

ラマン分光法による水和ジルコニア 微粒子の構造に関する研究

松 井 光 二
鈴 木 一
大 貝 理 治

Study on the Structure of Hydrrous Zirconia Particles by Raman Spectroscopy

Koji MATSUI
Hajime SUZUKI
Michiharu OHGAI

Hydrrous zirconia particles were prepared by hydrolysis of $ZrOCl_2$ solution. The number of Raman bands and the Raman shift observed for hydrrous zirconia particles were similar to those of monoclinic crystalline ZrO_2 , but the width of observed bands was broad. From DTA and TEM, it was observed that hydrrous zirconia particles were highly crystallized primary particles of 30 Å in diameter. Based on these facts, it is considered that the broadness of Raman bands results from breakdown in K-momentum conservation in small size particles. The Raman bands of hydrrous zirconia particles heated up to 900°C became narrower with increasing temperature. TEM observations also revealed that the size of heat-treated particles increased with increasing temperature. Therefore, the narrowing in Raman band is considered to arise from the increase in particle size, as is observed in crystalline silicon of small particle size. The relationship between the width of Raman band and the particle size of hydrrous zirconia was experimentally established.

1. 緒 言

高強度・高靱性を有する部分安定化ジルコニアは、構造材料用として実用化されているセラミックスである。そのジルコニア粉末の合成法としては、加水分解法、中和法、共沈法、アルコキシド法などがあり^{1),2)}、その中で加水分解法は、ジルコニウム塩の加水分解により生成する粒径の均一な水和ジルコニアゾルを仮焼してジルコニア粉末を製造する方法である。当社で製造しているジルコニア粉末は、加水分解法プロセスを選択しており、オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) を原料として、加水分解反応により得られる水和ジルコニアゾルを乾燥させて、仮焼することにより多種多様のジルコニア粉末

を商品化している。

村瀬らは電子顕微鏡観察および電子線回折の結果から、加水分解法により得られた水和ジルコニアゾルの構造は、粒径 100 Å 以下の単斜晶系に属する1次粒子が強固に凝集して 1000 Å 程度の2次粒子を形成していると報告³⁾している。

ところで、ラマン散乱スペクトルは原子の幾何学的配位を鋭敏に反映するもので、無機化合物の微細構造を研究する上で重要な知見を与える。結晶性の ZrO_2 について多くのラマン散乱スペクトルの研究が報告^{4),5),6)}されており、単斜晶系、正方晶系および立方晶系に属する ZrO_2 についてラマンスペクトルの解析がおこなわれている。著者らは、水和ジルコニア粒子の微細構造をラマ

ンスペクトルを用いて解析して、ラマン分光法は超微粒子の微細構造の解析に有効な方法であることを報告⁷⁾した。

本研究では、上記のラマン分光法の特徴に着目して、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ を原料として、加水分解反応により得られた水和ジルコニア粒子についてラマンスペクトルの測定をおこない、加熱処理にともなう水和ジルコニア粒子のラマンスペクトルの変化について調べた。ラマン分光法から得られた結果および DTA 測定、組成分析、電子顕微鏡観察をもとに、加水分解反応により得られた水和ジルコニア粒子の加熱処理による微細構造の変化とラマンスペクトルとの関係について考察をおこなった。

2. 実 験

(1) 水和ジルコニアゾルの合成および分離

試薬特級 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ を原料に用い、0.4 mol/l の水溶液を調製し、還流器付きフラスコ中で165時間煮沸して水和ジルコニアゾルを合成した。得られた水和ジルコニアゾルは、限外濾過器（限外濾過膜：東ソー製 UF-10PS）を用いて分離したあと大気中で乾燥させた。

(2) 水和ジルコニア粒子の加熱処理

上記で得られた水和ジルコニア粒子の乾燥粉末を石英ルツボに約 5 g 入れ、管状型電気炉で加熱した。加熱処理の条件は約 7°C/min で昇温し、設定温度 (300°, 400°, 500°, 600°, 900°C) に達すると同時に試料を電気炉から空気中に取り出し冷却した。

(3) 水和ジルコニア粒子の解析

(1) ラマンスペクトルの測定

ラマンスペクトルは、日本分光製 JASCO NR-1100 型ラマン分光光度計を用いて、アルゴンイオンレーザーの 514.5 nm の発振線を励起光とし、スリット幅 500 μm 、レーザー出力 200 mW で測定した。

(2) DTA 測定

DTA は、ULVAC 製 TGD-7000RH を用いて測定した。標準物質は α -アルミナ、昇温速度は 10°C/min で行った。

(3) 組成分析

水和ジルコニア粒子に含まれている塩素の定量は、試料粉末を加圧酸分解により溶解させて、ホルハルト滴定法または原子吸光分析法によりおこなった。また、 H_2O は水和ジルコニア粒子の強熱残分による重量減少量より HCl を考慮して算出した。

(4) 電子顕微鏡観察

水和ジルコニア粒子の電子顕微鏡観察は、日本電子製

JEM-2000FX 型を用いておこなった。大気中で乾燥させた水和ジルコニアを n-ブチルアルコールに懸濁し、それをコロジオン膜の張ったシートメッシュ上にとり、真空乾燥したものを試料として用いた。加熱処理した水和ジルコニア粒子についても同様の方法を用いて電子顕微鏡の観察をおこなった。

3. 結 果

(1) 水和ジルコニア粒子の特徴

大気中で乾燥させた水和ジルコニア粒子のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。ラマンピークの半値幅は大きい、スペクトルのパターンとしてはこれまで報告^{4), 5), 6)}されている単斜晶系の ZrO_2 ジルコニア結晶に近いスペクトルが観測された。

一般にラマンスペクトルのバンドの幅がブロードになる理由として測定試料の粒径効果、結晶内部の歪みおよび非晶質による対称性の低下などが考えられている。水和ジルコニア粒子については、後述する電子顕微鏡観察の結果から粒径効果のために半値幅が広がったものと考えられる。

水和ジルコニア粒子について DTA を測定し、結晶性の有無を調べた。Livage らは、水酸化ジルコニウムでは 430°C 付近に結晶化にともなう発熱ピークが現れることを報告⁸⁾している。Fig. 2 には大気中で乾燥させた水和ジルコニア粒子について測定した DTA の結果を示すが、吸着水の蒸発にともなう 100°C 付近の吸熱ピークのみが観測され、430°C 付近に発熱ピークは見られなかった。この結果から水和ジルコニア粒子は結

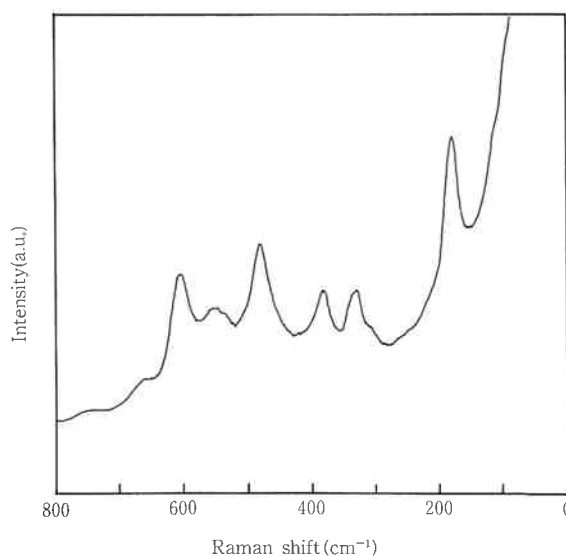


Fig. 1 Raman spectrum of hydrous zirconia particles dried in atmosphere.

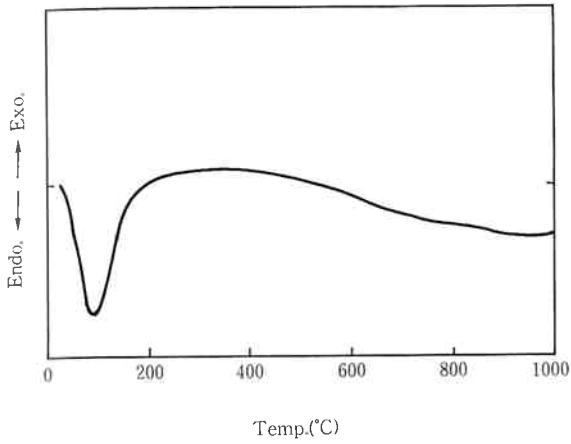


Fig. 2 DTA curve of hydrous zirconia particles dried in atmosphere.

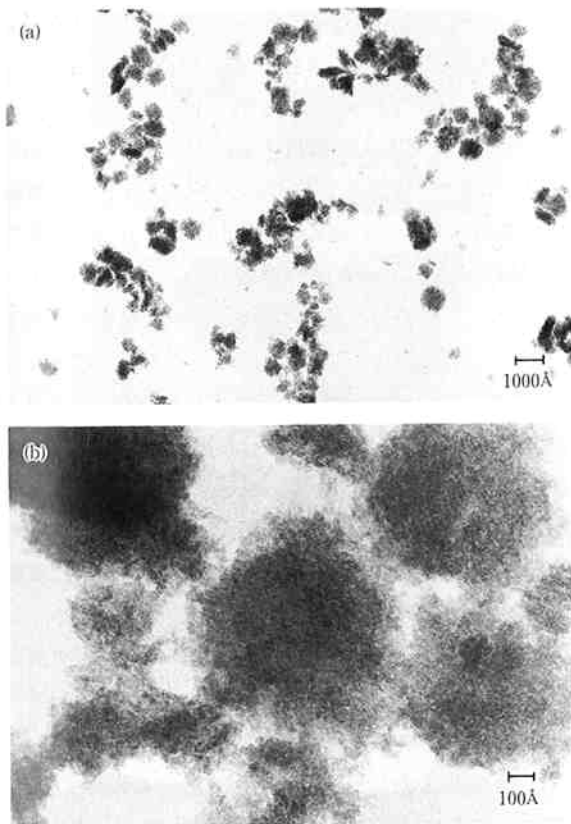


Fig. 3 TEM photographs of hydrous zirconia particles dried in atmosphere

晶性の高い粒子であることがわかった。

Fig. 3 に水和ジルコニア粒子の電子顕微鏡写真を示す。(a)は低倍率で測定したもので、水和ジルコニア粒子の粒径は 900 Å 程度であった。(b)は高倍率で粒子1個に注目して測定したものである。これらの観察結果から、村瀬らの報告³⁾と同様に水和ジルコニア粒子は 30 Å (アスペクト比: 2~3) の一次粒子となっており、この一次粒子が集合して粒径 900 Å 程度の二次粒子を形成していることがわかった。

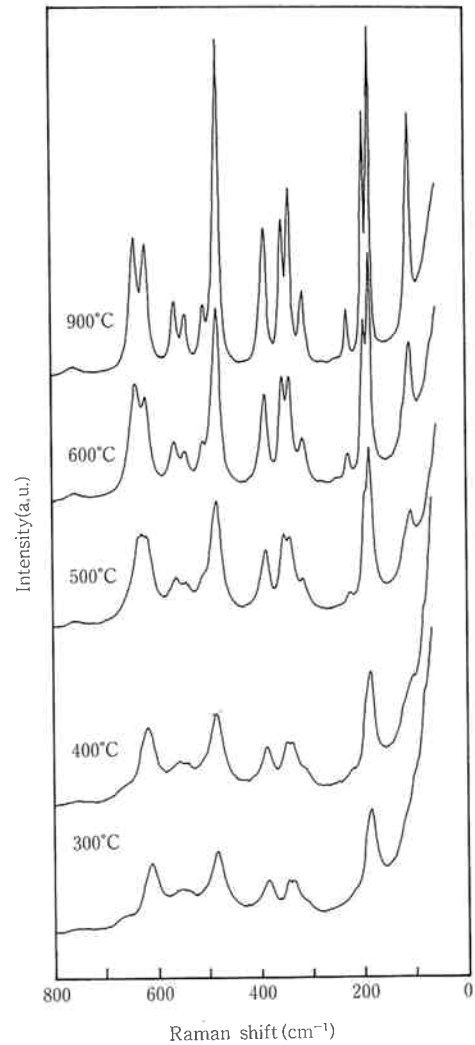


Fig. 4 Raman spectra of hydrous zirconia particles heat-treated at various temperatures.

〔2〕 水和ジルコニア粒子の加熱処理温度依存性

Fig. 4 は、加熱処理温度に対する水和ジルコニア粒子のラマンスペクトルの変化を示す。300°C で処理したものは 330 cm⁻¹ 付近のラマンバンドの分裂が見られるようになった。400°C で処理したものはラマンバンドの幅が狭くなっていくことが観測された。500° から 600°C で熱処理したものは著しいラマンスペクトルの変化を示し、500°C で処理したものでは 180 cm⁻¹ のバンドが2本に分裂し始めるとともに 104 cm⁻¹ のバンドが観測されるようになった。600°C 以上で処理したものについては、単斜晶系に属する ZrO₂ 結晶と同一のラマンスペクトルが得られた。

組成分析により加熱処理温度による水和ジルコニア粒子の組成変化を調べた結果が Fig. 5 に示してある。水和ジルコニア粒子に含まれる H₂O は処理温度の上昇とともに急激に減少していくことがわかった。また、HCl

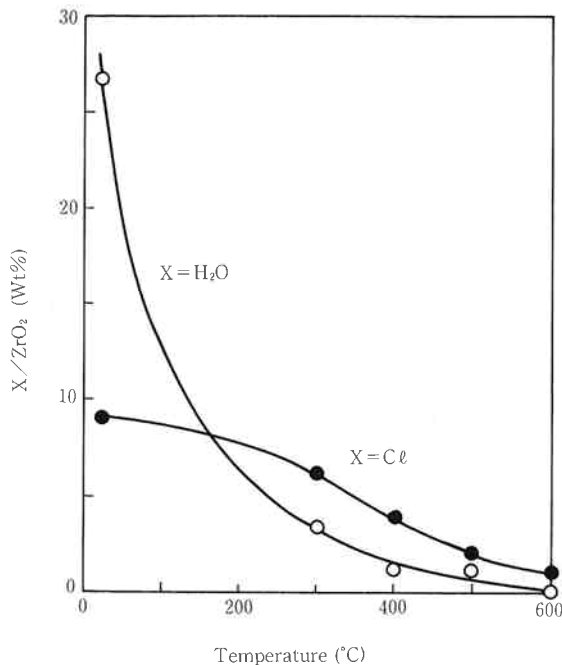


Fig. 5 Change of the content in hydrous zirconia particles with temperature of heat treatment.

については 300°C まではあまり変化しないが、これより高い温度で処理したものは急激に減少していくことがわかった。

上記と同様に加熱処理した水和ジルコニア粒子の電子顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。一次粒子の変化を観察するため 1 個の粒子を高倍率で測定した。300°C までは 30 Å の大きさをもつ一次粒子は変化せず、400°C から一次粒子の形状が変化し始め丸みを帯びてきた。その後、一次粒子間で焼結しながら粒成長が起こり 600°C では一次粒子径が 250 Å に成長し、さらに 900°C では粒径 600 Å の緻密な二次粒子に変化していくことがわかった。これらの観察から水和ジルコニア粒子に加熱処理を行うと、一次粒子間の焼結が進行するとともに粒成長が起こり、二次粒子は約 900 Å から 600 Å 程度に粒径が収縮していくことが明らかになった。

4. 考 察

(1) 水和ジルコニア粒子のラマンバンドの粒径効果

一般に一次のラマン散乱では、波数ベクトル保存則から $K=0$ (K :フォノンの波数ベクトル) のモードがシャープなバンドとして観測される。したがって、ラマンスペクトルの半値幅の広がり、波数ベクトル保存則が破れることに起因しており、その原因は、粒径の効果、結晶の周期性の乱れ、結晶の対称性の低下が考えられて

いる。水和ジルコニア粒子は、単斜晶系に属する結晶性の粒子になっており、一次粒子が 30 Å 程度と極めて小さいため粒径効果によりラマンスペクトルの半値幅がブロードになっていると考えられる。

ところで、Iqbal⁹⁾ はシリコン微粒子の粒径が小さくなると、ラマンバンドが低波数側へシフトするとともに半値幅が広がると報告している。電子顕微鏡による観察から大気中で乾燥させた水和ジルコニアの粒径は 30 Å 程度であり、この粒径はシリコン微粒子で観測されるラマンバンドの粒径効果を示す領域に入っている⁹⁾。Fig. 6 に示したように電子顕微鏡観察から水和ジルコニア粒子を加熱処理すると 1 次粒子が大きくなるので、この結果を用いて各温度で加熱処理した水和ジルコニアのラマンスペクトルを解析することにより、ラマンバンドの半値幅と粒径との関係を調べることができる。

水和ジルコニア粒子の加熱処理によるラマンバンドの半値幅の変化を定量的に解析するため、散乱強度の強い 150~210 cm^{-1} にある 2 本のバンドに注目して半値幅の変化を調べた。ラマンスペクトルに対するバックグラウンドの補正は、レーリー光の裾にローレンツ型のラインシェープでフィッティングを行い、その曲線をベースラインとして実測したスペクトルから差引く方法により行った。Fig. 7 に点で示したものが実測されたスペクトルから上記の補正を行って得られたスペクトルである。これらのスペクトルについて、ローレンツ型のラインシェープでフィッティングを行い、中心波数と半値幅を求めた。ローレンツ型による計算結果を Fig. 7 に実線で示すが、測定値とよく一致していることがわかる。加熱処理温度の上昇とともに中心波数はわずかに高波数側へシフトし、半値幅は大きく減少していくことがわかった。

Fig. 6 から求めた水和ジルコニア粒子の粒径と Fig. 7 に示したラマンバンドの半値幅 (180 cm^{-1} 付近のバンドに着目) との関係と比較することにより、Fig. 8 に示すようなラマンバンドの半値幅と粒径との関係が実験的に得られた。ラマンバンドの半値幅は 100 Å 付近までは急激に減少し、それ以上の粒径の増加に対しては、半値幅は緩やかに減少していく下に凸の曲線で表わされる変化を示した。シリコンの微粒子についてもラマンバンドの半値幅と粒径について同様な関係が報告⁹⁾ されている。このようなラマンバンドの変化は、 K ベクトル保存則の破れに起因するものと考えられる。

(2) 水和ジルコニア粒子の加熱処理による微細構造の変化

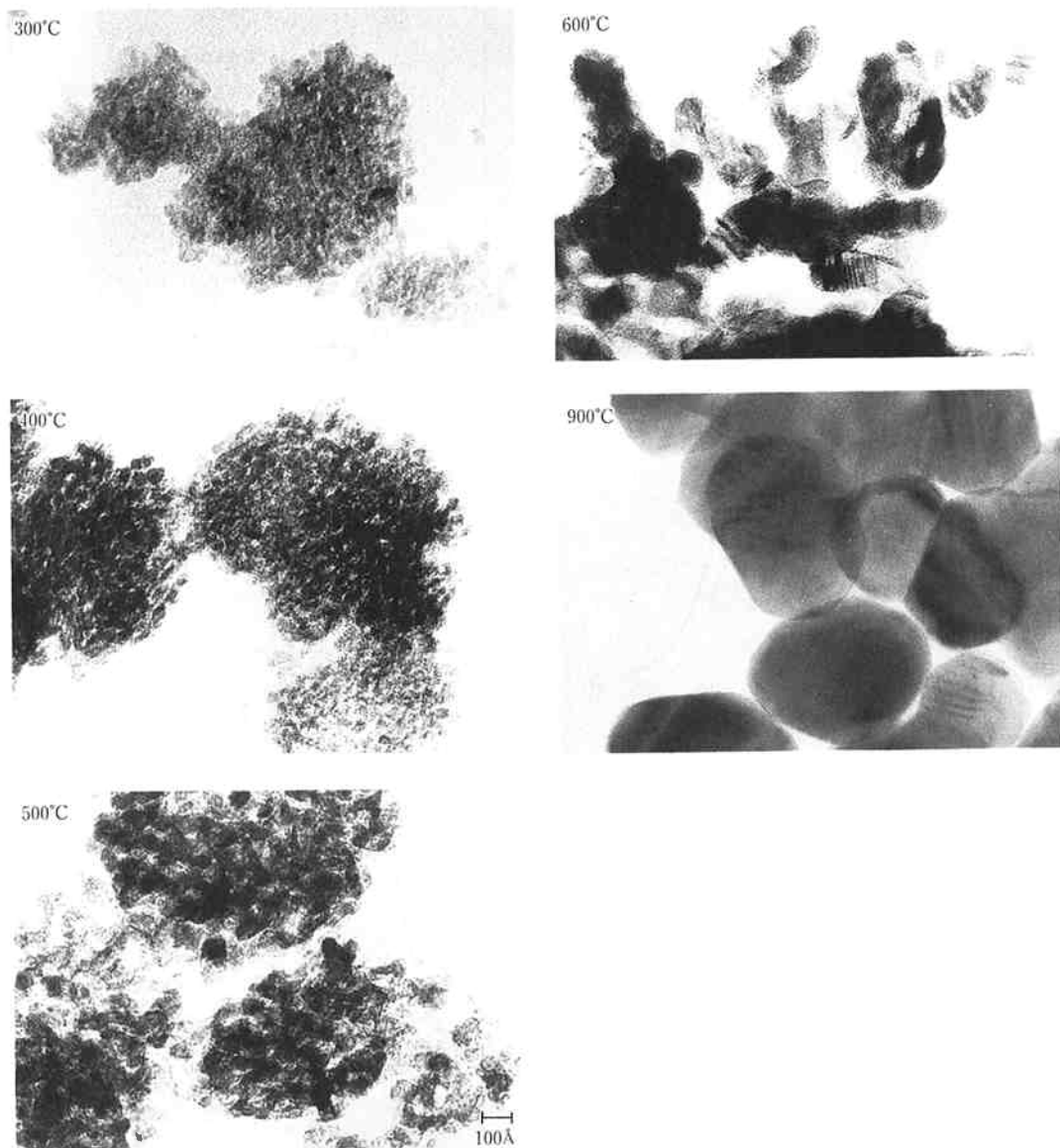


Fig. 6 TEM photographs of hydrous zirconia particles heat-treated at various temperatures.

大気中で乾燥した水和ジルコニア粒子は、粒径 30 Å 程度の結晶化した単斜晶系ジルコニア微粒子の集合体であり、みかけの平均粒径は 900 Å である。この粒子を加熱していくと 300°C までラマンスペクトルは変化していないことから、これは物理的に吸着している H_2O , HCl が 300°C までに脱着するのみで、一次粒子の微細構造はほとんど変化していないと考えられる。このことは、電顕観察で見られた一次粒子の形状、大きさに変化がないという結果からも推定できる。400°C 付近よりラマンスペクトルの変化は大きくなり、また、電顕観察からも一次粒子が粒成長してくるが見られた。その時に発生するガスは HCl である。これらの結果から、400°C の処理温度で一次粒子の微細構造が変化しながら他の一次粒子と焼結し、粒成長が起こっていると考え

られる。

600°C 以上の温度で加熱処理した水和ジルコニア粒子のラマン散乱スペクトルが、単斜晶系 ZrO_2 のスペクトルと同一であることおよび処理温度を上げることによりラマンスペクトルの半値幅がより狭くなることから、処理温度を上げるとともに一次粒子間の焼結が進行し二次粒子が緻密化されていくと考えられる。この考察は水和ジルコニア粒子の電顕観察における加熱処理の結果とも一致する。

ところで、一般に水溶液中に分散しているゾルは、電気二重層を形成しており、粒子のまわりに対イオンが存在している。水和ジルコニアゾルは、粒径 30 Å 程度の一次粒子の集合体であることから、水溶液中では一次粒子のまわりに Cl^- が存在していると考えられる。こ

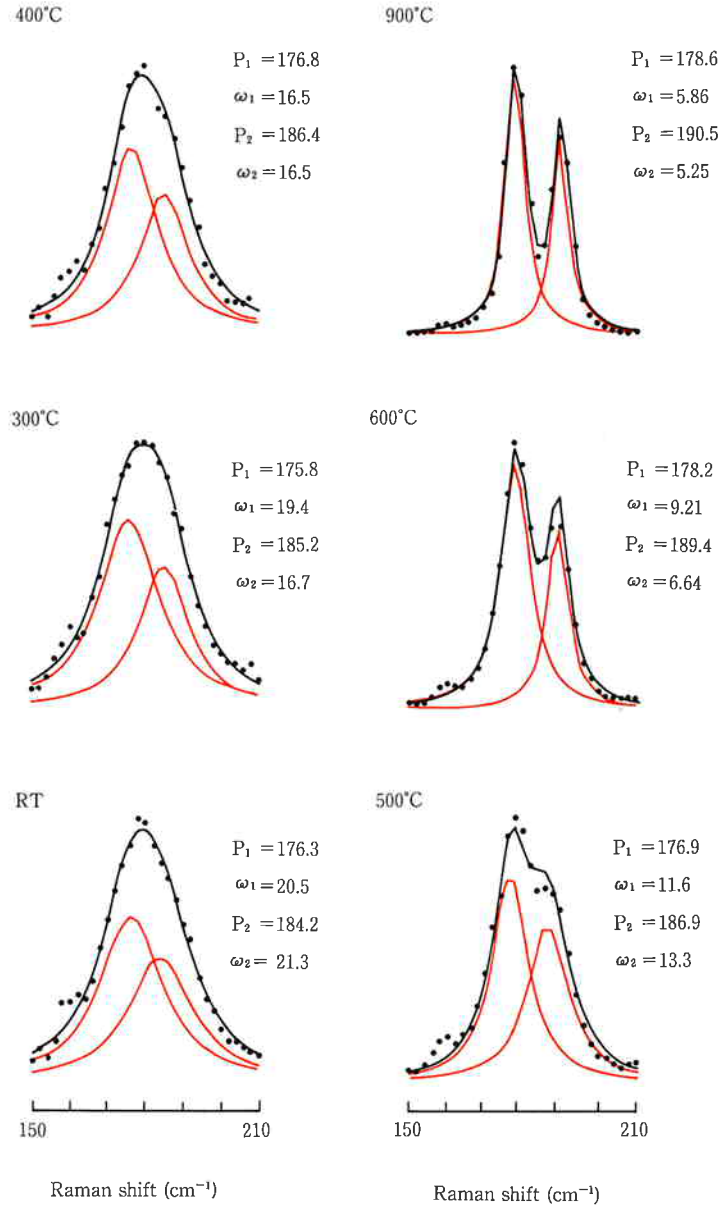


Fig. 7 Curve fitting of Raman band with Lorentzian line shape.

The dots indicate the observed Raman band.

The solid line is the calculated Raman band.

ω : Band width at half maximum.

P: Peak wavenumber

の水和ジルコニアゾルを大気中で乾燥させて、加熱処理をおこなうと一次粒子の粒成長にともない HCl の発生が観測されることから一次粒子の表面には Cl⁻ が存在していると考えられる。ラマンスペクトルの測定では、一次粒子の表面に結合した Cl に関係のあるラマンバンドは観測されなかった。

5. 総括

1) オキシ塩化ジルコニウムの加水分解反応により得

られる水和ジルコニア粒子のラマンスペクトルを測定した。測定されたラマンバンドおよびラマンシフトは、単斜晶 ZrO₂ 結晶のものと同様であるが、バンドの幅はブロードであった。水和ジルコニア粒子に加熱処理を行うと、加熱温度が高くなるとともにラマンバンドの幅が減少した。一方、電子顕微鏡により水和ジルコニア粒子の粒径を観察すると、一次粒子間の焼結が進行して二次粒子が緻密化されていくとともに、二次粒子の粒径は収縮していくことがわかった。これらの結果を合わせること

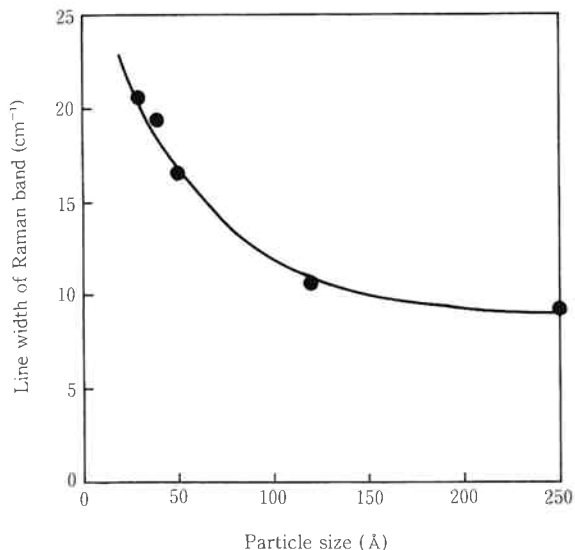


Fig. 8 Size effect in Raman band observed for hydrous zirconia particles.

により、ラマンバンドの幅と粒径との関係が明らかになった。このようなラマンバンドの変化は、**K**ベクトル保存則の崩壊によるものであり、その解明には今後ジルコニアのフォノンの状態密度を含めた研究が必要と考えられる。

2) ラマン分光法は、非破壊で微量試料についても測定できるので、無機酸化物系微粒子の微細構造を解析するのに有用な方法となる。

6. 謝 辞

水和ジルコニア粒子のラマンスペクトルの測定および解析について、東北大学科学計測研究所嵐治夫助教授に御指導を賜りました。深く感謝し、御礼申し上げます。

文 献

- 1) 月館隆明, 津久間孝次; “セラミックス”, **17**, 816 (1982)
- 2) 尾崎邦夫, 鈴木 一; “エレクトロニック・セラミックス”, 7月号, **33** (1985)
- 3) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗; “窯協”, **84**, 478 (1976)
- 4) C. M. Phillippi and K. S. Mazdinyasni; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, 254 (1971)
- 5) V. G. Keramidas and W. B. White; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57**, 22 (1974)
- 6) M. Ishigame and T. Sakurai; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 367 (1977)
- 7) 松井光二, 鈴木 一, 大貝理治, 嵐 治夫; “日本セラミックス協会学術論文誌”, **98**, 1302 (1990)
- 8) J. Livage, K. Doi and C. Mazieres; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**, 349 (1968)
- 9) Z. Iqbal, S. Věprek, A. P. Webb and P. Capezuto; *Solid State Commun.*, **37**, 993 (1981)



著 者

氏名 松井 光二
Koji MATSUI
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
化学研究所
第一研究室
副主任研究員



著 者

氏名 鈴木 一
Hajime Suzuki
入社 昭和45年4月6日
所属 機能材料・商品事業部
開発生産部
セラミックス原料開発室
主任研究員



著 者

氏名 大貝 理治
Michiharu OGAI
入社 昭和50年4月1日
配属 研究本部
化学研究所
第一研究室
主任研究員