— 一般論文 —

(日本化学会誌, 1992, (5), p. 565~569)

© 1992 The Chemical Society of Japan

水ガラスを原料とするケイ酸亜鉛の合成

(1991 年 12 月 4 日 受理)

谷田部 純・山田 静夫[†]・伊香輪恒男・影山 俊文*

塩化亜鉛とメタケイ酸ナトリウムを水溶液中で反応させることにより、高純度の Zn_2SiO_4 を合成することに成功した。

反応は以下に示す反応式によって進行するものと推定される。

合成されたケイ酸亜鉛をX線回折、原子吸光分析、熱分析を行った結果 Zn_2SiO_4 であることが判明した。

1 緒 言

ケイ酸亜鉛はケイ酸亜鉛鉱として天然に存在し、主に顔料や陶磁器の釉薬などに使用され、近年においてはブラウン管の蛍光体や避雷針・電圧安定化素子など¹⁾に用いられる電圧非直線抵抗体の材料として広く使用されている。また Sagou²⁾らによりケイ酸亜鉛はメタノールを脱水素してホルムアルデヒドを合成する際の好適な触媒としての使用例が報告されている。

特に電圧非直線抵抗体の材料には高純度で安定した組成を持つケイ酸亜鉛が必要であるが、ケイ酸亜鉛は天然鉱石として産するがその純度は決して高いとはいえない。

ケイ酸亜鉛の化学的合成法には酸化亜鉛(ZnO)とケイ素(SiO_2)の粉末を混合して焼成する粉末合成法³⁾があるが、この方法では混合を十分に行わないと不均一になってしまい不純物を含むという欠点を持つ。またメタケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3)を原料としてアンモニウム型陽イオン交換樹脂を用いメタケイ酸アンモニウムをつくり、アンモニウムイオンと亜鉛イオンを交換反応して合成する方法⁴⁾があるが、この方法では均一なケイ酸亜鉛が得られるものの工程が複雑であり反応条件が厳しいという欠点を持っている。

著者らはメタケイ酸ナトリウム・九水和物($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)と塩化亜鉛(ZnCl_2)あるいは硝酸亜鉛・六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)などを水溶液中で直接反応させて高純度のケイ酸亜鉛(Zn_2SiO_4)合成することに成功し、さらに二三の見解を得たので報告する。

関東学院大学工学部工業化学科 236 横浜市金沢区六浦町

[†] 東曹産業株式会社 102 東京都千代田九段南

1) 三菱電機株式会社, 日公特, 昭 60-11219(1985).

2) M. Sagou, T. Deguchi, S. Nakamura, *Successful Design of Catalyst*, 1988, 139.

3) 柴田雄次, 木村健二郎, “無機化学全書Ⅷ”, 丸善 (1986) p. 278.

4) 三菱電機株式会社, 日公特, 昭 60-11220(1985).

2 実 験

2.1 試薬

メタケイ酸ナトリウム・九水和物($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)は和光純薬製試薬, 塩化亜鉛(ZnCl_2), 硝酸亜鉛・六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), などは関東化学製特級試薬をそのまま使用した。

2.2 実験方法

一般的な合成法を以下に示す。

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 に溶解し加熱還流(約 104°C)しながら塩化亜鉛(ZnCl_2) 20.5 g (150 mmol) を水 60 ml に溶かした溶液を約 15 分かけて滴下しそのまま 1 時間反応放置した。

反応終了後、室温になるまで放冷し、吸引濾過して沈殿生成物を濾別し、蒸留水(200 ml $\times$ 3)で洗浄、真空乾燥(40°C , 12 h)して白色の結晶を得た。さらにこの結晶を電気炉で焼成(大気中, 1300°C , 3 h)して白色粉末の焼成体を得た。ケイ酸化合物の収率は 1300°C で焼成した物について推定した計算式に基づいて行った。

3 実験結果および考察

3.1 生成物のX線回折

この結晶の構造を検討するために得られた結晶およびその焼成体を(株)島津製作所製X線分析装置 XD-610 型を用い粉末法により $\text{Cu-K}\alpha$ 線で室温、大気中、管電圧 20 kV, 管電流 20 mA, 走査速度 $2^\circ/\text{min}$ において測定した。この結果を図 1 に示す。

なお、図 1 には参照のため原料のメタケイ酸ナトリウム、塩化亜鉛, Zn_2SiO_4 (ASTM 8-492) およびクリストパライト (ASTM 11-695) のX線回折線を記載した。

図 1 に見られるように得られた非晶質(A)および焼成体(B)の回折図(図 1c および d)は原料のメタケイ酸ナトリウムおよび塩化亜鉛(図 1a および b)とは完全に異なっており、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、 1300°C で焼成したBは図に見られるように完全な結晶

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of the products

a) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, b) ZnCl_2 , c) Precursor,
d) Sintering products of the precursor at 1300°C .
e) Zn_2SiO_4 (ASTM 8-492),
f) Cristobalite (ASTM 11-695)

構造を示し、この回折図はケイ酸亜鉛 (Zn_2SiO_4 , ASTM 8-492) の回折図とほぼ一致しておりこの結晶は Zn_2SiO_4 と考えられた。また一部ケイ酸亜鉛と一致しない回折線はクリストバライト (ASTM 11-695) と一致し、ケイ酸亜鉛合成の際共沈したものと考えられた。

なお、Aは焼成によってBになることからAはBの前駆体であると考えられた。

3.2 走査型電子顕微鏡写真

AおよびBの結晶はいずれも白色結晶でありAは微粉末、Bは白い粉末であった。この違いを調べるためにAおよびBのSEM写真を検討した。SEM写真は日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-35CF型を用い金蒸着法により行った。この結果を写真1に示す。

写真1からAはところどころに花びら状の結晶が確認され、焼成体はサンゴ状の結晶となっており多孔質な結晶であることがわかった。

3.3 分散型微小部X線分析

さらにこの結晶の組成を明確にするため焼成体を 6 t/cm^2 でプレスして直径 1 cm 、厚さ 1 mm の錠剤を作成し、日立製作所製微小部X線分析装置 X-650 型を用いて亜鉛とケイ素の成分分析を行った。

この結果を表1に示す。

この結果亜鉛とケイ素の重量比が $62.06\text{ wt}\% : 14.26\text{ wt}\%$ となりそのモル比は $(62.06/65.35 : 14.26/28.08 = 0.95 : 0.50)$ ほぼ $2 : 1$ の比率を持つことから Zn_2SiO_4 の組成を持つことが

Photo.1 SEM photograph of the products

a) Precursor, b) Sintering products of the precursor at 1300°C

Table 1 Contents of Zn and Si in a sintering product by X-ray fluorescence analysis

Zn(wt%)	Si(wt%)
62.06	14.26

3.1 の結果とあわせて示唆された。

しかし亜鉛の比が理論値に比較して少ないのは不純物としてのクリストバライトが共存しているためと考えられた。

3.4 結晶の亜鉛および不純物の原子吸光分析

3.3 より亜鉛とケイ素の比率が約 $2 : 1$ となることが明らかになったので、著者らはさらにこの前駆体および結晶中の亜鉛の含有量を、また結晶中に含有される不純物についての検討を行った。

結晶B 1.0 g を白金るつぽに取り、これに濃硝酸 5 ml とフッ化水素酸 5 ml を加え砂浴上で加熱してケイ酸が SiF_4 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。続いて 1 M 硝酸溶液 10 ml を加えて加熱し、白金るつぽに残留した物質を溶解し、これを蒸留水で洗い出しメスフラスコで 100 ml とした。この試料を原子吸光法⁵⁾に基づいて分析した。用いた装置は(株)島津製作所製原子吸光/フレイム分光光度計 AA-670 型である。分析は亜鉛、ナトリウム、カリウム、鉄の含有量の検量線は原子吸光用標準液を用いて作成し、これに比較した。さらに不純物として含有が予想されるチタンはチオシアン酸塩・トリオクチルホス

5) A. H. Jones, *Anal. Chem.*, **37**, 1761(1965).

Table 2 Contents of Zn in a sintering products and precursor

Samples	1	2	3	4	Av.
Sintering products	56.8	57.6	57.2	56.5	57.0
Precursor	49.0	49.5	49.3	48.7	49.1

Table 3 Impurities of sintering products of Zn_2SiO_4 precursor at 1300 °C

Elements	Na	Fe	Ti	K	U ^{a)}
Contents (ppm)	4	1	0	0	0

a) ppb.

フィオキンド吸光光度法⁶⁾, ウランはフッ化ナトリウム蛍光光度法⁷⁾によってそれぞれ標準液より検量線を作成しこれに比較して行った。亜鉛の含有量を表2に, 不純物の含有量を表3に示す。なお, この値はブランク値を求めこの値を差し引いた値である。

表2から結晶の亜鉛含有量は多少のばらつきはあるもののほぼ57.0%で理論値($2\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \times 100 = 58.7\%$)と近似している。この結果から結晶Bは組成が Zn_2SiO_4 であることを3.1および3.2とあわせて確認した。また分析値の平均値より結晶のケイ酸亜鉛の純度はケイ酸亜鉛中に含まれる亜鉛の理論値58.7%と比較すると $57.0/58.7 = 0.971$ となり, 結晶のケイ酸亜鉛の純度は97.1%であり不純物はXRDピークよりクリストバライトが含まれていることがわかった。

一方, その他の不純物はナトリウムが4ppmと若干含まれているものの他の不純物はほとんど確認されないことから得られた焼成体は極めて高純度であることが確認された。さらにナトリウムが極めて少量であることより, 反応は完全に進行していることがあわせて確認された。

また前駆体の亜鉛含有量は49.1%となり, あとに詳しく述べるが前駆体が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とした場合の理論値($2\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times 100 = 50.5\%$)に近い値となった。これは前駆体中に前述の様に非晶質のクリストバライトが含まれていると考えられ, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の亜鉛の理論値50.5%に対して $49.1/50.5 = 0.978$ であり焼成後の分析値と一致した。

3.5 熱分析

結晶Aは結晶Bの前駆体であり, 1300 °Cの焼成により Zn_2SiO_4 であることが確認されたので前駆体(A)の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。使用した装置は(株)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型である。試料測定は白金セルを用いて標準物質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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の温度補正は標準サンプル α -石英の昇温時の吸熱ピーク573 °Cを用いて行い, 曲線はデータ処理プログラムパッケージでベースライン補正を行ったものである。また前駆体Aは40 °Cの真空乾燥器で約6時間乾燥したものをを用いた。この結果を図2に示す。

図2から見られるようにDTA曲線は約750 °Cまで吸熱を示

し800 °C付近で発熱を起こしていることから約800 °Cで結晶化が起きていると考えられる。その後のDTA曲線も約1300 °Cまで吸熱傾向を示している。一方, TG曲線は約150 °Cから750 °Cの間で約13%の重量減少を示し, 計算値($2\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times 100 = 13.9\%$)より前駆体には結晶水を二分子持つ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成を持っていることが示唆された。また750 °C付近からはTG曲線は一定になった。

3.6 前駆体および焼成体の赤外分光分析

熱分析により結晶Aは結晶水を持つ前駆体でこれを1300 °C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およびBについてIRの測定を行った。使用した装置は(株)島津製作所製赤外分光光度計IR-460型で, KBr錠剤法で行った。この結果を図3に示す。

前駆体には結晶水あるいは付着水と思われる-OH基の吸収帯⁸⁾が3400 cm^{-1} に認められるのに対し, 焼成体には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Si-O-の吸収帯⁸⁾は前駆体では1020 cm^{-1} のみに確認されるが, 焼成体は1100, 960, 580, 480 cm^{-1} と数多く確認された。

3.7 ケイ酸亜鉛の合成におけるモル比の影響

3.1~3.6でケイ酸亜鉛を合成できることが判明したため2.2の条件において塩化亜鉛/メタケイ酸ナトリウムのモル比を1から6 (mol/mol)に変化させてケイ酸亜鉛の収率について検討し

Fig. 2 Thermal analysis of the precursor

Fig. 3 IR spectrum of the products

a) Precursor, b) Sintering products of the precursor at 1300 °C

6) J. P. Young, J. C. White, *Anal. Chem.*, **31**, 393(1959).

7) T. S. Dobrolyubskaya, *Zhur. Anal. Khim.*, **26**, 926 (1971).

8) Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao, T. Misono., *Yougyc-kyoukai-Shi*, **95**, 672(1987).

Table 4 Influences of molar ratio of $\text{ZnCl}_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (mol/mol) for the yield of Zn_2SiO_4

Molar ratio ^{a)}	Yield of Zn_2SiO_4 (%)
1.0	47
1.5	69
2.0	92
3.0	90
4.0	90
5.0	88

a) Molar ratio of $\text{ZnCl}_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (mol/mol).

た。この結果を表4に示す。なお値は焼成体の純度で換算したケイ酸亜鉛の収率である。

表4から明らかなようにモル比が2以上になってもケイ酸亜鉛の収率にほとんど影響せず、さらにモル比が2以下では収率が低いことから塩化亜鉛とメタケイ酸ナトリウムはモル比2が最適であり、この事実により反応は以下に述べる式にしたがっていることが推定された。また以後のケイ酸亜鉛の収率に関する実験はモル比2で行うことにした。

3.8 塩化亜鉛の濃度がケイ酸亜鉛の種類と収率におよぼす影響

塩化亜鉛の濃度によって生成するケイ酸亜鉛の結晶の組成およびその収率におよぼす影響について検討した。この結果、X線回折、TG、DTAともに生成物は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の特徴を持っていることが明らかになった。また収率について検討の詳細を以下に述べる。

塩化亜鉛/メタケイ酸ナトリウムのモル比 (mol/mol) を2として滴下する塩化亜鉛水溶液の濃度を1.25~6.00 mol/lに変化させた。なお他の条件は2.2の通りである。この結果を表5に示す。

この結果、塩化亜鉛の濃度は2.5 mol/lが最もよいが、他の高濃度でも化学量論量でケイ酸亜鉛が得られることから濃度の影響はほとんどないことがわかったが、理想的には塩化亜鉛の濃度は2.5 mol/l程度で十分である。また以後のケイ酸亜鉛の収率に関する検討では塩化亜鉛濃度を2.5 mol/lで行うことにした。

3.9 反応時間がケイ酸亜鉛の収率におよぼす影響

反応時間を変化させてケイ酸亜鉛の収率におよぼす影響について検討した。なお他の条件は2.2の通りである。この結果を表6に示す。

表6に見られるように反応時間が収率におよぼす影響はほとんど

Table 5 Influences of ZnCl_2 concentration (mol/l) for the yield of Zn_2SiO_4

Concentration ^{a)}	Yield of Zn_2SiO_4 (%)
1.25	95
2.50	97
3.75	94
5.00	94
6.00	92

a) mol/l.

Table 6 Influences of reaction time for the yield of Zn_2SiO_4

Reaction time/h	Yield of Zn_2SiO_4 (%)
1	93
5	93
10	90
15	92
24	93

Table 7 Influences of reaction temperature for the yield of Zn_2SiO_4

Reaction temperature ^{a)}	Yield of Zn_2SiO_4 (%)
r. t.	97 ^{b)}
60 °C	95 ^{b)}
Reflux ^{a)}	93

a) About 104 °C.

b) Containing of $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

なく反応は迅速に行われていることがわかった。

3.10 反応温度がケイ酸亜鉛の収率におよぼす影響

反応温度を変化させてケイ酸亜鉛の収率におよぼす影響について検討した。なお他の条件は2.2の通りである。この結果を表7に示す。

表7に見られるように見かけ上の収率は還流下より室温および60 °Cの方がよいが、室温と60 °CではX線回折図にクリストバライトのほかに塩化亜鉛が加水分解したものと思われる水酸化亜鉛($\text{Zn}(\text{OH})_2$)と若干のシリカが確認され、この量は室温の方が多いことがわかった。

以上から室温および60 °Cでは副生成物が若干含まれることより反応は加熱還流下で行った方がよいという結論に達した。

3.11 各種亜鉛塩を用いるケイ酸亜鉛の合成

反応条件を2.2と同じくして亜鉛塩を硝酸亜鉛・六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸亜鉛・七水和物($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)および酢酸亜鉛・二水和物($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)に変えてケイ酸亜鉛の合成を検討した。その結果いずれの場合も塩化亜鉛とほぼ同様の良好な収率でケイ酸亜鉛が得られた。

4 結 論

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) メタケイ酸ナトリウム水溶液に塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛および酢酸亜鉛を加えることにより Zn_2SiO_4 を合成することに成功した。
- 2) 得られた結晶は Zn_2SiO_4 の前駆体であり、これを1300 °Cで3時間焼成することにより Zn_2SiO_4 の分子式で表される結晶となった。
- 3) ケイ酸亜鉛の前駆体の分子式は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であった。
- 4) ケイ酸亜鉛の反応条件の詳細を明らかにした。
- 5) 反応式は以下のように推定された。

Synthesis of Zinc Silicate Using Water Glass as Raw Materials

Jun YATABE, Sizuo YAMADA[†], Tsuneo IKAWA and
Toshifumi KAGEYAMA*

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University ;
Mutsuura, Yokohama-shi 236 Japan*

[†] Toso-Sangyo Co., Ltd.; Kudanminami, Chiyoda-ku Tokyo 102 Japan

Pure zinc silicate was synthesized by the reaction of sodium metasilicate with zinc chloride in an aqueous solution.

The reaction product was analyzed by X-ray diffraction, atomic absorption and thermal analysis, and it was confirmed to be zinc silicate, Zn_2SiO_4 .

The reactions can be assumed to be proceeded by the following steps.