ZrO₂-SiO₂ 系ゲルの調製に及ぼす水の添加量の影響

鈴木 正・管野 善則*

(福島県福島工業試験場
* 山梨大学 教育学部 化学科)

Effects of Amount of Added Water on the Preparation of Gels in the ZrO₂-SiO₂ System

Tadashi SUZUKI and Yoshinori KANNO*

(Fukushima Prefectural Industrial Research Institute
1-3, Tsukenokawa, Sakurashimo, Fukushima-shi 960-21
* Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University)

A desired amount of water was slowly added to an equimolar solution of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dissolved in hot ethanol under stirring. By means of the sol-gel method, ZrO_2 - SiO_2 composite materials were obtained, and the effects of amount of added water on the preparation of gels in the ZrO_2 - SiO_2 system were investigated. The structure of resultant dry gel was affected by the amount of added water, and appeared in the form of fiber-like, plate-like or lump-like. With an increase of water content, a longer gelling time was required, ZrSiO_4 did not crystallize in the gels even at 1500°C. It would be important for the synthesis of ZrSiO_4 to increase the interaction of Si-O bond with Zr^{4+} .

[Received December 17, 1986; Accepted May 13, 1987]

Key-words: ZrO_2 - SiO_2 system, Addition of water, Sol-gel method, Zircon

1. 緒 言

ゾルゲル法を利用したセラミックスの調製に関する研究が非常に活発である。その理由は、液相反応であるので高純度、高均質なものが得られやすく、更に操作や装置が簡単であり、工程管理がしやすい、などのためである。これまでにゾルゲル法を利用して ZrO_2 - SiO_2 系化合物の調製については、 ZrO_2 を結晶核形成剤とした結晶化ガラス¹⁾ の作製、また ZrO_2 を導入することにより耐アルカリ性に優れた繊維状²⁾あるいはバルク状ガラス³⁾の作製、更にジルコンの合成⁴⁾等が報告されている。一方、著者ら⁵⁾はこれまでに、 ZrO_2 - SiO_2 等モル組成粉の合成について研究を行い熱処理温度の違いによる析出結晶相の変化について報告してきた。それによると ZrO_2 - SiO_2 等モル組成のゲルをボールミル粉碎することにより、正方晶 ZrO_2 と非晶質 SiO_2 の選択的な反応から高純度ジルコンを合成することができることを明らかにした。ところで、 ZrO_2 は出発溶液の組成や加水分解の方法によって析出する結晶相に違いが生ずることが知られている⁶⁾。このことは、選択的な反応を示すジルコン合成の観点からも興味深い。が、 ZrO_2 - SiO_2 系における出発溶液の組成と析出する結晶相についての報告は少ないのが現状である。更に出発溶液の組成の違いによるゲル構造の変化と、熱処理によるゲルの変化についても不明な点が多い。以上の観点から本研究では、オキシ塩化ジルコニ

ウムのエタノール溶液とオルトケイ酸エチルの等モル混合溶液に蒸留水を加えてゲルを調製し、ゲルの乾燥過程と熱処理による変化に及ぼす水の添加量の影響について検討した。更に熱処理による ZrO_2 結晶相の変化について X 線回折法によって同定したので報告する。

2. 実 験

2.1 原料及び溶液調製

本実験で使用した原料は、和光純薬工業製オキシ塩化ジルコニウムとオルトケイ酸エチルである。

使用に先立ちオキシ塩化ジルコニウム 30 g をエタノールに溶解し 100 ml のエタノール溶液とした。このエタノール溶液から 25 ml 分取し、300 ml のガラスビーカーに入れマグネチックスターラーでかくはんしながらオルトケイ酸エチルをモル比で 1:1 になるように添加した。この混合溶液に所定量の蒸留水 (5, 10, 20, 25 ml) をビューレットから滴下しかくはん混合した。水の量は、 ZrO_2 - SiO_2 のモル数に対し、それぞれ 12, 24, 48, 60 倍である。スターラーの回転速度はすべてのかくはんで一定とし、約 5 h かくはん後スターラーを止め室温で放置した。一方、比較のため ZrO_2 単体を次のように調製した。オキシ塩化ジルコニウムのエタノール溶液から 10 ml 分取しこれに蒸留水 50 ml 加え、これに NH_4OH を添加し加水分解させて ZrO_2 を得た。

2.2 ゲルの乾燥体と熱処理体の観察

2.1節で得られたゲルをガラスビーカーに時計皿でふたをして40日間室温で自然放置し乾燥させた。この乾燥体を光学顕微鏡（日本光学製）を用い、倍率17.5で観察し写真撮影を行った。またその乾燥体を管状炉（シリコン工業製）を用い、昇温速度300°C/h、設定温度1500°C、保持時間2h、CO₂とH₂Oを除いた清浄空気気流中で熱処理を行った。この熱処理体も光学顕微鏡で観察し、乾燥体との比較検討を行った。

2.3 X線回折

水の添加量が違う熱処理体中の析出結晶の変化を粉末X線回折法で調べた。2.2節で得られた熱処理体をアルミナ乳鉢で粉碎し、理学電機製ガイガーフレックスを用いCu管球、加速電圧30kV、電流15mA、ゴニオメーター走査速度0.5°/minでX線回折パターンを測定し相の同定をした。

本実験においては、2θが28°から32°に現れる正方晶ZrO₂（以下T-ZrO₂）と単斜晶ZrO₂（以下M-ZrO₂）の回折強度から次式によりT-ZrO₂の存在割合を求めた。

$$\text{T-ZrO}_2 \text{ の存在割合} = \frac{I_T(111)}{I_M(11\bar{1}) + I_T(111) + I_M(111)}$$

ここで、 $I_M(11\bar{1})$ 、 $I_M(111)$ は、M-ZrO₂の(11 $\bar{1}$)及び(111)面の回折強度、 $I_T(111)$ はT-ZrO₂の(111)面の回折強度を示す。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶液のゲル化と乾燥によるゲルの変化

所定量の蒸留水が添加された混合溶液は、水の添加量が多くなるにつれて粘性が低下する傾向にあり、またゲル化に要する時間は長くなる傾向にあった。例えば、水を5ml添加したものは一昼夜放置後、20ml添加したものは約7日後にゲル化した。水添加量5、10mlのゲルは、乾燥が進むにつれ大気に接している部分から白濁と収縮が起こり、その後き裂が発生した。水の添加量が20、25mlのゲルは、自然放置しても透明であった。更に水の添加量25mlの透明ゲルを40°Cの乾燥器内で24h乾燥させても透明であった。図1に自然放置して得られた乾燥ゲルの光学顕微鏡写真を示す。図には、水の添加量25mlのゲルは透明であるため写真撮影できなかった。

H₂O 5ML

100μm

H₂O 10ML

100μm

H₂O 20ML

100μm

Fig. 1. Photographs of the ZrO₂-SiO₂ gels dried at room temperature.

たので示さなかった。写真から、水の添加量の少ない方が、き裂の数は多くなり繊維状の細片になることが分かる。神谷ら⁷⁾は、オルトケイ酸エチルの加水分解において、水の量がオルトケイ酸エチルとのモル比で2倍以下の場合洩糸性を示し繊維を紡糸することができるが、4倍になると紡糸は困難になり短い繊維しか得られず、6倍以上になると洩糸性を示さず寒天状の固化体が得られたと報告している。更に加水分解途上で生成するシロキサンポリマーの形態についても報告⁸⁾しているが、少ない水の量で加水分解すると線状重合体が生成し、多量の水で加水分解すると球状又は3次元状重合体が生成していることを確認している。本実験の場合も同様の結果が得られたものと思われる。しかし、本実験における水の量は、神谷ら⁷⁾に比べ相対的に多く、 ZrO_2 - SiO_2 系の等モル混合溶液からバルク状物をつくるには、水の添加量を多くする必要があるだろう。

3.2 熱処理によるゲルの変化

得られた乾燥ゲルを、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 、設定温度 1500°C で熱処理したときの顕微鏡写真を図2に示す。図1と比較するとほぼ同じ形状を保っているが、水の添

加量が20, 25 ml のものは、透明体から不透明体になった。これは、通常のゾルゲル法の昇温速度に比べ速かったために微小な気孔やき裂が生成したものと考えられる。更に水の添加量が5 ml のものを熱処理したゲルは、透明な固化体と白色不透明固化体が全体的に観察され、 SiO_2 と ZrO_2 に分離しているものと考えられる。このことは、水の添加量が少ない場合、オルトケイ酸エチルは線状重合体になっておりその重合体に Zr^{4+} が配位した構造をしているものと推察される。

3.3 X線回折

熱処理して得られたゲルのX線回折パターンを図3に示す。ただし図3では、前報⁵⁾で示したエタノールのみ溶液からなるゲルの回折パターンも併せて示した。この回折パターンから、いずれの水の量においても T-ZrO_2 と M-ZrO_2 の結晶のみが析出しており、 ZrO_2 - SiO_2 2成分系のものは析出していない。この回折パターンから、水の添加量が多くなるにつれて M-ZrO_2 相が減少していくのが分かる。そこで、水の添加量の違いによる T-ZrO_2 と M-ZrO_2 の相対強度の変化についてプロットしたのが、図4である。比較のために行った ZrO_2 単

Fig. 2. Photographs of the ZrO_2 - SiO_2 mixture calcined at 1500°C for 2 h.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of powders calcined at 1500°C for 2 h.

Fig. 4. Variation of $I_T(111) / (I_M(111) + I_T(111) + I_M(111))$ of powders calcined at 1500°C for 2 h plotted against the amount of added H₂O.

体の回折パターンにおいては、熱処理温度が 400°C 以下のときは T-ZrO₂ 単相、温度上昇に伴い、M-ZrO₂ が析出し始め、1500°C のときは M-ZrO₂ 単相であった。更に神谷ら²⁾は、ZrO₂-SiO₂ 系については ZrO₂ が 26 wt% 以上でかつ 1100°C 以上で熱処理した場合にのみ M-ZrO₂ が析出することを示している。以上のことと、本実験の場合とは異なった傾向を示しているが、次のように考察されよう。すなわち、3.1 節にも述べたように

水の添加量によってオルトケイ酸エチルは、線状重合体から 3 次元又は球状重合体に変化しているが、1500°C に加熱しても ZrO₂-SiO₂ 2 成分系の結晶が析出していないことから考えると、ゲル体には Si-O-Zr の結合は存在していないと推察される。したがって水の添加量が少ない場合は、Si-O 線状重合体の骨格構造の周りに Zr⁴⁺ が弱く配位し、多い場合は Si-O 3 次元重合体の網目構造になり Zr⁴⁺ イオンは、その網目構造の空けきの位置に入っていると考えられる。これを熱処理すると線状重合体の周りに配位している Zr⁴⁺ は、粒成長を起こし、M-ZrO₂ に転移しやすくなるものと考えられる。一方、3 次元網目構造の空けき位置に入っている Zr⁴⁺ は、SiO₂ と ZrO₂ に分相しやすく、その結果生成した ZrO₂ 粒子は、SiO₂ の骨格に囲まれた構造をしており、更に微細な粒子と推察されるが今後の確認が必要である。

T-ZrO₂ の室温安定性に関しては、粒径効果とマトリックス効果が知られている⁹⁾。つまり、生成した微細な ZrO₂ 粒子は、過剰な表面エネルギーを持ち、表面エネルギーの低い T-ZrO₂ が安定に存在し、更にマトリックスと ZrO₂ のひずみエネルギーが増すことによって T 相から M 相への転移を抑制していると考えられている。本実験の結果は、上述と同様の理由により水の添加量が多くなるほど、T-ZrO₂ が安定に存在しているものと考えられる。著者らは、前報⁹⁾において T-ZrO₂ と非晶質 SiO₂ からジルコンが合成できることを示したが、本研究の場合 T-ZrO₂ の析出が多いわりにはジルコンの生成が進行しなかった。ジルコン合成という観点から考えると、Si-O と Zr⁴⁺ の相互作用性を高める必要があるものと考えられる。以上のことから図 4 を考察すると水の添加量が 5 ml から 10 ml の間で急激に T-ZrO₂ が生成していることから、この間に Si-O 結合が線状から 3 次元状重合体に遷移しているものと推察される。

4. 総 括

オキシ塩化ジルコニウムのエタノール溶液とオルトケイ酸エチルの 1:1 モル組成からなる混合溶液にそれぞれ水を 5, 10, 20, 25 ml 加え、混合後、自然放置しゾルゲル法により固化体及び ZrO₂-SiO₂ 系からなる熱処理体を得た。その結果以下のことが分かった。

(1) 混合溶液は、水含有量が多くなるにつれてゲル化に要する時間が長くなり、き裂の数は少なく透明体になる傾向があった。また水の含有量により繊維状、塊状のものが得られた。

(2) 熱処理したゲルは、乾燥体の形状を保っており、結晶相は、水の添加量が多くなるにつれて T-ZrO₂ 相が増加する傾向にあった。

(3) ゾルゲル法で得た乾燥体をそのまま熱処理してもジルコンは生成しなかった。ジルコンを合成するため

には、Si-O と Zr^{4+} の相互作用性を高めることが必要であると推察された。

文 献

- 1) M. Nogami and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 99-102 (1986).
- 2) 神谷寛一, 横尾俊信, 岩中雅文, 坂井章人, 作花済夫, “ジルコニアセラミックス, 5”, 宗宮重行, 吉村昌弘編, 内田老鶴圃 (1985) pp. 39-52.
- 3) 野上正行, 窯協, **93**, 195-200 (1985).
- 4) 門側幸宏, 山手 有, 窯協, **93**, 338-40 (1985).
- 5) 菅野善則, 鈴木 正, 材料誌投稿中.
- 6) 例えば, R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238 (1965).
- 7) 神谷寛一, 作花済夫, 水谷通利, 窯協, **86**, 552-59 (1978).
- 8) 神谷寛一, 横尾俊信, 作花済夫, 窯協, **92**, 242-47 (1984).
- 9) 島田昌彦, 佐藤次雄, 化学と工業, **37**, 790-91 (1984).

論文募集——「超伝導セラミックス」 窯業協会誌第6回特集号

窯業協会誌編集委員会

セラミックス高温超伝導体の出現により超伝導の研究が白熱化している。現時点で今後の方向を明確化することはまだ難しいが、 T_c の競争だけでなく、セラミックスの科学と工学の立場からのセラミックス超伝導体の研究もまた非常に重要である。このような観点から、セラミックス超伝導体に関する物性、構造、反応、合成、加工、応用などの広範囲の論文を募集します。内容範囲は一応、酸化物系に限定しますが、必ずしも T_c やマイスナー効果の測定を含む必要はありません。

— 記 —

原稿締切：昭和62年11月20日（金）必着。厳守願います。遅れた場合は一般論文扱いとなります。

原稿の種類：論文及びノート（投稿規程参照，英文での投稿歓迎）

原稿の長さ：図表を含め会誌刷り上がり論文は5ページ，ノートは3ページ以内を原則とします（会誌1ページは250字詰原稿用紙9.6枚，英文の場合はA4判の用紙に1行60字，ダブルスペース28行で2.5枚，あるいは図表約6枚に相当します）。

内 容：上記の分野における研究で，印刷物として未発表のもの。

予 約：昭和62年11月10日（火）までに投稿予定原稿の種類と標題及び50字以内の要旨を1件ごとに1枚の葉書で窯業協会誌編集委員会にお知らせ下さい。

審 査：通常の窯業協会誌への投稿論文と同様の審査を行います，論文（掲載等）の取り扱いについては編集委員会に御一任願います。

掲 載：昭和63年4月号又は5月号（予定）。

原稿執筆に当たっては窯業協会誌投稿規程（窯業協会誌1986年12月号）を御覧下さい。ワードプロセッサ利用の場合は窯業協会誌1987年4月号に原稿の作成方法が掲載されています。また，投稿原稿の表紙に特集号「超伝導セラミックス」と明記して下さい。