水ガラスを原料とするケイ酸ニッケルの合成

谷田部 純*・熊田 稔・伊香輪恒男・影山俊文

関東学院大学工学部工業化学科, 236 横浜市金沢区六浦町 4834

*西東京科学大学理工学部物質工学科, 409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 2525

Synthesis of Nickel Silicate Using Nickel Nitrate and Water Glass as Raw Materials

Jun YATABE*, Minoru KUMADA, Tsuneo IKAWA and Toshifumi KAGEYAMA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University,
4834, Mutsuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236*Department of Materials, Faculty of Science and Engineering, The Nishi-Tokyo University,
2525, Yatsusawa, Uenohara-machi, Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-01

[Received August 30, 1994; Accepted January 19, 1995]

A precursor of nickel silicate was synthesized by the reaction of nickel nitrate with sodium metasilicate in an aqueous solution. The reaction was carried out by adding a sodium metasilicate solution of 0.75 mol/l to a refluxed nickel nitrate solution of 1.5 mol/l in a drop-wise way and reacted for 1h. The precursor was then sintered at 1200°C for 2h. The reaction can be assumed to proceed by the following process.

The precursor and sintered samples were analyzed by XRD, atomic absorption spectrometry and TG/DTA. The sintered sample was confirmed to be nickel silicate, Ni_2SiO_4 . Nickel hydroxide remaining unreacted in the sintered sample was removed by treating the nickel silicate precursor with an ammonia solution, and cristobalite was also removed from the sintered product by dissolving it in a hydrofluoric acid. The resulting sample was shown to be pure nickel silicate, Ni_2SiO_4 , by XRD.

Key-words: Nickel silicate, Water glass, Synthesis

1. 緒 言

近年、環境問題となっているフロンを安全で簡便な方法で分解し、他の有用な資源として活用する方法が検討されている。このフロンの分解触媒の一つとしてシリカに各種金属酸化物を担持させた無機担持触媒が研究されており、注目されている¹⁾。この担持触媒はシリカ表面に金属酸化物を物理的に付着させただけのものであるため、反応性や寿命などに問題が残る。これに対し金属ケイ酸塩は、ケイ酸塩の骨格をなすケイ素と金属が酸素を介して化学的に結合しているため、担持触媒と比較して安定性や寿命に対して優れているが、天然原料を用いるため化学的純度や鉱物組成に問題があり、目的とする触媒効果を十分に得ることは非常に難しい。

金属ケイ酸塩の化学的合成法として粉末合成法が一般的である。これは目的とする金属酸化物とケイ酸（シリカ）などを混合して焼成する方法である。この方法では焼成条件が非常に厳しく（高温、長時間の焼成を必要として、場

合によっては加圧焼成を行う場合がある）、原料の純度や混合方法が組成に非常に影響するため粉碎・混合や焼成設備などの点に問題が残されている。このため固相法に代わる品位が安定したケイ酸塩の合成法の方の開発が望まれている。

特にケイ酸ニッケルの合成に関しては Akimoto らにより試みられた²⁾が合成されておらず、合成された場合触媒、添加剤及び顔料などとして役立つと考えられる。

著者らは前報³⁾において水ガラスを原料としてこれに塩化亜鉛などの各種亜鉛塩を水溶液中で反応させることによりケイ酸亜鉛を得ることに成功している。そこでこれと同様な方法で硝酸ニッケルと水ガラスよりケイ酸ニッケルを合成することに成功し、更に二、三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

メタケイ酸ナトリウム・九水和物 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) は和光純薬工業製試薬、硝酸ニッケル・六水和物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) などのほかの試薬は関東化学工業製特級試薬をそのまま使用した。

2.2 実験方法

硝酸ニッケルを使用した場合の一般的な合成方法を以下に示す。

硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 43.62 g (150 mmol) を水 50 ml に溶解し、加熱還流しながらメタケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 21.21 g (75 mmol) を水 100 ml に溶解した溶液を約 15 分かけて滴下し、そのまま 1h 反応放置した。反応終了後、室温になるまで放冷し、吸引ろ過で沈殿生成物をろ別し蒸留水 (200 ml × 3) で洗浄、真空乾燥 (40°C, 12h) して薄い緑色の粉末を得た。

更にこの粉末を電気炉で焼成（大気中, 1200°C, 2h）して深緑色粉末の焼成体 9.82 g を得た。

2.3 試料の化学分析

得られた前駆体及び焼成体の分析は特に断らないかぎり以下の方法で行った。

X線回折 (XRD)：島津製作所製 X 線回折装置 XD-610 を用い粉末法によって Cu K α 線, 室温, 大気中, 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA, 走査速度 2°/min で測定した。

原子吸光分析：島津製作所製原子吸光/フレイム分光光度計 AA-670型を用い原子吸光法に基づいて測定した。

なお検量線は原子吸光用ニッケル標準液を用いて作製した。また測定試料は 0.1 g を白金るつぽに取り, これを水で湿らせ濃塩酸 2 ml とフッ化水素酸 10 ml を加えて砂浴上で加熱分解し蒸発乾固させ, ケイ酸が SiF₄ として完全に揮発除去されるまでこの操作を繰り返した。冷却後 3 ml の濃塩酸で残渣を湿らせ, 水 10 ml を加え再度砂浴上で加熱し残渣を溶解させ, これを蒸留水で洗い出しメスフラスコで 100 ml とした。

熱分析：島津製作所製示差熱分析装置 DTA-40型, 同熱重量分析装置 TGA-40型を用い, 測定には白金セルを用い, 標準物質 α -Al₂O₃, 白金-白金ロジウム熱電対を使用し, 大気中, 昇温速度 10°C/min で行った。なお DTA の温度補正は α -石英の昇温時の吸熱ピーク 573°C を用いて補正を行った。

走査型電子顕微鏡 (SEM)：日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-35CF 型を用い金蒸着法で行った。

赤外分光分析 (IR)：島津製作所製赤外分光光度計 IR-460型を用い KBr 錠剤法で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 生成物の X 線回折

2.2節で得られた結晶の構造を検討するため, 得られた粉末 (A) 及びその焼成体 (B) について XRD を行った。この結果を図 1 の (a) 及び (b) に示す。

図 1(a) に見られるように試料 A は全体に明瞭な回折線が得られず非晶質であることが確認された。

一方, 1200°C で焼成した試料 B は図 1(b) に見られるような XRD 図を示し, この回折図は, ケイ酸ニッケル

(Ni₂SiO₄, ASTM 15-388) の回折図と一致しており, この結晶はケイ酸ニッケル Ni₂SiO₄ であった。またこれと一致していない残りの回折線はクリストバライト (ASTM11-695) 及び酸化ニッケル (ASTM 4-835) と一致していることより, 副反応と考えられるクリストバライト及び酸化ニッケルが存在することが認められた。

これは溶液中での合成の際に硝酸ニッケルが加水分解し, 水酸化ニッケルとなり, 続いて焼成により酸化ニッケルになったものと考えられた。また反応溶液は酸性であるためケイ酸ナトリウムがケイ酸となり焼成によりクリストバライトが生成したものと考えられた。

また, 前駆体には焼成体に存在しているクリストバライト及び酸化ニッケルの原料であるケイ酸と水酸化ニッケルの混合物とも考えられるため, これらを混合して, 焼成 (1200°C×2h) を行ったが目的とするケイ酸ニッケルは得られなかった。この結果より試料 A はケイ酸ニッケルの前駆体であると考えた。

また, ケイ酸ニッケルは次の反応式に従うことが推定された。

3.2 焼成時間の影響

3.1節で得られたケイ酸ニッケルには副反応物として酸化ニッケル及びクリストバライトが存在しているが, これは焼成時間が十分でなくケイ酸ニッケルの生成反応が完全でないためと考えられた。そこで焼成時間がケイ酸ニッケルの生成反応に及ぼす影響について XRD によって検討した。この結果を表 1 に示す。

表 1 より 12h 以下ではクリストバライト及び酸化ニッケルが存在していたが, 24h 以上になるとクリストバライトと酸化ニッケルが反応してケイ酸ニッケルとなり, 酸化ニッケルのピークが消滅した。しかし本実験では焼成時間を長くしてもクリストバライトを除去することはできなかった。

3.3 副反応物の除去

3.2節の結果より酸化ニッケルの除去には 24h 以上の焼成が必要であるが, 焼成時間を長くしただけではクリストバライトを除去できず, コスト面からも若干の問題が残ることからほかの方法による除去方法について検討した。

3.3.1 アンモニア水溶液による水酸化ニッケルの除去

得られたケイ酸ニッケルに酸化ニッケルが含まれた原因

Fig. 1. XRD patterns of the products.
(a) Reaction product of Na₂SiO₃ and Ni(NO₃)₂ before sintered,
(b) Sintered product of (a) at 1200°C,
(c) Sintered product of (a) by NH₄OH treatment,
(d) Sintered product of (c) by HF treatment.
■ Ni₂SiO₄ (ASTM 15-388), ▲ Cristobalite (ASTM 11-695), ● Nickle oxide (ASTM 4-835).

Table 1. Influences of Sintering Time to a Sintering Products Prepared by Na₂SiO₃ and Ni(NO₃)₂

Sintering time / h	1	3	6	12	24	36
Sintering product	○△□	○△□	○△□	○△□	○△	○△

○;Ni₂SiO₄, △;Cristobalite, □;NiO,

は、3.1節で述べたように水酸化ニッケルが原因と推定した。

ケイ酸ニッケル中に存在する水酸化ニッケルはアンモニア水に溶解する⁴⁾ことから試料 A を濃アンモニア水で洗浄した後乾燥 (40°C, 12h), 更に電気炉で焼成 (大気中, 1200°C, 2h) した焼成体 (C) の XRD の結果を図 1 の (c) に示す。

図 1 (c) の回折図からは試料 C は酸化ニッケルのピークが消滅し、ケイ酸ニッケルとクリストバライトの混合体となっていることが確認された。このことから焼成体に存在する酸化ニッケルは硝酸ニッケルが一部加水分解を起こし水酸化ニッケルになることが原因であることが判明した。また併せて試料 A をアンモニア水で洗浄することにより、焼成体から酸化ニッケルを除去できることが明らかとなった。

3.3.2 フッ化水素酸によるクリストバライトの除去

上記の方法ではクリストバライトは除去できないため得られた試料 C からクリストバライトを除去する方法について検討した。

試料 C を 1.0 g テフロン製ビーカーに取り、これに 46% フッ化水素酸 10 ml を加え 1h 静置した。静置後、溶液を汙過し残留物を蒸留水で中性になるまで洗浄、真空乾燥 (40°C, 12h) を行い緑色の結晶 (D) を得た。この結晶の XRD の結果を図 1 の (d) に示す。

図 1 (d) よりフッ化水素酸処理前の試料 C にはクリストバライトのピークが確認されたが、フッ化水素酸処理した試料 D にはクリストバライトのピークが消滅しケイ酸ニッケルのピークのみが確認された。

これより結晶中のクリストバライトはフッ化水素酸で処理するとクリストバライトが除去できることが確認された。

3.4 結晶のニッケルの原子吸光分析

XRD より試料 B はケイ酸ニッケル、クリストバライト及び酸化ニッケルの混合物であることが判明した。また、試料 A をアンモニア水で洗浄し焼成後フッ化水素酸処理を行った試料 D はケイ酸ニッケルがであることが XRD 上で分かったが、更に結晶の組成を確認するため試料 D のニッケルの含有量を原子吸光法に基づいて分析した。この結果を表 2 に示す。

表 2 から結晶のニッケル含有量は多少のばらつきはあるものの理論値 ($2\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{SiO}_4 \times 100 = 56.0\%$) と比較すると $55.8/56.0 = 0.996$ となり、結晶中のケイ酸ニッケルの純度は 99.6% でありほぼ理論値と一致した。

Table 2. Contents of Ni in a Sintered Products Prepared with Na_2SiO_3 and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ by NH_4OH and HF Treatment

1	2	3	4	5	Av.
55.7	55.8	55.8	55.9	55.7	55.8

3.5 走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

試料 A は薄い緑色を示す微粉末、試料 B は深緑色を呈する硬い固体であった。この二つの試料の表面の違いを調べるために A 及び B の SEM 写真を検討した。この結果を図 2 に示す。

図 2 より A は表面が多孔質のようにになっているが、D はところどころに六方晶の塊が確認され、結晶化が進んでいることが確認された。

3.6 熱分析

試料 A は 1200°C の焼成により Ni_2SiO_4 であることが確認されたので結晶化の温度を確認するため熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) を行った。この結果を図 3 に示す。

図 3 に見られるように DTA 曲線は 430°C 付近で発熱を起こしていることからこの温度で結晶化が起きていると考えられた。これを確認するため試料 A を 350°C 及び

Fig. 2. SEM photographs of the products. (a) Reaction product of Na_2SiO_3 and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ before sintered, (b) Sintered product of (a) at 1200°C.

Fig. 3. Thermal analysis of the reaction product prepared with Na_2SiO_3 and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

500℃で2h 焼成を行ったものについて XRD を行った結果、350℃では非焼質であったのに対し500℃では完全ではないがケイ酸ニッケルのピークが数本確認されたことより、430℃付近で結晶化が起きていることが確認された。

一方、TG 曲線は約150℃から800℃の間で約17%の重量減少を示し、計算値 ($2.5\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}_2\text{SiO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \times 100 = 17.6\%$) より前駆体は結晶水を2.5分子持つ $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の組成を持っていることが示唆され、焼成によって結晶水が離脱することが確認され(2)式が推定された。また800℃付近からは TG 曲線は一定となったことから(2)式が推定された。

3.7 前駆体及び焼成体の赤外分光分析 (IR)

熱分析により試料 A は結晶水を持つ前駆体でこれを1200℃で焼成することによって結晶水の取れた B となることが確認されたため、A 及び B について IR の測定を行った。この結果を図4に示す。

試料 A には結晶水あるいは付着水と思われる OH 基の吸収帯⁵⁾が3400及び1630 cm^{-1} に認められるのに対して、1200℃で焼成した B にはまったく確認されないことから焼成により完全に水分が除去されたと考えられる。

また1100, 790及び470 cm^{-1} の Si-O の吸収帯⁵⁾は前駆体及び焼成体の両方で確認された。

3.8 ケイ酸ニッケルの合成における各種反応条件の影響

3.1～3.4節でケイ酸ニッケルが合成できることが分かったため硝酸ニッケルとメタケイ酸ナトリウムのモル比、滴下する硝酸ニッケルの濃度、反応時間及び反応温度の各条件を変化させてケイ酸ニッケルの収率に及ぼす影響を検討した。この結果を表3に示す。なおケイ酸ニッケルの収率はアンモニア水とフッ化水素酸処理を行ったものについて反応式(1)式に誘導された計算式に基づいて行った。

表3のように各種条件を変えて硝酸ニッケルの結晶の組成及びその収率に及ぼす影響について XRD, TG, DTA の結果に基づいて検討を行ったところ、ともに生成物は $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の組成を持っていることが確認された。

硝酸ニッケルとメタケイ酸ナトリウムのモル比 (mol/mol) は2以上になるとケイ酸ニッケルの収率にほとんど

Table 3. Synthesis of Ni_2SiO_4 Using Na_2SiO_3 and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ as Raw Materials

Molar ratio ^{a)}	Concentration ^{b)}	Time/h	Temp./℃	Yield/%
1.0	3.0	3	Reflux ^{c)}	27
2.0	3.0	3	Reflux	59
3.0	3.0	3	Reflux	58
4.0	3.0	3	Reflux	57
5.0	3.0	3	Reflux	57
2.0	1.0	3	Reflux	60
2.0	2.0	3	Reflux	58
2.0	4.0	3	Reflux	59
2.0	5.0	3	Reflux	59
2.0	3.0	1	Reflux	58
2.0	1.0	5	Reflux	57
2.0	1.0	10	Reflux	60
2.0	1.0	24	Reflux	57
2.0	3.0	3	r.t.	52
2.0	3.0	3	60	48

a) Molar ratio of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (mol/mol),

b) Concentration of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (mol/l), c) About 104℃,

影響せず、更にモル比が2以下では収率が低いことから硝酸ニッケルとメタケイ酸ナトリウムのモル比は2が最適であり、この事実より反応は以下に述べる式に従っていることが推定された。

滴下する硝酸ニッケルの濃度は1.0 mol/l が最もよいが、濃度が高くなっても収率にほとんど変化が認められないことから濃度の影響はほとんどなく、また反応時間も収率に及ぼす影響はほとんどなく反応は迅速に進行していることが分かった。

また反応温度が収率に及ぼす影響は、室温及び60℃の方が還流時より低い値を示した。これは X 線分析において酸化ニッケルの量が還流時より多くなっていることから、硝酸ニッケルの加水分解が優先して起こっているためケイ酸ニッケルの収率が低下したものと考えられた。以上より反応温度は室温及び60℃では副生成物の量が増加することより反応は加熱還流下で行った方がよいということが分かった。

4. 総 括

以上の結果を総括すると以下の事実が明らかになった。

(1) 硝酸ニッケル水溶液にメタケイ酸ナトリウムを加えることにより、含水ケイ酸ニッケル前駆体を合成することに成功した。

Fig. 4. IR spectrum of the products.
(a) Reaction product before sintered,
(b) Sintered product of the (a) at 1200℃.

(2) このケイ酸ニッケルの前駆体の分子式は $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ であった.

(3) 得られたケイ酸ニッケルの前駆体を 1200°C で 2h 焼成することにより Ni_2SiO_4 の組成をもつ結晶となった.

(4) 得られたケイ酸ニッケルの焼成体には酸化ニッケルとクリストバライトを含有していることが分かった.

(5) 前駆体をアンモニア水で洗浄して焼成することにより焼成体中の酸化ニッケルを除去できることを明らかにした.

(6) 焼成体をフッ化水素酸処理することにより焼成体中のクリストバライトを除去できることを明らかにした.

(7) ケイ酸ニッケルの合成における反応式は次のように推定した.

謝 辞 本研究を行うに当たり価値あるご指導を賜りました東京工業大学資源化学研究所・森川 豊先生, 同上田 渉先生に深く謝意を表します.

文 献

- 1) W. Ueda, S. Tomioka, Y. Morikawa, M. Sudo and T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 879-80 (1990).
- 2) S. Akimoto T. Katsura, Y. Shono, H. Fujisawa and E. Komada, *J. Geophys. Res.*, 70, 5269 (1965).
- 3) 谷田部 純, 山田静夫, 伊香輪恒男, 影山俊文, 日化, 1992, 565.
- 4) “化学大事典 5”, 共立出版 (1987) p. 33.
- 5) Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and T. Misono, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 672 (1987).