

ゾル-ゲル法による $ZrSiO_4$ 粉末の合成 (第4報)— $ZrOCl_2$ とコロイダル SiO_2 からの合成—

森 利之・星野浩邦・石川芳光・山口禎二・山村 博・小林秀彦*・三田村 孝*

東ソー(株)新材料研究所, 252綾瀬市早川2743-1

*埼玉大学工学部応用化学科, 338浦和市下大久保255

Preparation of $ZrSiO_4$ Powder Using Sol-Gel Process (Part 4)—Preparation from $ZrOCl_2$ and Colloidal SiO_2 —Toshiyuki MORI, Hirokuni HOSHINO, Yoshimitsu ISHIKAWA, Teiji YAMAGUCHI,
Hiroshi YAMAMURA, Hidehiko KOBAYASHI* and Takashi MITAMURA*

Advanced Materials Research Laboratory, TOSHO Co., Ltd., 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received September 25, 1990; Accepted November 19, 1990]

$ZrSiO_4$ fine powders were prepared from zirconium oxychloride ($ZrOCl_2$) and colloidal silica (SiO_2). Effects of the concentration of $ZrOCl_2$, calcination temperature, heating rate and size of secondary particles after hydrolysis on the preparation of $ZrSiO_4$ fine powders have been studied. The $ZrSiO_4$ precursors having Zr-O-Si bond were found in all the solutions after hydrolysis, and the formation rate of $ZrSiO_4$ was influenced significantly by the concentration of $ZrOCl_2$. Also the rate in the case of other concentrations than 0.4 M was affected remarkably by heating rate, and there was a marked tendency for crystallization of ZrO_2 and SiO_2 to proceed preferentially and creation of $ZrSiO_4$ nucleus to be obstructed when the heating rate was slow. It is shown that $ZrSiO_4$ fine powders of the single phase were prepared at a relatively low temperature such as 1300°C by forming the $ZrSiO_4$ precursors having Zr-O-Si bond and by controlling the secondary particle size after hydrolysis.

Key-words : Sol-gel process, $ZrSiO_4$ powder, $ZrOCl_2$, Colloidal SiO_2 , Hydrolysis, $ZrSiO_4$ precursor

1. 緒言

ジルコン ($ZrSiO_4$) は、熱膨張係数及び熱伝導率が小さい¹⁾ことから、主に耐火物としての応用が検討されており^{2)~4)}、ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 焼結体同様、高温における用途開発が期待されている。しかし、高純度ジルコン粉末の合成は難しいことが知られている。

ジルコン粉末の合成に関する研究としては、オキシ塩化ジルコニウムをジルコニウム成分として、ケイ酸エチル ($Si(OC_2H_5)_4$) との反応性を調査した例が報告されている^{5)~9)}。著者らは、これまでにジルコンの生成率に及ぼす昇温速度と $ZrSiO_4$ 種結晶の添加効果¹⁰⁾及び $ZrSiO_4$ 前駆体生成時の諸因子の検討¹¹⁾等について報告してきた。本研究では、オキシ塩化ジルコニウムとコロイダルシリカを用いて高純度ジルコン粉末の合成を行うに際し、ジルコンの生成率を高める幾つかの因子について整理したので報告する。

2. 実験方法

出発原料としては、オキシ塩化ジルコニウム(東ソー製)及びコロイダルシリカ(日産化学工業社製、濃度20 wt%)を用いた。オキシ塩化ジルコニウム水溶液を所定の濃度(0.2~1.7 M)に調整し、この水溶液とコロイダルシリカを等モル量混合し、加熱還流を行い、オキシ塩化ジルコニウムを加水分解した後乾燥して原料混合粉末を得た。

この粉末を700°Cで仮焼したのち、所定の温度(900°~1350°C)で焼成してジルコン粉末を得た。

得られた粉末は、X線回折試験により結晶相の同定及び定量を行い、また走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)により1次粒子及び2次粒子の大きさ及び形状を調査した。X線回折試験によるジルコン相の定量は正方晶ジルコニアの(101)面、単斜晶ジルコニアの(111)及び(11 $\bar{1}$)面とジルコンの(200)面の回折線を用いて以下の式を用いて算出した^{5),6)}。ジルコン生成率 (α_{ZrSiO_4}) = (ジルコンの(200)面の回折線の面積) / (ジルコンの(200)面の回折線の面積 + 正方晶ジルコニアの(101)面の回折線の面積 + 単斜晶ジルコニアの(111)及び(11 $\bar{1}$)面の回折線の面積)

ジルコン合成反応の機構を調査するために加水分解直後のゾルの2次粒子径をArイオンレーザーを光源としたNICOMP, Model 370 (Pacific Scientific Instrument Div. 製)により調査した。

ジルコン前駆体の生成をFT-IR (400~4000 cm^{-1})及びX線回折試験にてZr-O-Siの結合の有無により調べ、ジルコン合成反応に与える影響を調査した。

3. 結果及び考察

3.1 ジルコン合成に及ぼすオキシ塩化ジルコニウム濃度の影響

図1には、オキシ塩化ジルコニウムと等モル量のコロイダルシリカとを混合し加水分解を行った後、所定温度(900°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C)、所定時間(1 h, 2 h, 4 h,

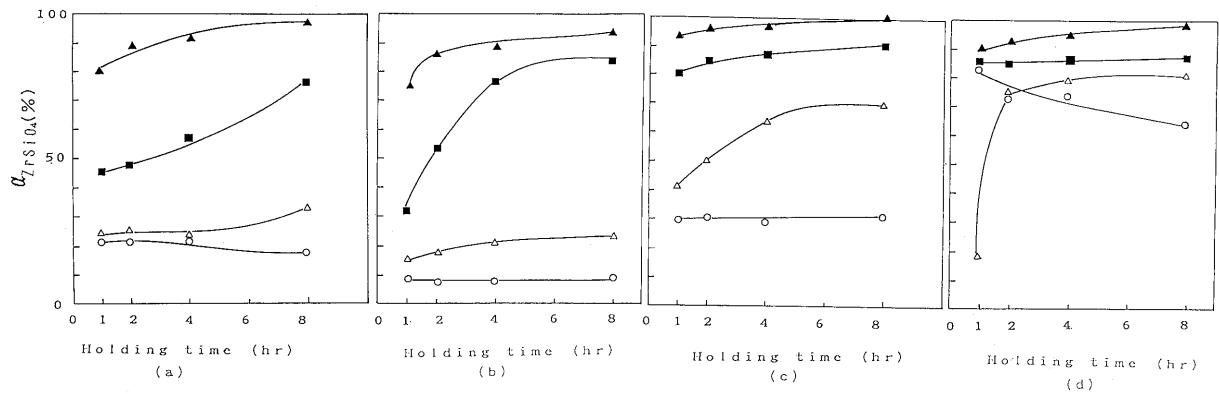


Fig. 1. Formation rate of zircon (α_{ZrSiO_4}) as a function of holding time at various temperatures. (a) 0.2 M of $ZrOCl_2$, (b) 0.4 M of $ZrOCl_2$, (c) 0.8 M of $ZrOCl_2$, (d) 1.7 M of $ZrOCl_2$. Heating rate: 1°C/min
○ : 900°C, △ : 1200°C, ■ : 1300°C, ▲ : 1350°C

8h) 焼成を行った際のジルコン生成率の変化を示す。所定温度までの昇温速度は 1°C/min であり、図 1 の (a), (b), (c) 及び (d) はそれぞれオキシ塩化ジルコニウム濃度を 0.2, 0.4, 0.8 及び 1.7 M と変化させた場合のジルコン生成率の変化を示している。

図 1 から、900°C といった比較的低温においてはオキシ塩化ジルコニウムの濃度の増加とともにジルコン生成率が増加するが、1200°C を越えるとジルコン生成率の変化は、必ずしもオキシ塩化ジルコニウムの濃度に依存しなかったが、0.8 M の濃度において最大となるのが分かった。更に、900°C でジルコン生成率が著しく高かった 1.7 M オキシ塩化ジルコニウムから調整した粉末は保持時間の増加により、ジルコン生成率が低下しておりジルコニアの結晶化が進行していた。

1.7 M を出発原料にした 900°C, 1 時間保持の場合には X 線回折試験からは未反応のジルコニアやシリカはわずかに認められるのみであったが、結晶化していない未反応のジルコニアやシリカが相当量存在するために、見掛け上高いジルコン生成率を示しているものと考えられる。その

ために、保持時間を増加させることにより見掛け上のジルコン生成率が低下することが分かった。

3.2 ジルコンの生成率に及ぼす昇温速度の影響

3.1 節においてジルコンの生成率に影響を及ぼす要因として未反応のジルコニアやシリカの原料物質の結晶化が考えられることから、昇温速度を高めて原料混合粉末を焼成することにより、未反応原料物質の結晶化を抑制しジルコンの生成率を高めることを試みた。図 2 には 20°C/min の昇温速度において、図 1 と同じ所定温度で所定時間保持することによりジルコン生成率の変化を調査した。

その結果、図 1 と比較すると明らかにジルコン生成率が各濃度とも向上し、1300°C において保持時間 4 時間以上では、ほぼジルコン単相となっていた。ここで、1.7 M のオキシ塩化ジルコニウムを用いた場合には、20°C/min においても 1200°C 以下で、未反応原料物質の結晶化がジルコン化に優先して起こり見掛け上のジルコン生成率の低下が認められた。

そこで、この昇温速度のジルコン生成率に及ぼす影響を明らかにするために、昇温速度を 1°, 5°, 10°, 20°C/min と

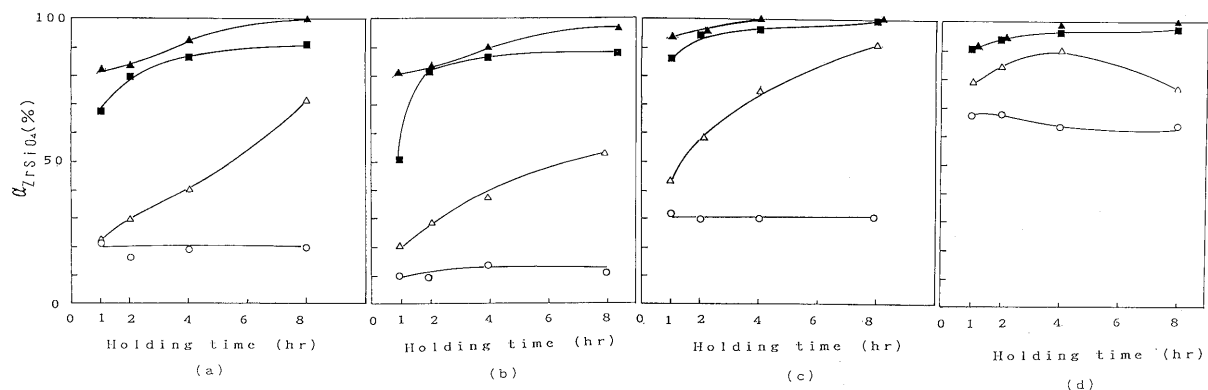


Fig. 2. Formation rate of zircon (α_{ZrSiO_4}) as a function of holding time at various temperatures. (a) 0.2 M of $ZrOCl_2$, (b) 0.4 M of $ZrOCl_2$, (c) 0.8 M of $ZrOCl_2$, (d) 1.7 M of $ZrOCl_2$. Heating rate: 20°C/min
○ : 900°C, △ : 1200°C, ■ : 1300°C, ▲ : 1350°C

変化させ1300°Cで8時間保持した際のジルコン生成率の変化を調査した。その結果を図3に示す。オキシ塩化ジルコニウム濃度を0.4 Mとした場合以外はすべてジルコン生成率が昇温速度に依存し、昇温速度を大きくするに従い、ジルコンの生成率は向上する傾向にあった。

以上の結果から、昇温速度を大きくすることによりジル

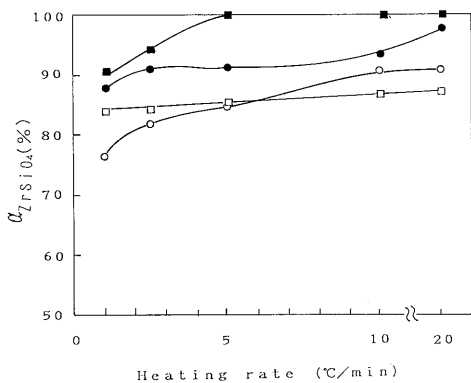


Fig. 3. Formation rate of zircon (α_{ZrSiO_4}) as a function of heating rate at various concentrations of ZrOCl_2 .

Temperature : 1300°C

Holding time : 8 h

○ : 0.2 M, □ : 0.4 M, ● : 1.7 M, ■ : 0.8 M

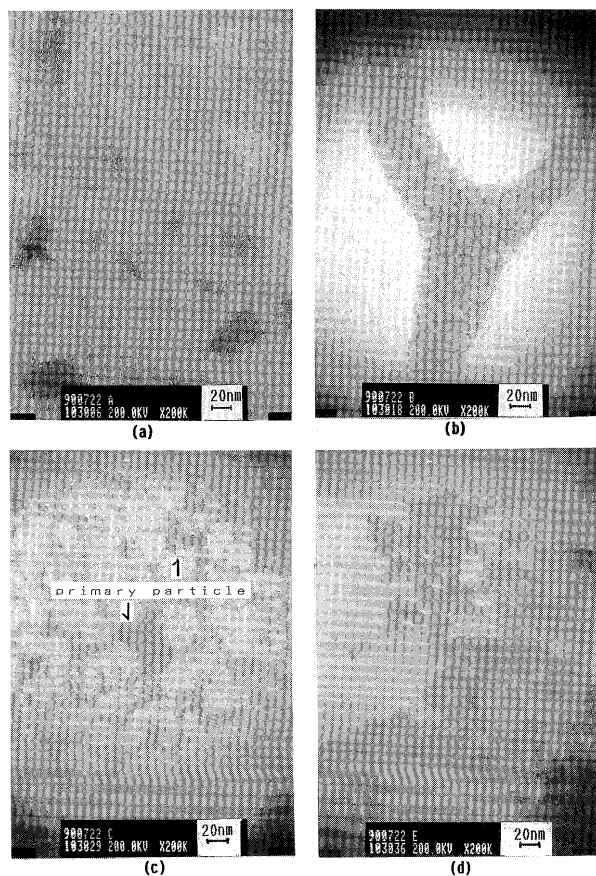


Fig. 4. TEM images of ZrOCl_2 hydrolysis solution. (a) 0.2 M of ZrOCl_2 , (b) 0.4 M of ZrOCl_2 , (c) 0.8 M of ZrOCl_2 , (d) 1.7 M of ZrOCl_2

コニアなどの未反応物質の結晶化が抑制され、ジルコンの生成率を向上させることが可能であることが明らかとなった。

3.3 加水分解溶液中の粒子径の影響

昇温速度を大きくすると、なぜジルコニアやシリカの結晶化が抑制されジルコンの生成率が向上するのかを調査する目的で加水分解後の溶液中の加水分解生成物ゾルの1次及び2次粒子径を調査した。

図4にはオキシ塩化ジルコニウムを加水分解した後のゾルのTEMによる観察結果を示す。この結果より1次粒子径は10 nm~20 nmほどであることが分かった。また図5には、生成した2次粒子径のオキシ塩化ジルコニウムの濃度による変化を示す。図5から、生成する2次粒子径はオキシ塩化ジルコニウム濃度により大きく変化することが分かった。

これらのことから、1次粒子と2次粒子の大きさの差が大きい0.4 Mの場合にはジルコン生成率は昇温速度の影響を受け難い一方で、昇温速度の増加はジルコニアやシリカの結晶化を抑制する効果があり、0.8 Mにおいても多少その効果が現れているものと考えられる。

一方、両者の差の小さい1.7 Mや0.2 Mのオキシ塩化ジルコニウムでは昇温速度の影響を大きく受け、ジルコニアやシリカの結晶化が優先するために、ジルコン生成率は昇温速度を小さくすると低下する結果となったものと思われる。

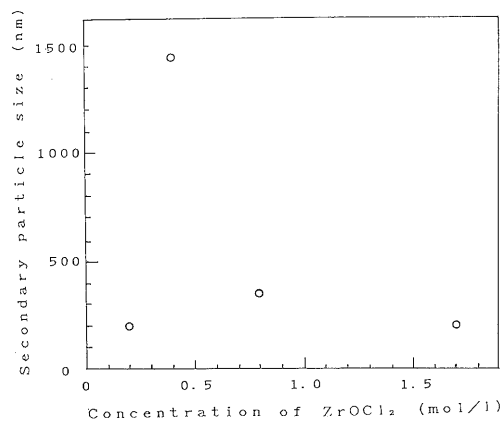


Fig. 5. Secondary particle size as a function of concentration of ZrOCl_2 .

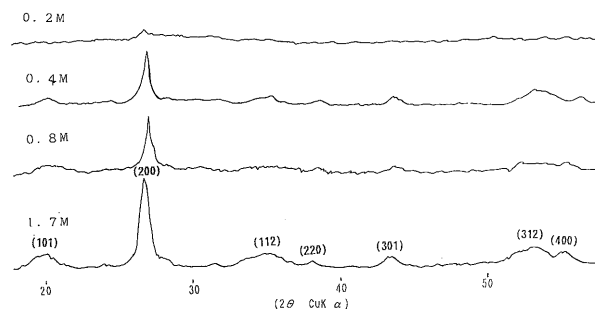


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of powder dried at 100°C.

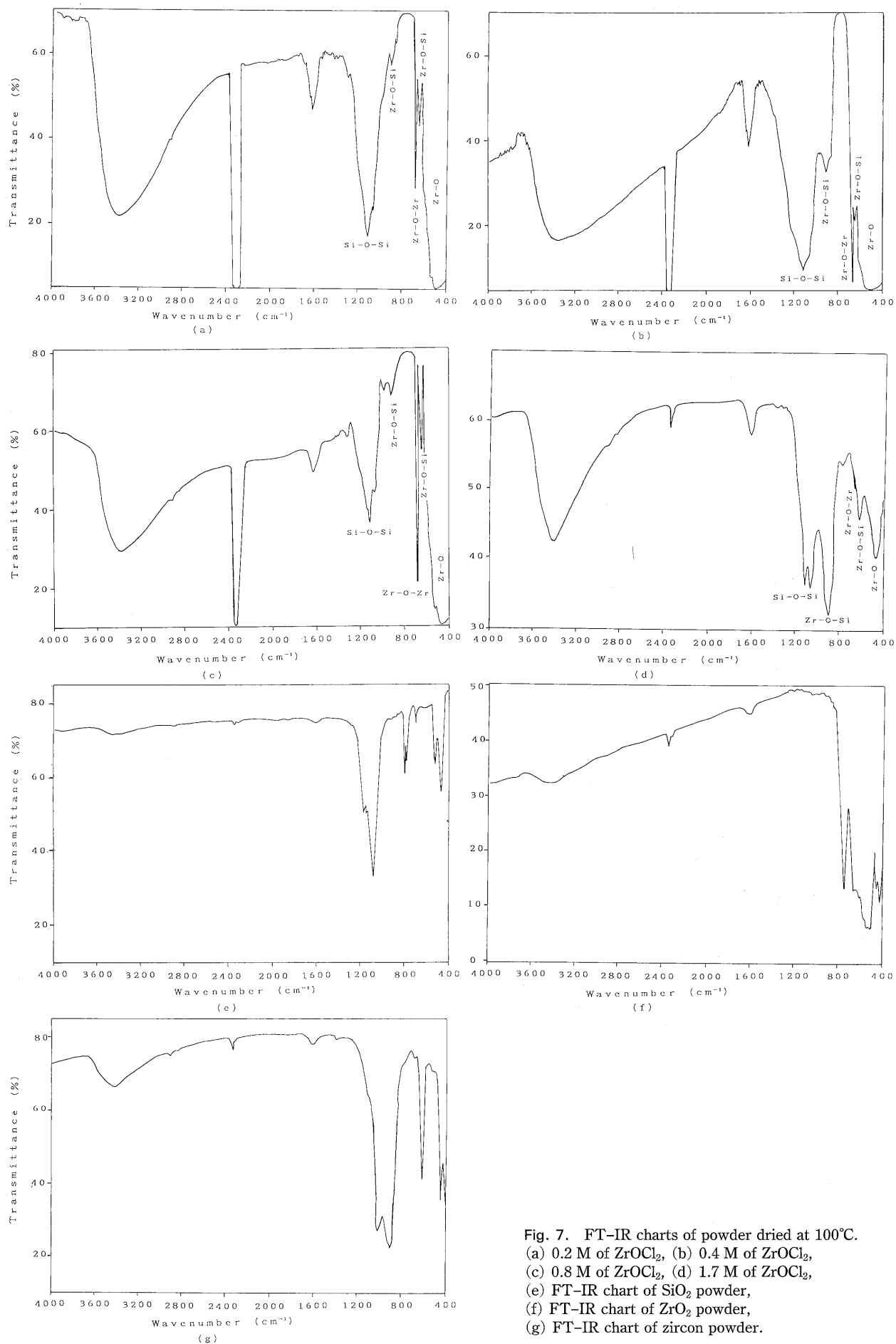


Fig. 7. FT-IR charts of powder dried at $100^{\circ}C$.
 (a) 0.2 M of $ZrOCl_2$, (b) 0.4 M of $ZrOCl_2$,
 (c) 0.8 M of $ZrOCl_2$, (d) 1.7 M of $ZrOCl_2$,
 (e) FT-IR chart of SiO_2 powder,
 (f) FT-IR chart of ZrO_2 powder,
 (g) FT-IR chart of zircon powder.

3.4 ジルコンの前駆体生成と生成率の関係

加水分解溶液中のゾルの1次粒子と2次粒子の大きさの差がジルコン化反応に影響を与えることが明らかとなったが、この要因だけではオキシ塩化ジルコニウム濃度0.4 Mを用いた場合にジルコン生成率が100%になりにくい理由を説明できない。そこで、加水分解溶液を100°Cで乾燥した後X線回折試験によりZr-O-Siの結合を有するジルコン前駆体生成の有無を調査した。図6にX線回折試験の結果を示す。0.4 M以上のオキシ塩化ジルコニウムを出発原料として用いることにより、X線回折試験による調査からもジルコンの結晶相が現れていることが分かった。

また、0.2 Mの試料においてわずかに現れている回折プロファイルがジルコン由来のものであるか否かを調べ、併せて高濃度側に現れたジルコン相に未反応のジルコニアやシリカが存在するか否かを確かめるためにFT-IRによりZr-O-Si, Si-O-Si及びZr-O-Zr結合の有無を調査した。その結果を図7に示す。比較としてジルコニア、シリカ、及び1500°Cで焼成しジルコン単相となった試料についてもFT-IRによる調査を行った。これらの結果から、低濃度側においてもZr-O-Siの結合に由来すると思われる吸収が640 cm⁻¹付近と900 cm⁻¹付近に現れており、Zr-O-Si結合が形成されていることが分かる。また、X線回折試験においてジルコン結晶相のみ現れていた0.4 M以上の試料においてもシリカ及びジルコニア由来のSi-O-Si, Zr-O-Zr結合による吸収が認められることから、オキシ塩化ジルコニウムを出発原料に用いた場合には、加水分解後の試料中にZr-O-Siの結合を有するジルコン前駆体が生成し、この生成割合は濃度を高めることにより向上することが明らかとなった。

これまでの結果から、ジルコン生成率を向上させるためには、ジルコン前駆体をより多く生成させる一方で、加水分解時の1次粒子と2次粒子の大きさにわずかな差を与えることが必要であると考えられる。すなわち、0.4 M出発試料のように、1次粒子と2次粒子の大きさに差が大きく、かつ大きな2次粒子からなる試料ではジルコン前駆体が試料中に生成していても、ジルコンの生成率は向上しない。また、1.7 Mの出発試料のように、ジルコン前駆体が試料中に多量に生成していても、小さな2次粒子からなる試料ではジルコンの生成率は向上しない。これらのことを考慮すると、0.8 Mの出発試料のように、試料中にジルコン前駆体を生成し、かつ比較的小さい2次粒子からなる試料が最もジルコン化しやすいということになり、実験結果を定性的に説明できる。

このことはKomarneniが述べているジルコンの生成機構である接触核生成反応モデル¹²⁾により説明することができる。Komarneniによれば、ジルコン化はジルコンの核が生成した後、マトリックスへ導入され、系の表面自由エネルギーが低下することにより進行するとしている。つまり、ジルコンの核となる部分ができれば、周囲に活性な反応物質が存在し核との接触点の多いものほどジルコン化は容易に進行することになる。

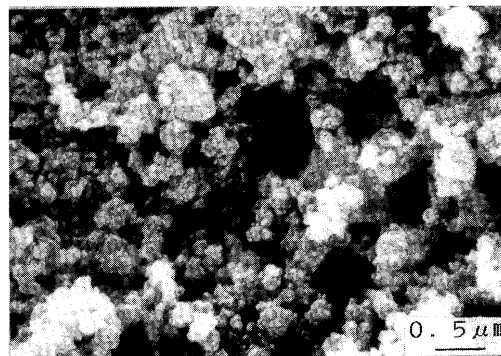


Fig. 8. SEM image of zircon powder.
Concentration of ZrOCl₂ : 0.8 M
Temperature : 1350°C
Holding time : 8 h

本研究では、加水分解後の試料中にジルコン前駆体が生成し、これがジルコンの核となり、続いて核の周囲に存在する未反応のジルコニアやシリカと反応してジルコンの核が広がっていく際に、小さな2次粒子からなる1.7 Mの試料に比べて、2次粒子の大きい0.8 Mの試料では接触点が多いため、ジルコン化反応が速やかに進行したものと考えられる。一方、大きな2次粒子からなる0.4 Mの試料では、核との接触点が多いが、わずかに生成したジルコン前駆体の周囲に未反応のジルコニアやシリカが不均一に凝集することにより、ジルコン化反応の進行が阻害されたものと考えられる。

図8には、0.8 M出発の試料を1350°Cで8時間焼成しジルコン単相となった粉末のSEM観察結果を示す。得られたジルコン粉末の粒子径は0.5 μm以下と微細であることが分かった。

4. 結 言

オキシ塩化ジルコニウムとコロイダルシリカを用いてジルコン粉末の合成を行い、合成反応に与えるいくつかの因子を検討し、以下の事項が明らかとなった。

(1) オキシ塩化ジルコニウムの濃度によりジルコンの生成率は変化し、0.8 Mオキシ塩化ジルコニウムと等モル量のコロイダルシリカを用いることにより1300°Cでジルコン単相が得られた。

(2) ジルコン生成率は昇温速度によっても変化し、昇温速度が小さい領域では未反応のジルコニア等の結晶化が優先し、ジルコンの生成率は見掛け上低下した。

(3) 昇温速度の生成率への影響は、加水分解溶液中のゾルの1次粒子と2次粒子の大きさに関係し、この差の大きい試料については、昇温速度の影響が小さい傾向にあった。

(4) オキシ塩化ジルコニウムの濃度を高くするに従い、ジルコン前駆体の生成割合が増大してゆく傾向が認められた。

(5) ジルコンの生成率を向上させるためには、ジルコン前駆体を生成させたうえに、加水分解溶液中に比較的小

さな2次粒子を生成させ、接触核生成反応を促進させることが有効であることが分かった。

文 献

- 1) 元井操一郎, セラミックス, **7**, 29 (1972).
- 2) 檀原 雅, セラミックス, **23**, 960-62 (1988).
- 3) 各務嘉矩, 耐火物, **39**, 510-12 (1987).
- 4) 市川健治, 塚本 昇, “ジルコン (科学と技術)”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 229-42.
- 5) 門側幸宏, 山手 有, 窯協, **93**, 338-40 (1985).
- 6) 管野善則, 鈴木 正, 材料, **37**, 378-84 (1988).
- 7) 管野善則, 鈴木 正, 表面科学, **9**, 207-12 (1988).
- 8) 宗宮重行編, 管野善則, “新素材シリーズ, ジルコン”, 内田老鶴圃 (1989) pp. 35-41.
- 9) G. Vilmin, S. Komarneni and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3556-60 (1987).
- 10) 小林秀彦, 高野俊行, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **98**, 567-72 (1990).
- 11) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌 **99**, 42-46 (1991).
- 12) S. Komarneni, *J. New Ceramics*, **2**, 89-94 (1989).