

明 細 書

発明の名称： タングステン酸ジルコニウムの製造方法

技術分野

[0001] この明細書は、タングステン酸ジルコニウムを製造する方法を開示するものである。

背景技術

[0002] 通常の物質が熱せられると膨張するのに対し、昇温により収縮する負の熱膨張を示す物質の一つとしては、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) がある。そのような負の熱膨張材料は、たとえば、フィラーとして樹脂等の正の熱膨張材料と混ぜ合わせることで熱膨張が抑制された複合材料とし、それを、電子部品に搭載される半導体チップの封止材に用いること等が期待されている。

[0003] 用途によっては、たとえばサブミクロンオーダーといったような微細な粉末状のタングステン酸ジルコニウムが求められる。そのような微細なタングステン酸ジルコニウムを製造する方法には、水熱法等がある。

[0004] たとえば特許文献1は、「タングステン酸塩水溶液と $Zr=O$ 構造を有するジルコニウム化合物水溶液と濃塩酸とからなる混合液を加熱処理する水熱合成法で前駆体を合成し、これを $600^{\circ}C$ 程度の温度で熱処理する方法」を挙げた上で、「水熱合成法では1マイクロメートル以下の小さな粒子を合成できるメリットがあるが、前駆体の合成に塩酸酸性液中 $130^{\circ}C$ 以上という合成条件が必要なため、耐酸性のフッ素樹脂内筒を有する耐圧オートクレーブが用いられている。また、長時間反応させないと（例えば反応温度が $150^{\circ}C$ であれば6時間以上）前駆体収率が50%以上にならない。そのため量産が難しく、製造コストがかかる問題がある。」という問題に着目している。この問題を解決するため、特許文献1では、「 ZrW_2O_8 粒子の製造方法であって、タングステン酸塩水溶液と $Zr=O$ 構造を有するジルコニウム化合物水溶液と濃塩酸とを含む混合液を反応容器中で反応容器内の液相と気相間に

温度差を設けて加熱処理して ZrW_2O_8 前駆体粒子を生成した後、前記 ZrW_2O_8 前駆体粒子を熱処理して ZrW_2O_8 粒子を製造する ZrW_2O_8 粒子の製造方法」が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-179915号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 水熱法等の合成では、特許文献1にも記載されているように、塩酸系を用いることが多い。しかるに、塩酸系を用いた場合は、ジルコニウム及びタングステンを含む原料から、 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 等の前駆体を合成する際に結晶が針状に成長し、それにより得られる前駆体が針状のものになる。そのような針状の前駆体を加熱してタングステン酸ジルコニウムを製造すると、タングステン酸ジルコニウムも針状になる傾向がある。針状のタングステン酸ジルコニウムでは、フィラーとして樹脂等に混合した際に、粘度が増して流動性（チクソ性）が悪化することが懸念される。

[0007] この明細書では、針状の生成物を抑制し、粒状の生成物を得ることができるタングステン酸ジルコニウムの製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] この明細書で開示するタングステン酸ジルコニウムの製造方法は、ジルコニウム及びタングステンを含む原料を耐圧容器内において、圧力の作用下で加熱して反応させ、前駆体を得る反応工程と、前記前駆体を加熱し、 ZrW_2O_8 を含む生成物を得る熱処理工程とを含み、前記反応工程にて、前記耐圧容器内に硫酸イオンが存在する状態で、前記原料を反応させるというものである。

発明の効果

[0009] 上記のタングステン酸ジルコニウムの製造方法によれば、針状の生成物を

抑制し、粒状の生成物を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]一の実施形態に係るタングステン酸ジルコニウムの製造方法において、反応工程でソルボサーマル法を用いる場合の一例を示すフロー図である。
- [図2]他の実施形態に係るタングステン酸ジルコニウムの製造方法において、反応工程で水熱法又はドライゲルコンバージョン（D G C）法を用いる場合の一例を示すフロー図である。
- [図3]実施例1で得られた生成物のX線回折プロファイルである。
- [図4]実施例1で得られた生成物のSEM画像である。
- [図5]実施例2で得られた生成物のX線回折プロファイルである。
- [図6]実施例2で得られた生成物のSEM画像である。
- [図7]実施例3で得られた生成物のX線回折プロファイルである。
- [図8]実施例3で得られた生成物のSEM画像である。
- [図9]実施例4で得られた各生成物のX線回折プロファイルである。
- [図10]実施例4の硫酸濃度1.0Mの条件で得られた生成物のSEM画像である。
- [図11]実施例4の硫酸濃度0.5Mの条件で得られた生成物のSEM画像である。
- [図12]実施例4の硫酸濃度0.25Mの条件で得られた生成物のSEM画像である。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下に、上述したタングステン酸ジルコニウムの製造方法の実施形態について詳細に説明する。

一の実施形態に係るタングステン酸ジルコニウムの製造方法には、ジルコニウム及びタングステンを含む原料から前駆体（ $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 等）を合成する反応工程と、その前駆体を加熱し、 ZrW_2O_8 を含む生成物を得る熱処理工程とが含まれる。

- [0012] 反応工程には、たとえば、ソルボサーマル法、水熱法又は、ドライゲルコ

ンバージョン（D G C）法等を用いることができる。そのような合成法では、上記の原料を耐圧容器（オートクレーブ）内にて、圧力の作用下で加熱して反応させる。ソルボサーマル法又は水熱法の場合、加圧及び加熱時に、溶媒としての有機溶媒又は水の液相中で原料を攪拌する。D G C法の場合、原料の加圧及び加熱は、溶媒の蒸気を含む気相中にて行う。

[0013] ソルボサーマル法、水熱法又はD G C法等のいずれの方法を採用するとしても、この実施形態では、反応工程で、耐圧容器内にて硫酸イオンを存在させ、硫酸イオンの存在下で原料を反応させる。これにより、針状の前駆体の生成が抑制され、粒状の前駆体を得ることができる。硫酸イオンによって前駆体が粒状の結晶になるのは、耐圧容器内の硫酸イオンが、核生成は阻害しないが、結晶成長を抑制するように作用することによるものと考えられる。多くの場合、核生成が起こった後に水酸化物として結晶化する際に、結晶構造（t e t r a g o n a l）の特性上、縦方向に結晶が成長するのに対し、この実施形態では、硫酸イオンがその成長の阻害剤として働くと考えられる。但し、そのような理論に限定されるものではない。なお、水熱法で塩酸系ないし塩化物を使用すると、針状ないし棒状の生成物になることは、“Hydrothermal synthesis of ZrW_2O_8 nanorods” (X. Xing et al., January 2006, Physica B 371, p. 81 - 84) に示されている。

[0014] （原料）

原料には、ジルコニウム化合物及びタングステン化合物を用いることができる。ジルコニウム化合物としては、硫酸ジルコニウム（ $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ ）等を挙げることができる。タングステン化合物として、タングステン酸ナトリウム（ Na_2WO_4 ）、パラタングステン酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ）等を挙げることができる。そのような化合物は水和物であってもよい。

[0015] 原料のジルコニウム化合物及び／又はタングステン化合物は、硫酸塩等のように硫酸を含むことが好ましい。これにより、反応工程での原料の加熱及び加圧が、硫酸イオンの存在する状態で行われやすくなる。この観点から原料は、ジルコニウム化合物として硫酸ジルコニウムやその水和物を含むこと

が好適である。但し、反応工程の耐圧容器内に硫酸イオンを存在させることができれば、原料が硫酸を含むことは必須ではなく、それに代えて又は加えて、後述するように、耐圧容器内に硫酸を添加すること、及び／又は、原料ゲルに硫酸を含浸させること等が可能である。

[0016] 原料中のジルコニウム化合物とタングステン化合物との比率については、ジルコニウム化合物中のジルコニウムの原子百分率（a t m %）に対するタングステン化合物中のタングステンの原子百分率（a t m %）の比（W / Z r）を、1.0～3.0とすることができる。

[0017] ソルボサーマル法では、図1に示すように、ジルコニウム化合物及びタングステン化合物を含む原料を耐圧容器内に投入して、反応工程を行うことができる。ソルボサーマル法では、耐圧容器内に投入したジルコニウム化合物及びタングステン化合物が、反応工程の高温・高圧下で溶媒中に溶解する等して溶媒中で均一に混合し、その状態で合成反応が起こると考えられるためである。一方、D G C法や水熱法では、図2に示すように、ジルコニウム化合物及びタングステン化合物に対して次に述べるゲル作製工程を行い、それにより得られる原料ゲルを原料として反応工程で使用するすることができる。D G C法や水熱法において、たとえば、原料のジルコニウム化合物としての硫酸ジルコニウム水溶液と、タングステン化合物としてのタングステン酸ナトリウム水溶液とを混合すると、直ちに沈殿ないし共沈してゲル状になる。そのようなゲル作製工程を経た後、そこで得られる原料ゲルを反応工程に供することができる。いずれの方法や工程であっても、硫酸イオンの存在下で反応させることにより、針状の結晶の生成を抑制することができる。

[0018] （ゲル作製工程）

水熱法やD G C法による場合、ゲル作製工程では、ジルコニウム化合物及びタングステン化合物を含む原料を、水等の液体中で混ぜ合わせて、原料ゲルを作成する。

[0019] 具体的には、たとえば、硫酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物を純水に添加して硫酸ジルコニウム水溶液等とし、タングステン酸塩等のタングス

テン化合物を純水に添加してタングステン酸塩水溶液等とした後、それらを混ぜ合わせて攪拌することがある。このときの攪拌速度は、両水溶液が均一に混合できれば特に問わない。また、液温は、pHが変化するほどの極端な高温もしくは低温でなければよく、室温ないし常温とすることができる。条件は適宜変更することができる。

[0020] これにより、ゲル状の共沈物が生成し得る。その後、吸引濾過ないし減圧濾過等の濾過その他の固液分離を行い、必要に応じて純水による洗浄を行ってから、たとえば真空雰囲気の下で乾燥させると、原料ゲルが得られる。原料ゲルには、硫酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物及び、タングステン酸塩等のタングステン化合物がそれぞれ分散した状態で含まれ得る。

[0021] (反応工程)

反応工程では、ソルボサーマル法、水熱法又はDGC法等により、原料ないし原料ゲル中のジルコニウム化合物及びタングステン化合物から、前駆体を合成する。

[0022] ソルボサーマル法や水熱法、DGC法は、溶媒を含む液相又は気相中で原料の溶解及び析出を生じさせるものであり、固相反応に比して安定して容易に合成を行うことができ、また、反応生成物の結晶性及び組成均一性が高い等といった利点がある。

[0023] ソルボサーマル法では、耐圧容器内に、ジルコニウム化合物及びタングステン化合物を含む原料を有機溶媒とともに投入し、有機溶媒の液相中で攪拌しながら、当該原料を圧力（たとえば後述の自己発生圧又はそれよりも高い圧力）の作用下で加熱して反応させる。有機溶媒は、1, 4-ブタンジオール等のジオール等を含むものとしてすることができる。特に、1, 4-ブタンジオールを含む有機溶媒を使用したときは、硫酸による1, 4-ブタンジオールの脱水反応により、テトラヒドロフラン（THF）と水が高温高压下で得られると推測される。この場合、高温高压下での1, 4-ブタンジオールの脱水反応と有機溶媒への原料の溶解が同時に又は次々と起こり、反応が促進すると考えられる。このため、有機溶媒は1, 4-ブタンジオールを含むこ

とが好ましい。たとえば、反応時の液相の攪拌にマグネットスターラー等の攪拌子を使用するのであれば、十分に攪拌するため、攪拌速度を600rpm以上とする場合がある。あるいは、ある程度大きい攪拌羽根ないしパドルを使用する場合は、攪拌速度をそれよりも低くすることもある。攪拌速度は、粒子形状の制御に影響する可能性がある。

[0024] 水熱法は、原料を先述の原料ゲルとするとともに、溶媒を、ソルボサーマル法の有機溶媒に代えて純水等の水を使用することを除いて、ソルボサーマル法と実質的に同様に行うことができる。

[0025] DGC法では、液体の溶媒を入れた耐圧容器内で、当該液体と接触しないように、乾燥させた原料ゲルを配置する。そして、その耐圧容器内にて、溶媒を蒸発させて当該溶媒の蒸気を含む気相中で、加圧（たとえば後述の自己発生圧又はそれよりも高い圧力）及び加熱により原料を反応させる。この溶媒には、水又は、水に硫酸を添加した溶液等を用いることができる。

[0026] 反応工程では、耐圧容器内の温度を100℃～300℃とし、その状態を30分以上、また1時間以上、さらに5時間以上にわたって維持することが好ましい。温度をある程度高くすることにより、比較的短時間のうちに結晶が生成し、また、生成物が非針状の粒状、たとえば角状や球状、さらにはキューブ状等のより望ましい形状になる傾向がある。温度は、ポリテトラフルオロエチレン製もしくはSUS製等とすることがある耐圧容器の材質も考慮して設定され得る。耐圧容器内にそれなりの液量が存在すれば、耐圧容器内では、加熱によって溶媒が蒸発して耐圧容器内の圧力が高まる。反応工程では、耐圧容器内の圧力を意図的に制御することを要せず、所定の温度に加熱したときの蒸気圧（溶媒が示す自己発生圧）による圧力の作用下で反応させればよいが、窒素等の別の気体を供給しておいて圧力が高くなるようにしてもよい。反応時の耐圧容器内の圧力は、自己発生圧以上、一例としては2MPaとすることができ。圧力が高くなりすぎると、溶媒の分解等の懸念がある。また、耐圧容器の仕様その他の条件によっては、耐圧容器内の圧力を30MPa以下、さらに20MPa以下とする場合がある。上記の温度に維

持する時間は、経済性や量産性等を考慮して適宜設定することができるが、24時間以下とする場合がある。このようにして反応工程を行うことで、液相もしくは気相中で原料が溶解するとともに反応生成物が得られる。

[0027] 反応工程で得られる前駆体は、 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ を含むことが多いが、DGC法等では、そのような水酸化物が生成されないこともある。その場合、前駆体は、結晶化しておらずアモルファスの状態となっていることがある。

[0028] 上述したような反応工程では、耐圧容器内で原料ないし原料ゲルを反応させる際に、耐圧容器内に硫酸イオンが存在する状態とする。それにより、針状の前駆体の生成が抑制され、粒状の前駆体を得られやすくなる傾向がある。

[0029] たとえばソルボサーマル法では、原料が硫酸塩を含むものとしたときは、反応工程の耐圧容器内に、その硫酸塩に由来する硫酸イオンが存在するようになる場合がある。

[0030] 水熱法では、ゲル作製工程後の反応工程で耐圧容器内に硫酸イオンを存在させるため、必要に応じて、反応工程を行う際に耐圧容器内に、硫酸を硫酸水溶液等の形態で投入することができる。またDGC法では、反応工程前に、原料ゲルを硫酸水溶液に浸漬させること等により、原料ゲルに硫酸を含浸させておくこともできる。この場合、原料ゲルが硫酸を含むものになり、これを反応工程に供することで耐圧容器内に硫酸イオンが生じる。

[0031] 特にDGC法では、反応時に耐圧容器内に硫酸イオンは、8.2質量%～49.2質量%存在することが好ましい。これにより、微細な前駆体を得られやすくなる。硫酸イオンが少なすぎると、十分に微細化させることができない場合がある。耐圧容器内の硫酸イオンの量は、32.8質量%以下、また16.4質量%以上とすることが好ましい場合がある。なお、ソルボサーマル法では、硫酸イオンが多すぎると収量が低下するおそれがあり、硫酸イオンが少なすぎると、針状の前駆体の生成を十分に抑制できないことが懸念される。水熱法では、硫酸イオンが多いほど微細化する傾向がある。耐圧容

器内の硫酸イオンの量は、32.8質量%以下、また16.4質量%以上とすることが好ましい場合がある。

[0032] 反応後、吸引濾過等による固液分離で得られる前駆体は、たとえば真空雰囲気の下で乾燥させることができる。

[0033] (熱処理工程)

反応工程で生成した前駆体は、熱処理工程で加熱することにより、 ZrW_2O_8 を含む酸化物等の生成物になる。

[0034] 熱処理工程の条件は適宜変更され得るが、たとえば、空气中又は、アルゴン等の不活性雰囲気下で、前駆体を600℃～700℃に0.5時間～3時間にわたって加熱することがある。温度が低すぎる場合や時間が短すぎる場合は、結晶化しないおそれがある。一方、温度が高すぎる場合や時間が短すぎる場合は、一旦結晶化した ZrW_2O_8 が ZrO_2 と WO_3 に分解することが懸念される。

[0035] このようにして製造されるタングステン酸ジルコニウムは、反応工程での針状の前駆体の生成が抑えられたことにより、針状ではなく粒状のものになることが多い。かかる粒状のタングステン酸ジルコニウムは、フィラーとして樹脂等に混合した際に、粘度の増大が抑制されて所要の流動性（チクソ性）が発揮され得る。

[0036] なお、熱処理工程で得られる上記の生成物中の ZrW_2O_8 や、反応工程で得られる先述の前駆体中の $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ の存在は、X線回折法で分析することにより確認することができる。X線回折法では、たとえば、X線回折装置としてRigaku社の製品名SmartLabを用いることが可能であり、分析の条件としては、X線管球(Lab装置)による測定、40kV/30mAとし、Cu source($K\alpha$)を使用し、 $\theta-2\theta$ 測定として集中法で測定することができる。後述する実施例では、そのようなX線回折装置、分析の条件を採用した。

実施例

[0037] 上述したタングステン酸ジルコニウムの製造方法を試験的に実施したので

、以下に説明する。但し、ここでの説明は単なる例示を目的とするものであり、それに限定されることを意図するものではない。

[0038] (実施例1)

タングステン化合物としての400mgの $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び、ジルコニウム化合物としての273mgの $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、有機溶媒の1,4-ブタンジオールとともにオートクレーブ内に投入し、ソルボサーマル法による合成を行った。ここでは、ホットプレート上でオートクレーブを加熱し、加熱時間を6時間とした。この時の、ホットプレートのプレートの実測温度は156℃であった。温度と圧力の関係を圧力計付きの別のオートクレーブを使って調べたところ、温度200℃で2MPaであったので、この反応時のオートクレーブ内の圧力は2MPaかそれ以下の圧力であったと推測される。また反応時は、シリンダー型の回転子(Sm・Co)により600rpmで攪拌を行った。加熱・加圧後に氷浴で急冷した。

[0039] これにより得られた前駆体は灰色白色～薄青色の固体粉末であり、X線回折法で分析すると、 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ のピークが確認された。

[0040] その後、上記の前駆体に対し、700℃で3時間にわたって加熱する熱処理を施し、生成物を得た。この生成物は白色の固体粉末であり、図3に示すX線回折プロファイル(sample)となり、タングステン酸ジルコニウム(ZrW_2O_8)が生成されていた。また、熱処理後の生成物のSEM画像を、図4に示す。図4より、生成物は針状のものが抑制されており、粒状のものが多く含まれていることがわかる。

[0041] (実施例2)

ソルボサーマル法の加熱時間を8時間に変更し、プレートの実測温度が161℃になったことを除いて、実施例1と同様にして前駆体の合成及び熱処理を行い、生成物を得た。なお、このプレートの実測温度は、実施例1のプレートの実測温度と同程度であり、反応時の耐圧容器内の温度も実施例1とほぼ同じであったと推測される。これにより得られた生成物のX線回折プロファイル及びSEM画像をそれぞれ、図5及び6に示す。

[0042] 図5より、この生成物にも、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) が含まれていたことがわかる。また図6より、生成物は、針状のものよりも粒状のものが多くなったことがわかる。

[0043] (実施例3)

タングステン化合物としての11742、7mgの $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ を、蒸留水50mLに添加して、タングステン酸塩水溶液とした。また、ジルコニウム化合物としての6325、9mgの $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ を、蒸留水50mLに添加して、ジルコニウム塩水溶液とした。それらの水溶液を混ぜ合わせ、イオン交換液中、20℃の温度にて600rpmで攪拌し、吸引濾過を行うとともに蒸留水100mLで洗浄して、原料ゲルを得た。

[0044] 次いで、上記の原料ゲルに16.4質量%の硫酸を含浸させ、当該原料ゲルを16.4質量%の硫酸とともにオートクレーブ内に投入し、DGC法による合成を行った。ここでは、溶媒として蒸留水を使用し、加熱時間を12時間とし、オートクレーブの設定温度を150℃とした。反応時にオートクレーブ内は、温度が150℃であり、圧力が蒸気圧曲線より0.5MPaであったと考えられる。加熱・加圧後に氷浴で急冷した。

[0045] これにより得られた前駆体は灰色の固体であり、X線回折法で分析すると、 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ のピークが確認された。

[0046] その後、上記の前駆体に対し、600℃で3時間にわたって加熱する熱処理を施し、生成物を得た。この生成物は白色の固体であり、図7に示すX線回折プロファイルとなり、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) が生成されていた。また、熱処理後の生成物のSEM画像を、図8に示す。図8より、生成物は針状のものが抑制されており、粒状のものが多く含まれていることがわかる。

[0047] (実施例4)

実施例3と同様にして原料ゲルを得た。次いで、原料ゲルに硫酸を含浸せず、当該原料ゲルを硫酸水溶液とともにオートクレーブ内に投入し、水熱法による合成を行った。ここでは、加熱時間を12時間とし、オートクレー

ブの設定温度を150℃とした。反応時にオートクレーブ内は、温度が150℃であり、圧力が蒸気圧曲線より0.5 MPaであったと考えられる。また反応時は、シリンダー型の回転子（Sm・Co）により600 rpmで攪拌を行った。加熱・加圧後に氷浴で急冷した。このような合成を、上記の硫酸水溶液のモル濃度が1.0 Mである場合、0.5 Mである場合及び、0.25 Mである場合について行い、各条件の下で前駆体を作製した。

[0048] これにより得られた前駆体はいずれも灰色の固体であり、X線回折法で分析すると、図9に示すX線回折プロファイルとなり、 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ のピークが確認された。

[0049] また、上記の各前駆体のSEM画像を、図10～12に示す。図10～12より、前駆体は針状のものが抑制されており、粒状のものが多く含まれていることがわかる。したがって、上記の前駆体に熱処理を施すと、粒状のタングステン酸ジルコニウム（ ZrW_2O_8 ）が得られると推測される。

[0050] 以上より、先述したタングステン酸ジルコニウムの製造方法によれば、針状の生成物が抑制され、粒状の生成物が得られることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] タングステン酸ジルコニウムを製造する方法であって、
ジルコニウム及びタングステンを含む原料を耐圧容器内において、
圧力の作用下で加熱して反応させ、前駆体を得る反応工程と、
前記前駆体を加熱し、 ZrW_2O_8 を含む生成物を得る熱処理工程と
を含み、
前記反応工程にて、前記耐圧容器内に硫酸イオンが存在する状態で、
前記原料を反応させる、タングステン酸ジルコニウムの製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程で、溶媒として有機溶媒を使用し、該有機溶媒の液相
中で前記原料を反応させ、
前記原料が、ジルコニウム化合物及びタングステン化合物を含み、
前記ジルコニウム化合物及びタングステン化合物のそれぞれを、前
記溶媒とともに前記耐圧容器内に投入し、前記反応工程を行う、請求
項1に記載のタングステン酸ジルコニウムの製造方法。
- [請求項3] 前記有機溶媒が、ジオールを含む、請求項2に記載のタングステン
酸ジルコニウムの製造方法。
- [請求項4] 前記有機溶媒が、1, 4-ブタンジオールを含む、請求項2に記載
のタングステン酸ジルコニウムの製造方法。
- [請求項5] 前記ジルコニウム化合物及び／又は前記タングステン化合物が、硫
酸塩を含む、請求項2に記載のタングステン酸ジルコニウムの製造方
法。
- [請求項6] 前記反応工程で、溶媒としての水の液相中にて攪拌しながら、又は
、溶媒の蒸気を含む気相中にて、前記原料を反応させ、
前記反応工程の前に、ジルコニウム化合物とタングステン化合物と
を液体中で混合してから乾燥し、ジルコニウム化合物及びタングステ
ン化合物が分散した原料ゲルを作製するゲル作製工程をさらに含み、
前記原料ゲルを、前記反応工程で前記原料として用いる、請求項1
に記載のタングステン酸ジルコニウムの製造方法。

- [請求項7] 前記反応工程で、前記耐圧容器内に前記原料ゲル及び前記溶媒とともに、硫酸を投入する、請求項6に記載のタングステン酸ジルコニウムの製造方法。
- [請求項8] 前記ゲル作製工程で用いる前記ジルコニウム化合物及び／又は前記タングステン化合物が、硫酸塩を含む、請求項6に記載のタングステン酸ジルコニウムの製造方法。
- [請求項9] 前記反応工程で、溶媒の蒸気を含む気相中にて前記原料を反応させ、
前記原料ゲルに硫酸を含浸させ、当該原料ゲルを前記反応工程で用いる、請求項6に記載のタングステン酸ジルコニウムの製造方法。
- [請求項10] 前記前駆体が、 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のタングステン酸ジルコニウムの製造方法。