

機能的顔料としての酸化亜鉛と今後の動向

ハクスイテック株式会社
九州研究開発センター
山本 泰生

「亜鉛華」という名称で親しまれてきた酸化亜鉛は、白色顔料としての隠蔽力は酸化チタンに及ばないものの透明性の要求される用途にはかえって隠蔽力の低さは重宝される。絵具として利用すれば透明感があり他の色を損なわないという長所をもつ¹⁾。また、光との作用に関して酸化亜鉛の紫外線 (UV) 吸収能が再認識され、透明性を有する特徴と併せて、新たな用途が展開されている。ここでは酸化亜鉛の製法、種類、用途について概説し、特に、光との相互作用を応用する顔料技術の動向について紹介する。

1. 亜鉛の存在

亜鉛元素は、地殻中では 70mg/kg (多い方から 23 番目)、海水中では 4.9 μg/L (21 番目)、人体中では 33mg/kg (15 番目) の存在量である²⁾。亜鉛資源としては、閃亜鉛鉱 ZnS、カラミン (含水ケイ酸塩)、フランクリナイト (Zn · Mn) FeO₄、菱亜鉛鉱 ZnCO₃ などが利用される。亜鉛鉱は世界的に広く分布しており、亜鉛鉱の生産量はアメリカ、アジアの順に多く、次いでオセアニア、ヨーロッパ、アフリカとなっている。金属亜鉛の生産量はアジア、ヨーロッパ、アメリカが主で、次いでオセアニア、アフリカの順である³⁾。金属亜鉛は、その精製工程が電気分解によるものは電気亜鉛、蒸留によるものは蒸留亜鉛と呼ばれている⁴⁾。品質規格として「亜鉛地金 JIS H2107」がある⁵⁾。亜鉛地金の用途は鉄鋼メッキやダイキャスト等であるが、約 1 割が酸化亜鉛の原料として用いられている。

2. 酸化亜鉛の結晶構造と基本物性

酸化亜鉛の結晶は六方晶系 (ウルツ鉱型) で、空間群 P6₃mc に属する。図 に示すように、亜鉛原子と酸素原子は互いに他の 4 個の原子により四面体配位され、これが種々の物性を発現させる枠組みとなっている⁶⁾。格子定数は $a = 3.249$ 、 $c = 5.207$ で、 c 軸方向に極性があり圧電性を持つ。また、格子間亜鉛イオンまたは酸素空孔により n 型半導体となる。バンドギャップは 3.2eV。体積抵抗率はドーピングにより $10^{-3} \sim 10^{10} \cdot \text{cm}$ にわたり、電子材料としての多機能性を有している。ZnO の基本物性は表 1 のようになる⁷⁾。

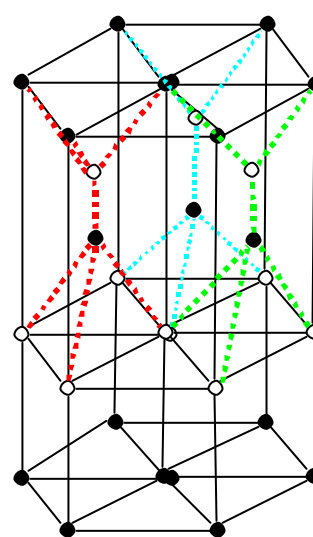


図 酸化亜鉛の結晶構造
(Zn ; O)

3. 酸化亜鉛の工業的製法と品種

酸化亜鉛の工業的製法は乾式法と湿式法に大別される。乾式法にはフランス法 (間接法) とアメリカ法 (直接法) がある^{4,8)}。

(i) **フランス法**は、国内でもまた世界的にも主流となっている (国内生産の約 75%)。この方法は、熔融させた金属亜鉛をレトルトの中で約 1000 に加熱し、発生する亜鉛蒸気を空気で酸化させ、これを送風機で空冷管に送って冷却し、サイクロン及びバグフィルターで分離、捕集する。工業的に高純度のものを得やすいので、電子セラミックス用や薬局方などに用いられる。この方法は、金属亜鉛の融点 420 並びに沸点 907 が比較的 low、蒸気圧が高いことを利用したもので、他の金属酸化物の製

表1 酸化亜鉛の基本物性データ

ZnO 式量	81.39
融点	2248 K (加圧下)
蒸気圧	1600 Pa (1773K)
	1.0×10 ⁵ Pa (2223K)
比熱容量	40.3 J K ⁻¹ mol ⁻¹ (298K)
熱伝導率	54 W K ⁻¹ m ⁻¹ (300K)
線熱膨張率	2.92×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (c, 300K)
	4.75×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (c, 300K)
密度	5.676×10 ⁻³ kg m ⁻³ (X線)
比誘電率	8.15 (298K, 赤外)
モース硬度	4~5
屈折率	1.9~2.0 (赤外、可視)

法には見られない独特のものである。

(ii) **アメリカ法**は、亜鉛鉱石にコークスなどの還元剤を加え、ばい焼して発生する亜鉛蒸気を空気で酸化してつくる。亜鉛鉱石は揮発性の少ないフランクリナイトやスミソナイトなどが適しているが、わが国では、せん亜鉛鉱 (ZnS) を原料として、電気亜鉛を製錬する際の鉱滓からつくられる。ゴム用などに使われる。この製法は国内生産の約2割強を占める。

(iii) **湿式法**の中で**ドイツ法**とも言われる製法では、硫酸亜鉛または塩化亜鉛の水溶液にソーダ灰溶液を加えてできる白色の塩基性炭酸亜鉛の沈殿を水洗乾燥後か焼して製造する。粒子の細かいものが得られるので、ゴムや触媒などに用いられ、活性亜鉛華とも言われる。

(iv) **湿式法**のもう一つの方法は、水酸化亜鉛を生成させ、水洗乾燥後か焼して製造する。約1000 で数μmに粒成長させ、陶磁器用などに用いられる。焼成亜鉛華とも言われる。

湿式法酸化亜鉛は製法に由来してアルカリ金属イオンや硫酸イオン等が含まれている。

また、超微粒子クラス (0.1 μm) の酸化亜鉛を得るのに、硫酸亜鉛の熱分解を利用する方法もある。

工業用の酸化亜鉛には日本工業規格 JIS K1410-1995 の規定がある⁹⁾。乾式法の酸化亜鉛はこの規格への適合が図られているが、湿式法のもは必ずしも対応していない。他に JIS K-8405 (試薬) 公定書として日本薬局方、化粧品原料基準などがある。工業用の酸化亜鉛の規格を表2にまとめた。また、現在市販されている酸化亜鉛の代表的な物性値と主な用途を表3に示した¹⁰⁾。それらの粒子形態 (SEM または TEM) を写真1に示した。

表2 工業用の酸化亜鉛 JIS K 1410-1995

規格名称	酸化亜鉛		
適用範囲	工業用の酸化亜鉛		
種類	1種	2種	3種
外観	白色	白色	-
純度 %	99.5 以上	99.5 以上	99.0 以上
鉛 (Pb) %	0.005 以下	0.03 以下	0.3 以下
カドミウム (Cd) %	0.002 以下	0.01 以下	0.1 以下
乾燥減量 %	0.3 以下	0.3 以下	0.3 以下
ふるい残分 %	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
水溶分 %	0.1 以下	0.1 以下	0.5 以下

表4 酸化亜鉛の国内需要部門別
出荷実績 (2000 年度)

需要部門	出荷量 / t	用途
塗料	2,469	塗膜強化剤
ゴム	41,084	加硫促進助剤
電線	483	被覆ゴムの加硫
ガラス	2,702	脱泡剤、低融剤
陶磁器	962	融点降下剤
医薬	698	消炎剤
顔料	350	シンクローメントの原料
絵具・インキ	237	白色着色剤
電池	265	電解液添加剤
フェライト・バリスター	9,280	ソフトフェライト、バリスター
その他	17,308	電子写真、触媒
輸出	65	
合計	75,903	

4. 酸化亜鉛の用途

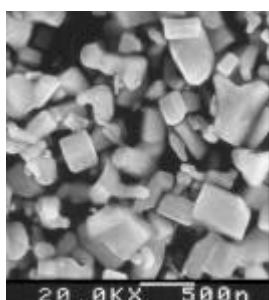
酸化亜鉛の最大の用途はゴムの添加剤であり、国内生産出荷量の5~6割を占める。2000年度の国内総出荷量7万6千トンの用途別出荷量を表4に示した¹¹⁾。

USA ではゴム用のウェイトはもっと高く、総出荷量138,00トンのうちの約2/3を占める²⁾。

酸化亜鉛の電子現象に関連する用途は、電子材料としてのバリスタ用の他、触媒、蛍光体、電子写真用感光体、ガス・湿度センサ、表面弾性波 (SAW) フィルター等がある⁷⁾。

表3 市販酸化亜鉛の物性値例と主な用途

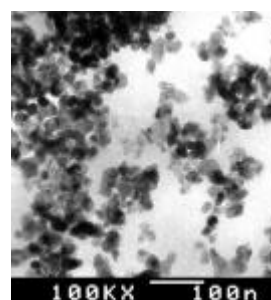
項目	局方	JIS 酸化亜鉛			活性 亜鉛華	焼成 亜鉛華	導電性 酸化亜鉛	超微粒子 酸化亜鉛
		1種	2種	3種				
純度(ZnO)%	99.9	99.8	99.8	99.6	90	99	98	99.5
鉛(Pb)%	0.001	0.002	0.003	0.15	0.001	0.001	0.001	0.0015
カドミウム(Cd)%	0.0001	0.0001	0.0005	0.04	0.0005	0.01	0.0001	0.0001
鉄(Fe)%	0.001以下	0.001	0.001	0.001	0.003	0.02	0.001	0.001
ナトリウム(Na)%	-	-	-	-	0.007	0.05	-	-
硫酸根(SO ₄)%	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.4	0.35	-	-
乾燥減量%	0.1	0.1	0.1	0.1	1	0.03	0.2	0.3
灼熱減量%	0.2	0.2	0.2	0.2	10	0.09	0.5	0.9
水溶分%	0.01	0.01	0.01	0.03	0.4	0.15	0.03	0.02
ふるい残分%	0.01	0.01	0.01	0.03	0.5	0.05	0.01	0.01
嵩 (ml/100g)	340 ~ 400				100 ~ 200	100 ~ 200	230 ~ 270	300 ~ 500
吸油量 (ml/100g)	10 ~ 15				-	-	18 ~ 22	-
比表面積 (m ² /g)	2 ~ 6				60	0.1	3 ~ 10	10 ~ 70
比表面積径 (μm)	0.2 ~ 0.6				0.02	10	0.1 ~ 0.25	0.1以下
平均粒径 (μm)	0.3 ~ 1.5				3 ~ 10	3 ~ 15	1 ~ 10	0.2 ~ 3
体積抵抗率 (cm)	200M以上				-	-	300以下	-
主な用途	医薬品 化粧品	電子材料 ガラス	高級ゴム その他	ゴム 塗料	ゴム 触媒 脱臭剤	釉薬 樹脂 充填剤	制電塗料・ ゴム	UVカット顔料 化粧品



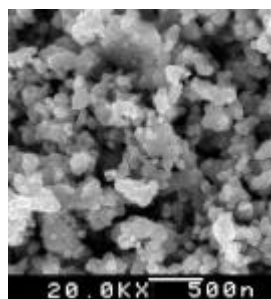
(A) Fr法
酸化亜鉛 JIS 1種



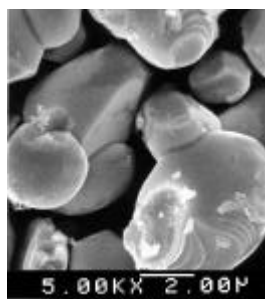
(B) Fr法
微粒子酸化亜鉛 F-1



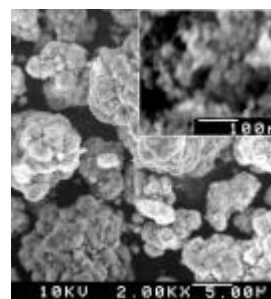
(C) 湿式法 TEM
超微粒子酸化亜鉛 CP-1



(D) 湿式法
導電性酸化亜鉛 23-K



(E) 湿式法
焼成酸化亜鉛



(F) 湿式法
活性亜鉛華

写真1 各種の酸化亜鉛の粒子形態 SEM 写真 (CはTEM)

5. 酸化亜鉛の光機能

酸化亜鉛の光機能とその実用例の概略をまとめて表5に示した。以下で酸化亜鉛の光機能としての白色・透明性、紫外線カット、赤外線カット、光触媒活性、光導電性、フォトルミネッセンスについて述べる。

表5 酸化亜鉛の光機能

光機能	要素物性等	用途例
白色性	屈折率、吸光度、粒子径	白色塗料、顔料
透明性		UVカット透明塗料・フィルム
紫外線遮へい性	粒子径、欠陥、不純物、バンドギャップ、粒子表面	サンケア化粧品
光触媒性		消臭 殺菌塗料
光導電性		電子写真感光体
エレクトロルミネッセンス		蛍光表示管
フォトルミネッセンス		

5.1 白色性と透明性

白色顔料の隠ぺい力を最大にする粒子サイズは、可視光線の波長、顔料の屈折率、分散媒の屈折率によって決まる。オイル分散する場合、酸化亜鉛は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、酸化チタンは $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$ が最適粒子径となる。実際に顔料グレードの粒径に一致している。

隠蔽性を抑えて透明性を発揮させたい場合には超微粒子タイプ ($0.1 \mu\text{m}$) を用いるが、凝集力が強いので二次凝集粒子の解砕が重要である。図は、一次粒子径 20nm の超微粒子酸化亜鉛を分散処理した場合の処理過程におけるサンプル塗膜 (ベースフィルム: PET [$100 \mu\text{m}$]、顔料 $23\text{wt}\%$ /PVA、膜厚 $5 \mu\text{m}$) の評価結果である。分散処理時間と共に、平均粒子径 (二次粒子径) は $4 \mu\text{m}$ から $0.1 \mu\text{m}$ まで減少し、それに伴って塗膜のヘイズも 70% から 10% まで低下している。

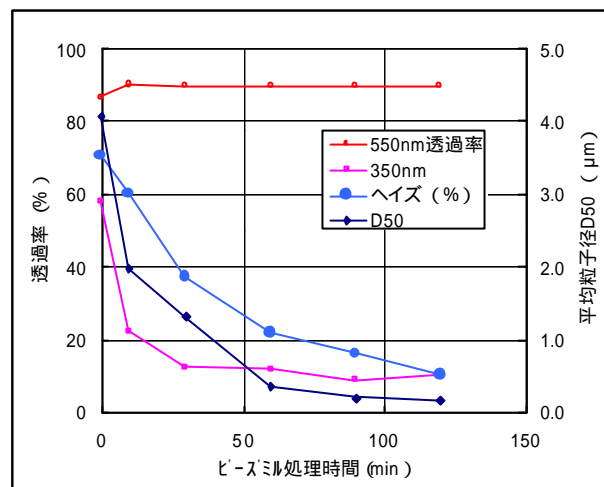


図 分散処理効果

顔料合成法と分散処理法、塗料ベース樹脂、助剤等を改良した結果、図に示す様に、可視光透過率 85% 以上、ヘイズ 5% 以下の透明性に優れた、紫外線カット塗膜が作製可能となった。

5.2 紫外線カット

太陽光線のうち波長 290nm 以下の紫外線 (UV-C) はオゾン層でカットされるが、これより長波長の紫外線 (UV-B 及び UV-A) は地上へ到達し、皮膚障害 (日焼け、老化、発癌) や物質の劣化を引き起こす (12,13)。

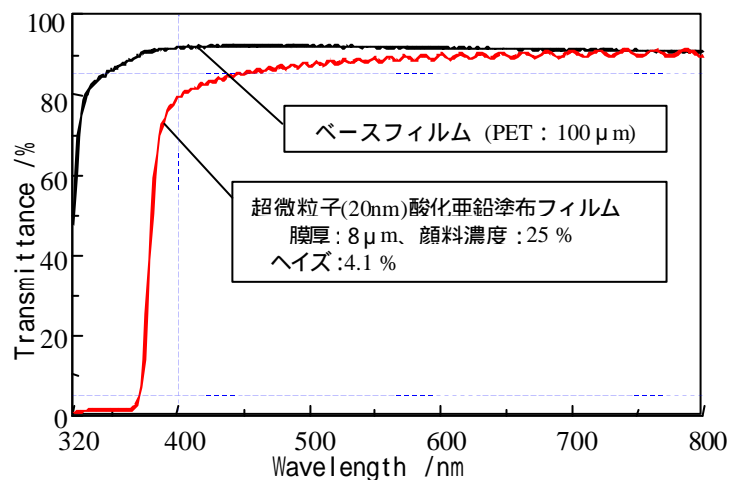


図 透明性の良好な紫外線カット塗料

紫外線カット素材としては、無機系と有機系がある。有機紫外線吸収剤は、分子の光励起に伴う安定性やブリードアウトの問題等があり、無機系の使用が進められてきた。¹³⁾

無機系の白色顔料で紫外線カット機能の大きいものが、酸化亜鉛と酸化チタンである。これらの酸化物は、半導体としての価電子帯から伝導帯への励起エネルギーとして紫外線を吸収する。それと同時に粒子サイズが光の波長に近い場合には光散乱によっても紫外線をカットする。図に示した UVA 波長 350nm での透過率は、二次粒子の解砕と共に急速に低下している。すなわち、分散の進行と共に紫外線カット能が増大することを意味している。

5.3 赤外線カット

図に酸化亜鉛等の粉体を石英ガラスセルに充填して測定した場合の分光反射スペクトルを示す。酸化亜鉛及び酸化チタンは、可視-紫外の境界である 400nm 付近で、紫外線吸収により反射率が急激に低下している。

図の反射スペクトルから判るように、金属亜鉛粉末（粒子径約 2 μm）は近赤外域で反射率の増加が見られる。これは金属のプラズマ

反射によると考えられる。一方酸化亜鉛等では、導電性の無い

ものでは可視-近赤外全域で反射し、導電性のあるものでは可視から近赤外域にかけて吸収の増加により反射率が低下している。これはプラズマ吸収によるものと考えられる。

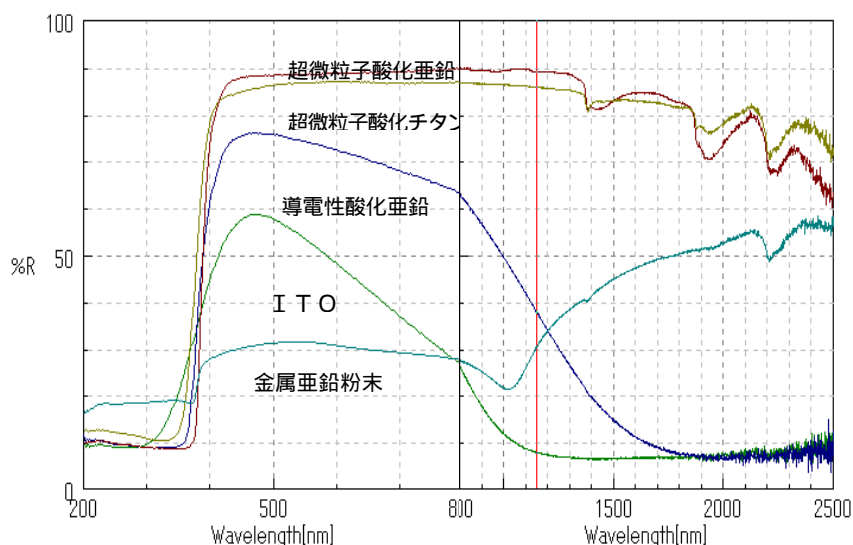


図 酸化亜鉛などの粉体の分光反射スペクトル

5.4 光触媒活性

酸化亜鉛は優れた紫外線カット機能を持つ一方、この紫外線吸収による光活性触媒作用が塗料や樹脂基材の劣化を促進する。特に、超微粒子になるとその作用も強くなるので、サンケア化粧品や塗料として実用化するには、表面処理によりこの触媒作用を抑制しなければならない。酸化亜鉛等の光触媒性とその表面処理による抑制効果をアルデヒドの分解を利用して評価した結果を図に示した。

表6 フォトルミネッセンス測定に用いた酸化亜鉛粉末

記号	平均粒子径	製造法及び特記事項
Am	200 nm	アメリカ法
Fr-1	200 nm	フランス法
Fr-2	250 nm	フランス法
Fr-3	100 nm	フランス法
Fr-4	40 nm	フランス法
Wt-1	200 nm	湿式法、導電性
Wt-2	30 nm	湿式法
Wt-3	50 nm	湿式法
Wt-4	20 nm	湿式法

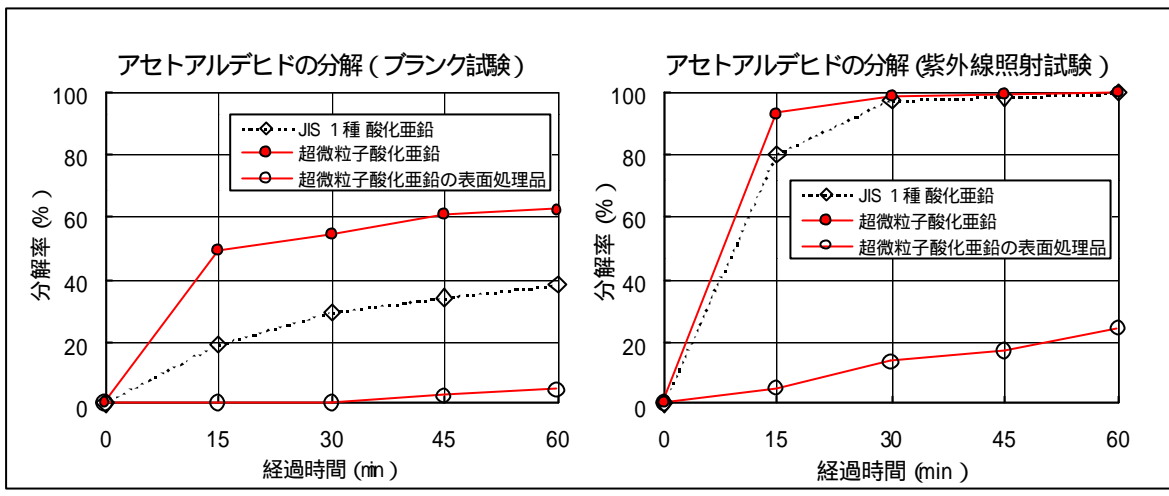


図 酸化亜鉛によるアセトアルデヒドの分解試験結果

5.5 フォトルミネッセンス

酸化亜鉛の製造法及び粒子径の異なる粉末について、フォトルミネッセンスを測定した例を紹介する。表6の酸化亜鉛粉末を350nmの紫外光励起にて発光スペクトルを測定した。図に示す様なスペクトルが得られ、製法や、粒子径による差異が認められるが、同類の製法でも、各社の原料、製造条件等で異なったスペクトルとなっている。スペクトルは、概ね380nm、430nm、530nm付近の3つのピークから成る。380nm付近のピークは、バンドギャップと関連したものと考えられる。

430nm付近のピークは、格子間亜鉛と関連するものと推測される。また、530nm付近のピークは、粒子径が小さいものほど長波長側へシフトする傾向が見られ事から、表面欠陥などに関連するものと推定されるが、結論は出ていない。

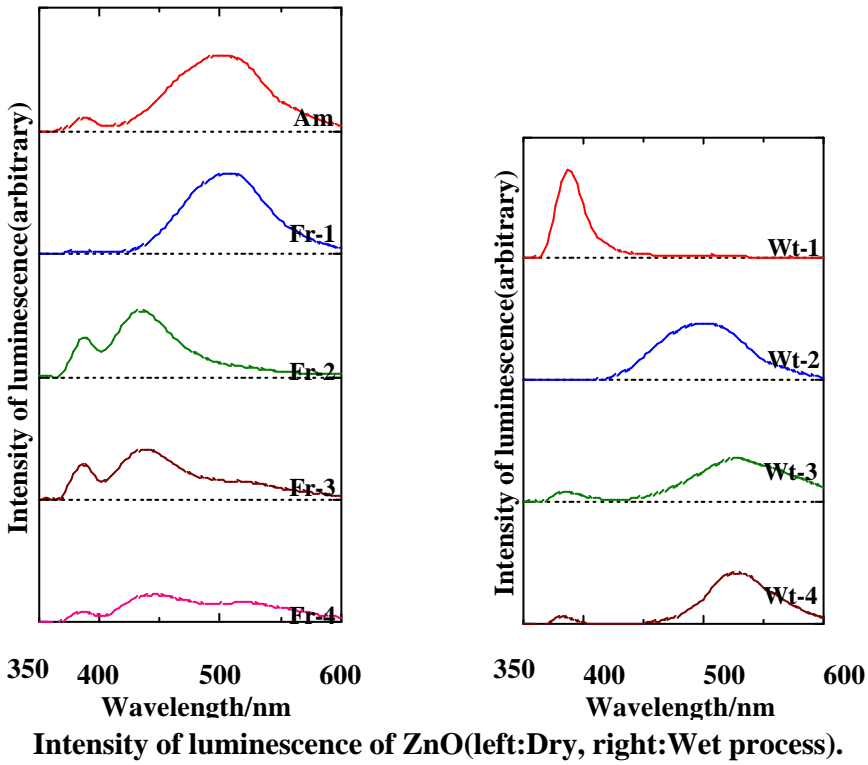


図 各種酸化亜鉛の蛍光スペクトル

6. 今後の動向

酸化亜鉛の屈折率が可視部で 2.0 と小さいので比較的透明性を得やすく、紫外線吸収剤としての利用が進められている。しかし、酸やアルカリに溶けやすいことや光触媒活性を有するので応用が制限される。これらを解決するためにシリカやアルミナなど無機酸化物やシリコンオイルで表面処理することにより一定の効果をあげている。今後一層の改善が図られるものと思われる。

導電性酸化物としての利用は、インジウム錫酸化物 (ITO) や錫アンチモン酸化物に比べて導電性においては及ばないものの、安価で安全かつ低環境負荷の材料として今後も各方面での応用が検討されるであろう。

最近の動向としては、配向膜の圧電性を利用した表面弾性波 (SAW) フィルターの高周波への拡張、透明導電膜への応用、更には紫外線レーザーへの試みも進められている¹⁴⁾。

参考文献

- 1) "HOLBEIN ARTIST'S COLORS WHITE NOTE", HOLBEIN WORKS, LTD. (2001).
- 2) CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. by D. R. Lide, 77th ed., p.14-14, 7-14 (1996).
- 3) ILZSG (International Lead and Zinc Study Group), <http://www.ilzsg.org/>
- 4) 応用化学編, "化学便覧 プロセス編", pp.334-390, 日本化学会編, 丸善 (1986).
- 5) 亜鉛地金 JIS H2107-99, 日本規格協会 (1999).
- 6) 浜野健也編, "ファインセラミックスハンドブック", pp.368-373, pp.697-703, 朝倉書店 (1984).
- 7) 日本セラミックス協会誌、セラミックス Vol.18(11) 酸化亜鉛特集号 (1983).
- 8) 通産省プロセッシング・シート研究会編, "改定 製造工程図全集", pp.542-555, 化学工業社 (1990)
- 9) 酸化亜鉛 JIS K1410-1995 及び 同解説, 日本規格協会 (1995).
- 10) 酸化亜鉛カタログ 他 社内資料, ハクスイテック株式会社 (2000)
- 11) 日本無機薬品協会 調査資料 (2001).
- 12) "紫外線遮蔽 (UVカット) 素材の特性と応用", 技術情報協会 (1997).
- 13) "機能性添加材料の新展開", p.157, 東レリサーチセンター (1993)
- 14) 一ノ瀬昇他, マテリアルインテグレーション 12 号, pp.1-64 (1999).