

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-13029

(P2009-13029A)

(43) 公開日 平成21年1月22日(2009.1.22)

(51) Int.Cl.
C01G 25/00 (2006.01)

F I
C O I G 25/00

テーマコード (参考)
4 G O 4 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-178603 (P2007-178603)
(22) 出願日 平成19年7月6日(2007.7.6)

(71) 出願人 000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(74) 代理人 110000040
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(72) 発明者 澤木 裕子
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(72) 発明者 松尾 和貴
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化ジルコニウム水和物粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水和水量が大きく、高いプロトン伝導性を有する酸化ジルコニウム水和物粒子を提供する。

【解決手段】 本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子は、一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ で表され、平均一次粒子径は、0.5 nm以上5 nm以下であり、前記一般式中の n は、2.5を超える数であることを特徴とする。また、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法は、アルカリ水溶液に、ジルコニウム塩の水溶液を加えて、pHを7.0以上13.0以下に調整して酸化ジルコニウム水和物粒子を作製する工程と、前記酸化ジルコニウム水和物粒子を水の存在下で50以上110未満の温度で、3時間以上水熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ で表される酸化ジルコニウム水和物粒子であって、
 前記粒子の平均一次粒子径は、 0.5 nm 以上 5 nm 以下であり、
 前記一般式中の n は、 2.5 を超える数であり、
 前記 n は、前記粒子を水に分散させた後、濾過し、その後、空気中において 60 で 6 時間乾燥させた後に測定した数値であることを特徴とする酸化ジルコニウム水和物粒子。

【請求項 2】

前記一般式中の n は、 4 以上である請求項 1 に記載の酸化ジルコニウム水和物粒子。

【請求項 3】

前記粒子の平均一次粒子径は、 1 nm 以上 3.5 nm 以下である請求項 1 又は 2 に記載の酸化ジルコニウム水和物粒子。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法であって

、
 アルカリ水溶液に、ジルコニウム塩の水溶液を加えて、 pH を 7.0 以上 13.0 以下に調整して酸化ジルコニウム水和物粒子を作製する工程と、

前記酸化ジルコニウム水和物粒子を水の存在下で 50 以上 110 未満の温度で、 3 時間以上水熱処理する工程とを含むことを特徴とする酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記水熱処理を行う工程の前に、前記酸化ジルコニウム水和物粒子を作製した水溶液を、 pH が 7.0 以上 13.0 以下で、 20 以上 90 以下の温度で、 5 時間以上 40 時間以下の時間熟成する工程をさらに含む請求項 4 に記載の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記水熱処理した酸化ジルコニウム水和物粒子を、空気中で 20 以上 90 以下の温度で、 3 時間以上 12 時間以下の時間乾燥する工程をさらに含む請求項 4 又は 5 に記載の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大きな水和水量を有し、高いプロトン伝導性を発揮する酸化ジルコニウム水和物粒子とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化アルミニウム、ドーブ型酸化セリウム、酸化ジルコニウム、各種複合酸化物等の無機材料は、無機プロトン伝導性材料であり、例えば固体酸触媒、電気化学キャパシタや燃料電池等に用いる電解質材料、あるいは電気化学的水素ポンプ、水素センサや酸素センサ等の各種ガスセンサ等の多彩な用途への応用が可能である。上記無機プロトン伝導性材料の中でも酸化ジルコニウムは、製造工程の簡便性や安全性等の面で優れており、利用頻度の高い材料である。

【0003】

酸化ジルコニウム等の用途としては、例えば、特許文献 1 には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ等の固体超強酸物質からなるガス感応体を備えたガスセンサが提案されている。また、特許文献 2 には、水素ガスセンサのイオン導電性電解質として、安定化ジルコニア又は安定化セリアが有効であると記載されている。さらに、特許文献 3 には、安定化ジルコニア又はセリア系酸化物からなる固体電解質層を備えた固体電解質型燃料電池が提案されている。

【0004】

10

20

30

40

50

このような酸化ジルコニウムは水和物としても存在し、その作製方法としては、アルカリ溶液とジルコニウム塩溶液との中和反応を利用する方法、又はアンモニアによるジルコニウム塩の加水分解反応を利用する方法が一般に用いられている。これらの方法で作製された一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ で表される酸化ジルコニウム水和物の水和水量 n は、室温乾燥状態で高々 2.5 程度となる。ここで、酸化ジルコニウム水和物の水和水には、酸化ジルコニウム水和物粒子の表面に吸着する吸着水と、酸化ジルコニウム水和物粒子の結晶内に存在する結晶水との両者が含まれる。

【0005】

また、酸化ジルコニウム微粒子の製造方法としては、特許文献 4 には、中和沈殿法により平均粒子径が 5 ~ 100 nm の範囲にあるジルコニア微粒子が分散したジルコニアゾルの製造方法が提案されている。また、特許文献 5 にも、中和沈殿法により平均粒子直径又は平均粒子長軸長さが 1 ~ 200 nm の範囲にある酸化ジルコニウム粒子の製造方法が提案されている。

10

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 325388 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 19152 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 83611 号公報

【特許文献 4】特開 2006 - 143535 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 170700 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一般に酸化ジルコニウム水和物は、その水和水量が多いほどプロトン伝導性が高まることが知られている。大きな水和水量を有する酸化ジルコニウム水和物は、理想的には、(1) 比表面積を大きくして吸着水を多くするために超微粒子であり、さらに、(2) 結晶水及び吸着水の両方を多く含むために結晶性が低いことが必要である。これにより、全体として吸着水と結晶水との総和で与えられる水和水量を可能な限り多くすることができる。この様に、プロトン伝導性の高い酸化ジルコニウム水和物を得るには、その粒子径をできるだけ小さくし、且つ、その結晶性を低くすればよい。

【0008】

30

しかし、酸化ジルコニウム水和物の粒子径を小さくするためには、その結晶性を高めて分散性の高い均一な微粒子を得る必要があるが、結晶性を高めると吸着水も結晶水も共に減少するという問題がある。一方、酸化ジルコニウム水和物の結晶性を低くすると、湿潤雰囲気、乾燥雰囲気の差に関わらず、少しの熱で酸化ジルコニウム水和物粒子が凝着して粗大粒子を形成する傾向が強く、均一な微粒子を得ることが困難である。その結果、結晶性の低下により吸着水量と結晶水量とはある程度増加するが、粒子径の増大により比表面積が減少して、吸着水量の増加にも限界が生じる。

【0009】

この様に従来は、結晶性が低く、且つ超微粒子である、水和水量が大きい酸化ジルコニウム水和物粒子を得ることは困難であった。

40

【0010】

本発明は、上記問題を解決したもので、水和水量が大きく、高いプロトン伝導性を有する酸化ジルコニウム水和物粒子を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子は、一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ で表される酸化ジルコニウム水和物粒子であって、前記粒子の平均一次粒子径は、0.5 nm 以上 5 nm 以下であり、前記一般式中の n は、2.5 を超える数であり、前記 n は、前記粒子を水に分散させた後、濾過し、その後、空気中において 60 で 6 時間乾燥させた後に測定した数値であることを特徴とする。

50

【0012】

また、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法は、アルカリ水溶液に、ジルコニウム塩の水溶液を加えて、pHを7.0以上13.0以下に調整して酸化ジルコニウム水和物粒子を作製する工程と、前記酸化ジルコニウム水和物粒子を水の存在下で50以上110未満の温度で、3時間以上水熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、水和水量が大きく、高いプロトン伝導性を有する酸化ジルコニウム水和物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

(実施形態1)

先ず、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子を説明する。本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子は、一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ で表され、上記粒子の平均一次粒子径は、0.5nm以上5nm以下であり、上記一般式中のnは、2.5を超える数であり、上記nは、上記粒子を水に分散させた後、濾過し、その後、空気中において60で6時間乾燥させた後に測定した数値であることを特徴とする。

【0015】

上記平均一次粒子径は、0.5nm以上5nm以下であり、好ましくは1nm以上3.5nm以下である。上記平均一次粒子径が5nmを超えると粒子の比表面積が減少して吸着水量が減少し、全体の水和水量も減少する。また、酸化ジルコニウムの格子定数が約0.5nm前後であることから、上記平均一次粒子径が0.5nm未満の酸化ジルコニウム水和物粒子を作製することは困難となる。特に、上記平均一次粒子径が1nm以上3.5nm以下では、微粒子の粒子境界が鮮明になり粒子性が増すための、最低限界の粒子径範囲となり、表面吸着水量がより増大するため好ましい。

【0016】

上記酸化ジルコニウム水和物粒子は、その一次粒子が凝集して二次粒子を形成していても、一次粒子の平均粒子径が上記範囲内であればよい。一次粒子が凝集して二次粒子を形成しても、酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量には影響しないからである。

【0017】

本発明において、平均粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)写真から観察される300個の粒子の直径又は長軸長さの算術平均から求めるものとする。

【0018】

酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量を表す上記一般式中のnは、2.5を超える数であり、好ましくは4以上である。これにより、水和水量が2.5以下の従来の酸化ジルコニウム水和物粒子に比べて、高いプロトン伝導性を有する酸化ジルコニウム水和物粒子を提供できる。特に、上記nが4以上では、燃料電池等に用いるプロトン伝導性電解質材料として最適となる。上記nの上限は特に限定されないが、後述する本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法により作製した酸化ジルコニウム水和物粒子では、上記nの上限は10程度となる。

【0019】

本発明では上記nは、酸化ジルコニウム水和物粒子を水に分散させた後、濾過し、その後、空気中において60で6時間乾燥させた後に示差熱重量同時分析(TG/DTA)により測定した数値であることとする。これは、酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量、特に吸着水量は乾燥条件により変化するものであり、酸化ジルコニウム水和物粒子の結晶水と吸着水との総和としての水和水量を相互に比較するための基準を明確にするためである。また、示差熱重量同時分析において、酸化ジルコニウム水和物における水和水量変化は、吸着水、結晶水を含めて連続的なものであり、全ての水和水が完全に抜けると、不連続な結晶構造変化が起こるために、約400~500の範囲において発熱ピークが観測される。本発明における水和水量は、示差熱重量同時分析において、この発熱ピ

10

20

30

40

50

ークが観測される点までの水分量変化から求めるものとする。

【0020】

(実施形態2)

次に、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法について説明する。本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法は、アルカリ水溶液に、ジルコニウム塩の水溶液を加えて、pHを7.0以上13.0以下に調整して酸化ジルコニウム水和物粒子を作製する工程と、上記酸化ジルコニウム水和物粒子を水の存在下で50以上110未満の温度で、3時間以上水熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

【0021】

上記製造方法によれば、従来困難とされてきた5nm以下の平均一次粒子径を有し、且つ水和水量が大きい酸化ジルコニウム水和物の超微粒子を得ることができる。即ち、上記製造方法で製造した酸化ジルコニウム水和物粒子は、粒子径分布が均一で、比較的結晶性が低いにもかかわらず凝着による粗大粒子が存在しないため、実施形態1で説明した水和水量が大きく、プロトン伝導性の高い酸化ジルコニウム水和物粒子を合理的に得ることができる。

10

【0022】

本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法は、上記水熱処理を行う工程の前に、上記酸化ジルコニウム水和物粒子を作製した水溶液を、pHが7.0以上13.0以下で、20以上90以下の温度で、5時間以上40時間以下の時間熟成する工程をさらに含むことが好ましい。これにより、水和水量をさらに大きくすることができる。

20

【0023】

また、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法は、上記水熱処理した酸化ジルコニウム水和物粒子を、空气中で20以上90以下の温度で、3時間以上12時間以下の時間乾燥する工程をさらに含むことができる。これにより、粉末状の酸化ジルコニウム水和物粒子が得られる。但し、酸化ジルコニウム水和物粒子を水に分散した状態で使用する場合には、必ずしも上記乾燥工程は必要ない。

【0024】

以下、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法の一例をより詳細に説明する。

【0025】

<溶液作製工程>

先ず、ジルコニウム塩を水に溶解してジルコニウム塩水溶液を作製する。ジルコニウム塩としては、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム等を使用できるが、水和水量の大きな酸化ジルコニウム水和物粒子を得る上で、塩化酸化ジルコニウムが最も好ましい。

30

【0026】

ジルコニウム塩水溶液のジルコニウム塩濃度は特に限定されず、通常0.05~0.5mol/Lとすればよい。

【0027】

次に、アルカリ水溶液を作製する。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属塩の水溶液、又はアンモニア水溶液を用いることができるが、微粒子の酸化ジルコニウム水和物を得る上で、アンモニア水溶液が最も好ましい。

40

【0028】

<沈殿工程>

次に、上記アルカリ水溶液に、上記ジルコニウム塩水溶液を滴下して攪拌し、pHを7.0以上13.0以下、好ましくは9.5以上12.0以下に調整して、酸化ジルコニウム水和物粒子を沈殿させる。pHが上記範囲を外れると、酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量が減少するため好ましくない。また、操作手順としてジルコニウム塩水溶液にアルカリ水溶液を滴下すると、ジルコニウム塩水溶液が酸性であるため、pHを7.0以上13.0以下に調整することが困難となるため好ましくない。

50

【0029】

< 熟成工程 >

次に、上記酸化ジルコニウム水和物粒子が沈殿した水溶液を、pHが7.0以上13.0以下、好ましくは9.5以上12.0以下で、20以上90以下、好ましくは20以上30以下の温度で、5時間以上40時間以下の時間熟成する。熟成工程は、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法において必須の工程ではないが、熟成工程を行うことにより、酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量をより大きくすることができる。

【0030】

上記酸化ジルコニウム水和物粒子が沈殿した水溶液のpHが7.0を下回ると酸化ジルコニウム水和物粒子が十分に沈殿せず、そのpHが13.0を超えると次の水熱処理工程において結晶成長が過多となり、比較的結晶性の高い酸化ジルコニウム水和物粒子となり、吸着水も結晶水も共に減少して、水和水量が減少する。また、熟成温度が20を下回ると熟成の効果が十分に得られず、90を超えると酸化ジルコニウム水和物粒子の粒子径が増加して比表面積が減少し、吸着水が減少して、水和水量が減少する。さらに、熟成時間が5時間を下回ると酸化ジルコニウム水和物粒子の粒子径の均一性が不十分となり、40時間を超えると溶液中での結晶成長が進み、水和水量の大きい酸化ジルコニウム水和物粒子が得られにくくなるため、好ましくない。

10

【0031】

< 水熱処理工程 >

次に、上記酸化ジルコニウム水和物粒子を水の存在下で50以上110未満、好ましくは60以上105以下の温度で、3時間以上6時間以下、好ましくは3時間以上4時間以下の時間水熱処理する。水熱処理は、オートクレーブ等の密閉容器内で上記温度で加熱することにより行う。

20

【0032】

水熱処理温度が50未満では、酸化ジルコニウム水和物が粒子の形状を作らないことが多く、その結果、凝着による粗大化が起こり、平均一次粒子径が5nm以下の酸化ジルコニウム水和物粒子が得られにくい。また、水熱処理温度が110を超えると結晶性の高い酸化ジルコニウム粒子となり、その結果、結晶水が極めて少ない酸化ジルコニウム粒子となり好ましくない。水熱処理時間が3時間未満では、酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量が十分に大きくなり、一方、6時間を超えると水和水量が飽和量に達し、その後水熱処理を続けても水和水量は増加しない。

30

【0033】

< 乾燥工程 >

次に、水熱処理した酸化ジルコニウム水和物粒子を水洗してpHが6~9程度の酸化ジルコニウム水和物粒子分散液とした後、濾過し、その後、空気中で20以上90以下の温度で、3時間以上12時間以下の時間乾燥する。上記水洗により不純物をできる限り取り除くことが好ましいが、水洗を省略することもできる。乾燥工程は、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子の製造方法において必須の工程ではないが、乾燥工程を行うことにより、粉末状の酸化ジルコニウム水和物粒子が得られる。

40

【0034】

上記乾燥温度と乾燥時間は一例であって、上記範囲以外であってもよいが、乾燥温度が90を超えると、酸化ジルコニウムの結晶構造そのものが変化し、僅かながら結晶水が失われてしまう恐れがあるため、乾燥温度は90以下が好ましい。また、乾燥雰囲気も特に限定されないが最も簡便な空気中での乾燥が好ましい。

【0035】

このようにして得られた酸化ジルコニウム水和物粒子は、平均一次粒子径が0.5nm以上5nm以下の範囲にあり、且つ、一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ で表される酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量nが2.5以上であるものが得られる。得られた酸化ジルコニウム水和物粒子のX線回折スペクトルを測定すると、 ZrO_2 の正方晶構造を有するものの

50

、そのX線回折スペクトルは非常にブロードであり、アモルファス状に近い低結晶性の構造が確認できる。

【0036】

但し、上記水和水量nは、前述のとおり、酸化ジルコニウム水和物粒子を水に分散させた後、濾過し、その後、空気中において60で6時間乾燥させた後に測定した数値であり、結晶水量と吸着水量の両者の総和である。

【0037】

ここで、吸着水とは粒子表面に吸着している水であるために、乾燥の条件等により大きく変化することが一般的である。従って、吸着水を評価する際には、吸着し得る水分量という意味合いの評価となる。通常、結晶性粒子においては、結晶性が全く同等である場合には、比表面積が大きいほど吸着水量が大きくなるのが一般的であるが、僅かでも結晶性が異なれば、表面特性もまた異なってくるために、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子のように、連続的に構造変態する種類の物質については、比表面積で吸着可能水分量を評価することはできない。また、吸着水を完全に取り除き、結晶水のみを評価することも可能ではあるが、酸化ジルコニウムのプロトン伝導性には、結晶水及び吸着水の両方が関与することから、どちらか一方ではなく、全体としての水分量を把握する必要がある。そのために、上記水和水量nの測定基準を定めたものである。

10

【実施例】

【0038】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20

【0039】

(実施例1)

28%アンモニア水溶液15.12gを300mLの水に溶解して本実施例で使用するアンモニア水溶液を調製した。また、このアンモニア水溶液とは別に、塩化酸化ジルコニウム8gを100mLの水に溶解してジルコニウム塩水溶液を調製した(溶液作製工程)。

【0040】

次に、上記アンモニア水溶液に上記ジルコニウム塩水溶液を滴下しつつ攪拌し、酸化ジルコニウム水和物粒子を含む沈殿物を生成させた(沈殿工程)。上記ジルコニウム塩水溶液は全て滴下して用いた。この沈殿物を含む懸濁液のpHは11.8であった。この沈殿物を懸濁液の状態ですべて25で15時間、熟成させた(熟成工程)。15時間経過後の懸濁液のpHは、11.3であった。

30

【0041】

続いて、この沈殿物を含む懸濁液をオートクレーブに仕込み、100で4時間、水熱処理を施した(水熱処理工程)。

【0042】

最後に、水熱処理後の沈殿物から未反応物や不純物を除去するために、超音波洗浄器を使って水洗した後、濾過を行い、前述の水和水量の測定基準に沿って60で6時間、空気中で乾燥を行った(乾燥工程)。その後、乳鉢で軽く解砕し、酸化ジルコニウム水和物粒子を得た。

40

【0043】

< X線回折スペクトルの測定 >

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X線回折スペクトルを測定した。図1に、上記酸化ジルコニウム水和物粒子のX線回折スペクトルを示す。図1から、非常にブロードではあるが正方晶の酸化ジルコニウムに特徴的な30deg付近と50deg付近に、それぞれ2つのスペクトルピークの重なりから現れるピーク強度が観測された。

【0044】

< 平均一次粒子径の測定 >

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、得られた酸化ジルコニウム水和物粒子の形状観

50

察を行ったところ、粒子径が約 2 ~ 4 nm の粒子であることが分かった。また、凝集による 2 次粒子は観察されなかった。図 2 に、倍率 80 万倍で撮影した上記酸化ジルコニウム水和物粒子の TEM 写真を示す。この TEM 写真を用いて、300 個の酸化ジルコニウム水和物粒子の直径又は長軸長さの算術平均を求め、酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径を求めたところ、3.2 nm であった。

【0045】

< 水和水量の測定 >

乾燥終了後 1 時間経過した上記酸化ジルコニウム水和物粒子について、リガク社製の示差熱天秤（装置型番：TG-DTA-2000S）を用いて示差熱重量同時分析（TG/DTA）を行い、一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ で表される酸化ジルコニウム水和物粒子の水和水量 n を求めたところ、5.59 であった。

10

【0046】

（実施例 2）

実施例 1 の酸化ジルコニウム水和物粒子の水熱処理工程において、水熱処理の温度を 100 から 80 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を作製した。

【0047】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X 線回折スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に、非常にブロードな正方晶の酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約 1 ~ 2 nm の粒子であることが分かり、実施例 1 と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、1.4 nm であった。さらに、実施例 1 と同様にして水和水量 n を求めたところ、4.26 であった。

20

【0048】

（実施例 3）

実施例 1 の酸化ジルコニウム水和物粒子の作製工程において、熟成工程を行わず、水熱処理の温度を 100 から 90 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を得た。

【0049】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X 線回折スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に、非常にブロードな正方晶の酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約 1 ~ 3 nm の粒子であることが分かり、実施例 1 と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、2.1 nm であった。さらに、実施例 1 と同様にして水和水量 n を求めたところ、3.22 であった。

30

【0050】

（実施例 4）

実施例 1 の酸化ジルコニウム水和物粒子の熟成工程において、熟成時の温度を 25 から 95 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を得た。

【0051】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X 線回折スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に、非常にブロードな正方晶の酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約 4 ~ 5 nm の粒子であることが分かり、実施例 1 と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、4.3 nm であった。さらに、実施例 1 と同様にして水和水量 n を求めたところ、2.83 であった。

40

【0052】

（比較例 1）

実施例 1 の酸化ジルコニウム水和物粒子の水熱処理工程において、水熱処理の温度を 100 から 180 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒

50

子を作製した。

【0053】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X線回折スペクトルを測定した。図3に、上記酸化ジルコニウム水和物粒子のX線回折スペクトルを示す。図3から、正方晶の酸化ジルコニウムに特徴的な30deg付近と50deg付近に明瞭なスペクトルピークが観測されると共に、単斜晶の酸化ジルコニウムに特徴的な25、28、32deg付近に明瞭なスペクトルピークが観測された。これより、本比較例で得られた酸化ジルコニウム水和物粒子は、正方晶と単斜晶の混晶からなることが分かった。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約5~10nmの粒子であることが分かり、実施例1と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、8.1nmであつた。さらに、実施例1と同様にして水和水量nを求めたところ、0.11であつた。

10

【0054】

(比較例2)

実施例1の酸化ジルコニウム水和物粒子の水熱処理工程において、水熱処理の温度を100から120に変更した以外は、実施例1と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を作製した。

【0055】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X線回折スペクトルを測定したところ、ブロードではあるが、やや幅の狭いピークを持つ正方晶の酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約4~5nmの粒子であることが分かり、実施例1と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、4.7nmであつた。さらに、実施例1と同様にして水和水量nを求めたところ、2.48であつた。

20

【0056】

(比較例3)

実施例1の酸化ジルコニウム水和物粒子の作製工程において、水熱処理工程を行わなかつた以外は、実施例1と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を得た。

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X線回折スペクトルを測定したところ、実施例1と同様に、非常にブロードな正方晶の酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、約500nm(0.5μm)~1μmの様々な粒子径を有する粒子径分布の広い不定形の粒子であることが分かった。このため、本比較例では、平均一次粒子径は求めなかつた。さらに、実施例1と同様にして水和水量nを求めたところ、2.42であつた。

30

【0057】

(比較例4)

実施例1の酸化ジルコニウム水和物粒子の沈殿工程において、アンモニア水溶液に代えて、10gの水酸化ナトリウムを300mLの水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を作製した。本比較例では、生成した沈殿物を含む懸濁液のpHは13.7であり、熟成工程終了後の懸濁液のpHは、13.5であつた。

40

【0058】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X線回折スペクトルを測定したところ、比較例1と同様に、正方晶と単斜晶の混晶からなる酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約5nmの粒子であることが分かり、実施例1と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、5.4nmであつた。さらに、実施例1と同様にして水和水量nを求めたところ、0.87であつた。

【0059】

(比較例5)

実施例1の酸化ジルコニウム水和物粒子の沈殿工程において、ジルコニウム塩水溶液に

50

アンモニア水溶液を滴下して激しく攪拌し、酸化ジルコニウム水和物粒子を含む沈殿物を生成させた以外は、実施例 1 と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を作製した。本比較例では、生成した沈殿物を含む懸濁液の pH は 11.7 であり、熟成終了後の懸濁液の pH は、11.5 であった。

【0060】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X線回折スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に、非常にブロードな正方晶の酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約 2 ~ 8 nm の粒子であることが分かり、実施例 1 と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、5.5 nm であった。さらに、実施例 1 と同様にして水和水量 n を求めたところ、1.45 であった。

10

【0061】

(比較例 6)

実施例 1 の酸化ジルコニウム水和物粒子の乾燥工程において、乾燥温度を 60 から 120 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして酸化ジルコニウム水和物粒子を得た。

【0062】

得られた酸化ジルコニウム水和物粒子について、X線回折スペクトルを測定したところ、明瞭な正方晶の酸化ジルコニウムに対応するスペクトルが観測された。また、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が約 3 nm の粒子であることが分かり、実施例 1 と同様にして求めた酸化ジルコニウム水和物粒子の平均一次粒子径は、2.8 nm であった。

20

【0063】

さらに、得られた酸化ジルコニウム水和物粒子を再度水中に分散させた後、濾過を行い、その後、前述の水和水量の測定基準に沿って 60 で 6 時間、空气中で乾燥を行い、実施例 1 と同様にして水和水量 n を求めたところ、1.96 であった。

【0064】

以上の測定結果を、水熱温度及び乾燥条件と共に表 1 にまとめて示す。但し、比較例 3 の平均一次粒子径の欄には、粒子径の上限値と下限値を示した。

【0065】

【表 1】

	水熱温度 (°C)	乾燥条件	結晶構造	平均一次粒子径	水和水量 n
実施例 1	100	60°C/6 h	ブロードな正方晶	3.2 nm	5.59
実施例 2	80	60°C/6 h	ブロードな正方晶	1.4 nm	4.26
実施例 3	90	60°C/6 h	ブロードな正方晶	2.1 nm	3.22
実施例 4	100	60°C/6 h	ブロードな正方晶	4.3 nm	2.83
比較例 1	180	60°C/6 h	正方晶+単斜晶	8.1 nm	0.11
比較例 2	120	60°C/6 h	ブロードな正方晶	4.7 nm	2.48
比較例 3	-	60°C/6 h	ブロードな正方晶	0.5~1 µm	2.42
比較例 4	100	60°C/6 h	正方晶+単斜晶	5.4 nm	0.87
比較例 5	100	60°C/6 h	ブロードな正方晶	5.5 nm	1.45
比較例 6	100	120°C/6 h	正方晶	2.8 nm	1.96

30

【0066】

表 1 から明らかのように、実施例 1 ~ 4 で得られた酸化ジルコニウム水和物粒子は、これまで作製が困難とされてきた 5 nm 以下の酸化ジルコニウム水和物の超微粒子であり、且つ高い水和水量を示していることが分かる。このため、本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子は、高いプロトン伝導性を必要とする各種材料として非常に有効に用いることができる。

40

【0067】

一方、比較例 1 では、結晶性の高い酸化ジルコニウム粒子が得られるものの、水和水をほとんど含まない酸化ジルコニウム粒子であることが分かる。比較例 2 では、水熱温度が 120 とやや高いために、微粒子は得られるものの結晶性がわずかながら向上し、水和水量 n が 2.5 を下回る結果となっている。比較例 3 の製法は、従来用いられている最も

50

一般的な酸化ジルコニウム水和物粒子の製法であり、比較的大きな水和水量を実現できる製法であるが、粒子の凝着による粗大化が進み、サブミクロンサイズの酸化ジルコニウム水和物粒子となっているために吸着水量が減少し、その水和水量は2.4程度に留まったと考えられる。比較例4では、アルカリ水溶液として強塩基である水酸化ナトリウム水溶液を用いたが、塩基性度が高いために結晶成長が早く、さらに容易にpHが高くなりすぎてしまい、結晶性が高くなったために水和水量が減少したものと考えられる。比較例6では、120℃で乾燥した後に再度吸着水を補給する処理を行っても水和水量が減少している。これは、一旦120℃で乾燥して加熱したことにより、結晶構造が僅かながら変化し、結晶水の量が減少したためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0068】

以上のように本発明の酸化ジルコニウム水和物粒子は、水和水量が大きく、高いプロトン伝導性を有するため、固体酸触媒、電気化学キャパシタや燃料電池等に用いる電解質材料、あるいは電気化学的水素ポンプ、水素センサや酸素センサ等の各種ガスセンサ等の多彩な用途への応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

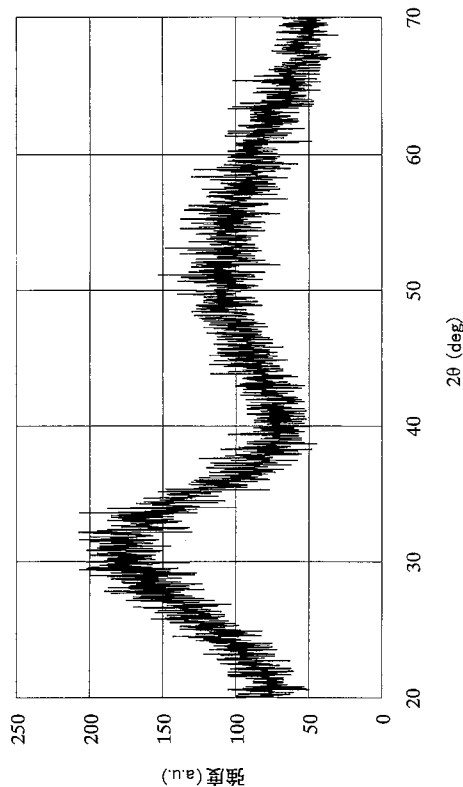
【0069】

【図1】実施例1で得られた酸化ジルコニウム水和物粒子のX線回折スペクトルを示した図である。

【図2】実施例1で得られた酸化ジルコニウム水和物粒子の透過型電子顕微鏡写真を示した図である。

【図3】比較例1で得られた酸化ジルコニウム水和物粒子のX線回折スペクトルを示した図である。

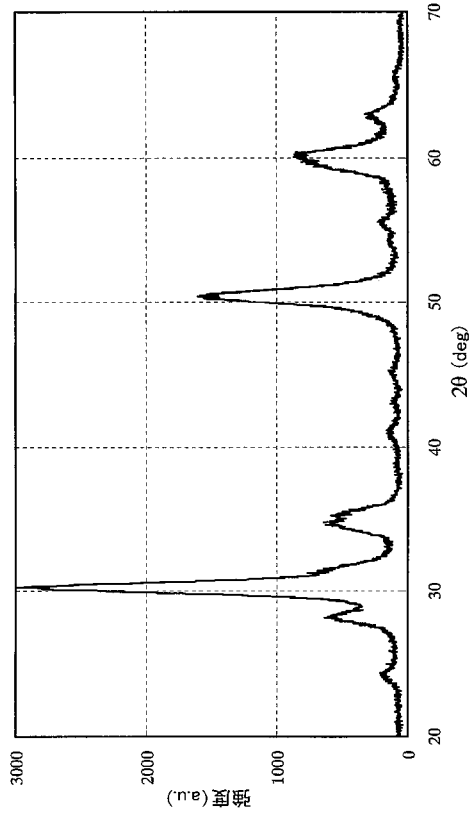
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 岸本 幹雄

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 平重 貴之

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会社日立製作所基礎研究所内

(72)発明者 森島 慎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AC08 AD04 AE06