

学位論文題名

電解法によるセラミックス前駆体の合成と熱分解に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、セラミックス前駆体合成の新しい手法として電解法が注目されている。電解法は電位あるいは電流量により反応を容易に制御できる利点があり、水溶液系における電解によってアルミナ膜などの作製が試みられているが、非水溶媒中での電解に関する研究例は少ない。しかも、電解で作製した前駆体の熱分解によるセラミックスへの変換プロセスや生成したセラミックスの評価に対して余り関心が払われておらず、詳しい記述もなされていない。

本研究では、水溶液系と非水溶媒系で、それぞれ、ジルコニアおよび窒化チタン前駆体を作製し、これら前駆体の熱分解挙動を明らかにし、得られたジルコニア、窒化チタンを評価することを目的とした。

第1章では、電解法を用いたセラミックス前駆体の合成原理および分類について記述した。ここで、電解法を用いたセラミックス前駆体の合成例を電解液の種類により、水溶液系と非水溶媒系とに大分した。また、本論文で扱うジルコニアおよび窒化チタンについて記述した。

第2章では、電解法による水溶液系からの酸化物セラミックス前駆体の合成例として、ジルコニアゲルの作製について述べた。この中で、塩化ジルコニルあるいは硝酸ジルコニル水溶液を -1.8 V (Ag/AgCl) の定電位で電解すると、電極に析出したジルコニアゲルは、自重および電解により発生する水素ガスにより電極から剥離して連続的に電解セル底に沈殿することが分かった。これらを凍結乾燥した試料はアモルファスであった。硝酸ジルコニルから得られた試料を熱分解すると、 $25\sim 200^\circ\text{C}$ で H_2O 、 $200\sim 400^\circ\text{C}$ で H_2O 、 CO_2 、 NO と NO_2 、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ で CO_2 、 NO と NO_2 を放出してジルコニアが生成した。ジルコニアの結晶相は、 470°C で立方晶、 480°C で正方晶、 700°C では正方晶と単斜晶が混在し、 1000°C でほとんどが単斜晶 ZrO_2 となった。塩化ジルコニルから得られた試料では、 $25\sim 330^\circ\text{C}$ で H_2O と CO_2 、 $330\sim 350^\circ\text{C}$ で H_2O 、 CO_2 と HCl 、 $350\sim 520^\circ\text{C}$ で CO_2 と HCl を放出して3段階で分解した。結晶相は、 500°C で立方晶、 520°C で正方晶、 700°C で正方晶と単斜晶の ZrO_2 の混合相であった。 1000°C まで加熱すると全てが単斜晶 ZrO_2 に変化した。硝酸ジルコニルと塩化ジルコニルから得られた試料の相転移挙動の違いは、出発塩の違いにより電解生成した水酸化ジルコニウムの構造やこれに含まれる陰イオンが異なるためと推察された。

第3章では、第2章で連続的なジルコニアゲルの作製条件が確立したので、この条件に基づいて、ジルコニアゲルへの Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Y^{3+} および Ce^{3+} の添加を試みた。これらの金属塩化物を塩化ジルコニル水溶液に $10\text{ mol}\%$ 添加して電解すると、 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} を添加した電解液ではゲルが連続的に析出して電解セル底に沈殿し、 Mg^{2+} を添加した電解液では白色の固体が電極に付着した。これらの凍結乾燥した試料を熱分解すると、重量減少量は純粋な

ジルコニアと比べて小さくなった。これは、含まれる金属イオンの違いにより水酸化ジルコニウムの構造が異なるためと推測した。熱分解に伴って、これらの試料はアモルファス→立方晶→正方晶→単斜晶 ZrO_2 へと転移した。1000°Cまで加熱した試料で生成相を比べると、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を含んだ試料では正方晶が30 wt%、 Y^{3+} の場合96 wt%、 Ce^{3+} の場合では全てが正方晶 ZrO_2 であった。X線回折の結果から、見かけの ZrO_2 結晶子の大きさを算出すると、結晶子が小さいほど正方晶の残存量が多いことが分かった。1000°Cまで加熱した試料のTEM観察を行うと、純粋な単斜晶 ZrO_2 粒子の大きさは100 nm以上であるのに対し、金属イオンを含んだ場合、その大きさは数十 nm以下であった。また、 ZrO_2 および金属酸化物単独の粒子が認められなかったため、サブミクロン以下のオーダーで金属酸化物が混合したジルコニアが作製できたと推察した。

第4章では、第3章で各種金属イオンを含むジルコニアが作製できたので、この電解法をジルコニア-アルミナ複合ゲルの合成へと展開した。塩化ジルコニル水溶液に、ジルコニウムに対して10、50、90 mol%の Al^{3+} イオンを塩化アルミニウムを用いて添加すると、白色のゲルが電解セル底に沈殿した。これらのゲル中には、添加量にほぼ比例した量のアルミニウムが含まれていた。この試料の熱分解を追跡すると、明瞭な重量減少を示すステップが認められなかった。X線回折測定の結果から、純粋なジルコニアでは1000°Cですでに単斜晶 ZrO_2 に変化したのに対し、アルミニウムを含むと1200°Cまで正方晶を保持していた。一方、純粋なアルミナは1100°Cで γ -から α - Al_2O_3 へ転移したが、ジルコニウムを含む(10と50 mol%)と1200°Cまで γ - Al_2O_3 が存在した。1000°Cまで加熱した試料のTEM観察の結果、純粋なジルコニアとアルミナの粒子径が100 nm以上であるのに対し、10 mol%のアルミナを含む複合粒子は数 nmサイズであり、ジルコニアあるいはアルミナ単独の粒子は観察されなかった。従って、電解法で作製したジルコニア-アルミナ複合ゲルの熱分解からサブミクロン以下で混合されたジルコニア-アルミナ複合粒子の作製が可能となった。

第5章では、非水溶媒系での電解法によるブチルアミドチタンの合成とその熱分解について述べた。チタンとn-ブチルアミンを電流密度10 mA cm^{-2} で定電流電解を行うと、透明な電解液が茶色に変化し、2 hで黒色の液体となった。この液体を減圧中で加熱すると、50°Cで粘稠な液体に、200°Cで黒色の固体となった。 1H NMR、IRおよび元素分析から、この固体はブチルアミドチタンの重合体であると推測された。この固体を真空中とアンモニア中で熱分解し、その生成物をXPS、元素分析、X線回折で評価した。真空中で800、1000°Cまで熱分解すると、窒化チタン中に未分解のブチルアミドチタン、炭素、酸素が残存していたのに対し、アンモニア中で熱分解すると反応が完了すると共に炭素、酸素量が減少し、その格子定数は純粋な窒化チタンに近づいた。さらに、アンモニア中で二段階熱分解(400°Cで12 h保持した後、所定の温度で熱分解)すると、600~1000°Cで純粋な窒化チタンとほぼ同じ格子定数をもつ窒化チタンが得られた。真空中での熱分解と比較すると、アンモニア中で得られた窒化チタン粒子は大きく成長して、アンモニアの存在下で熱分解および結晶成長が促進されることが分かった。電解合成したブチルアミドチタンをディップコーティング法により、シリコンあるいは石英ガラス基板上に塗布しアンモニア中で焼成すると、800°Cでは均一な窒化チタン膜が得られたが有機物が残存していた。1000°Cまで加熱すると膜は割れ、多くのポアやクラックを含んでいた。

第6章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 嶋 田 志 郎
副 査 教 授 稲 垣 道 夫
副 査 教 授 徳 田 昌 生
副 査 助 教 授 金 野 英 隆

学位論文題名

電解法によるセラミックス前駆体の合成と熱分解に関する研究

近年、高機能性を有するセラミックス材料作製のための出発原料として、セラミックス前駆体の合成が高い関心を集めており、金属有機化合物などのセラミックス前駆体合成に対する新しいプロセス開発も盛んに進められている。電解法もこのセラミックス前駆体合成法の一つとして注目されており、この電解法を水溶液系に適用して前駆体を合成した研究例は多くあるが、非水溶媒中での有機化合物の電解によるセラミックス前駆体合成に関する研究例は少ない。さらに、電解で作製した前駆体の熱分解による結晶化過程の追跡や、生成した微粒子の評価を行った研究はほとんどないのが現状である。

本論文では、水溶液系と非水溶媒系で、それぞれ、ジルコニアおよび窒化チタン前駆体を作製し、これら前駆体の熱分解挙動を明らかにし、得られたジルコニア、窒化チタンの結晶化過程を追跡し、得られた微粒子を評価したもので、その主要な成果は、以下の点に要約される。

① 塩化ジルコニルと硝酸ジルコニル水溶液からのジルコニアゲル作製の電解条件を確立し、得られたゲルの熱分解挙動を追跡した。熱分解は、 H_2O 、 CO_2 、 NO と NO_2 および HCl ガスを放出して3段階で進行し、生成したジルコニアゲルは、分解温度の上昇につれアモルファスから立方晶、正方晶、単斜晶 ZrO_2 へと転移した。

② 各種金属塩化物を添加した塩化ジルコニル水溶液を電解して、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Y^{3+} および Ce^{3+} を添加したジルコニアゲルを作製した。このゲルを熱分解すると、無添加の場合と同様な過程を経て単斜晶 ZrO_2 が得られた。1000℃で得られた生成相を比較すると、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を含んだ試料では正方晶が30 wt%、 Y^{3+} の場合96 wt%、 Ce^{3+} の場合では全てが正方晶 ZrO_2 となった。TEM観察から、無添加の場合、単斜晶 ZrO_2 粒子の大きさが100 ナノメートル以上であるのに対し、金属イオンを含んだ場合、その大きさは数十 ナノメートル以下であった。

③ 塩化アルミニウムを添加した塩化ジルコニル水溶液を電解して、ジルコニア-アルミナ系複合ゲルを作製した。その熱分解過程から、ジルコニアにアルミニウムを含むと1200℃までジルコニアの正方晶が保持され、一方、純粋なアルミナは1100℃で γ -から α - Al_2O_3 へ転移するのに対し、ジルコニウムを含むと1200℃まで γ - Al_2O_3 が残存することを明らかにした。TEM観察の結果、純粋なジルコニアとアルミナの粒子径が100ナノメートル以上で

あるのに対し、複合粒子は数ナノメートルとなり、サブミクロン以下で混合されたジルコニア-アルミナ複合粒子の作製が可能となった。

④有機溶媒中でチタンとn-ブチルアミンを電解することによって、TiN前駆体であるブチルアミドチタンを合成した。この前駆体を加熱処理すると、ブチルアミドチタン重合物が得れた。この重合物を真空中で熱分解すると、TiNの他にブチルアミドチタン、炭素、酸素が未分解として残存するのに対し、アンモニア中では、炭素、酸素の残存量が減少し、TiNへの分解が完了すると共に純粋な窒化チタンの組成に近づいた。さらに、アンモニア中、二段階で熱分解することで、600～1000℃でほぼ純粋な窒化チタン微粒子を得ることに成功した。アンモニア中で得られた窒化チタン粒子は大きく成長して、アンモニアの存在下で熱分解および結晶成長が促進されることが分かった。

これを要するに、著者は、セラミックス前駆体の合成に対して電解法を適用し、水溶液系からジルコニアゲルと各種金属イオンを含むゲルの作製を、非水溶液系からはTiN前駆体であるブチルアミドチタンを合成し、それら前駆体の熱分解過程と共にその結晶化を明らかにしたもので、セラミックス材料科学に寄与するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）を授与される資格あるものと認める。