電気化学的手法を用いた酸化ジルコニウムゲルの作製

中島健一朗・嶋田志郎・稲垣道夫

北海道大学工学部応用化学科, 060 札幌市北区北13条西8丁目

Preparation of Zirconium Oxide Gel Using Electrochemical Method

Kenichiro NAKAJIMA, Shiro SHIMADA and Michio INAGAKI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo-shi 060

[Received October 7, 1994; Accepted December 20, 1994]

Zirconium oxide gel was prepared by electrochemical reduction of aqueous solution containing zirconium oxychloride octahydrate and zirconium oxynitrate dihydrate. The gel was formed at a Pt electrode below -1.0 V (vs. Ag/AgCl). The gel formation by potentiostatic reduction at -1.8 V occurred continuously with evolution of hydrogen gas, which caused the gel to drop off from the Pt electrode. It is found that the gel obtained from zirconium oxychloride decomposed to tetragonal zirconium oxide when the freeze-dried gel was heated up to 600°C .

Key-words: Electrochemical method, Zirconium oxide gel, Aqueous solution, Voltammetry, Decomposition

1. 緒 言

酸化ジルコニウム (ZrO_2) は耐熱材料, 電子材料として広く用いられており, その製法も共沈法, ゼル・ゲル法等多くの報告がある¹⁾. この中で, 共沈法では水酸化物沈殿時の pH が金属の種類によって異なるため, 2 種類以上の水酸化物を同時に沈殿することが難しいほか, アルカリ金属等の混入が避けられないなどの問題がある. また, 金属アルコキシドを用いたゼル・ゲル法では粒径が均一な微粒子からなる粉末²⁾あるいは繊維³⁾を得ることができるが, 原料が高価であり, 水分に対する取り扱いを厳密に行うことが必要であり, 取り扱いが難しい.

最近, 電気化学的手法を用いたセラミックス合成法が紹介され⁴⁾, PZT 膜⁵⁾, BaTiO_3 膜の作製⁶⁾が報告されている. この方法を用いた ZrO_2 膜の作製も報告されたが⁷⁾, 得られた膜は不均一で, 加熱により膜の破壊が見られる⁸⁾など, 電気化学的手法を用いた皮膜作製には課題が多い⁹⁾.

しかしながら, 電気化学的手法は水などの電解によって生成した OH^- によって水酸化物が生成すること, この生成反応を電解条件によって制御できるなどの特徴があり, 皮膜作製ばかりでなく, 水酸化物ゲルの生成に対しても興味ある手段を提供する. このような電気化学的手法によるゲル生成に注目した研究例は少ない.

本研究ではセラミックスの低温合成プロセスとして電気化学的手法による ZrO_2 前駆体の合成に着目した. すなわち, 2 種類のジルコニウム塩水溶液から ZrO_2 ゲルを連続的に合成し得る電解条件を検討した. 更に, 電解によって得ら

れたゲルを熱分解して ZrO_2 が生成する加熱条件を決定した.

2. 実験方法

出発原料として, 二塩化酸化ジルコニウム八水和物 (以下, 塩化物と略す) $\{\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}$, 二硝酸酸化ジルコニウム二水和物 (以下, 硝酸塩) $\{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (いずれも関東化学工業製) を用いた. これらの試料を蒸留水 50 ml に溶解させ, 濃度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の電解液を調製した. 作用電極と対極には $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$ の Pt 板を, 参照電極には Ag/AgCl を用いた. 参照電極は不純物の混入を防ぐためにガラス封入した Pt 線を介して飽和 KCl 水溶液の塩橋で電解セルと接続した. 電解セル中の電解液の温度は周囲に 25°C の水を循環して一定とした. 関数発生装置付きポテンシオスタット (北斗電工製, HAB-151) を用いて走査速度 5 mV/s でボルタモグラムの観測し, この結果に基づいて 24h 定電位電解を行った.

電解により得られたゲルを洗浄後, 凍結乾燥し, 静止空气中で昇温速度 10°C/min で所定の温度まで加熱し, 粉末 X 線回折 (理学電機製, Rint-2000) 測定から生成相を同定した.

3. 結果と考察

図 1 に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化物水溶液, 及び硝酸塩水溶液のボルタモグラムの示す. このときの pH は両水溶液ともに約 2.0 であった. 塩化物水溶液のボルタモグラムは -1.0 V 付近を境にして領域①, ②の二つの領域に分けられる. 領域①において電位を 0 V から負の方向へ走査すると, -0.3 V 付近からカソード電流が認められ, これに伴って Pt 電極上に気泡の付着が見られた. 電位の低下に伴って電流量は増加し, 電極上から連続的な気泡の発生が認められた. 領域②において -1.0 V 付近からは激しいガスの放出と半透明なゲルの生成が認められた. これらのことから, ボルタモグラム中の領域①では主に水の電気分解,

領域②では (1) 式及び水酸化ジルコニウムの生成,

が起きていると考えられる.

Fig. 1. Voltammogram in an aqueous solution of 0.1 mol·dm⁻³ zirconium oxychloride (solid line) and zirconium oxynitrate (dotted line).

硝酸塩水溶液でも塩化物水溶液と同様にボルタモグラムは-1.0 V 付近を境にして二つの領域に分けられる。ただし、硝酸塩水溶液ではカソード電流が塩化物水溶液よりも高い電位から発生しており、これは硝酸イオンの還元反応、

が含まれるためと考えられる。

ボルタモグラムの結果に基づき、塩化物水溶液を領域②の端である-1.0 V, -1.8 V で定電位電解を行った。このときの電流量の変化を図2に示す。-1.0 V では電解開始から緩やかに電流量が減少し、7h 以降は約 5 mA/cm² で一定となっている。肉眼観察から-1.0 V で電解すると、電極上への半透明なゲルの付着のみが見られた。-1.8 V では電解開始から1h まで急激に電流量が減少し(a), その後緩やかに電流量が減少して(b), 7h 以降は約 5 mA/cm² で一定となっている(c)。肉眼観察から(a)では電極上に絶縁物であるゲルが急速に生成して電極に付着したため電流量が急激に減少し、(b)ではゲルに含まれる水分を介して(1)式により反応が継続してゲルが成長するため徐々に電流量が減少するものと推測された。その後、一定の電流が流れ、ゲルも生成し続けた(c)。

硝酸塩水溶液においても-1.8 V で電解を行った結果、電流量の変化とゲル生成はほぼ同じ傾向を示した。

図3に-1.8 V で24h 電解後の塩化物水溶液の電解セルの写真を示す。電解セル中には乳白色の沈殿が見られる。このように沈殿が得られたのは、電解によって成長したゲルが自重及び電極で発生した水素ガスによって電極から剥離したためと推察される。この沈殿はゲル状であり、多量の気泡が含まれていた。これは電極で発生した水素ガスがゲル中に取り込まれたものであろう。電解後の電解液のpH は約2.2であった。沈殿は室温で電解液中に一月以上放置しても安定に存在した。電解電位に起因する電流量によりゲルの生成量が異なったので、電流密度の大きい、

Fig. 2. A change of cathode current in an aqueous solution of 0.1 mol·dm⁻³ zirconium oxychloride with deposition time (dotted line: -1.0 V, solid line: -1.8 V).

Fig. 3. Precipitated gel after electrolysis of zirconium oxychloride for 24h at the potential of -1.8 V.

Fig. 4. XRD pattern of the freeze-dried gel heated up to 600°C.

-1.8 V 以下の低電位で電解を行い、短時間でのゲルの沈殿作製を試みたところ、電解時に塩化水素あるいは塩素ガスと思われる、刺激臭をもつガスが発生した。このことから、-1.8 V 以下での電解は安全性の観点から好ましいも

のではないと言える。

塩化物及び硝酸塩から得られたゲルを洗浄後、凍結乾燥すると白色の固体が得られた。X線回折から、乾燥したままの試料はX線回折ではピークが見られず、アモルファスであった。塩化物から得られた固体を600°Cまで加熱すると、正方晶 ZrO_2 のピークが観測された (図4)。一方、硝酸塩から得られたゲルを凍結乾燥して500°Cまで加熱すると正方晶 ZrO_2 の生成が認められた。

文 献

1) 宗宮重行編, “ジルコニアセラミックス1”, 内田老鶴圃

- (1983) pp. 1-19.
- 2) K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 372-75 (1965).
 - 3) K. Kamiya, T. Yoko, K. Tanaka and H. Itoh, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 1157-63 (1987).
 - 4) J. A. Switzer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1521-24 (1987).
 - 5) Y. Matsumoto, H. Adachi and J. Hombo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 769-72 (1993).
 - 6) M. Yoshimura, S.-E. Yoo, M. Hayashi and N. Ishizawa, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **28**, L2007-09 (1989).
 - 7) L. Gal-Or, I. Silberman and R. Chaim, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1939-42 (1991).
 - 8) R. Chaim, I. Silberman and L. Gal-Or, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1942-46 (1991).
 - 9) 金野英隆, 電気化学, **60**, 861-66 (1992).