



(10) 授权公告号 CN 114829304 B

(45) 授权公告日 2025.04.15

(21) 申请号 202080089911.X

(22) 申请日 2020.12.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114829304 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(30) 优先权数据  
2019-233360 2019.12.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/048126 2020.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/132315 JA 2021.07.01

(73) 专利权人 关东电化工业株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 后藤勇贵 饭沼秀彦 深泽彻也

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
专利代理师 高旭轶 杨思捷

(51) Int.Cl.  
C01G 25/02 (2006.01)  
C04B 35/488 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1562879 A, 2005.01.12  
US 2004077495 A1, 2004.04.22

审查员 何云龙

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

包覆的氧化锆微粒和其制造方法

(57) 摘要

本发明是包覆的氧化锆微粒,其含有氧化锆微粒、和包覆该微粒的表面的包覆层,其中,包覆层包含选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素,平均粒径为3~100nm,比表面积为20~500m<sup>2</sup>/g。

1. 包覆的氧化锆微粒,其含有氧化锆微粒、和包覆该微粒的表面的包覆层,其中,包覆层包含选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的氢氧化物,前述金属元素至少含有Y,包覆层中的包覆用化合物的量相对于氧化锆微粒的氧化锆为12~45mol%,平均粒径为3~50nm,比表面积为20~500m<sup>2</sup>/g。
2. 包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,在含有氧化锆微粒的水分散液中,使选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的离子、与和前述离子反应而生成水不溶性化合物的添加剂反应,使包含前述金属元素的氢氧化物在氧化锆微粒的表面析出,得到包覆的氧化锆微粒,其中前述金属元素至少含有Y,包覆用化合物的量相对于氧化锆微粒的氧化锆为12~45mol%,所述包覆的氧化锆微粒的平均粒径为3~50nm,所述包覆的氧化锆微粒的比表面积为20~500m<sup>2</sup>/g。
3. 根据权利要求2所述的包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,前述添加剂为碱性物。
4. 根据权利要求2或3所述的包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,在得到包覆的氧化锆微粒后,将前述添加剂从该包覆的氧化锆微粒中除去。
5. 根据权利要求2或3所述的包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,在得到包覆的氧化锆微粒后,将该包覆的氧化锆微粒进行水洗。
6. 根据权利要求2或3所述的包覆的氧化锆微粒的制造方法,将所得的包覆的氧化锆粒子在200℃以下干燥。
7. 根据权利要求2或3所述的包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,前述氧化锆微粒的平均粒径为3~50nm。
8. 根据权利要求2或3所述的包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,将前述水分散液、包含前述金属元素的化合物的水溶液、和前述添加剂进行混合。
9. 氧化锆烧结体的制造方法,其具有:利用权利要求2~8中任一项所述的方法制造包覆的氧化锆微粒的工序、和将制造的包覆的氧化锆微粒进行烧结的工序。
10. 包覆的氧化锆微粒分散液的制造方法,其具有在分散介质中使权利要求1所述的包覆的氧化锆微粒分散的工序。
11. 纳米复合物的制造方法,其具有在分散介质中使权利要求1所述的包覆的氧化锆微粒分散的工序。

## 包覆的氧化锆微粒和其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包覆的氧化锆微粒和其制造方法。

### 背景技术

[0002] 氧化锆( $ZrO_2$ )具有高折射率、高强度、强韧性、高耐磨耗性、高润滑性、高耐腐蚀性、高抗氧化性、绝缘性、低热导率、在可见光区域的高透明性等多种优异的特征,因此可用于汽车废气用催化剂、电容器、粉碎球、牙科材料、玻璃添加剂、热阻挡层、固体电解质、光学材料等各种的用途。

[0003] 氧化锆例如通过使微粒成形、烧结而供于各种物品的制造,但对于单体而言,存在下述这样的问题点,即,在高温下形成为正方晶的晶体结构、在低温下形成为单斜晶的晶体结构,因此由于因温度变化导致的体积膨胀和收缩的原因,烧结体上易于产生裂缝而破坏。因此,一般采用通过使氧化钇( $Y_2O_3$ )、氧化钙( $CaO$ )、氧化镁( $MgO$ )、氧化铈( $CeO_2$ )等稳定剂在氧化锆中固溶而不产生相变的方法。添加稳定剂而部分地稳定化的氧化锆也被称为部分稳定化氧化锆。

[0004] 部分稳定化氧化锆根据氧化锆的制法,可通过中和法、水解法、水热反应法、醇盐法、气相法、喷雾热分解法等各种的方法制造。

[0005] 在日本特开2008-24555号公报中,公开了下述这样的方法:在水合锆溶胶中添加钇等的化合物作为稳定剂并进行干燥,在 $1000 \sim 1200^\circ C$ 的范围进行煅烧,制造包含氧化钇、氧化钙、氧化镁和氧化铈的一种以上作为稳定剂的氧化锆微粉末。

[0006] 在日本特开2010-137998号公报中,公开了以规定的范围含有氧化锆和氧化钇的部分稳定化氧化锆陶瓷的制造方法,其中,使氧化钇微粒粉末或钇盐类均匀分散于作为包含Zr的起始原料的氢氧化锆中而得到复合物,通过将所得的复合物在 $1100 \sim 1400^\circ C$ 的温度区域进行热处理,得到氧化锆,将其进行粉碎而得到陶瓷粉末,将该陶瓷粉末进行成形、烧成。

[0007] 在日本特开2015-221727号公报中,公开了包含 $0.05 \sim 3$ 质量%氧化铝的氧化钇浓度 $2 \sim 4$ 摩尔%的特定的氧化锆烧结体的制造方法,其中,2次粒子的平均粒径为 $0.1 \sim 0.4 \mu m$ ,该2次粒子的平均粒径/用电子显微镜测定的1次粒子的平均粒径之比为 $1 \sim 8$ ,且将含有作为氧化铝换算为 $0.05 \sim 3$ 质量%的铝化合物的氧化钇浓度 $2 \sim 4$ 摩尔%的氧化锆粉末成形,在 $1100 \sim 1200^\circ C$ 使其预烧结,将所得的预烧结体在压力 $50 \sim 500 MPa$ 、温度 $1150 \sim 1250^\circ C$ 的条件下进行热气静水压加压处理。

[0008] 在日本特开2009-227507号公报中,公开了氧化锆复合微粒的制造方法,其特征在于,在包含稀土元素离子和/或碱土金属离子的氧化锆酸性分散液中,添加碱金属碳酸盐溶液,生成中和沉淀物,接着将该中和沉淀物干燥,将该干燥过的中和沉淀物在 $400^\circ C$ 以上且 $600^\circ C$ 以下的温度下进行热处理,接着进行洗涤,将碱金属碳酸盐成分除去。

[0009] 在日本特开平5-170442号公报中,公开了稀土元素氧化物、氧化钙或氧化镁固溶的结晶氧化锆系溶胶的制造方法,其中,预先将锆盐的溶液和选自稀土元素、钙或镁中的一

种的盐的溶液混合,将该混合溶液添加到碱性溶液或碱性物质的浆料中,将所得的浆料在80~200℃的温度下进行加热处理,添加酸后,进行分离、洗涤。

[0010] 在日本特开2017-154927号公报中,公开了用羧酸包覆的氧化锆纳米粒子,其中,前述氧化锆纳米粒子含有钇的同时、含有稀土元素以外的过渡金属的至少一种。

### 发明内容

[0011] 日本特开2008-24555号公报、日本特开2010-137998号公报、日本特开2015-221727号公报和日本特开2009-227507号公报是利用了中和法和/或水解法的方法,但是为了固溶,需要高温下的烧成,由于粒子生长而导致粒子形状不均匀,易于形成为分散性差的粒子。

[0012] 另一方面,日本特开平5-170442号公报和日本特开2017-154927号公报是利用了水热反应法的方法,不需要烧成工序,因此可以得到微细的粒径,认为对于得到数十nm级别的氧化锆微粒是有利的。但是,作为稳定剂充分利用的钇盐一般与锆盐相比,溶解度小,因此在利用了水热反应法的方法中,在工业规模的生产中,难以将锆和钇以原子水平均匀地混合,存在氧化钇不均匀的倾向。另外,由于反应需要长时间,因此在生产率方面留有课题。

[0013] 本发明鉴于这样的状况,提供了稳定的氧化锆微粒和其简便的制造方法。

[0014] 本发明涉及含有氧化锆微粒、和包覆该微粒的表面的包覆层的包覆的氧化锆微粒,其中,

[0015] 包覆层含有选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素,

[0016] 平均粒径为3~100nm,

[0017] 比表面积为20~500m<sup>2</sup>/g。

[0018] 另外,本发明涉及包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,在含有氧化锆微粒的水分散液中,使选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的离子、与和前述离子反应而生成水不溶性化合物的添加剂反应,使包含前述金属元素的化合物在氧化锆微粒的表面析出,得到包覆的氧化锆微粒。

[0019] 根据本发明,可提供稳定的包覆的氧化锆微粒和其简便的制造方法。

[0020] 本发明的包覆的氧化锆微粒与目前的氧化锆微粒相比,具有在供于烧成工序时可抑制烧结体的裂缝、破坏、能够高密度化的优点,因此适合于各种陶瓷材料、牙科材料、电容器、涂层材料等的用途。另外,本发明的包覆的氧化锆微粒由于能够以简易的方法制造,因此可降低制造成本,在工业化规模的生产中是有用的。

[0021] 附图的简单说明

[0022] 图1是在实施例2中得到的包覆的氧化锆微粒的透射型电子显微镜(TEM)的图像。

[0023] 图2是显示在实施例2和比较例2中得到的包覆的氧化锆微粒的锆和钇的元素分布的、扫描型电子显微镜/能量分散型X射线分光法(SEM-EDX)的图像。

### 具体实施方式

[0024] [包覆的氧化锆微粒]

[0025] 本发明涉及包覆的氧化锆微粒,其含有氧化锆微粒、和包覆该微粒的表面的包覆层,其中,包覆层包含选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素,平均粒径为3~

100nm,比表面积为 $20 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0026] 氧化锆微粒的比表面积优选为 $20 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 $40 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ,进一步优选为 $70 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 。氧化锆微粒的比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,可适当地抑制所得的包覆的氧化锆微粒的粒径,易于得到高密度的烧结体。另外,存在易于表现由包覆层的金属元素带来的稳定化效果的倾向。氧化锆微粒的比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,粒径适当地变大,凝聚力没有过于变大,因此在表面包覆时单分散变得容易,使用包覆的氧化锆微粒时的成型时的填充性也变好。

[0027] 此处,氧化锆微粒的比表面积可以使用BET比表面积测定装置、例如MOUNTECH公司制全自动BET比表面积测定装置(Macsorb HM Model-1210),对于在 $150^\circ\text{C}$ 脱气过的试样,根据氮气的吸附解吸用BET法进行测定。

[0028] 氧化锆微粒的平均粒径优选为 $3 \sim 100\text{nm}$ ,更优选为 $5 \sim 50\text{nm}$ ,进一步优选为 $7 \sim 20\text{nm}$ 。在本发明中,氧化锆微粒的平均粒径可以通过下述这样求得:基于利用了透射型电子显微镜的观察,由倍率为20万倍的TEM图像,计测200个以上的任意粒子的粒径,由其平均值求得。

[0029] 本发明的包覆的氧化锆微粒在氧化锆微粒的表面具有包含选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上金属元素的包覆层。

[0030] 选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属有助于氧化锆微粒的稳定化。

[0031] 稀土元素优选为Y(钇)。

[0032] 包覆层可以含有包含选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上金属元素的化合物(以下也称为包覆用化合物)。

[0033] 包覆层可以是含有从选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的氢氧化物、前述金属元素的碳酸盐以及前述金属元素的氧化物中选择的一种以上化合物的层。

[0034] 包覆层优选是含有从选自Mg、Ca、Al和Y中的一种以上的金属元素的氢氧化物、前述金属元素的碳酸盐以及前述金属元素的氧化物中选择的一种以上化合物的层。

[0035] 包覆层优选含有Y,更优选含有氢氧化钇等的钇化合物,进一步优选含有氢氧化物。

[0036] 通过添加前述金属元素,对于氧化锆微粒而言,可抑制从正方晶向单斜晶的相变,强度、耐久性和尺寸精度得到改善。从该观点出发、可以调节前述金属元素的量。例如,在本发明中,包覆层中的包覆用化合物的量相对于氧化锆微粒的氧化锆,优选为 $3 \sim 45\text{mol}\%$ ,更优选为 $5 \sim 40\text{mol}\%$ ,进一步优选为 $6 \sim 36\text{mol}\%$ ,更进一步优选为 $12 \sim 28\text{mol}\%$ 。包覆层中的包覆用化合物的量为前述下限值以上时,高温烧结后的晶体结构中的正方晶率适当地变大,烧结体的裂缝、破坏的抑制效果大,而且成形体的制作也变得容易。另外,包覆层的前述金属元素的量为前述上限值以下时,能够维持弯曲强度和破坏韧性,而且在高温烧结后难以生成源于稳定剂的杂质相,烧结体的强度、绝缘性等的特性也变得良好。应予说明,包覆层中的包覆用化合物的量可以利用XRF分析法等测定来求得。另外,可以确定依照包覆时使用的化合物的种类和加料量、中和该化合物时中和剂的种类等而推定的包覆用化合物,通过计算来求得。

[0037] 本发明的包覆的氧化锆微粒的平均粒径为 $3 \sim 100\text{nm}$ ,优选为 $5 \sim 50\text{nm}$ ,更优选为 $7 \sim 20\text{nm}$ 。包覆的氧化锆微粒的平均粒径可以如下述这样求得:基于利用了透射型电子显微

镜的观察,根据倍率为20万倍的TEM图像,计测200个以上的任意粒子的粒径,由其平均值求得。通过控制粒径,可与提高含有该包覆的氧化锆微粒的组合物的透明性。另外,低温烧结合性优异。

[0038] 本发明的包覆的氧化锆微粒的比表面积为 $20 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ ,优选为 $40 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 $70 \sim 150 \text{m}^2/\text{g}$ 。包覆的氧化锆微粒的比表面积为 $20 \text{m}^2/\text{g}$ 以上时,形成为粒径适当地被抑制的微粒,因此易于得到高密度的烧结体。另外,存在易于表现由包覆层的金属元素带来的稳定化效果的倾向。另外,包覆的氧化锆微粒的比表面积为 $500 \text{m}^2/\text{g}$ 以下时,粒径适当地变大,凝聚力没有过于变大,因此成型时的填充性变好。

[0039] 本发明的包覆的氧化锆微粒可以适合用于各种陶瓷材料、牙科材料、电容器、涂层材料等。

[0040] [包覆的氧化锆微粒的制造方法]

[0041] 本发明涉及包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,在含有氧化锆微粒的水分散液中,使选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上金属元素的离子、与和前述离子反应而生成水不溶性化合物的添加剂反应,在氧化锆微粒的表面使包含前述金属元素的化合物(包覆用化合物)析出,得到包覆的氧化锆微粒。在本发明的制造方法中,可以适当应用本发明的对于包覆的氧化锆微粒叙述的事项。本发明的包覆的氧化锆微粒可以用本发明的制造方法得到。例如,作为原料的氧化锆微粒、前述金属元素的优选方式与本发明的对于包覆的氧化锆微粒叙述的内容相同。

[0042] 前述添加剂可举出例如碱性物。作为碱性物,可举出例如NaOH、KOH等的氢氧化物、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、碳酸铵、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 等的碳酸盐、氨等。这些碱性物可以使用水溶液、粉末、固体和晶体,从操作容易的方面出发,优选为水溶液。另外,也可以使用氨水溶液作为碱性物。在水溶液中使用碱性物的情况下,浓度优选为5~50质量%,更优选为10~30质量%。

[0043] 在本发明中,前述金属元素的离子例如可以在氧化锆微粒的水分散液中混合包含前述金属元素的化合物的水溶液而引入到前述水分散液中。

[0044] 在本发明中,可以将前述水分散液、包含前述金属元素的化合物的水溶液、和前述添加剂混合而使前述离子与前述添加剂反应。该情况下,使用包含前述金属元素的化合物的水溶液和前述添加剂,以使由该化合物和该添加剂形成的包覆用化合物的量以最大理论值计相对于氧化锆微粒的氧化锆优选为3~45mol%,更优选为5~40mol%,进一步优选为6~36mol%,更进一步优选为12~28mol%。

[0045] 在本发明中,可以在得到包覆的氧化锆微粒后,进行前述添加剂从该包覆的氧化锆微粒中的除去。例如,可以在得到包覆的氧化锆微粒后,将该包覆的氧化锆微粒进行水洗。

[0046] 在本发明中,可以使所得的包覆的氧化锆粒子干燥,此时的温度可以设为包覆的氧化锆微粒不烧结的温度、例如 $200^\circ\text{C}$ 以下。

[0047] 在本发明中,可以在含有氧化锆微粒的水分散液中,添加碱性物并均匀混合后,添加包含前述金属元素的化合物的水溶液,进行中和反应,使金属化合物均匀地包覆在氧化锆微粒的粒子表面。

[0048] 另外,在本发明中,可以在含有氧化锆微粒的水分散液中,添加包含前述金属元素的化合物的水溶液后,添加碱性物,进行中和反应,使金属化合物均匀地包覆在氧化锆微粒

的粒子表面。

[0049] 另外,在本发明中,可以在含有氧化锆微粒的水分散液中,同时添加包含前述金属元素的化合物的水溶液和碱性物,进行中和反应,使金属化合物均匀地包覆在氧化锆微粒的粒子表面。

[0050] 对于本发明的包覆的氧化锆微粒的制造方法的一个例子进行说明。

[0051] 首先,将氧化锆微粒均匀地分散于水中。为了均匀地分散氧化锆微粒,优选进行pH调节,利用超声波均质机、行星式球磨机、亨舍尔混合机、胶体磨、湿式气流磨、湿式珠磨机等的分散机进行。另外,也可以使用机械搅拌器等。

[0052] 将如此得到的氧化锆微粒的水分散液、与含有选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的离子和水的组合物混合。前述组合物优选前述金属元素的化合物、例如盐的水溶液。作为包含前述金属元素的盐,可举出硫酸盐、硝酸盐、氯化物盐等的无机盐。另外,可以使用金属醇盐等的有机化合物。从溶解度、获得容易的方面出发,优选无机盐。该水溶液的浓度优选为0.001~10mol/L,更优选为0.01~5mol/L。

[0053] 接着,在将氧化锆微粒的水分散液、和含有前述金属元素的离子和水的组合物、优选包含前述金属元素的化合物(例如盐)的水溶液混合而得的混合物中,混合与前述离子反应而生成水不溶性化合物的添加剂。

[0054] 作为该添加剂,可举出前述的碱性物、例如碱性物的水溶液。

[0055] 使用包含前述金属元素的盐的情况下,碱性物以该盐的中和度例如成为0.8以上的量添加。

[0056] 添加碱性物时的温度没有特别限定,例如可以为100℃以下。

[0057] 在本发明中,例如根据氧化锆微粒的TEM图像的状况,可以确认包含前述金属元素的化合物包覆氧化锆微粒的表面。

[0058] 包含用金属化合物均匀地包覆的氧化锆微粒的水分散液适当地经过过滤、水洗、干燥、破碎等的处理而得到包覆的氧化锆微粒。在一个例子中,包覆层由Mg、Ca、Al和稀土元素的氢氧化物或碳酸盐形成,为非晶质的状态。另外,也可以通过进行热处理,使包覆层形成氧化物的结晶的状态。

[0059] 本发明的包覆的氧化锆微粒能够以粉末、分散液、纳米复合物等的形式使用。分散液可举出以水、有机化合物作为分散介质的分散液。另外,纳米复合物可举出在单体、低聚物、树脂等的有机化合物中均匀分散而得的纳米复合物。

[0060] 作为本发明的制造方法的一个例子,可举出包覆的氧化锆微粒的制造方法,其中,在将氧化锆微粒的水分散液、和选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的水溶性盐的水溶液混合而得的混合物中,混合碱性物以使该混合物的pH成为8~13、优选pH成为12~13,使包含前述金属元素的化合物在氧化锆微粒的表面析出,得到包覆的氧化锆微粒。该情况下,可以添加碱性物,以使前述水溶性盐的中和度为0.8以上。另外,在本发明中,可以将包覆的氧化锆粒子水洗,直至碱性物的检测量为0.01质量%以下。前述水溶性盐可举出在20℃的水中的溶解度为5.0g/水100g以上的物质。

[0061] 根据本发明,可提供氧化锆微粒的制造方法,其中,在含有氧化锆微粒的水分散液中,使选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的离子、和与前述离子反应而生成水不溶性化合物的添加剂反应。

[0062] 根据本发明,可提供氧化锆微粒的制造方法,其中,在将氧化锆微粒的水分散液、和选自Mg、Ca、Al和稀土元素中的一种以上的金属元素的水溶性盐的水溶液混合而得的混合物中,混合碱性物以使该混合物的pH为8~13、优选pH为12~13。前述水溶液可以是以0.001~10mol/L的浓度含有前述水溶性盐的水溶液。另外,可以添加碱性物,以使前述水溶性盐的中和度为0.8以上。另外,在本发明中,可以将包覆的氧化锆粒子水洗,直至碱性物的检测量为0.01质量%以下。前述水溶性盐可举出在20℃的水中的溶解度为5.0g/水100g以上的物质。

[0063] 根据本发明,可提供氧化锆烧结体的制造方法,其中具有利用前述本发明的方法制造包覆的氧化锆微粒的工序、将制造的包覆的氧化锆微粒进行烧结的工序。在该氧化锆烧结体的制造方法中,可以适当应用本发明的对于包覆的氧化锆微粒和包覆的氧化锆微粒的制造方法叙述的事项。包覆的氧化锆微粒的烧结可以考虑烧结体的用途等、根据公知的氧化锆微粒的烧结方法进行。作为一个例子,可举出在1300~1600℃烧结1~15小时的方法。

[0064] 根据本发明,提供了包覆的氧化锆微粒分散液的制造方法,其中,具有在分散介质(以下也称为分散液用分散介质)中使本发明的包覆的氧化锆微粒分散的工序。在该包覆的氧化锆微粒分散液的制造方法中,可以适当应用本发明的对于包覆的氧化锆微粒和包覆的氧化锆微粒的制造方法叙述的事项。

[0065] 另外,根据本发明,提供纳米复合物的制造方法,其中,具有在分散介质(以下也称为纳米复合物用分散介质)中使本发明的包覆的氧化锆微粒分散的工序。在该纳米复合物的制造方法中,可以适当应用本发明的对于包覆的氧化锆微粒和包覆的氧化锆微粒的制造方法叙述的事项。

[0066] 在本发明的包覆的氧化锆微粒分散液的制造方法和纳米复合物的制造方法中,也可以用表面处理剂处理本发明的包覆的氧化锆微粒。作为表面处理剂,可举出下述的物质,但不限于此。

[0067] 例如,可以使用(甲基)丙烯酰基氧基系的硅烷偶联剂、乙烯基系的硅烷偶联剂、环氧系的硅烷偶联剂、氨基系的硅烷偶联剂、脲基系的硅烷偶联剂等。

[0068] 作为(甲基)丙烯酰基氧基系的硅烷偶联剂,可列举3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基三乙氧基硅烷。作为丙烯酰氧基系的硅烷偶联剂,可列举3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0069] 作为乙烯基系的硅烷偶联剂,可列举烯丙基三氯硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、三氯乙烯基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷。

[0070] 作为环氧系的硅烷偶联剂,可列举二乙氧基(缩水甘油氧基丙基)甲基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷。作为苯乙烯系的硅烷偶联剂,可列举对苯乙烯基三甲氧基硅烷。

[0071] 作为氨基系的硅烷偶联剂,可列举N-2(氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨

基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0072] 作为脲基系的硅烷偶联剂,可列举3-脲基丙基三乙氧基硅烷。

[0073] 作为进而其他的表面处理剂,可举出以下的物质。作为氯丙基系的硅烷偶联剂,可列举3-氯丙基三甲氧基硅烷。作为巯基系的硅烷偶联剂,可列举3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷。作为硫化物系的硅烷偶联剂,可列举双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物。作为异氰酸酯系的硅烷偶联剂,可列举3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷。作为铝系偶联剂,可列举乙酰烷氧基二异丙醇铝。

[0074] 本发明中使用的分散液用分散介质只要是可使包覆的氧化锆微粒分散的物质即可,没有特别限制。作为分散液用分散介质,可使用例如水或有机化合物。

[0075] 将水作为分散液用分散介质的情况下,从包覆的氧化锆微粒的分散性的观点考虑,优选pH为2~5、或pH为9~13。

[0076] 作为分散液用分散介质的有机化合物可以从已知作为有机溶剂的化合物中选择。具体地,优选可举出例如乙醇、异丙醇、丁醇、环己醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、甲基溶纤剂、溶纤剂、丁基溶纤剂、乙酸溶纤剂、四氢呋喃、1,4-二噁烷、正己烷、环戊烷、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二氯甲烷、三氯乙烷、三氯乙烯、氢氟醚等。

[0077] 纳米复合物用分散介质只要是有机化合物、例如单体、低聚物、树脂(聚合物)等的、可使包覆的氧化锆微粒分散的物质即可,没有特别限制。作为单体、低聚物、树脂等,可使用例如含芳环的丙烯酸酯、含脂环骨架的丙烯酸酯、单官能(甲基)丙烯酸烷基酯、多官能(甲基)丙烯酸烷基酯和它们的聚合物。

[0078] 作为含芳环的丙烯酸酯,从折射率高的观点考虑,可举出丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基2-甲基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸3-苯氧基-2-羟基丙酯、丙烯酸2-苯基苯氧基乙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯基苄酯、丙烯酸对枯基苯氧基乙酯等。

[0079] 另外,作为含有脂环骨架的丙烯酸酯,从阿贝数高、作为光学材料优选的观点考虑,可举出六氢邻苯二甲酸2-丙烯酰氧基乙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸二环戊酯、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸异冰片酯等。

[0080] 另外,作为单官能(甲基)丙烯酸烷基酯,从低粘度的观点考虑,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸环氧乙烷改性烷基酯、(甲基)丙烯酸环氧丙烷改性烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯等。

[0081] 另外,作为多官能(甲基)丙烯酸烷基酯,从可以提高固化物的高度的观点考虑,可举出(i)(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯等的2官能(甲基)丙烯酸酯、(ii)丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、磷酸三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等的3,4官能(甲基)丙烯酸酯、(iii)选自前述(i)和(ii)中的化合物的环氧乙烷和/或环氧丙烷改性物等。

[0082] 在本发明的包覆的氧化锆微粒分散液的制造方法和纳米复合物的制造方法中,可以根据需要使用分散剂。分散剂只要是例如包含与包覆的氧化锆微粒具有亲和性的基团的

化合物,就没有特别限定,作为优选的分散剂,可举出羧酸、硫酸、磺酸或磷酸、或它们的盐等具有酸基的阴离子系的分散剂。其中优选是磷酸酯系分散剂。关于分散剂的使用量,没有特别限定,优选相对于包覆的氧化锆微粒为0.1~30质量%。

## 实施例

[0083] 以下,通过实施例对于本发明的包覆的氧化锆微粒和其制造方法等进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0084] 应予说明,各种仪器分析用以下的方法进行。

[0085] (1) X射线衍射(XRD)

[0086] 用Bruker AXS公司制X射线衍射装置(D8 ADVANCE/V)进行测定,进行利用了定性分析、或里特沃尔德解析的定量分析。(正方晶、单斜晶等)

[0087] (2) 包覆的氧化锆微粒中包覆的金属化合物量的测定(XRF分析)

[0088] 使用Bruker AXS公司制荧光X射线分析装置(S8 TIGER),将包覆无机微粒中的各元素量进行定量。

[0089] (3) 比表面积(SSA)的测定

[0090] 使用在150℃脱气过的包覆的氧化锆微粒,使用MOUNTECH公司制全自动BET比表面积测定装置(Macsorb HM Model-1210),根据氮气的吸附解吸用BET法测定比表面积。

[0091] (4) 平均粒径的测定、粒子形状和均匀性评价

[0092] 使用日立High-Technologies制透射型电子显微镜(H-7600),以倍率3万~20万倍获取粒子的图像,计测200个以上的粒子的长径,求得其平均值,由此测定平均粒径。粒子形状根据TEM图像的觀察评价,均匀性根据平均粒径的测定值评价。

[0093] (5) 表面包覆的均匀性评价

[0094] 使用日立High-Technologies制场发射扫描电子显微镜(SU8220)和能量分散型X射线分析装置(EX-370X-MAX50),以倍率3000倍获取粒子的图像,通过EDX映射,对元素分布进行观察、评价。

[0095] [包覆的氧化锆微粒的制备]

[0096] <实施例1>

[0097] 在平均粒径10nm的氧化锆微粒粉体(关东电化工业公司制)27.7g(225mmol)中加入纯水,以使粉体浓度成为20质量%,用机械搅拌器搅拌1小时,制备氧化锆水浆料。在该浆料中以经硝酸钇换算为13.5mmol的方式滴加混合1mol/L硝酸钇水溶液,搅拌1小时。接着,滴加混合25质量%氢氧化钠水溶液,以使中和度为0.8以上、且使pH为12~13,搅拌1小时左右。将所得的浆料抽滤,进行水洗直至利用XRF测定检测不出Na,然后在150℃使其干燥,直至水分变为1%以下。将所得的固体在乳钵中粉碎,进行筛网处理(75 $\mu$ m网目)。

[0098] <实施例2~13、比较例1>

[0099] 根据实施例1,按照表1中所示的配合处方,制备各种包覆的氧化锆。应予说明,在实施例6中,使用了单斜晶为主的市售品的氧化锆微粒作为原料。另外,在实施例7中,用碳酸钠进行中和。另外,实施例8使用了氯化钙代替硝酸钇。另外,在一部分的实施例中,使用了第二化合物。

[0100] 实施例2的包覆的氧化锆微粒的TEM图像示于图1。另外,实施例2的包覆的氧化锆

微粒的SEM-EDX映射照片示于图2。由TEM照片可知实施例2中得到的粒子为球状,由平均粒径的测定值可知均匀性良好。

[0101] <比较例2>

[0102] 在平均粒径5~10nm的氧化锆微粒的粉体(关东电化工业公司制)27.7g(225mmol)中,加入纯水以形成为20质量%,利用机械搅拌器搅拌1小时。在所得的包含氧化锆微粒的浆料中加入氧化钇( $Y_2O_3$ )3.1g,搅拌1小时。将所得的浆料抽滤,水洗后,在150℃加热干燥,直至使水分形成为1%以下。将所得的固体在乳钵中粉碎,通过网目74 $\mu$ m的筛。比较例2的包覆的氧化锆的SEM-EDX映射照片示于图2。

[0103] [包覆的氧化锆微粒的烧成和晶体结构变化]

[0104] 利用以下的方法评价实施例1~13、比较例1~2中得到的包覆的氧化锆微粒的1000℃烧成后的晶体结构。

[0105] 将包覆的氧化锆微粒在空气氛围下用4小时从20℃加热至1000℃,在1000℃烧成3小时。通过X射线衍射(XRD)测定评价所得的粉体的晶体结构。应予说明,根据烧成条件(温度、时间),包覆的氧化锆微粒的晶体结构等的物性大为改变。

[0106] 【表1】

[0107]

		包覆用化合物				包覆的氧化锆微粒						烧成评价 (1000℃)				
	(1)第一化合物 种类	加料量 (mol%)	(2)第二化合物		平均 粒径 (nm)	比 表面积 (m <sup>2</sup> /g)	XRD分析		XRF分析		含有率 (mol%)		正方 晶率 (质量%)	单斜 晶率 (质量%)	杂质相 杂质相 (XRD分析)	
			种类	加料量 <sup>※1</sup> (mol%)			正 方 晶 率 (质量%)	单 斜 晶 率 (质量%)	Zr <sup>※2</sup> (质量%)	(1)的金属 元素的量 (质量%)	(2)的金属 元素的量 (质量%)	(1)				(2)
	1 Y(OH) <sub>3</sub>	6	-	-	10	136	90	10	91.0	8.9	-	10.0	-	42	58	未检出
	2 Y(OH) <sub>3</sub>	12	-	-	10	120	82	18	84.3	15.6	-	19.0	-	95	5	未检出
	3 Y(OH) <sub>3</sub>	18	-	-	10	120	83	17	78.5	21.5	-	28.0	-	93	7	未检出
	4 Y(OH) <sub>3</sub>	6	Al(OH) <sub>3</sub>	3	10	125	82	18	90.7	8.7	0.7	10.0	2.4	91	9	未检出
	5 Y(OH) <sub>3</sub>	12	Al(OH) <sub>3</sub>	6	10	125	90	10	82.0	16.7	1.2	20.8	5.0	99	1	未检出
	6 Y(OH) <sub>3</sub>	6	Al(OH) <sub>3</sub>	3	20	87	7	93	91.0	8.3	0.7	9.4	2.6	95	5	未检出
	7 Y <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6	-	-	10	130	81	19	93.3	6.6	-	3.6	-	27	73	未检出
	8 Ca(OH) <sub>2</sub>	12	-	-	10	134	89	11	95.1	4.8	-	11.4	-	48	52	未检出
	9 Y(OH) <sub>3</sub>	6	Mg(OH) <sub>2</sub>	3	10	136	90	10	90.8	8.5	0.6	9.6	2.5	44	56	未检出
	10 Y(OH) <sub>3</sub>	6	Ca(OH) <sub>2</sub>	3	10	128	90	10	89.5	8.6	1.6	9.8	4.2	57	43	未检出
	11 Y(OH) <sub>3</sub>	3	-	-	10	142	76	24	95.6	4.3	-	4.8	-	20	80	未检出
	12 Y(OH) <sub>3</sub>	24	-	-	10	117	82	18	72.9	27.1	-	38.2	-	92	8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	13 Y(OH) <sub>3</sub>	36	-	-	10	105	78	22	63.3	36.3	-	59.4	-	99	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
实	1 -	-	-	-	10	147	85	15	99.9	-	-	0	-	0	100	未检出
施	2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	-	-	10	130	76	24	83.6	16.3	-	10.0	-	64	36	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
例	比较															

[0108] ※1 mol%是相对于氧化锆的mol%，表示基于原料的种类和加料量、中和剂的种类等的作为包覆用化合物的量。

[0109] ※2 包含极微量的Hf，将也包含其量的量作为Zr量表示为质量%。

[0110] 如比较例1所示,没有包覆金属化合物的氧化锆微粒的1000℃烧成后的正方晶率为0%,即单斜晶率为100%,相对于此,在实施例1~13中,显示正方晶率为20%以上的值。

[0111] 如实施例1~3所示,可知通过提高作为包覆用化合物的氢氧化钇的含有率,烧成后的正方晶率提高。特别地,在该烧成条件下,如实施例2、3所示,经氢氧化钇换算含有12mol%以上的情况下,烧成后的正方晶率成为95%、93%, Y进入氧化锆晶格中,推定作为正方晶稳定化元素有效地发挥作用。

[0112] 如比较例2所示,不经由Y离子、而直接用氧化钇包覆,结果正方晶率成为64%,与经由Y离子水溶液进行了表面包覆的实施例2相比,正方晶率变低30%左右。认为这是由于如图2的SEM-EDX映射照片所示的那样、Y的包覆变得不均匀,也容易地推定物性不稳定。另外,由于生成源于稳定剂的杂质相,因此担心对于形成为烧结体时的强度等的特性降低具有影响。

[0113] 如实施例4~10所示,作为稳定剂作用的金属化合物不仅可以使使用Y、而且可以使使用Mg、Ca、Al的氢氧化物、碳酸盐(也包括碳酸盐的水合物)。另外,也可以将这些金属化合物组合。

[0114] 如实施例6所示,即便使用单斜晶为主的原料微粒(粒径:20nm)作为原料微粒的情况下,1000℃烧成后的晶体结构的正方晶率也为95%,显示与实施例4同等的结果。

[0115] 如实施例11所示,即使减少硝酸钇的加料量,也可包覆氧化锆微粒。

[0116] 如实施例12和实施例13所示,即使增多硝酸钇的加料量,也可包覆氧化锆微粒。在实施例12和实施例13中,根据氧化钇的XRD图案观测,推测也生成没有固溶的氧化钇。

[0117] <实施例14~21、比较例3>

[0118] 对于在包覆工序中使用的氧化锆微粒(以下称为原料微粒)的尺寸的影响进行说明。由于也使用粒度分布宽的原料微粒,因此此处以比表面积评价粒子的大小。

[0119] 根据实施例2,分别使用具有表2中所示的比表面积的原料微粒,得到包覆的氧化锆微粒。对于原料微粒,通过将实施例14中使用的原料微粒(比表面积:140m<sup>2</sup>/g)进行烧成,调节比表面积的大小。包覆用化合物一律经氢氧化钇换算设为12mol%。将所得的包覆的氧化锆微粒与实施例1~13同样地在1000℃进行烧成,通过XRD测定评价晶体结构。烧成后的正方晶率和原料微粒的比表面积示于表2。

[0120] 【表2】

	实施例									比较例
	14	2	15	16	17	18	19	20	21	
原料 ZrO <sub>2</sub> 的比表面积 ※1 (m <sup>2</sup> /g)	140	130	111	94	75	67	54	41	22	7
包覆的 ZrO <sub>2</sub> 的比表面积 ※1 (m <sup>2</sup> /g)	127	120	104	91	74	71	60	48	33	17
烧成后的正方晶率 ※2 (质量%)	89	95	93	93	90	78	72	58	28	12

※1 ※1 在包覆工序中使用的氧化锆微粒或包覆后的氧化锆微粒的比表面积 (m<sup>2</sup>/g)

※2 1000℃-3小时烧成后包覆的氧化锆微粒的正方晶率(质量%)

[0121]

[0122] 如表2所示,可知随着原料微粒的比表面积变大,正方晶率提高。在该烧成条件下,特别是实施例14~17、即比表面积为 $75\sim 140\text{m}^2/\text{g}$ 的范围,正方晶率大约90%以及Y设为正方晶稳定化元素,可知更有效地发挥作用。认为这是由于粒径越小,在分子水平Y越是形成均匀固溶的状态。

[0123] <参考例1~4>

[0124] 对用包覆的氧化锆微粒制作的烧结体的致密化的程度进行评价。

[0125] (烧结体制作)

[0126] 使用包覆的氧化锆微粒粉体4g,通过单轴加压机以0.5t的加压制作成形体。作为致密化的评价,用游标卡尺侧量烧结前后的成形体,用该成形体密度除以氧化锆理论密度( $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ )而算出相对密度(%)。烧结温度设为在 $200^\circ\text{C}$  1小时、在 $1000^\circ\text{C}$  3小时、在 $1200^\circ\text{C}$  3小时,升温速度设为以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $20^\circ\text{C}$ 升温至 $1000^\circ\text{C}$ ,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $1000^\circ\text{C}$ 升温至 $1200^\circ\text{C}$ 。表3中示出烧结体的相对密度等。

[0127] 在参考例1中,使用没有包覆稳定剂的氧化锆微粒(比较例1),在参考例2中,使用实施例1的包覆的氧化锆微粒,在参考例3中,使用实施例4的包覆的氧化锆微粒,在参考例4中,使用市售品的部分稳定化氧化锆。

[0128] 【表3】

[0129]

	包覆的氧化锆微粒										烧结体				
	包覆用化合物					平均粒径 (nm)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	XRD 分析		XRF 分析		含有率 (mol%)		状态	相对密度※1 (%)
	(1)第一化合物		(2)第二化合物					正方晶率 (质量%)	单斜晶率 (质量%)	(1)的金属元素的质量 (质量%)	(2)的金属元素的质量 (质量%)	(1)	(2)		
	种类	加料量 (mol%)	种类	加料量 (mol%)	加料量 (mol%)										
1	比较例1	-	-	-	-	10	147	85	15	-	-	-	-	-	-
2	实施例1	Y(OH) <sub>3</sub>	6	-	-	10	136	90	10	8.9	-	10.0	-	没有异常	28.7
3	实施例4	Y(OH) <sub>3</sub>	6	Al(OH) <sub>3</sub>	3	10	125	82	18	8.7	0.7	10.0	2.4	没有异常	28.1
4	市售品	-	-	-	-	80	15	58	43	10.1	0.2	5.8※2	0.4※2	没有异常	36.2

[0130] ※1 相对密度 (%) = (W/V) / d<sub>0</sub> × 100

[0131] W: 包覆的氧化锆微粒粉体质量 (g)

[0132] V:成形体体积( $\text{cm}^3$ )

[0133]  $d_0$ :氧化锆理论密度(= $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ )

[0134] ※2 对于参考例4的市售品的含有率而言,(1)是经 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 换算,(2)是经 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 换算。

[0135] 如参考例1所示,没有包覆稳定剂的氧化锆微粒不能制作成形体本身,相对于此,使用参考例2的仅包覆有氧化钇的氧化锆微粒的情况下,可以没有裂缝、破坏地制作烧结体。

[0136] 如参考例3所示,使用不仅由氢氧化钇进行表面包覆、而且还由氢氧化铝进行表面包覆的氧化锆微粒来制作烧结体,结果与参考例4所示的市售品相比可以更为进行致密化。

[0137] 实施例22

[0138] 将实施例4中得到的包覆的氧化锆微粒的粉体100g混合于纯水500g中,滴加醋酸以形成pH4,制备混合液。将所得的混合液用分散搅拌机搅拌30分钟,进行粗分散。将所得的混合液在介质型湿式分散机中进行分散处理。通过一边确认过程中的粒径一边进行分散处理,得到实施例22的分散液。利用以下的方法测定所得的分散液中的包覆的氧化锆微粒的分散粒径。另外,作为参考例5,代替实施例4的包覆的氧化锆微粒,而使用没有进行包覆的原料的氧化锆微粒,同样地制造分散液,对于该分散液也进行同样的评价。结果示于表4。

[0139] 实施例23

[0140] 将实施例4中得到的包覆的氧化锆微粒的粉体120g、3-甲基丙烯酰基氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-503、信越化学工业株式会社制)30.0g、甲基乙基酮(MEK)250g混合,利用分散搅拌机搅拌30分钟,进行粗分散。将所得的混合液利用介质型湿式分散机进行分散处理。通过一边确认过程中的粒径一边进行分散处理,得到实施例23的分散液。利用以下的方法测定所得分散液中的包覆的氧化锆微粒的分散粒径。另外,作为参考例6,代替实施例4的包覆的氧化锆微粒,而使用没有进行包覆的原料的氧化锆微粒,同样地制造分散液,对于该分散液也进行同样的评价。结果示于表4。

[0141] <分散液中的包覆的氧化锆微粒的分散粒径的测定法>

[0142] 使用株式会社堀场制作所制的动态光散射式粒径分布测定装置LB-500在25℃测定制作1天后(25℃保存)的分散液中的包覆或未包覆的氧化锆微粒的分散粒径。结果示于表4。可知即便使用本发明的包覆的氧化锆微粒,也可以与未包覆的氧化锆微粒同样地制备分散状态良好的分散液。

[0143] 【表4】

		分散液			评价	
		分散粒子	分散介质	固体成分浓度 (质量%)	分散粒径 (nm)	分散状态
[0144] 实施例	22	实施例4	水	20	11	良好
	23	实施例4	MEK	30	12	良好
参考例	5	ZrO <sub>2</sub> (没有包覆)	水	20	11	良好
	6	ZrO <sub>2</sub> (没有包覆)	MEK	30	11	良好

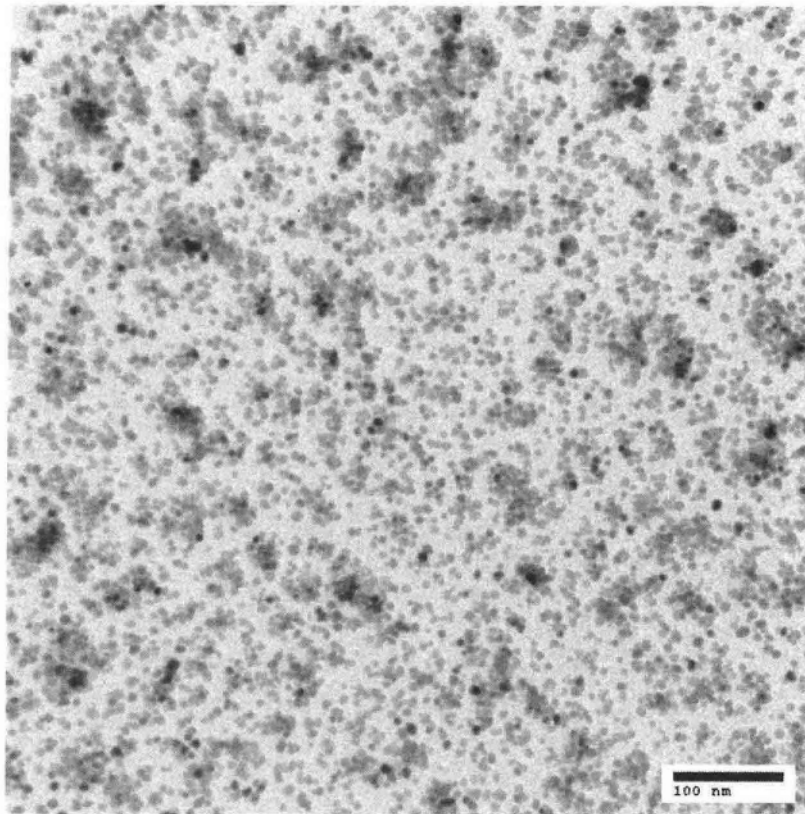


图 1

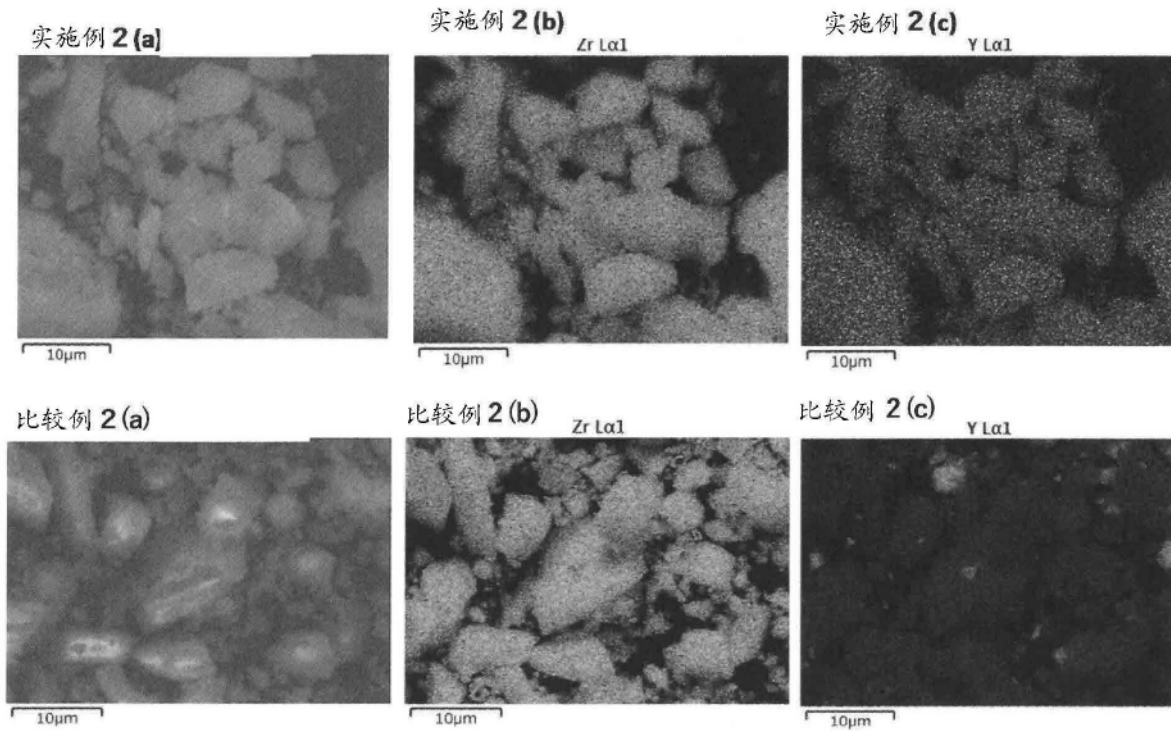


图 2