含硫酸ジルコニア微結晶の生成プロセスと結晶成長

李 春廷・山井 巖・加藤悦朗

(名古屋工業大学工学部, 466 名古屋市昭和区御器所町)

Formation Process and Crystal Growth of Zirconium Oxide Sulfate Crystals

Chunting LI, Iwao YAMAI and Etsuro KATO

(Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

Zirconium sulfate solutions were hydrothermally treated at temperatures from 200° to 250°C for various periods of time. Crystalline phases, morphology and amount of solid products were investigated to study, especially, the formation process of zirconium oxide sulfate (ZOS), being submicron thin hexagonal crystals with a chemical composition of $Zr_3O_5SO_4 \cdot nH_2O$. Crystalline phases of the solid products varied with H_2SO_4 concentration of the solution; at 240°C for 3 days, $m-ZrO_2$ and $t-ZrO_2$, ZOS and/or a pseudo-ZOS phase (PZOS) and $ZrOSO_4 \cdot H_2O$ at H_2SO_4 concentrations below 0.2 mol/l, in the range of 0.2–2.0 mol/l and above 2.5 mol/l respectively. PZOS formed generally at lower temperature or at the early stage of the hydrothermal process, and its amount decreased with increasing H_2SO_4 concentration. Since the PZOS phase was metastable at higher temperature or higher H_2SO_4 concentration, it gradually changed to ZOS with a prolonged hydrothermal treatment time. The ZOS crystals were considered to be formed by a nucleation and crystal growth process. The crystal size of the ZOS increased with increasing H_2SO_4 concentration but was almost independent of Zr concentration. Effect of seeding and repeated treating on the crystal growth of ZOS was confirmed in a solution containing 1.6 mol/l H_2SO_4 at 250°C.

[Received July 11, 1988; Accepted October 21, 1988]

Key-words : Zirconium oxide sulfate, Hydrothermal, Formation process, Crystal growth, Seed crystals

1. 緒 言

ジルコニウム塩の内、 $ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$ の水溶液は、加熱処理により ZrO_2 微粒子が生成し^{1)–3)}、その生成速度、形、大きさなどに及ぼす加水分解条件の影響⁴⁾、鉍化剤^{5)–6)}、共存イオン⁷⁾の効果などについて既に報告されている。しかし、 $Zr(SO_4)_2$ 水溶液については、その加水分解に関し、100°C 以下の低い温度では硫酸根を含む非晶質のジルコニウム塩基性塩が生成し、それを熱分解することにより ZrO_2 微粒子が得られることが知られている^{8)–9)}ものの、100°C 以上の温度での加水分解物、熱処理生成物及びそれらのセラミックスへの応用等について調べたのは著者らの報告以外にはほとんど見あたらない。

著者らは $Zr(SO_4)_2$ の水溶液を 200°C 以上で水熱処理することにより、 ZrO_2 含有率の高い、 $Zr_3O_5SO_4 \cdot nH_2O$ 組成を持つ含硫酸化合物、いわゆる含硫酸ジルコニア微結晶（以下 ZOS と記す）を合成した¹⁰⁾。ZOS 微結晶はアスペクト比の大きい板状粒子であり、陽イオン交換性を示し、薄板状 ZrO_2 の先駆体又は無機イオン交換剤としての応用が期待される¹¹⁾。著者らはまた、この ZOS 微結晶をアルカリ水溶液による処理、又は $Ca(OH)_2$ と共沈後熱処理することにより、単斜ジルコニア又は CaO 安定化立方ジルコニアの板状微結晶を合成できることを報告し^{11)–12)}、更に、ZOS 微結晶の性質、 ZrO_2

へ変化するときの方位関係等を基礎に、その結晶構造を検討した結果、ZOS は $a_0=0.631$ nm, $c_0=1.0250$ nm の六方晶系であり、その基本構造は立方晶 ZrO_2 と密接な関連があることを明らかにした¹³⁾。しかし、ZOS の生成条件、生成プロセス及び生成機構などに関し、まだ不明な点が多い。本研究では、200°–250°C における $Zr(SO_4)_2$ 水溶液からの生成物の種類、生成条件などを調べ、特に ZOS 微結晶の生成プロセス、結晶成長について考察した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

炭酸ジルコニル ($ZrOCO_3 \cdot H_2O$, 第一希元素) を所定量の 6 N 濃度に調節した H_2SO_4 水溶液中に攪拌しながら溶解し、溶液がほぼ透明になった後、蒸留水を加え、所定の濃度にした。以下、溶液組成を Zr^{4+} イオン及び H_2SO_4 の濃度を用いて次のように、例えば、 Zr^{4+} 0.1 mol/l, H_2SO_4 0.2 mol/l の場合、ZS(0.1/0.2) として、表示する。得られた溶液 15 ml をステンレス製の容器に納めたテフロン製容器（容積 25 ml）に入れ、密封後、所定温度に保持した恒温槽内に静置した、所定時間熱処理すると白色沈殿が生成するので、これを濾過し、濾液を生成率の測定に用い、濾紙上の残査を生成物の試料とした。

2.2 測定

種々の条件における析出物の生成率は、母液中の Zr 量から逆算した。すなわち、母液に少過剰の 28 % のアンモニア水を加え、Zr を水酸化物として沈降させ、母液を、約 800°C で加熱分解して ZrO_2 とした。この ZrO_2 の量をそれぞれの熱処理条件における未反応量とし、出発原料中の Zr をすべて ZrO_2 としたときの量との差をそれぞれの生成量として、生成率を 100 % 表示で求めた。

各処理条件における析出物の同定は粉末 X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-filter, Geigerflex-Rad 1 B, 理学電機) により行った。結晶子径は粉末 X 線回折図形の半価幅と Scherrer の式¹⁴⁾から求めた。ZOS の (001) 及び (300) ピークの半価幅について Warren の式¹⁴⁾と 1500°C で 2 時間焼成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の半価幅を用いて補正した。生成物の形態と大きさは透過型電子顕微鏡 (日本電子製, JEM-200 A, 加速電圧 200 kV) により観察した。

3. 結果と考察

3.1 ZOS の生成条件

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ の水溶液が薄いときには室温においても加水分解反応が起こり、白色の沈殿を生成するが、結晶性生成物は 150°C 以上で始めて生成する。水熱処理温度及び H_2SO_4 の濃度条件に従い、数種の異なる結晶相が生成した。

240°C で 3 日間熱処理して得られた代表的な結晶性生成物の X 線回折図形を図 1 に示す。ZS(0.1/0.2) では、生成物は単斜 ZrO_2 微結晶粒子 (図 1 (a)) であり、ZS(0.5/1.0) では、ZOS 微結晶 (図 1 (c)) が生成した。ZS(0.2/0.4) の組成の生成物の X 線回折図形 (図 1 (b)) は ZOS のそれと似ているが、回折線がブロードで、ZOS の (001) に相当する低角度のピークが更に低角側に位置しており、層間距離が大きいことを示す。しかし、(300) に相当するピークは割合に鋭く、化学分析によると、組成も硫酸の含有率がわずかに大きいだけで、ZOS に非常に近かったので、この生成物は層面方向では ZOS とほとんど同一であるが、層間の開いた c 軸方向に秩序性の低い ZOS 類似物と思われる。以下この生成物を ZOS と区別して PZOS と記す。 H_2SO_4 濃度が 2.5 M 以上になると、ZOS と全く別種の、肉眼でも観察できるほどの大きさ数百 μm の単結晶粒子が生成し、化学分析によれば、これは $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に相当する化学組成を持つ。その X 線回折ピークは極めて多く鋭いため、図 1 (d) ではその観察ピークの強度のみを示した。

ZrCO_3 と H_2SO_4 との混合比を 1 : 2 と一定にし、濃度および処理温度を変えて、3 日間の水熱処理を行った場合の、温度及び濃度に対する生成物の関係は図 2 に示すようである。 H_2SO_4 濃度が低いときの領域 I では、

Fig. 1. Observed X-ray diffraction patterns of products obtained at 240°C for 3 days from $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ solutions. (a) ZS(0.1/0.2), (b) ZS(0.2/0.4), (c) ZS(0.5/1.0), (d) ZS(1.5/3.0)

Fig. 2. Crystalline phases obtained by hydrothermal treatment of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ solutions at various temperatures for 3 days.

○ m- ZrO_2 +t- ZrO_2 , △ PZOS, □ ZOS, ■ $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ■ ZOS+ $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fig. 3. Yield of ZOS or PZOS by hydrothermal treatment of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ solutions for 3 days. △ 200°C, ▽ 220°C, ○ 240°C, □ 250°C

生成物は単斜晶 ZrO_2 又は単斜晶 ZrO_2 +正方晶 ZrO_2 微粒子であり、領域ⅡではPZOSが生成した。領域ⅢはZOS微結晶の生成、領域Ⅴは $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶粒子の生成を示す。また、領域Ⅳでは、領域Ⅲ及びⅤでの生成物の混合物が得られ、斜線領域からは生成相は認められなかった。

ZrOCO_3 と H_2SO_4 の比を 1:2 とし、濃度の異なる各溶液を 200°, 220°, 240° 及び 250°C, 3 日間の水熱処理を行った場合での生成率と濃度の関係を図 3 に示す。200°C では、生成率は H_2SO_4 濃度の増大とともに低くなり、 H_2SO_4 濃度が 2.0 M 以上では 3 日間の水熱処理で、生成物は認められず、処理液はほとんど透明なものであった。250°C において、各組成とも、生成はほぼ完了し、100 % 近い生成率を示した。しかしながら、240°C では、両側の H_2SO_4 濃度組成で 100 % 近い生成率を示したのに対し、 H_2SO_4 濃度 1.0 M 組成では、生成率はわずか 40 % 程度であり、凹形の曲線となっていることが注目される。

3.2 ZOS 微結晶の生成プロセス

(1) 生成率の時間的变化

図 3 に示す 240°C での生成率曲線は興味深いもので、溶液組成に対する生成挙動の違いについて調べる必要がある。ZS(0.2/0.4); ZS(0.5/1.0) 及び ZS(0.75/1.5) の三つの代表的な溶液組成の各温度での生成率の時間的变化を図 4 の (a), (b) 及び (c) に示す。

ZS(0.2/0.4) の組成 (a) では、いずれの温度においても反応は初期に非常に速く、200°, 220°C では、十数時間以内に反応は定常状態に近くなり、それ以後生成率は非常にゆっくりしか増加しなかった。この定常状態に近い生成率は温度の関数であり、240°C 以上の水熱温度では反応は短時間で完了した。ZS(0.5/1.0) の溶液組成 (b) では、220°C 以下の温度では反応が進まず、3 日でも生成率はわずか数パーセントであった。図 4 (a) と異なり、更に高い温度においても、生成率は時間とともにおおそ直線的に増加する。ZS(0.75/1.5) 組成 (c) では、220°C 以下では、(b) の場合とよく似ており、生成率はさらにわずかであったが、240°, 250°C の水熱温度では、最初の数時間で生成率が低いものの、それから生成率は急激に増大して S 字曲線を示し、1 日程度で生成率が 100 % 近くに達した。なお、生成率の時間的变化が図の (a), (b), (c) いずれの型となるかは、主として溶液中の H_2SO_4 濃度に依存し、 ZrOCO_3 の含有率にはほとんど依存しない。一例として、図 4 (c) に示すように、ZS(0.5/1.5) 組成の生成率変化は ZS(0.75/1.5) 組成とほぼ同じで、ZS(0.5/1.0) 組成とは全く異なる。

(2) 生成物形態の時間的变化

200°C では溶液濃度に関係なく、生成物は極めて薄い

Fig. 4. Yield of ZOS or PZOS with hydrothermally treated time.

Δ 200°C, ∇ 220°C, $\circ$ 240°C, $\square$ 250°C

フレーク状微結晶の凝集物であり、X 線的には PZOS に相当していた。この温度では、溶液中の H_2SO_4 濃度が 1.0 M 以上になると、生成物中に始めて六角形をした ZOS 微粒子が認められた。

ZS(0.2/0.4); ZS(0.5/1.0) 及び ZS(0.75/1.5) の三つの代表的な溶液組成からの、240°C における水熱処理時間を変えた場合の、生成物の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。短時間 (4 時間) では、粒子形態はいずれも PZOS の特徴を持ち、極めて薄いフレーク状の凝集体である。しかし、高濃度条件 ZS(0.75/1.5) では、図 4 (c) に示すようにその生成量は極めて少なく、六角板状微結晶の混在も認められた。

時間が長くなるにつれて、ZS(0.2/0.4) では、生成相の形態にはほとんど変化がないが、3 日での生成物には少量の板状孤立粒子 (ZOS) が存在する。しかし、ZS(0.5/1.0) 組成では、12 時間でかなりの量の板状孤立粒子が存在し、3 日の生成物はほとんど板状粒子からなっている。 H_2SO_4 濃度の更に高い ZS(0.75/1.5) の組成では、12 時間の生成物は既にほとんど板状粒子からなっており、3 日の生成物はすべて六角板状 ZOS 粒

Fig.5. TEM photographs of products obtained at 240°C for 4h and for 3 days.
(a) ZS(0.2/0.4), (b) ZS(0.5/1.0), (c) ZS(0.75/1.5).

子である。

図6に240°Cにおける上記の結果を模式的に示す。各溶液組成から、最初にPZOSが生成し、ある程度時間が経つと、孤立板状ZOS粒子が生成する。この時間は H_2SO_4 濃度が高いほど短く、更に処理時間が長くなると、ZOS板状粒子の割合が大きくなり、最終的にすべて六角板状粒子になる。

図6と比較すると、図4(a)及び図4(b), (c)の短時間生成物はPZOSに対応し、図4(b)特に(c)の十数時間以後は六角板状ZOS粒子の生成及び成長に対応することが分かる。

PZOSは生成過程の初期において急激な加水分解反

応によって生成し、この生成は恐らく溶液中のイオン錯体との構造上の類似性に関連すると思われる。一般に4価金属塩の加水分解は酸の低濃度化によって促進されることが知られており⁷⁾、PZOSの生成も処理温度が高いほど、 H_2SO_4 濃度が低いほど、高い生成率を示し、 H_2SO_4 濃度0.4M組成の240°C以上の処理温度では、ほぼ100%近くに達してしまう。しかしながら、このPZOSは H_2SO_4 溶液中で完全に安定ではなく、長時間の水熱処理後には孤立板状のZOS微結晶に変化する。

高い H_2SO_4 濃度条件での六角板状ZOS微結晶は図5(c)のS字曲線からも分かるように溶液からいわゆる核形成-成長機構により生成すると考えられる。温度、

Fig. 6. Crystalline phases obtained from different Zr (SO_4)₂ solutions with hydrothermal time at 240°C. Δ PZOS, $\square$ ZOS, $\boxtimes$ PZOS+ZOS.

Fig. 7. Apparent crystallite size of ZOS or PZOS obtained at 240°C with hydrothermally treated time. Δ ZS(0.2/0.4), $\circ$ ZS(0.5/1.0), $\square$ ZS(0.75/1.5)

Fig. 8. Dependence of average particle sizes of ZOS crystals obtained at 250°C for 3 days on H_2SO_4 concentration.

H_2SO_4 濃度が高いほど、結晶成長速度が大きいことは微結晶 ZOS の溶解度が温度や H_2SO_4 濃度が高いほど大きいことに関連すると思われる。

3.3 結晶成長及び種結晶の効果

生成物の X 線回折図形は、短時間では図 1 (b) に示したように非常にブロードであるが処理時間とともに回折線が鋭くなる。X 線回折図の (300) 及び (100) ピークの半価幅から測定された板の面及び厚み方向の見掛けの結晶子径の処理時間に伴う変化を図 7 に示す。いずれ

Fig. 9. TEM photographs of ZOS crystals showing effect of seed crystals on crystal growth. (a) as synthesized (ZS(0.6/1.75), 250°C, 3 days), (b) repeat growth, 2 times, (c) repeat growth, 3 times.

の方向についても、 H_2SO_4 濃度が高いほど、結晶子径が大きく、結晶性の高いことを示す。

250°C、3 日間処理後における粒径と溶液中の H_2SO_4 濃度との関係を図 8 に示す。PZOS を経由する ZS (0.2/0.4) 組成での生成 ZOS 微結晶は約 0.1 μm 程度で、 H_2SO_4 濃度の増大に伴い、平均粒径が大きくなり、1.5 M 以上では 0.25 μm 程度になっている。このことは、 H_2SO_4 濃度が大きくなるにつれて、PZOS の生成量の少ないこと、また、前述したように ZOS 微結晶の

溶解度が高くなるとすれば、核形成が困難となるとして、説明することができよう。また、ZS(0.5/1.0) 組成の場合には、粒径のばらつきが大きい、これは図4に示すように反応終了まで必要な時間が長いことに関係があると考えられる。なお、ZOS 微結晶の平均粒径は溶液中の Zr 濃度にはほとんど依存しなかった。

ZOS 微結晶を更に大きく成長させるためには、核形成の制御あるいは反応母液の補充などが考えられる。しかしながら、 H_2SO_4 濃度を 2.0 M 以上大きくすると、 $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成してしまうため、本研究では H_2SO_4 濃度をそれより低くし、また、核形成を抑えるため、Zr 濃度を ZS(0.85/1.75) の場合より低くした ZS(0.6/1.75) 組成において種結晶による成長を試みた。

ZS(0.6/1.75) 組成の溶液を 250°C、2 日間熱処理し、生成物の 1/5 を取り出して種結晶とし、同じ組成の溶液を補充し、同様に熱処理した。種結晶が溶液からの沈降分離することを防ぐため、試料容器を恒温槽内の回転装置にセットし、非常にゆっくり (2 rpm) で回転し攪拌させた。以上の手順を繰り返して得られた生成物の TEM 写真を図9に示す。図から明らかなように、生成物の平均粒径は、1 回目の約 0.25 μm (a) に対し、2 回目は約 0.4 μm (b)、3 回目は約 0.6 μm (c) 程度に粒子が成長していることが分かる。0.3 μm ぐらいの小さい粒子もいくらか混在するが、成長回数を増やせば、更に大きい ZOS 微結晶の合成も可能であると思われる。

4. 総 括

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ の水溶液を、200°~250°において水熱処理した。処理時間に伴う生成物の種類、形態、生成率等の変化を調べ、含硫酸ジルコニア (ZOS, $\text{Zr}_3\text{O}_5\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 微結晶の生成プロセス及び結晶成長について検討した。その結果を以下にまとめる。

(1) $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液の組成及び水熱処理条件に従い、 ZrO_2 微粒子、ZOS 微結晶、結晶性の低い ZOS 類似相 (PZOS と記す) 及び $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶粒子が生成するので、それぞれの生成領域を明らかにした。

(2) PZOS は低温又は反応の初期で加水分解反応により生成し、その生成率は H_2SO_4 濃度の減少とともに

に増大する。

(3) PZOS は更に高い温度又は高い H_2SO_4 濃度では準安定であり、時間とともに六角板状 ZOS 微結晶へと変化する。

(4) ZOS 微結晶は核形成-成長機構によって生成すると思われ、生成微結晶の粒径は溶液中の H_2SO_4 の濃度が高くなるにつれて大きくなるが、溶液中の Zr 濃度にはほとんど依存しない。

(5) 種結晶を導入することにより、より大きい粒径を持つ ZOS 微結晶が得られた。水熱条件、溶液組成、種の量、種結晶による成長の繰り返し回数等を制御することにより、ZOS 微結晶を更に成長させることができる。

文 献

- 1) A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **3**, 146-48 (1964).
- 2) C.B. Alexander and J. Bugosh, U.S. Pat., 2,984,628 (1961).
- 3) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 日化, **1976**, 425-30 (1976).
- 4) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, **92**, 64-70 (1984).
- 5) H. Nishizawa, N. Yamazaki, K. Matsuoka and H. Mitsushio, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 343-46 (1982).
- 6) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 11-14 (1983).
- 7) 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).
- 8) 阿部秀来, 村島弘明, 岡 紀六, 戸石光輝, 公開特許公報 (A), 昭 59-111922 (1984).
- 9) A.A. Grizik, L.G. Nechamkin, I.F. Poletayev and M.N. Butova, The Third International Conference on Science and Technology of Zirconia, Tokyo, September (1986).
- 10) 李 春廷, 加藤悦朗, 大門啓志, 村瀬嘉夫, 窯協, **95**, 509-14 (1987).
- 11) E. Kato, C.-T. Li and Y. Murase, The Third International Conference on Science and Technology of Zirconia, Tokyo, September (1986).
- 12) E. Kato and C.T. Li, International Symposium & Exhibition on Science and Technology of Sintering, Tokyo, November (1987).
- 13) 李 春廷, 大門啓志, 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, セラミックス論文誌, **96**, 980-84 (1988).
- 14) H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", John Wiley & Sons, Inc., New York (1954).