

ノート

## ZrOCl<sub>2</sub> 濃厚溶液の水熱処理によるジルコニア球状凝集粒子の生成

大門啓志・山田淳二・加藤悦朗\*

(名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町)  
\*愛知工業大学応用化学科, 470-03 豊田市八草町八千草 1247)

### Formation of Spherically Aggregated ZrO<sub>2</sub> Particles by Thermal Hydrolysis of ZrOCl<sub>2</sub> Concentrated Solution

Keiji DAIMON, Junji YAMADA and Etsuro KATO\*

(Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466  
\*Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yagusa-cho, Toyota-shi 470-03)

*Spherically aggregated ZrO<sub>2</sub> particles of about 1 μm with narrow size distribution were obtained by hydrothermal treatment of highly concentrated ZrOCl<sub>2</sub> solutions at 200°C following the heat-treatment at 300°C in air to dry. The aggregates are joined each other and are easily collapsed and dispersed to ultrafine particles of smaller than 10 nm by adding water before drying. The powder composed of the aggregates maintaining the shape as well as formed at the stage of the hydrothermal treatment was obtained when the 'double structured vessel' was employed for the hydrothermal treatment.*

[Received September 12, 1989; Accepted November 22, 1989]

**Key-words** : Spherical aggregates, ZrO<sub>2</sub> particles, Hydrolysis, Hydrothermal treatment, Concentrated ZrOCl<sub>2</sub> solution

#### 1. 緒言

通常のプレス成形と常圧焼成によるセラミックスの製造に用いられる原料粉末は超微粒子が適度な大きさに凝集していて、成形時には密に充填されることが望ましい<sup>1)</sup>。このために原料粉末の粒径制御の研究が重要である。ジルコニアに関しては、塩化ジルコニル (ZrOCl<sub>2</sub>) の希薄な水溶液 (0.1~0.3 mol/l) を低温度 (<100°C) で長時間加熱処理することにより、極めて微細な結晶 (数 nm) が双晶的に配向した 100 nm 以下の凝集粒子が得られ<sup>2),3)</sup>、共存イオンの調節によって凝集粒径を制御できることが報告されている<sup>4)</sup>。このほかには、アルコキシドの加水分解による非晶質微粒子からなる均一分散径の球状凝集粒子の生成に関する研究がある<sup>5),6)</sup>。

著者らは、既に濃厚な塩化ジルコニル水溶液の水熱処理により超微粒子 (5×10 nm) の高分散ゾルが得られることを報告した<sup>7)</sup>。しかしながら、この水熱処理物は生成時には白色のスラリー状で得られ、水で希釈することにより上記の高分散ゾルとなる。このことは、水熱処理直後のジルコニア超微粒子が何らかの集合状態にあることを示している。本研究において、この集合状態が固定化したと考えられる球状凝集粒子を製造できたので報告する。

#### 2. 実験方法

出発原料には、特級試薬酸化塩化ジルコニウム (ZrOCl<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O, 以下塩化ジルコニルと記す) を用いた。これをそのまま、もしくはわずかの水を加え、ステンレス製耐圧容器中の硬質テフロン容器 (内容積 25 ml) に収め、150~200°C の水熱処理を加えた。水熱処理は上記容器を熱風循環式ドライオープン中に静置する方法で行った。水熱処理後、扇風機を用いて送風して容器を室温にて冷却し、内部温度が沸点以下に下がってから試料を取り出した。水熱処理直後の温度において密閉容器中で生成物を直接脱水乾燥させることによってジルコニア生成時の状態を固定化することを試みた。すなわち、図 1 に示すように、上記の硬質テフロン容器中に内容積 7 ml の軟質テフロン容器を入れ、外側に γ-アルミナを入れ、同様の加熱処理の後の冷却時に水分が γ-アルミナの側に凝縮するようにした。以後、この容器を「二重容器」と呼び、前者を「通常容器」と呼ぶ。

ジルコニア生成率は以下のようにして決定した。水熱処理後、容器から試料を取り出し、水中に投入して生成物及び未反応成分を希釈した後、塩酸にて生成ジルコニア粒子を沈殿させて汙別した。更に、汙液にアンモニア水を加えて未反応成分を水酸化ジルコニウムとして沈殿させ、汙別した。それぞれの沈殿を灰化法により定量し

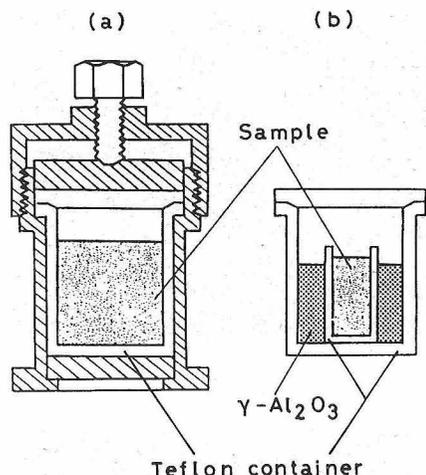


Fig. 1. Sealed decomposition vessels used for the hydrothermal treatment.

- (a) A set of ordinary vessel composed of a stainless cover and a teflon container.  
 (b) A set of teflon containers used in a double structured vessel, which is put in a stainless cover same as (a).

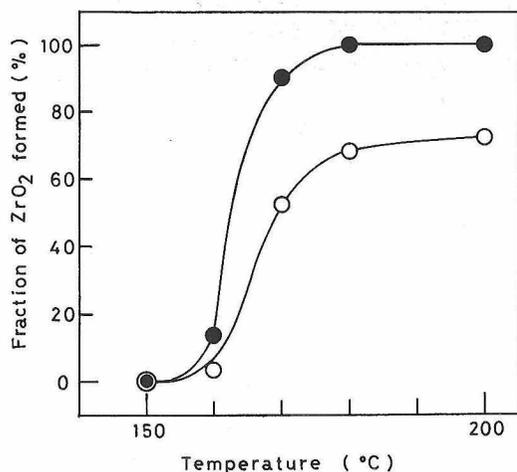


Fig. 2. Changes of the ratio of ZrO<sub>2</sub> formed by the hydrothermal treatment for 24 h with the treatment temperature.

- : ordinary vessels were used,  
 ● : double structured vessels were used

て、ジルコニア生成量並びに未反応量を別々に求めた後、ジルコニア生成率を算出した。また、生成ジルコニア粒子の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。

### 3. 結果と考察

通常容器を用いて、塩化ジルコニル(8水塩)をそのまま水を添加せずに水熱処理すれば、塩化ジルコニル結晶は自己の結晶水に溶解し、170°C以上の水熱処理によって、白色のスラリー状の生成物が得られた。この生

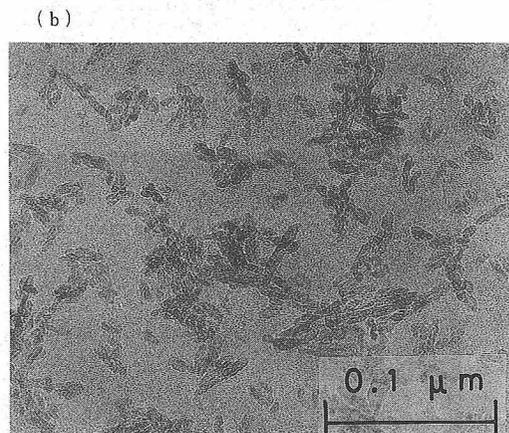
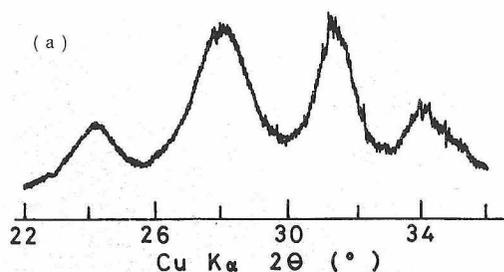
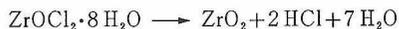


Fig. 3. Monoclinic ZrO<sub>2</sub> produced by heating zirconyl chloride hydrate (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) without any other H<sub>2</sub>O at 200°C for 3 days.

- (a) A powder X-ray diffraction pattern of the product dried at 150°C for 24 h after the hydrolysis,  
 (b) TEM photograph of the product dispersed into distilled water before drying

成物は容器から取り出すときには外観は固形物であるが、多量の水分を含んでおり、薬匙などで崩すことによって容易に流動性のある液状になった。また、この生成物を加熱して乾燥すると固形物となる。この固形物は乳鉢で軽く擦る程度で容易に解砕が可能である。このようにして得た粉末のX線回折結果によれば、生成相は極めて微細な単斜晶ジルコニアであった。

各温度でそれぞれ24時間水熱処理した場合のジルコニア生成率の比較を図2に示す。ジルコニア生成反応は160°C以上での水熱処理によって進行する。しかし、通常容器を用いた場合、水熱処理温度が180°C以上では、水熱処理温度の上昇によるジルコニア生成率の増加は少なくなり、ジルコニア生成率は一定の最大値(≒75%)に近づく傾向がみられる。また、200°Cでの水熱処理において、処理時間を24時間から72時間に延長してもジルコニア生成率は73%から76%とほとんど変化が認められなかった。これは、



の反応によってジルコニアが生成するが、副生する高濃度のHClがこの反応の進行を抑制するためと考えられる。

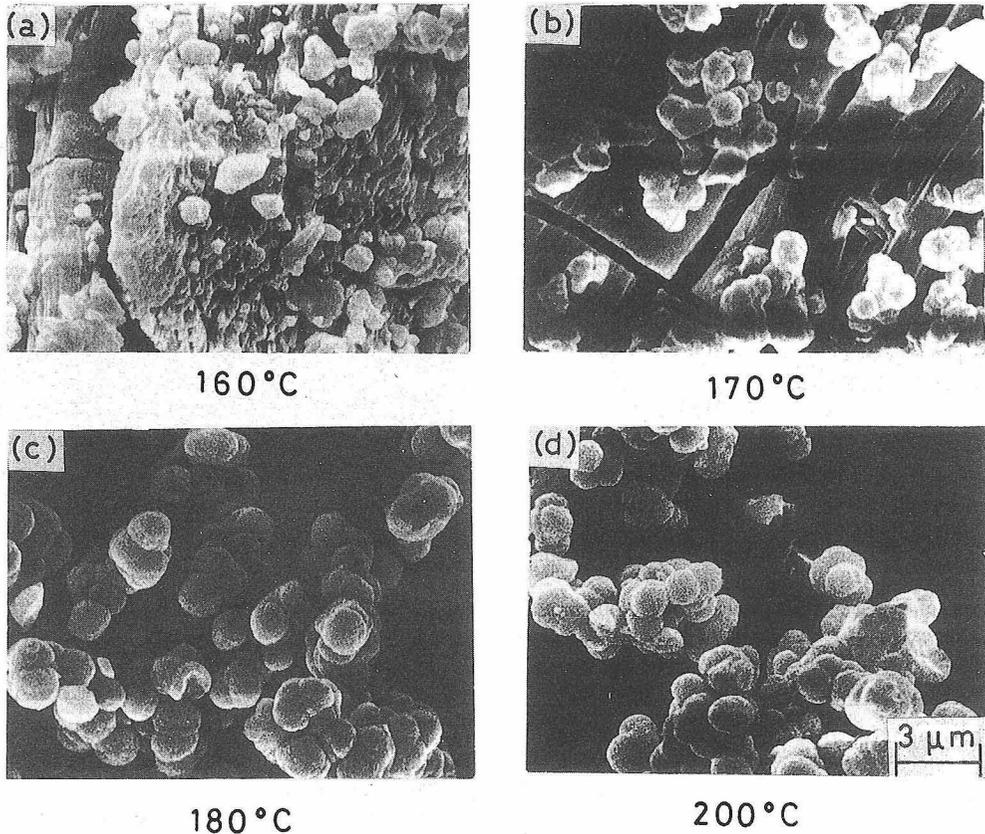


Fig. 4. SEM photographs of the products heated at 300°C for 24 h after the hydrolysis with ordinary vessels at the temperatures ranging from 160° to 200°C.

200°C・3日間水熱処理した生成物を開放気中150°Cで乾固した後、解砕して得られた粉末のX線回折結果を図3(a)に示す。これよりDebye-Scherrer<sup>6)</sup>の方法によって算出された結晶子径は $D_{111}=4$  nm,  $D_{11\bar{1}}=7$  nmであった。この結晶子径は水熱処理温度が低いほど小さくなる。また、乾固する以前のこの生成物を水中に投下すると青みを帯びた透明なジルコニアゾルになる。このゾルは図3(b)に示すように、粉末X線回折から求められた見掛けの結晶子径とほぼ見合う大きさの超微粒子(粒径<10 nm)が孤立した状態となる極めて分散性の高い粒子からなっている<sup>7)</sup>。

上記の水熱処理後、試料容器を室温にて25分間冷却後、生成物を容器から取り出し、開放気中300°Cで乾固し、解砕して得た粉末のSEM写真を図4に示す。水熱処理温度が170°C以上の試料では球状の凝集粒子が観察される。200°Cでの水熱処理物から得られた球状凝集粒子はその多くが相互に接触したり癒着しているが、比較的粒径が揃っており、平均粒径は1.3 μmであった。乾固以前の生成物を水中に投入すると容易に白濁が消えて透明ゾルが生成することから、乾固以前の球状凝集粒子は、超微粒子の間に液相が介在する極めて弱い集合状

態のものであると考えられる。また、この生成物を乾固して粉末としたときに得られる凝集粒子が変形したり崩壊している場合があり、冷却条件、乾固条件のわずかな違い又は試料の採取部分の違いによって球形の保存状態に大きな違いが生じた。この粒子が変形したり崩壊しやすい傾向は、水を添加した場合、及び水熱処理後の冷却時間が長い(50分間以上)場合に特に顕著であった。このことは、生成したジルコニア超微粒子(<10 nm)の集合体が冷却後の室温において水分を吸収し、軟化するために、乾固する段階で集合体相互の合体、変形、崩壊が起こりやすくなることを示すものと考えられる。

そこで、ジルコニア超微粒子の集合体を生成時になるべく近い状態で固化させるために、以後の実験では二重容器を用いた。この容器では、水熱処理後の冷却時に外側容器が速く冷却されるため、内側容器との温度差によって水分が外側容器に凝縮する。したがって、水熱処理温度が高いほど、また冷却速度が速いほど脱水効果が高くなる。

二重容器を用いた生成物を乾固、解砕して得られた粉末のSEM写真を図5に示す。この場合、ジルコニア生成反応は通常容器を用いた場合よりも速く、水熱処理温

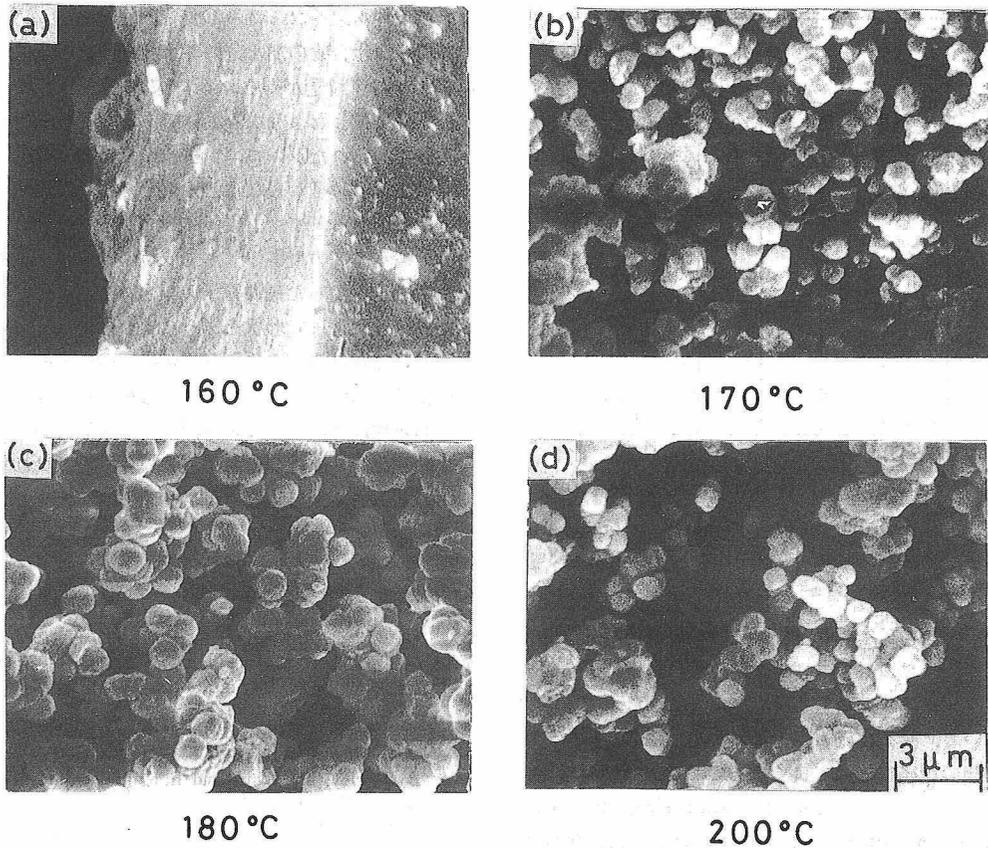


Fig. 5. Morphologies of the products treated at the same conditions as Fig. 2 except using double structured vessels.

度 180°C でジルコニア生成率はほぼ 100% に達した (図 2)。これは、加水分解反応において副生する HCl が活性アルミナに吸着されて加水分解反応が更に進行するためと考えられる。また、200°C で水熱処理した試料では、冷却後取り出したときに、生成物中の水分及び HCl はほとんど活性アルミナに吸着されていた。試料は乾いた、解砕の容易な固形の状態で得られ、HCl の臭いは感じられなかった。この生成物を水中に投入した場合、透明ゾルが生成せず、0.1~0.2 μm の大きさの凝集体からなる懸濁液が得られた。これは、冷却時の活性アルミナの脱水乾燥効果により、生成物中の球状集合体内部の一次粒子間の結合が強化されたためと考えられる。この水熱処理試料を更に開放気中にて 300°C で加熱乾燥処理した場合には、球状集合体を更に強固にすることができ、その後では得られた凝集粒子は水洗しても崩壊しなくなった。この場合の実験結果は再現性が極めて良好であり、試料の採取部分の違いによる差異も極めてわずかであった。200°C・3 日間の水熱処理物から得られた凝集粒子は、水熱処理に通常容器を使用した場合と同様、その大部分は相互に接触したり癒着した状態であったが、粒径はやや小さく約 1.0 μm であった (図 5

(d)).

水熱処理において、塩化ジルコニル結晶にいくらか水を添加した場合、濃度 3 mol/l 程度までの濃厚塩化ジルコニル水溶液であれば、生成物を開放気中 300°C で加熱処理することによって球状凝集粒子が得られる。この場合、水熱処理する水溶液の濃度が低いほど得られる凝集粒子は小さくなる。塩化ジルコニル 4 mol/l の濃度の

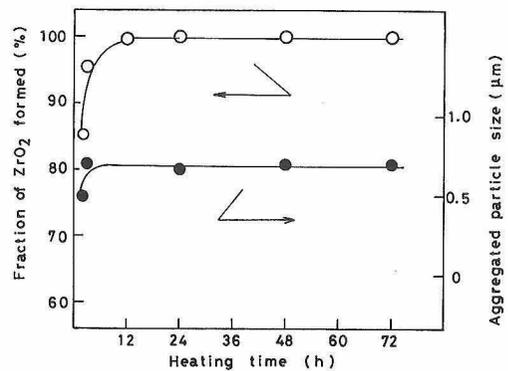


Fig. 6. Time dependences of ZrO<sub>2</sub> formation and aggregated particle size by thermal hydrolysis of 4 M ZrOCl<sub>2</sub> solution at 200°C.

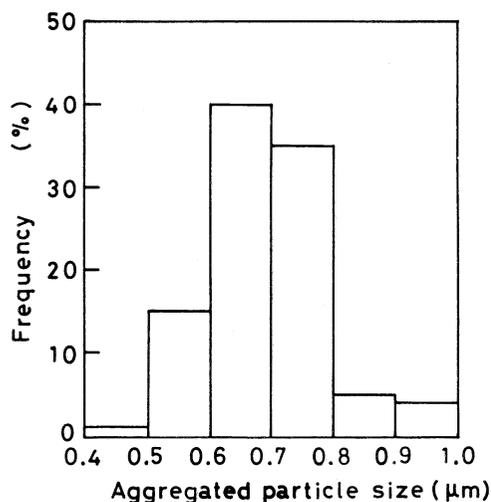


Fig. 7. Size distribution of aggregated *m*-ZrO<sub>2</sub> particle produced by heating 4 M ZrOCl<sub>2</sub> solution at 200°C for 4 h.

場合のジルコニア生成率及び凝集粒径の処理時間依存性を図6に、また、ジルコニア凝集粒子の粒径分布を図7に示す。ジルコニアの生成反応が急激に起こっている期間を除いて、凝集粒径の変化はほとんど認められず、また生成物の粒径は極めて良く揃っており、標準偏差  $\sigma = 0.098$  ( $\sigma^2 = \sum (r_i - \bar{r})^2 / n^2$ ;  $r$  = grain size,  $\bar{r}$  = mean grain size,  $n \approx 1000$ ) であった。このように、生成する球状凝集粒子の大きさは系中の水分量により変化するが、水の添加量が更に多くなると次第に球状粒子間の結合部分が増え、粒子自体の形状も不鮮明となり、実験結

果の再現性も悪くなった。

有機金属化合物の加水分解により真球状の分散性の高いジルコニア粒子が得られる<sup>5)</sup>。この粒子は非晶質の超微粒子が堆積したような凝集体である。これに対して、本実験で得られたジルコニア粒子は、極めて微細ではあるが結晶質の粒子からなる、大部分が相互に連結した球状凝集体である。また、凝集体表面が荒れているのが特徴的である。この凝集体は、生成時には水分不足のために分散できなかった超微粒子の集合体が、300°Cでの加熱乾燥処理によって形状を保ったまま固化して得られたものと考えられる。このような結晶質の超微粒子の球状凝集化は、本研究で見いだされた塩化ジルコニル濃厚液の水熱処理以外に今まで報告例のない現象である。この凝集のメカニズム並びに凝集体の粒径制御及び加熱変化については目下検討中である。

#### 文 献

- 1) 齊藤 肇監修, 「ファインセラミックスの活用 (上)」, 大河出版 (1986) pp.12-23.
- 2) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 日化, 1976, 425-30 (1976).
- 3) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, 92, 64-70 (1984).
- 4) 加藤悦朗, 江副正信, 近藤正保, 村瀬嘉夫, 的場香磁, 窯協, 95, 984-90 (1987).
- 5) T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, 窯協, 93, 585-86 (1985).
- 6) B. Fegley, P. White and H.K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1115-20 (1985).
- 7) 江副正信, 村瀬嘉夫, 大門啓志, 加藤悦朗, 窯協, 94, 823-26 (1986).
- 8) H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley & Sons, Inc., New York (1954).