

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7203180号
(P7203180)

(45)発行日 令和5年1月12日(2023.1.12)

(24)登録日 令和4年12月28日(2022.12.28)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 1 G	25/00 (2006.01)	C 0 1 G	25/00	
B 0 1 J	20/02 (2006.01)	B 0 1 J	20/02	A
B 0 1 J	20/30 (2006.01)	B 0 1 J	20/30	

請求項の数 6 (全15頁)

(21)出願番号	特願2021-178603(P2021-178603)	(73)特許権者	000208662 第一稀元素化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目4番9号
(22)出願日	令和3年11月1日(2021.11.1)	(74)代理人	110000729 特許業務法人 ユニクス国際特許事務所
審査請求日	令和4年6月22日(2022.6.22)	(72)発明者	西川 拓 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内
早期審査対象出願		(72)発明者	柳下 定寛 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内
		審査官	田口 裕健

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水酸化ジルコニウム粉末、及び、水酸化ジルコニウム粉末の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

B J H法に基づく細孔分布において、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有し、

前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が0.15 cm³/g以上であり、

平均細孔径が3 nm以上6 nm以下であることを特徴とする水酸化ジルコニウム粉末(ただし、三酸化タングステンを含む場合を除く)。

【請求項2】

前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が0.2 cm³/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の水酸化ジルコニウム粉末。 10

【請求項3】

かさ密度が、0.10 g/cm³以上0.25 g/cm³以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水酸化ジルコニウム粉末。

【請求項4】

比表面積が、350 m²/g以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1に記載の水酸化ジルコニウム粉末。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1に記載の水酸化ジルコニウム粉末の製造方法であって、湿式法により作製される水酸化ジルコニウムのウェットケーキを、固形分濃度が60質量 20

量%以上87質量%以下になるまで乾燥する第一乾燥工程を含み、

前記第一乾燥工程における乾燥条件は、固形分濃度の増加速度が5質量%/h以上120質量%/h以下の範囲内となる乾燥条件であることを特徴とする水酸化ジルコニウム粉末の製造方法。

【請求項6】

前記第一乾燥工程の後、前記ウェットケーキの固形分濃度が87質量%超92質量%以下になるまで乾燥する第二乾燥工程を含むことを特徴とする請求項5に記載の水酸化ジルコニウム粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、水酸化ジルコニウム粉末、及び、水酸化ジルコニウム粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、吸湿性を示す無機化合物としては、例えば、酸化カルシウムや塩化カルシウムといったカルシウム化合物が知られている。しかしながら、カルシウム化合物はその化学的性質上、水と反応すると発熱が生じる他、吸収された水はアルカリ性を示すため人体に対して有害であることから、取り扱い上の注意が必要となる。

【0003】

20

特許文献1には、表面積が少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ であり、全気孔体積が少なくとも $0.70\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、かつ平均気孔寸法が 5 nm と 15 nm の間にある非晶質水酸化ジルコニウムが開示されている。

【0004】

特許文献2には、赤外吸収スペクトル測定において $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ に1つのピーク及び $1300\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ に2以上の赤外吸収帯を有し、 $300\sim 400$ での熱処理後において、酸化ジルコニウムの単斜晶系に属するX線回折像を示し、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である水酸化ジルコニウムが開示されている。

【0005】

特許文献3には、正方晶相と単斜晶相とからなる結晶質ジルコニア材料であり、該材料の比表面積が $150\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である多孔質結晶性ジルコニア材料が開示されている。また、細孔容積が $0.2\sim 1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 、かつ、該容積の60%以上を占める細孔の細孔直径が $2\sim 50\text{ nm}$ であることが開示されている。

30

【0006】

特許文献4には、一般式 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される酸化ジルコニウム水和物粒子であって、前記粒子の窒素ガス吸着法により求められる平均細孔径は、 1.5 nm 以上 1.75 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酸化ジルコニウム水和物粒子が開示されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0007】

【文献】特表2009-525250号公報

特開2000-247641号公報

特開2005-35860号公報

特開2009-274897号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述の通り、従来、高い吸湿性を示し、かつ、人体に対する有害性が低く、安全に取り

50

扱うことが可能な化合物の開発が望まれている。

【0009】

本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、高い吸湿性を示し、かつ、人体に対する有害性が低く、安全に取り扱うことが可能な水酸化ジルコニウム粉末を提供することにある。また、当該水酸化ジルコニウム粉末の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、水酸化ジルコニウム粉末について鋭意研究を行った。その結果、驚くべきことに、下記構成を有する水酸化ジルコニウム粉末は、高い吸湿性を示し、かつ、人体に対する有害性が低く、安全に取り扱うことが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0011】

すなわち、本発明に係る水酸化ジルコニウム粉末は、

B J H法に基づく細孔分布において、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有し、

前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする。

【0012】

前記構成によれば、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有するため、大気中の水分の吸収が促進される。本発明者らは、現象について、1 nm以上5 nm以下の微細な細孔が、毛細管現象により大気中の水分を吸収していると推察している。また、前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、1 nm以上5 nm以下の微細な細孔の割合が大きいため、大気中の水分を多量に吸収することができる。

20

このように、前記構成によれば、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有し、且つ、前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であるため、大気中の水分を多量に吸収することができる。

【0013】

なお、特許文献1の非晶質水酸化ジルコニウムは、平均気孔寸法が5 nmと15 nmの間にあり、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有さない。

30

また、特許文献2の水酸化ジルコニウムは、明示の記載はないが、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有し得る一方、その細孔容積は $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満であり、十分な細孔容積を有さない。

また、特許文献3の結晶質ジルコニア材料は、容積の60%以上を占める細孔の細孔直径が2~50 nmであることが開示されているものの、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域に集中して細孔が存在しているわけではない。すなわち、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有さない。

また、特許文献4の酸化ジルコニウム水和物粒子の平均細孔径は、1.5 nm以上1.75 nm以下であるが、特許文献4に記載の酸化ジルコニウム水和物粒子は粒子内に含まれる水和水の量が相対的に多く、1 nm以上5 nm以下の細孔に存在する水和水が多くなるために、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積は小さくなる。すなわち、特許文献4の酸化ジルコニウム水和物粒子は十分な細孔容積を有さない。

40

また、特許文献1~4の化合物は、吸湿性を示さない。さらに、特許文献1~4には、吸湿性に関する記載がない。

【0014】

前記構成においては、前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0015】

前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であ

50

ると、大気中の水分をより多量に吸収することができる。

【0016】

前記構成においては、かさ密度が、 0.10 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下であることが好ましい。

【0017】

かさ密度が 0.25 g/cm^3 以下であると、粒子間隙を示す 100 nm 超 1000 nm 以下の細孔容積が多いといえる。これにより、粒子同士の凝集が解れやすくなり、例えば、他の材料と混合して使用する際に、高分散させることができる。その結果、種々の用途に使用しやすい。例えば、樹脂材料と混合して吸湿剤として使用する際に、樹脂材料に高分散させやすい。

10

【0018】

前記構成においては、比表面積が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0019】

比表面積が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、大気中の水分をさらに多量に吸収することができる。

【0020】

また、本発明に係る水酸化ジルコニウム粉末の製造方法は、

湿式法により作製される水酸化ジルコニウムのウェットケーキを、固形分濃度が60質量%以上87質量%以下になるまで乾燥する第一乾燥工程を含み、

前記第一乾燥工程における乾燥条件は、固形分濃度の増加速度が 5 質量\%/h 以上 120 質量\%/h 以下の範囲内となる乾燥条件であることを特徴とする。

20

【0021】

前記第一乾燥工程における乾燥条件として比較的穏やかな条件、すなわち、固形分濃度の増加速度が 120 質量\%/h 以下の範囲内となる乾燥条件を採用することにより、 1 nm 以上 5 nm 以下の細孔径領域にピークトップを有する水酸化ジルコニウム粉末を容易に得ることが可能となる。

この点について、本発明者らは、以下のように推察している。

水酸化ジルコニウム粉末は、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されている。

前記第一乾燥工程は、ウェットケーキの固形分濃度が60質量%以上87質量%以下になるまでの初期の乾燥である。

30

前記第一乾燥工程における乾燥条件として、激しい条件、すなわち、固形分濃度の増加速度が 120 質量\%/h を超える乾燥条件を採用すると、ウェットケーキの状態の水酸化ジルコニウムの二次粒子中にある水が急激に蒸発することになる。そのため、表面張力により凝集しようとする力が一気に高まり、水の存在していた箇所を埋めるように凝集し、微細な細孔は消滅することになる。

一方、前記第一乾燥工程における乾燥条件として比較的穏やかな条件、すなわち、固形分濃度の増加速度が 120 質量\%/h 以下の範囲内となる乾燥条件を採用すると、ウェットケーキの状態の水酸化ジルコニウムの二次粒子中にある水が蒸発する際、凝集力は小さくなるため、水の存在していた箇所が潰されることなく、孔としてそのまま残ることになる。そのため、 1 nm 以上 5 nm 以下の細孔が多数形成されることになる。

40

また、前記第一乾燥工程における乾燥条件として、固形分濃度の増加速度が 5 質量\%/h 以上の範囲内となる乾燥条件を採用することにより、 1 nm 以上 5 nm 以下の細孔径領域にピークトップを有する水酸化ジルコニウム粉末を容易に得ることが可能となる。

この点について、本発明者らは、以下のように推察している。

前記第一乾燥工程における固形分濃度の増加速度が 5 質量\%/h 未満であると、二次粒子中にある水が蒸発し微細な細孔が形成される過程において、水素結合による一次粒子同士の凝集が進行しやすくなり、結果として微細な細孔が消滅する。

一方、前記第一乾燥工程における固形分濃度の増加速度が 5 質量\%/h 以上であると、水素結合のネットワークが形成されるよりも早く水の蒸発が進行するため一次粒子同士の凝集が抑制され、結果として 1 nm 以上 5 nm 以下の微細な細孔が多数形成されることに

50

なる。

【0022】

前記構成においては、前記第一乾燥工程の後、前記ウェットケーキの固形分濃度が87質量%超92質量%以下になるまで乾燥する第二乾燥工程を含むことが好ましい。

【0023】

前記第二乾燥工程を含むと、水酸化ジルコニウム粉末の最終的な水分量を、固形分濃度87質量%超92質量%以下に調整することができる。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、高い吸湿性を示し、かつ、人体に対する有害性が低く、安全に取り扱うことが可能な水酸化ジルコニウム粉末を提供することができる。また、当該水酸化ジルコニウム粉末の製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例、比較例の水酸化ジルコニウム粉末の細孔分布である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明はこれらの実施形態のみに限定されるものではない。なお、本明細書において、ジルコニアとは一般的なものであり、ハフニアを含めた10質量%以下の不純物金属化合物を含むものである。

20

【0027】

[水酸化ジルコニウム粉末]

本実施形態に係る水酸化ジルコニウム粉末は、BJH法に基づく細孔分布において、1nm以上5nm以下の細孔径領域にピークトップを有する。1nm以上5nm以下の細孔径領域にピークトップを有するため、大気中の水分の吸収が促進される。本発明者らは、現象について、1nm以上5nm以下の微細な細孔が、毛細管現象により大気中の水分を吸収していると推察している。

【0028】

前記ピークトップは、1.5nm以上の細孔径領域に存在することが好ましく、2nm以上の細孔径領域に存在することがより好ましい。前記ピークトップは、4.5nm以下の細孔径領域に存在することが好ましく、4nm以下の細孔径領域に存在することがより好ましい。

30

【0029】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、前記1nm以上5nm以下の細孔径領域における細孔容積(以下、 V_{p1-5} ともいう)が $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。前記1nm以上5nm以下の細孔径領域における細孔容積(V_{p1-5})が $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、1nm以上5nm以下の微細な細孔の割合が大きいいため、大気中の水分を多量に吸収することができる。

【0030】

前記 V_{p1-5} は、好ましくは $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $0.22\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.24\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、特別に好ましくは $0.26\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、格別に好ましくは $0.27\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。前記 V_{p1-5} は、大きいほど好ましいが、例えば、 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、 $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下等である。

40

【0031】

このように、前記水酸化ジルコニウム粉末は、1nm以上5nm以下の細孔径領域にピークトップを有し、且つ、前記1nm以上5nm以下の細孔径領域における細孔容積が $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であるため、大気中の水分を多量に吸収することができる。

【0032】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、1nm以上50nm以下の細孔径領域における細孔容

50

積（以下、 V_{p1-50} ともいう）に対する1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積（ V_{p1-5} ）の比（ V_{p1-5} / V_{p1-50} ）が、0.5以上であることが好ましい。

前記比（ V_{p1-5} / V_{p1-50} ）が0.5以上であり、且つ、前記1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であると、大気中の水分をより多量に吸収することができる。

【0033】

前記比（ V_{p1-5} / V_{p1-50} ）は、より好ましくは0.6以上であり、さらに好ましくは0.7以上である。前記比（ V_{p1-5} / V_{p1-50} ）は、大きいほど好ましいが、例えば、1.0以下、0.9以下等である。

10

【0034】

前記 V_{p1-50} は、好ましくは $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、より好ましくは $0.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、特に好ましくは $0.32 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、特別に好ましくは $0.34 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である。前記 V_{p1-5} は、好ましくは $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であり、より好ましくは $0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である。

【0035】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、全細孔径領域の細孔容積（以下、 V_{pall} ともいう）が $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であることが好ましく $0.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上がより好ましい。前記 V_{pall} は、 $1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることが好ましく $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下がより好ましい。

20

【0036】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、平均細孔径が3 nm以上6 nm以下であることが好ましい。平均細孔径が3 nm以上6 nm以下であると、大気中の水分をより多量に吸収することができる。

【0037】

前記平均細孔径は、好ましくは3.3 nm以上であり、より好ましくは3.6 nm以上、さらに好ましくは3.9 nm以上、特に好ましくは4.0 nm以上である。前記平均細孔径は、好ましくは5.5 nm以下であり、より好ましくは5 nm以下である。

【0038】

前記ピークトップ、前記 V_{p1-5} 、前記 V_{p1-50} 、前記 V_{pall} 、前記平均細孔径は、実施例に記載の方法により得られた値をいう。

30

【0039】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、かさ密度が $0.10 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $0.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。かさ密度が $0.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であると、粒子間隙を示す100 nm超1000 nm以下の細孔容積が多いといえる。これにより、粒子同士の凝集が解れやすくなり、例えば、他の材料と混合して使用する際に、高分散させることができる。その結果、種々の用途に使用しやすい。例えば、樹脂材料と混合して吸湿剤として使用する際に、樹脂材料に高分散させやすい。

【0040】

前記かさ密度は、より好ましくは $0.23 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であり、さらに好ましくは $0.21 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、特に好ましくは $0.19 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である。前記かさ密度は、小さいほど好ましいが、例えば、 $0.12 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、 $0.14 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、 $0.16 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上等である。

40

前記かさ密度は、実施例に記載の方法により得られた値をいう。

【0041】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、比表面積が $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。前記比表面積が $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であると、大気中の水分をさらに多量に吸収することができる。

【0042】

50

前記比表面積は、より好ましくは $360 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $370 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、特に好ましくは $380 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。前記比表面積は、大きいほど好ましいが、例えば、 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下等である。

前記比表面積は、実施例に記載の方法により得られた値をいう。

【0043】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、下記吸水率の測定方法により得られる吸水率が20%以上であることが好ましい。前記吸水率が20%以上であると、十分な吸水機能を有するといえる。

なお、前記水酸化ジルコニウム粉末は、吸水時に発熱がない。本明細書において、吸水時に発熱がないとは、室温(25)において、100gの水に10gの水酸化ジルコニウム粉末を添加した際の温度上昇が1以下であることをいう。

10

【0044】

<吸水率の測定方法>

1. 水酸化ジルコニウム粉末の重量を計量する。

2. 計量後の水酸化ジルコニウム粉末を温度45、湿度80%の雰囲気中に2時間曝露する。

3. 下記式(1)により吸水率を求める。

式(1)：

[吸水率(%)] = [(曝露後の水酸化ジルコニウム粉末の重量) - (曝露前の水酸化ジルコニウム粉末の重量)] / (曝露前の水酸化ジルコニウム粉末の重量) × 100

20

【0045】

前記吸水率は、より好ましくは23%以上であり、さらに好ましくは25%以上である。前記吸水率は、大きいほど好ましいが、例えば、50%以下、40%以下等である。

【0046】

水酸化ジルコニウムは、一般式 $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($n > 0$) で示される化合物である。また、含水酸化ジルコニウムは、一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ($n > 0$) で示される化合物である。本実施形態に係る水酸化ジルコニウム粉末は、水酸化ジルコニウムの粉末と含水酸化ジルコニウムの粉末との両方を含む。

【0047】

前記nは、2以下が好ましく、1.5以下がより好ましい。前記nが2以下であると、湿分が少なく、吸湿性がより高い点で優れる。また、湿分が少ないため、ハンドリング性に優れる。前記nの数は、例えば、後に説明する第二乾燥工程の温度や時間により調整することができる。

30

【0048】

前記水酸化ジルコニウム粉末は、非晶質であることが好ましい。前記水酸化ジルコニウム粉末が非晶質であると、結晶質である場合と比較して、粉末粒子の表面に存在する水酸基の量が多くなる。そのため、当該水酸基に水分が吸着しやすくなる。その結果、前記水酸化ジルコニウム粉末が非晶質であると、吸湿性により優れる。

水酸化ジルコニウム粉末が結晶質であるか非晶質であるかは、粉末X線回折測定により判別する。水酸化ジルコニウム粉末が結晶質である場合、 $2\theta = 28^\circ \sim 31^\circ$ の範囲に明瞭な回折ピークが確認されるが、非晶質である場合は当該範囲のピークがブロードであり、半値幅より算出される結晶子径が3nm以下である。

40

【0049】

前記水酸化ジルコニウム粉末の用途は特に限定されないが、例えば、単独で、又は、他の材料と混合して、吸湿剤として使用することができる。

【0050】

[水酸化ジルコニウム粉末の製造方法]

以下、水酸化ジルコニウム粉末の製造方法の一例について説明する。ただし、本発明の水酸化ジルコニウム粉末の製造方法は、以下の例示に限定されない。

【0051】

50

本実施形態に係る水酸化ジルコニウム粉末の製造方法は、
 湿式法により作製される水酸化ジルコニウムのウェットケーキを、固形分濃度が60質量%以上87質量%以下になるまで乾燥する第一乾燥工程を含み、
 前記第一乾燥工程における乾燥条件は、固形分濃度の増加速度が5質量%/h以上120質量%/h以下の範囲内となる乾燥条件である。

【0052】

<第一乾燥工程>

本実施形態に係る水酸化ジルコニウム粉末の製造方法においては、まず、湿式法により作製される水酸化ジルコニウムのウェットケーキを、固形分濃度が60質量%以上87質量%以下になるまで乾燥する(第一乾燥工程)。

10

【0053】

前記第一乾燥工程における乾燥条件は、固形分濃度の増加速度が5質量%/h以上120質量%/h以下の範囲内となる乾燥条件とする。

前記固形分濃度の増加速度は、下記式(2)により求まる値をいう。

式(2)：

$$[\text{固形分濃度の増加速度(質量\%/h)}] = \frac{[\text{第一乾燥後の水酸化ジルコニウム粉末の固形分濃度(質量\%)}] - [\text{乾燥前の水酸化ジルコニウム粉末の固形分濃度(質量\%)}]}{[\text{乾燥時間(h)}]}$$

【0054】

前記第一乾燥工程における乾燥条件として比較的穏やかな条件、すなわち、固形分濃度の増加速度が120質量%/h以下の範囲内となる乾燥条件を採用することにより、ウェットケーキの状態の水酸化ジルコニウムの二次粒子中にある水が蒸発する際、凝集力は小さくなるため、水の存在していた箇所が潰されることなく、孔としてそのまま残ることになる。そのため、1nm以上5nm以下の細孔が多数形成されることになる。

20

【0055】

前記第一乾燥工程における乾燥条件は、乾燥方式や乾燥温度を適宜選択することにより調整することができる。

【0056】

前記第一乾燥工程における乾燥温度としては、好ましくは360以下であり、より好ましくは350以下である。前記乾燥温度を360以下とすることにより、固形分濃度の増加速度が120質量%/hを超えないようにすることができる。また、前記乾燥温度を360以下とすることにより、得られる水酸化ジルコニウム粉末を非晶質とすることがしやすい。前記乾燥温度が高すぎると、得られる水酸化ジルコニウム粉末が結晶質となりやすい。前記第一乾燥工程における乾燥温度としては、生産性の観点から、好ましくは150以上であり、より好ましくは200以上である。

30

【0057】

前記乾燥方式としては、例えば、棚式乾燥機を使用する方式、気流式乾燥機を使用する方式等が挙げられる。棚式乾燥機を使用した場合、気流式乾燥機を用いる場合と比較して乾燥速度が遅くなるため、固形分濃度の増加速度が120質量%/hを超えないように乾燥速度を調整しやすい。また、気流式乾燥機を使用した場合、棚式乾燥機を用いる場合と比較して乾燥速度が速くなるため、乾燥温度を低くしても、生産性を高く維持することができる。

40

【0058】

上述したように、前記第一乾燥工程は、湿式法により作製される水酸化ジルコニウムのウェットケーキを、固形分濃度が60質量%以上87質量%以下になるまで乾燥する工程であり、前記第一乾燥工程における乾燥条件は、固形分濃度の増加速度が5質量%/h以上120質量%/h以下の範囲内となる乾燥条件である。

1nm以上5nm以下の細孔は、固形分濃度が低い状態の乾燥条件を適切に調整することにより形成することができる。すなわち、1nm以上5nm以下の細孔は、固形分濃度が60質量%以上87質量%以下となるまでの間の乾燥条件を適切に調整することにより

50

好適に形成される。

前記第一乾燥工程は、前記ウェットケーキの固形分濃度が60質量%以上となるまでの乾燥であることが好ましく、65質量%以上となるまでの乾燥であることがより好ましい。前記第一乾燥工程は、前記ウェットケーキの固形分濃度が87質量%以下となるまでの乾燥であることが好ましく、85質量%以下となるまでの乾燥であることがより好ましい。

【0059】

前記水酸化ジルコニウムのウェットケーキを作製する際の出発原料は、特に限定されないが、粒子の凝集形態の制御が容易となることから、出発原料として塩基性硫酸ジルコニウムを用いることが好ましい。前記水酸化ジルコニウムのウェットケーキは、出発原料として塩基性硫酸ジルコニウムを用い、塩基を加えることにより得ることができる。

10

【0060】

前記塩基性硫酸ジルコニウムは、可溶性ジルコニウム塩の水溶液を加水分解することにより得ることができる。

前記可溶性ジルコニウム塩としては、水に可溶性のものであれば特に限定されず、公知の製法で得られるもの又は市販品を用いることもできる。例えば、オキシ硝酸ジルコニウム等の硝酸塩、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等の塩化物、酢酸ジルコニウム等の酢酸塩等を用いることができる。中でも、オキシ塩化ジルコニウムが好ましい。

【0061】

可溶性ジルコニウム塩水溶液の濃度は、用いる可溶性ジルコニウム塩の種類（溶解度）等に応じて適宜設定すれば良いが、水溶液1リットル中に酸化ジルコニウムとして10～200g程度、好ましくは50～100gとすれば良い。

20

【0062】

加水分解剤としては、例えば硫酸等の無機酸、硫酸アンモニウム、硫酸アルミニウム等の無機酸塩等を使用することができる。加水分解剤の添加量は、用いる加水分解剤の種類、上記水溶液の種類等によって適宜変更できるが、一般的には上記水溶液中の可溶性ジルコニウム塩すべてと反応してスラリーを生成するのに十分な量であれば良く、その化学量論量よりも過剰量の加水分解剤を添加しても良い。加水分解剤は、水酸化ジルコニウムの比表面積を大幅に低下させない範囲で残存しても良い。

【0063】

前記塩基の種類は、特に制限されず、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等が使用できる。塩基の添加量は、水酸化物を生成させることができれば特に限定されないが、通常はスラリーpHが9以上、好ましくは12.5以上となるように調整すれば良い。

30

【0064】

<第二乾燥工程>

前記第一乾燥工程の後、前記ウェットケーキの固形分濃度が87質量%超92質量%以下になるまで乾燥する（第二乾燥工程）ことが好ましい。前記第二乾燥工程を行うことにより、水酸化ジルコニウム粉末の最終的な水分量を、固形分濃度87質量%超92質量%以下に調整することができる。固形分濃度87質量%超92質量%以下に調整することにより、水酸化ジルコニウム粉末に含まれる結晶水の量を減らすことができ、湿分が少なく、吸湿性がより高い水酸化ジルコニウム粉末とすることができる。

40

【0065】

前記第二乾燥工程における乾燥条件は、水酸化ジルコニウム粉末の最終的な水分量を、固形分濃度87質量%超92質量%以下に調整することができる条件であれば、特に限定されない。

前記第二乾燥工程における乾燥温度としては、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下である。前記乾燥温度を200以下とすることにより、得られる水酸化ジルコニウム粉末を非晶質としやすい。前記乾燥温度が高すぎると、得られる水酸化ジルコニウム粉末が結晶質となりやすい。前記第二乾燥工程における乾燥温度としては、生産性の観点から、好ましくは100以上であり、より好ましくは110以上であ

50

る。

前記乾燥方式としては、例えば、棚式乾燥機を使用する方式、気流式乾燥機を使用する方式等が挙げられる。

【0066】

以上、本実施形態に係る水酸化ジルコニウム粉末の製造方法について説明した。

【実施例】

【0067】

以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において得られた水酸化ジルコニウム粉末中には、不可避不純物として酸化ハフニウムを酸化ジルコニウム

10

に対して1.3～2.5質量%含有(下記式(X)にて算出)している。

<式(X)>

$$\left(\frac{[\text{酸化ハフニウムの質量}]}{([\text{酸化ジルコニウムの質量}] + [\text{酸化ハフニウムの質量}])} \right) \times 100 (\%)$$

【0068】

以下の実施例で示される各成分の含有量の最大値、最小値は、他の成分の含有量に関係なく、本発明の好ましい最小値、好ましい最大値と考慮されるべきである。

また、以下の実施例で示される測定値の最大値、最小値は、各成分の含有量(組成)に関係なく、本発明の好ましい最小値、最大値であると考慮されるべきである。

【0069】

20

[水酸化ジルコニウム粉末の作製]

(実施例1)

塩基性硫酸ジルコニウム(酸化ジルコニウムとして1kg含有)を純水10kg中に分散し、塩基性硫酸ジルコニウムスラリーとした。該スラリーに、25質量%水酸化ナトリウム水溶液をスラリーのpHが13.5となるまで添加して沈殿物を得た後、生成した沈殿物を固液分離し、水洗して水酸化ジルコニウムのウェットケーキを回収した。該ウェットケーキ中の固形分濃度は31.9質量%であった。

次に、得られたウェットケーキを棚乾燥機を用いて350℃で0.5時間乾燥し、固形分濃度68.5質量%の水酸化ジルコニウムの粉末を得た。この乾燥は、本発明における第一乾燥工程に相当する。この第一乾燥工程における固形分濃度の増加速度は73.2質量%/hであった。

30

次に、棚乾燥機を用いて120℃で恒量となるまで乾燥し、本実施例に係る水酸化ジルコニウム粉末を得た。この乾燥は、本発明における第二乾燥工程に相当する。得られた水酸化ジルコニウム粉末の固形分濃度は、89.1質量%であった。

また、得られた水酸化ジルコニウム粉末の化学式は、 $ZrO_2 \cdot 0.45H_2O$ であり、非晶質であった。

得られた水酸化ジルコニウム粉末の化学式は、熱重量測定において室温から200℃までの重量減率により特定した。また、得られた水酸化ジルコニウム粉末が非晶質であることは、粉末X線回折測定により確認した。

【0070】

40

(実施例2)

実施例1と同様の方法で水酸化ジルコニウムのウェットケーキを得た。

次に、得られたウェットケーキを棚乾燥機を用いて200℃で2時間乾燥し、固形分濃度72.5質量%の水酸化ジルコニウム粉末を得た。この乾燥は、本発明における第一乾燥工程に相当する。この第一乾燥工程における固形分濃度の増加速度は20.3質量%/hであった。

次に、棚乾燥機を用いて120℃で恒量となるまで乾燥し、本実施例に係る水酸化ジルコニウム粉末を得た。この乾燥は、本発明における第二乾燥工程に相当する。得られた水酸化ジルコニウム粉末の固形分濃度は、89.5質量%であった。

また、得られた水酸化ジルコニウム粉末の化学式は、 $ZrO_2 \cdot 0.44H_2O$ であり

50

、非晶質であった。

【 0 0 7 1 】

(比較例 1)

実施例 1 と同様の方法で水酸化ジルコニウムのウェットケーキを得た。

次に、得られたウェットケーキを気流式乾燥機を用いて 3 0 0 で 0 . 3 時間乾燥し、固形分濃度 7 2 . 8 質量%の水酸化ジルコニウム粉末を得た。この乾燥工程における固形分濃度の増加速度は 1 3 6 . 3 質量% / h であった。

次に、棚乾燥機を用いて 1 2 0 で恒量となるまで乾燥し、本比較例に係る水酸化ジルコニウム粉末を得た。得られた水酸化ジルコニウム粉末の固形分濃度は、 8 9 . 0 質量%であった。

10

また、得られた水酸化ジルコニウム粉末の化学式は、 $ZrO_2 \cdot 0.42H_2O$ であり、非晶質であった。

【 0 0 7 2 】

(比較例 2)

実施例 1 と同様の方法で水酸化ジルコニウムのウェットケーキを得た。

次に、得られたウェットケーキを気流式乾燥機を用いて 3 5 0 で 0 . 1 8 時間乾燥し、固形分濃度 8 6 . 6 質量%の水酸化ジルコニウム粉末を得た。この乾燥工程における固形分濃度の増加速度は 2 9 8 . 4 質量% / h であった。

次に、棚乾燥機を用いて 1 2 0 で恒量となるまで乾燥し、本比較例に係る水酸化ジルコニウム粉末を得た。得られた水酸化ジルコニウム粉末の固形分濃度は、 8 9 . 8 質量%であった。

20

また、得られた水酸化ジルコニウム粉末の化学式は、 $ZrO_2 \cdot 0.41H_2O$ であり、非晶質であった。

【 0 0 7 3 】

[固形分濃度の測定]

実施例、比較例の水酸化ジルコニウム粉末の重量を計量した。計量後の水酸化ジルコニウム粉末を 1 0 0 0 で 1 時間焼成した後、下記式 (3) により固形分濃度を求めた。

式 (3) :

[固形分濃度 (%)] = [(焼成後の水酸化ジルコニウム粉末の重量) / (焼成前の水酸化ジルコニウム粉末の重量)] × 1 0 0

30

【 0 0 7 4 】

[細孔容積の測定]

実施例、比較例の水酸化ジルコニウム粉末について、測定装置「BELSORP mini II (Microtrac BEL 製)」を用い、B J H 法にて細孔分布を得た。図 1 に実施例、比較例の水酸化ジルコニウム粉末の細孔分布を示す。

【 0 0 7 5 】

得られた細孔分布を用い、log 微分細孔容積のピークトップの細孔径、1 nm 以上 5 nm 以下の細孔径領域における細孔容積 (V_{p1-5})、1 nm 以上 5 0 nm 以下の細孔径領域における細孔容積 (V_{p1-50})、全細孔径領域の細孔容積 (V_{pall})、平均細孔径を求めた。また、比 (V_{p1-5} / V_{p1-50}) を算出した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 7 6 】

[かさ密度の測定]

実施例、比較例の水酸化ジルコニウム粉末について、J I S K 5 1 0 1 に準じ、容積 3 0 m l に充填される水酸化ジルコニウム粉末の重量から、水酸化ジルコニウム粉末のかさ密度を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

[比表面積の測定]

実施例、比較例の水酸化ジルコニウム粉末の比表面積を、比表面積計 (「マックスープ」マウンテック製) を用いて B E T 法にて測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

50

〔 吸水率の測定 〕

実施例、比較例の水酸化ジルコニウム粉末の重量を計量した。次に、恒温恒湿機を用い、計量後の水酸化ジルコニウム粉末を温度 45、湿度 80% の雰囲気中に 2 時間曝露した。その後、下記式 (1) により吸水率を求めた。結果を表 1 に示す。

式 (1) :

〔 吸水率 (%) 〕 = [[(曝露後の水酸化ジルコニウム粉末の重量) - (曝露前の水酸化ジルコニウム粉末の重量)] / (曝露前の水酸化ジルコニウム粉末の重量)] × 100

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
第一乾燥工程の乾燥機	棚式乾燥機	棚式乾燥機	気流式乾燥機	気流式乾燥機
第一乾燥工程の乾燥温度 (°C)	350	200	300	350
第一乾燥工程後の固形分濃度 (質量%)	68.5	72.5	72.8	86.6
第一乾燥工程での乾燥時間 (h)	0.5	2	0.3	0.18
第一乾燥工程での固形分濃度の増加速度 (質量%/h)	73.2	20.3	136.3	298.4
第二乾燥工程の乾燥機	棚式乾燥機	棚式乾燥機	棚式乾燥機	棚式乾燥機
第二乾燥工程の乾燥温度 (°C)	120	120	120	120
第二乾燥工程後の固形分濃度 (質量%)	89.1	89.5	89.0	89.8
細孔分布におけるピークトップの細孔径 (nm)	3.3	3.3	1.6	1.6
1~5nmの細孔径領域における細孔容積 V_{p1-5} (cm ³ /g)	0.27	0.28	0.14	0.06
1~50nmの細孔径領域における細孔容積 V_{p1-50} (cm ³ /g)	0.38	0.34	0.18	0.08
全細孔容積 $V_{p\ all}$ (cm ³ /g)	0.61	0.47	0.28	0.15
V_{p1-5}/V_{p1-50}	0.71	0.82	0.78	0.75
$V_{p1-5}/V_{p\ all}$	0.44	0.60	0.50	0.40
平均細孔径 (nm)	4.98	4.04	3.28	3.40
かさ密度(g/cm ³)	0.17	0.19	0.26	0.34
比表面積(m ² /g)	387.5	384.4	267.1	168.6
吸水率 (%)	25.4	29.2	12.4	10.1

10

20

30

40

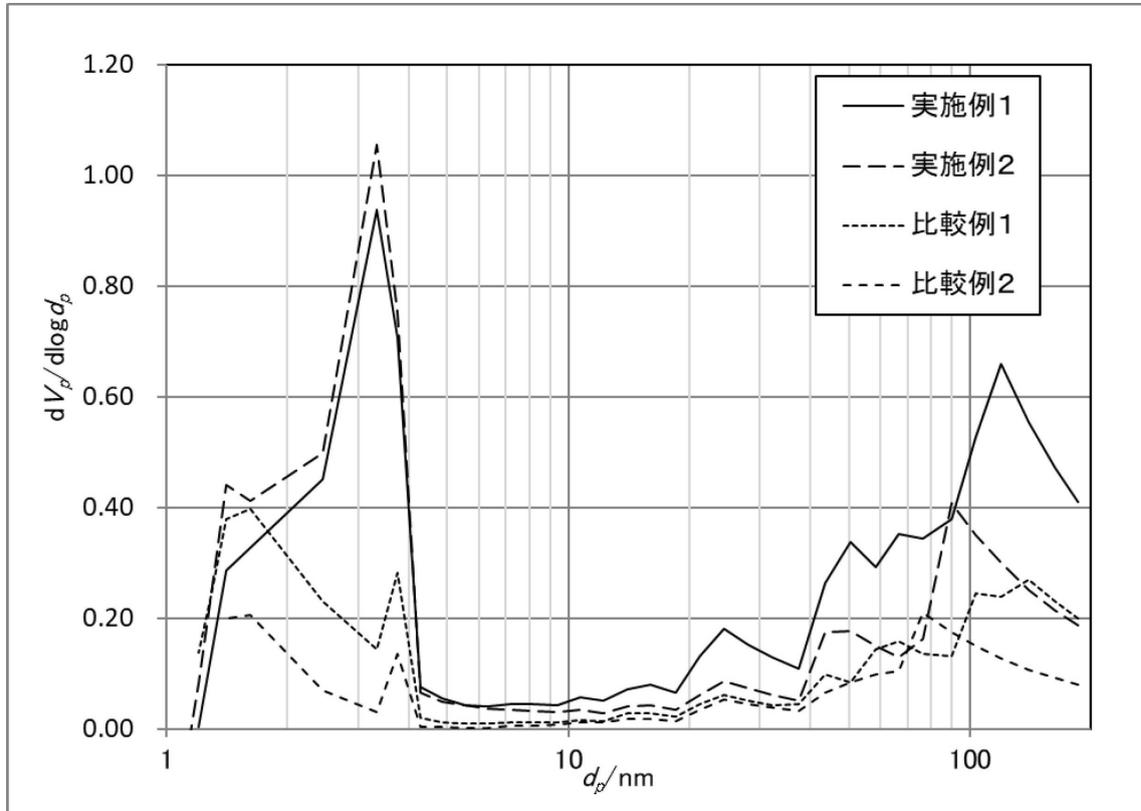
50

【要約】

【課題】 高い吸湿性を示し、かつ、人体に対する有害性が低く、安全に取り扱うことが可能な水酸化ジルコニウム粉末を提供すること。

【解決手段】 B J H法に基づく細孔分布において、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域にピークトップを有し、1 nm以上5 nm以下の細孔径領域における細孔容積が0.15 cm³/g以上である水酸化ジルコニウム粉末。

【選択図】 図1



10

20

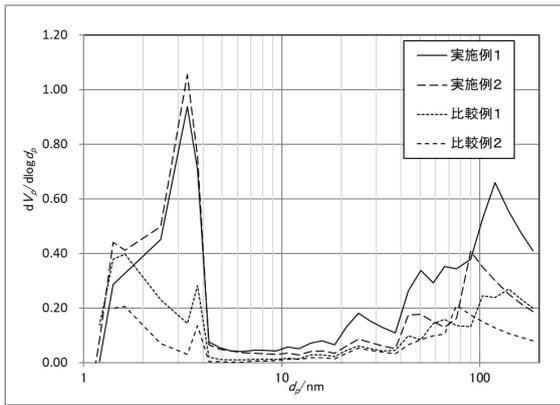
30

40

50

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2019-536720(JP,A)
特開2009-274897(JP,A)
特表2009-525250(JP,A)
特表2012-504093(JP,A)
特開2017-039633(JP,A)
特開2008-081392(JP,A)
国際公開第2020/195973(WO,A1)
国際公開第2021/020104(WO,A1)
JANG Seongon et al. , Zr(OH)4/GO Nanocomposite for the Degradation of Nerve Agent So
man (GD) in High-Humidity Environments , Materials , 2020年 , Vol. 13 , pages 1-13
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)
C 0 1 G 2 5 / 0 0
B 0 1 J 2 0 / 0 2
B 0 1 J 2 0 / 3 0
C 0 4 B 3 5 / 4 2 - 3 5 / 4 4 7
3 5 / 4 6 - 3 5 / 5 1 5
C 0 4 B 3 5 / 1 0 6
C 0 4 B 3 5 / 1 0 9
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 / J S T C h i n a (J D r e a m I I I)