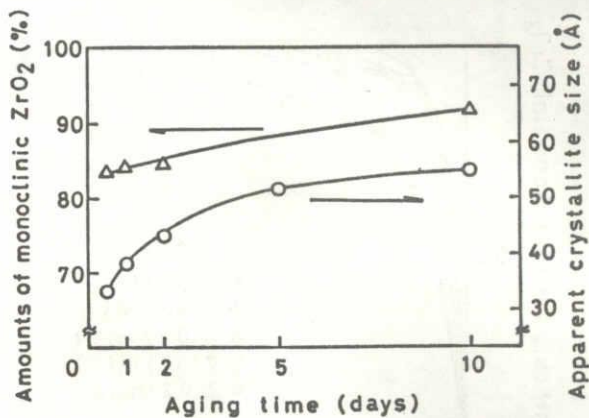


図2-2. 水熱処理時間に対する  $ZrO_2$  微粒子の生成率および結晶子径の変化。  
(4M  $ZrOCl_2$ , 200℃)

図2-3. 4M  $ZrOCl_2$ , 200℃、5日間処理生成物。

### 2.3.3 共存イオンによる効果

ZrOCl<sub>2</sub>に水溶性の金属塩化物を大量に混合し、その混合水溶液を150℃で水熱処理し、ZrO<sub>2</sub>粒子生成に対する塩素イオンの共存効果を調べた。各試料の表記は、この溶液組成を示して、例えば0.2mol/lのZrOCl<sub>2</sub>を含む水溶液はZ(0.2)とし、またZ(0.2)に2mol/lの濃度でAlCl<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>などを加えた水溶液はそれぞれZ(0.2)Al(2)、Z(0.2)Ca(2)などとして表す。

得られた生成物は粉末X線回折でみるかぎり、ここでもすべて単斜晶ZrO<sub>2</sub>の結晶相を示した。塩化アルミニウムの共存下での加水分解生成量の時間的变化は図2-4のようで、塩化物の添加量の増加とともに生成速度は次第に遅くなる傾向が分かる。図中にNaClを比較として示したように、この傾向は塩化物の種類にあまり関係がなく、主として塩素イオンの量に関係する。加水分解がほぼ完了したと思われる時間後の生成物、すなわちZ(0.2)Al(2)は25時間、Z(0.1)Al(1)は15時間、他は10時間又は12時間後の生成物の電子顕微鏡写真を図2-5に比較して示す。生成物の形状は類似しているが、明らかに塩化アルミニウムの添加量の増加によって凝集粒子は大きく均

一となり、2mol/lのAlCl<sub>3</sub>の共存では凝集粒子径は約0.4μmまで成長し、次第に球状形に近づくことが観察される。図2-6に示すように、他の金属塩化物の添加でもほぼ同じ効果が認められ、この凝集粒子粗大化は金属イオンよりむしろ塩素イオンによるものであることが明らかであり、共存する塩素イオンのモル数の多いほど粗大化効果が大きい。また生成する単斜晶ZrO<sub>2</sub>の結晶性もしくはは

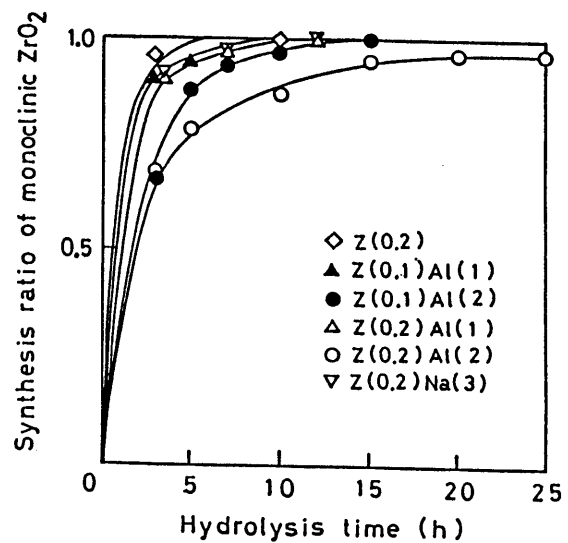


図2-4. ZrO<sub>2</sub>微粒子生成量の時間的变化。(150℃)

見掛けの結晶子径は、その粉末X線回折図形を図2-7に示すように、塩化物の添加によって著しく低下する。

$ZrOCl_2$  の初期濃度は、Z(0.1)よりZ(0.2)の場合に、生成する $ZrO_2$ の結晶性が低く、凝集粒子もいくらか大きくなり、濃くなるほど大きくなる傾向があるが、液中粒子密度が高くなりすぎると凝集粒子相互間の集合凝集化は顕著になる。表2-2に生成物の粉末X線回折による見掛けの結晶子径並びにTEMからの凝集粒子径を比較して示した。この見掛けの結晶子径はTEMによる1次粒子径とおおよそ同じである。一般的傾向として凝集粗大化が起こるときは、生成に長時間を要し、1次粒子の結晶性もしくは見掛けの結晶子径が低下することが認められる。

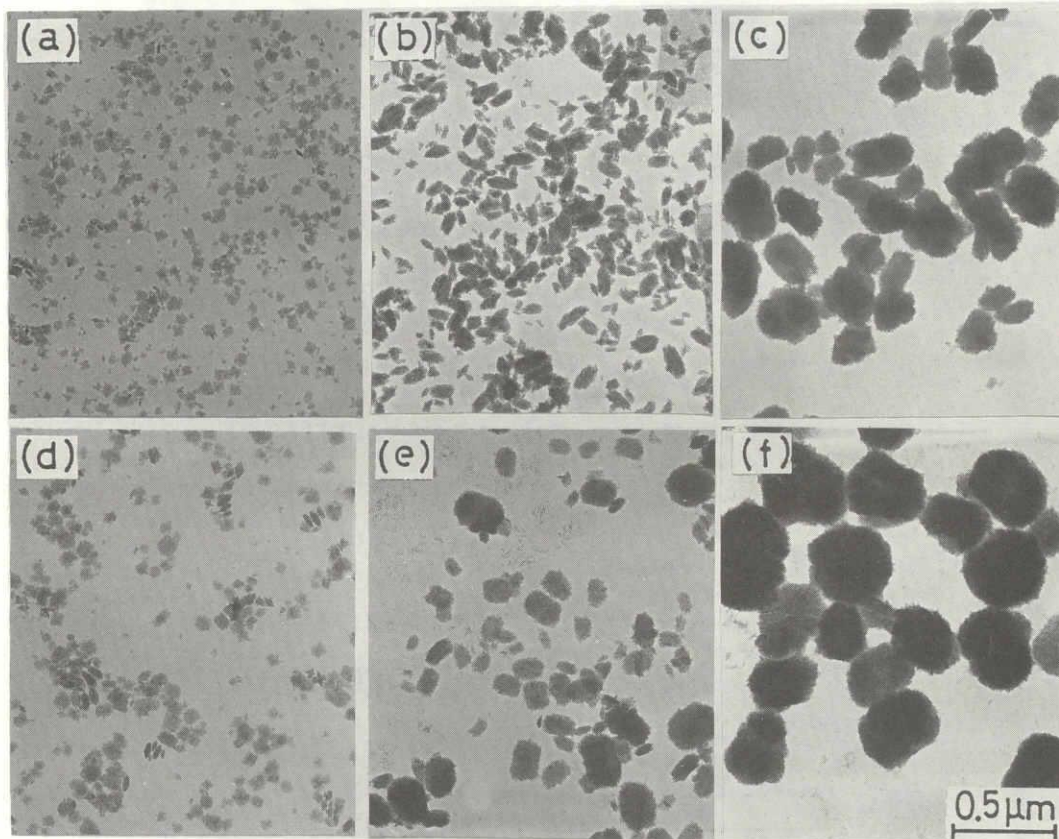


図2-5.  $AlCl_3$ と $ZrOCl_2$ 混合水溶液の水熱処理生成物のTEM写真。

(a) Z(0.1), (b) Z(0.1)Al(1), (c) Z(0.1)Al(2),  
(d) Z(0.2), (e) Z(0.2)Al(1), (f) Z(0.2)Al(2)

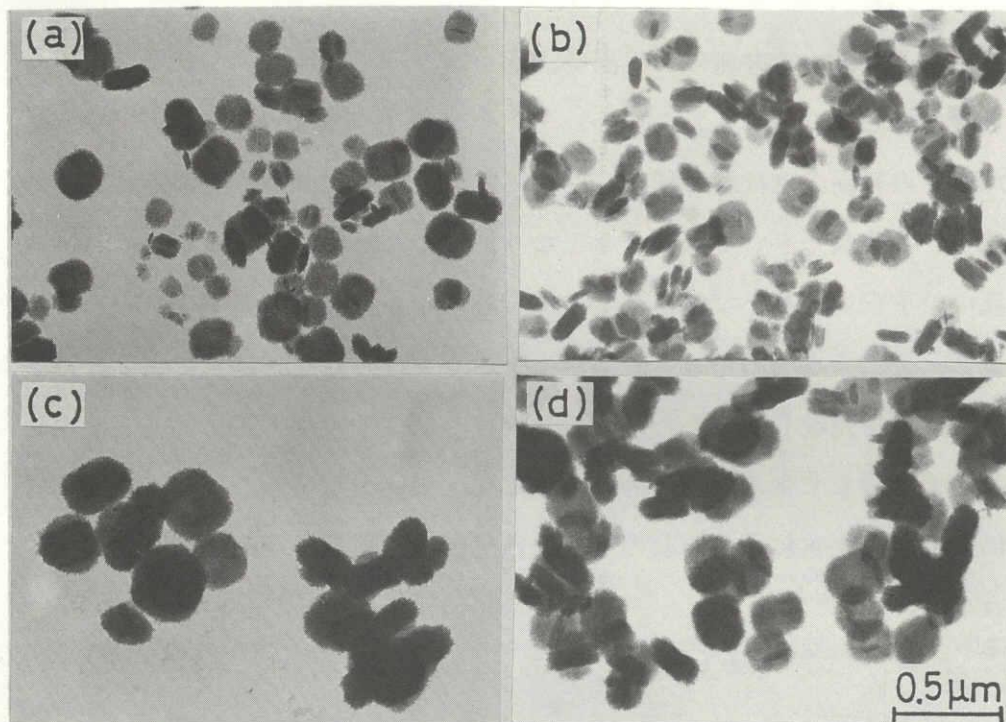


図2-6. 各種金属塩化物と $ZrOCl_2$ の混合水溶液の水熱処理生成物のTEM

写真。

(a)  $Z(0.2)Na(3)$ , (b)  $Z(0.2)K(3)$ ,

(c)  $Z(0.2)Ca(3)$ , (d)  $Z(0.2)Mg(3)$

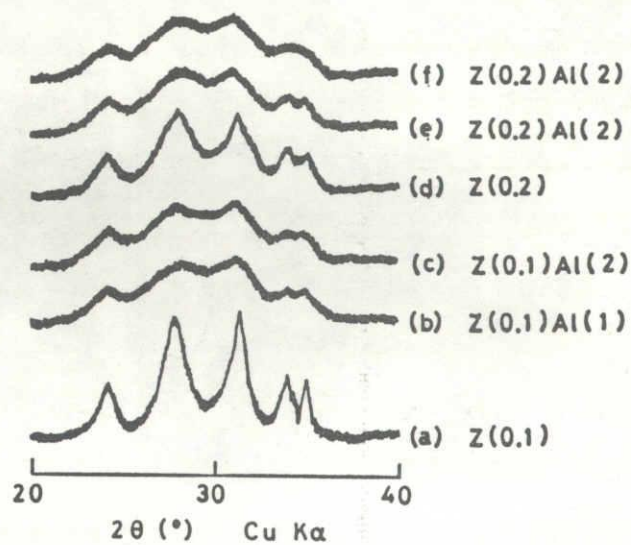


図2-7.  $AlCl_3$ と $ZrOCl_2$ 混合水溶液の水熱処理生成物の粉末X線回折図。

表2-2. 高濃度塩素イオン共存下での水熱生成単斜晶 $ZrO_2$ の粒子径。

Sample	Apparent crystallite size (Å)	Aggregated particle size (Å)
0.1M $ZrOCl_2$	60	500
0.1M $ZrOCl_2$ , 1M $AlCl_3$	29	1000
0.1M $ZrOCl_2$ , 2M $AlCl_3$	27	2500
0.2M $ZrOCl_2$	38	800
0.2M $ZrOCl_2$ , 1M $AlCl_3$	27	2000
0.2M $ZrOCl_2$ , 2M $AlCl_3$	25	3500

## 2.4 考察

### 2.4.1 加水分解生成物

ジルコニウム塩水溶液を加熱処理すると加水分解により水和した単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子が生成する。特に、100℃の加熱処理により生成する単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子については詳しく検討されており<sup>13)~16)</sup>、例えば 0.1 mol/l のオキシ塩化ジルコニウム水溶液の 140時間の処理から白濁したゾルが得られ、30Å程度の微細な1次粒子からなる 1000×1000×300Åの凝集粒子が生成し、その1次粒子は長方形形状を呈し、その長軸方向は $\langle 101 \rangle$ 又は $\langle \bar{1}01 \rangle$ であることが報告されている。本実験でも、生成物は単斜晶 $ZrO_2$ であり、又その一次粒子の形状も長方形形状であり、生成結晶および結晶化のメカニズムは本質的に同一と考えられる。しかし、一次粒子の結晶性または結晶子径並びにその凝集状況に極めて大きな変化が認められた。

### 2.4.2 孤立および凝集粒子の生成機構

オキシ塩化ジルコニウム水溶液の加熱加水分解による $ZrO_2$ 結晶化は、塩化物の形で加えられた $Cl^-$ イオンの濃度の増加によって、見掛けの結晶子径は小さくなり、その凝集粒子は大きくなる。見掛けの結晶子径が小さくなるのは、溶液からの単斜晶ジルコニアの結晶化において、結晶成長速度に対する核形成速度の



比が大きくなることを意味する。Cl<sup>-</sup> イオンの増加は単斜晶ジルコニアの生成を遅くする(図2-4)ので、これは結晶成長の速度が低くなることによって達せられたことになる。Cl<sup>-</sup> イオンが単斜晶ジルコニアの結晶粒子表面に吸着され、ZrO<sub>2</sub>の結晶成長を妨げるためと考えられる。

加熱加水分解によって生成する単斜晶ジルコニアの見掛けの結晶子径及びその凝集粒子の大きさに関しては、村瀬らの100℃での単斜晶ジルコニアの生成速度を高めるための研究<sup>16)</sup>があり、その結果を表2-3に示した。ZrOCl<sub>2</sub>の濃度の増加とともに、見掛けの結晶子径は小さくなり、その凝集粒子は大きくなること示されている。凝集粒子の成長はZrの供給が止まれば停止するので、凝集粒子の大きさはそれを考慮に入れなければならないが、ZrOCl<sub>2</sub>の加水分解生成物はZrO<sub>2</sub>とHClであるので、生成速度や見掛けの結晶子径の大きさなどはHClの濃度変化に対応し、表2-2に示した共存イオンによる効果でのCl<sup>-</sup> イオンの濃度増加と同じ傾向が見られる。

更に、ZrO<sub>2</sub>微粒子の生成については、加水分解生成物であるH<sup>+</sup> イオンの影響

表2-3. ZrOCl<sub>2</sub>加水分解生成物の粒径(村瀬らの報告<sup>16)</sup>)

Starting concentration of ZrOCl <sub>2</sub> (M)	Apparent crystallite size (Å)	Aggregated particle size (Å)
0.01	200	200
0.1	45	1000
0.2	43	1500
0.3	40	2000

について考える必要があり、 $H^+$  イオンの効果としては、 $ZrO_2$ の溶解度が増加することによりその臨界核の大きさが大きくなることが考えられる。高濃度のオキシ塩化ジルコニウム水溶液の高温処理の表2-1に示したように、加水分解の温度を $200^{\circ}C$ と高くすると、濃度のより高い $ZrOCl_2$ 水溶液からの $ZrO_2$ の方がむしろ凝集粒子が小さくなり、孤立化する。上述の傾向とはいくらか反対の結果のように見られるが、これは高温では、 $ZrO_2$ 結晶化に加水分解生成物である $HCl$ の $Cl^-$  イオンより $H^+$  イオンの効果が大きくなる、すなわち、吸着現象より溶解度増加の効果が大きくなるためとして説明されよう。以上、単斜晶ジルコニアの孤立および凝集粒子の生成機構をまとめると次ぎのようになる。まず核形成速度は加水分解の反応速度もしくは平衡関係のほか、 $ZrO_2$ 結晶の溶解度で決定される。 $H^+$  イオンは溶解度を増加させるほか、加水分解反応生成物でもあるから、その両者に影響して $ZrO_2$ の核形成速度を下げ、長時間後の $ZrO_2$ の見掛けの結晶子径あるいは1次粒子を大きくする。温度を高くすると、加水分解速度は高くなるが、溶解度も大きくなり、1次粒子は一層大きくなり、粒子は孤立化してくる。 $Cl^-$  イオンの増加は、 $Cl^-$  イオンも加水分解反応生成物であることから、加水分解反応の速度を下げ、またその結晶面への吸着の増加は結晶成長を阻害し、結晶面上に双晶的核の発生をうながし、結果として小さい1次粒子からなる大きい凝集粒子が生成すると考えることができる。

## 2. 5 結言

- (1) オキシ塩化ジルコニウムの高濃度領域での加水分解処理では処理温度が高いほど、また溶液濃度が高いほど、一次粒子の大きな良く孤立化した単斜晶  $ZrO_2$  微粒子が生成する。
- (2) 4 mol/l のオキシ塩化ジルコニウム水溶液の 200 °C 処理では処理時間が長くなるとともに一次粒子は孤立化し、5 日間の処理で凝集の少ない約  $100 \times 50 \text{ \AA}$  の短棒状微粒子が生成する。
- (3) オキシ塩化ジルコニウムと塩化物の混合溶液の水熱処理では、塩化物の添加量の増加とともに単斜晶  $ZrO_2$  の生成速度は次第に遅くなり、その結晶性もしくは見掛けの結晶子径は低下するが、同時に凝集粒子は粗大化する傾向が見いだされた。
- (4) 0.2 mol/l の  $ZrOCl_2$  に 2 mol/l の濃度になるように  $AlCl_3$  を加えた水溶液の 150 °C 水熱処理により、径約 0.4  $\mu\text{m}$  まで粗大化した、ほぼ球状をした粒径分布の狭い極めて良い分散状態の凝集粒子が得られた。
- (5) 単斜晶ジルコニアの凝集粒子の生成に及ぼす共存イオンの効果は、次のように考えることができる。  $H^+$  イオンは  $ZrO_2$  の核形成速度を下げ、長時間後の  $ZrO_2$  の見掛けの結晶子径あるいは一次粒子を大きくする。温度を高くすると、加水分解速度は高くなるが、溶解度も大きくなり一次粒子は一層大きくなり、孤立化する。  $Cl^-$  イオンの増加は、加水分解反応の速度を下げ、その結晶面への吸着によって結晶成長を阻害し、結晶面上に双晶核の発生を促し、結果として生成  $ZrO_2$  の一次粒子は小さくなり、凝集粒子が大きくなる。

### 第3章 「単斜晶ジルコニア微結晶からのゾルゲル薄膜の調製」

#### 3. 1 緒言

ジルコニア多結晶の独立薄膜は、固体電解質として安定化ジルコニアによる酸素センサー、酸素ポンプ、濃淡電池等への応用や部分安定化ジルコニアの刃物等への直接的応用が考えられるので、その工業的な製造は強く要望されている。従来、薄膜は、膜厚が $50\mu\text{m}$ 以下ではCVD<sup>45)</sup>などの気相法により基板上に付着した膜がほとんどであり、独立膜としてはドクターブレード法<sup>49)</sup>などによる比較的膜厚の厚いものしか得られていない。またジルコニアについてもいまだ十分薄い独立薄膜は作られていない。高濃度の $\text{ZrOCl}_2$ 水溶液の加水分解により生成する単斜晶 $\text{ZrO}_2$ 微粒子は、洗浄後、pH調整することにより分散性の良い $\text{ZrO}_2$ ゾルとなることが分かったので、この $\text{ZrO}_2$ ゾルを用い微結晶のゾルゲル法によりゲル膜を作成し、それを焼成することにより単斜、正方、および立方晶の各独立薄膜を調製し、ゲル膜の熱変化および生成した膜の粒子配向および微組織等について検討した。

#### 3. 2 実験方法

##### 3.2.1 薄膜の調製

4 mol/lオキシ塩化ジルコニウム水溶液を $200^\circ\text{C}$ 、5日間の水熱処理を行ない単斜 $\text{ZrO}_2$ 微結晶を生成させ、その後塩酸を添加し $\text{ZrO}_2$ 微粒子を凝結、沈降させた後生成物中の未分解物を傾斜法により上水を流し出す操作を数回繰り返して取り除いた。その後 $\text{ZrO}_2$ 濃度が約0.1mol/lになるよう希釈し、陰イオン交換樹脂を用いてpH5に調節し $\text{ZrO}_2$ ゾルとした。このゾルに $\text{Y}_2\text{O}_3$ で3mol%および10mol%に相当する $\text{YCl}_3$ を添加混合した。ゲル膜の強度を向上させるため $\text{ZrO}_2$ の重量の1/3に相当する量のPVAを各ゾルに混合させた。その後ゾルをガラス基板上で蒸発乾燥させ膜厚5~60 $\mu\text{m}$ のゲル膜を得た。TEM観察用の膜は希釈したZr

O<sub>2</sub>ゾルを炭素の蒸着してあるガラス基板上で乾燥させた。ガラス基板よりゲル膜を剝離させ、SiC発熱体を用いた電気炉により加熱処理を行なった。

### 3.2.2 測定

ZrO<sub>2</sub>ゾルの粘性は円筒型粘度計により測定した。ゲル膜の加熱変化については、TGおよびDTA(理学電機,サーモフレックス)を行ない、又膜の線収縮率を同一膜の加熱処理前後の走査型電子顕微鏡(日立製作所、HHS-2X型)および光学顕微鏡により求めた。比表面積はBET法(N<sub>2</sub>吸着)により、又微組織の観察は透過型電子顕微鏡(日本電子、200kV、JEM-200CX)によった。更に膜の配向性は粉末X線回折用試料ホルダーに膜をはり、その表面のX線回折(理学電機、ガイガーフレックス)および高温X線回折により測定した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 ZrO<sub>2</sub>ゾルゲル薄膜の形成

ZrO<sub>2</sub>ゾルは、そのゾルのZrO<sub>2</sub>濃度を同一にして比較すれば、水熱処理におけるZrOCl<sub>2</sub>水溶液の濃度が濃いほど、又水熱処理時間が長いほど、得られたZrO<sub>2</sub>粒子の分散性は高くなり、透明度も増してくる。より透明度の高いゾルの方が亀裂のない透明ゲル膜を形成しやすい。薄膜形成とゾルのpHの関係は、pH 6.5以上にすると微粒子は凝集沈降し、またpH 2以下では乾燥濃縮時に粒子が凝結を起こし白色沈澱となり、膜の形成は不可能となる。長時間加水分解して得た粒子の分散性の良い熟成物をpH 5~6に調製したゾルは、膜の形成に最も適している。

本実験で用いた4mol/l ZrOCl<sub>2</sub>水溶液の200℃、5日間の水熱処理により得られたジルコニア微粒子のTEM写真は図2-3で示した。長さ100Å,幅30~50Åの大きさのよくそろった棒状の単斜ジルコニア微粒子が観察される。図3-1にゾル中のZrO<sub>2</sub>濃度とゾルの粘度との関係を示した。ゾル中のZrO<sub>2</sub>濃度が

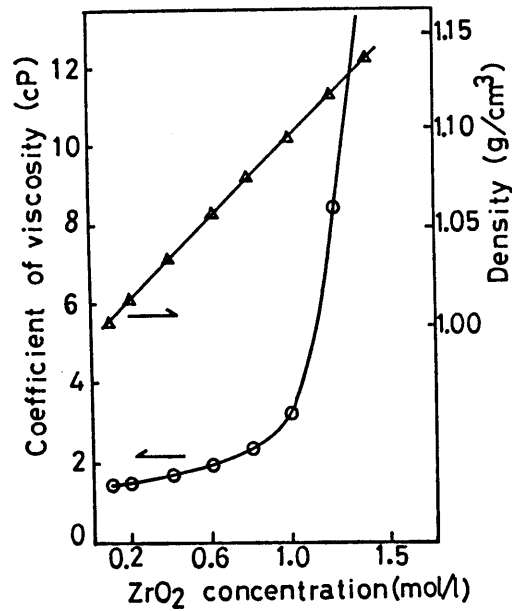


図3-1. ZrO<sub>2</sub>ゾルの濃度と粘度および密度の関係。

1 mol/lを越えると粘度は急に上昇し、その後約1.4mol/l以上のZrO<sub>2</sub>濃度でゾルはゲルへと変化する。このZrO<sub>2</sub>ゾルはPVAなどを添加しない時でも、乾燥時の亀裂により小片となるが、透光性の厚さ50μmのゲル膜を形成した。

### 3.3.2 ゾルゲル薄膜の加熱変化と配向性

ここではPVA無添加のゲル膜を測定用試料とした。

#### ①加熱変化

ゲル膜のDTAおよびTGの測定結果を図3-2に示す。ゲル膜は室温で乾燥しているため加熱し始めると直ちに物理的吸着水の脱水と思われる重量減少を示した。その後も重量減少は続き、200℃から1000℃の間で4.5wt%(20体積%に相当)の減少を示した。見掛け結晶子径の温度変化を図3-3に、膜の比表面積及び線収縮率測定結果を表3-1に示す。比表面積と線収縮率は合理的な対応関係にある。図3-4にゾルにその成膜性を良くするためPVAを添加し、厚さ50μm

のゲル膜を作成し、加熱処理した膜の写真を示す。700℃、1000℃と高温で加熱処理するに従い、粒成長を起こし、膜の透光性は失われている。

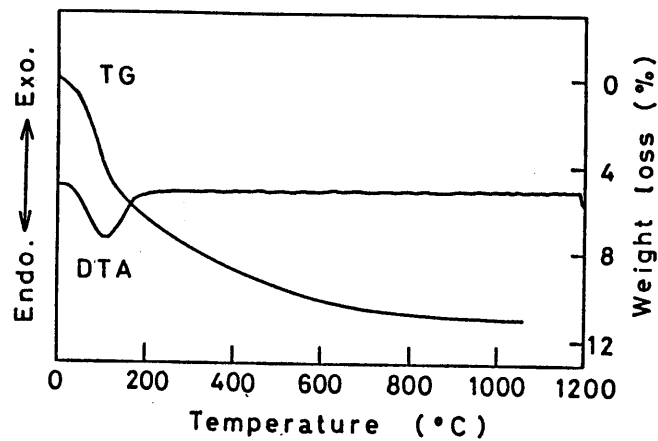


図3-2. ZrO<sub>2</sub>ゲル膜のDTAおよびTG測定結果。

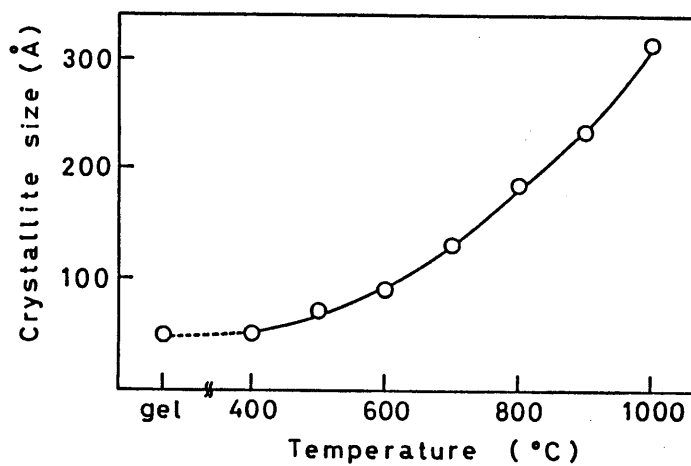


図3-3. ZrO<sub>2</sub>ゲル膜の加熱処理による見掛けの結晶子径変化。

表3-1. 加熱処理による $ZrO_2$ 膜の比表面積と線収縮率の測定結果。

Item		Treatment Temperature		
		230°C (5h)	700°C (0.5h)	1000°C (0.5h)
Specific surface area ( $m^2/g$ )		166.8	43.0	10.0
Linear shrinkage (%)	Parallel to film surface	—	7	18
	Vertical to film surface	—	8	25

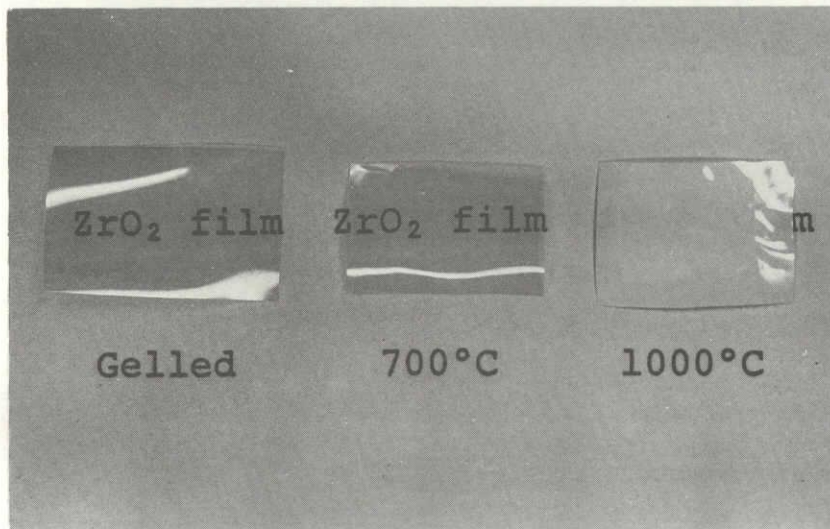


図3-4. 単斜晶ジルコニア膜。



## ②粒子配向

ゲル膜生成時の乾燥方法を、調製ゾル15mlの入ったガラスシャーレを(A)室内に静置し、約10日間で乾燥、(B)40℃に暖められた鉄板上にろ紙を敷き、その上に静置し、1日で乾燥、の二通りで行なった。加熱処理による膜面のX線回折図を図3-5に示した。粉末状態のものに比べると、総て(1 1 1)の回折ピークが小さく粒子配向が観察される。この配向は1000℃まで温度とともに顕著になり、(0 2 0)の強い回折ピークと極めて小さい(1 1 1)の回折ピークによって特徴づけられる。しかし、1300℃の加熱処理では1200℃で単斜晶から正方晶への転移が起こり、単斜晶としての配向性がくずれ、冷却により正方晶から転移した単斜晶は配向性を失う。

乾燥速度の遅い(A)の方が乾燥速度の速い(B)より1000℃加熱処理膜のX線回折図において、配向の特徴である(0 2 0)の回折ピークが大きくなり、より配向していることを示し、長時間かけてゲル化した膜ほど配向性が高くなることが分

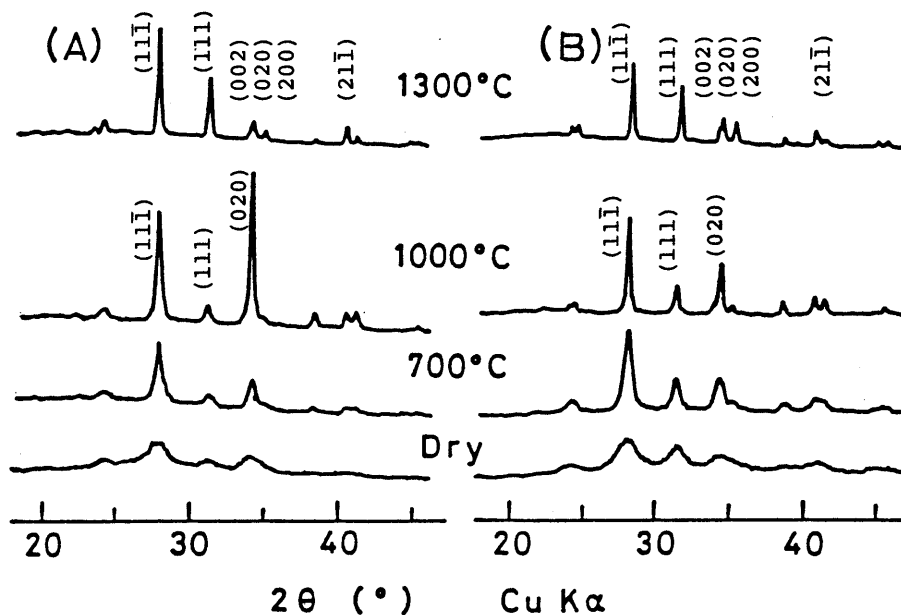


図3-5. (A) 10日間および(B) 1日間の乾燥によるゲル膜の加熱処理後の膜面のX線回折図。

かる。乾燥速度の遅い(A)は乾燥膜形成時からX線回折において、既に配向が観察され、長形状単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子が配向性を有しつつゾル状態からゲル状態へ変化し、膜を形成していることが分かる。この乾燥膜形成時の微粒子の配向状態が焼成体中の結晶の配向性を決定づけている。乾燥膜の配向性はランダムな方向を向いている単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子がゾルからゲルへ変化する間に、再配列し一定方向にそろうためのゾルの静置時間に依存している。 $ZrO_2$ 粒子が短棒状の単斜晶微粒子であることから、タクトゾル(tactosol)化が起こるものと考えられる。

乾燥状態の単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子の電子顕微鏡写真を図3-6(a)に示す。単斜晶 $ZrO_2$ 微粒子の長軸方向は従来の研究結果<sup>14)</sup>から $\langle 101 \rangle$ 又は $\langle \bar{1}01 \rangle$ と考えてよいであろう。長形状粒子が面方向に横になるのは空間的に容易に考えられることであるが、このような粒子配列において膜面にb軸が垂直な粒子が

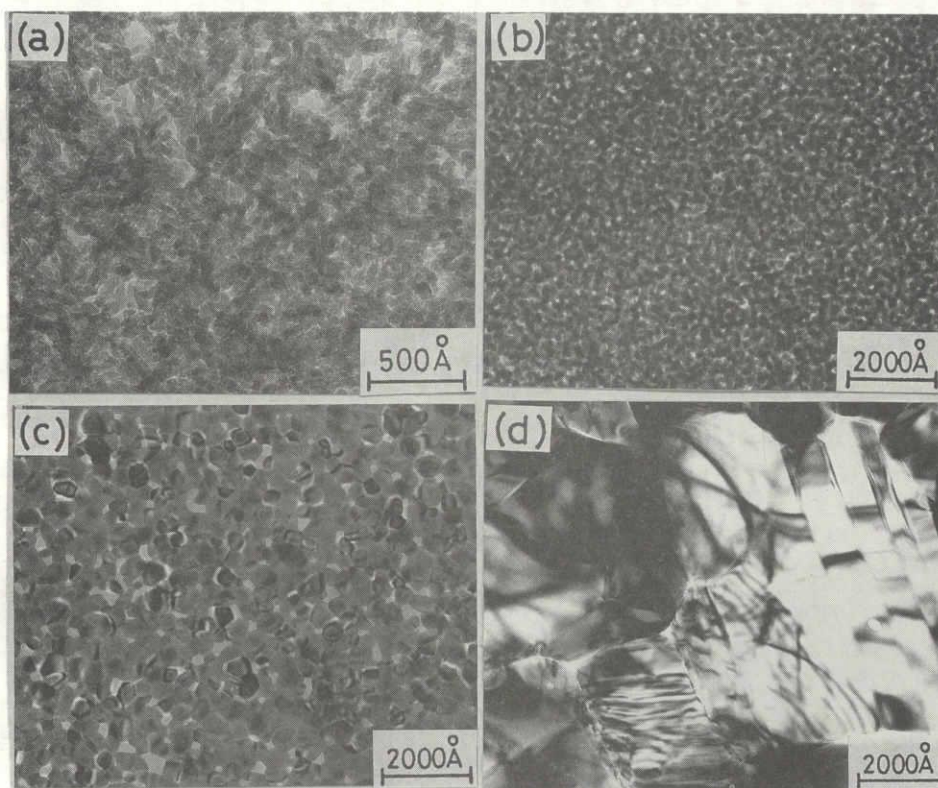


図3-6. (a)ゲル膜および(b)700°C、(c)1000°C、(d)1300°C

加熱処理による膜のTEM写真。

大半となることも、タクトゾル化によってのみ説明することができる。これらの粒子は加熱処理により、粒成長し(020)の回折ピークが一層明瞭になってきている。より大きな単結晶微粒子がより配向する傾向を持つはずであるから、粒成長の進行とともに、より配向度の低い粒子は消滅することとなり、1000℃処理で配向が一層明りようになるものと考えられる。また、表3-1に示した膜の線収縮率では、700℃加熱処理では厚さ、面方向共に余り変わらないが、1000℃の加熱処理において膜面方向より厚さ方向の方が大きくなり、粒子間の焼結に粒子配向の影響が認められる。

### ③微組織

図3-6(a)のゲル膜の加熱処理後の電子顕微鏡写真を図3-6(b)、(c)、(d)に示す。観察される結晶とX線回折による見掛け結晶子径はよく一致している。700℃加熱処理では、約 $100 \times 50 \text{ \AA}$ の水和 $ZrO_2$ 粒子は約 $150 \text{ \AA}$ の球状粒に変化し、比表面積が極めて大きいことから、その結晶成長過程は表面拡散が支配的と思われる。その後1000℃、1300℃と加熱処理温度の上昇とともに粒子はかなり大きく成長してくる。(d)の1300℃加熱処理した膜は粒界にき裂および粒子内部に縞状の模様が観察されるが、これは正方晶→単斜晶への転移により発生したものであろう。図3-7に1000℃加熱処理膜の拡大写真を示した。粒子間の焼結がかなり進行し、粒界がかなり鮮明に観察される。面方向に平均粒径 $400 \text{ \AA}$ の単斜晶 $ZrO_2$ 結晶粒がほぼ一層に配列した薄膜となっている。写真で所々に白く抜けた部分は気孔であるが、このような微粒子の単粒子層としては比較的少なく、小さいのでゲル膜形成時の均一性を更に増すことによって無亀裂にすることも可能と思われる。

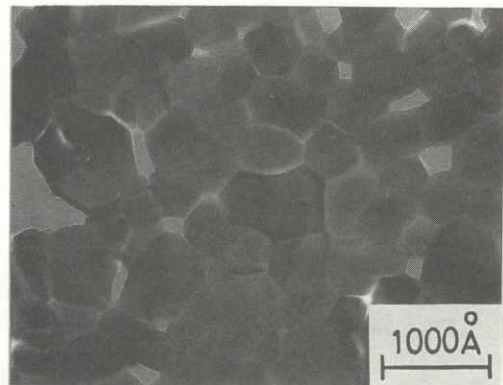


図3-7. 1000℃加熱処理膜のTEM写真。

### 3.3.3 イオン添加による配向性固溶体薄膜の調製

#### ① 3 mol% $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 薄膜

3 mol%  $Y_2O_3$ に相当する  $YCl_3$  および PVA を添加混合し単斜晶ジルコニアゾルは青い半透明を呈し、ガラスシャーレ中室温での乾燥により、透光性のある 5~60  $\mu m$  のゲル膜を形成した。

図 3-8 に 3 mol%  $Y_2O_3$  に相当する  $YCl_3$  を含むゲル膜の加熱処理による線収縮率の変化について示す。1000~1200  $^{\circ}C$  で膜の焼結による急激な収縮が起こり、膜の厚さ方向より面方向に大きい収縮を示した。膜厚 50  $\mu m$  のゲル膜および 1400  $^{\circ}C$  焼成により得られた膜の写真を図 3-9 に示した。1400  $^{\circ}C$  焼成では透光性の良い膜となった。

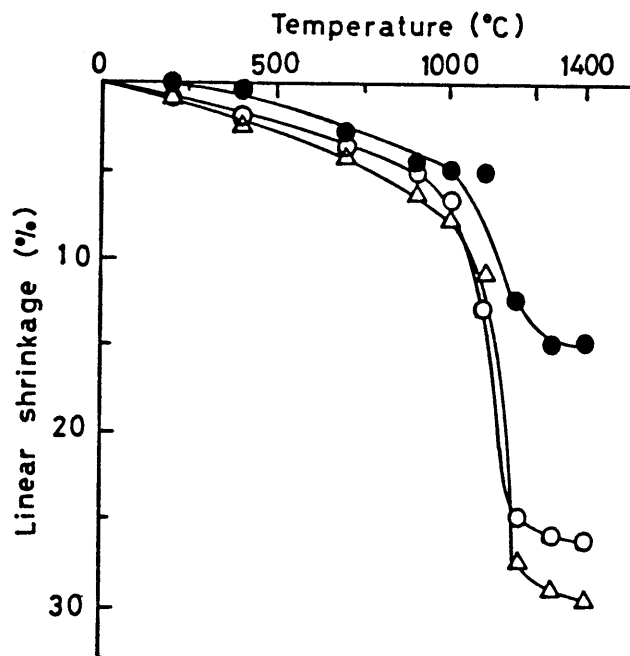


図 3-8. 加熱処理による膜の線収縮率変化。

$\Delta$  膜厚 5  $\mu m$  薄膜の面方向の変化

$\circ$  膜厚 50  $\mu m$  薄膜の面方向の変化

$\bullet$  膜厚 50  $\mu m$  薄膜の厚さ方向の変化

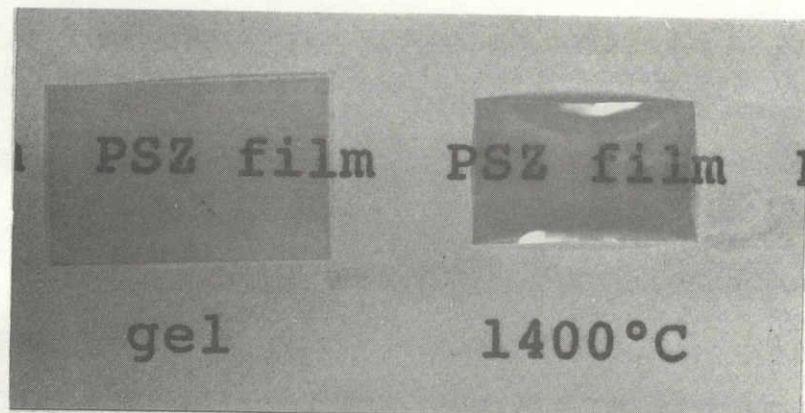


図3-9. 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>薄膜

次に、乾燥速度を変えた2つの方法によりゲル膜を作成し、その加熱変化を調べた。1つは、室温で約5日間で極めて徐々に乾燥、あと1つは60℃で約12時間で比較的速く乾燥させ、得られたゲル膜をそれぞれ加熱処理し、X線回折測定した結果を図3-10に示した。700℃ではどちらの膜もまだ単斜晶ZrO<sub>2</sub>が少し残っているが、ほとんど正方晶へ転移している。その後処理温度の上昇に伴ない徐々に乾燥して得たゲル膜(図3-10(a))は正方晶の最強回折ピーク(111)が減少し、(002)(200)(004)(400)の各回折ピークが非常に大きくなり、明瞭に配向した正方晶ZrO<sub>2</sub>膜を形成した。この配向は1600℃の処理で最も顕著になるが、一方図3-10(b)の場合では1600℃処理膜にほとんど配向は認められなかった。乾燥速度によるゲル膜中の単斜晶ZrO<sub>2</sub>微粒子の配向の差は鮮明ではないが、図3-10(a)の正方晶ZrO<sub>2</sub>の粒子配向はゾルのゆっくりした乾燥により得られたゲル膜中の単斜晶ZrO<sub>2</sub>微粒子の比較的高い粒子配向に起因していることは明らかである。。図3-11に(h00)および(00l)の回折ピークについてLotgeringの式<sup>53)</sup>から配向度を算出し、加熱処理温度との関係を示す。配向度は1000℃を越えると急激に大きくなっており、図3-8で示した膜の線収縮率がやはり約1000℃を境に大きくなることと対応しており粒子配向が粒成長により進行することを示している。

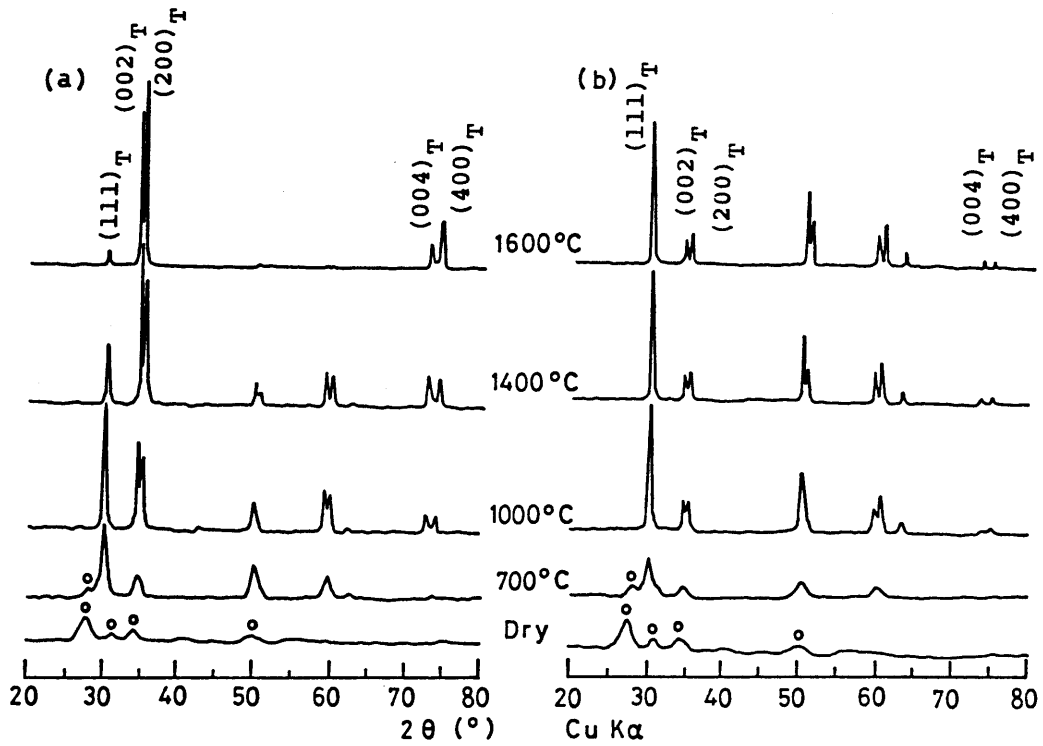


図3-10. 加熱処理による3 mol%  $Y_2O_3-ZrO_2$  膜面のX線回折図。

(a) 5日間、(b) 0.5日間の乾燥により得たゲル膜

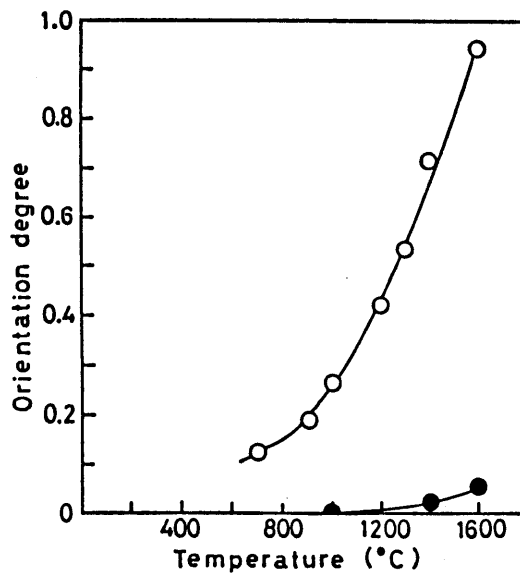


図3-11. (h00)と(001)についての配向度の温度変化。

○ ; 5日間の乾燥により得たゲル膜、● ; 半日の乾燥により得たゲル膜

5日間かけて徐々に乾燥した3mol%  $Y_2O_3$  添加および無添加のゲル膜について、高温時の転移挙動を高温X線回折測定により調べた結果を図3-12に示す。無添加のゲル膜は温度上昇とともに $(020)_M$ の回折ピークが増大し、1200°Cにおいて $ZrO_2$ が単斜晶から正方晶へ転移し配向を示す $(200)_T$ の非常に大きい回折ピークが出現した。この正方晶の粒子配向は冷却によるTからMへの転移後も残留し、室温における $(002)_M$ 、 $(020)_M$ の異常な大きさとなって現われている。一方3mol%  $Y_2O_3$ を含むゲル膜は、低温度で $Y_2O_3$ を含む正方晶の固溶体となり、その後の温度上昇で $(002)_T$ および $(200)_T$ の回折ピークが非常に大きくなった。

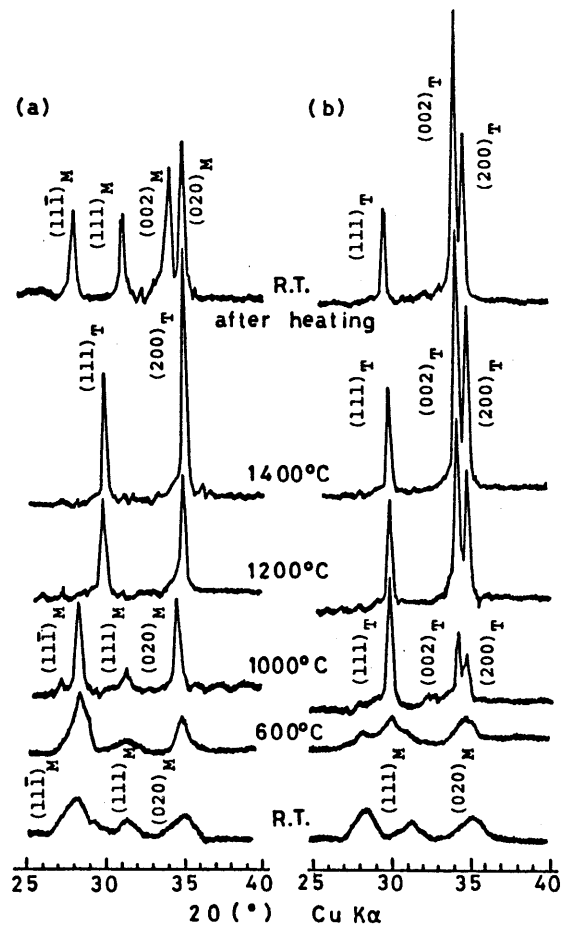


図3-12. 高温X線回折図

(a)  $ZrO_2$ 膜

(b) 3mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 膜

1400°Cにおいて、 $Y_2O_3$ を添加した膜の正方晶の粒子配向が無添加膜の配向といくらか異なり、無添加のものの方が配向が高くなるが、この違いは正方晶 $ZrO_2$ 中の $Y_2O_3$ の有無によるものでなく、MからTへの転移温度の違いとして説明できる。すなわち、無添加の場合には、異方性の大きい単斜晶のままで1000°Cまで粒成長し、次いで正方晶に結晶転移するのに対し、 $Y_2O_3$ を添加した膜では、比較的低温の微粒子状態で、 $ZrO_2$ が $Y_2O_3$ と反応して、等方性に近い正方晶となり、この状態でその後粒成長が起こるためと考えられる。

図3-13に3 mol%  $Y_2O_3-ZrO_2$ ゲル膜を1400℃および1600℃で加熱処理して得られたPSZ膜のTEMおよびSEM観察結果を示す。1400℃では0.1~0.2  $\mu m$ の粒子が1600℃では約1  $\mu m$ 程度にまで成長しち密な膜を形成しているのが分る。

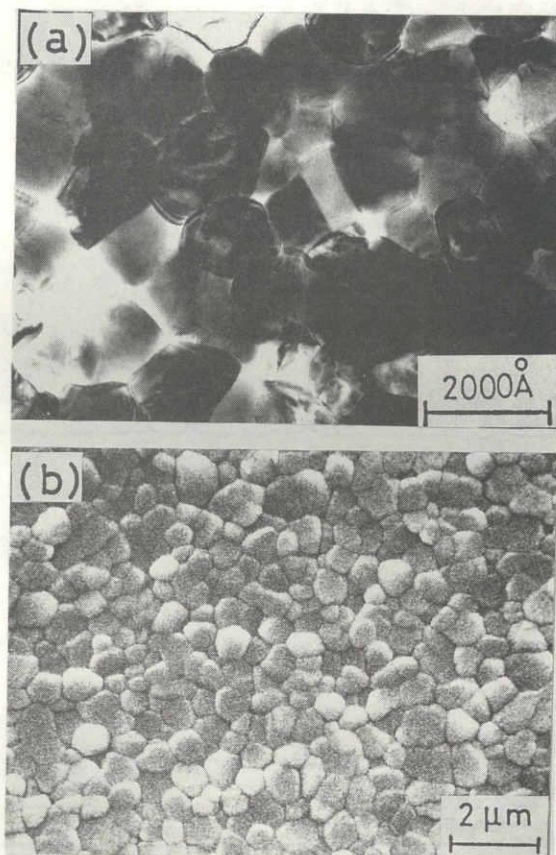


図3-13. 3 mol%  $Y_2O_3-ZrO_2$ 薄膜の微組織。

(a)1400℃焼成、(b)1600℃焼成



② 10 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  薄膜

10 mol%  $Y_2O_3$  に相当する  $YCl_3$  を含有するゲル膜の加熱処理による膜面の X 線回折測定結果を図 3-14 に示す。一番上に比較のため同量の  $Y_2O_3$  を含む立方晶  $ZrO_2$  粉末 X 線回折図を示した。700°C ではすでに単斜晶から立方晶へ転移し、1000°C 処理では粉末立方晶  $ZrO_2$  の回折図と類似した図形を示しているが、処理温度が高くなり粒成長の進行と共に 1600°C 処理では、(111) の回折ピークは減少し (200) (400) の回折ピークが非常に大きくなり、配向した立方晶膜を形成した。立方晶は等方的であるため一般に立方晶  $ZrO_2$  微粒子の配向は報告がないが、単斜晶の配向によってそれが可能となった。

1600°C で加熱処理した膜の SEM 写真を図 3-15 に示す。約 4~8  $\mu m$  の粒界の明瞭に表われた粒子から構成されているのが分る。

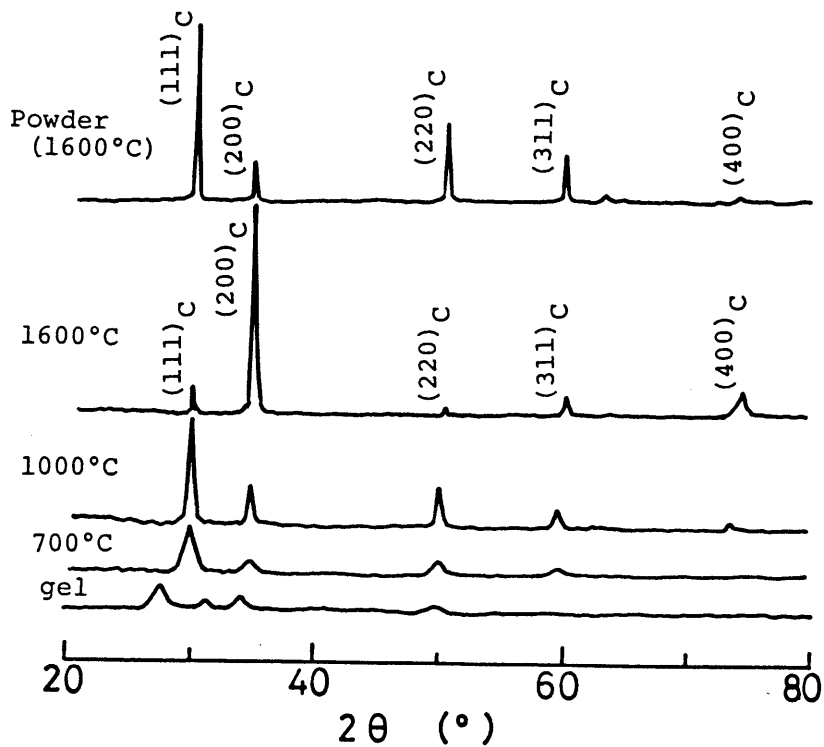


図 3-14. 10 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  膜の加熱変化。

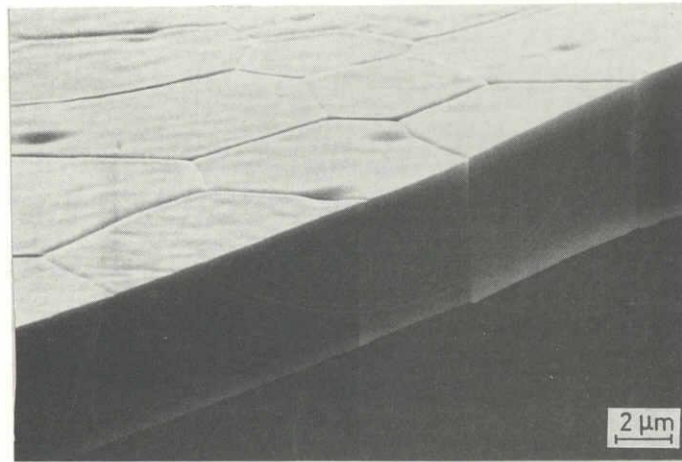


図3-15. 1600°C焼成10mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ 膜のSEM写真。

### 3.4 結言

- (1) 4 M  $ZrOCl_2$ 水溶液の200°C、5日間の水熱処理生成物から分散性の良い $ZrO_2$ ゾルを調製することができた。
- (2) この $ZrO_2$ ゾルは蒸発によるゾルゲル法により、透明なゲル薄膜となる。
- (3) 薄膜中の単斜 $ZrO_2$ 粒子は、短棒を横にし、b軸を膜面に垂直に配向する傾向があり、長時間かけてゲル化した膜ほど配向性が高く、また1000°Cまでの加熱処理によるち密化とともに配向は一層鮮明となる。
- (4) ゲル膜形成粒子の異形状性によって、焼成収縮は膜面方向に小さく、厚さ方向に大きくなった。
- (5) 平均粒径400Åの単斜 $ZrO_2$ 結晶粒がほぼ一層に配列した薄膜が得られた。
- (6) 膜厚5~50 $\mu m$ の透光性で、正方晶粒子配向を示す3 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ 薄膜が得られた。
- (7) 高温における $Y_2O_3$ を添加した膜の正方晶の粒子配向は無添加膜の正方晶配向と異なるものになった。この違いは正方晶 $ZrO_2$ 中の $Y_2O_3$ の有

無によるものではなく、 $ZrO_2$ の単斜から正方晶への転移温度の違いによるものである。

- (8)立方晶の粒子配向を示す10mol%  $Y_2O_3-ZrO_2$ 薄膜が得られた。
- (9)配向度は膜の加熱処理温度の上昇とともに大きくなり、粒成長により進行することが分かった。
- (10)正方晶および立方晶  $ZrO_2$ の薄膜の粒子配向はゲル膜中の単斜晶ジルコニア微粒子の粒子配向に起因するものである。

## 第4章 「ジルコニア固溶体微結晶の合成とゾルゲル薄膜の調製」

### 4.1 緒言

水溶液中での正方晶または立方晶ジルコニアの生成に関しては、第1章で述べているように、安定化剤との共存下<sup>22)~24)</sup>、および安定化剤のない環境下<sup>18)~21)</sup>について多くの研究がなされている。しかし、工業的処理が比較的容易な200℃以下の温度条件下ではほとんど行なわれいない。ここでは、ゾルゲル法によるセラミックス薄膜の組成の均質化のため水溶液中で直接固溶体ジルコニア微結晶を合成すること目的として、ZrとYまたはCaとの共沈水酸化物の低温長時間水熱処理を行ない、生成物の結晶相、形状および熱的変化等について調べ、得られたYおよびCaを固溶したZrO<sub>2</sub>微粒子のゾルゲル薄膜への応用について検討した。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 試料調製

出発原料として特級試薬オキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O)を用いた。ZrOCl<sub>2</sub>水溶液に所定量の塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O)または塩化イットリウム(YCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O)(いずれも特級試薬)を加え、CaCl<sub>2</sub>の場合には3N KOH水溶液に、YCl<sub>3</sub>の時には、3N NH<sub>4</sub>OH水溶液に混合して、共沈水酸化物とした。以下、それぞれ、Ca共沈物、Y共沈物と記し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOに換算した共沈物への添加量をmol%で表示する。各共沈物はCa(OH)<sub>2</sub>、Y(OH)<sub>3</sub>飽和水溶液で洗浄後、0.3 mol/l となるように希釈し、97° ~ 200℃で水熱処理した。水熱処理温度が97℃の場合には、水溶液をビーカーに入れ、プラスチックシートで密封し、100℃以上の場合には、ステンレス製耐圧容器に収納されたテフロン容器(内容積25ml)中にいれ、所定温度に保持した恒温槽内に静置した。加熱処理の後、第3章で記した同様の方法によりゾルを調製した。

#### 4.2.2 測定

加水分解生成物及び生成物の加熱処理物は粉末X線回折( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-filter, Geigerflex-Rad 1 B, 理学電機)により、相の同定を行なった。単斜晶及び正方晶の割合は、Garvie<sup>54)</sup>, Bailly<sup>55)</sup>等の方法を用いて求めたが、本実験で得られる $\text{ZrO}_2$ は生成段階では極めて微細であるため正方晶と立方晶の判別は困難である。従って、特に詳しく記述しない限り正方晶と立方晶を区別せず立方晶と記すことにする。格子定数の測定には内部標準としてSiを添加し $2\theta = 80^\circ \sim 120^\circ$ の回折ピークを用いた。

生成粒子の形態は透過型電子顕微鏡(TEM; 200kV, JEM-200CX, 日本電子)により観察し、その結晶子径は粉末X線回折図形の半価幅から見掛け値として求めた。

Ca共沈物の150℃水熱処理物については、化学分析により $\text{ZrO}_2$ 中のCaO固溶量を求めた。固溶体を再び分解するため、2N HClとともにゲル化物を水熱処理同様圧力容器にて200℃・48時間加熱処理し、ろ過した後、キレート滴定によりろ液中のCaO量を定量した。

### 4.3 結果

#### 4.3.1 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系微結晶

共沈水酸化物は生成した時には糊状である。97℃、5日間の水熱処理すると、見掛け上は変化はないが、糊状物を水洗いした後、大量の水を加え、撈はんしながら塩酸を徐々に加えていくと、透明性の高いゾル(pH2~3)となる。その後、陰イオン交換樹脂にてpH5~6に調整し、塩酸を除くことにより透明性の高いゾルを得ることができた。

生成物のTEM写真の一例を図4-1(a)に示す。10mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ に相当する $\text{Y}(\text{OH})_3$ を含む共沈水酸化物の97℃、5日間処理物から得られたゾルは一辺の長さが60~120Åの立方体状の極めて微細な粒子から成っている。このゾルは乾燥

することによって透明性の高いゲル状物となる。

共沈水酸化物の 97℃・5 日間処理物の粉末 X 線回折を図 4-2 に示す。生成物はいずれも結晶性が低く、 $Y_2O_3$  添加量 0 mol% では非晶質であるが、 $Y_2O_3$  添加量の増大に伴って、立方晶の回折強度及び見掛けの結晶子径が増大し、20 mol% では  $D_{111} = 95 \text{ \AA}$  となった。しかしながら、それ以上の  $Y_2O_3$  添加量では回折強度、見掛けの結晶子径共に減少する傾向がみられた。また、10 mol% 以上において、各回折線の低角へのシフトが見られた。これらの生成物を 1200℃、1 時間加熱処理すると、図 4-3 に示すように、0 mol% では単斜晶のみとなるが、 $Y_2O_3$  添加量 2 mol% で 31% 単斜晶 + 69% 正方晶、3 mol% で 16% 単斜晶 + 84% 正方晶と、 $Y_2O_3$  添加量の増加と共に正方晶の割合が増え、5 mol% では正方晶 + 立方晶、10 mol% 以上では立方晶のみとなった。以上の実験結果は Zr と Y の共沈水酸化物の 97℃ という水の沸点以下の温度での長時間の処理によって  $Y_2O_3 - ZrO_2$  固溶体が生成すること、 $Y_2O_3$  5 mol% 以上の添加量で正方  $ZrO_2$  を安定化するのに十分な  $Y_2O_3$  が固溶することを明らかに示している。

1200℃ で加熱処理された  $Y_2O_3$  添加量 10 mol% 以上の立方晶  $ZrO_2$  の格子定数の変化を Pascual<sup>56)</sup> 等のデータと比較して図 4-4 に示す。ここで、 $Y_2O_3$  の添加量に対する格子定数の変化は Pascual 等の結果と比較すると少ない。横軸の  $Y_2O_3$  添加量は共沈水酸化物としての添加量を示し、その後共沈物の水洗および水熱処理は  $Y(OH)_3$  の飽和溶液で行なっているので、 $ZrO_2$  の結晶化過程で  $Y_2O_3$  の増加または減少が起こるものと考えられる。

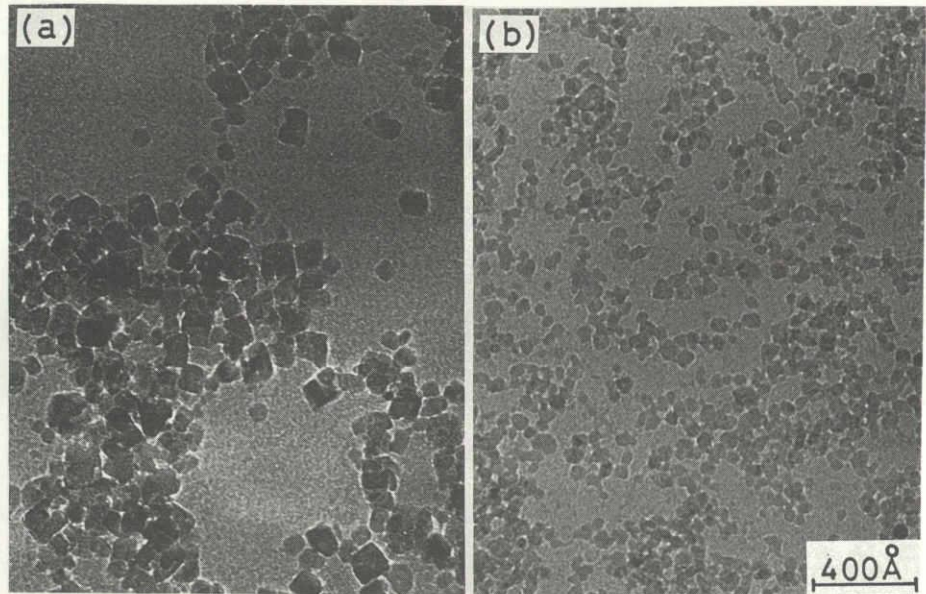


図4-1. ジルコニア固溶体微粒子のTEM写真。

(a)  $Y_2O_3-ZrO_2$ 系 (b)  $CaO-ZrO_2$ 系

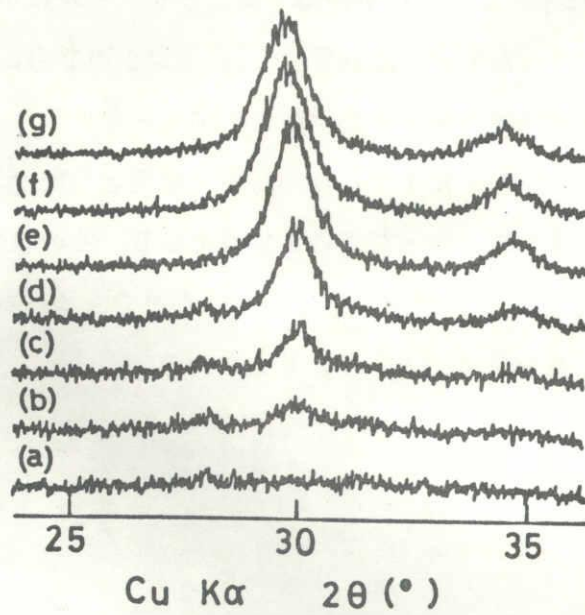


図4-2.  $Y_2O_3-ZrO_2$ 系、 $97^\circ C$ 、5日間処理生成物のX線回折図。

$Y_2O_3$ 量(mol%); (a) 0、(b) 2、(c) 3、(d) 5、(e) 10、(f) 20、(g) 30

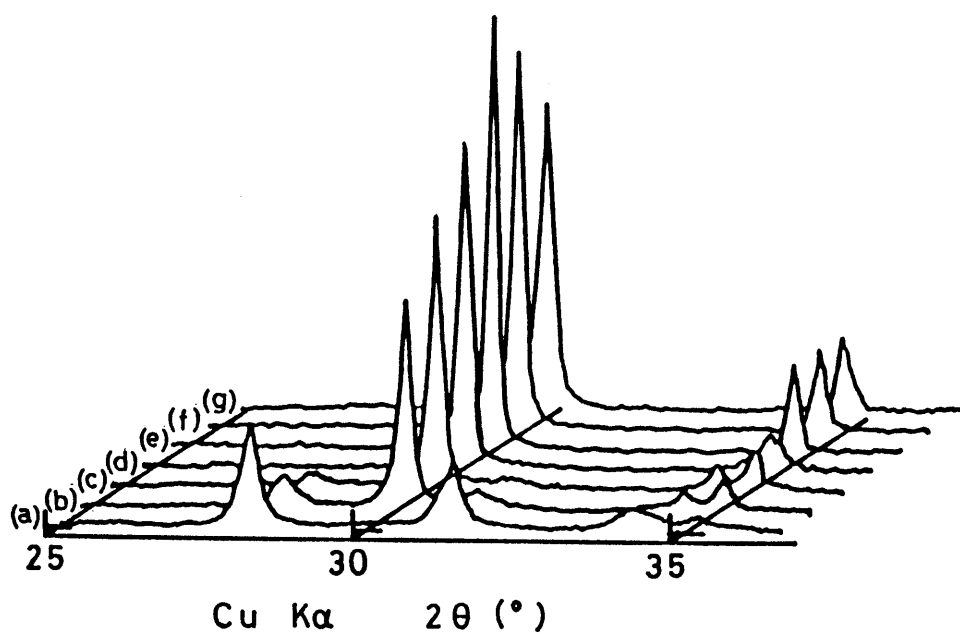


図4-3. 図4-2の試料の1200°C、1時間加熱処理物のX線回折図。

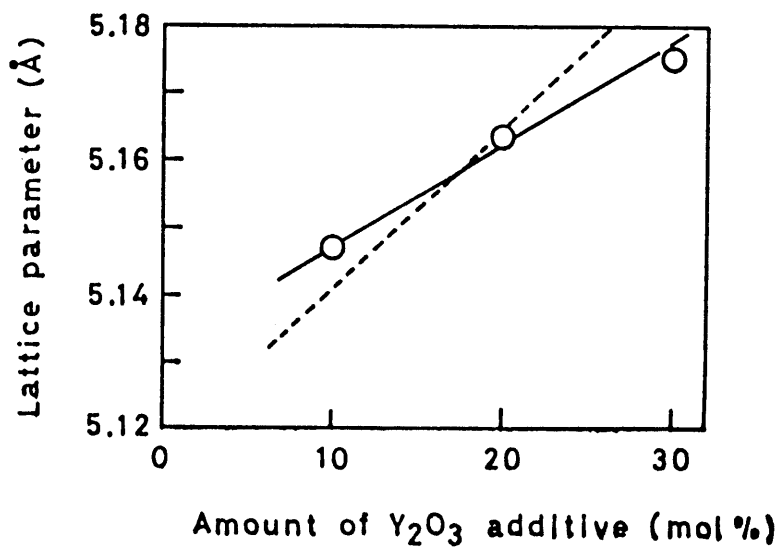


図4-4.  $Y_2O_3$ の添加量に対する立方晶 $ZrO_2$ の格子定数の変化。

○ ; 本実験結果、 --- ; Pascualらの結果



#### 4.3.2 CaO-ZrO<sub>2</sub>系微結晶

Ca共沈物の場合でも、図4-5に示すように、97℃での熟成により極めて結晶性の低い立方晶ZrO<sub>2</sub>が生成する。しかしながら、この生成物はY共沈物の場合と異なり酸に極めて弱く、pH2以下では溶解するため、塩酸添加によって未反応物と分離し、微粒子だけ取り出すことは困難である。熟成温度の上昇と共に生成ZrO<sub>2</sub>相の結晶性は高くなり、耐酸性も増す。CaO 10 mol%添加試料での150℃、3日間熟成によって生成した立方晶ZrO<sub>2</sub>の結晶子径D<sub>111</sub>は40Åで、酸処理ではCa分の溶出が認められなかった。図4-1(b)はこのZrO<sub>2</sub>粒子のTEM写真である。粒径は97℃熟成により生成したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体の約半分の30~60Åで、形状は丸みを帯びている。

CaO添加量0~20 mol%の本実験範囲のいずれにおいても立方晶ZrO<sub>2</sub>が生成した。図4-6に正方または立方晶ZrO<sub>2</sub>の回折(111 反射)強度(内部標準Si 111反射)のCa添加量に対する変化を示す。ここで、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量と異なってCaO添加量0 mol%でも立方晶ZrO<sub>2</sub>が生成する。これは添加量0 mol%がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOとも共沈物における添加量を示し、水洗および水熱処理ではそれぞれY(OH)<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>の飽和溶液を使用しているため、その濃度およびpHはCa(OH)<sub>2</sub>の方が極めて高いことによると考えられる。CaO添加量の増加と共に立方晶ZrO<sub>2</sub>の回折強度は増加し、8 mol%で最大となった。以後回折強度は低下の傾向が認められた。

これらの生成物を1200℃で加熱処理したものの格子定数を図4-7に示す。このなかでCaO添加量0 mol%の場合のみ単斜晶が3.2%含まれ、他は立方晶である。CaO添加量の増加と共に格子定数は $a=5.132\sim 5.139\text{\AA}$ とわずかに大きくなる。キレート滴定によるCaO含有量の化学分析結果を表4-1に示す。CaO含有量は15.3 mol%~18.8 mol%までCa(OH)<sub>2</sub>添加量の増加とともに増えるが、CaO添加量の変化に比べて、固溶体中のCa含有量の変化は非常に小さいものであった。これは、溶液中のCa(OH)<sub>2</sub>濃度が高く、溶解析出機構が関与

すること、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度の温度係数が負であり、室温で飽和状態であった $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が処理温度で、反応物として供給されるためと考えられる。本実験の結果はHellmann等<sup>57)</sup>の $\text{CaO}$ 固溶量と格子定数の関係とほぼ一致しているが、加水分解処理条件、ゾル調製条件等が生成 $\text{ZrO}_2$ 微結晶に及ぼす影響についての検討が更に必要と考えられる。

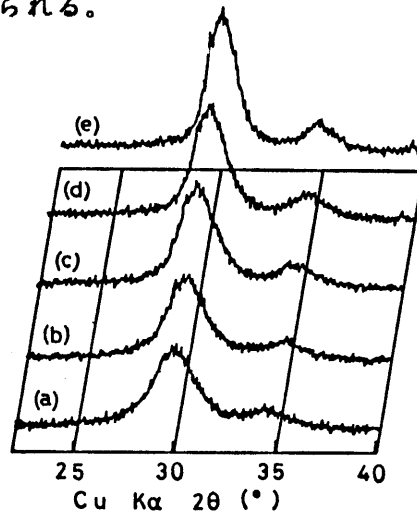


図4-5. 10mol% $\text{CaO}$ - $\text{ZrO}_2$ 共沈水酸化物からの生成物。

(a)97℃、3日間 (b)120℃、0.5日間 (c)120℃、3日間 (d)150℃、3日間 (e)200℃、3日間

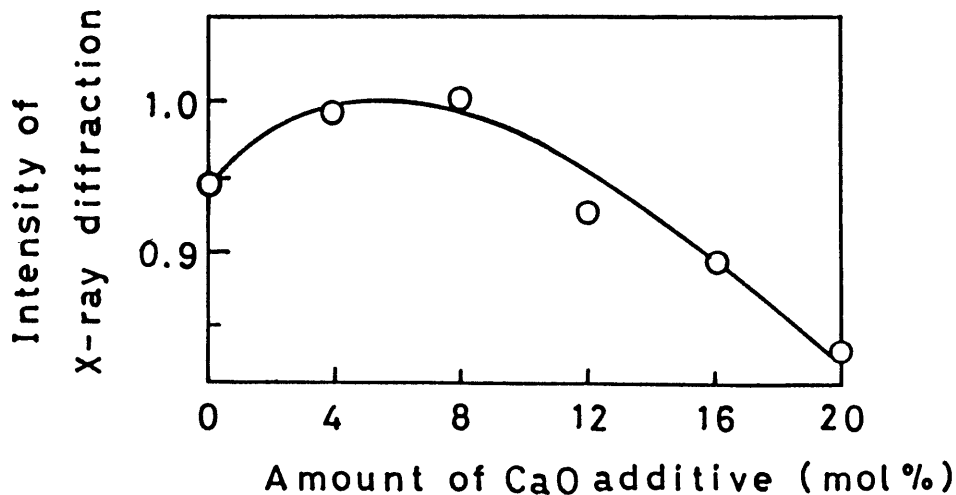


図4-6. 立方晶 $\text{ZrO}_2$ の回折(111反射)強度の $\text{CaO}$ 添加量に対する変化。

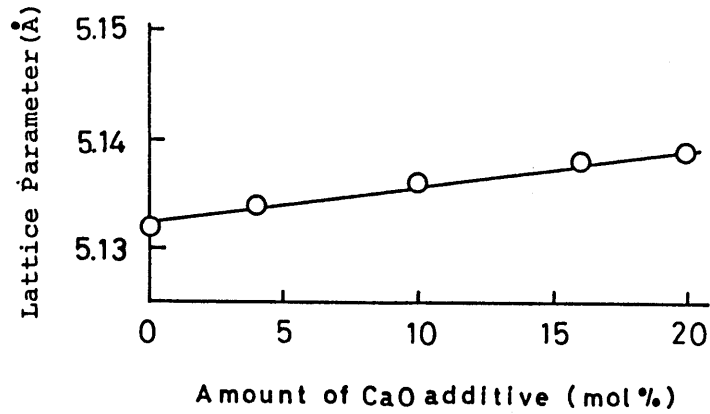


図 4-7. CaOの固溶によるZrO<sub>2</sub>の格子定数の変化。

表 4-1. 150°C、3日間の処理によるCaO-ZrO<sub>2</sub>系生成物の分析結果。

	Amount of additive (CaO)		
	0 mol%	4 mol%	16 mol%
CaO content in ZrO <sub>2</sub>			
Chemical analysis	15.3 mol%	16.4 mol%	18.8 mol%
Calc. from lattice parameter*	15.6	16.5	18.2
ZrO <sub>2</sub> phase			
Aged at 150°C	Cubic	Cubic	Cubic
fired at 1200°C	Cubic + Monoclinic	Cubic	Cubic

\*using data from J.R.Hellmann et al.<sup>16)</sup>

水溶液反応では、250℃以下での水熱処理により、固溶成分の有無に必ずしも関係なく正方晶または立方晶 $ZrO_2$ が生成することが知られている<sup>18)、20)</sup>。むしろ200℃以下での低温水熱処理では、固溶成分としてのCaが結晶構造に取り込まれないとの報告<sup>24)</sup>もある。

本実験においては、安定化剤の添加量の少ない試料において、1200℃で加熱処理によって、粒成長に伴って単斜晶が出現した。安定化剤の添加量の多い試料については、加熱試料温度の上昇に伴って結晶性は高くなるが単斜晶への転移は認められなかった。また、化学分析(表4-1)並びに1200℃加熱処理の格子定数測定(図4-7)により、Caの固溶が確認された。このように、従来の報告よりも低い水熱処理温度でも十分な時間をかければ、Caが固溶した正方晶または立方晶 $ZrO_2$ がほぼ平衡状態として生成することが明らかとなった。

#### 4.3.3 安定化立方晶 $ZrO_2$ 薄膜の調製

10mol% $Y_2O_3$ およびCaOの各共沈水酸化物の水熱処理により得られた立方晶 $ZrO_2$ 微粒子を用いて第3章で示した同じ方法でゾルゲル薄膜を調製した。PVAを含んだゲル膜は高い透明性を示す。昇温(2℃/min)によりまずPVAがまず炭化し、膜は不透明になるが、500℃までに炭素が燃焼して再び膜は透明になる。更に、900℃から粒成長の進行につれて不透明になるが、1200℃から再び透光性が増す(図4-8)。膜厚は乾燥ゲルのとき $Y_2O_3$ 固溶体では40 $\mu m$ 、CaO固溶体では20 $\mu m$ であったものが1350℃、30分間焼成後、それぞれ25 $\mu m$ 、13 $\mu m$ となった。また、 $Y_2O_3$ 固溶体では約1~2 $\mu m$ の粒子がち密な組織を構成しているのが分かる(図4-9)。

これらの膜は第3章で得られた単斜晶 $ZrO_2$ フィルムの場合に比較して、平面性が悪くなる。これは、単斜晶 $ZrO_2$ 微結晶が長方形状であり、粒子相互が絡み合っ

てフィルムの形状を保つのに対して、本実験に於ける立方晶 $ZrO_2$ 微結晶は立方体状または球状に近い形状であるのに起因している。また、単斜晶 $ZrO_2$ 微結晶

ゾルに  $YCl_3$  を添加して調製したゾルゲル薄膜が配向性を示したのに対して、本方法では薄膜の配向性は認められなかった。

しかしながら、立方晶  $ZrO_2$  は  $O^{2-}$  イオン導電体として注目されており、高濃度の安定化剤が薄膜の各微小部分で均一に固溶していることが望ましい。従って、本方法のような、低温長時間の水熱処理によって生成した固溶体微結晶の応用も極めて有用であると考えられる。

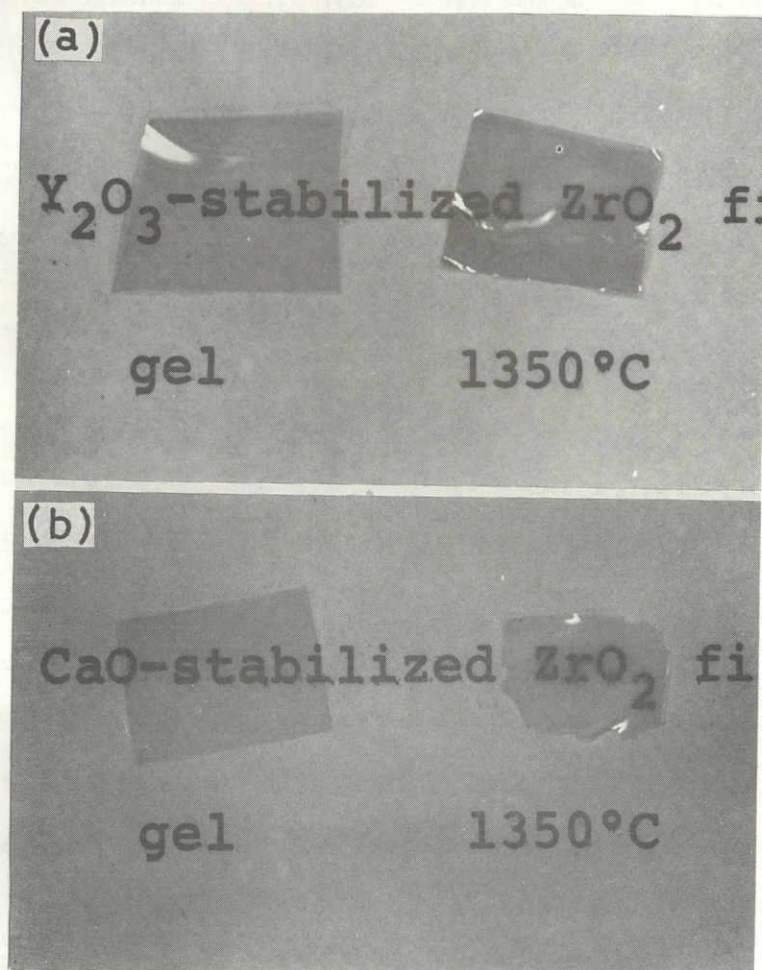


図4-8. 立方晶  $ZrO_2$  薄膜。

(a)  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 系

(b)  $CaO$ - $ZrO_2$ 系

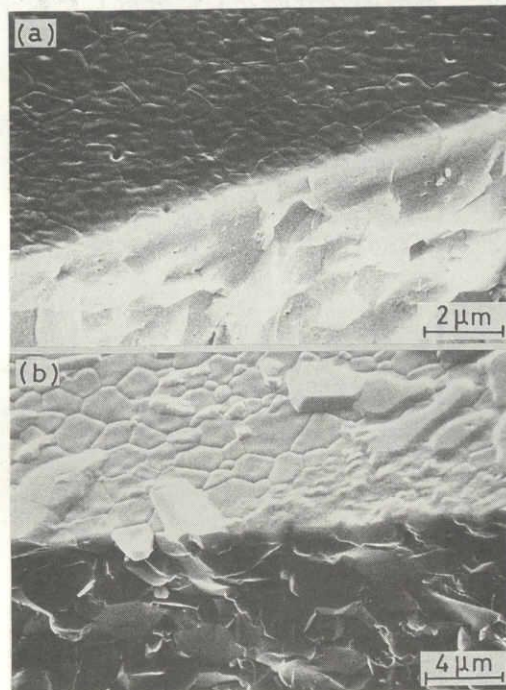


図4-9. 立方晶 $ZrO_2$ 薄膜(1350℃、30分間焼成)のSEM写真。

(a) $Y_2O_3-ZrO_2$ 系 (b) $CaO-ZrO_2$ 系

#### 4. 4 結言

ZrとYまたはCaとの共沈水酸化物を低温長時間水熱処理して次の結果を得た。

- (1) $Y_2O_3-ZrO_2$ 系では、97℃という極めて低い温度で立方晶 $ZrO_2$ 微粒子が生成した。
- (2)この超微粒子は、一辺の長さが60~120Åの立方体の形状を持ち、分散性の高いゾルとなる。
- (3)この系では、10~30mol%の固溶体が容易に生成する。

- (4)  $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 系においても、 $97^\circ\text{C}$ 長時間の処理によって立方晶  $\text{ZrO}_2$  が生成するが、酸に極めて弱く、部分的な分解なしに分散した粒子にすることは出来なかった。
- (5)  $150^\circ\text{C}$ 、3日間の処理することにより Y 共沈物の  $97^\circ\text{C}$  処理物よりも更に微細な粒子の立方晶  $\text{ZrO}_2$  が得られた。
- (6) この  $\text{CaO}$  固溶量は  $15.3\sim 18.8\text{mol}\%$  であり、原料水酸化物への  $\text{CaO}$  添加量による変化はわずかであった。
- (7) 本実験で得られた  $\text{ZrO}_2$  微結晶ゾルを用いて、膜厚  $13\sim 25\mu\text{m}$  の透明な  $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO}$  を固溶した立方晶  $\text{ZrO}_2$  薄膜が調製された。  
この薄膜には粒子配向は認められなかった。

## 第5章 「チタニア微結晶ゾルゲル薄膜の調製と結晶配向」

### 5.1 緒言

第3章において、ジルコニウム塩の加水分解により異形状を持つ $ZrO_2$ の微結晶ゾルを調製し、微結晶のゾルゲル法と呼べる方法によって独立薄膜を得ることができた。この方法は薄膜中の結晶粒子が配向する点で大変特徴的であり、他の酸化物のゾルゲル薄膜の調製にも応用できるはずである。 $TiO_2$ の配向薄膜の有用性は不明であるが、少なくとも極めて薄い多結晶薄膜はセンサー素子<sup>60)</sup>や光エネルギーによる水の分解用電極<sup>61)</sup>および光燃料電池<sup>62)</sup>などへの応用に価値があると思われるので、 $TiO_2$ の微結晶ゾルの調製と併せてこの方法によるゾルゲル多結晶配向膜の調製について検討した。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 ゾルの調製

硫酸チタニル( $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$  純度99%)水溶液を試薬特級アンモニア水で中和し、蒸留水によるデカンテーションにより洗浄後、ろ過して得たケーキ状水酸化チタンに所定量の蒸留水および塩酸を加え、低濃度水酸化チタンに対しては長時間の熟成、また高濃度水酸化チタンに対しては $200^\circ C$ の水熱処理を行なった。熟成温度はチタニウム塩水溶液の加水分解で $TiO_2$ 結晶が生成している $100^\circ C$ <sup>3)、27)、29)</sup>に近い $98^\circ C$ とした。 $98^\circ C$ では高分子フィルムで密閉したガラス容器、 $200^\circ C$ では鋼製の容器に納めたテフロン製容器を用いた。生成物は試薬特級塩酸を加え、pH1以下にし、微粒子を凝集・沈降させ傾斜法により上水を流し出す操作を数回繰り返し、未反応物を取り除いた。その後陰イオン交換樹脂(ダイヤイオンWA20)を用いて塩酸を除去しpH6に調整した。pH6付近がゾル粒子の沈降分離が最も少ないゾルを与えた。



### 5.2.2 ゾルゲル多結晶薄膜の調製

調製されたゾルに、ゾル中のTiO<sub>2</sub>量に対して25重量%に相当するPVA(ポリビニルアルコール、ユニチカ(株)製)を混合した後、ガラスシャーレに入れ、室内で静置、乾燥させた。約3~5日間で厚さ5~20μmのゲル膜を得た。得られたゲル膜はSiC発熱体を用いた電気炉により100℃/hrで昇温し、所定温度に30分間保持の処理を行なった。

### 5.2.3 測定

水熱処理生成物を透過型電子顕微鏡(日本電子、200kv JEM-200CX)、又膜の微組織を走査型電子顕微鏡(日立製作所、HHS-2X型)にて観察した。膜の線収縮率を光学顕微鏡を用いて、同一膜の加熱処理前後の変化より求めた。更に膜の配向性を粉末X線回折用試料ホルダーに膜を貼って測定し、結晶子径は粉末X線回折図形の半価幅とScherrerの式<sup>51)</sup>から求めた。TiO<sub>2</sub>のルチル(110)ピークおよびアナターゼ(101)ピークの半価幅にWarrenの式<sup>52)</sup>と1500℃で5時間焼成したα-アルミナの半価幅を用いて装置に基づく広がりを補正した。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 熟成および水熱処理生成物

表5-1に水酸化チタンの熱処理条件とその生成相および一次結晶子径について示した。98℃処理による生成物は、pH2~8でアナターゼ、pH1前後でルチルであった。更に塩酸濃度が高くなりpH値が下がると再びアナターゼが生成し始めた。Ti濃度1mol/l中200℃処理でも、その生成相は98℃処理の場合に準じた傾向を示した。2~4mol/lの高濃度域では、200℃では塩酸濃度が4規定以上の極度に高い場合にもルチルが生成した。水酸化チタンの300℃以上の水熱処理で、塩酸によるpH値の変化のみで、ルチルおよびアナターゼを生成していることが報告<sup>31)</sup>されているが、200℃以下の処理でも、ほぼ類似の結果である。しか

表5-1. 実験条件とその生成物。

Run	Temp. (°C)	Time (days)	Conc. (mol/l)	Solutions (initial)	Crystal phase*	Crystallite size (nm)**	Sample code
A1	98	4	0.2	water	A	13	Ala
2				pH 2	A	8	A3r
3				pH 1	R	12	
4				pH 0.1	R,A	—	
H1	200	4	1.0	water	A	50~80	H1a
2				pH 2.8	A,R	—	H3r
3				pH 1	R	50~80	
4				2N HCl	R	—	
5				4N HCl	R,A	—	
6			2.0	4N HCl	R	100	H7r
7				8N HCl	R	300~500	
8			4.0	4N HCl	R	50~100	
9				8N HCl	R	100~500	

\* A=Anatase , R=Rutile

\*\* measured by XRD for 98°C samples and by TEM for 200°C samples.

し、塩酸の高濃度域でアナターゼが再び出現することは、 $TiCl_4$ の高濃度塩酸溶液中処理において少量の $SO_4^{2-}$ の混入によりアナターゼが生成するとの報告<sup>3)</sup>があり、本実験で水酸化チタンの洗浄をデカンデーションにより充分行なっているものの出発物質硫酸チタニルからの $SO_4^{2-}$ の若干の混入による影響かもしれない。一次結晶子径は、水熱処理温度が高くなるとやはり大きくなっており、同一処理条件下では、ルチル、アナターゼは同程度の大きさを示した。これら生成物の形状は電子顕微鏡観察によれば、処理条件に対応して一定の傾向を示す。単一相として得られた代表的な生成物はA1、A3、H1、H3、H7等である。以下分かり易いように、生成物はそれぞれ結晶相も並記し、A1a、A3r、H1a、H3r、H7rとして示す。それらのTEM写真を図5-1に示す。(a)A1aではアナターゼ微粒子が約100nmの葉状凝集粒子を形成し、(b)A3rでは幅約10nm、長さ約40nmの棒状ルチル粒子がほぼ同一方向に連なり合って200~300nmの凝集粒子を形成している。処理温度が高くなると、次第に孤立粒子化が起こる。(c)H1aでは粒子は孤立単分散状態になり、菱形のアナターゼ粒子に、

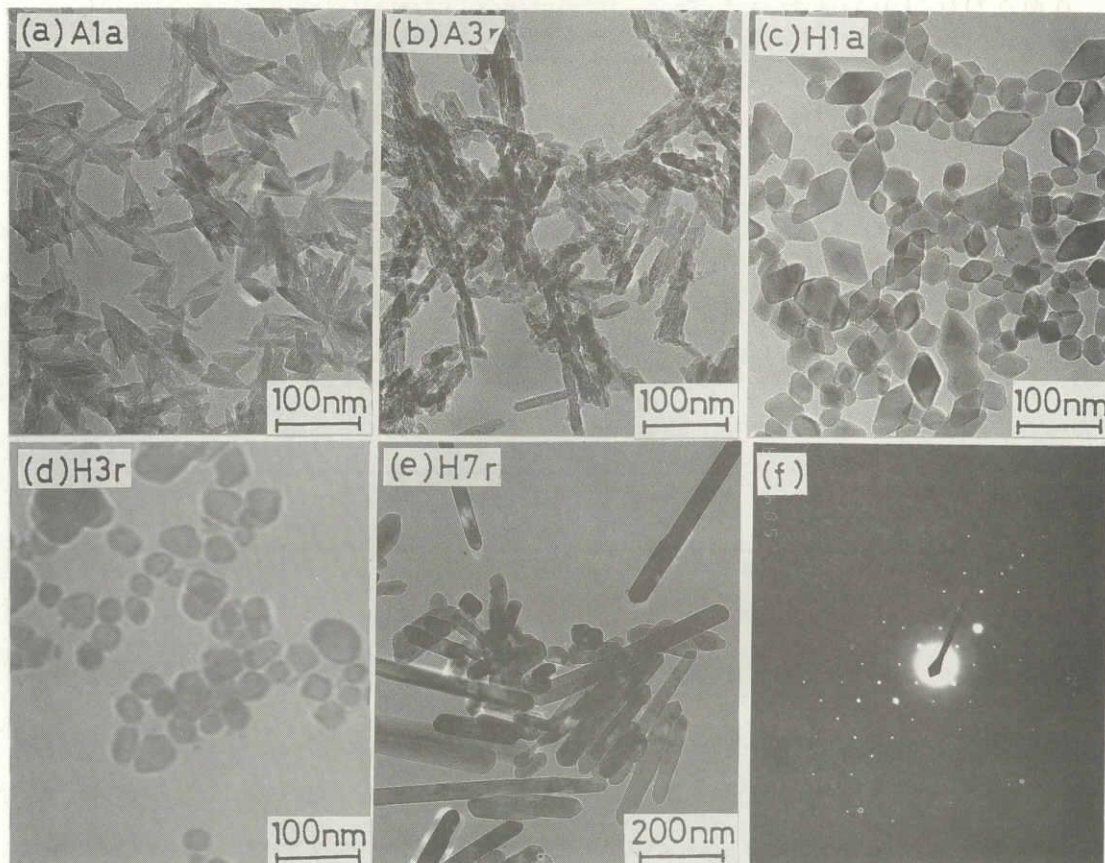


図5-1.  $\text{TiO}_2$ 微粒子のTEM写真。

A1a(a)、A3r(b)、H1a(c)、H3r(d)、H7r(e)は表5-1の記号に対応

(f)はH7r(e)の電子線回折像

(d)H3rでは長形状ルチル粒子が見られた。更に高濃度塩酸中処理では、ルチル粒子は一層よく成長し、特に8規定塩酸の(e)H7rは、アスペクト比の大きい長さ $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ の単棒状ルチル粒子となる。これは電子線回折測定により長軸方向がc軸方向であった(図5-1(f))。このような良く成長したルチルの生成は、A. Matthews<sup>31)</sup>が水酸化チタンの水熱処理において、ルチルは溶解析出機構により結晶化すると報告していることにより、より濃い塩酸が溶解析出を更に促

進させた結果によると思われる。これまで水熱処理生成物の電子顕微鏡による観察報告<sup>29>、30>、32>、34>、63>~67></sup>は数多くあり、棒状ルチル粒子凝集体(A 3 r)に似た粒子については、M. Kiyama 等<sup>63></sup>がTi(III)の塩酸溶液の空気酸化方式による処理で、又 S. Komarneni 等<sup>64></sup>はTiCl<sub>4</sub>の弱水酸化ナトリウム溶液中での常温加水分解により生成させているが、本研究で得られたアナターゼの葉状凝集粒子(A 1 a)および単分散菱形粒子(H 1 a)、ルチルの良く成長した棒状粒子(H 7 r)についての報告はない。

以下、代表的結晶微粒子を用い、ゾルゲル法による薄膜作製を検討する。

### 5.3.2 TiO<sub>2</sub>ゾルの成膜性とゲル膜の加熱変化

上記微粒子の懸濁液のpH値を7以上にすると微粒子は急激な凝集沈降を起し、pH 6位が比較的安定な懸濁状態を保つ。各微結晶ゾルの安定性について、数日間静置した後のゾル粒子の沈降分離状態を調べた結果では、98℃処理したものはほとんど沈降粒子はなく、200℃処理のものは明らかなゾルの分離は観察されなかったが、粒子の沈降は起こっていた。これらのゾルはガラスシャーレ中室温での静置乾燥により、き裂を生じ、多数の小片状のゲル膜を形成するが、本実験ではその成膜性の向上のためゾル中のTiO<sub>2</sub>に対し25重量%のPVAを混合し厚さ約5~20μmのき裂の無いゲル膜を得た。これらの膜についてのTiO<sub>2</sub>ゾルの種類による外観の差はほとんどなく、膜厚の薄いものは青味のある透光性を示した。

ゲル膜の加熱処理の結果では、A 1 a、A 3 r、H 7 rのゲル膜からは薄膜が得られたが、その他のものは、形状がくずれ小片に分かれ粉々になった。薄膜作製で、ゾルに添加したPVAの量が適当であるかどうか問題はあるが、チタニアゾルA 1 a、A 3 rとH 7 rは図5-1で見られるように粒子の面方向への重なり合いが期待され、加熱処理によりいたる所での粒子間の結合が進み、膜の生成が可能になったと思われる。図5-2にA 1 a、A 3 rおよびH 7 rからのゲル膜の加熱処理による面方向収縮率の変化を示した。A 1 aとA 3 rのゲル膜は900~1000℃、H 7 rのゲル膜は1000~1100℃を境に大きく収縮率が変化した。A 1 aおよび

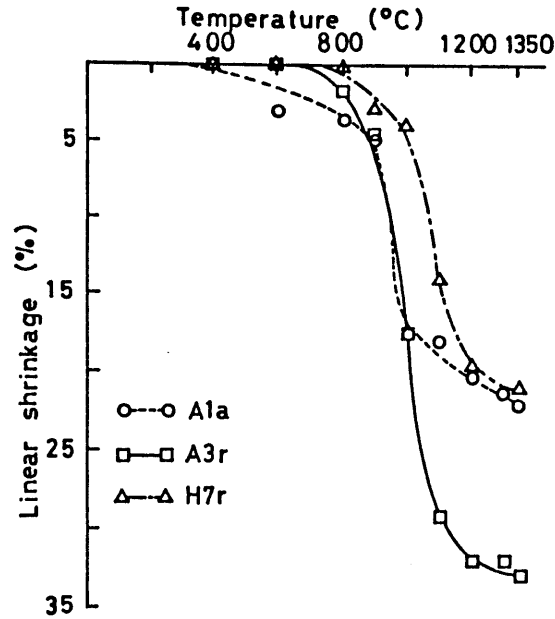


図5-2. TiO<sub>2</sub>膜の焼成収縮率の変化。

A 3 rのゲル膜は、900℃の加熱処理で、美しい表面の膜となり、特に、A 1 aのゲル膜は約5 μmの厚さで透光性を示した。しかし、これらの膜は大きく収縮する1000℃以上では変化し、表面は少し波を打ったようになった。これに反し、H 7 rのゲル膜は、1000℃以上の加熱処理においても、膜の変形はほとんどなく美しい表面を呈した。

### 5.3.3 結晶粒子の配向

ゲル膜の加熱処理による膜面のX線回折測定結果を図5-3、4に示す。高温処理により得られた薄膜は、少し変形し表面が波打っているものもあったが、そのままX線回折用ホルダーに貼り測定した。また図には比較のため粉末試料についても示した。ルチル粉末およびアナターゼ粉末は、乾燥した各ゲル粉末を1000℃および900℃で焼成し、よく粉碎して用いた。粉末試料はJCPDSのデータとよく一致している。図5-3に示すようにルチル(A3r)ゲル膜は、加熱処理温度が高くなるに従い回折ピークはシャープになって1300℃処理において(101)、(111)、(002)、等の回折ピークが大きくなり、粉末ルチルの回折図と対比すると

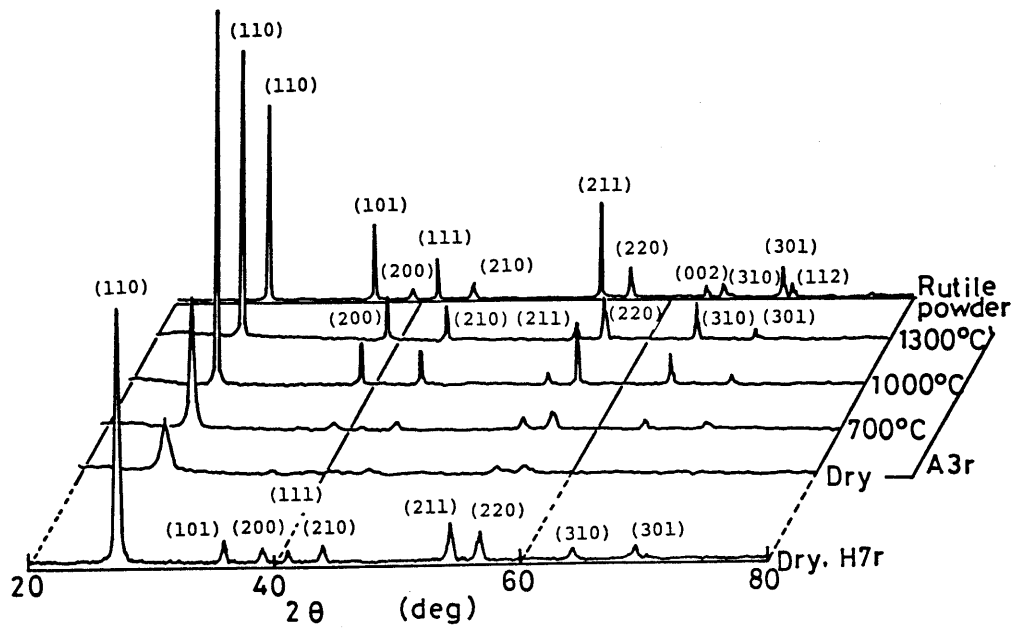


図5-3. A3rの乾燥、焼成膜およびH7rの乾燥膜のX線回折図。

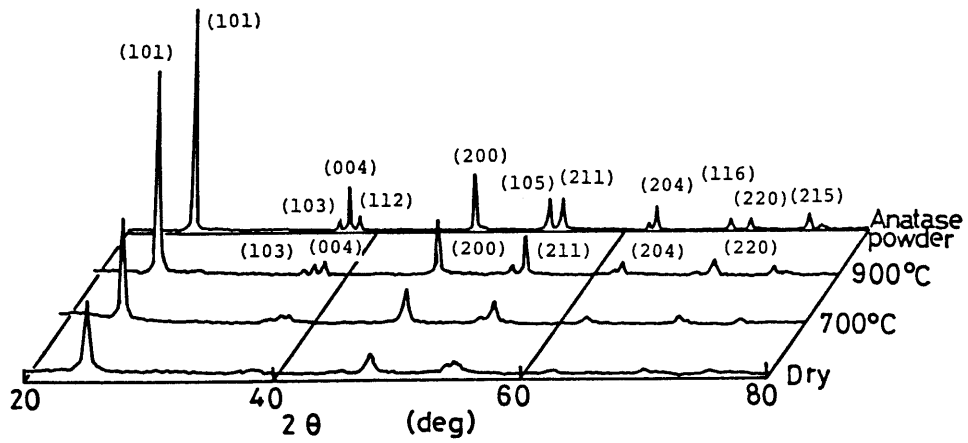


図5-4. A1aの乾燥、焼成膜のX線回折図。

配向したルチル結晶膜となっている

ことを示した。同様に図5-4にアナターゼ (A1a)ゲル膜について示したが、この膜も900℃処理において(004)、(105)、(116)、等の回折ピークが極度に低く、配向したアナターゼ結晶粒から成っていることを示した。更にこのアナターゼ結晶粒は950℃前後でルチルへ転移し、図5-3の配向ルチル膜の回折図とよく類似した配向ルチル膜へと変化した。棒状ルチル (H7r)のゲル膜(図5-3)でも、1300℃

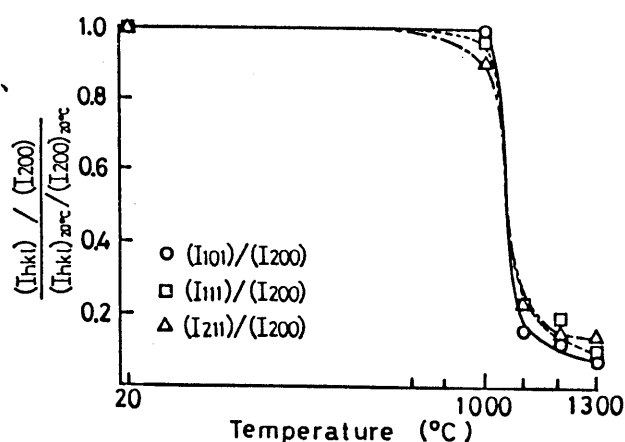


図5-5. H7r膜の加熱処理における (I<sub>hkl</sub>)/(I<sub>200</sub>)の変化。

処理でA3rの配向ルチル膜と同様の回折図を示した。短棒状ルチル粒子の長軸方向がc軸方向であること、およびそのような粒子は長軸方向が膜面に平行に並びやすいことから、ゲル膜の状態ですでに(002)の回折ピークは完全に消失していることが説明される。このゲル膜の(101)、(111)、(211)の各回折ピークについて加熱処理温度による変化は図5-5に示すようである。これはゲル膜状態での各ピークと(200)の回折ピークの割合を1として、各処理膜での各ピークと(200)回折ピークとの割合を換算して示した。1000℃から1100℃において急激に減少し、粒子配向が進行することが分かる。これは図5-2示した膜の線収縮率が1000℃から1100℃において急激に大きくなることと一致し、膜の密化と粒成長が粒子配向の進行に関係することを示している。熱処理により得られた膜の配向の程度はLotgeringの方法<sup>53)</sup>では非常に小さな値しか得られないので、永井ら<sup>68)</sup>の発表した方法を用いて、粉末試料と配向試料のX線回折ピークの強度比をとり、(200)面を1として、(200)面と(hkl)面の成す角度の関数として求め図5-6に示した。A3rのゲル膜の1300℃処理では、図5-6(a)に示すように明らかに強度比の角

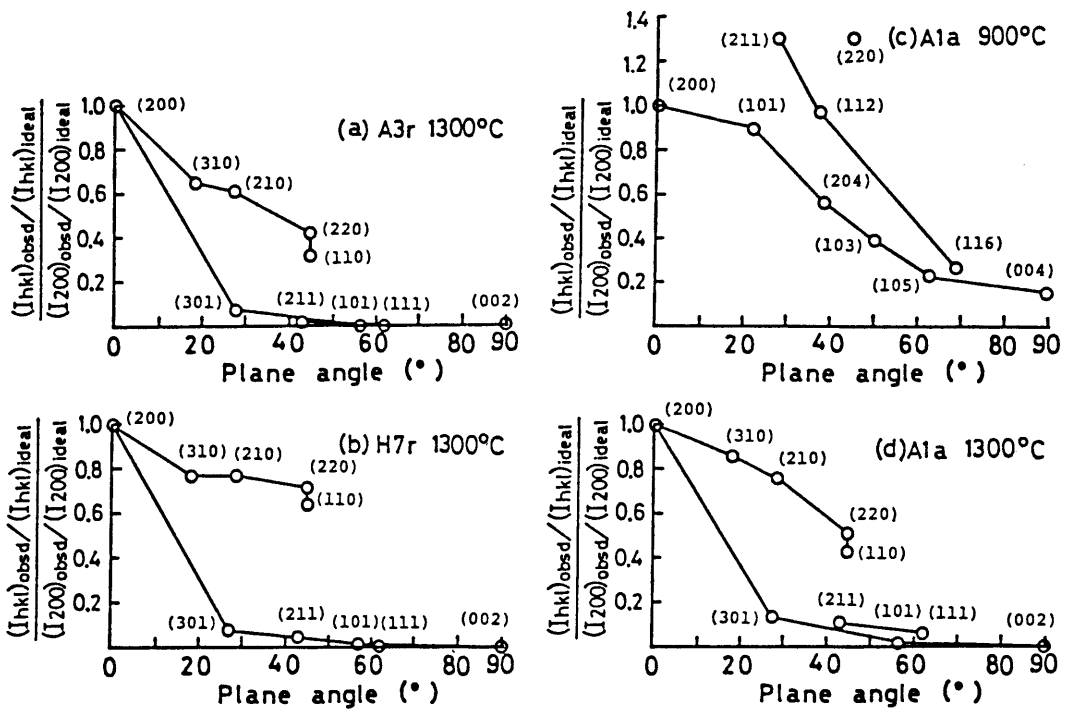


図5-6.  $(I_{hkl})_{obsd}/(I_{hkl})_{ideal}$ の割合と(h00)面と(hkl)面の成す角度との関係。(a)A3r膜、1300°C焼成、(b)H7r膜、1300°C焼成  
A1a膜、(c)900°C(d)1300°C焼成

度依存性を示し、その中で(hk0)面のグループはある程度の強度比を示したが、その他の格子面はほとんど0に近い値となった。このことは、a軸の膜面に平行方向への配向はいくらか不完全であるが、c軸は膜面にほとんど平行に粒子配向していることを意味している。A1aのゲル膜について900°C処理でアナターゼ、更に1300°C処理でルチルとした時の回折強度比と(200)面となす角度の関係を図5-6(c)、(d)に示した。転移前のアナターゼ膜(図5-6(c))では処理温度が900°Cと低いため粒成長をあまりせず、配向も不十分であるが、c軸が膜面に平行な配向は明らかである。1300°C処理での転移後のルチル膜の配向(図5-6(d))は、図5-6(a)と非常に類似したものとなり、転移により生成したルチル粒子のc軸が膜面に平行によく配列していることを示した。H7rの1300°C処理膜について同様の強



度比の角度依存性について図5-6(b)に示した。(hk0)面のグループ以外の面は図5-6(a)、(d)と同様にほとんど0に近い値となり、c軸方向が膜面にほぼ平行になっていることを示したが、(hk0)面グループの値は図5-6(a)、(d)の値より大きくなり最初に良く配向したもののほうが、焼成後配向度が悪いという逆の結果となった。

#### 5.3.4 微組織

図5-7に各温度で焼成した膜のSEM写真を示した。総て膜厚は10 $\mu\text{m}$ 前後で、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下では約0.5 $\mu\text{m}$ 以下の粒子からなるポーラスな状態であるが、1300 $^{\circ}\text{C}$ では良くち密化した膜になっているのが分かる。膜の表面およびその断面のより詳しいSEM観察により、同じルチル結晶で1次結晶子径において、H7rより小さいA3rからのゲル膜は、1000 $^{\circ}\text{C}$ 加熱処理ではまだその粒子はA7rからの膜の粒子より若干小さいが(図5-7(a)、(b))、1300 $^{\circ}\text{C}$ 処理では約1~2 $\mu\text{m}$ 程度になり(図5-7(e))、約0.5~1 $\mu\text{m}$ のH7r膜(図5-7(d))より大きく粒成長していた。次にアナターゼからのゲル膜について、900 $^{\circ}\text{C}$ ではかなり細かい粒子(図5-7(c))からなるが、1300 $^{\circ}\text{C}$ 処理ではルチル微粒子からの膜の粒子よりはるかに大きい粒子(図5-7(f))となった。

微粒子ほど不純物が多くなる可能性もあると思われるが、一般的に焼結体を構成する粒子がその出発原料粒子がより小さいほど、高温焼成時に大きく粒成長すること<sup>69)</sup>と一致している。またA1aおよびA3rでは、1次結晶子径12~13nmの微粒子が、加熱処理による大きな粒成長により粒子配向を良く進行させているが、H7rの単棒状粒子は既に0.3~0.5 $\mu\text{m}$ と粒子が大きく、粒成長はそれほど進行せず、ゲル膜形成時の粒子配列がそのまま1300 $^{\circ}\text{C}$ 処理膜にも残り、粒子配向があまり進展しなかったものと思われる。

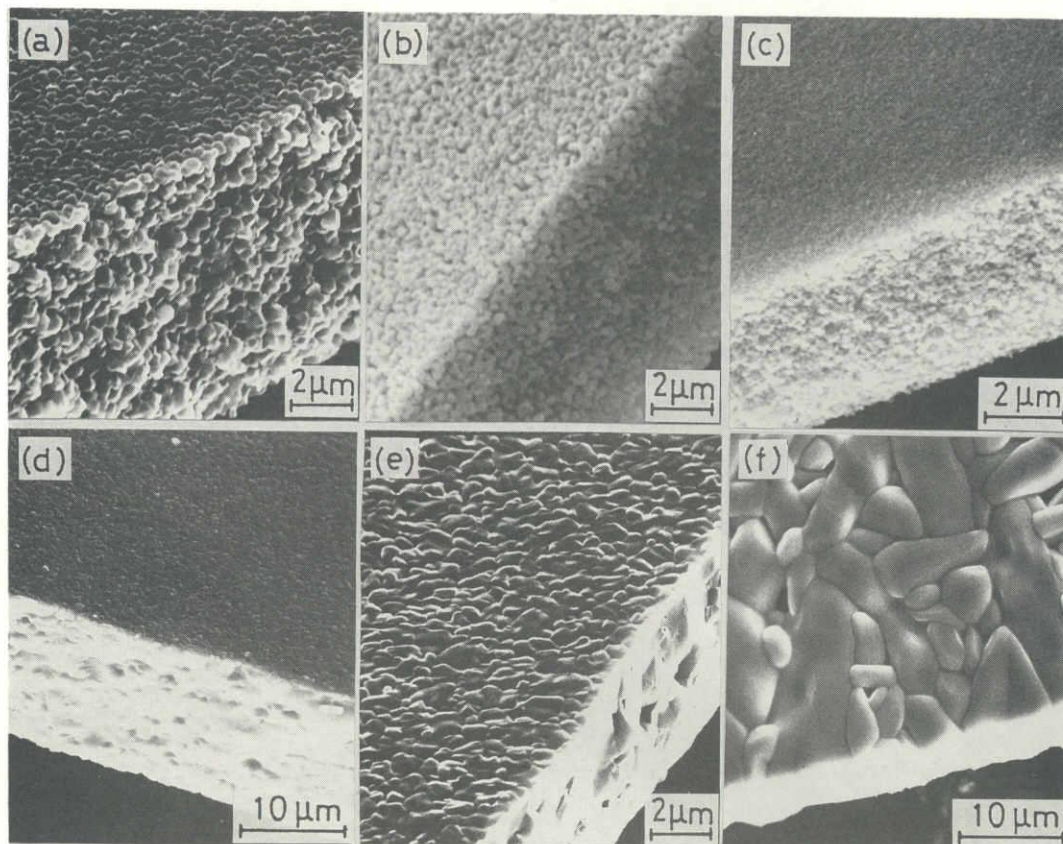


図5-7.  $\text{TiO}_2$ 膜のSEM写真。

H7r膜、(a)1000°C(d)1300°C焼成      A3r膜、(b)1000°C(e)1300°C焼成  
 A1a膜、(c)900°C(f)1300°C焼成

#### 5.4 結言

- (1)水酸化チタンの98°Cの熟成および200°Cでの水熱処理により、アナターゼおよびルチルの微粒子が生成した。塩酸によるpH調節で、98°C熟成では葉状凝集アナターゼ粒子および棒状凝集ルチル粒子、又200°C水熱処理では菱形アナターゼ粒子および単棒状ルチル粒子を生成させた。
- (2)生成した微粒子は、陰イオン交換樹脂によるpH調整により、分散性の良いゾ

ルになり、これを用いたゾルゲル法により半透明のチタニアゲル膜が生成した。

(3)チタニア微粒子はゲル膜の状態で既に、c軸を膜面に平行にして配列し、加熱処理による粒成長で、その粒子配向は一層明瞭となった。又加熱処理により粒成長を起こし易いより小さな粒子からなるゲル膜の方が配向性の高い膜となった。

(4)アナターゼ微粒子からのゲル膜は、加熱処理によりルチル微粒子からの膜と同じ配向を示した。

(5)1300℃の加熱処理により結晶のc軸を膜面に平行にした厚さ約10 $\mu\text{m}$ 前後の独立したち密な配向ルチル薄膜を得た。

## 第6章 「ジルコニア-チタニア-酸化鉛系多結晶薄膜の調製と結晶配向」

### 6.1 緒言

$\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ (以下、PT、PZと略記する)系ペロブスカイト型結晶は圧電性を有することから電子材料として幅広く用いられ、薄膜はフィルター、振動子、共振子、赤外検出器等へ応用されている。特にその極性のそろった配向多結晶薄膜は弾性的、圧電的、誘電的性質において、単結晶薄膜と等価な使用も可能であるため重要視されている。これまで、配向薄膜は高周波マグネトロンスパッタ法を用いて基板に付着したPT薄膜<sup>43)</sup>、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下、PZTと略記する)薄膜<sup>44)</sup>の調製が報告されている。しかし、独立した多結晶薄膜については、ドクターブレイド法<sup>71)</sup>による比較的厚膜のもの以外は報告されていない。

ここでは第3章および第5章において調製したb軸が膜面に垂直な $\text{ZrO}_2$ 薄膜およびc軸が膜面に平行となる $\text{TiO}_2$ 薄膜と新たにゾルゲル法により $\text{ZrTiO}_4$ (以下、ZTと略記する)薄膜を加え、これらの薄膜を用いてPbOとの反応によりPZ、PTおよびPZTの薄膜を合成させ、その熱変化、粒子配向、微組織等について検討した。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、ZT薄膜の調製

$\text{ZrO}_2$ および $\text{TiO}_2$ ゲル膜の調製方法については第3章および第5章で既に述べているのでここでは略する。得られた各ゲル膜について、 $\text{ZrO}_2$ およびルチルゲル膜は $1000^\circ\text{C}$ 、アナターゼゲル膜は $900^\circ\text{C}$ でそれぞれ加熱処理を行なった。膜厚は全て $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度で、 $\text{ZrO}_2$ 膜は単斜 $\text{ZrO}_2$ 結晶のb軸が膜面に垂直になる粒子配向、又 $\text{TiO}_2$ 膜はルチルおよびアナターゼ結晶のc軸が膜面に平行になる粒子配向を示している。

ZrO<sub>2</sub>薄膜の調製は、pH 8 の 1 mol/l Ti(OH)<sub>4</sub> の懸濁液を 200℃ 4 日間水熱処理して生成させた TiO<sub>2</sub> ゼルと ZrO<sub>2</sub> 薄膜調製に用いた ZrO<sub>2</sub> ゼルを ZrO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> = 1:1 になるよう混合し、その混合ゼルに PVA を添加して室温で静置乾燥させゲル膜を形成させた後、これらのゲル膜を焼成した。

### 6.2.2 鉛との反応

ZrO<sub>2</sub> 膜は酸化鉛粉末中に埋めて密閉したアルミナルツボ中で、又 TiO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub> の膜は酢酸鉛粉末を入れて密閉したアルミナルツボ中で、それぞれ 700 ~ 1000℃ 各 2 時間の加熱処理をして、鉛との反応を行なった。酸化鉛粉末中で反応した膜は 10% 酢酸溶液に入れ、膜表面に付着した酸化鉛を取り除いた。ここで、鉛との反応方法を 2 通りにしたのは、TiO<sub>2</sub> 膜は酸化鉛粉末中に埋め込んで反応を行なうと、TiO<sub>2</sub> が酸化鉛粉末中へ拡散し、膜として得られなかったこと、又、ZrO<sub>2</sub> 膜は酢酸鉛を用いる方法では、十分な反応生成物が得られず、酸化鉛粉末中での処理の方が容易に反応を行なわせることができたことによる。又、反応機構、粒子配向等を比較検討するため、ZrO<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> の無配向膜と TiO<sub>2</sub> の焼結体試料についても同様の反応処理実験を行なった。ZrO<sub>2</sub> の無配向膜は ZrO<sub>2</sub> ゼルの短時間乾燥により生成したゲル膜を、又 TiO<sub>2</sub> の無配向膜は凝集したルチル微粒子ゼルから生成したゲル膜をそれぞれ 1000℃ で加熱処理したものを、更に TiO<sub>2</sub> の焼結体は市販のアナターゼ粉末を 1 ton/cm<sup>2</sup> のプレス成形し 1400℃ の温度で焼成したものをを用いた。

### 6.2.3 測定

薄膜試料を粉末 X 線回折用ホルダーに貼り、その表面の結晶相および配向性を求めた。更に SEM により微組織の観察を行なった。

### 6. 3 結果と考察

#### 6.3.1 $\text{PbZrO}_3$ 薄膜

$\text{ZrO}_2$  薄膜と酸化鉛との反応では、 $700^\circ\text{C}$ ではまだ反応が不十分で $\text{ZrO}_2$ が残存していたが、 $800^\circ\text{C}$ では全てPZ相になった。このPZ膜は淡い黄色でほぼ平らな薄膜として得られた。

図6-1(a)は比較のため、酸化鉛粉末と $\text{ZrO}_2$ 粉末をよく混合し、 $1000^\circ\text{C}$  2時間の焼成をして得たPZ粉末のX線回折図で、JCPDSに示されたデータとほぼ同じである。図6-1(b,c)に $800^\circ\text{C}$ 処理で生成したPZ薄膜の膜面でのX線回折測定結果を示した。図6-1(b)の配向 $\text{ZrO}_2$ 膜との反応により生成したPZ膜はPZ粉末の回折図と比較すると、(002)、(004)の回折ピークが消失し、(040)、(162)、(080)等の各ピークが大きくなり粒子配向が起っていることを示す。無配向 $\text{ZrO}_2$ 膜から生成したPZ膜ではこのような粒子配向は認められない(図6-1(c))。

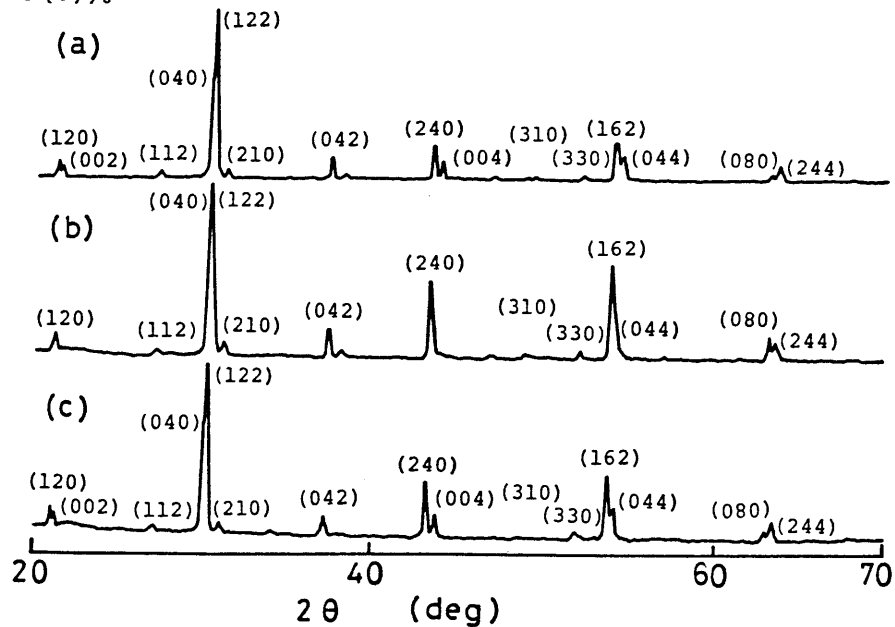


図6-1. PZ試料のX線回折図。

(a)粉末、(b)配向 $\text{ZrO}_2$ 膜から生成したPZ膜

(c)無配向 $\text{ZrO}_2$ 膜から生成したPZ膜

次に、配向PZ膜と粉末PZの回折強度の比をとり、(080)面の比を1として、(080)面とその回折面との成す角度の関数として求め図6-2に示す。(0k0)面の回折強度が高く、(0k0)面と成す角度が大きくなるに従い回折強度は小さくなって、PZの斜方晶のb軸が膜面に垂直になる粒子配向を形成していることがわかる。

図6-3は配向PZ薄膜のSEM写真である。1μm以下の細かい粒子が密に存在しているのが観察される。

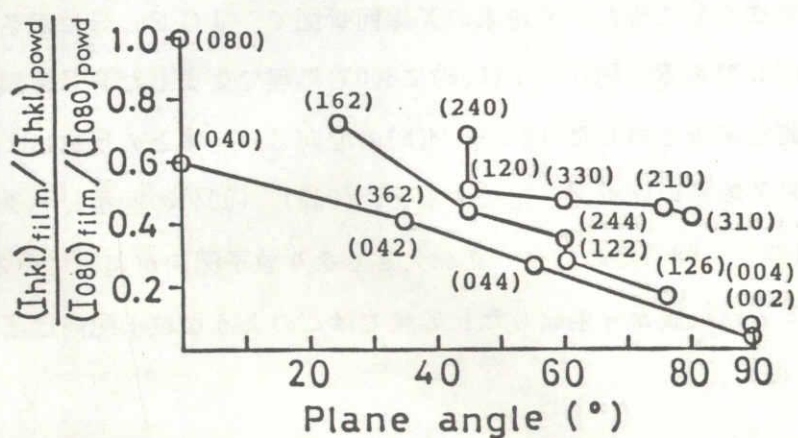


図6-2.  $(I_{hkl})_{film} / (I_{hkl})_{powd}$ の比と(0k0)面と(hkl)面との成す角度の関係。

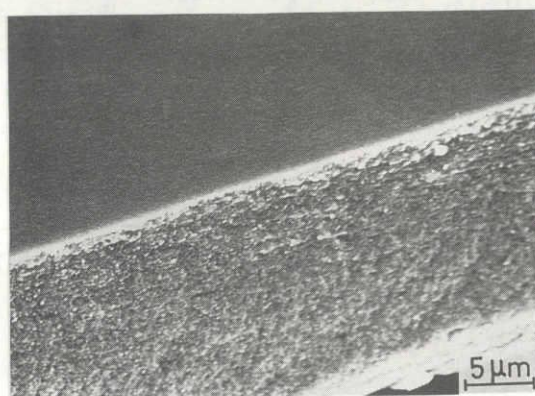


図6-3. 配向PZ膜のSEM写真。

### 6.3.2 PbTiO<sub>3</sub>薄膜

TiO<sub>2</sub>膜はすべて酢酸鉛との反応により弓形に変形したPT薄膜となった。X線回折測定にはそのように変形した膜を小片ずつ並べて行なった。TiO<sub>2</sub>膜と酢酸鉛との反応では、ルチルおよびアナターゼの薄膜は850℃で既にPTが生成し始め、900℃でも完全なPT相ではなくルチルおよびアナターゼから転移したルチル結晶が残存していた。950℃では全てPT相のみとなり黄色を呈する薄膜を生成した。

図6-4に950℃加熱処理で得られたそれぞれのPT膜とPT粉末のX線回折図を示した。PT粉末は酢酸鉛粉末とTiO<sub>2</sub>粉末をよく混合し、800℃2時間の焼成により得た(図6-4(a))。図6-4(b、c)は配向ルチルおよび配向アナターゼ薄膜より生成したPT薄膜について示している。ここではPT粉末で大きく表われている(101)、(110)、(111)等の回折ピークが両PT膜では小さくなり、変わって(001)、(100)、(002)、(200)等の回折ピークが大きくなり、ともに粒子配向をしていることが分かる。これらのPT膜について、粉末試料のX線回折ピークとの強度比をとり、(002)面の比を1として、(002)面と(hkl)面の成す角度の関数として求め図6-5に示す。(001)面の回折強度が高く、(001)面と成す角度が大きくなるに従い強度は順次小さくなって正方晶のc軸が膜面に垂直になる粒子配向であることが分る。又、(h00)面の回折強度も幾らか高く、a軸を膜面に垂直にした粒子が存在することも認められる。

次いで、無配向のルチル薄膜を使用した場合についても、同様の実験を行なった結果、配向の程度は小さいが、同様のPTの結晶配向が認められ、PZの場合と異なり、この配向が必ずしもTiO<sub>2</sub>の配向に依存しないことが分かった。そこで無配向TiO<sub>2</sub>面としてより平らなTiO<sub>2</sub>焼結体の研磨面を利用し、1000℃で酢酸鉛との反応を行ない、その面のX線回折測定を行なった。ここでもPT結晶配向が認められた。と粒子1μmのダイヤモンドペーストで研磨した焼結体表面に生



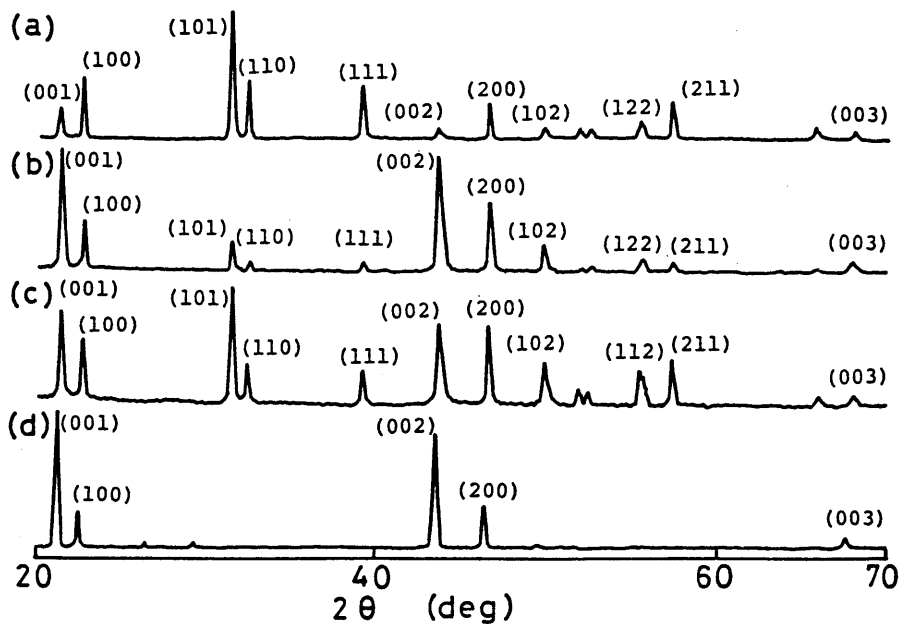


図6-4. PT試料のX線回折図。

- (a)粉末、(b)配向ルチル膜からのPT膜、  
 (c)配向アナターゼ膜からのPT膜、(d)焼結体表面に生成したPT

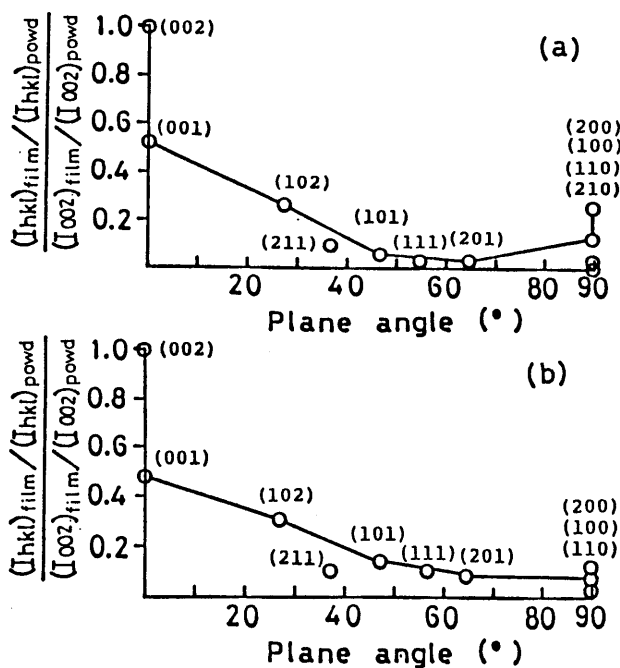


図6-5.  $(I_{hkl})_{film}/(I_{hkl})_{powd}$ の比と(001)面と(hkl)面との成す角度の関係。(a)ルチル膜からのPT膜、(b)アナターゼ膜からのPT膜

成したPT相(図6-4(d))は最も配向度が高く、研磨度が上がり表面がより平滑なほど、生成したPTの配向度は上がることが分かった。

図6-6に配向ルチルおよび配向アナターゼ薄膜の950℃処理により生成したPT膜のSEM写真を示した。両膜共5~10 $\mu\text{m}$ の粒子となり反応前のTiO<sub>2</sub>膜の粒子が1 $\mu\text{m}$ 以下であったことから非常な粒成長を起こしたことを示した。膜面では、生成した粒子の形態は異なって、配向ルチル膜から生成したPT膜の方がより密になっている。

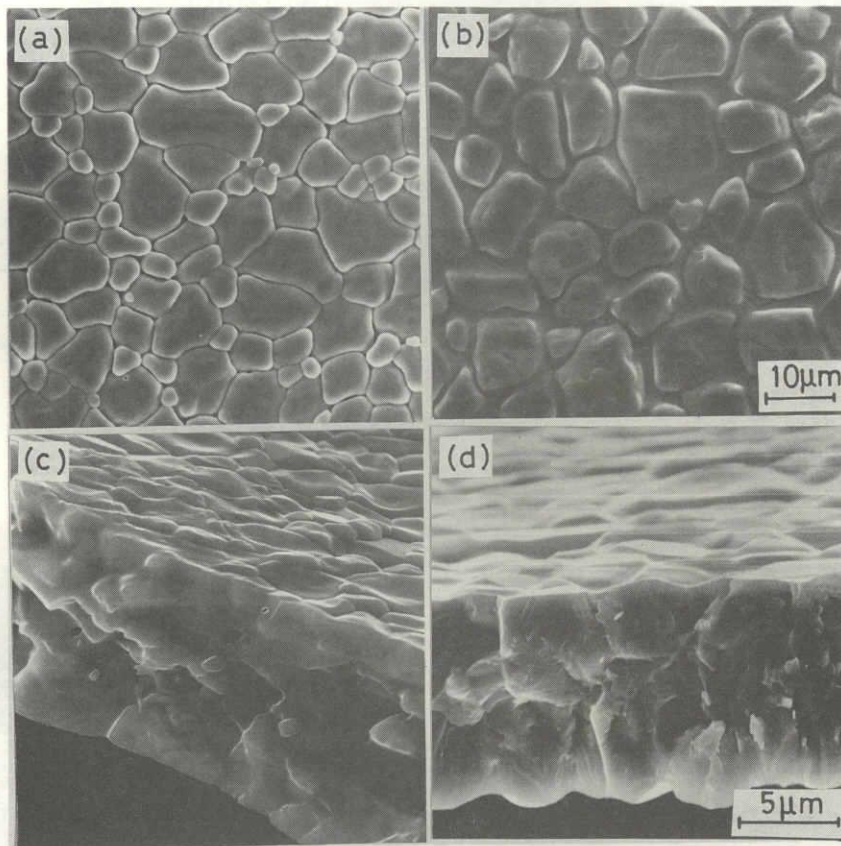


図6-6. 配向PT膜のSEM写真。

(a)、(c) ; ルチル膜から生成したPT膜

(b)、(d) ; アナターゼ膜から生成したPT膜

### 6.3.3 P Z T 薄膜

#### ① $ZrTiO_4$ 薄膜の生成

$TiO_2$ ゾルおよび $ZrO_2$ ゾルは0.2 mol/l の濃度では青味を帯びたほぼ透明な液体で、共にpH5 ~ 6に調節したものは混合しても、微粒子の凝集を起こさず、同様の青味のあるほぼ透明な混合ゾルとなる。この混合ゾルに30重量%のPVAを添加して、ガラス基板上で乾燥させることにより透明なゲル膜を生成させた。このゲル膜の加熱処理による変化は800℃ではまだ $ZrO_2$ と $TiO_2$ の結晶相のみであるが、1000℃でZ Tが生成し始め、1100℃で急に $TiO_2$ および $ZrO_2$ が消失してZ T相のみとなり、更に高温の1300℃で白色のZ T薄膜となった。膜面のX線回折測定結果では粒子配向は認められなかった。

#### ② P Z T 膜の生成

1300℃の加熱処理で得られたZ T薄膜を用い酢酸鉛との反応を行なった結果、850℃では未反応であったが、950℃処理ではP Z T単一相になった。図6-7にP Z T粉末試料(a)とP Z T膜面(b)のX線回折図を示した。P Z T膜には粒子配向は認められない。図6-8に950℃処理により得られたP Z T薄膜のSEM写真を示した。約1 μm前後の粒子から成るち密な膜となっている。

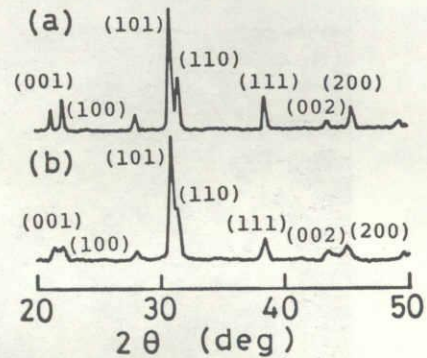


図6-7. P Z T 試料。

(a)粉末、(b)膜

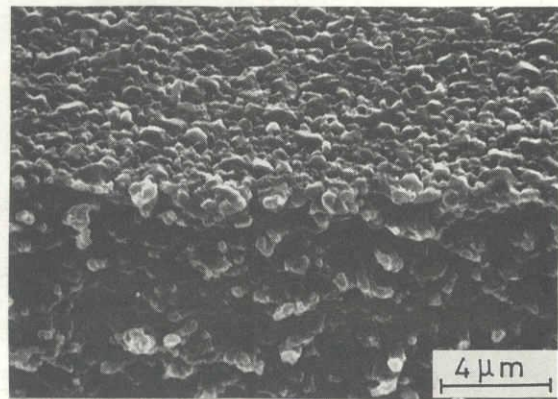


図6-8. P Z T 膜のSEM写真。

#### 6. 4 配向薄膜の生成機構

PZの配向薄膜は配向ZrO<sub>2</sub>薄膜と酸化鉛との反応によってのみ合成でき、その配向はPZの結晶のb軸が膜面に垂直になるものであった。これは、配向ZrO<sub>2</sub>薄膜のb軸が膜面に垂直な粒子配向を成すことから、そのZrO<sub>2</sub>の結晶面に沿って固相反応によりPZ結晶を生成して、b軸に配向したPZ薄膜を生成したものである。一方、PT薄膜の粒子配向は、TiO<sub>2</sub>の配向膜、無配向膜および焼結体表面の総てに認められ、酢酸鉛との反応前のTiO<sub>2</sub>結晶の粒子配向に何ら無関係に生成し、配向度は反応前のTiO<sub>2</sub>表面の平滑度に依存するものであった。更に、SEM観察では1 μm以下のTiO<sub>2</sub>粒子は非常に粒成長し5~10 μmの大きなPT粒子となっていたこと、又TiO<sub>2</sub>膜を酸化鉛粉末中で反応させると、粉末中へTiO<sub>2</sub>が拡散してしまうことなどから、高温においてTiO<sub>2</sub>面に酢酸鉛との反応により薄い融液の膜が形成され、その中からPT結晶が生成していると思われる。このようにして生成したPT結晶はTiO<sub>2</sub>表面に沿って成長し、PTの高温型である立方晶の(100)面をその表面に沿って配列させたものと考えられる。PT膜のc軸配向は、その後の冷却により約500℃付近での転移により正方晶のc軸の急激な膨張現象<sup>72)</sup>により、PT粒子の配列がその応力緩和のためc軸が膜面に垂直に配向し生成したものである。

つまり、PTとPZの配向膜の生成機構の違いは、PZ膜がZrO<sub>2</sub>の結晶面に直接影響されるのに対し、PT膜では多結晶体表面の平滑度に関係し、TiO<sub>2</sub>面に酢酸鉛との反応により薄い融液の膜を形成し、この融液中にPTが結晶化して生成するためと考えられる。

## 6. 5 結言

- (1)  $ZrO_2$ 膜と酸化鉛との反応により、斜方晶のb軸を膜面に垂直にした配向PZ薄膜を生成した。この配向は反応前の $ZrO_2$ 膜の粒子配向に依存するものであった。
- (2)  $TiO_2$ 膜と酢酸鉛との反応により、正方晶のc軸を膜面に垂直にした配向PT薄膜を生成した。この配向は $TiO_2$ 結晶面に無関係に生成し、配向度は反応前の $TiO_2$ の表面の平滑度に依存した。
- (3)  $ZrO_2$ および $TiO_2$ の混合ゾルのゾルゲル法によりゲル膜を作成し、加熱処理により、ZT膜を得た。
- (4) ZT膜と酢酸鉛との反応によりPZT膜を生成した。この膜からは粒子配向は認められなかった。

## 第7章 「総括」

本研究では、 $ZrO_2$ および $TiO_2$ が塩水溶液および水酸化物の比較的低温での水熱処理により微結晶の形で生成することに着目し、微結晶の生成条件、生成相および粒子性状等について検討し、その応用として微結晶ゾルゲル法とも呼べる新しい方法を開発し、これにより酸化物多結晶の独立薄膜を調製した。

従来、 $ZrO_2$ については100~200℃の低温度の水熱条件下での微結晶の生成に関する報告は比較的少ないので、 $ZrOCl_2$ 水溶液を用い低温水熱処理条件が生成物におよぼす影響について検討した。生成する $ZrO_2$ 微結晶は総て単斜晶 $ZrO_2$ の結晶相を示し、 $ZrOCl_2$ の溶液濃度が高く、処理温度が高いほど1次粒子が大きくなり、凝集の少ない孤立したものとなることが分った。4 mol/l  $ZrOCl_2$ の極めて高濃度水溶液の処理では200℃、5日間の処理によって、約100×50 Åの単棒状単斜 $ZrO_2$ 微結晶を孤立分散状態で合成することができた。又 Zr以外の金属塩化物を共存させると、 $Cl^-$ イオン濃度が高いほど、 $ZrO_2$ 微結晶の生成速度は遅くなり、その結晶性は低下するが、凝集粒子が粗大化することが明らかとなった。その結果、0.2 mol/l  $ZrOCl_2$ と2mol/l  $AlCl_3$ を含む水溶液から約0.4 μmの均一粒径の分散性の良い球状凝集粒子が得られた。

高濃度 $ZrOCl_2$ 水溶液の加熱加水分解より生成する微結晶はpH調整により分散性の良いゾルとなり、成膜性向上のためにPVAを添加して、蒸発によるゾルゲル法により透明なゲル膜を形成した。その後、加熱処理により焼結して多結晶独立薄膜となった。膜厚はゲル膜の厚さに依存して約20 μm以下のものが得られた。薄膜中の単斜晶 $ZrO_2$ 結晶のb軸は膜面に垂直な配向を示した。この配向はゲル膜形成時に微結晶が既に、b軸を膜面に垂直に配列していることに帰因し、長時間をかけてゲル化した膜ほど配向性が高く、加熱処理によるち密化とともに配向は一層鮮明となることが分かった。更に、 $YCl_3$ を添加したゲル膜から加熱処理により正方および立方晶の透光性のある配向膜が得られた。これらの配向も全

てゲル膜形成時の単斜晶  $ZrO_2$  微結晶の配向に依存するものであった。

次に、固溶体ジルコニア微結晶の合成を目的として、ZrとY およびCaの各共沈水酸化物を低温長時間の水熱処理を行ない、 $Y_2O_3$ 系は97℃という極めて低い温度で10~30 mol%の $Y_2O_3$ を固溶した $ZrO_2$ 微結晶を、又CaO系では150℃で安定な固溶体微結晶を生成させることができた。 $Y_2O_3$ 系では60~120Åの立方体状、CaO系では30~60Åの球形状のそれぞれ分散性の良い立方晶 $ZrO_2$ 微結晶が得られた。両微結晶ゾルはゾルゲル法により透光性のあるゲル膜を形成し、加熱処理により膜厚15μm程度の透明な $Y_2O_3$ およびCaOを固溶した立方晶 $ZrO_2$ 薄膜となった。これらの薄膜には粒子配向は認められなかった。

微結晶ゾルゲル法による薄膜は結晶粒子が配向する点で大変特徴的であり、他の酸化物への応用も興味深いので、水酸化チタンの水熱処理を行ない、得られた $TiO_2$ 微粒子を用いて $TiO_2$ 薄膜の調製を試みた。その結果、水酸化チタンの低温水熱処理では、生成相は処理温度に関係なく、溶液のpH値に依存し、値が低い時はルチル型、高くなるとアナターゼ型結晶となり、その粒子形態は98℃では凝集、200℃処理では孤立化したものとなった。また、これまで報告されていない菱形アナターゼ粒子、棒状ルチル粒子等も合成できた。次に、各微結晶粒子はpH調整によりゾルになり、PVAを添加したゾルゲル法によりゲル膜を形成し、加熱処理によりc軸を膜面に平行にした配向 $TiO_2$ 薄膜(膜厚約10μm)が得られた。

上記のZrO<sub>2</sub>及び $TiO_2$ の配向膜とPbOとの反応、および新たに $ZrO_2$ と $TiO_2$ の混合ゾルからゾルゲル法により調製した $ZrTiO_4$ 薄膜とPbOとの反応により、PT-PZ系の薄膜の生成について検討した。その結果c軸を膜面に垂直にした配向PT膜、b軸を膜面に垂直にした配向PZ膜および無配向のPZT薄膜を得ることができた。PZ配向膜は $ZrO_2$ の結晶面に直接影響されて生成するのに対し、PT配向膜は多結晶体表面の平滑度に関係し、 $TiO_2$ 面に酢酸鉛との反応により薄い融液の膜を形成し、この融液中にPTが結晶化して生成することが分かった。

以上、塩水溶液および水酸化物の比較的低温での水熱処理条件が生成物におよぼす影響を検討し、結晶相、粒径、形状等の異なる $ZrO_2$ および $TiO_2$ 微結晶を合成して、低温水熱法がセラミックス用微粒子の調製法に適していることを示した。又、得られた微結晶はpH調整によりゾルとなり、ゾルゲル法による酸化物多結晶薄膜への応用も可能であることが分かった。特に、微結晶ゾルゲル法により調製された薄膜は微結晶の選択により配向薄膜と成り得るので、今後薄膜の新しい調製法の一つとなる可能性を示した。



#### 引用文献

- 1) McPherson, B.V. Shafer and A.M. Wong, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[4]c57-58(1982)
- 2) Y. Suyama, T. Mizobe and A. kato , *Ceramurgia International* , 3[4]141-46 (1977).
- 3) 舟木好右衛門、佐伯雄造、工業化学雑誌、59[11]1291-95(1956).
- 4) 松本昭、坂本望、塩川二郎、田村英雄、石野俊夫、工業化学雑誌、70[11]2115-20 (1967).
- 5) Y. Suyama and A. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 146-49(1976).
- 6) C.P. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocker, "Vapor Deposition", John Willey & Sons, Inc., New York (1966) p423.
- 7) Y. Suyama , K. Ito and A. Kato , *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1883 (1975).
- 8) 陶山容子、大村勝郎、加藤昭夫、日本化学会誌、[4]584-90(1976).
- 9) B. Fegley, P. White and H.K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64[8]1115-20 (1985).
- 10) T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, 窯業協会誌、93[9]585-86 (1985).
- 11) 池本正、植松敬正、水谷惟恭、加藤誠軌、窯業協会誌、93[5]261-66(1985).
- 12) A. Clearfield , *Inorg. Chem.*, 3 , 146-48(1964).
- 13) 村瀬嘉夫、加藤悦朗、日本化学会誌、425-30(1976).
- 14) 村瀬嘉夫、加藤悦朗、窯業協会誌、84 、478-81(1976).
- 15) Y. Murase and E. Kato , *Crystal Growth* , 50, 509-14(1980).
- 16) 村瀬嘉夫、加藤悦朗、平野正典、窯業協会誌、92, 64-70(1984).
- 17) H. Saricimen, *Powder Tech.*, 27, 23-28 (1980).
- 18) T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tateuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57[2]97-101 (1974).
- 19) 村瀬嘉夫、加藤悦朗、日本化学会誌、[3] 367-71 (1978).

- 20) H.Nishizawa, N.Yamasaki, K.Matsuoka and H.Mitsushio, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 343-46(1982).
- 21) E.Tani, M.Yoshimura and S.Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[1]11-14(1983).
- 22) A.R.Burkin, H.Saricimen and B.C.H.Steele, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 79, 105-8(1980).
- 23) K.Haberko and W.Pyda, Science and technology of zirconia II, *Advances in ceramics*, Vol.12, 774-83 (1984).
- 24) H.Nishizawa, T.Tani and K.Matsuoka, *J. Mater. Sci.*, 19, 2921-26(1984).
- 25) 吉村昌弘、宗宮重行、*ジルコニアセラミックス 1* (内田老鶴圃)45-60 (1983).
- 26) 牧俊夫、*日本化学会誌*、[7]945-55(1978).
- 27) H.B.Weiser and W.O.Milligan, *J. Phys. Chem.*, 38, 513 (1934).
- 28) 舟木好右衛門、佐伯雄造、*工業化学雑誌*、59[11]1295-97(1956).
- 29) 舟木好右衛門、佐伯雄造、*工業化学雑誌*、59[11]1297-1300(1956).
- 30) 飯田武揚、山岡一彦、野尻成治、野崎弘、*工業化学雑誌*、69、2087-95(1966).
- 31) A.Matthews, *Am. Mineral.*, 61、419-24(1976).
- 32) 太田敏孝、山井巖、斎藤肇、*窯業協会誌*、88[8]460-68(1980).
- 33) 太田敏孝、山井巖、斎藤肇、*窯業協会誌*、87[7]375-82(1979).
- 34) 太田敏孝、山井巖、斎藤肇、*窯業協会誌*、87[10]512-19(1979).
- 35) J.M.Fletcher and C.J.Hardy, *Chem. and Ind.*, 2、48-51 (1968).
- 36) D.M.Ibrahim and H.W.Henniche, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 80, 8-12 (1981).
- 37) 野上正行、*窯業協会誌*、93 [4] 195-200 (1985).
- 38) 尾崎義治、透島正明、*材料*、26 [9]853-57(1977).
- 39) B.E.Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 [3]-(1975).
- 40) 作花清夫、*表面*、19、430-32(1981).
- 41) 牧俊夫、寺西妥夫、小久保正、作花清夫、*窯業協会誌*、93 [7]387-93(1985).

- 42) 尾崎義治、粉体と工業、19、[12] 32-44 (1987).
- 43) K.Iijima, Y.Tomita, R.Takayama and I.Ueda, *J.Appl.Phys.*, 66[1]361-67(1986).
- 44) M.Adachi, T.Matsuzaki, T.Yamada, T.Shiosaki and A.Kawabata, *Jpn.J. Appl.Phys.*,26[4]550-53(1987).
- 45) K.Kamata, S.Matsumoto and Y.Shibata, 窯業協会誌、90[1]46-47(1982).
- 46) F.Mollors, H.T.Tolle and R.Memming, *J.Electrochem.Soc.*,121, 1160-67 (1974).
- 47) 高橋康隆、丹羽勝弘、小林啓佑、松木理悌、窯業協会誌、95[10]942-48(1987).
- 48) T.Yoko, K.Kamiya and S.Sakka, 窯業協会誌、95[2]150-55(1987).
- 49) 窯業協会編集委員会講座小委員会編、“セラミックスの製造プロセス”、技報堂 (1986) p.214-19.
- 50) H.Yanagida, M.Takata and M.Nagai, *J.Am.Ceram.Soc.*,[2]c34-35(1981).
- 51) H.P.Klug and L.E.Alexander,“X-ray Diffraction Procedures”,John Willey and Sons.Inc., New York (1954)p.491.
- 52) *ibid.*,p.500.
- 53) 岡崎清、“セラミックス誘電体工学”学献社 (1983) p587.
- 54) R.C.Garvie and P.S.Nicholson, *J.Am.Ceram.Soc.*,55, 303 (1972).
- 55) J.E.Bailey, D.Lewis, Z.M.Librant and L.J.Porter, *Trans. and J.Brit. Ceram. Soc.*, 71, 25-32 (1972).
- 56) C.Pascual and P.Duran, *J.Am.Ceram.Soc.*, 66, 23-27 (1983).
- 57) J.R.Hellmann and V.S.Stubican, *J.Am.Ceram.Soc.*,66, 260-64 (1983).
- 58) Y.Murase, E.Kato and K.Daimon, *J.Am.Ceram.Soc.*,69,83-87(1986).
- 59) 村瀬嘉夫、西川文茂、大門啓志、加藤悦朗、窯業協会誌、95、423-28(1987).
- 60) 河合七雄、川合知二、工業材料、32、64-73, (1984).
- 61) 藤嶋昭、本多健一、菊地真一、工業化学雑誌、72、108-13, (1969).

- 62) 横尾俊信、神谷寛一、作花清夫、窯業協会誌、95、150-55 (1987).
- 63) M.Kiyama and T.Takada, Bull.Chem.Soc.Jpn., 54, 2960-63 (1981).
- 64) S.Komarneni, E.Breval and R.Roy, J.Non-Cryst.Solids., 79, 195-203 (1986).
- 65) F.Izumi and Y.Fujiki, Bull.Chem.Soc.Jpn., 49, 709-12 (1976).
- 66) F.Izumi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 51, 1771-76 (1987).
- 67) E.Matijevic, M.Budnik and L.Meites, J. Colloid Interface Sci., 61, 302-11 (1977).
- 68) 永井正幸、小川光美、柳田博明、窯業協会誌、85、237-42(1977).
- 69) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics(II)", John Willey and Sons, Inc., New York (1976) p.461-68.
- 70) J.Fukushima, K.Kodaira and T.Matsushita, J.Mat.Sci., 19, 595-98 (1984).
- 71) 小笠原正、佐藤純、エレクトロニクセラミクス、7、10-16 (1987).
- 72) G.Shirane, S.Hoshino and K.Suzuki, Phys.Rev., 80, 1105-6 (1950).

著者発表の研究論文

本論文中における所在

1. 江副正信、村瀬嘉夫、大門啓志、加藤悦朗、「ゾルゲル法による単斜ジルコニア多結晶薄膜の生成と熱変化」 窯業協会誌、94 [8] 823~26 (1986)。 第2章、第3章
2. 加藤悦朗、江副正信、近藤正保、村瀬嘉夫、的場香磁、「塩化物共存加水分解によるZrO<sub>2</sub>凝集粒子の粒径制御とその焼結」 窯業協会誌、95 [10] 984~90 (1987)。 第2章
3. Etsuro KATO、Masanobu EZOE and Keiji DAIMON、  
“Fabrication of Separate Thin Films of Zirconia by Sol-Gel Process and Sintering” Proceedings of The 3rd International Conference on THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ZIRCONIA (September, 1986) 印刷中。 第3章
4. 加藤悦朗、江副正信、大門啓志、近藤正保、「水溶液中でのジルコニア固溶体超微結晶の合成とゾルゲル薄膜への応用」日本セラミックス協会学術論文誌、96 [1] 80~84(1988)。 第4章
5. 江副正信、加藤悦朗、「ゾルゲル法による酸化チタン多結晶配向膜の調製」 窯業協会誌、95 [12] 1207~12 (1987)。 第5章
6. 江副正信、加藤悦朗、「ゾルゲル法によるPbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>系多結晶独立膜の合成とその配向性」 日本セラミックス協会学術論文誌、~~昭和62年12月~~投稿中。  
96 [6] (1988) 印刷中。 第6章

## 謝辞

本研究にあたり、御懇篤な御指導、御鞭撻を賜りました名古屋工業大学材料工学科加藤悦朗教授に深く感謝致します。

また、実験に際して有益な助言および御協力を頂きました名古屋工業大学山口明良助教授、大門啓志助手ならびに加藤研究室の方々に対し感謝の意を表します。

更に、透過型電子顕微鏡観察において御協力を頂きました名古屋工業技術試験所村瀬嘉夫氏に対し心より御礼申し上げます。

昭和63年1月 江副正信



ジルコニアおよびチタニア微結晶の液相合成と  
ゾルゲル多結晶薄膜の調製

昭和63年

江 副 正 信