

博士論文

層状亜鉛水酸化物を利用した
酸化亜鉛粒子形態制御とその応用

Morphological control techniques of ZnO particles
using Layered Zinc Hydroxide compounds and
these application

山下誠司

未来材料創成工学専攻

20513314

指導教員：藤 正督

2013年

目次

第 1 章 序論

1-1. 緒言	1
1-2. 酸化亜鉛	1
1-3. 酸化亜鉛の結晶構造	1
1-4. 湿式合成による酸化亜鉛マイクロチューブの合成	3
1-5. 層状金属化合物について	5
1-6. 本研究の目的と本論文の構成	6
参考文献	

第 2 章 層状亜鉛水酸化物の構造解析

2-1. 緒言と実験目的	
2-2-1. Simonkolleite	11
2-2. 実験手法	11
2-3. 評価手法	
2-3-1. SEM 及び TEM 観察	12
2-3-2. XRD 測定	12
2-3-3. TG-DTA/MS 測定	13
2-3-4. ICP-AES 測定及びモール法による元素分析	13
2-3-5. 水分量測定	13
2-3-6. FT-IR 測定	13
2-4. 結果と考察	
2-4-1. ZnCl_2 水溶液と NH_3 水との反応機構	14
2-4-2. 層状亜鉛水酸化物の構造評価	18
2-4-3. 層状亜鉛水酸化物の熱分解挙動	22
2-5. 第 2 章のまとめ	33
参考文献	

第3章 層状亜鉛水酸化物からの酸化亜鉛粒子形態制御

3-1. 緒言	
3-1-1. 層状亜鉛水酸化物からの粒子形態変化	35
3-2. 本章の目的	37
3-3. 実験手法	
3-3-1. ロッド状及びチューブ状粒子の合成	37
3-3-1-1. 目的	
3-3-1-2. 実験	
3-3-2. 六角板状粒子の合成	37
3-3-2-1. 目的	
3-3-2-2. 実験	
3-3-3. ロッド状及びチューブ状粒子の合成	38
3-3-3-1. 目的	
3-3-3-2. 実験	
3-3-4. 酸化亜鉛ロッド配列膜及び酸化亜鉛薄膜の合成	38
3-3-4-1. 目的	
3-3-4-2. 実験	
3-4. 評価法	
3-4-1. SEM 観察	40
3-4-2. XRD 測定	40
3-4-3. 蛍光特性評価	40
3-4-4. 粒度分布測定	40
3-5. 結果と考察	
3-5-1. ロッド状及びチューブ状酸化亜鉛粒子の合成	40
3-5-2. 六角板状酸化亜鉛粒子の合成	43
3-5-2-1. 大気中での加熱処理による六角板状酸化亜鉛粒子の合成	
3-5-2-2. リン酸三ナトリウムを用いた表面修飾による六角板状酸化亜鉛粒子の合成	
3-5-3. 酸化亜鉛ロッド配列膜及び酸化亜鉛薄膜の合成	52
3-7. 第3章のまとめ	56
参考文献	

第4章 チューブ状酸化亜鉛粒子の形成機構の解明

4-1. 緒言	
4-1-1. チューブ状酸化亜鉛粒子	57

4-1-2. チューブ状酸化亜鉛粒子の合成法	57
4-1-3. 気相法によるチューブ状酸化亜鉛粒子	57
4-1-3-1. Vapor-Liquid-Solid(VLS)成長	58
4-1-4. 液相法によるチューブ状酸化亜鉛粒子	59
4-2. 本章の目的	60
4-3. 実験手法	60
4-4. 評価手法	
4-4-1. 加熱ステージを併用した顕微ラマン分光法及び光学顕微鏡による経時観察	61
4-4-2. ICP-AES 測定	61
4-4-3. SEM 及び STEM 観察	61
4-5. 結果と考察	
4-5-1. 層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の水分量の影響	62
4-5-2. 層状亜鉛水酸化物の溶解再析出過程のその場観察	62
4-5-3. チューブ状酸化亜鉛粒子の形成機構	68
4-6. まとめ	70
参考文献	

第5章 層状亜鉛水酸化物からなる蛍光体粒子の合成

5-1. 緒言と目的	
5-1-1. 層状金属化合物を利用した蛍光体粒子の合成技術	72
5-1-2. Simonkolleite と層状亜鉛水酸化物の結晶構造	73
5-1-3. 本章での目的	74
5-2. 実験手法	75
5-3. 評価手法	
5-3-1. 蛍光特性評価	75
5-3-2. XRD 及び顕微ラマン分光法による結晶構造観察	75
5-3-3. SEM 観察	75
5-4. 結果と考察	
5-4-1. 加熱処理条件の影響	75
5-4-2. 蛍光体粒子の結晶構造と蛍光特性発現メカニズム	89
5-5. まとめ	93
参考文献	

第6章 総括

95

学術論文リスト97
学会発表リスト98
謝辞100

第1章 序論

1-1. 緒言

近年、カーボンナノチューブを初めとしてナノロッドやナノワイヤーなどの一軸異方性を持ったナノサイズの粒子が報告されている。これらの一軸異方性を持った粒子は特異な物理的特性を持っているため、電氣的、光学的デバイスなどへの応用が期待されている。特に半導体材料を用いた場合には、その電氣的、光学的特性は、その粒子の異方性やサイズに強く影響されることが知られている。そのため、ZnO、GaN、TiO₂、V₂O₅[1]などの半導体材料においてもナノワイヤーやナノロッド、ナノチューブなどの様々な形状の異方形状粒子の合成についての研究が多く報告されている。その中でも酸化亜鉛 ZnO は電氣的、光学的特性に優れ、また、合成される形状もロッド状[2-4]、ワイヤー状[5]、チューブ状[6-9]、ベルト状[10]、シート状[11]など数多く報告されており、それらの粒子形状や粒子サイズの制御や、基板上へのロッドやワイヤー、チューブ状粒子の配列[12-15]など粒子形態制御とその特性に関する研究が報告されている。このような材料において、その形態やサイズが発現する物性に大きな影響を与えるため、粒子形態の制御は特性を制御する上で非常に有効な手段である。

1-2. 酸化亜鉛

酸化亜鉛は、六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を有し、室温で約 3.37 eV の大きなエネルギーバンドギャップと 60meV の大きな励起子束縛エネルギーを有する酸化物半導体である。そのため、絶縁性や酸素欠陥および不純物導入による導電性の発現[16]などから、バリスタ素子[17]やガスセンサー[18]、蛍光材料[19-20]などに利用されている。また、酸化亜鉛は 60 meV の大きな励起子束縛エネルギーを持つため、紫外線域の半導体レーザー素子としても注目されている。他にも、薄膜にすると圧電性を示すことから圧電素子としての利用や、人体に対する毒性が非常に低く紫外光を吸収することから酸化亜鉛粉体は白色顔料やUVカット材など広い範囲で利用されてきている。近年では酸化亜鉛の均一な薄膜合成技術の進歩や今まで困難であった p 型導電性制御[16]が可能になったことなどから紫外光域の発光デバイスや透明導電膜、太陽電池素子などの光電子デバイス[21]としての応用へ注目されている。また、酸化亜鉛はナノチューブを初め様々な形状のナノ粒子が報告されており、それらは形状に由来する新機能の発現などにも期待されている。

1-3. 酸化亜鉛の結晶構造

酸化亜鉛の結晶構造を Fig. 1-1 に示す。酸化亜鉛は六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を持っており、Fig. 1-1 に示すように亜鉛と酸素の六方最密構造が c 軸方向へ重なった構造である。

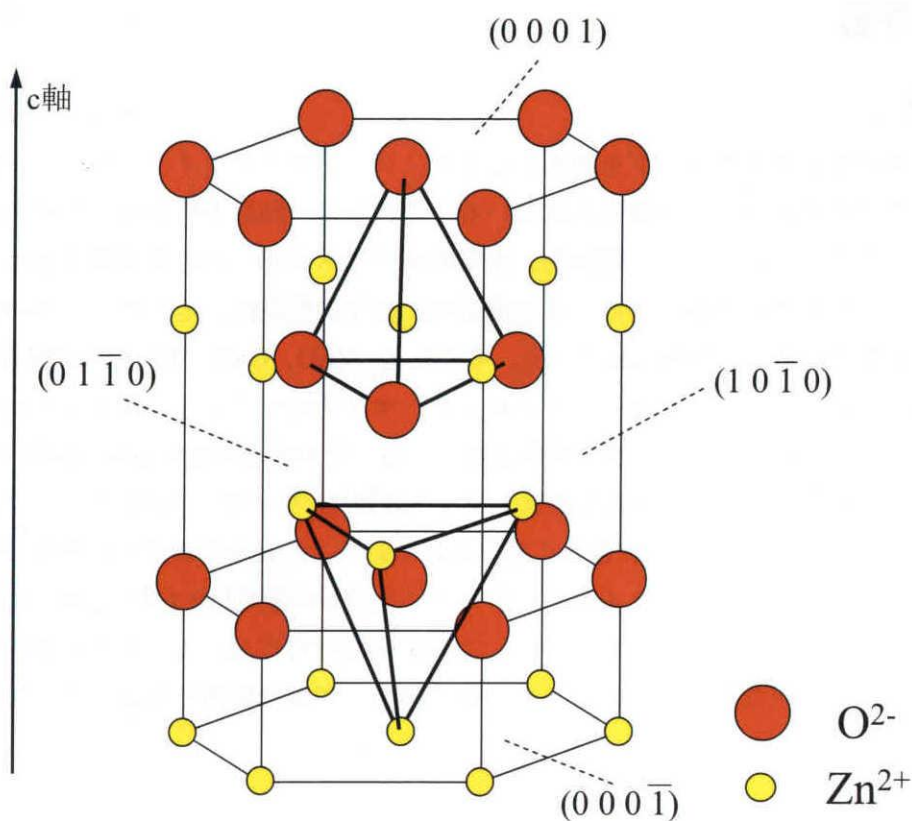


Fig. 1-1 酸化亜鉛の結晶構造

そのため、 c 軸方向に O^{2-} 面 $(0\ 0\ 0\ 1)$ および Zn^{2+} 面 $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ が交互に現れる構造になっている。よって、これらの面は c 軸と平行な他の面 $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$ 、 $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ などと比べて極性を持っていることがわかる。また、結晶の対称性から見ても酸化亜鉛の結晶構造は反転中心を持たず、 c 軸に垂直な極性を持つ O^{2-} 及び Zn^{2+} 面は対称性を持つのに対して、 c 軸に平行な無極性面 $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$ 、 $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ は対称性が低い[22]。よって、 c 軸に平行な無極性面 $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$ 、 $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ は、極性を持つ面 O^{2-} 面 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 、 Zn^{2+} 面 $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ に比べると安定であることがわかる。そのため、このような結晶構造上の特徴により、液相中結晶成長において極性面である O^{2-} 面 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 、 Zn^{2+} 面 $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ に優先的に成長単位である $Zn(OH)_4^{2-}$ などが組み込まれやすいため c 軸方向への成長速度が無極性面に比べ速くなるため、結果として粒子形状はロッド状粒子となることが知られている[23],[24]。また、逆に極性面に他のイオンを吸着させることで c 軸方向への成長を阻害し、粒子形状を制御する方法も報告されている[24]。以上のような特徴から、酸化亜鉛は特に液相中での合成において様々なイオンの影響により粒子形状が変化することが知られており[25]、液相合成においては多くの形状が報告されている[26]。

1-4. 湿式合成による酸化亜鉛マイクロチューブの合成

上述のように、酸化亜鉛の結晶構造の特性から、液相法によるロッド状粒子以外の粒子形態制御技術としては、出発原料以外に結晶成長方向を制御するための修飾物の添加[27-28]や、マイクロ波照射[29]や水熱反応[30]、非極性溶媒中での合成[31]などの特殊なプロセスが必要となる。しかしながら、これらの手法では合成する粒子形態によって、添加物の種類の選定が必要であり、特殊なプロセスを必要とする事からコストや収量などの問題点が存在する。

当研究室では、アンモニアバブル若しくはアンモニア水溶液と塩化亜鉛水溶液を用いた簡易な液相法により、酸化亜鉛ナノチューブの合成に成功している。本合成法のフローチャートを Fig. 1-2 に示す。塩化亜鉛水溶液中にアンモニアを導入することにより生成した沈殿物を熟成後、ろ過、乾燥させることで酸化亜鉛粒子を得る。本合成法により合成した酸化亜鉛マイクロチューブの SEM および TEM 画像を Fig. 1-3 に示す。本合成法により得られる酸化亜鉛マイクロチューブは、中空構造を持つ直径 300 nm、長さ 1 μm ほどの六角柱状粒子である。また、Fig. 1-3 の TEM 画像及び電子線回折画像から、合成した酸化亜鉛マイクロチューブは、単結晶の六方晶ウルツ鉱型結晶構造であることがわかる。このように本手法では、従来法と比較して添加物を用いずにソフトなプロセスで酸化亜鉛マイクロチューブの合成が可能となっている。本合成手法では、塩化亜鉛水溶液とアンモニアとの反応によって生成する六角板状の層状亜鉛水酸化物が、その後の加熱過程において溶解再析出によって酸化亜鉛粒子が生成していることが明らかとなっている。また、本手法において得られる粒子は、チューブ状以外にも六角板状やロッド状、ロッド配列構造などの様々な形態の酸化亜鉛粒子が添加物などを用いずに合成が可能である。得られる粒子の形態は、出発原料の濃度や反応温度などの条件によらず、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の溶媒量などによって変化する事が分かってきている。しかしながら、それぞれの粒子形態と層状亜鉛水酸化物の溶解再析出との関連性については、詳細な解析は行われていない。

よって、本合成手法において、塩化亜鉛水溶液とアンモニアの反応によって生成する層状亜鉛水酸化物が得られる酸化亜鉛粒子形態の制御において重要な要因であり、その構造や物性を明らかとする事で、本手法における酸化亜鉛粒子形成メカニズムの解明が可能であると考えられる。

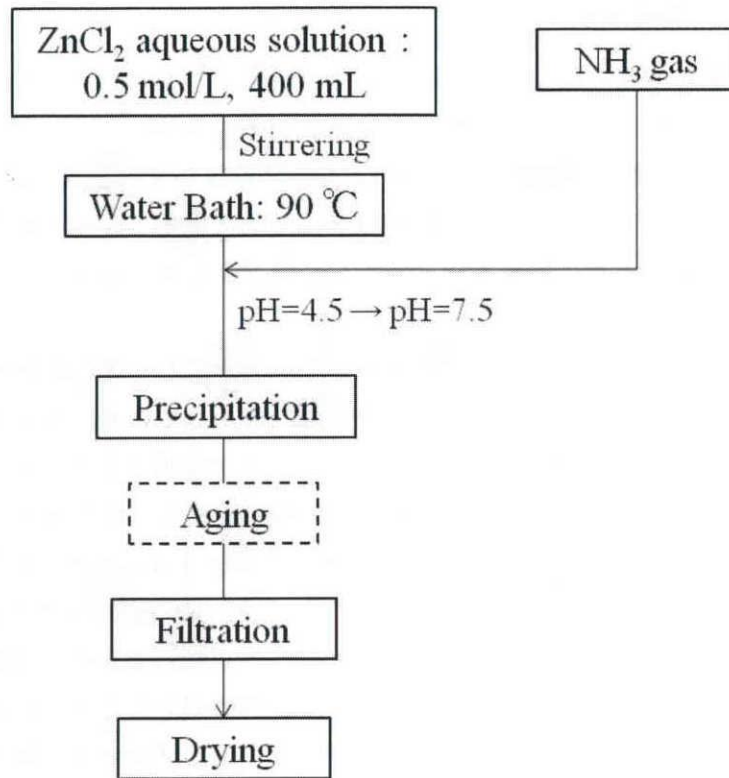


Fig. 1-2 新規合成法のフローチャート

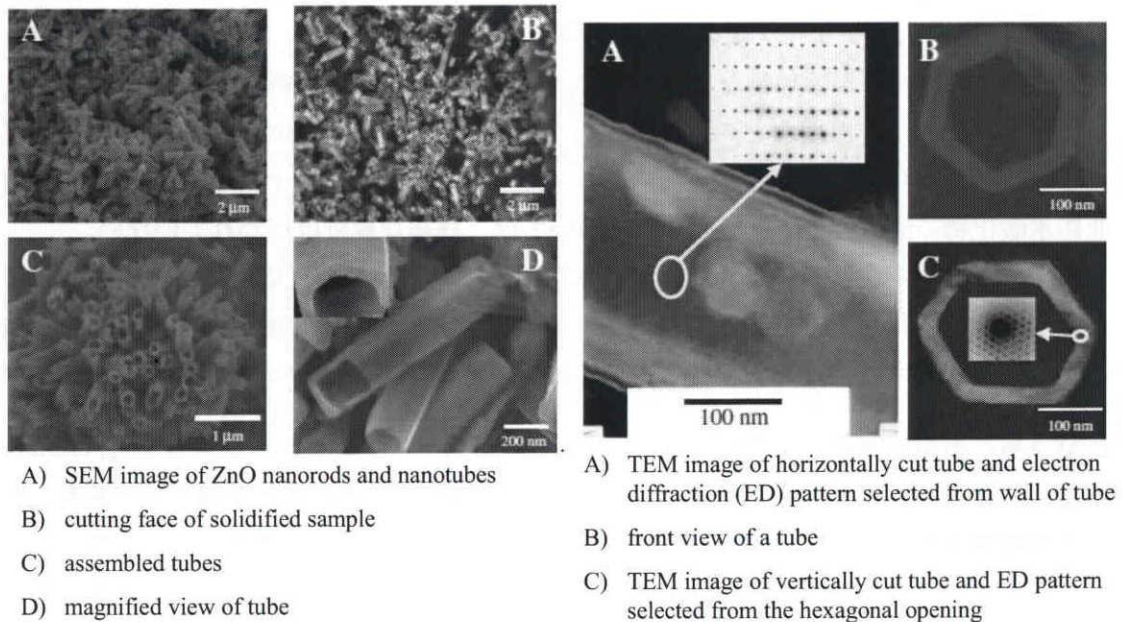


Fig. 1-3 アンモニアバブルを用いた液相法により合成した酸化亜鉛ナノチューブの SEM、TEM 画像および電子線回折像[28]

1-5. 層状金属化合物について

前項で述べたような、層状亜鉛水酸化物は層状構造の層間にイオンを配位した層状金属化合物として同様な構造を持つ材料とそれらの構造については数多く報告されている。また、それらの材料の応用分野についても近年盛んに報告されている。

層状金属化合物は、1種または2種類以上の金属元素の水酸化物層と、その層間に配位するアニオンまたはカチオン及び水分子によって構成される層状化合物である。これらの層状金属化合物は、シリケート層と数種の金属元素から成る水酸化物層から構成されるスメクタイトやカオリナイトなどの粘度鉱物 [32-33] や、 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ (M: 金属元素、A: アニオン) で示されるような層状複水酸化物 [34-35]、 $[M_a(OH)_b(A^{c-})_{(2a-b)/c} \cdot nH_2O]$ (M: 金属元素、A: アニオン) で示される単一金属から成る層状化合物 [36-37] など様々な種類が知られている。これらの層状金属化合物はイオン交換能を持ち、層間に配位しているイオンと他種のイオンとを液相中でイオン交換が可能である。特に層状複水酸化物は、様々な金属種の組み合わせが多数報告されており、構造安定性も比較的高いことから様々な種類のイオンをインターカレート出来る為、応用例も数多くある [34-35, 38]。層状金属化合物の応用技術としては、主にイオン交換を利用して (1) 液相中の有害イオンの回収材 [39] (2) インターカレートしたイオンの機能性を層状金属水酸化物に付与、または複合材料の合成 [37, 43, 44] (3) 層間に有機高分子を配位させる事により層間を広げた後に単層剥離させる事による酸化ナノシート合成 [40-42] などが報告されている。以上の様に、現在報告されている層状金属化合物の応用としてはイオン交換能を利用したホスト材としての利用が主である。そのため、用いる層状金属化合物の構造安定性は高く、加熱処理や溶液中における安定性も高い。よって、本研究の様な層状金属化合物を酸化粒子の前駆体として用いた応用例は少ない。このような応用例としては、W. Zhang らは水熱合成によって得られた層状水酸化亜鉛塩化物を大気中において 500 °C で加熱処理することで酸化亜鉛粒子を合成している [45]。また、G. Sun らは水熱合成によって得られた Mg-Al 層状複水酸化物を 180°C-20 時間の水熱処理と大気中 750°C での加熱処理により MgAl₂O₄ ナノロッドの合成を行っている [46]。しかしながら、これらの技術では酸化粒子を得る為に高温での処理が必要であり、粒子形態の制御は困難である。

以上の様な背景技術から、本研究のような層状金属化合物の液相中での溶解再析出を用いた酸化粒子の形態制御への応用例は無く、従来技術と比較して非常に簡便なプロセスで酸化粒子の合成および粒子形態制御が可能であると言える。また、用いる層状亜鉛水酸化物の構造について注目しても、構造安定性を低下させるような構造もしくは要因があると考えられ、また、このような構造を形成させる事によって従来手法に無い応用分野が確立出来ると考えられる。よって、本研究での層状亜鉛水酸化物を利用した酸化亜鉛粒子合成手法は従来の層状金属化合物の応用と比較して、簡便で且つ様々な粒子形態が得られる点で優れていると言える。

1-6. 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出による酸化亜鉛粒子の生成と粒子形制御とその応用について、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の条件と得られる粒子形状の相関と層状亜鉛水酸化物の構造を利用した機能性材料の作製を目的として、下記の項目を検討した。

第2章では、前駆体である層状亜鉛水酸化物の構造と組成、形成メカニズムについて検討した。また、層状亜鉛水酸化物の熱分解挙動について解析する事で、加熱時の酸化亜鉛生成機構について検討する。

第3章では、層状亜鉛水酸化物からの液相中での溶解再析出による粒子形態制御について述べる。層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出時の溶媒量や分散剤の添加などの条件により、得られる粒子形態への影響について検討をおこなった。また、層状亜鉛水酸化物の粒子形状を利用して、シート成形法や電気泳動堆積法を用いる事により酸化亜鉛薄膜の作製についても検討した。

第4章では、層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出時の結晶構造及び粒子形状変化について顕微ラマン分光法と光学顕微鏡によるその場観察により評価を行う事で、チューブ形成メカニズムの解明を行った。

第5章では、層状亜鉛水酸化物の構造を利用した蛍光体粒子の合成について述べる。加熱温度や加熱雰囲気及ぼす蛍光特性の影響について検討し、蛍光特性の発現機構について考察する。

第6章では、総括を行う。

参考文献

- [1] Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Driscoll “ZnO –nanostructures, defects, and devices” *Materialstoday*, vol. 10, No. 5, (2007)
- [2] Lili Wu, Youshi Wu “Synthesis and optical characteristic of ZnO nanorod” *J Mater Sci* 42:406–408, (2007)
- [3] Yong-Jin Kim, Chul-Ho Lee, Young Joon Hong, and Gyu-Chul Y, “Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method” *Applied Physics Letters* 89, 163128 (2006)
- [4] Ying Hou, Ming Yang, Guangsheng Pang, Shouhua Feng “ZnO microrods with etched surface prepared by two-step hydrothermal reaction” *J. Mater. Sci.* 43, 2149–2152, (2008)
- [5] Bin Liu and Hua Chun Zeng “Room Temperature Solution Synthesis of Monodispersed Single-Crystalline ZnO Nanorods and Derived Hierarchical Nanostructures” *Langmuir*, 20, 4196-4204, (2004)
- [6] Hongxing Dong, Zhanghai Chen, Liaoxin Sun, Wei Xie, H. Hoe Tan, Jian Lu,

Chennupati Jagadish and Xuechu Shen, "Single-crystalline hexagonal ZnO microtube optical resonators" *J. Mater. Chem.*, 20, 5510–5515, (2010)

[7] Jiaheng Wang, Nan Shi, Yang Qi and Meilin Liu, "Reverse micelles template assisted fabrication of ZnO hollow nanospheres and hexagonal microtubes by a novel fast microemulsion-based hydrothermal method" *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* (2010) 53, 101–106

[8] Hongbin Cheng, Jiping Cheng, Yunjin Zhang, Qing-Ming Wang "Large-scale fabrication of ZnO micro- and nano-structures by microwave thermal evaporation deposition" *Journal of Crystal Growth*, (2007) 299, 34–40

[9] Yuewen Wang Zuolin Cui, "Synthesis and photoluminescence of well aligned ZnO nanotube arrays by a simple chemical solution method" *Journal of Physics: Conference Series* 152 (2009) 012021

[10] Jinhui Song, Jun Zhou, and Zhong Lin Wang "Piezoelectric and Semiconducting Coupled Power Generating Process of a Single ZnO Belt/Wire. A Technology for Harvesting Electricity from the Environment" *Nano Lett.*, (2006), 6 (8), pp 1656–1662

[11] Seungho Cho, Seung-Ho Jung, and Kun-Hong Lee "Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures" *J. Phys. Chem. C* (2008), 112, 12769–12776

[12] Yang Liu, Ying Chu,* Li-Li Li, Li-Hong Dong, and Yu-Jiang Zhuo "Controlled Fabrication of Highly Oriented ZnO Microrod/Microtube Arrays on a Zinc Substrate and Their Photoluminescence Properties" *Chem. Eur. J.* (2007), 13, 6667 – 6673

[13] David S. Boyle, Kuveshni Govender and Paul O'Brien "Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth" *Chem. Commun.*, (2002), 80–81

[14] Jamil Elias, Ramon Tena-Zaera, Guillaume-Yangshu Wang, and Claude Le'vy-Cle'ment "Conversion of ZnO Nanowires into Nanotubes with Tailored Dimensions" *Chem. Mater.* (2008), 20, 6633–6637

[15] Yun-Ju Lee, Thomas L. Sounart¹, David A. Scrymgeour, James A. Voigt, Julia W.P. Hsu, "Control of ZnO nanorod array alignment synthesized via seeded solution growth" *Journal of Crystal Growth*, (2007) 304, 80–85

[15] Hyung-Kyu Choi, Jang-Ho Park, Sang-Hun Jeong and Byung-Teak Lee, "Realization of As-doped p-type ZnO thin films using sputter deposition" *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 105003

[16] T. K. Gupta, W. G. Carlson "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor" *Journal of Materials Science*, (1985), Vol. 20, Issue 10, pp 3487–3500

[17] Kazuo Mukae, Kouichi Tsuda, and Ikuo Nagasawa "Capacitance-vs-voltage

characteristics of ZnO varistors” J. Appl. Phys. (1979) 50.

[18] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt “Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors” Appl. Phys. Lett. (1996) 68 (3),

[19] S. J. Chen, Y. C. Liu, C. L. Shao, C. S. Xu, and Y. X. Liu “Photoluminescence study of ZnO nanotubes under hydrostatic pressure” Applied Physics Letters, (2006) 88, 133127

[20] Y.-F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, K. Koumoto “Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties” Journal of Crystal Growth, (2006) 286, 445–450

[21] Yongsheng Sun, Nuo Liu, Xi Zhou, Hong Deng, Hui Gao, Haijun Wu, and Yanrong Li “Investigation of hexagonal microtube ZnO on silicon by capacitance-voltage measurements” J. Vac. Sci. Technol. A, 24, 2, (2006)

[22] Lionel Vayssieres, Karin Keis, Anders Hagfeldt, and Sten-Eric Lindquist, “Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes” Chem. Mater., Vol. 13, No. 12, (2001)

[23] 佐藤 清隆, “溶液からの結晶成長” 共立出版, (2002)

[24] Wen-Jun Li, Er-Wei Shi, Wei-Zhuo Zhong and Zhi-Wen Yin, “Growth mechanism and growth habit of oxide crystals” J. Cryst. Growth, (1999), 203, 186-196

[25] Simon P. Garcia, and Steve Semancik, “Controlling the Morphology of Zinc Oxide Nanorods Crystallized from Aqueous Solutions: The Effect of Crystal Growth Modifiers on Aspect Ratio” Chem. Mater. (2007), 19, 4016-4022

[26] Yoshitake Masuda, Naoto Kinoshita, and Kunihito Koumoto, “Liquid Phase Morphology Control of ZnO Nanowires, Ellipse Particles, Hexagonal Rods, and Particle in Aqueous Solutions” ISRN Nanotechnology, Vol 2012, Article ID 379510, 6 pages

[27] A. Mezy, C. Gerardin, etl, “Morphology control of ZnO nanostructure” Journal of the Ceramic Society of Japan, (2008) Vol. 116, pp.369-373

[28] Seungho Cho, Seung-Ho Jung, and Kun-Hong Lee, “Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures” J. Phys. Chem. C (2008), 112, 12769–12776

[29] Zhuo Wang, Xue-feng Qian,* Jie Yin, and Zi-kang Zhu, “Large-Scale Fabrication of Tower-like, Flower-like, and Tube-like ZnO Arrays by a Simple Chemical Solution Route” Langmuir, Vol. 20, No. 8, (2004)

[30] HaiYan Xu, Hao Wang, YongCai Zhang, WenLiang He, ManKang Zhu, Bo Wang, Hui Yan, “Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology” Ceramics International 30 (2004) 93–97

- [31] Ayman M. Karim, Travis Conant and Abhaya K. Datye, "Controlling ZnO morphology for improved methanol steam reforming reactivity" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2008), 10, 5584–5590
- [32] Yong Sheng Han, Li Wei Lin, Masayoshi Fuji, and Minoru Takahashi, "A Novel One-step Solution Approach to Synthesize Tubular ZnO Nanostructures" *Chemistry Letters* Vol.36, No.8, (2007)
- [33] Yong Sheng Han, Li Wei Lin, Masayoshi Fuji, and Minoru Takahashi, "A Novel One-step Solution Approach to Synthesize Tubular ZnO Nanostructures" *Chemistry Letters* Vol.36, No.8 (2007)
- [34] Hideo Watanabe, Hideki Matsushima, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi "Electrophoretic Deposition of Smectite Particles onto Copper Plate" *Key Engineering Materials* Vol. 412 (2009) pp 195-200
- [35] Krzysztof Kolman, Werner Steffen, Gabriela Bugla-Płoskonska, Aleksandra Skwara, Jacek Pięłowski, Hans-Jurgen Butt, Adam Kiersnowski, "Exfoliation of montmorillonite in protein solutions" *Journal of Colloid and Interface Science* 374 (2012) 135-140
- [36] Ramesh Chitrakar, Satoko Tezuka, Akinari Sonoda, Kohji Sakane, Kenta Ooi, and Takahiro Hirotsu, "A Solvent-free Synthesis of Zn–Al Layered Double Hydroxides" *Chemistry Letters* Vol.36, No.3 (2007)
- [37] By Jinping Liu, Yuanyuan Li, Xintang Huang, Guangyun Li, and Zikun Li, "Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes" *Adv. Funct. Mater.* (2008), 18, 1448–1458
- [38] Tengfa Long Shu Yin Kouta Takabatake Peilin Zhnag Æ Tsugio Sato, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution" *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:247–253
- [39] Zhaoping Liu, Renzhi Ma, Minoru Osada, Nobuo Iyi, Yasuo Ebina, Kazunori Takada, and Takayoshi Sasaki "Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet /Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies" *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 4872-4880
- [40] Feng Li, Xue Duan, "Applications of Layered Double Hydroxides" *Struct Bond* (2006) 119: 193-223
- [41] Martha Meyn, Klaus Beneke, and Cerhard Lagaly "Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts" *Inorg. Chem.* (1993), 32, 1209-1215
- [42] Jianying Miao,ab Mei Xue,ac Hiroshi Itoha and Qi Feng "Hydrothermal synthesis

of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions” *J. Mater. Chem.*, (2006), 16, 474–480

[43] Wei Chen, Li Feng, and Baojun Qu “Preparation of Nanocomposites by Exfoliation of ZnAl Layered Double Hydroxides in Nonpolar LLDPE Solution”, *Chem. Mater.* (2004), 16, 368-370

[44] Zhaoping Liu, Renzhi Ma, Minoru Osada, Nobuo Iyi, Yasuo Ebina, Kazunori Takada, and Takayoshi Sasaki “Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies” *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 4872-4880

[45] Wuxing Zhang and K. Yanagisawa, “Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO” *Chem. Mater.* (2007), 19, 2329-2334

[46] Genban Sun, Lingna Sun, He Wen, Zhiqian Jia, Kunlin Huang, and Changwen Hu, “From Layered Double Hydroxide to Spinel Nanostructures: Facile Synthesis and Characterization of Nanoplatelets and Nanorods” *J. Phys. Chem. B* (2006), 110, 13375-13380

第2章 層状亜鉛水酸化物の構造解析

2-1. 緒言と実験目的

第1章で述べたような背景から、得られる酸化亜鉛粒子は層状亜鉛水酸化物である六角板状粒子の溶解再析出によるものと考えられる。また、層状亜鉛水酸化物粒子は層状化合物であり、 ZnCl_2 溶液と塩基性水溶液との反応で生成する層状化合物である Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ と類似した構造を持つ事が示唆されてきた。よって、本章では層状亜鉛水酸化物粒子の生成メカニズム及び結晶構造や組成、物性などを Simonkolleite との比較することで構造解析を行う。

2-1-1. Simonkolleite

Simonkolleite は $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ の組成を持つ層状亜鉛化合物である。層状亜鉛化合物は、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_{10-y}\text{A}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A: アニオン) で表され、水酸化亜鉛層の層間にアニオンと水分子が配位した構造をしており、アニオンには Cl^- の他にも NO_3^- や SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- など様々な種類のアニオンを持つ化合物が知られている。また、これらの層間に配位しているアニオンは、液相中においてイオン交換能を持ち、他の様々なアニオンとの置換が可能である。よって、層間に機能性アニオンをイオン交換により配位させた複合材料の合成や、酸化亜鉛の層状亜鉛水酸化物として応用されている[1]。他にも主層である水酸化亜鉛層を剥離させる事で、酸化亜鉛ナノシートの作製などが行われている[2]。Simonkolleite の場合においても、Simonkolleite を用いた酸化亜鉛ロッドやシートの合成などが報告されている[3],[4]。Simonkolleite の熱分解挙動についてもいくつかの研究が報告されており、Martinez らは Simonkolleite が $150 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲において $2\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ などの中間体を経て酸化亜鉛が生成する事を報告している[5]。このように Simonkolleite を層状亜鉛水酸化物として酸化亜鉛を合成する場合には、分解温度が高い事と中間体が生成する事から粒子形態制御は難しく、不定形状の粒子やロッド状のものが多く報告されている。

2-2. 実験手法

0.5 mol/L の塩化亜鉛水溶液 400 mL をスターラー (アドバンテック) で攪拌しながらウォーターバス (アズワン株式会社) によって加熱し温度を 90°C とした。この塩化亜鉛水溶液に 25% アンモニア水溶液を pH が既定値になるまで滴下することで白色の沈殿物を得た。得られた沈殿物を吸引ろ過により分離し、室温で 1 日乾燥させ目的とする粒子を得た。

2-3. 評価手法

2-3-1. SEM 観察

合成した酸化亜鉛粒子の形状を確認するために走査型電子顕微鏡(Field Emission - Scanning Electron Microscopy :FE-SEM)を用いた。

カーボンペーストを試料台の表面に塗布し、そこに試料を載せて乾燥させたものを、OSMIUM PLASMA COATER OPC60A ((株)フィルジェン)によりオスミウムコーティングし、走査型電子顕微鏡(JSM-7000F JEOL 社製)を用いて加速電圧 10.0kV で観察した。

2-3-2. XRD 測定

合成した層状亜鉛水酸化物の結晶構造を確認するために XRD 測定を行った。X 線回折法は、サンプルに X 線を照射することによっておこる回折現象を利用したものである。サンプルに X 線を照射すると、結晶内に存在する格子面で反射される。このときそれぞれの格子面で反射される X 線同士の光路差は、格子面間隔を d 、X 線の入射角を θ 、とすると、

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

であらわされる。ここで d は格子間距離、 θ は X 線の入射角、 λ は X 線の波長である。この光路差が X 線波長を n 倍であるとき、反射された X 線同士が干渉して互いに強めあい回折が起こる。X 線回折法は、 θ の大きさを変えながら粉末サンプルに対して単色 X 線を照射し、回折ピークの θ の値から d の値を求めることによって、結晶内での原子の配列を解析していく方法である。本実験では Rigaku 社製 UltimaIV を使用した。Table 1 に XRD 測定条件を示す。

また、層状亜鉛水酸化物粒子の加熱時の結晶構造安定性を調査するために加熱ステージを用いて

Table 1: XRD 測定条件

管球	Cu K $_{\alpha}$ 1.54056 Å
管電圧	40 kV
管電流	20 mA
サンプリング角度	0.020°
発散スリット	1°
拡散スリット	1°
受光スリット	0.3 mm

2-3-3. TG-DTA/MS 測定

合成した層状亜鉛水酸化物の熱分解挙動を評価するために TG-DTA/MS 測定を用いた。本実験では Rigaku 社製 TG8120 を使用し、He-O₂ 雰囲気です温速度 10 °C/min で 1000 °C まで昇温し、発生したガスをシリカキャピラリーにより質量分析計(アネルバ社製 M-QA200TS)に導入し、質量数は 5~50 の範囲で測定を行った。

2-3-4. ICP-AES 測定及びモール法による元素分析

合成した層状亜鉛水酸化物の Zn 量を測定するために、層状亜鉛水酸化物粒子を硝酸水溶液に溶解したサンプルを誘導プラズマ分光測定 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)によって評価した。本実験では、0.1 mol/L 硝酸水溶液 100 mL に層状亜鉛水酸化物 5 mg を溶解させた試料溶液を SII 社製 SPS7800 を使用し測定した。

また、層状亜鉛水酸化物中の Cl 量を測定するために、層状亜鉛水酸化物を硝酸水溶液に溶解させたサンプルを沈殿滴定法であるモール法により評価した。下記にモール法の測定原理について説明する。Cl⁻の溶解した試料溶液にクロム酸カリウムを加え準備し、そこへ濃度既知の硝酸銀水溶液を滴下する。Cl⁻が存在する場合は、滴下した Ag⁺と反応し白色の沈殿物 AgCl が生成するが、液中の Cl⁻が存在しなくなると溶解度積の関係から、クロム酸銀の暗赤色沈殿が生成するため、それにより終点を判断する。その後、滴下した硝酸銀水溶液の量から Cl 量を算出する。本実験では層状亜鉛水酸化物 0.05 g を硝酸水溶液 100 mL に溶解させ、そこへクロム酸カリウムが濃度 0.01 mol/L となるように加え、試料溶液を調製した。また、標準試料として 0.01 mol/L クロム酸カリウム水溶液 100 mL を用いてブランク測定を行った。標準試料及び試料溶液に 0.01 mol/L 硝酸銀水溶液を用いて暗赤色の沈殿が生成するまで滴定を行い、その際の滴定量から試料溶液中の Cl 量を算出した。ブランク測定及び試料の測定を 5 回ずつ行い、平均値を算出した。

2-3-5. 水分量測定

層状亜鉛水酸化物中の水分量を、加熱ユニットを用いたカールフィッシャー滴定法により測定した。本実験では京都電子社製 MKA-610 及び鉍石用水分気化装置 ADP512 を用いて行った。層状亜鉛水酸化物 1 g を所定の温度に保持した加熱ユニットへ導入し、キャリアガスとして N₂ ガスを用い、試料の熱分解により発生した水蒸気をカールフィッシャー滴定用の溶液へ導入して測定を行った。

2-3-6. FT-IR 測定

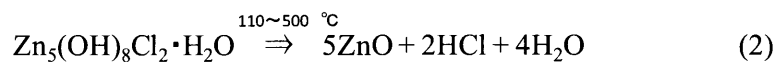
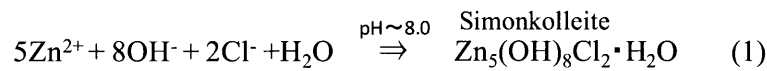
層状亜鉛水酸化物の構造を評価するために、FT-IR 測定を行った。本実験では、日本分光社製の FT/IR-6200 を用いて、標準試料として KBr を用い、透過法により測定を行った。また、測定試料については、KBr 粉末でバックグラウンドを測定し、層状亜鉛水酸化物と

KB r 粉末を 5 : 9 5 (重量比) で混合させて測定を行った。

2-4. 結果と考察

2-4-1. ZnCl₂水溶液と NH₃水との反応機構

一般的に ZnCl₂水溶液とアルカリ水溶液との反応機構については、下記の化学反応式の様に、pH=8 までは Simonkolleite と呼ばれる層状塩化亜鉛水酸化物が優先的に生成し、その後の加熱処理によって酸化亜鉛が生成することが知られている[3]。



生成する Simonkolleite は、110~500°Cの加熱により熱分解し酸化亜鉛が生成する。

Fig. 1-4 に、本実験において塩化亜鉛水溶液中にアンモニア水溶液を滴下した際の pH 挙動を示す。Fig. 1-4 より、ZnCl₂水溶液、90°Cの初期 pH である 4.5 から NH₃水を一定速度で滴下していくと、pH=6 付近から pH が緩やかに上昇し極大値を持った後に pH=7 付近で僅かに減少する挙動が見られた。この pH の上昇ピークにおいて、pH=6.0、6.5、7.0、7.5 での生成物について乾燥温度を変えて XRD により評価した結果を Fig. 1-5 に示す。反応初期の pH=6.0 では Simonkolleite が生成しており、その後、pH の上昇に従って Simonkolleite の強度が減少していき、代わりに Simonkolleite よりも低角度側に極大ピークを持つ層状亜鉛水酸化物である層状化合物のピークが生成していくのが確認され、pH=7.5 では層状亜鉛水酸化物のみとなった。ここで層状化合物における低角度の極大ピークは層間距離に起因する回折ピークである為、新たに生成した層状亜鉛水酸化物である層状化合物は Simonkolleite よりも層間距離が広がっている事が分かる。Fig. 1-5 より、得られた生成物の未乾燥と室温乾燥した場合を比較すると、生成物についてほとんど変化は見られなかった。しかしながら、90°C乾燥後の生成物と比較すると、Simonkolleite は 90°C乾燥後には変化が見られなかったが、層状亜鉛水酸化物は酸化亜鉛に変化している事が確認できた。

また、反応温度の影響を調査するために室温において同様の合成を行い、その際の pH 挙動及び得られた粒子の SEM 画像と XRD 測定結果をに示す。室温において出発原料である ZnCl₂水溶液の pH は 5.5 付近であり、NH₃水を滴下した際の pH の上昇挙動は 90°Cの場合と同様の挙動を示し、pH=7 付近より pH が上昇し pH=8.0 付近で極大と取ってその後減少するピークが見られた。XRD 測定の結果から、得られた粒子は 90°Cの場合と同様の層状化合物である事が確認された。得られた粒子の形状は、六角板状であったが、そのサイズは直径が約 5 μm ほどであり、90°C合成の場合と比較すると粒径の小さな板状粒子が得られていた。よって、層状亜鉛水酸化物の形成には反応温度は影響せずに粒子サイズのみに影響することが明らかになった。

以上の事から、 ZnCl_2 水溶液と NH_3 水との反応初期の段階で層状塩化亜鉛水酸化物 Simonkolleite が生成し、その後 pH の上昇により層間距離が広がることで層状亜鉛水酸化物である層状化合物へと変化する事がわかった。また、層状亜鉛水酸化物粒子は Simonkolleite と比べて低温で酸化亜鉛に変化しやすい事が分かった。よって、次項では層状亜鉛水酸化物のより詳細な構造解析を行う。

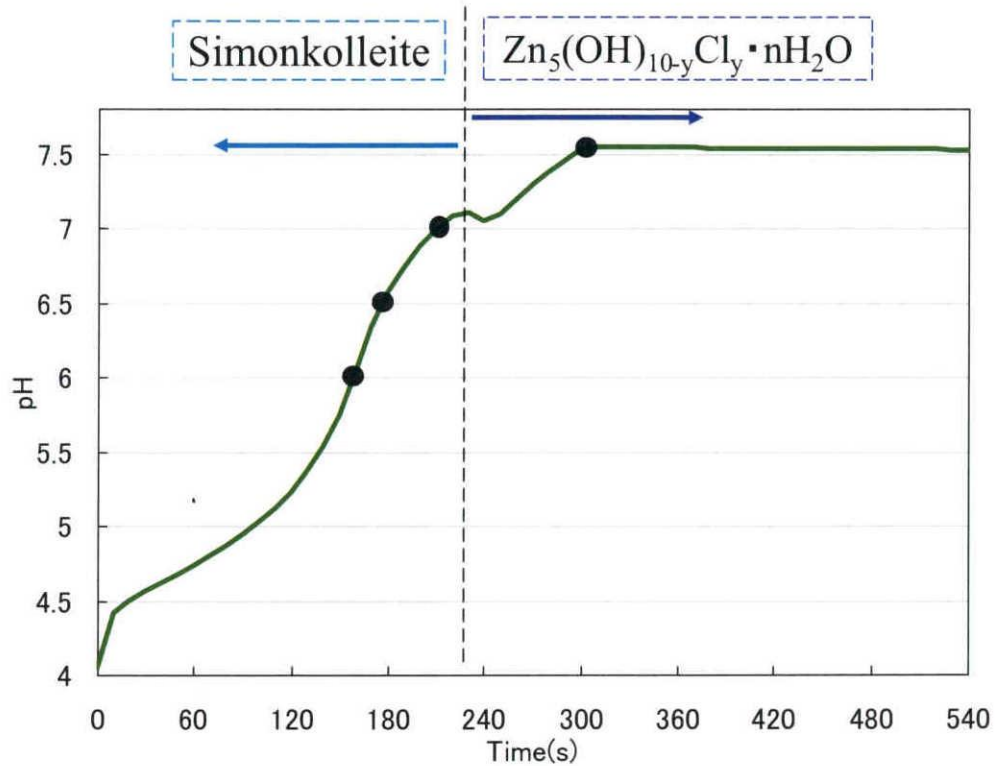


Fig. 1-4 ZnCl_2 溶液に 25% NH_3 水滴下時の pH 挙動

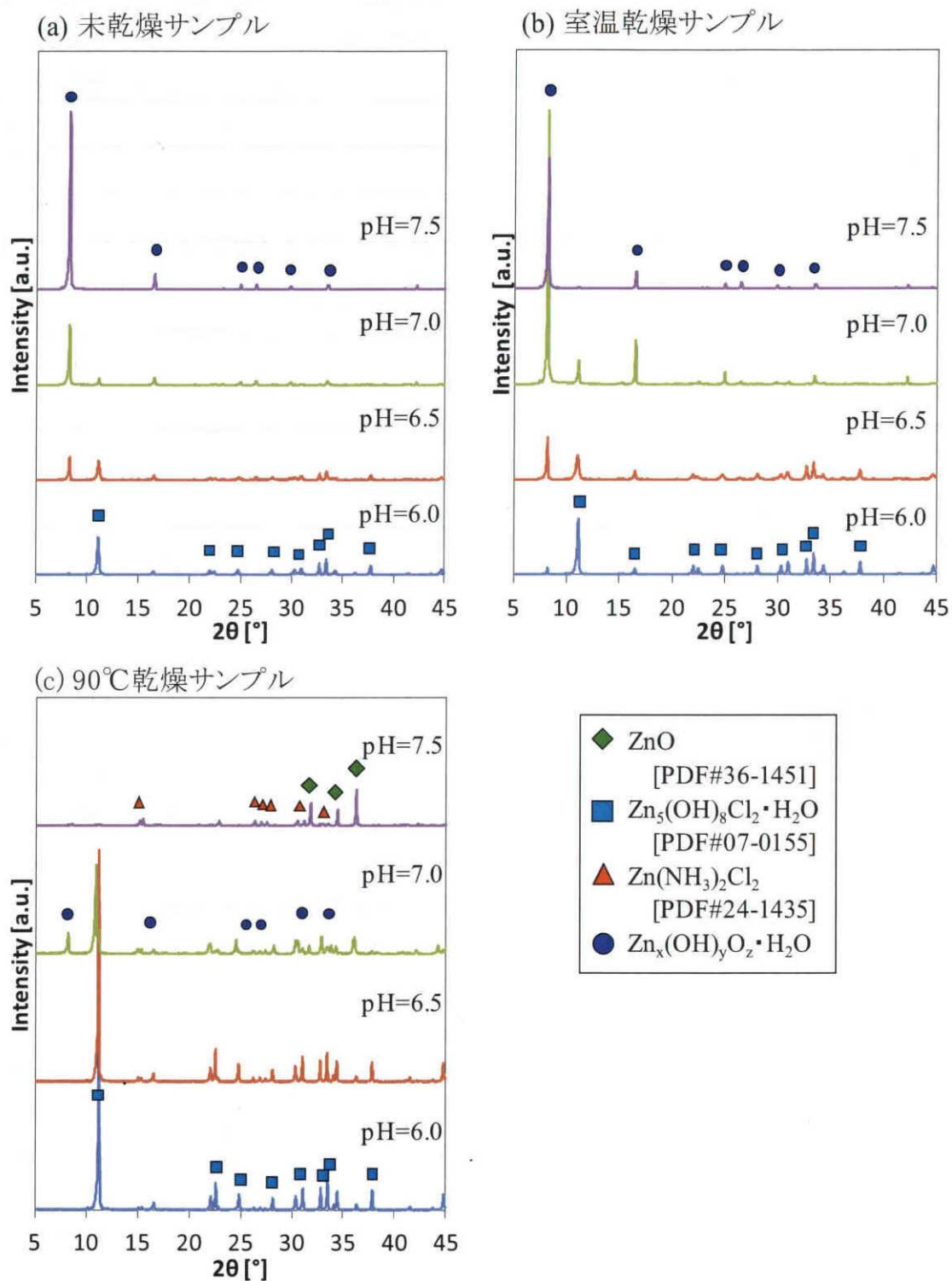


Fig. 1-5 25% アンモニア水溶液滴下終了時の pH を変化させた際に得られた試料の XRD パターン(a) 未乾燥試料、(b) 室温乾燥試料、(c) 90°C 乾燥試料

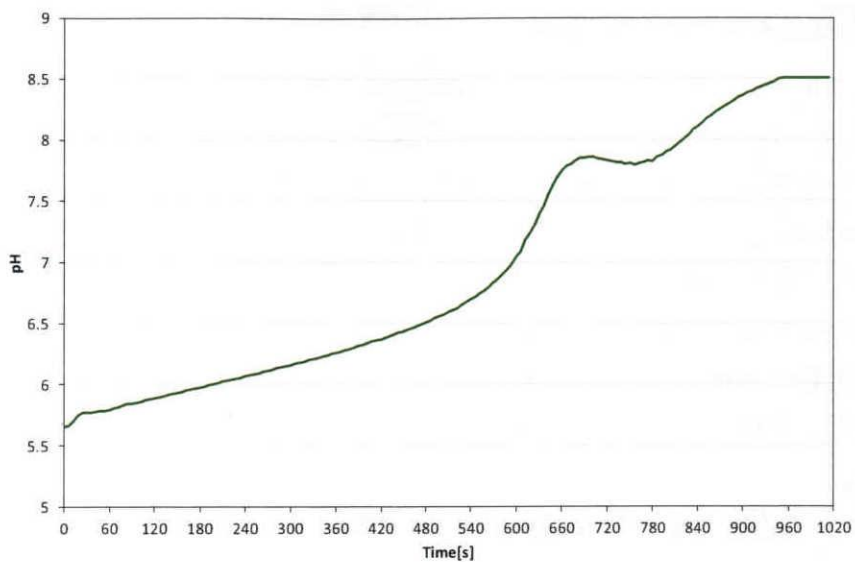


Fig. 1-6 室温で合成した際の pH 挙動

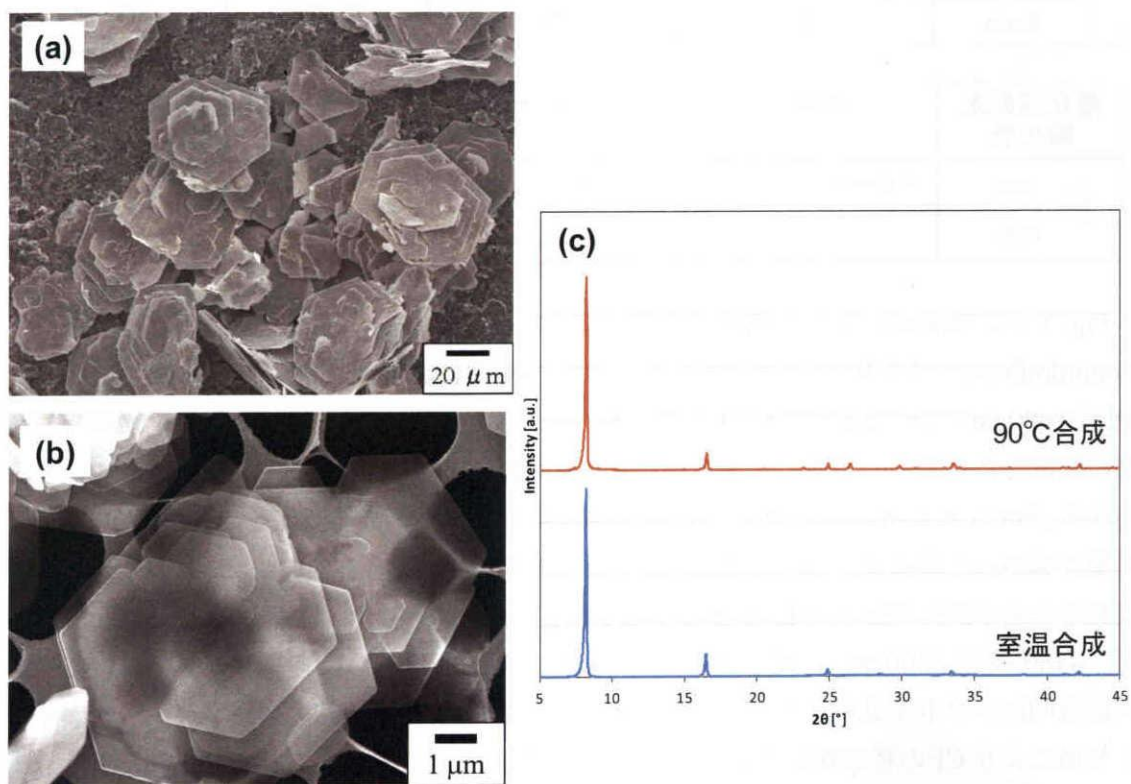


Fig. 1-7 (a)90°C合成及び(b)室温合成により得られた粒子の SEM 画像と(c)XRD パターン

2-4-2. 層状亜鉛水酸化物の構造評価

pH=6.0、7.5 でそれぞれ生成した Simonkolleite と層状亜鉛水酸化物の ICP-AES 測定及びモル法、カールフィッシャー水分計により測定した Zn、Cl 量と水分量及び XRD の(001) 回折ピークから算出した層間距離を Table. 1-1 に示す。Table. 1-1 より、層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite と比べて Cl 量が 6 %ほど減少し、水分量は約 6 wt%ほど増加しているのが確認された。また、XRD の(001)面の回折ピークより算出した層間距離を比較すると、層状亜鉛水酸化物の層間距離は Simonkolleite と比べ、広がっている事がわかる。よって、層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite の層間に配位している Cl⁻の一部が液中の OH⁻とイオン交換を起こし、それにより水分子が層間に取り込まれる事により層間が広がっている事が示唆される。

Table. 1-1 Simonkolleite 及び層状亜鉛水酸化物の組成

Simonkolleite	Zn (ICP)	Cl (Mohr method)	OH, H ₂ O [wt%]	層間距離d [Å]
mol	9.831 × 10 ⁻³ mol/1g	3.835 × 10 ⁻³ mol/1g	22.130	7.87
Ratio	5	1.950		
層状亜鉛水酸化物	Zn (ICP)	Cl (Mohr method)	OH, H ₂ O [wt%]	層間距離 [Å]
mol	9.090 × 10 ⁻³ mol/1g	3.353 × 10 ⁻³ mol/1g	28.680	10.67
Ratio	5	1.844		

Fig. 1-8 に Simonkolleite(pH=6.0)と層状亜鉛水酸化物(pH=7.5)の FT-IR 測定結果を示す。Simonkolleite の FT-IR スペクトルから、720、900、1040cm⁻¹に Zn-Cl 伸縮振動のピーク [6]が 1600cm⁻¹には吸着水の O-H 変角振動ピーク、3200~3600cm⁻¹には水酸化物層及び層間に配位した水分子の OH の伸縮振動が見られた[7]。層状亜鉛水酸化物の FT-IR スペクトルから、Simonkolleite に見られた Zn-Cl 伸縮振動のピークが高波数側へのシフトしており、層間が広がった事により Zn-Cl 結合が弱くなった事が考えられる。また、3250 及び 3340cm⁻¹に見られる水酸化物層の OH 伸縮と考えられるピークにはほとんど変化が見られなかったが、3450 及び 3500cm⁻¹に見られる層間に配位した水分子の OH 伸縮ピークにおいても、高波数側にシフトが見られた。また、3680cm⁻¹に新たに OH 伸縮のピークが見られ、イオン交換により Cl⁻の代わりに Zn に配位した OH⁻によるものと考えられる。ここで Fig. 1-9 に Simonkolleite の結晶構造を示す。Simonkolleite は、菱面体晶系の結晶構造であり、Zn²⁺を中心に 6 個の OH⁻ が配位した八面体から成る水酸化亜鉛層の層間に水分子と Cl⁻が配位した層状構造を取っている[8]。また、Cl⁻が配位している Zn²⁺は水酸化亜鉛層から層間内になされた位置におり、配位している Cl⁻は直下の層の OH 基と水素結合により繋がる事で層構造を保っている。また、層間の水分子においても同様に上下の水酸化亜鉛層の OH 基と水素結合により配位している。よって、イオン交換により一部の Cl が欠損する事で、上

記のような層間を繋ぐ結合が弱くなり、FT-IR スペクトルに見られたような層間に配位している Cl や OH のピークシフトが見られたと考えられる。

以上の事から、層状亜鉛水酸化物は **Simonkolleite** の層間に配位している Cl がイオン交換により脱離し、それにより層間の結合力が弱まる為、層間水がより多く配位し層間距離が広がった構造であることが分かった。層状亜鉛水酸化物が **Simonkolleite** に比べこのような準安定な構造を持つ為、低温で容易に酸化亜鉛が生成するものと考えられる。よって、次項では層状亜鉛水酸化物の熱分解挙動について考察する。

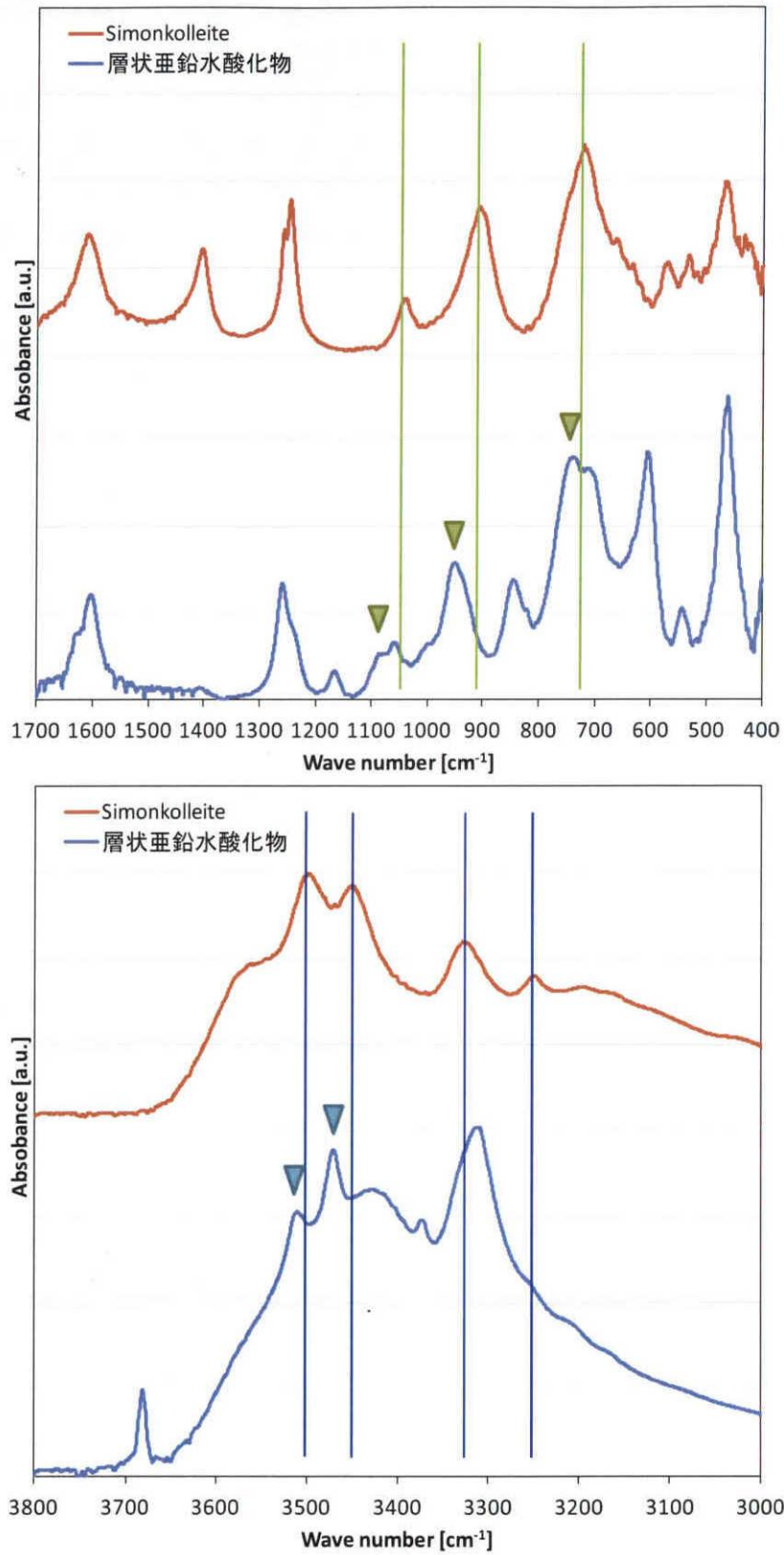


Fig. 1-8 Simonkolleite と層状亜鉛水酸化物粒子の FT-IR 測定結果

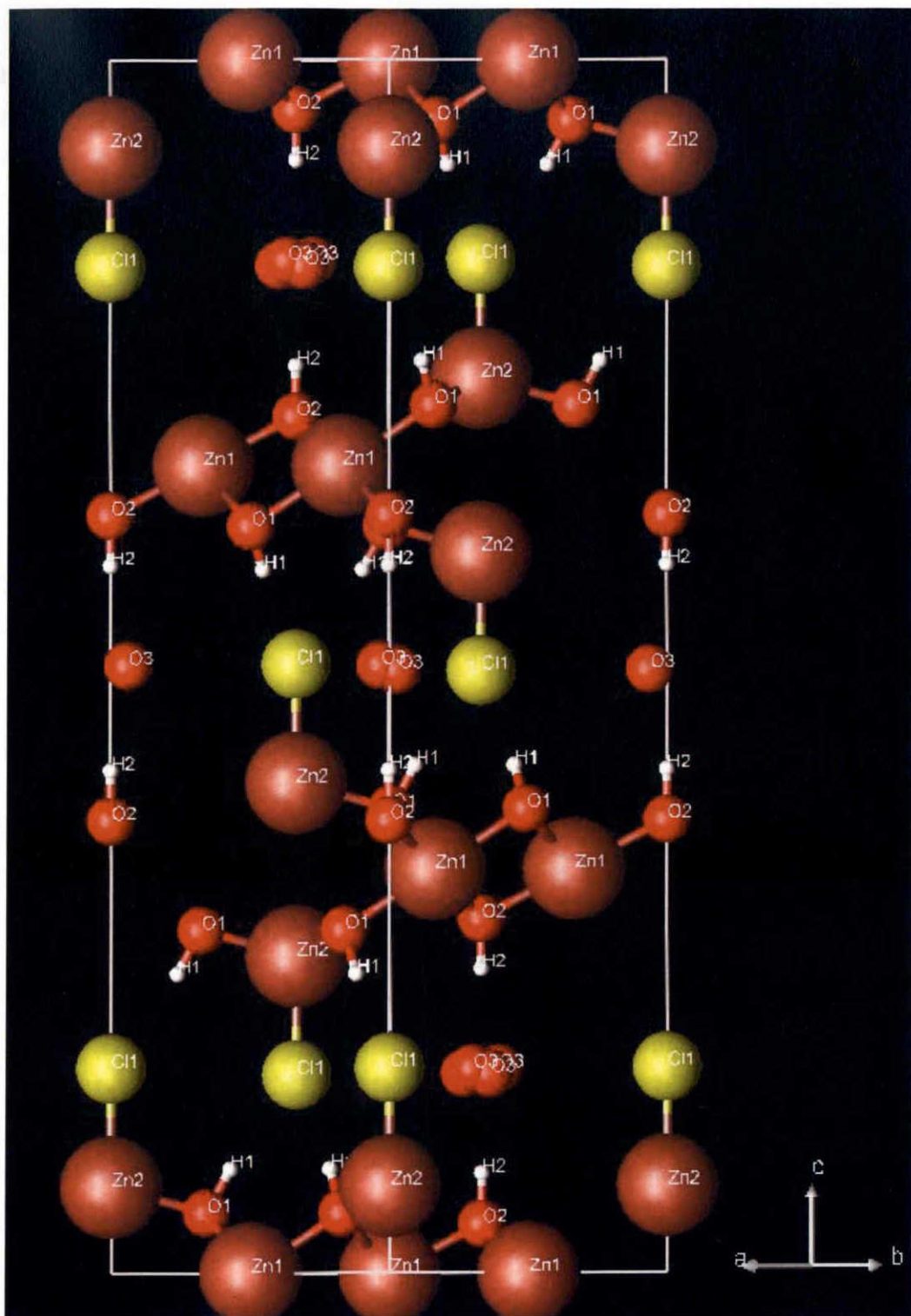


Fig. 1-9 Simonkolleite の結晶構造

2-4-3. 層状亜鉛水酸化物粒子の熱分解挙動

Fig. 1-10, Fig. 1-11, Fig. 1-12, Fig. 1-13, Fig. 1-14, Fig. 1-15 に 50、55、60、70、80、90°C で層状亜鉛水酸化物を加熱した際の XRD パターン ($2\theta = 7\sim 12^\circ$) の時間変化をそれぞれ示す。50°C で加熱した試料では、ほとんど変化は見られず 2 時間加熱した後もピーク強度の減少は見られなかった。しかしながら、55、60°C で加熱した場合には加熱時間に従って、層状亜鉛水酸化物の層間距離に起因する (001) ピーク強度の減少がみられた。更に加熱温度が 70~90°C においては、ピーク強度の減少と共に (001) ピークの肩にブロードのピークが見られ、加熱時間と共に高角側にシフトしていくのが見られた。Fig. 1-15 より、90°C で加熱した場合には、加熱により現れたブロードのピークは Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ の (001) ピーク位置 ($2\theta = 11.23^\circ$) までシフトするのが見られた。また、Fig. 1-16 には、室温での層状亜鉛水酸化物の (001) ピークの強度を基準とした際の加熱時のピーク強度比を示す。Fig. 1-16 より、50°C よりも高温で加熱する事により熱分解が始まり、70°C 以上では急激に熱分解が進行しているのが分かる。また、Fig. 1-17 に示した 1 °C/min で加熱昇温した際の層状亜鉛水酸化物の XRD パターンから、150°C 付近で層状亜鉛水酸化物のピーク及び新たに現れたブロードなピークが完全に消失しているのが分かる。Fig. 1-18 には、層状亜鉛水酸化物の TG-DTA/MS 測定結果を示す。Fig. 1-18 より、層状亜鉛水酸化物は 90、130、400 °C 付近に大きな重量減が見られ、それぞれの重量減少は 4.3、12、17 % であった。質量分析スペクトルの結果から 90、130 °C の重量減は水分の脱離があり、400 °C での重量減少においては、僅かであるが Cl の脱離が見られた。よって、加熱時の XRD 測定結果の考察から、90°C での水分の脱離は層間に配位した水分であり、130°C での水分の脱離は水酸化亜鉛層の分解によるものである事が分かった。また、Fig. 1-19 に本合成手法によって pH=6.0 で合成した Simonkolleite の TG-DTA 測定による熱分解挙動を示す。Simonkolleite の場合においても、層状亜鉛水酸化物と同様の重量減少挙動が見られたが、それぞれの重量減少温度は 130、200、450°C と層状亜鉛水酸化物と比較して高温で熱分解が起きているのが分かる。また、W. Zhang らは ZnCl_2 水溶液と NaOH との水熱合成により作製した Simonkolleite の熱分解が 180°C 以上の温度で生じることを示している[9]。

以上の事から、層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite と比べ 50°C 付近からの低温において層間水の脱離を伴う熱分解が起きることがわかった。これにより層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite よりも構造安定性が低く、それによって低温での酸化亜鉛合成が可能になっていることがわかった。

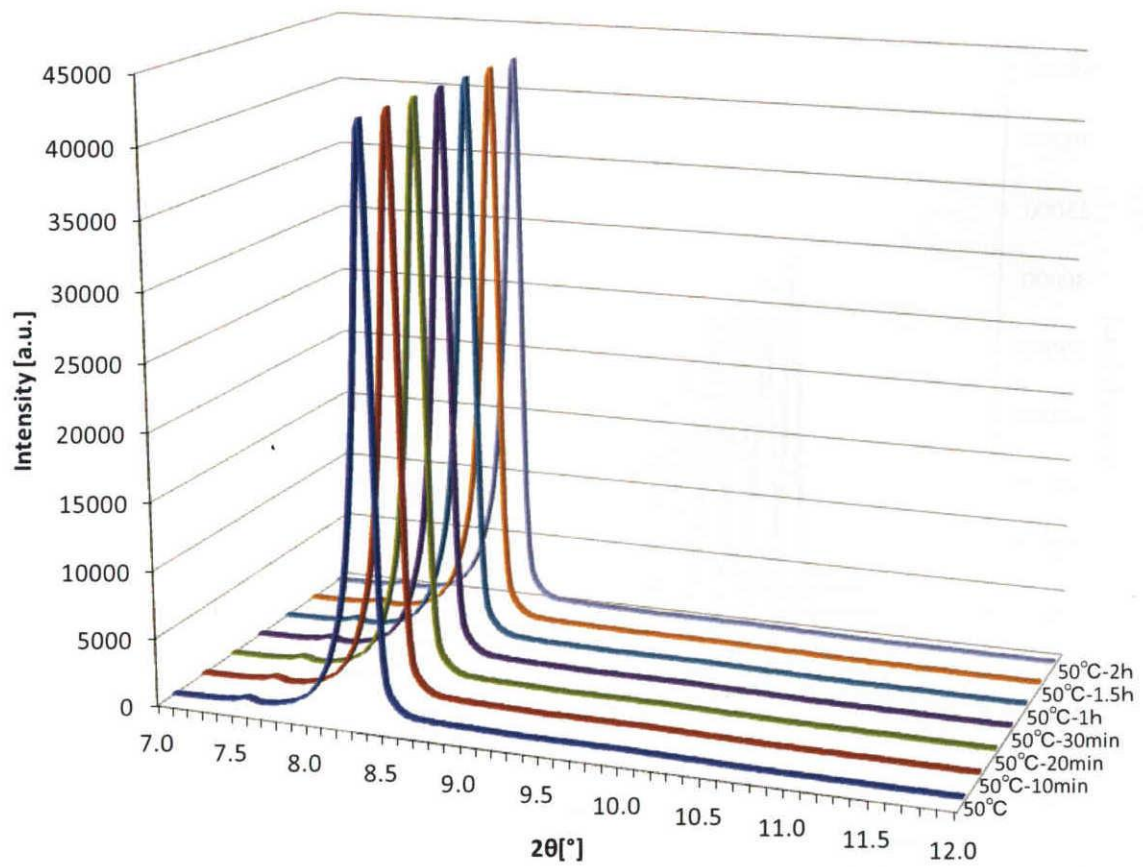


Fig. 1-10 大気中で 50°Cで加熱処理した際の各処理時間における層状亜鉛水酸化物粒子の XRD パターン(2θ=7~12°)

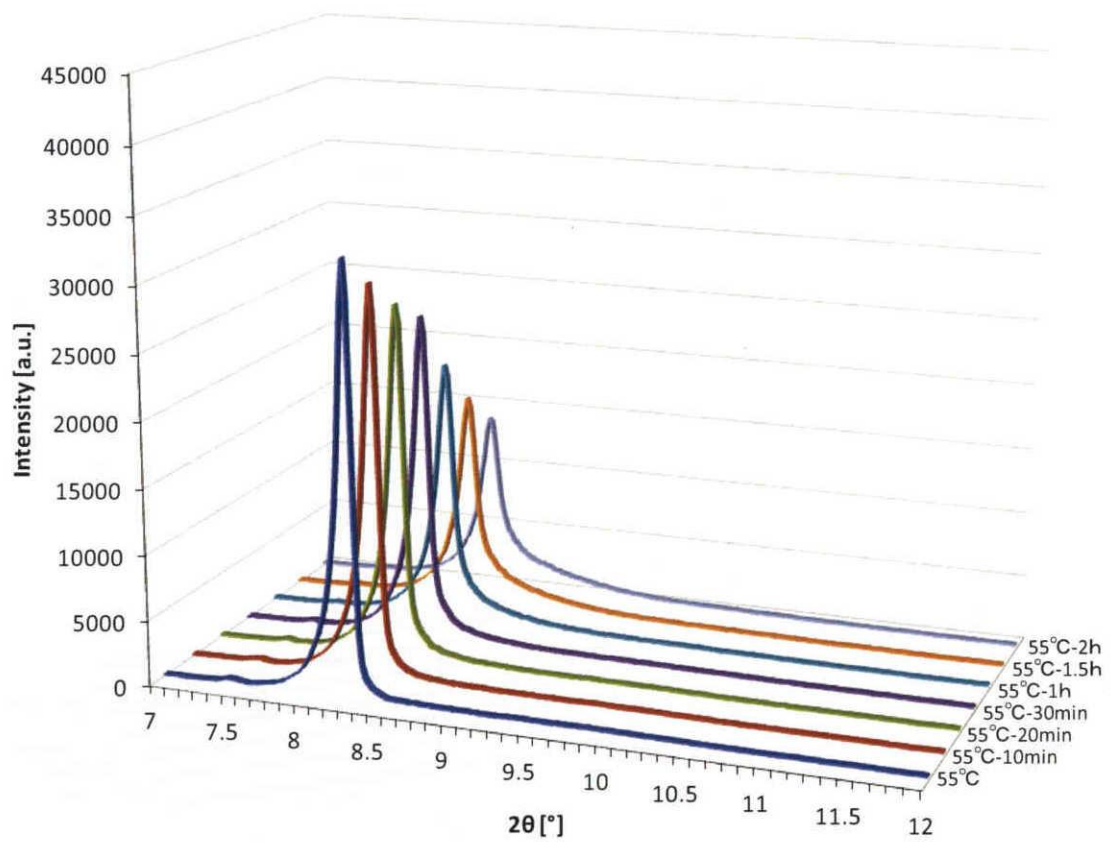


Fig. 1-11 大気中 55°Cで加熱処理した際の各処理時間における層状亜鉛水酸化物粒子の XRD パターン ($2\theta = 7 \sim 12^\circ$)

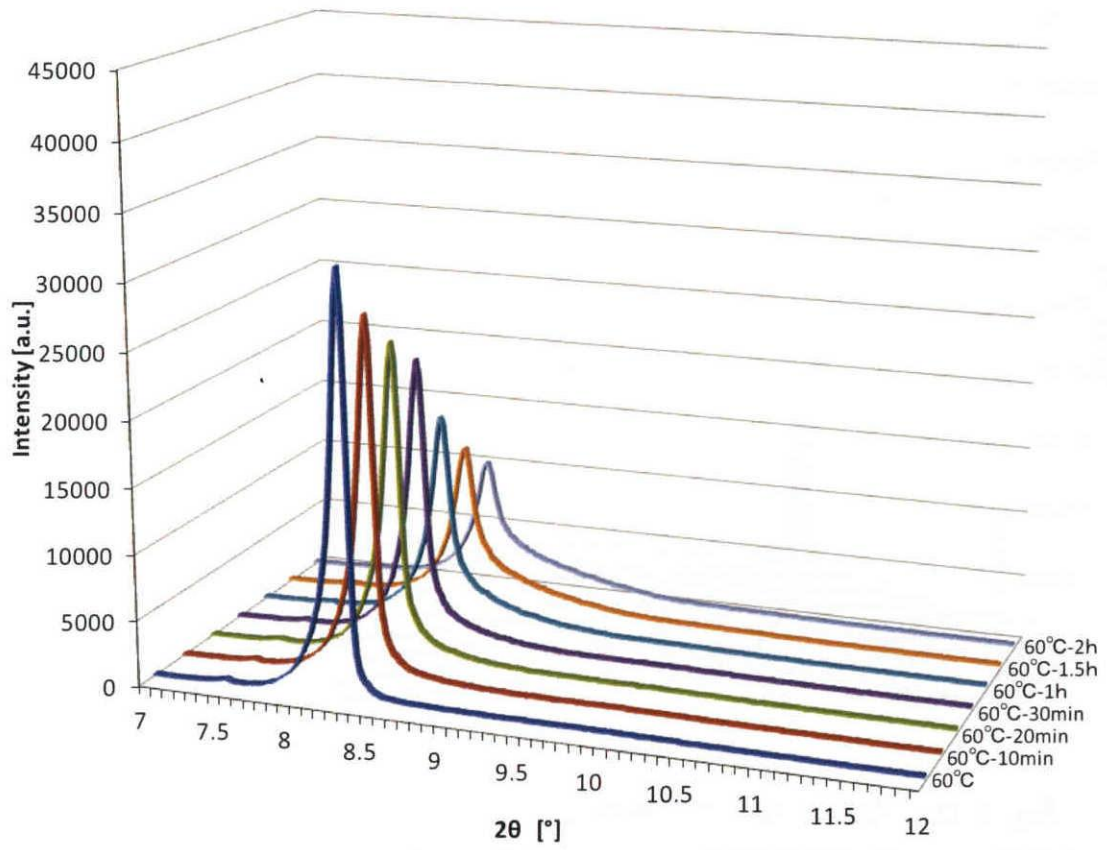


Fig. 1-12 大気中 60°Cで加熱処理した際の各処理時間における層状亜鉛水酸化物粒子の XRD パターン ($2\theta = 7 \sim 12^\circ$)

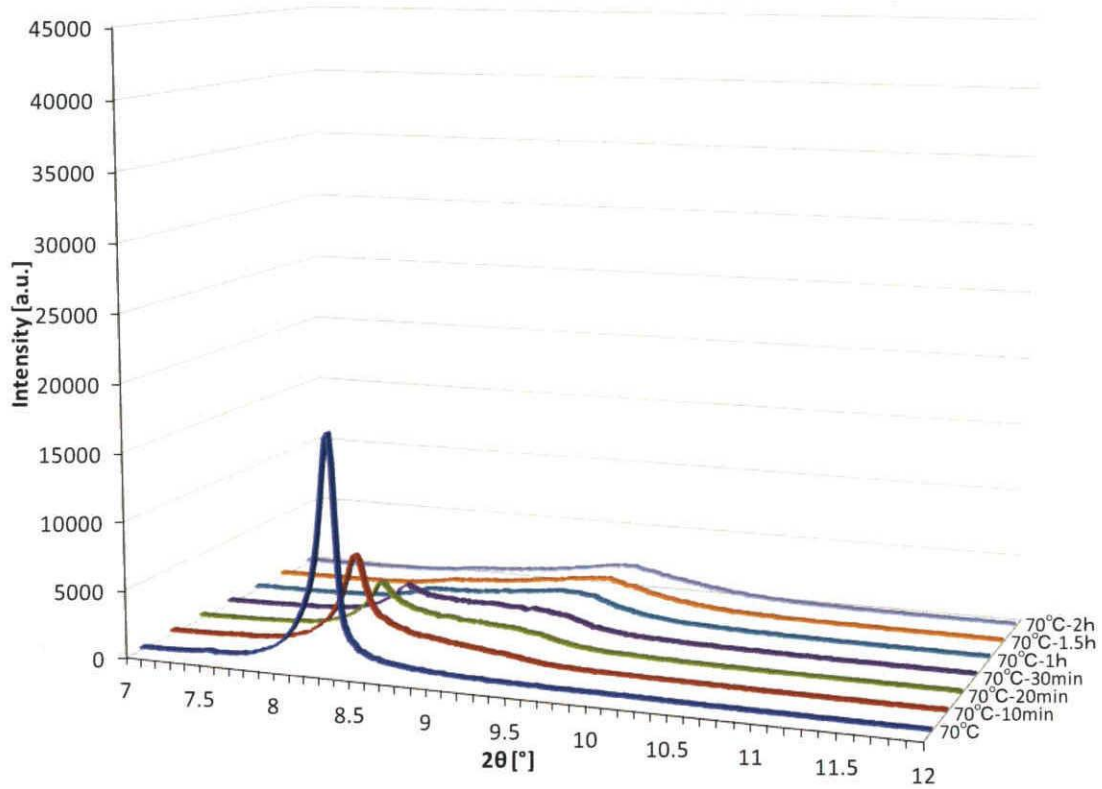


Fig. 1-13 大気中 70°Cで加熱処理した際の各処理時間における層状亜鉛水酸化物粒子の XRD パターン ($2\theta = 7 \sim 12^\circ$)

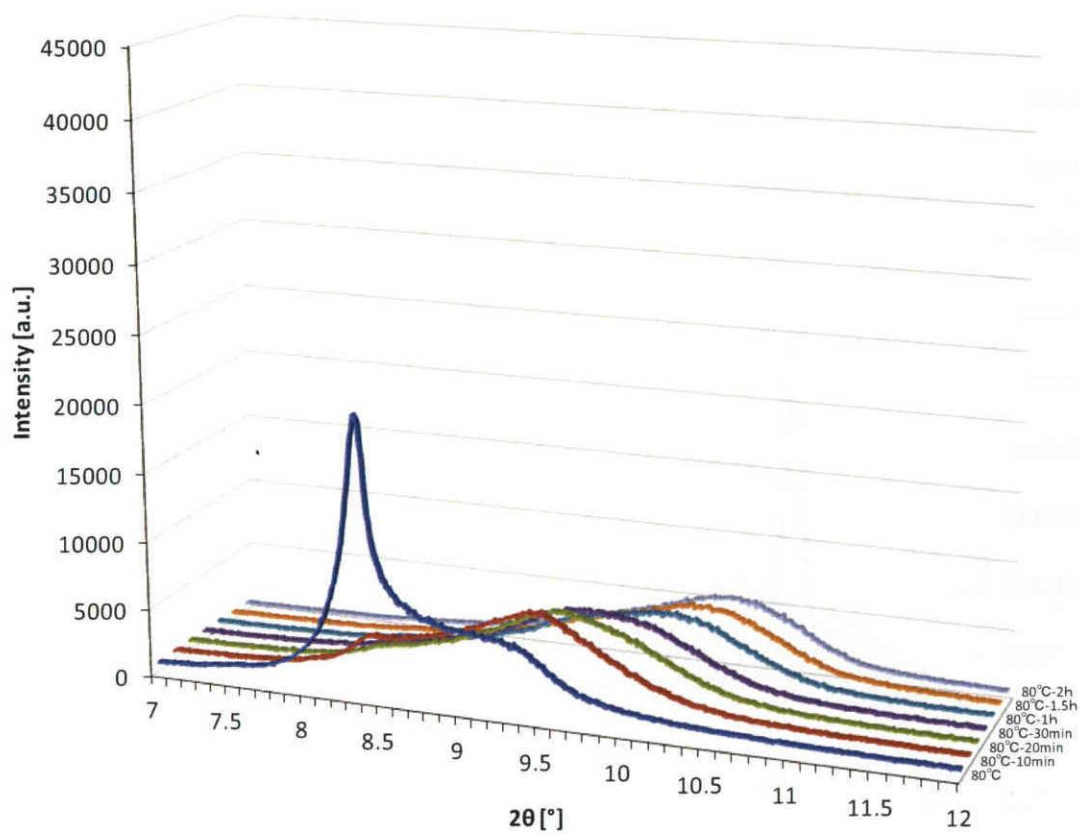


Fig. 1-14 大気中 80°Cで加熱処理した際の各処理時間における層状亜鉛水酸化物粒子の XRD パターン ($2\theta = 7 \sim 12^\circ$)

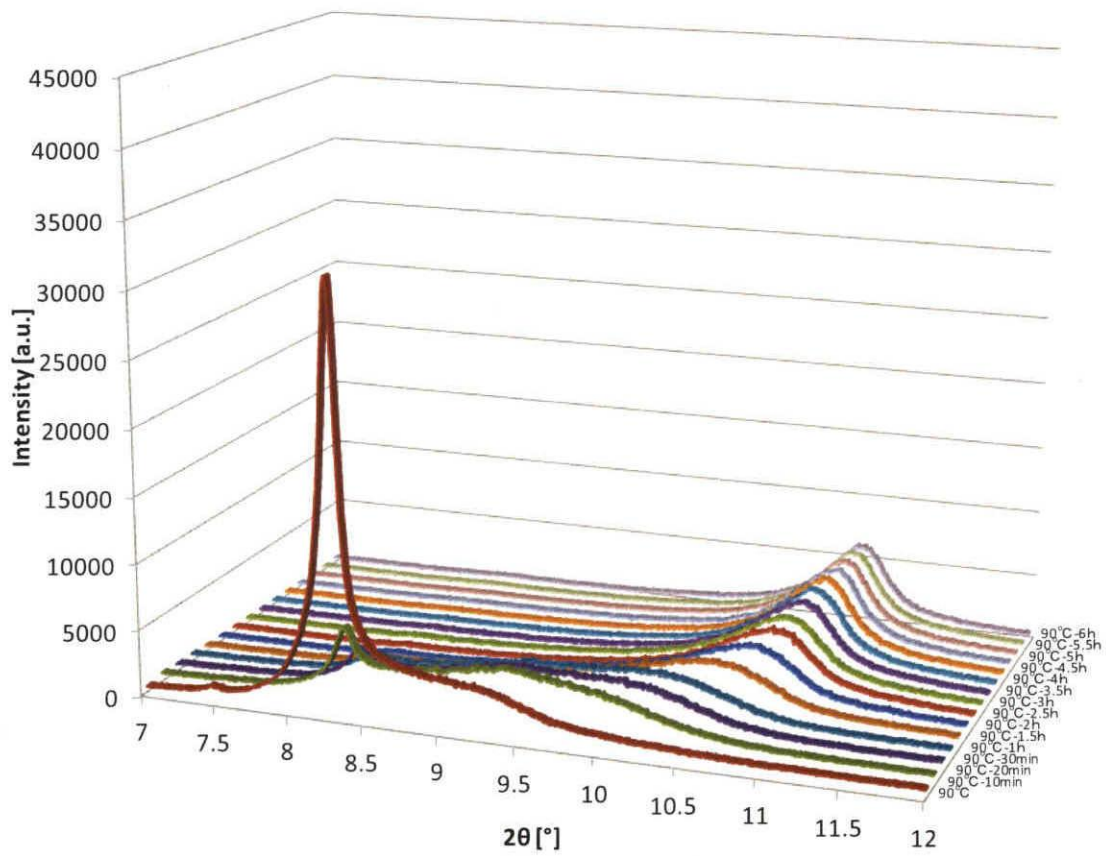


Fig. 1-15 大気中 90°Cで加熱処理した際の各処理時間における層状亜鉛水酸化物粒子の XRD パターン ($2\theta = 7 \sim 12^\circ$)

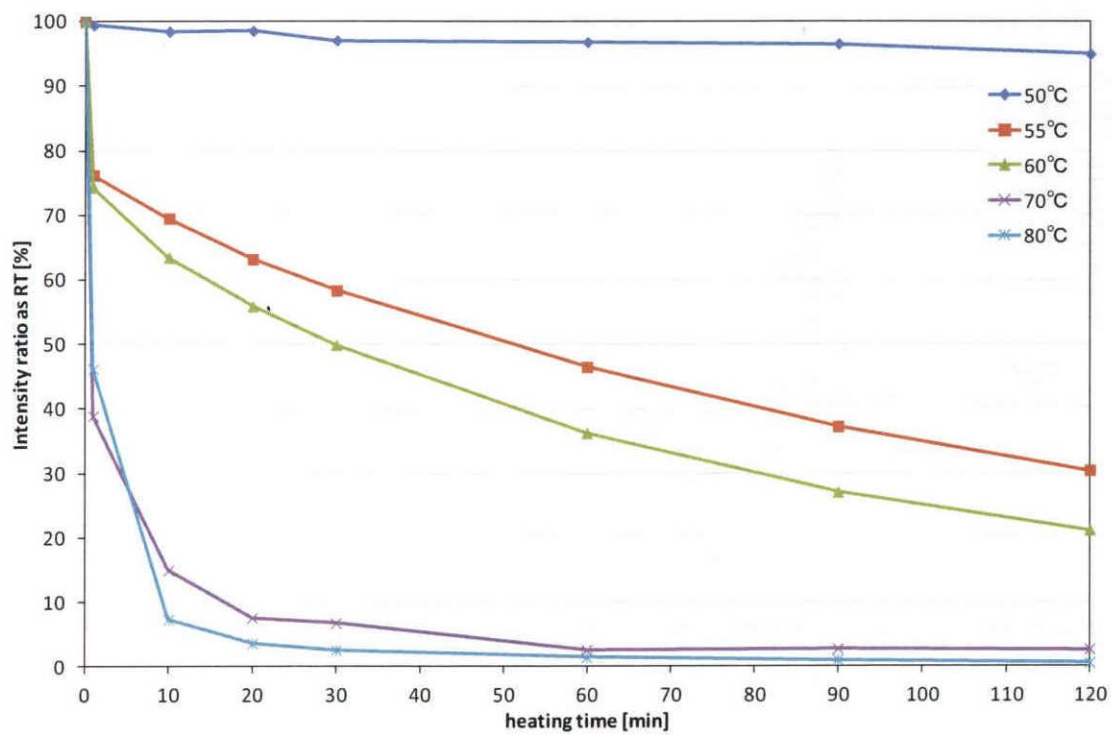


Fig. 1-16 大気雰囲気下において各加熱処理温度での層状亜鉛水酸化物の(001)ピーク強度比変化

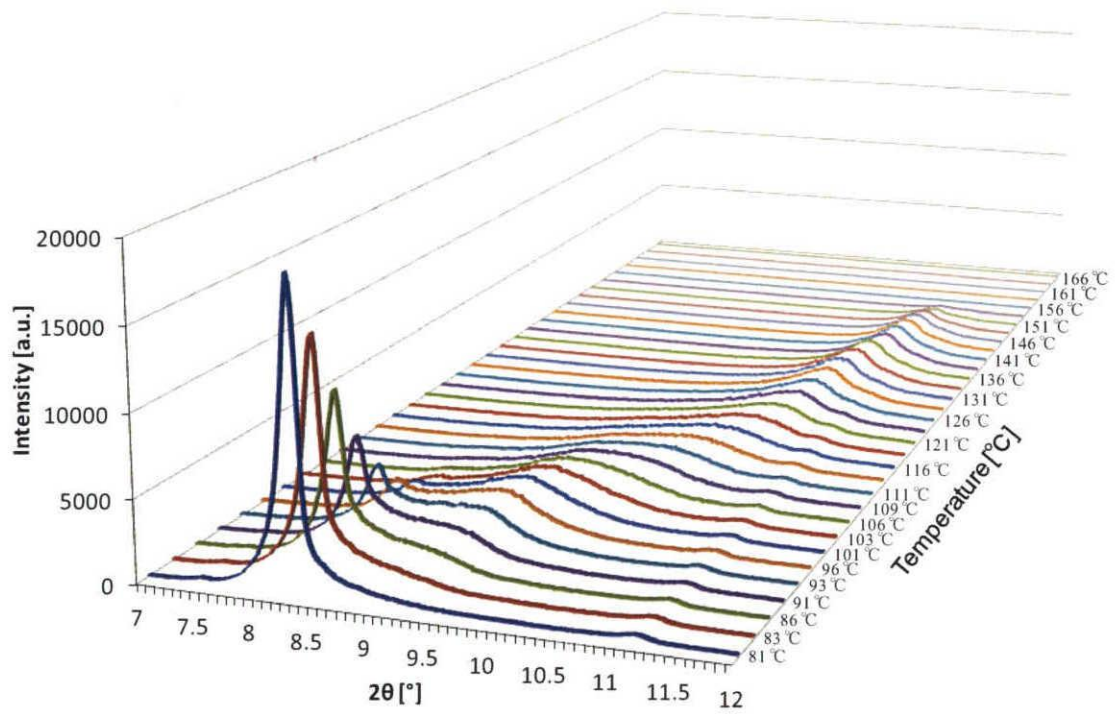


Fig. 1-17 1 °C/min で加熱昇温した際の層状亜鉛水酸化物の XRD パターン(2 $\theta = 7 \sim 12^\circ$)

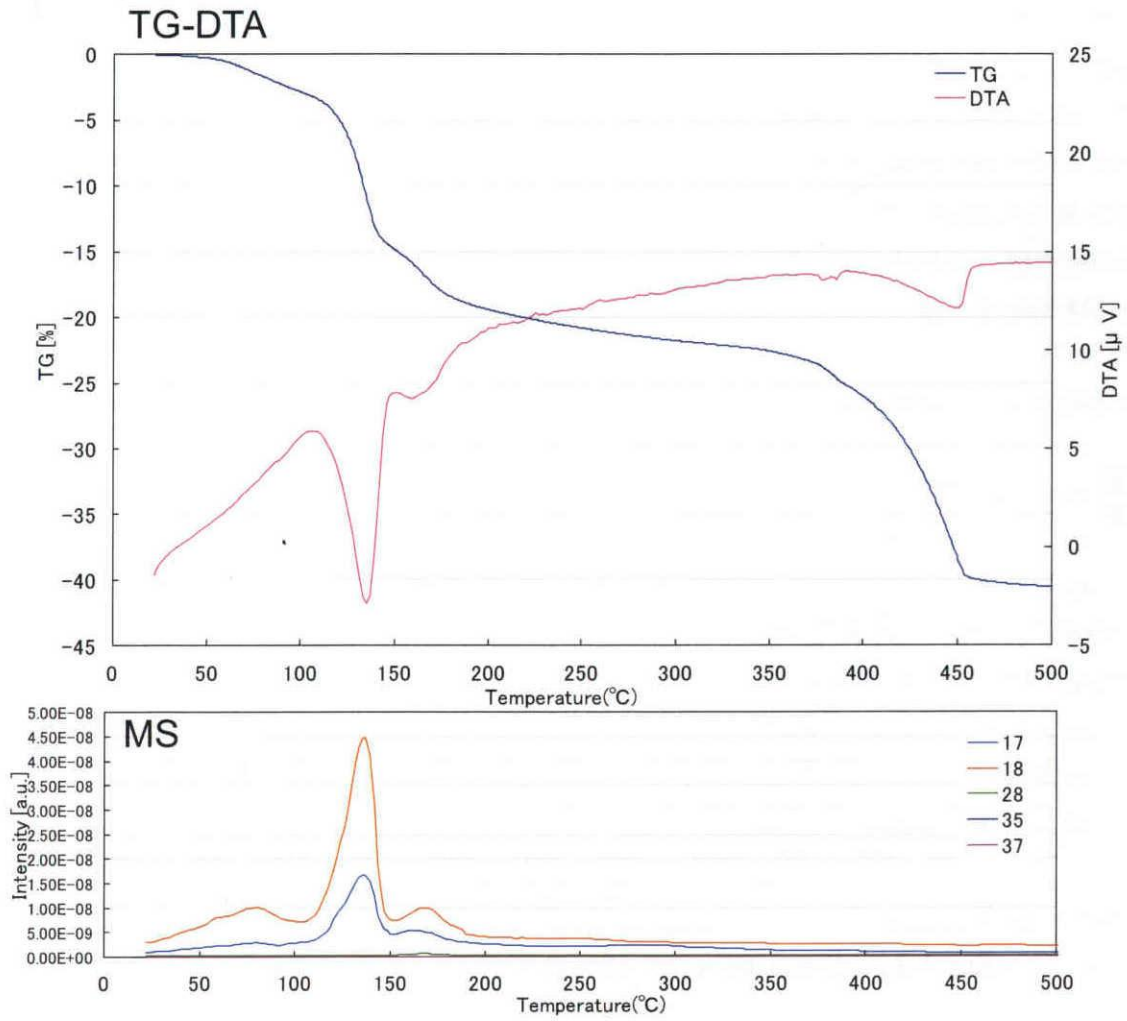


Fig. 1-18 層状亜鉛水酸化物粒子の TG-DTA/MS 測定結果

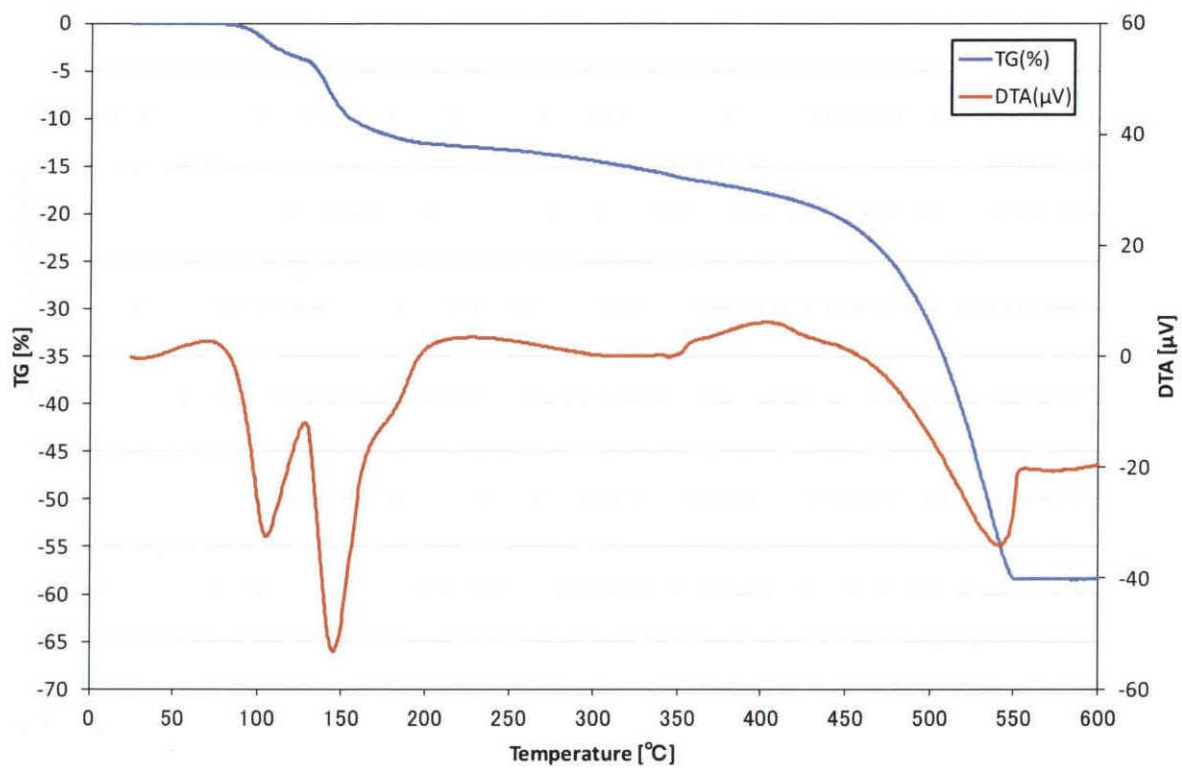


Fig. 1-19 Simonkolleite(pH=6.0 で合成)の TG-DTA 測定結果

2-5. 第2章のまとめ

層状亜鉛水酸化物の生成メカニズムと構造について検討した結果から、層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ の層間に配位している Cl^- の一部(6%)が欠損している構造である事がわかった。 ZnCl_2 水溶液と NH_3 水との反応により、反応初期過程では Simonkolleite と呼ばれる層状塩化亜鉛水酸化物が生成し、その後 pH の上昇に従って水溶液中の OH^- と層間の Cl^- の一部とでイオン交換が起こり、それにより層間の結合力が弱くなり、層間距離が広がった事で層間に水分子をより多く配位し、層状亜鉛水酸化物 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_{8.156}\text{Cl}_{1.844} \cdot 1.06\text{H}_2\text{O}]$ が生成した事が明らかとなった。また、層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite と同様の熱分解挙動を示したが、第一段階目及び第二段階目の脱水が Simonkolleite よりも低温でおきる事が分かった。よって、以上の様な特性から層状亜鉛水酸化物を前駆体とすることで、低温での酸化亜鉛合成が可能となっていることが明らかとなった。

次章では層状亜鉛水酸化物である層状亜鉛水酸化物粒子からの溶解再析出による粒子形状変化について検討した。

参考文献

- [1] Feng Ye, Yin Peng, Guang-Yi Chen, Bin Deng, and An-Wu Xu, "Facile Solution Synthesis and Characterization of ZnO Mesocrystals and Ultralong Nanowires from Layered Basic Zinc Salt Precursor" *J. Phys. Chem. C* (2009), 113, 10407–10415
- [2] Jianying Miao, ab Mei Xue, ac Hiroshi Itoha and Qi Feng, "Hydrothermal synthesis of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions" *J. Mater. Chem.*, (2006), 16, 474–480
- [3] Tengfa Long A Shu Yin A Kouta Takabatake A Peilin Zhnag A Tsugio Sato, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution" *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:247–253
- [4] Wuxing Zhang and K. Yanagisawa, "Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO" *Chem. Mater.* (2007), 19, 2329-2334
- [5] O. Garcia-Martinez, E. Vila, J. L. Martin de Vidales, R. M. Rojas, K. Petrov, "On the thermal decomposition of the zinc(II) hydroxide chlorides $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and β - $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ " *J. Mater. Science*, (1994), 29, 5429-5434
- [6] Tengfa Long, Shu Yin, Kouta Takabatake, Peilin Zhnag, Tsugio Sato, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution" *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:247–253
- [7] Frank C. Hawthorne AND E Lena Sokolova, "SIMONKOLLEITE, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$, A DECORATED INTERRUPTED-SHEET STRUCTURE OF THE FORM $[\text{M}\Phi_2]_4$, The

Canadian Mineralogist Vol. 40, pp. 939-946 (2002)

[9] Wuxing Zhang and K. Yanagisawa, "Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO" Chem. Mater. 2007, 19, 2329-2334

第3章 層状亜鉛水酸化物からの酸化亜鉛粒子形態制御

3-1. 緒言

前章の結果から層状亜鉛水酸化物の構造の不安定性や熱分解挙動などを明らかとした。本章においては、層状亜鉛水酸化物を液相中で加熱処理した際の溶解再析出を利用した酸化亜鉛粒子の形態制御について報告する。

3-1-1. 層状亜鉛水酸化物からの粒子形態変化

現在まで本手法における酸化亜鉛粒子の合成において、様々な合成条件について検討していくなかで、反応によって得られた層状亜鉛水酸化物の溶解再析出により粒子形状が大きく変化していることが分かってきている。特にチューブ状粒子の形成においては層状亜鉛水酸化物が溶解再析出時に存在する水分量が重要なファクターである事が明らかとなってきた。Fig. 3-1 及び Fig. 3-2 には、吸引ろ過後の水分を含む状態での層状亜鉛水酸化物を 90°C 加熱乾燥させた際のそれぞれの乾燥時間における粒子の SEM 画像と XRD パターン及び XRD パターンから求めたそれぞれの結晶相の強度比を示す。Fig. 3-1 から乾燥前は六角板状粒子であるが乾燥時間の経過に従ってチューブ状またはロッド状粒子の生成が見られる。また、Fig. 3-2 より、90°C 乾燥 2 時間で酸化亜鉛の析出量が一度増加するが、その後、再び溶解したのちに析出していく事が分かる。よって、乾燥時の加熱過程において層状亜鉛水酸化物が溶解再析出を起こしながら酸化亜鉛粒子が生成することが分かった。

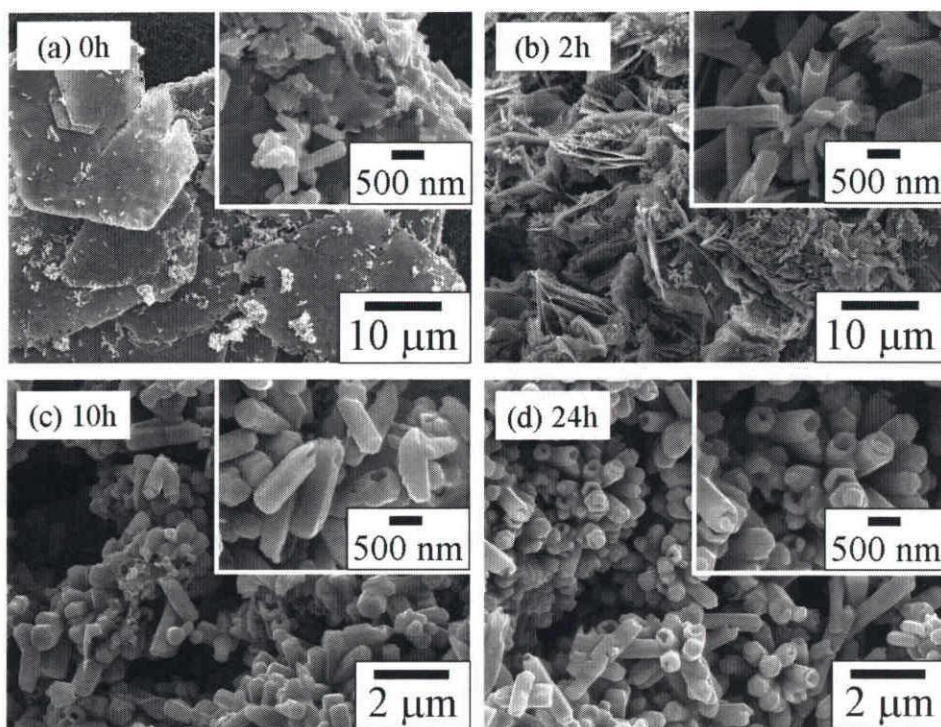


Fig. 3-1 層状亜鉛水酸化物の (a)乾燥前及び90°C乾燥(b)2時間、(c)10時間、(d)24時間後に得られた粒子のSEM画像[1]

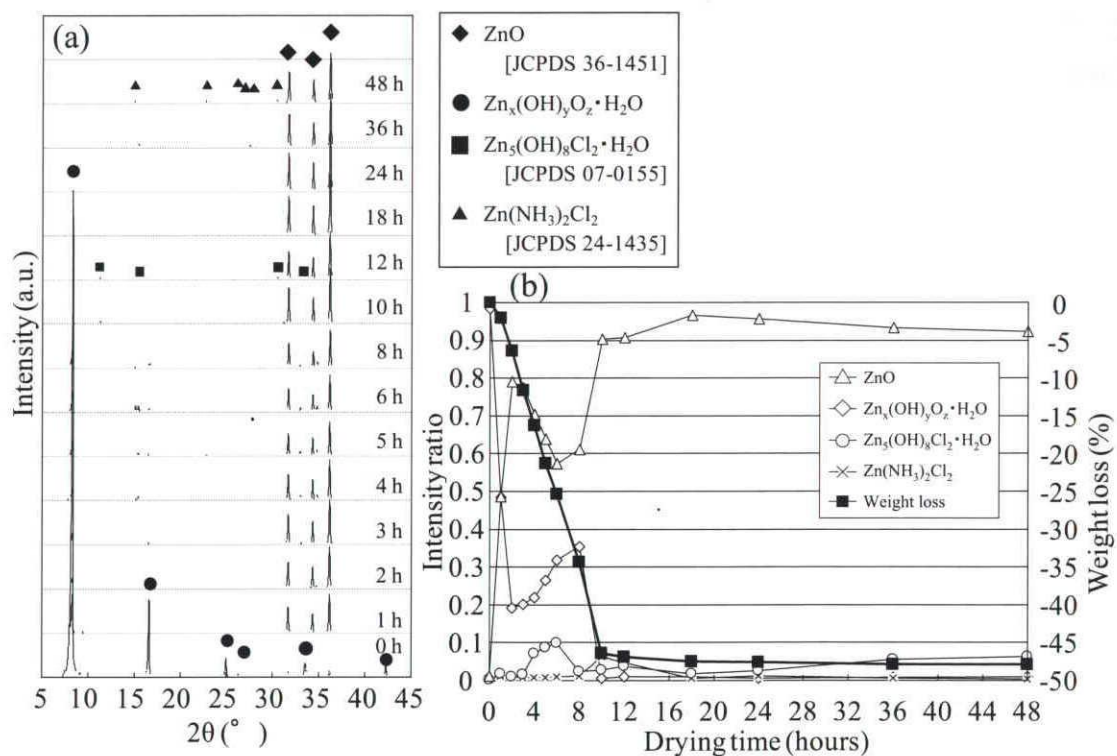


Fig. 3-2 層状亜鉛水酸化物の乾燥過程における試料の(a)XRDパターン及び(b)XRDパターンから求めた乾燥時間におけるそれぞれの結晶相の強度比[1]

3-2. 本章の目的

現在までの結果から、本手法で得られる酸化亜鉛粒子は、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出によって生成するものであり、その際の条件を制御する事で得られる粒子形態を制御する事が出来ると考えられる。そこで本章では、現在までの知見から溶解再析出時の溶媒量や添加物により得られる粒子形状の制御を行う。また、層状亜鉛水酸化物が六角板状である事から、シート成形法および電気泳動堆積法を用いた酸化亜鉛薄膜の作製についても検討した。

3-3. 実験手法

3-3-1. ロッド状及びチューブ状粒子の合成

3-3-1-1. 目的

現在までの成果から層状亜鉛水酸化物の溶解再析出により粒子形態がすることが確認されており、また、溶解再析出時の水分量（溶媒量）が得られる粒子形態に大きく影響する事が分かってきている。そこで本実験では、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の水分量を変化させる事で得られる粒子形態の変化を目的とする。

3-3-1-2. 実験

90℃に保持した 0.5 mol/L の塩化亜鉛水溶液 400 mL に 25%アンモニア水溶液を pH=7.5 になるまで滴下し、得られた沈殿物を吸引ろ過、洗浄する事で層状亜鉛水酸化物を得た。得られた層状亜鉛水酸化物に固体濃度が 100 wt%(水分添加無し)~10wt%となるように蒸留水を添加し、調製した試料を 90℃の恒温槽で加熱乾燥した。また、室温で乾燥させた層状亜鉛水酸化物についても同様の実験を行った。

3-3-2. 六角板状粒子の合成

3-3-2-1. 目的

前項までの結果から、層状亜鉛水酸化物は液相中での加熱処理により容易に溶解再析出を起こし、それにより粒子形態はロッド状若しくはチューブ状へと変化する事が分かった。本実験では、層状亜鉛水酸化物の粒子形状を利用した六角板状の酸化亜鉛粒子の合成について検討する。溶解再析出の起こらない環境として溶媒を用いない大気中での加熱処理と、リン酸系の修飾剤の添加により液相中での溶解再析出の抑制の二つのアプローチを検討した。

第 2 章の結果から層状亜鉛水酸化物は構造安定性が低下した構造であることが示されているので、大気中で加熱処理する事により板状酸化亜鉛粒子の作製が可能であると考えら

れる。また、液相法による酸化亜鉛の合成において、第一章で述べたように酸化亜鉛の結晶構造の特性から c 軸方向の成長速度が高いため、液相中での板状酸化亜鉛粒子の合成は困難であると考えられている。よって、本実験では層状亜鉛水酸化物の粒子表面に分散剤として使用されているリン酸三ナトリウムを吸着させる事により、液相中での溶解再析出の抑制させる事で板状粒子の作製を試みた。また、分散剤を用いた液相中での板状酸化亜鉛粒子の合成と分散剤添加による層状亜鉛水酸化物の構造安定性の向上について検討した。

3-3-2-2. 実験

反応温度が 25°C(室温)及び 90°C で合成した層状亜鉛水酸化物を大気中にて 130~900°C で 1 時間加熱処理する事で、熱分解による板状酸化亜鉛粒子を検討した。

また、層状亜鉛水酸化物 5 wt% に調製し、リン酸三ナトリウムを粉体に対して 0~4 wt% を加えて懸濁液を作製した。調製した懸濁液をウォーターバスを用いて 90°C で 1 時間加熱し、吸引濾過で分離後、90°C で 1 日乾燥させて試料を得た。

3-3-3. 酸化亜鉛ロッド配列膜及び酸化亜鉛薄膜の作製

3-3-3-1. 目的

本研究で用いる層状亜鉛水酸化物の粒子形状は、六角板状であり簡易なプロセスでは薄膜化が可能であると考えられる。そこでシート成形法及び電気泳動法を用いて層状亜鉛水酸化物薄膜を作製し、その後の加熱過程により酸化亜鉛薄膜の作製を検討する。

3-3-3-2. 実験

Fig. 3-3 に酸化亜鉛薄膜の作製スキームを示す。反応温度 90°C で合成した層状亜鉛水酸化物 2 g に PVA (ポリビニルアルコール：分子量 500) を粉体重量に対して 5 wt% 加えた分散液 50 ml を調整した。調製した分散液をバーコーターを用いてスライドガラス基板上に製膜後、室温で 1 日乾燥させて、層状亜鉛水酸化物薄膜を作製した。作製した薄膜を蒸留水中で 80°C で 1 時間後、蒸留水で洗浄して酸化亜鉛薄膜を得た。

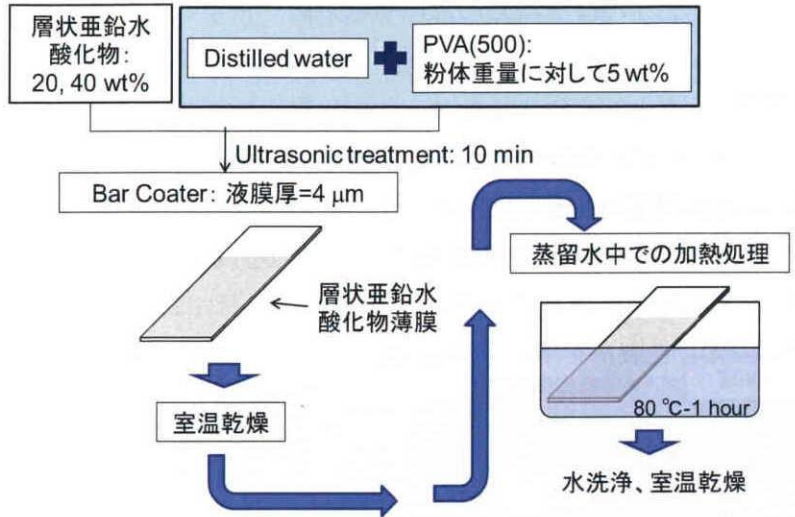


Fig. 3-3 シート成形法による酸化亜鉛薄膜の作製スキーム

Fig. 3-4 に電気泳動堆積法による酸化亜鉛薄膜の作製について示す。0.5 mol/L の塩化亜鉛水溶液を室温中で攪拌しながら 25%アンモニア水溶液を pH=8.5 となるまで滴下し、層状亜鉛水酸化物が分散した溶液を作製した。作製した溶液を用いて電気泳動堆積法により導電基板上への層状亜鉛水酸化物薄膜の作製を行った。堆積させる作用極には銅基板、対極にはプラチウム基板、参照極としては Ag/AgCl 電極を用い、電源は北斗電工社製 HZ-5000 を用いて行った。堆積面積は 2 cm² として、-1.1V で 20 分間印加して電気泳動堆積を行った。得られた層状亜鉛水酸化物薄膜を蒸留水中で 80°C で 1 時間加熱後、蒸留水で洗浄し、室温で 1 日乾燥させる事で酸化亜鉛薄膜を得た。

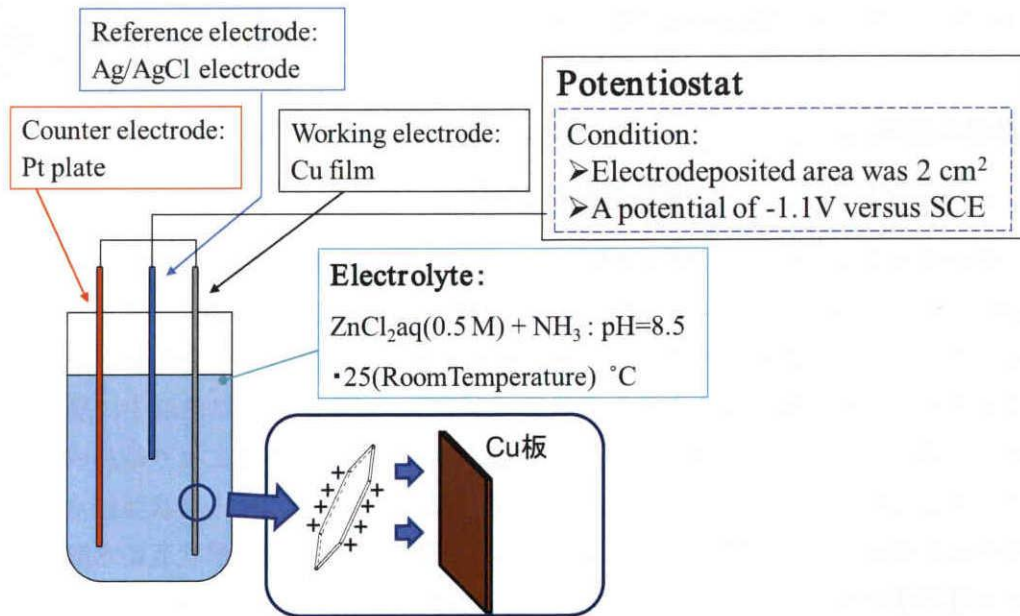


Fig. 3-4 電気泳動堆積法による層状亜鉛水酸化物薄膜の作製

3-4. 評価法

3-4-1. SEM 観察

得られた粒子の形状を確認するために走査型電子顕微鏡(Field Emission - Scanning Electron Microscopy :FE-SEM)を用いた。カーボンペーストを試料台(φ10mm、真鍮製)の表面に塗布し、そこに試料を載せて乾燥させたものを OSMIUM PLASMA COATER OPC60A ((株) フィルジェン) によりオスミウムコーティングし、走査型電子顕微鏡(JSM-7600F JEOL 社製)を用いて加速電圧 15.0kV で観察した。

3-4-2. XRD 測定

得られた粒子の結晶構造を確認するために粉末 X 線回折法により評価した。本測定では粉末 X 線回折法(Ultima-IV Rigaku 社製)を用いて、管電圧 40kV-20mA の条件で行った。

3-4-3. 蛍光特性評価

得られた酸化亜鉛粒子の蛍光特性を、蛍光分光光度計(日本分光製 FP6500)を用いて、励起光の波長は 350 nm を用い、370~670 nm の範囲にて測定を行った。

3-4-4. 粒度分布測定

六角板状酸化亜鉛粒子の合成の際に、加えた添加物の分散性への影響を評価するために粒度分布計(日機装製 MicrotracMT-3000)を用いて粒度分布を測定した。

3-5. 結果と考察

3-5-1. ロッド状及びチューブ状酸化亜鉛粒子の合成

第一章の緒言で述べたように酸化亜鉛は、六方晶系ウルツ鉱型の結晶構造を有しており、c 軸方向に極性面を持つことから、液相中では c 軸方向の成長速度が速く、ロッド状粒子へと成長しやすい。そのため、本合成でも層状亜鉛水酸化物に対して十分な量の溶媒が有る状態であると得られる酸化亜鉛の粒子形状はロッド状となる。これは溶液中に層状亜鉛水酸化物から Zn イオンなどが溶解した際に、溶媒が十分に存在する事により結晶成長は緩やかに進行するためであると考えられる。Fig. 3-5 には、溶解再析出時の層状亜鉛水酸化物と水分量の比を変化させて加熱処理した後の粒子の SEM 画像を示す。層状亜鉛水酸化物に対する水分量が多い場合(固体濃度 10~40wt%)では、ロッド状粒子が得られているのが確認出来る。また、水分量の比が多くなるにつれてロッド状粒子の先端が尖った形状へと変化するのが確認された。これは溶媒量が多くなるにつれて、Zn イオン濃度が減少していっ

たためであると考えられる。また、固体濃度の高い試料においては、チューブ状粒子の生成が確認され、さらに固体濃度の高い 70wt% の試料では六角板状粒子も見られた。以上のように、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の水分量を変化させる事で得られる粒子形状を制御する事が可能である事がわかった。これは層状亜鉛水酸化物から溶解してくるイオン量は一定であるのに対して、水分量を変化させる事によりイオン濃度の異なった環境を作る事ができ、それによって得られる粒子形状が変化したものと考えられる。チューブ形成のメカニズムに関しては次章において詳しく評価を行う。

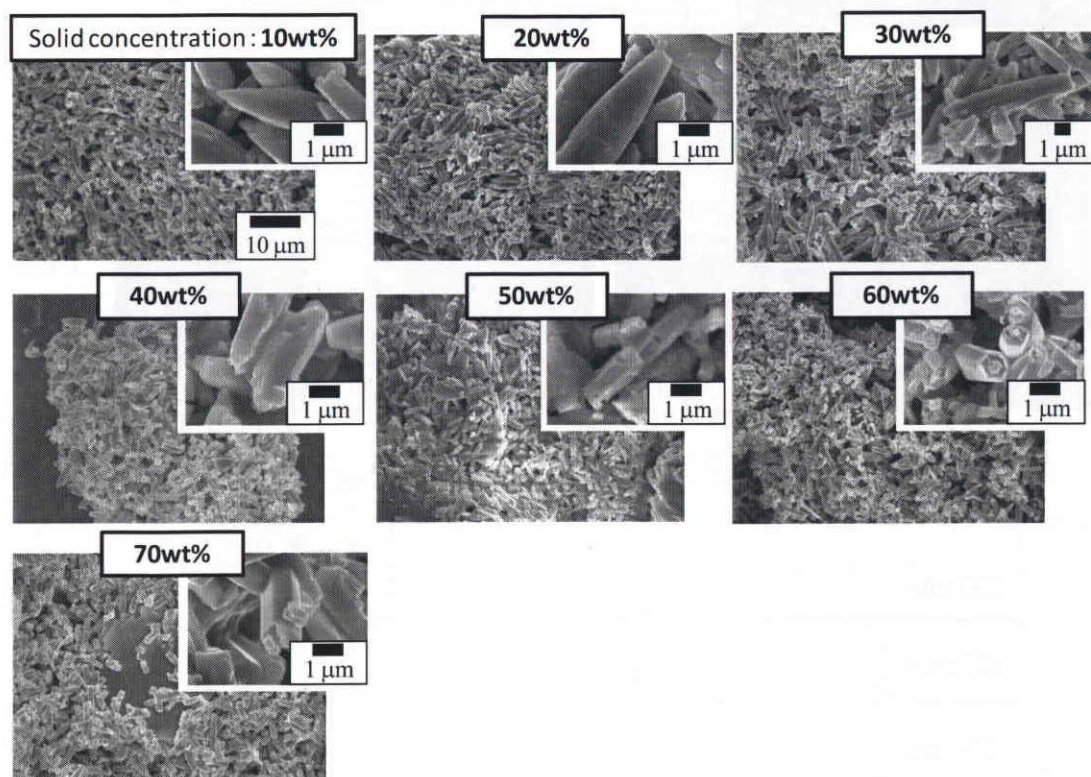


Fig. 3-5 溶解再析出時の固体濃度を 10~70 wt% に調製した試料の 90°C-90 分加熱後の粒子の SEM 画像

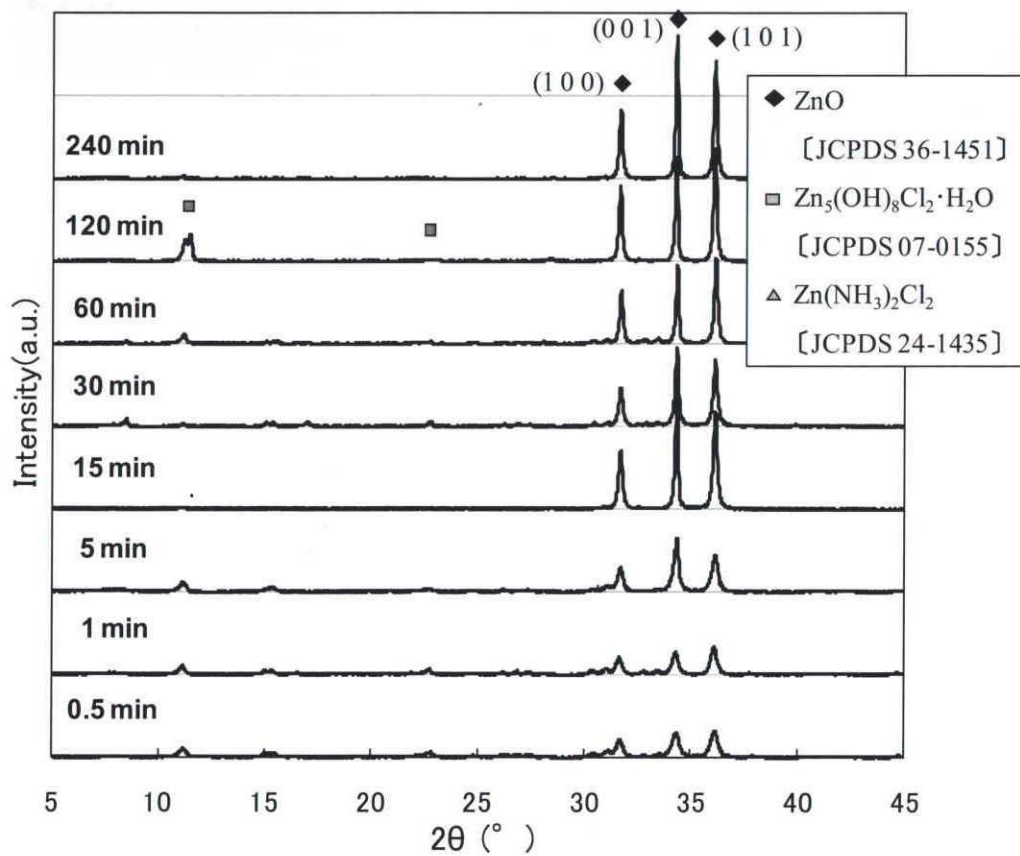
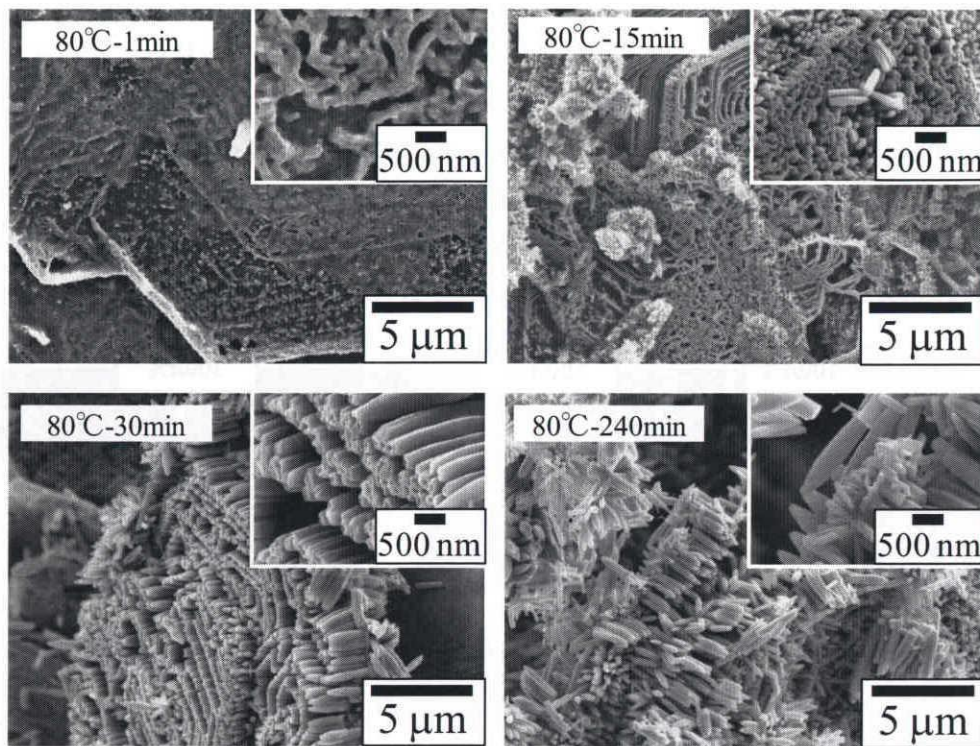


Fig. 3-6 層状亜鉛水酸化物の溶解再析出により合成した酸化亜鉛ロッド配列構造[2]

前項から層状亜鉛水酸化物は、液相中で溶解再析出を起こす事が明らかとなっていたが、室温で乾燥させた層状亜鉛水酸化物を液相中で加熱処理することにより六角板状粒子表面に配列した酸化亜鉛マイクロロッド配列構造の合成に成功している。Fig. 3-6 に示すように、室温乾燥させた層状亜鉛水酸化物を蒸留水中で静置しながら 80°C で所定の時間加熱することで、高い配列性を持った酸化亜鉛ロッド配列構造が得られている。このような構造は、層状亜鉛水酸化物を一度乾燥させた場合にのみ生成しており、未乾燥の場合では前項で述べたとおりロッド状粒子が得られる。これは層状亜鉛水酸化物の乾燥により溶解しやすい水和物などが減少したため、粒子からの溶解が完全に進行する事が無いために、溶解した Zn^{2+} や OH^- が層状亜鉛水酸化物を基板として結晶構造に倣ってエピタキシャル成長する事により配列構造がえられたと考えられる。

3-5-2. 六角板状酸化亜鉛粒子の合成

3-5-2-1. 大気中での加熱処理による六角板状酸化亜鉛粒子の合成

Fig. 3-7 に層状亜鉛水酸化物を大気中にて 120、500、900 °C で加熱処理した試料の XRD パターン及び SEM 画像を示す。大気中において 120 °C で加熱処理を行った試料では XRD パターンから(001)面に配向した酸化亜鉛のピークのみが得られた。しかしながら、加熱温度の上昇に伴って(001)面の配向性が減少していくのが確認された。また、SEM 画像より、130°C 加熱処理により得られた試料では、粒子表面では 10 nm ほどの粒子の生成が確認されているが、粒子形状は六角板状を保持しているのがわかる。900 °C で加熱した試料においては、不定形状の粒子が見られ板状粒子は得られなかった。

以上の結果から、大気中での加熱処理による六角板状酸化亜鉛粒子の合成では、熱分解による粒子形状の乱れが見られる事がわかった。

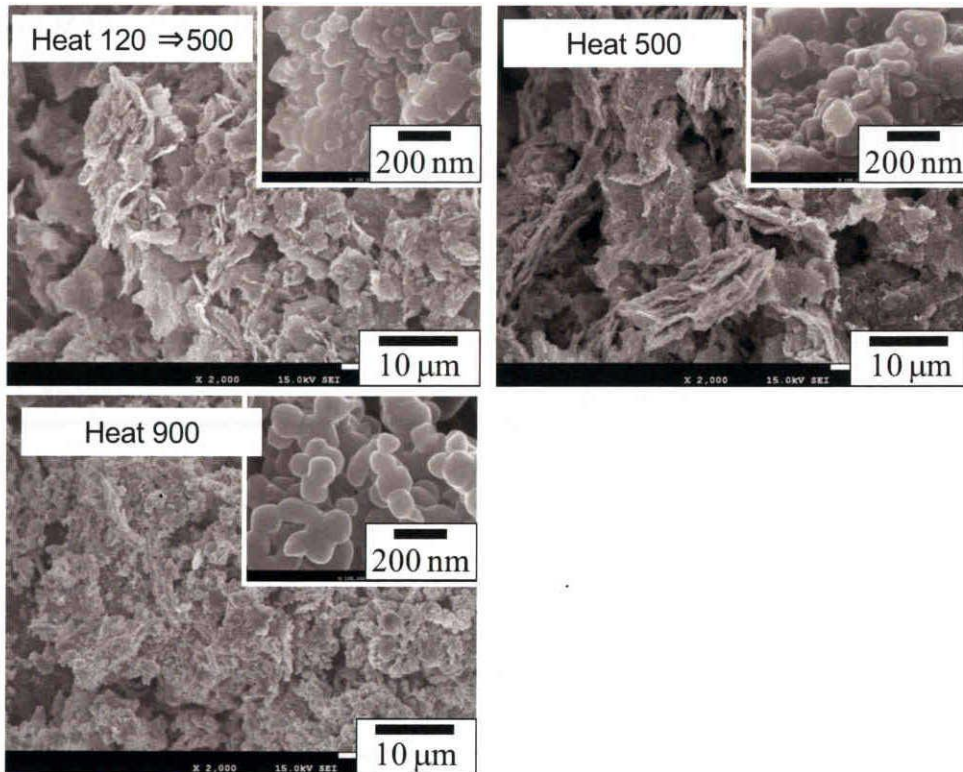
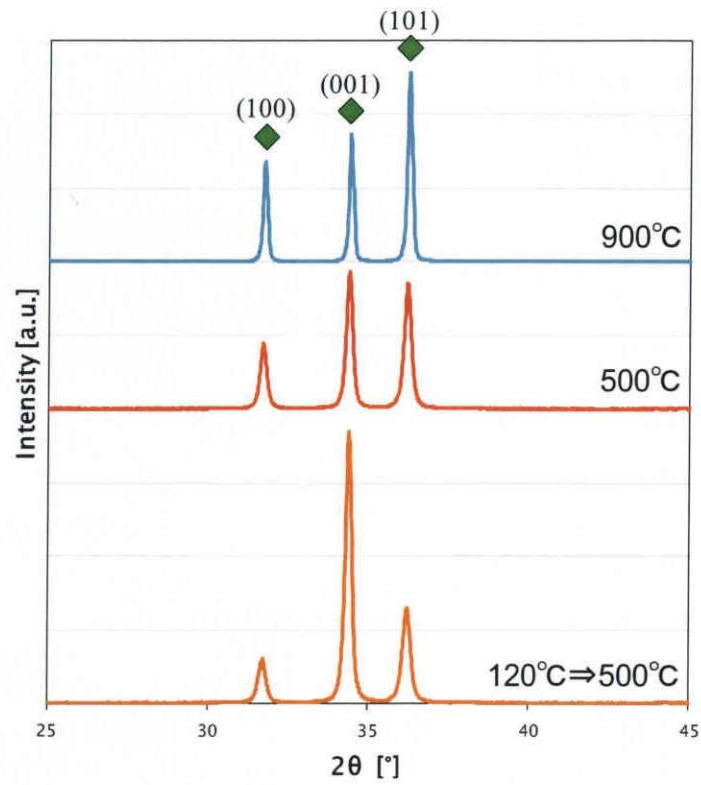


Fig. 3-7 それぞれの温度条件で加熱処理した後の XRD 測定結果と SEM 画像

3-5-2-2. リン酸三ナトリウムを用いた表面修飾による六角板状酸化亜鉛粒子の合成

Fig. 3-8 に蒸留水中で層状亜鉛水酸化物を所定時間保持した際に得られた粒子の XRD パターンを示す。層状亜鉛水酸化物粒子を、蒸留水中で 1 日保持した場合には XRD パターンにはほぼ変化は無かったが、2 日間保持した場合には層状亜鉛水酸化物のピークが消失し、水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及び Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ のピークが現れており、結晶構造の分解が起こっているのが確認された。また、1 週間保持した試料では酸化亜鉛のピークが見られており、保持時間と共に分解が進行していくのが見られた。酸化亜鉛系の分散剤として代表的なリン酸三ナトリウムを添加した層状亜鉛水酸化物の蒸留水中で 2 日間保持した際の構造変化を Fig. 3-9 に示す。分散剤を 0.1 wt% 添加した場合から水酸化亜鉛の生成が抑制され、層状亜鉛水酸化物の結晶相が保持されているのが分かった。また、2 wt% 以上添加した試料では、層状亜鉛水酸化物以外の結晶相が確認されず蒸留水中での分解は見られなかった。また、Fig. 3-10 より分散剤添加無しの場合では、蒸留水 2 日間保持後に粒子形態の崩壊とロッド状粒子の生成が見られたが、1wt% 以上添加した場合にはほとんど粒子形態の変化は見られず、層状亜鉛水酸化物と同様の六角板状粒子であった。よって、添加した分散剤が層状亜鉛水酸化物の粒子表面に吸着する事で蒸留水中の構造安定性が上昇した事が分かった。層状亜鉛水酸化物を構成している水酸化亜鉛層は正電荷を帯びている。そこへ分散剤のリン酸基 PO_4^- が吸着すると考えられる。しかしながら、分散剤添加後の XRD パターンから層状亜鉛水酸化物の層間距離に影響は無い事から、層間には配位せずに六角板状粒子の表面にのみ吸着し、それにより水溶液中での粒子表面からの溶解が抑制され、結晶構造の安定性が向上したと考えられる。

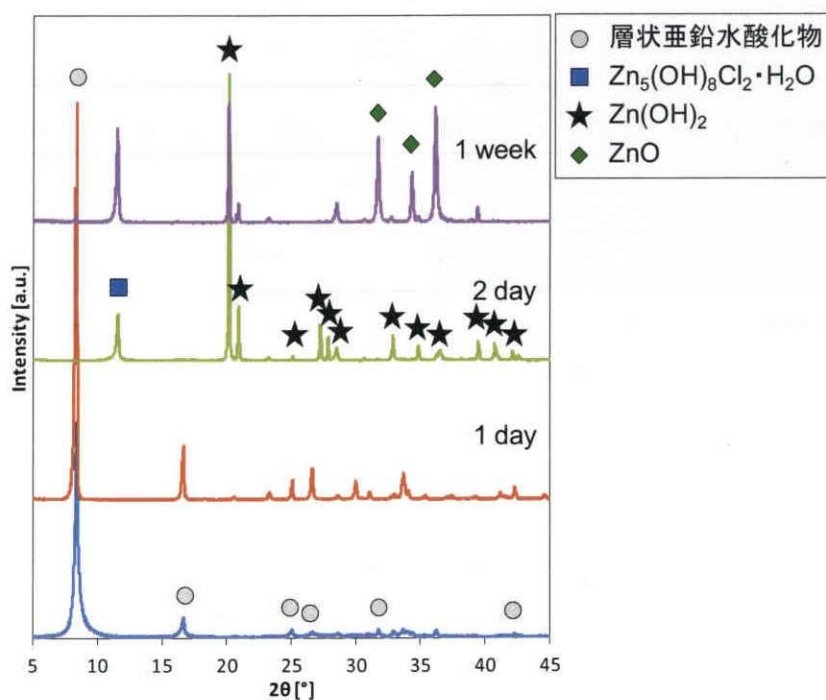


Fig. 3-8 蒸留水中に層状亜鉛水酸化物を所定時間保持した際の粒子の XRD 測定結果

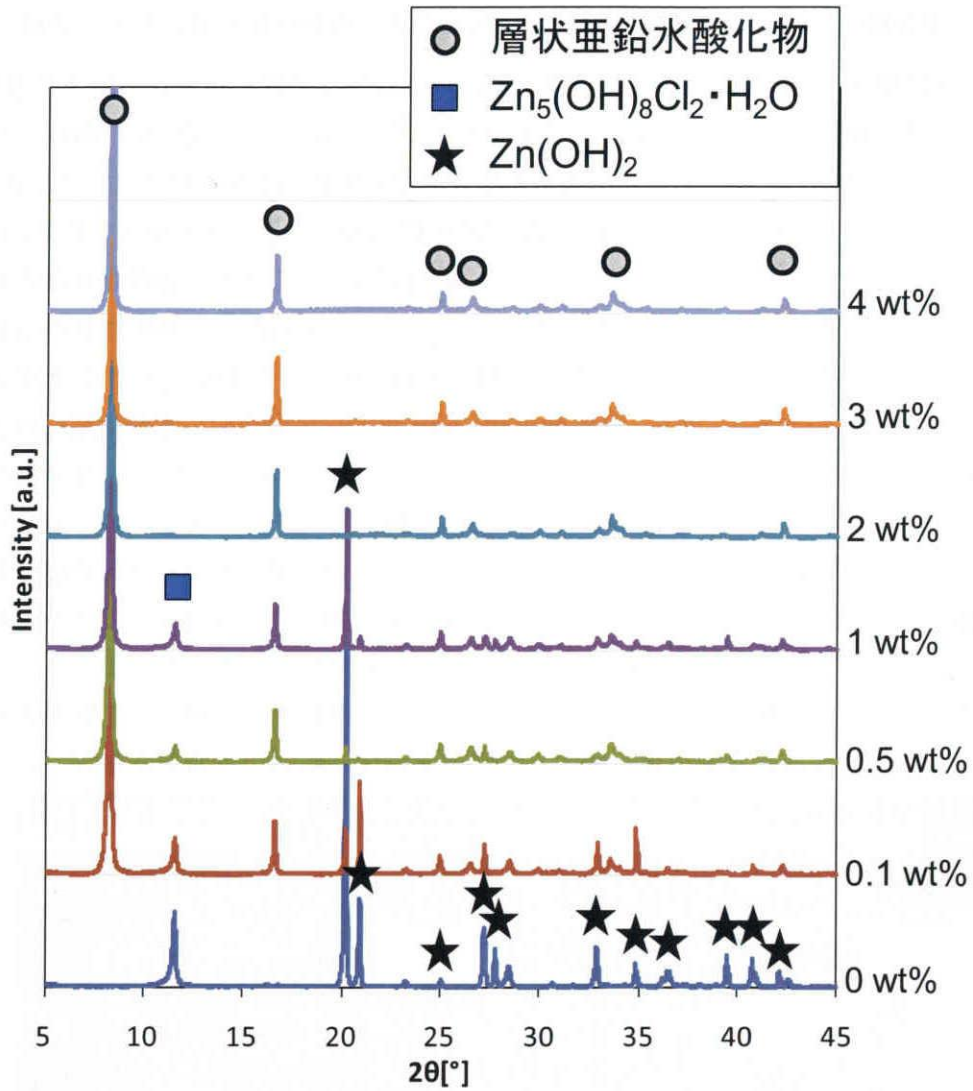


Fig. 3-9 分散剤（リン酸三ナトリウム）を添加した層状亜鉛水酸化物を蒸留水中で2日間保持した後の試料のXRDパターン

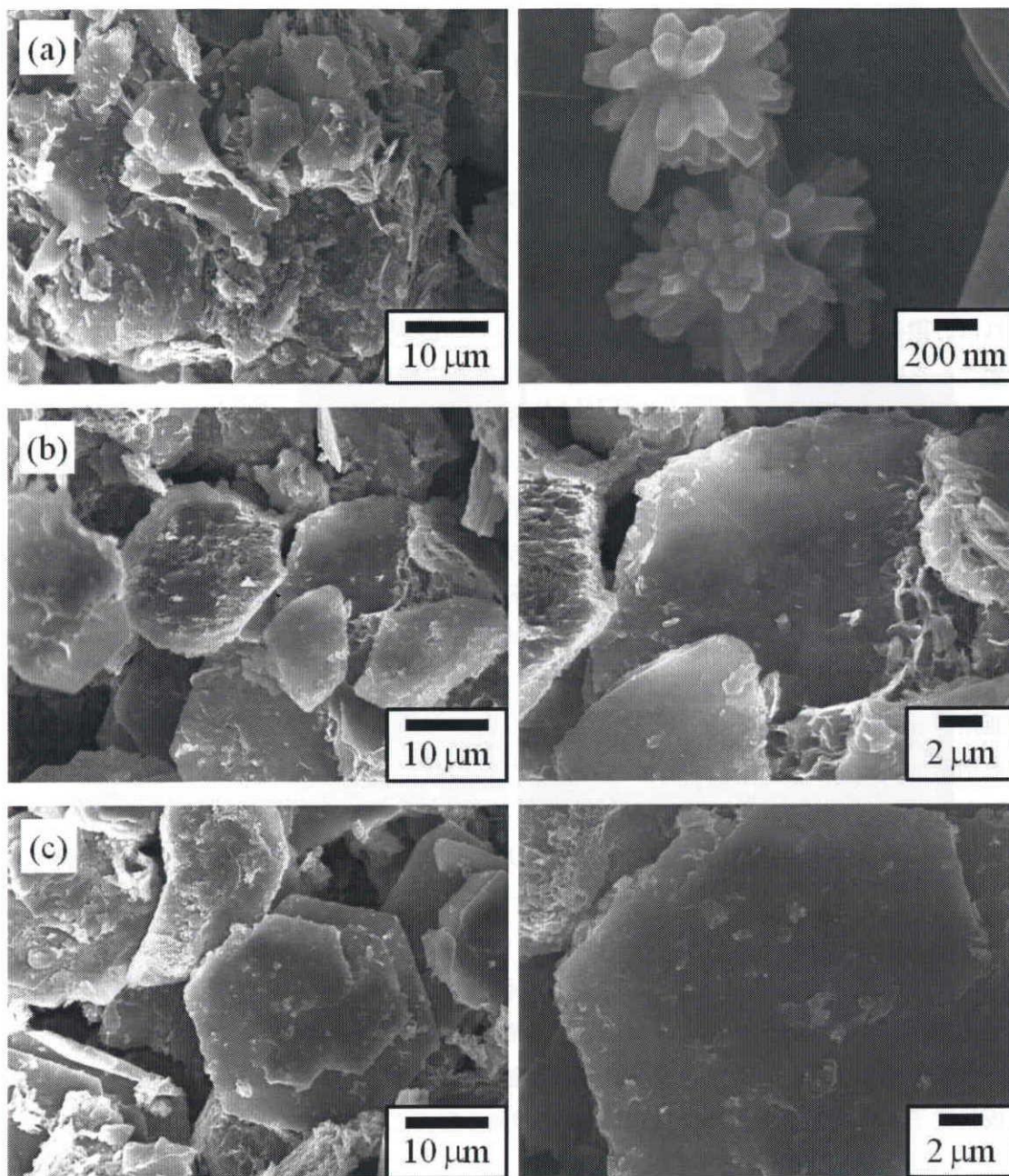


Fig. 3-10 分散剤(リン酸三ナトリウム)を(a)添加無し、(b)1 wt%、(c)2 wt%添加して蒸留水中で2日間保持した後の粒子のSEM画像

Fig. 3-11 にリン酸三ナトリウムを添加した層状亜鉛水酸化物を蒸留水中で加熱処理した後の試料の二次電子像(SEI)及び反射電子像(REI)を示す。分散剤を添加しない場合では、前項でも示したように溶解再析出によりロッド状粒子のみが生成されていた。分散剤を1.0wt%添加した場合には、加熱処理後の粒子には大きな粒子形態変化は見られずに、層状亜鉛水酸化物と同様の六角板状粒子のままであった。二次電子像(SEI)より板状粒子表面は滑らかであったが、反射電子像(REI)からコントラストの違うロッド状のパターンが六角板状粒子内部に確認され、層状構造内部でロッド状粒子が生成しているものと考えられる。これは分散剤の吸着により層状亜鉛水酸化物からの溶解が抑制され、液相中での粒子生成が起こらない為、本来の六角板形状を保持したままで酸化亜鉛に変化した事と考えられる。実際に、分散剤を添加した層状亜鉛水酸化物を蒸留水で加熱した際の Zn^{2+} 濃度は分散剤添加量が 1 wt%以上添加した試料から、急激に減少しており、層状亜鉛水酸化物からの溶解の抑制が確認できた(Fig. 3-12)。Fig. 3-13 に示した加熱処理後に得られた粒子の XRD 測定結果から、全ての試料において酸化亜鉛が生成しており、分散剤を添加した場合には(001)面の配向性が高くなっている事が分かった。Fig. 3-14 には、分散剤添加直後と 2 日後、及び加熱処理後の水溶液中での粒子径分布と平均粒子径 D_{50} を示す。分散剤添加していない試料では、2 日後には粒子の凝集によると考えられる平均粒子径の増加及び、加熱処理後に酸化亜鉛ロッドの生成による数 μm の粒子の粒度分布がそれぞれ見られた。しかしながら、分散剤添加した試料では、2 日後及び加熱処理後においてもほとんど粒子径分布と平均粒子径に変化が見られなかった。

以上の結果から、リン酸三ナトリウムの添加により正電荷を持つ層状亜鉛水酸化物の表面にリン酸イオンが吸着する事で、水溶液中での溶解を抑制する事ができ、構造安定性及び分散性の向上が確認された。また、分散剤を添加した試料を加熱処理することにより、加熱時の溶解再析出を抑制する事で、層状亜鉛水酸化物の六角板形状を保持した六角板状酸化亜鉛粒子が得られた。また、層状亜鉛水酸化物の粒子サイズを変化させた場合でも同様の効果が確認でき、室温で合成した層状亜鉛水酸化物を用いる事で厚みが数十 nm の六角板状粒子も合成できた (Fig. 3-15)。

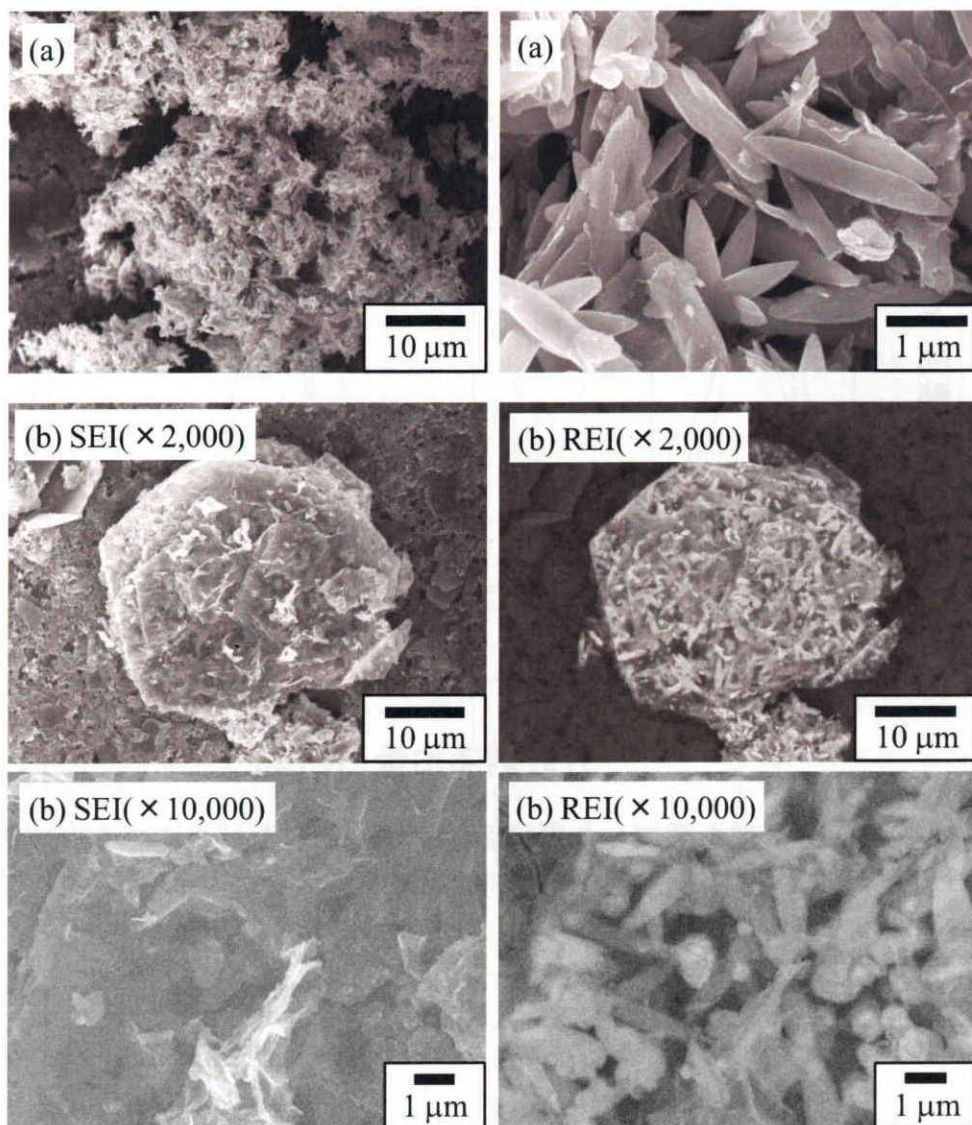


Fig. 3-11 (a)分散剤未添加及び(b)分散剤を1 wt%添加した層状亜鉛水酸化物の90℃加熱処理後の試料の二次電子像(SEI)及び反射電子像(REI)

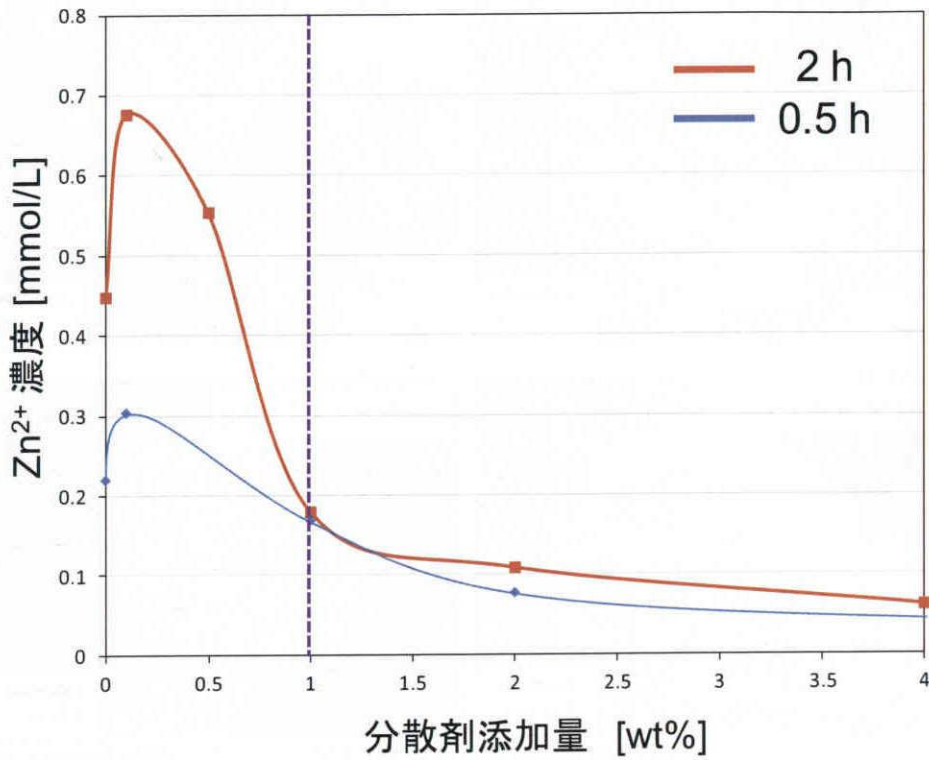


Fig. 3-12 分散剤を添加した層状亜鉛水酸化物を蒸留水中で 80°C加熱した際の分散剤添加量と溶液中の Zn²⁺濃度

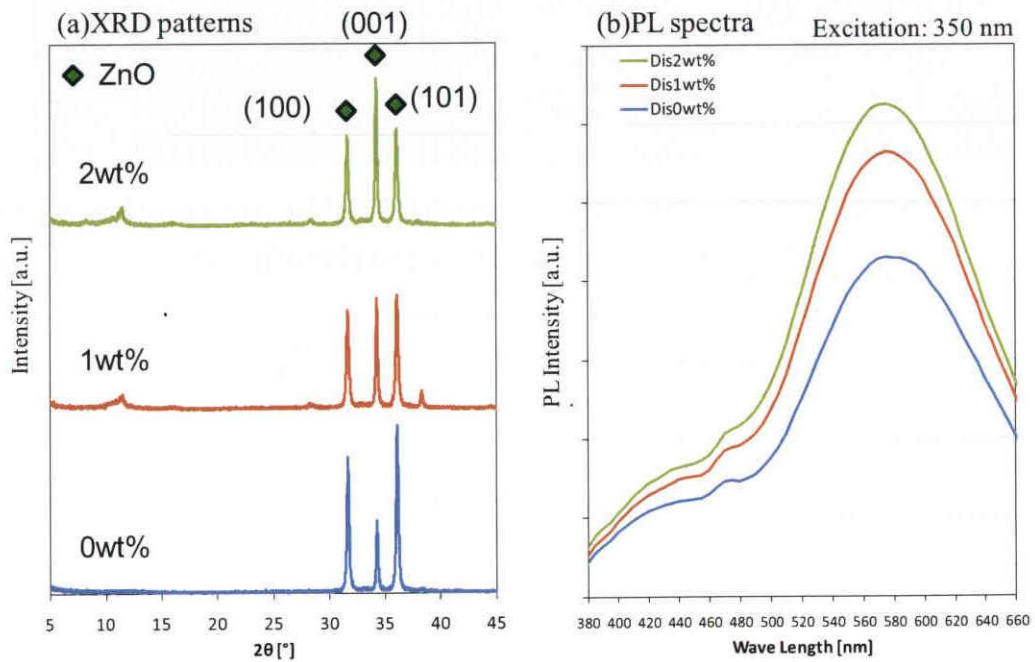
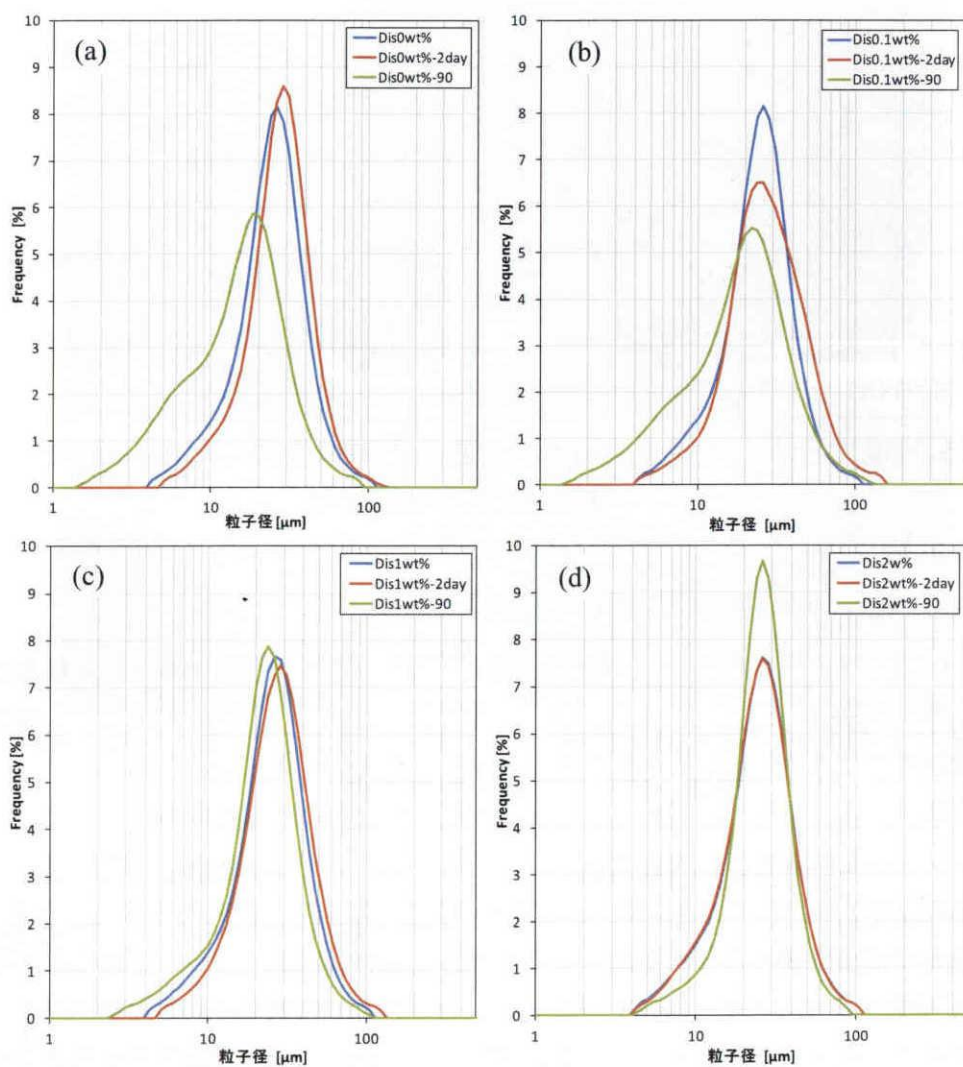


Fig. 3-13 分散剤を添加した層状亜鉛水酸化物の 90°C加熱処理後の試料の XRD パターン及び蛍光スペクトル



分散剤添加量	D ₅₀ :0 wt% [μm]	D ₅₀ :0.1 wt% [μm]	D ₅₀ :1 wt% [μm]	D ₅₀ :2 wt% [μm]
調製直後	23.7	23.8	24.6	26.2
2日後	26.7	25.8	26.4	24.0
90°C加熱後	17.1	21.2	23.4	24.1

Fig. 3-14 分散剤を(a)添加無し(b)0.1 wt%、(c)1 wt%、(d)2 wt%添加した際の粒度分布と平均粒子径 D₅₀

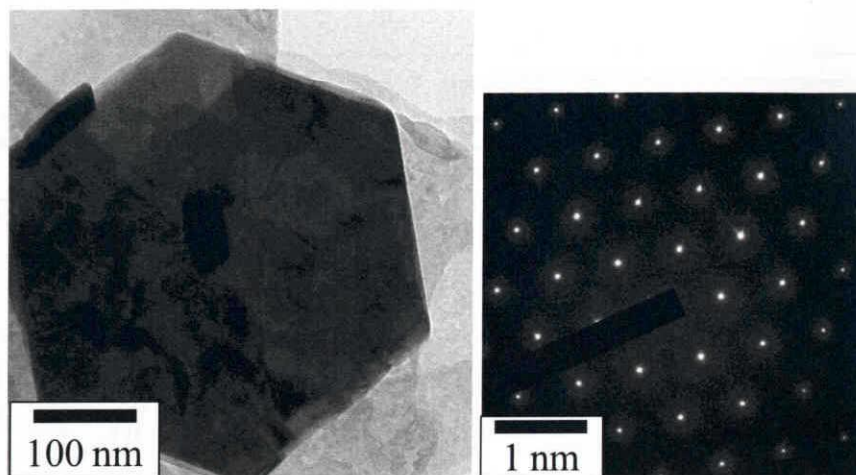


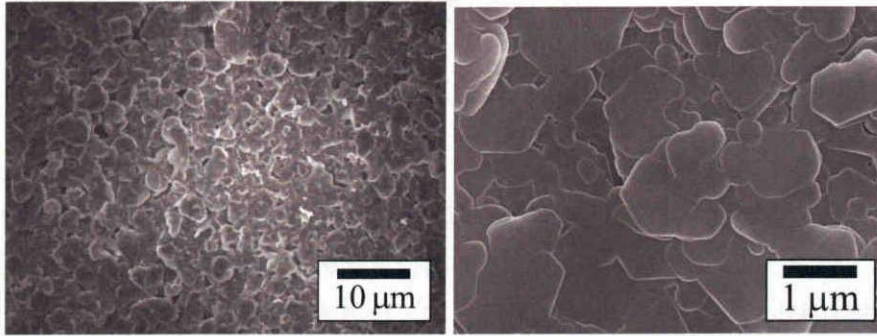
Fig. 3-15 室温で合成した層状亜鉛水酸化物を用いて作製した六角板状酸化亜鉛粒子の TEM 画像

3-5-3. 酸化亜鉛ロッド配列膜及び酸化亜鉛薄膜の合成

Fig. 3-16 及び Fig. 3-17 に、シート成形法により作製した層状亜鉛水酸化物薄膜及び加熱処理後の薄膜の SEM 画像及び XRD パターンをそれぞれ示した。Fig. 3-16 より、層状亜鉛水酸化物薄膜では六角板状粒子が数枚重なり合って薄膜を形成している事がわかる。加熱処理後の試料では、前項で述べたように層状亜鉛水酸化物の溶解再析出により酸化亜鉛マイクロロッドの配列構造が生成していることがわかる。しかしながら、加熱処理後の試料では薄膜の一部がはがれており、粒子と基板との接合力が弱い為であると考えられる。Fig. 3-17(a)に本手法で作製した層状亜鉛水酸化物薄膜と加熱処理後に得られた酸化亜鉛薄膜の XRD 測定結果を示す。また、Fig. 3-17(b)には、得られた酸化亜鉛薄膜と比較試料として酸化亜鉛マイクロロッドの蛍光ペクトル(励起波長：350 nm)を示す。XRD 測定結果から加熱処理後の薄膜は、酸化亜鉛と僅かに残存した層状亜鉛水酸化物のピークが見られた。また、酸化亜鉛の回折パターンには(001)面の配向性が高い事から、加熱処理後に得られた試料は、ロッド配列構造により(001)面配向した酸化亜鉛薄膜である事が分かった。得られた酸化亜鉛薄膜の蛍光スペクトルから、560nm 付近にピークを持っており酸化亜鉛マイクロロッドのピーク(430 nm)と比較して高波長域に蛍光ピークを持っていた。層状亜鉛水酸化物の蛍光特性については、第5章で述べるが 560nm 付近の発光は層状亜鉛水酸化物に起因するものである事から、本手法で作製した酸化亜鉛薄膜では、加熱処理後も層状亜鉛水酸化物が残存していると考えられる。

本製膜法では、膜強度を上げる為に PVA を添加しているが、溶液中において PVA の水酸基が層状亜鉛水酸化物の粒子表面に吸着することが考えられ、それにより溶解再析出が阻害されている事が考えられる。また、本製膜法では薄膜中の粒子と基板との接合が悪いため、溶液中での加熱処理中に粒子の脱離が起き、均一な薄膜を得るのは難しい事が分かった。

(a) Layered Hydroxide Zinc compounds film



(b) After heat treatment

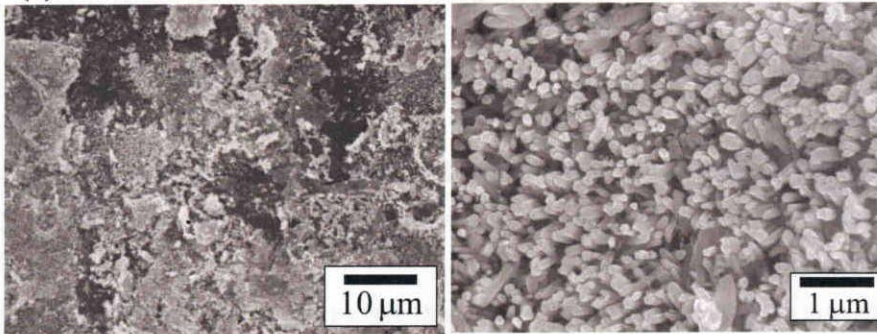


Fig. 3-16 シート成形法により作製した(a)層状亜鉛水酸化物薄膜及び(b)加熱処理後の薄膜の SEM 画像

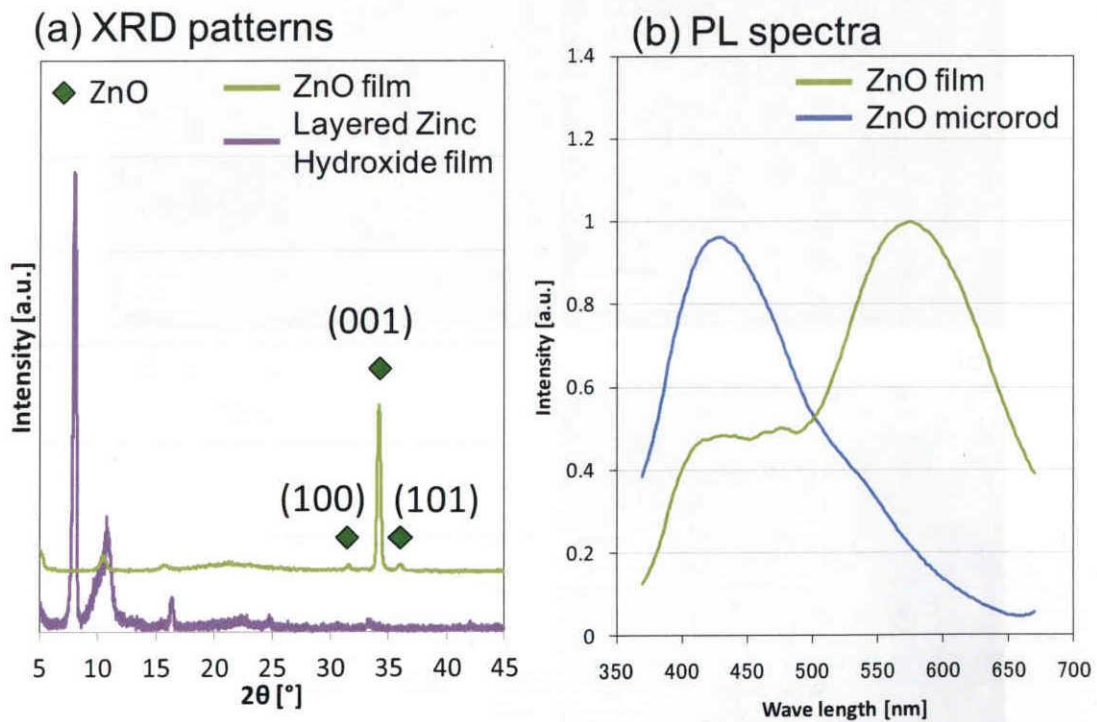


Fig. 3-17 シート成形法により作製した層状亜鉛水酸化物薄膜及び加熱処理後の薄膜の(a)XRD 測定結果と(b)蛍光スペクトル

Fig. 3-18、Fig. 3-19 に、電気泳動堆積法で作製した層状亜鉛水酸化物薄膜と加熱処理後の薄膜の SEM 画像及び XRD 測定結果をそれぞれ示す。電気泳動堆積法によって作製した薄膜では、六角板状の層状亜鉛水酸化物粒子が基板表面に均一に堆積しており、シート成形法に比較して薄い膜が形成されている事が分かる。加熱処理後の薄膜では、均一にロッド状粒子の生成が見られ、シート成形法により作製した場合と比較して粒子の脱離は見られなかった。Fig. 3-19 から、加熱処理後の薄膜では(001)面に配向した酸化亜鉛の結晶相のみが見られていた。よって、シート成形法の場合と比較して電気泳動堆積法では層状亜鉛水酸化物薄膜において、粒子の堆積層が薄く均一な薄膜が得られていることが分かった。また、電気泳動堆積法では、添加物を用いないため加熱時の溶解再析出の障害が無いため、加熱処理後の試料は酸化亜鉛単層の薄膜が得られていた。Fig. 3-20 には、電気泳動法により作製した層状亜鉛水酸化物薄膜と酸化亜鉛薄膜、シート成形法により得られた酸化亜鉛薄膜の蛍光スペクトル(励起波長：350 nm)を示す。層状亜鉛水酸化物薄膜の加熱処理によって得られた酸化亜鉛薄膜において 430 nm に発光ピークが見られており、シート成形法の場合にみられていた 560nm の発光ピークは確認され無かった事からも、得られた薄膜は酸化亜鉛単層である事が確認できた。

以上の事から、電気泳動堆積法は、シート成形法と比較して均一な薄膜を作製出来ることがわかった。

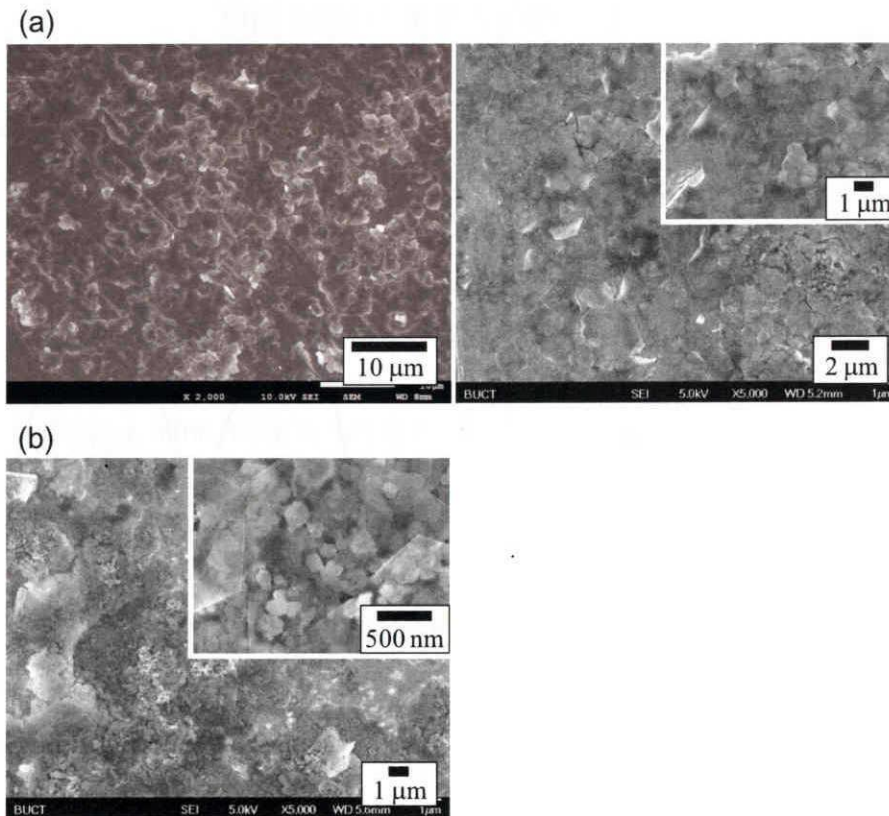


Fig. 3-18 電気泳動堆積法により作製した(a)層状亜鉛水酸化物薄膜と(b)加熱処理後の薄膜の SEM 画像

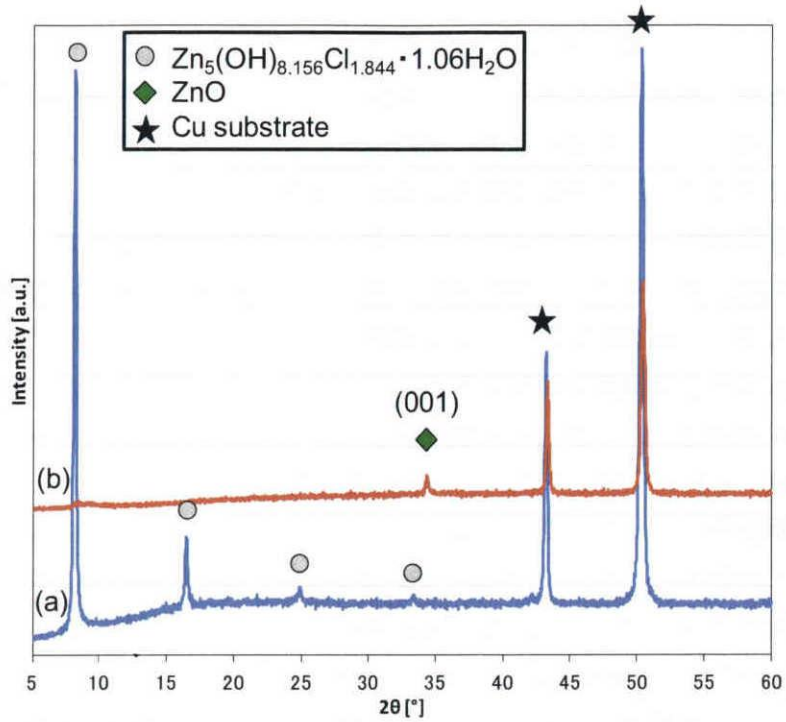


Fig. 3-19 電気泳動堆積法により作製した(a)層状亜鉛水酸化物薄膜及び(b)加熱処理後の薄膜の XRD パターン

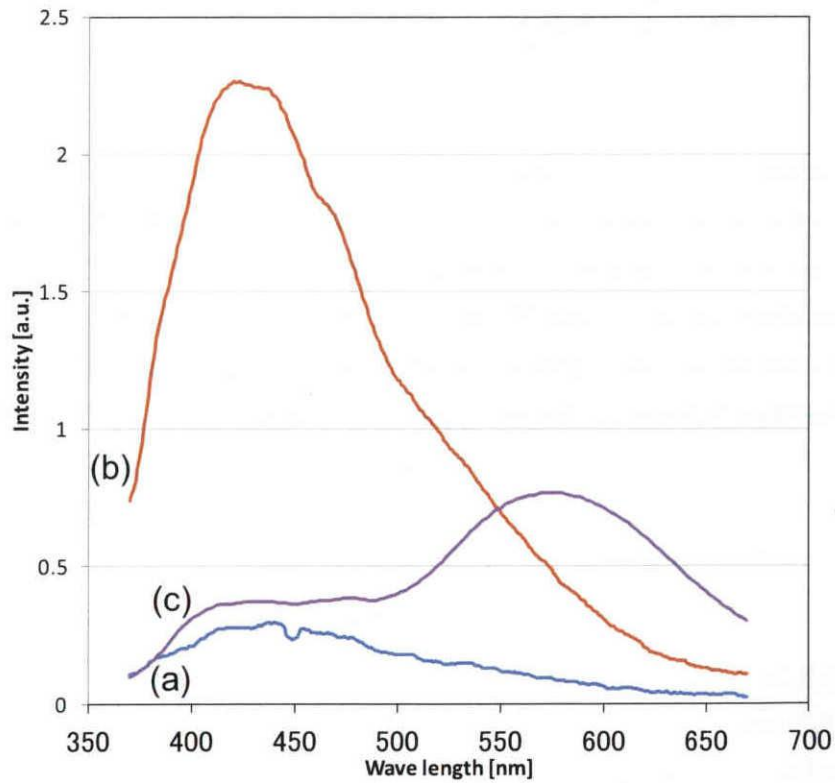


Fig. 3-20 電気泳動堆積法により作製した(a)層状亜鉛水酸化物薄膜と(b)加熱処理後の薄膜、(c)シート成形法により作製した酸化亜鉛薄膜の蛍光スペクトル

3-6. まとめ

準安定構造を持つ層状亜鉛水酸化物は、液相中での加熱により溶解再析出を起こしその際の条件により様々な粒子形態の制御が可能であることが分かった。また、溶解再析出時の条件を変化させる事で、加熱後に得られる粒子形態は様々に変化し、添加する水分量により粒子形態を制御することが出来た。特にチューブ状粒子においては、その形成機構については不明な点が多くあるが、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の固体濃度を 50~60 wt%に調製する事で合成可能であり、従来報告されている手法と比較して簡便なプロセスで合成できた。また、分散剤を添加する事による液相中での構造安定性の向上や溶解再析出の抑制などが確認された。さらに分散剤を吸着させた状態で加熱する事で溶解再析出の抑制も確認され、それを利用して六角板状酸化亜鉛粒子が合成できた。

層状亜鉛水酸化物の形状を利用し、層状亜鉛水酸化物薄膜をシート成形法または電気泳動堆積法などで作製することで、その後の熱処理により c 軸配向性の高い酸化亜鉛薄膜またはロッド配列膜の合成に成功した。電気泳動堆積法により作製した薄膜は、シート成形法と比較し、蒸留水中での加熱処理による膜の剥がれなども無く、膜強度の向上が見られた。

以上の結果から、液相中での層状亜鉛水酸化物の溶解再析出機構を利用する事により、簡易なプロセスにより得られる酸化亜鉛の粒子形態を制御する事が出来た。次章では、本手法で得られる粒子形態の中でも特異な形状であるチューブ状粒子の形成機構について、その場観察による評価について検討する。

参考文献

- [1] Seiji Yamashita, H. Watanabe, T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi, "The morphological change during drying process on the synthesis of ZnO microtubes by a simple aqueous solution method" *Ceramics Transactions*, Vol. 219, p.143-149, (2010)
- [2] Seiji Yamashita, H. Watanabe, T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi, "Liquid phase synthesis of ZnO microrods highly oriented on the hexagonal ZnO sheets" *Advanced Powder Technology*, Volume 22, Issue 2, pp.271-276, (2011)

第4章 チューブ状酸化亜鉛粒子の形成機構の解明

4-1. 緒言

前章での結果から、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出によりチューブ状やロッド状、ロッド配列構造などの様々な形態の粒子が合成可能である。特にチューブ状粒子は、溶解再析出時の固体濃度を 50~60 wt% に調製した場合に合成できるが、その形成機構や要因については未だ未解明の点が多くある。また、本研究のような合成手法は、添加物や特殊なプロセスを必要とする従来の酸化亜鉛マイクロチューブの合成手法とは違い、簡易なプロセスで合成可能であり、新規合成手法としても期待が出来ると考えられる。

4-1-1. チューブ状酸化亜鉛粒子

現在までに酸化亜鉛について、球状や六角板状や六角柱状、ワイヤー状など様々な形状の粒子が確認されている。酸化亜鉛ナノチューブは、六角柱の中央部分が空洞になっている特殊な形状の粒子である。その為、高い比表面積、低密度、異方的な光散乱特性などの特性を持っており、UV 応答デバイス[1],[2]や太陽電池用の電極材料[3]、ガスセンサー材料[4]などとしての応用が期待されている。そのため、酸化亜鉛にチューブ形状を持たせることで本来の機能性向上や新規機能性の発現に期待ができる。また、酸化亜鉛ナノチューブを基板上に配列させることで高性能のガスセンサー素子や光学デバイスなどへの応用も研究されている。

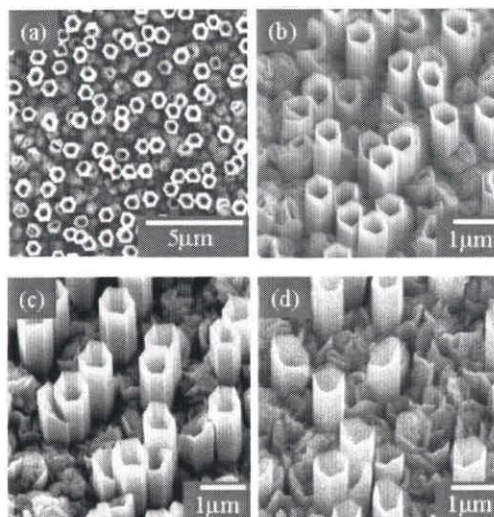
4-1-2. チューブ状酸化亜鉛粒子の合成法

現在までの研究において、六角柱形状をした酸化亜鉛ロッドについては様々な化学的、あるいは物理的合成法が報告されている。一方、酸化亜鉛ナノチューブの合成については、現在いくつかの手法が提案されているが、その形状の発現メカニズムについて詳しくわかっておらず形状の制御が困難であるなどの課題も多くある。現在までに用いられている手法としては、亜鉛蒸気または酸化亜鉛の蒸気を用いた気相法と溶液中で化学的に合成する液相法の二つがあり、以下に示す。

4-1-3. 気相法によるチューブ状酸化亜鉛粒子

酸化亜鉛ナノチューブの気相法による合成としては、有機金属気相成長法(MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition)や熱蒸発法などがある。MOCVD 法による合成は、有機亜鉛化合物を出発原料として、 N_2 や H_2 ガスなどのキャリアガスを用いて原料ガスを反応室に供給し、反応温度 500~700 °C で O_2 などの反応ガスと基板上で反応させることで酸化亜鉛ナノチューブを得る方法である[5]。MOCVD 法による酸化亜鉛ナノチューブ

の SEM 画像を Fig. 4-1 に示す。



反応温度:400 °C、
反応時の圧力:(a),(b) 0.3 Torr、(c) 0.6 Torr、(d) 1.0 Torr
(a):Top image、(b),(c),(d):with a inclination angle

Fig. 4-1 MOCVD 法により合成された酸化亜鉛ナノチューブの SEM 画像[5]

熱蒸発法による合成は、酸化亜鉛粉体と亜鉛粉体または酸化亜鉛粉体とグラファイトとの混合物と基板をチューブ状の炉内に設置し、混合物を 1050 °C ほどに加熱することで得られる亜鉛を含む蒸気を O₂ ガスとともに基板側に導入し、基板上で反応させることで酸化亜鉛ナノチューブを得る方法である[6]。

これらの気相法による酸化亜鉛ナノチューブの合成は、粉体としてナノチューブを得る目的として用いるよりも、主に基板上にナノチューブを配列させる目的で用いられることが多い。気相法による基板への配列の特徴としては、サファイア基板、シリコン基板などの基板上に比較的高い配列構造を持ったナノまたはマイクロチューブを合成でき、特殊な反応触媒を必要とせず、温度や圧力によってチューブ配列の制御が可能な点である。しかし、これらの気相法では反応温度が高く、装置も大型で複雑なものを必要とし、量産性に劣るなどの欠点もある。

4-1-3-1. Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長

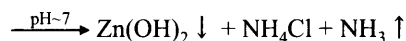
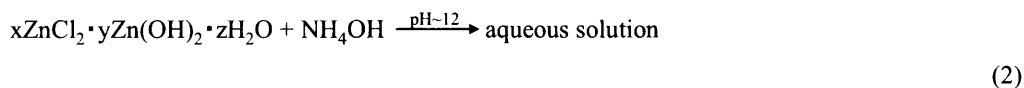
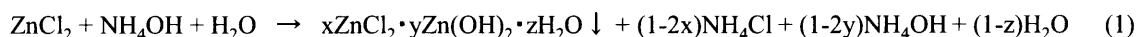
気相法における成長機構は、Vapor-Liquid-Solid 成長法と呼ばれる機構で説明される。気相中に存在する原料 (Vapor) が、結晶表面上に形成された液体層 (Liquid) に溶け込むと結晶の固相 (Solid) と液体層の界面で結晶が成長する。VLS 成長は、過飽和溶液中で結晶成長が進行する成長様式であり、単結晶成長と原理的には同様であるため、結晶性の高いものを得られる。また、基板との格子定数とのミスマッチなどを調整する事でエピタキシ

ナル薄膜の作製も可能である。また、この成長様式は、原料が存在する気相の圧力や温度によって成長速度が変化することが知られている[7]。よって、気相法によるチューブ形状粒子の形成においては、添加物は用いずに圧力や温度、原料の導入速度を制御することで制御を行っている。

4-1-4. 液相法によるチューブ状酸化亜鉛粒子の合成

液相法により酸化亜鉛ナノチューブを合成する方法で主なものに水熱合成法がある。水熱合成法とは、水溶液に圧力をかけることで 100 °C 以上でも水が沸騰しない環境を作り、高温高圧下で反応を起こし合成する方法である。酸化亜鉛マイクロチューブの合成では、そこに更に粒子成長を制御するための添加物を導入している。CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) や P123 (poly (ethylene oxide) -poly (propylene oxide) -poly (ethylene oxide)) などの添加物を加えることで、シート状の中間体を生成し、そのシート状の中間体が巻かれることで酸化亜鉛ナノチューブとなる[8]。しかし、添加物がどのように形状へ影響するのかは詳しくわかっておらず、形状の制御は難しい。

他には硝酸亜鉛や塩化亜鉛の水溶液中に水酸化ナトリウムやアンモニアを加え反応温度 100 °C 以下で酸化亜鉛の沈殿物を生成させる方法がある。以下に塩化亜鉛水溶液とアンモニアの反応による酸化亜鉛の生成機構を示す[9]。



式(2)に示したような沈殿物を合成する際に粒子形状を制御するために PEG などのポリマーの添加した後、乾燥させることで酸化亜鉛ナノチューブを得る方法も報告されている[10]。この方法においてチューブを形成するメカニズムは、PEG 中の酸素に亜鉛イオンが吸着し、それらの吸着した亜鉛イオンを取り込んで巻くことでチューブ状に成長していくと考えられている。Fig. 4-2 に PEG を用いた液相法による酸化亜鉛ナノチューブ形成の模式図を示す。

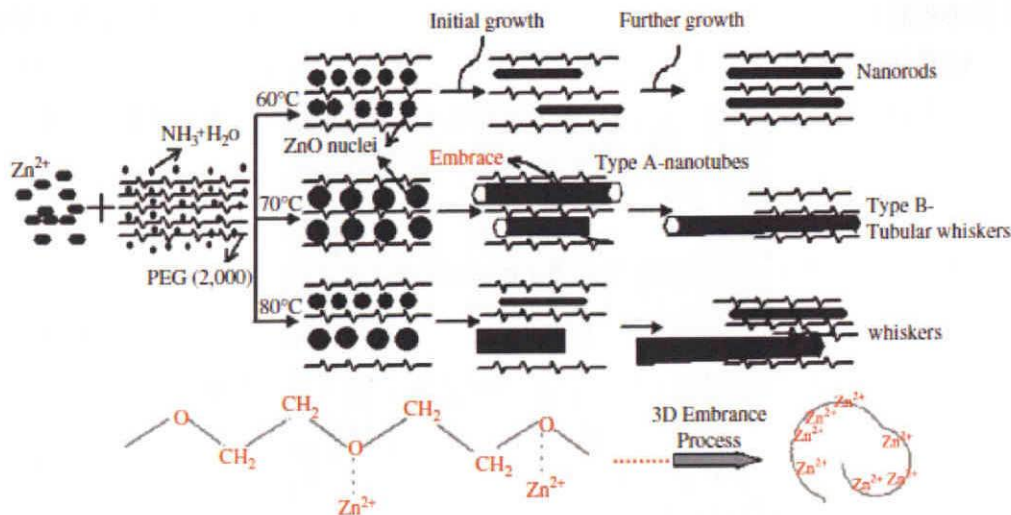


Fig. 4-2 PEG を用いた液相法による酸化亜鉛ナノチューブ形成の模式図[10]

しかし、この方法でも添加物による影響については詳しくわかっていない。液相法による合成は、主に粉体として酸化亜鉛ナノチューブを合成するのに用いられているが、単結晶の基板存在下で反応させることにより基板への配列も可能であるため、基板上での合成にも用いられている。基板上への配列については、反応溶液中に基板を浸し熟成することで、基板上に酸化亜鉛を合成している。この方法においても気相法に比べ簡易的であるが、ナノチューブを配列させる際に添加物(チオ尿素:(NH₃)₂CS)や超音波処理などを必要であり、またそれらのチューブ配列への影響なども詳しくわかっていない[11]。

4-2. 本章の目的

本合成手法におけるチューブ形成機構について解明するために、層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出過程を加熱ステージを併用した顕微ラマン分光法及び光学顕微鏡を用いてその場観察する事により、チューブ形成に関する要因や形成機構を提案する。

4-3. 実験手法

前章と同様の実験手法により合成した層状亜鉛水酸化物を用い、蒸留水を加えて懸濁液を作製し、固体濃度を 10~90 wt% に調製した。作製した懸濁液をサンプルホルダに充填し、加熱ステージ上で 90°C に加熱しながら顕微ラマン分光測定及び光学顕微鏡によりその場観察を行った。また、加熱後の粒子形状を SEM によって評価した。

4-4. 評価法

4-4-1. 加熱ステージを併用した顕微ラマン分光法及び光学顕微鏡によるその場観察

調製した懸濁液中の粒子について、加熱時の結晶構造変化を評価するために顕微ラマン分光測定を行った。本実験では日本分光社製 NRS3100 を用いた。サンプルは Fig. 4-3 に示すようにステンレス製リングの上下にカバーガラスをグリスで固定することで作製したサンプルホルダへ充填した。

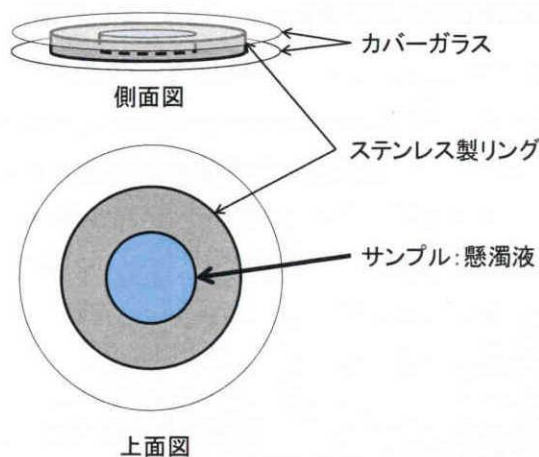


Fig. 4-3 顕微ラマン分光観察及び光学顕微鏡によるその場観察用サンプルホルダ

懸濁液を充填したサンプルホルダを加熱ステージを用いて顕微ラマン分光観察を行った。調製した懸濁液中粒子の加熱時の粒子形態変化を顕微ラマン分光観察と同様のサンプルホルダを用いて加熱ステージを併用した光学顕微鏡により評価した。

4-4-2. ICP-AES 測定

懸濁液の加熱時間による液中の Zn イオン濃度変化を ICP-AES 測定により評価した。所定の時間加熱した試料を吸引ろ過により固液分離し、ろ液を ICP-AES 測定用試料とした。検量線用試料として Zn 標準溶液(1000ppm in HNO₃) (和光純薬製)を希釈して 1, 10, 100 ppm の標準溶液を調整した。

4-4-3. SEM 及び STEM 観察

合成した酸化亜鉛粒子の形状を確認するために走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy :FE-SEM)を用いた。また、粒子が中空構造を有するかと確認するために走査透過電子検出器を用いて STEM 像を観察した。

カーボンペーストを試料台の表面に塗布し、そこに試料を載せて乾燥させたものを、

OSMIUM PLASMA COATER OPC60A ((株) フィルジェン) によりオスミウムコーティングし、走査型電子顕微鏡 (JSM-7600F JEOL 社製) を用いて加速電圧 15.0kV で観察した。STEM 観察の場合には、試料粉末をエタノール中に超音波照射により分散させ、マイクログリッドに滴下し、室温で乾燥させた。作製した試料を透過電子検出器を挿入した走査型電子顕微鏡 (JSM-7600F JEOL 社製) を用いて観察した。

4-5. 結果と考察

4-5-1. 層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の水分量の影響

Fig. 4-4 に前章で明らかとなった加熱前の層状亜鉛水酸化物粒子に加える水分量を変化させた際の加熱後の粒子形態の関係を示す。層状亜鉛水酸化物を加熱処理する際に水分をほとんど加えない場合には、加熱時の溶解再析出が起きない為、層状亜鉛水酸化物の熱分解により酸化亜鉛へ変化するため粒子形態は六角板状粒子であった (Fig. 4-5①)。また、層状亜鉛水酸化物の固体濃度に対して 50 wt%以上の水分を加えた場合には、ロッド状酸化亜鉛粒子が得られた。加える水分量を 30~50 wt%に調製した場合には、六角柱の内部が空洞になったチューブ状粒子は多く得られた。

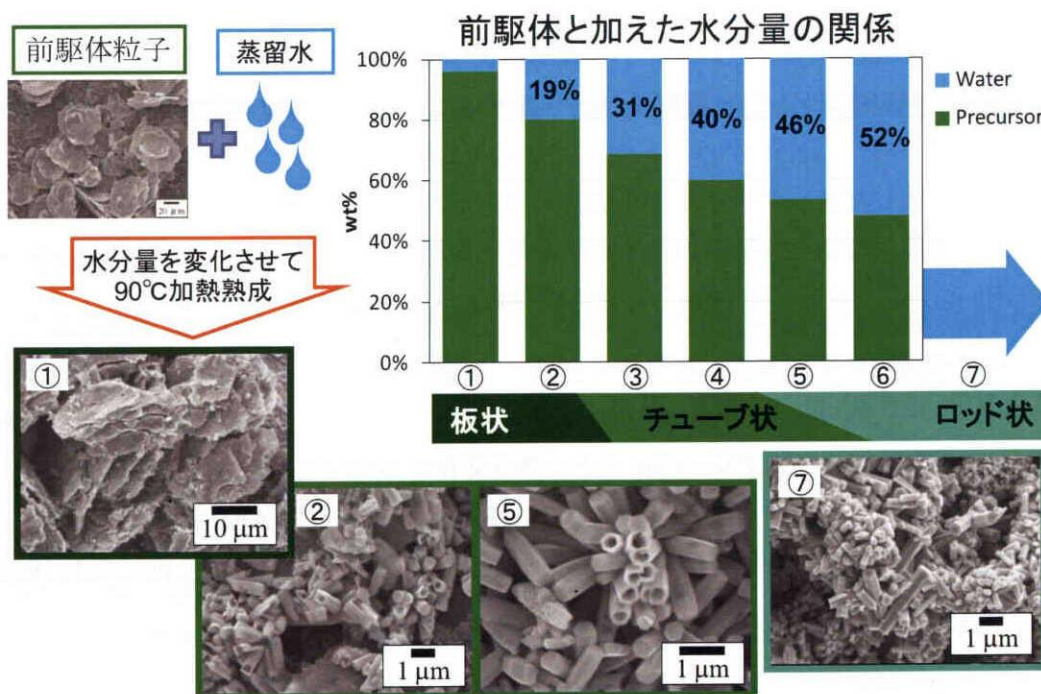


Fig. 4-4 加熱前に層状亜鉛水酸化物粒子に加えた水分量と加熱後の粒子形態との関係

4-5-2. 層状亜鉛水酸化物の溶解再析出機構のその場観察

Fig. 4-5 に、層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出過程の光学顕微鏡によるその場観察結果を示す。固体濃度 10 wt%に調製した試料において、90°C加熱直後は六角板状粒子のみが見

られるが、加熱 5 分後の試料から六角板状粒子付近に新たな粒子の析出が見られた。加熱時間の経過と共に粒子の析出量が増えていくが 10 分後の試料まで、六角板状粒子が一部残っているのが確認出来る。固体濃度が 50 wt% の場合において、15 分後の試料から粒子の析出が見られた。よって、光学顕微鏡での観察から、層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出過程では、層状亜鉛水酸化物が完全に溶解する前に酸化亜鉛粒子が析出してくる事がわかった。その後、酸化亜鉛粒子の析出量の増加に伴って層状亜鉛水酸化物が完全に溶解していくことが確認された。

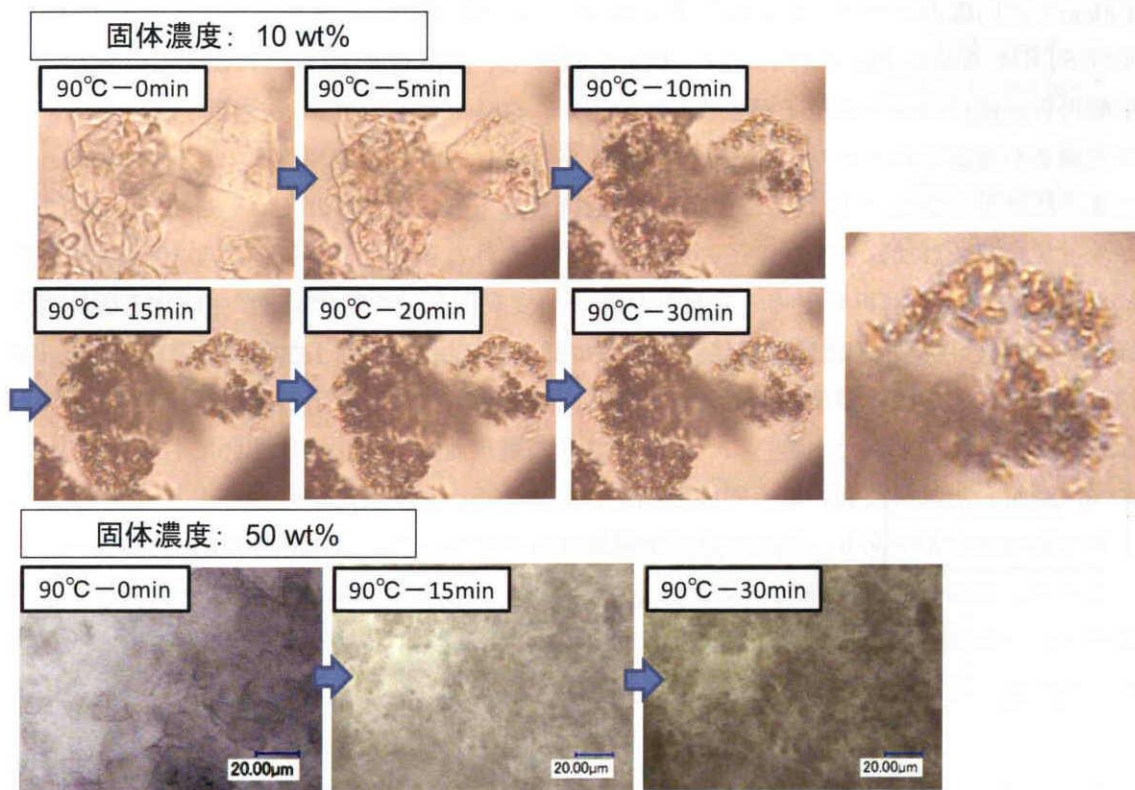


Fig. 4-5 固体濃度 10 wt% 及び 50 wt% に調製した試料の光学顕微鏡によるその場観察結果

次に顕微ラマン分光法によるその場観察結果を示す。Fig. 4-6 に本手法で合成した酸化亜鉛粒子及び Simonkolleite、層状亜鉛水酸化物のラマンスペクトルと ZnO のラマンシフトのリスト[1-2]を示す。本手法で合成した酸化亜鉛は文献の酸化亜鉛のラマンシフトとよく一致していた。また、Simonkolleite 及び層状亜鉛水酸化物については、参考となる文献値は得られなかったがそれぞれ似たようなスペクトルが得られているが、Simonkolleite においては 280 、 420 cm^{-1} に特異なラマンピークが見られた。Fig. 4-7 に、加熱前の層状亜鉛水酸化物の固体濃度を 100(粒子のみ)、10 wt% に調製した試料の加熱時間に伴うラマンスペクトルを示す。加熱時間の経過とともに 398 cm^{-1} に見られる層状亜鉛水酸化物のラマンシフトが減少していき、15 分加熱した試料から 437 cm^{-1} に酸化亜鉛特有の E2 (high) ピークが

見られるようになった。固体濃度 100 wt%(粒子のみ)及び 10 wt%での試料では、時間経過に伴い層状亜鉛水酸化物のピークが消失し、加熱 90 分後の試料では酸化亜鉛のピークのみが見られた。Fig. 4-8 に示した加熱後の酸化亜鉛粒子の SEM 画像から、それぞれ六角板状粒子とロッド状粒子が得られていた。チューブ状粒子の合成条件である固体濃度が 50 wt% 及び 60 wt% に調製した場合の結果を Fig. 4-9 に示す。加熱 15 分後の試料から、酸化亜鉛のラマンシフト E2(high)(437 cm^{-1})とともに、ロッド状や六角板状の場合には見られなかった 490 cm^{-1} に新たなラマンシフトが見られた。このラマンシフトは酸化亜鉛の表面欠陥に起因するピークであり、J Xing らは気相法で合成した酸化亜鉛ナノチューブにおいて 490 cm^{-1} に同様のピークが見られる事を報告している[14]。本条件で得られた粒子の SEM 及び STEM 画像を Fig. 4-11 に示す。Fig. 4-11 から、固体濃度 10 wt% に調製した試料では溶解再析出後にロッド状粒子が生成しているが、50 wt% の場合では透過電子像から内部に中空構造が確認されており、チューブ状粒子が生成しているのがわかる。よって、 490 cm^{-1} に見られたラマンシフトはチューブ形成に起因するものと考えられる。そこで Fig. 4-12 にロッド状粒子及びチューブ状粒子のそれぞれが得られた条件である固体濃度 10 wt% および 50 wt% における溶解再析出時の溶液中の Zn^{2+} 濃度変化を示す。ロッドが生成する固体濃度 10 wt% の場合は、 Zn^{2+} 濃度は加熱時間と共に緩やかに上昇していくのに対して、チューブ状粒子が生成する固体濃度 50 wt% の場合は、酸化亜鉛粒子が析出し始める加熱 15 分後から急激に上昇が見られた。さらに一度乾燥させた層状亜鉛水酸化物においても固体濃度 50 wt% に調製した試料においても同様に測定したところ、加熱時間の経過による Zn^{2+} 濃度の上昇挙動は緩やかであり、急激な濃度上昇は見られなかった。固体濃度 50 wt% の条件におけるイオン濃度挙動は、顕微ラマン分光測定において表面欠陥に起因するラマンシフトが観察された加熱時間と一致しており、溶液中のイオン濃度の急激な上昇と共にチューブ状粒子が生成していることが考えられる。

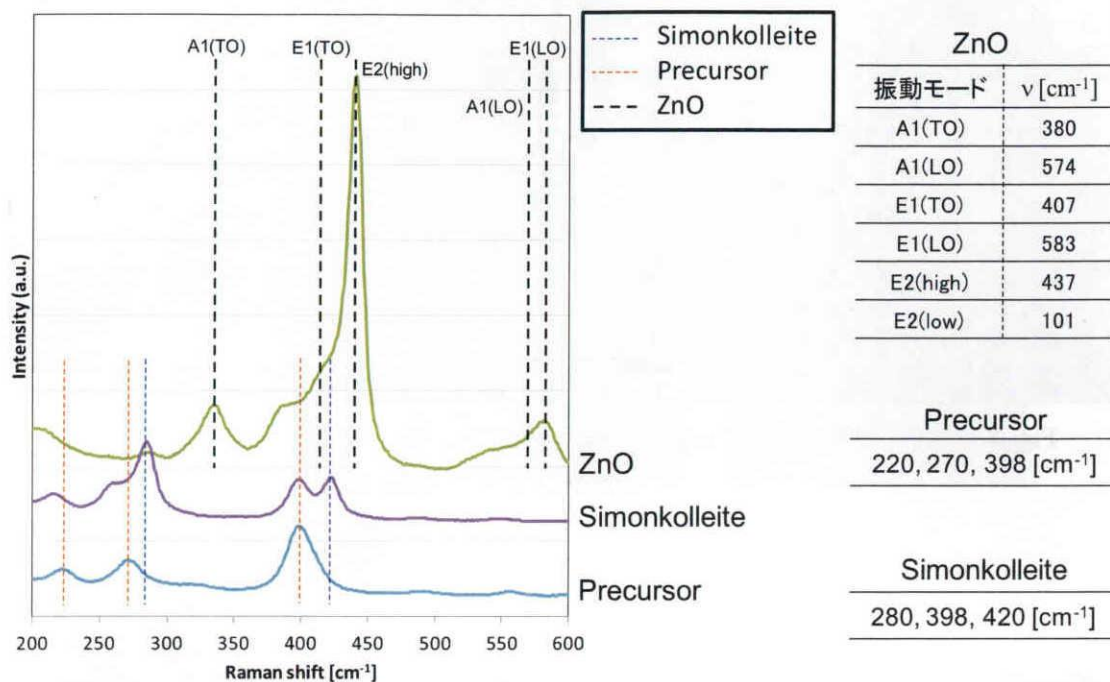


Fig. 4-6 本手法で合成した Simonkolleite 及び層状亜鉛水酸化物、酸化亜鉛のラマンスペクトル

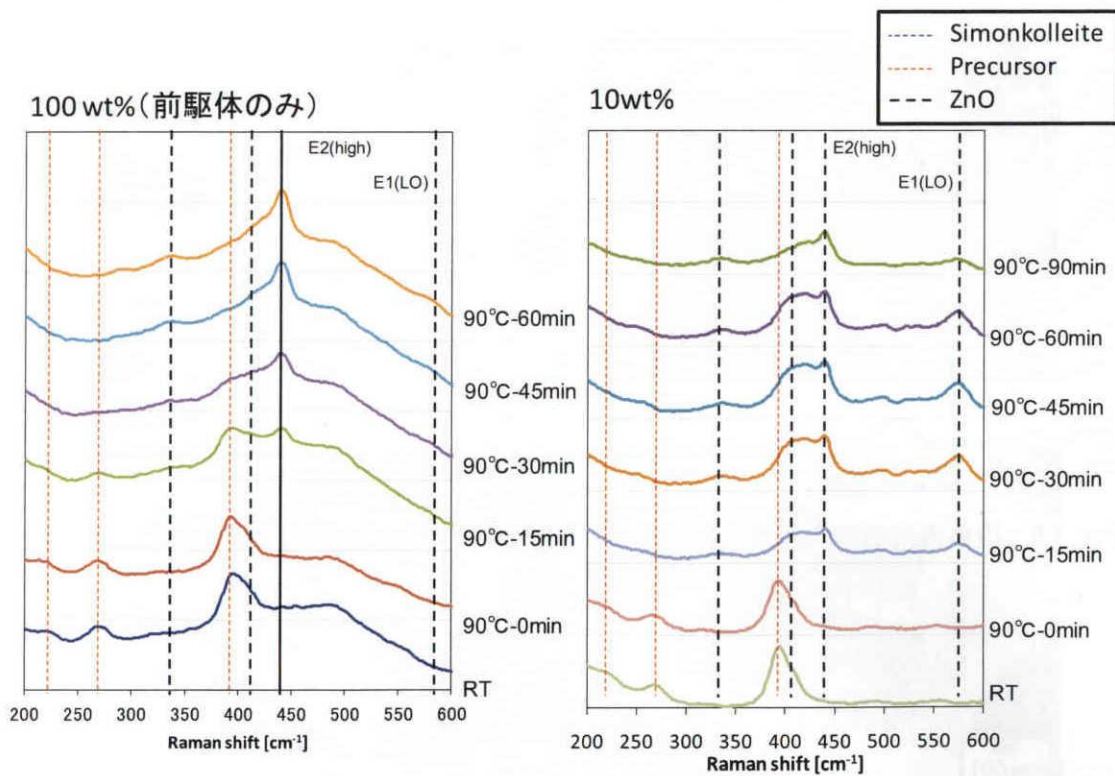


Fig. 4-7 層状亜鉛水酸化物のみ及び固体濃度 10% に調製した試料の 90°C 加熱時のラマンスペクトル

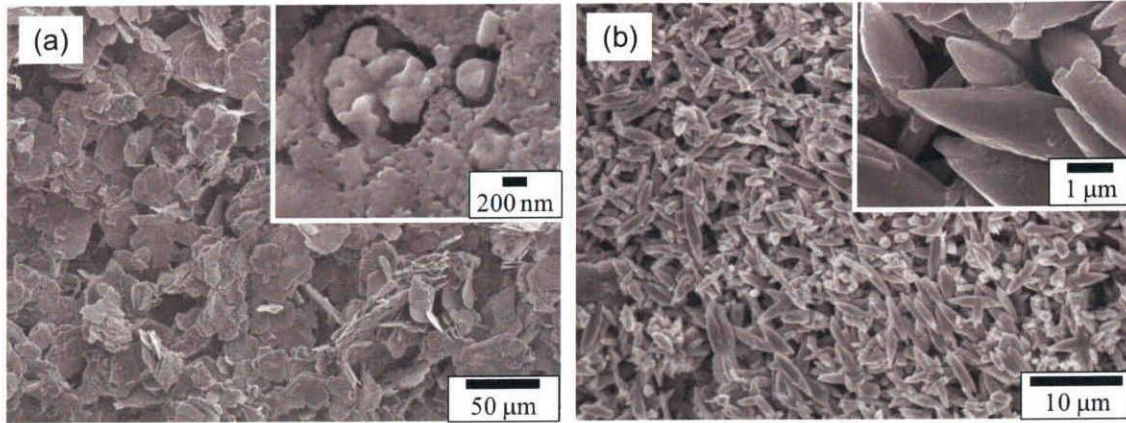


Fig. 4-8 90°C加熱処理後の(a)層状亜鉛水酸化物のみと(b)固体濃度 10wt%に調製したサンプルの SEM 画像

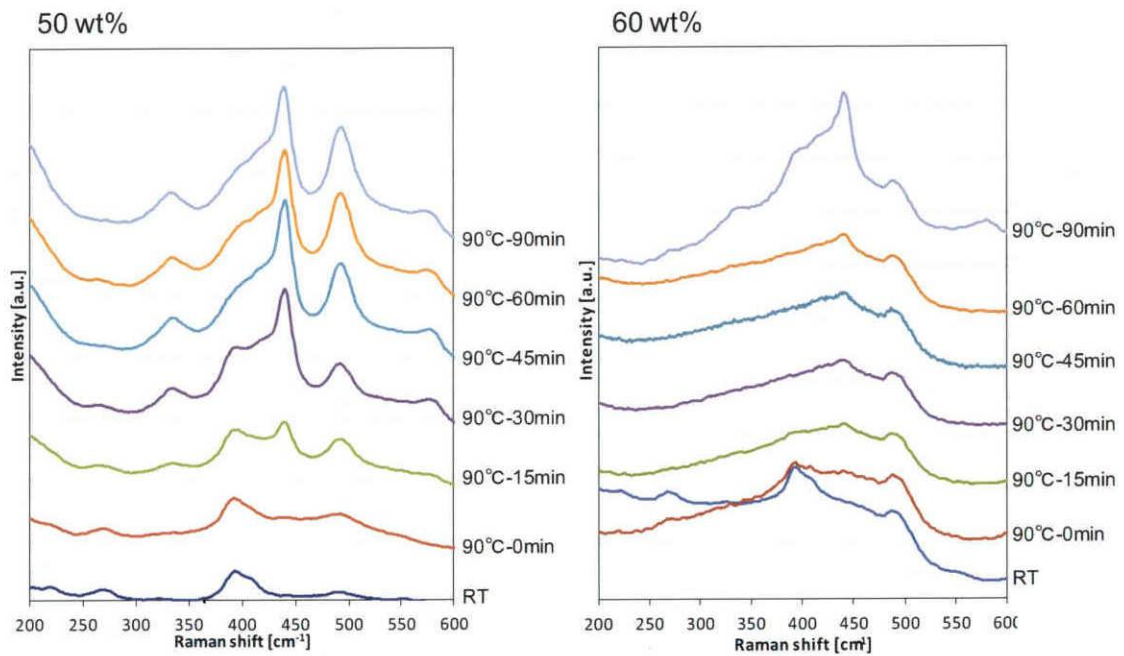


Fig. 4-9 固体濃度 50wt% 及び 60wt% に調製した試料の 90°C 加熱時のラマンスペクトル

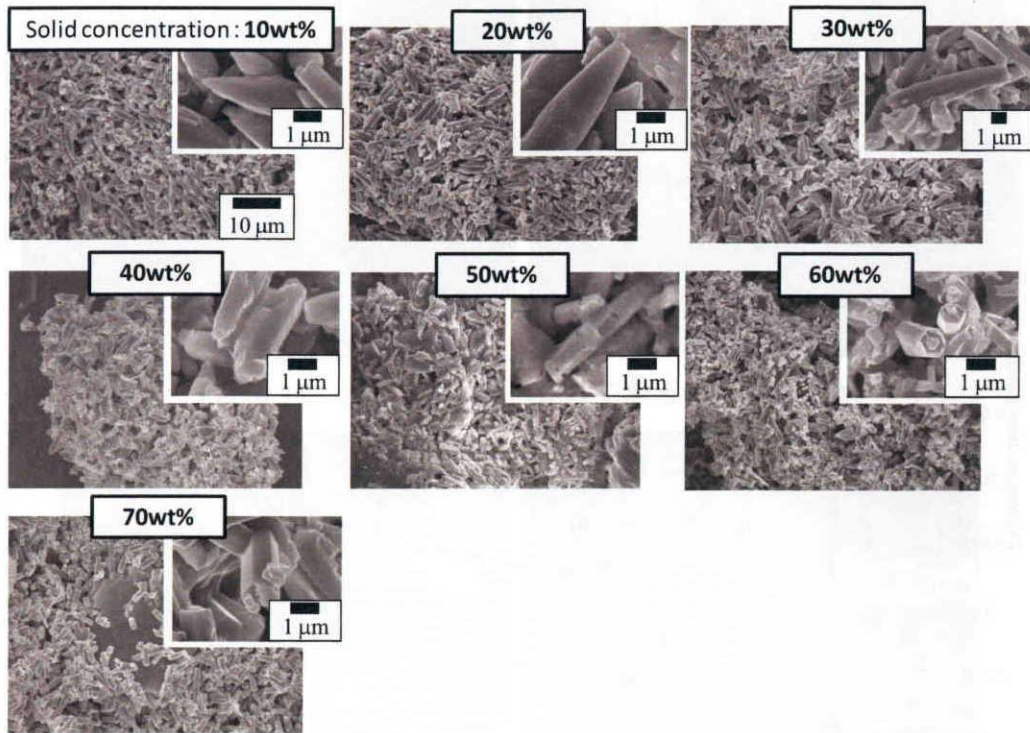
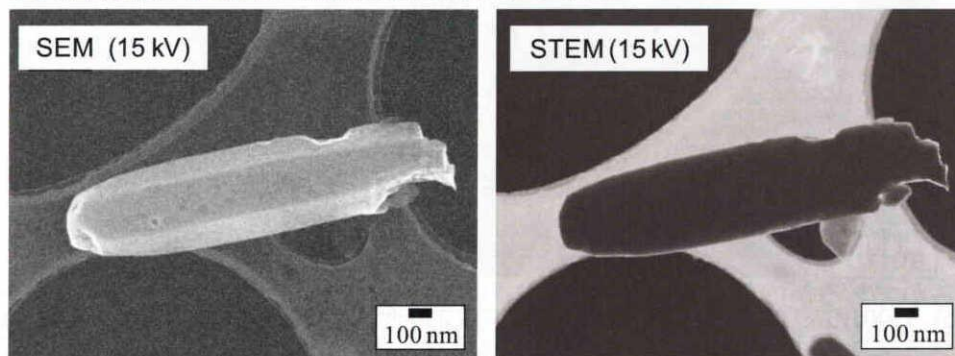


Fig. 4-10 それぞれの固体濃度で調製した試料の加熱処理後の粒子の SEM 画像

◆固体濃度: 10wt%で加熱処理したサンプル



◆固体濃度: 50wt%で加熱処理したサンプル

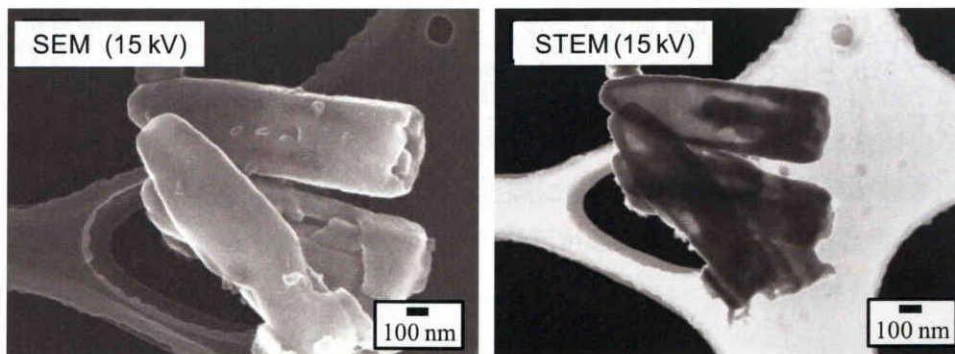


Fig. 4-11 固体濃度 20wt% 及び 50wt% に調製した試料の加熱処理後の粒子の SEM 画像及び STEM 画像

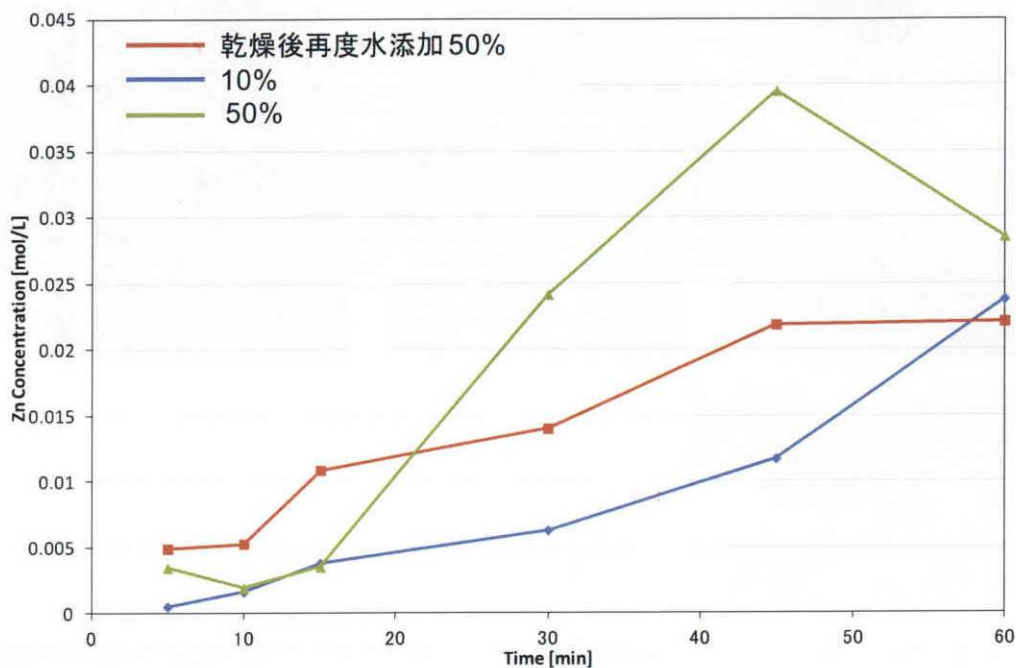


Fig. 4-12 それぞれの固体濃度に調製した試料の加熱時間に対する液相中の Zn^{2+} 濃度変化

4-5-3. チューブ状酸化亜鉛粒子の形成機構

Fig. 4-13 にロッド状粒子断面の反射電子像を示す。得られたロッド状粒子には、粒子表面は滑らかであるが内部は粗雑な構造であり空隙が多く存在するものも多く見られた。この事からロッドの成長過程としても外壁から成長していることが予想される。そこで層状亜鉛水酸化物が生成した反応溶液を $90^{\circ}C$ で所定時間熟成した後に、溶液のまま凍結乾燥することで得られた粒子の SEM 画像を Fig. 4-14 に示す。Fig. 4-14 から、溶解再析出の初めにチューブ形状として生成してきた粒子が熟成時間の経過に従って、チューブ内部が埋まっていきロッド状粒子となる事が確認できた。

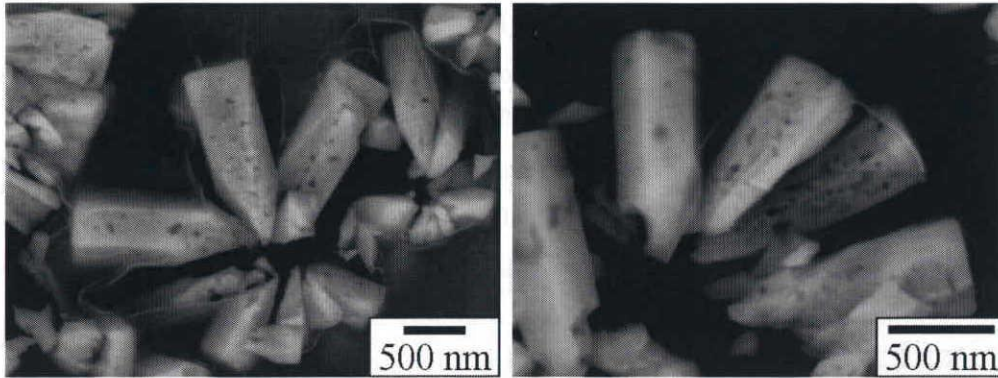


Fig. 4-13 ロッド状酸化亜鉛粒子断面の反射電子像

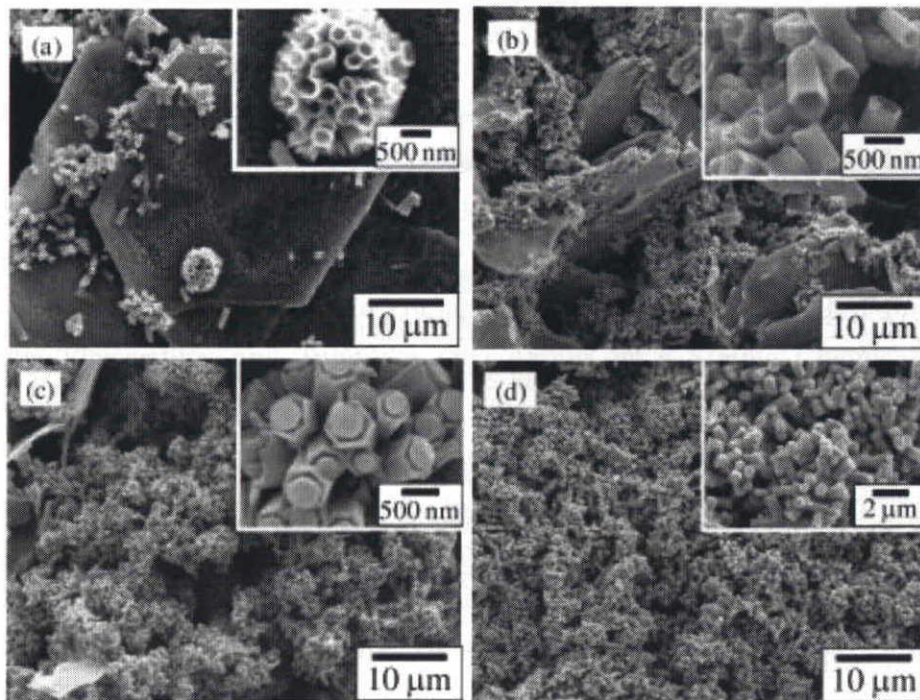


Fig. 4-14 層状亜鉛水酸化物が生成した反応溶液を(a)熟成無し及び90℃で(b)0.5、(c)1、(d)2時間熟成した後に凍結乾燥により得られた粒子のSEM画像[15]

以上の結果からチューブ状酸化亜鉛粒子の形成機構について Fig. 4-15 に示す。固体濃度が低い場合は、層状亜鉛水酸化物から溶解が始まる際にイオン濃度の上昇は緩やかである為に溶液中ではロッド状へと成長するが、固体濃度が高い場合には、溶媒量が少ないために層状亜鉛水酸化物からイオンが溶出してきた際に急激なイオン濃度上昇が起き、そのため急激な結晶成長により最も安定なチューブの壁面が成長するものと考えられる。

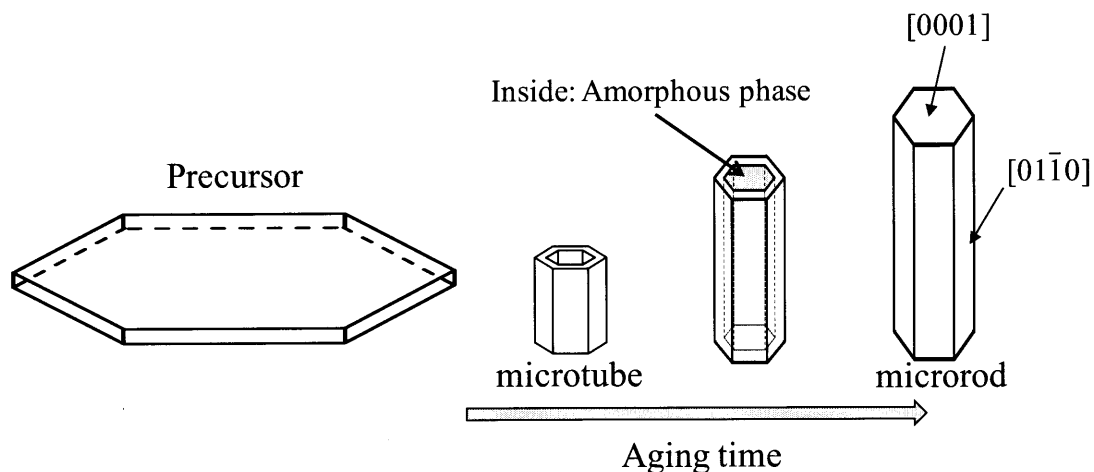


Fig. 4-15 層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出によるチューブ状及びロッド状粒子形成機構の模式図

4-6. まとめ

層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出機構を顕微ラマン分光法及び光学顕微鏡によるその場観察する事により、チューブ形状が生成する際には他の形状の生成時には見られなかった表面欠陥に起因するラマンシフトが確認された。また、チューブ状粒子が生成する条件においては、粒子が析出してくる際に溶液中の Zn^{2+} 濃度の急激な上昇が見られており、その挙動は層状亜鉛水酸化物の乾燥の有無にも影響する事がわかった。よって、チューブ状酸化亜鉛粒子は、溶解再析出時の層状亜鉛水酸化物の固体濃度を調整することにより、イオンが溶解していた際にイオン濃度が高い非平衡状態が作りだされることにより形成している事がわかった。

参考文献

- [1] Jiping Cheng, Yunjin Zhang, Ruyan Guo, "ZnO microtube ultraviolet detectors" *Journal of Crystal Growth*, 310, 57–61, (2008)
- [2] Xianghua Kong and Yadong Li, "Ultraviolet-emitting ZnO Microtube Array Synthesized by a Catalyst-assisted Flux Method" *Chemistry Letters* Vol.32, No.11, 1062-1063, (2003)
- [3] Alex B. F. Martinson, Jeffrey W. Elam, Joseph T. Hupp, and Michael J. Pellin, "ZnO Nanotube Based Dye-Sensitized Solar Cells" *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 8, 2183-2187, (2007)
- [4] J.X.Wang, X.W. Sun, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, M.B. Yu, G.Q. Lo, D.L. Kwong, "A two-step hydrothermally grown ZnO microtube array for CO gas sensing" *Appl. Phys. A* 88, 611–615, (2007)
- [5] B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, and Y. Segawa, "Formation of highly aligned

- ZnO tubes on sapphire (0001) substrates" *Applied. Phys. Lett.* 84, 20, (2004)
- [6] Samuel L. Mensah and Vijaya K. Kayastha, "Formation of single crystalline ZnO nanotubes without catalysts and templates" *Applied. Phys. Lett.* 90, 113108, (2007)
- [7] B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawasaki,§ and H. Koinuma, "Pressure-Dependent ZnO Nanocrystal Growth in a Chemical Vapor Deposition Process" *J. Phys. Chem. B*, 108, 10899-10902, (2004)
- [8] Liming Shen, Ningzhong Bao, Kazumichi Yanagisawa, Kazunari Domen, Craig A. Grimes, and Arunava Gupta, "Organic Molecule-Assisted Hydrothermal Self-Assembly of Size-Controlled Tubular ZnO Nanostructures" *J. Phys. Chem. C*, 111, 7280-7287, (2007)
- [9] S. M. Haile, D. W. Johnson, "Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Application", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(10), 2004-08, (1989)
- [10] Jinping Liu, Xintang Huang, "A low-temperature synthesis of ultraviolet- light-emitting ZnO nanotubes and tubular whiskers" *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 843-848, (2006)
- [11] Zhuo Wang, Xue-feng Qian, Jie Yin, and Zi-kang Zhu, "Large-Scale Fabrication of Tower-like, Flower-like, and Tube-like ZnO Arrays by a Simple Chemical Solution Route" *Langmuir*, 20, 3441-3448, (2004)
- [12] Raghvendra S. Yadav & Avinash C. Pandey, "Micro-Raman and photoluminescence study of urchin-like ZnO structure assembled with nanorods synthesized by hydrothermal method" *Struct Chem*, 20, 1093-1097, (2009)
- [13] Shih-Shou Lo and Dison Huang, "Morphological Variation and Raman Spectroscopy of ZnO Hollow Microspheres Prepared by a Chemical Colloidal Process" *Langmuir*, 26 (9), pp 6762-6766, (2010)
- [14] Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, and J. H. Song, "Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 9, (2003)
- [15] Seiji Yamashita, M. Fuji, C. Takai and T. Shirai, "Investigation of the morphological change into the fabrication of ZnO microtubes and microrods by a simple liquid process using Zn Layered Hydroxide precursor", *Ceramics Transaction*, Vol. 236, pp. 25-31, (2012)

第5章 層状亜鉛水酸化物からなる蛍光体粒子の合成

5-1. 緒言

前章までの結果から、本合成手法において酸化亜鉛の粒子形態制御と低温かつ簡易なプロセスにより合成可能であるのは、層状亜鉛水酸化物の構造とその熱分解過程を利用したものであると言える。本章では層状亜鉛水酸化物の機能性の発現について考察、検討を行う。層状亜鉛水酸化物は液相中での加熱により 50°C 付近からの低温で溶解再析出を起こし酸化亜鉛粒子となる事は前章までで報告した。気相中での加熱での結晶構造変化は、第 2 章で述べたが本章では加熱処理後の粒子の蛍光特性について報告する。

5-1-1. 層状金属化合物を利用した蛍光体粒子の合成技術

層状金属化合物についての応用研究は現在までに様々な報告されており、層状金属化合物を利用した蛍光材料への応用についても多くの報告が有る。その合成手法については、主に二種類あり、一つは層状構造を構成する金属水酸化物中の金属元素を他の希土類元素と置換する事で蛍光特性を発現する手法である。もう一つの手法としては、層間に配位しているイオンを別の蛍光特性を有するイオン性高分子とイオン交換により配位させる事で複合化する手法である。前者については Chen らが Zn-Al 層状複水酸化物の Al³⁺の位置を希土類元素である Eu で置換することで黄色発光する Zn-Al 層状複水酸化物の合成に成功している[1]。また、後者については、(2 (3, 6- dihydroxyxanthyl)- benzoic acid や ammonium 1- anilino naphthalene- 8- sulfonate (ANS)などの蛍光色素を層間に配位させることで蛍光特性を発現させている[2],[3]。また、他の手法として層状粒子表面の静電相互作用を利用して蛍光ナノ粒子を吸着させる事で相互積層複合膜の作製などが報告されている[4]。しかしながら、これらの研究においては、層状化合物は機能性粒子を担持させるホストとして利用されるだけであり蛍光特性自体には寄与せず、得られる蛍光特性は添加する物質の特性によるものである。また、他にも分子鎖が長い有機高分子をイオン交換により層間に配位させ層間距離を 1 nm 以上に広げた後、超音波処理や攪拌などの機械的な操作により層状化合物を単層剥離させ酸化物ナノシートを合成する研究もある[5],[6]。単層剥離したナノシートは量子サイズ効果によって蛍光特性などの様々な特性が発現する。2 種類の金属元素の水酸化物層から成る層状複水酸化物 LDH(Layered Double Hydroxide)についての研究が多い。

上記の様に、層状化合物に関する応用研究は幅広いが層状化合物自体の機能性の制御に関する研究は多くは無い。本研究で合成される層状亜鉛水酸化物は、第 2 章で述べたとおり Simonkolleite [Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O]の層間に配位している Cl⁻が一部欠損した特殊な構造をしている。また、この層状亜鉛水酸化物を加熱処理することで、希土類元素や蛍光色素などの添加をせずに蛍光特性の発現を目指す。

5-1-2. Simonkolleite と層状水酸化亜鉛塩化物の構造

Simonkolleite は、塩化亜鉛水溶液とアルカリ溶液との反応によって得られる層状化合物である。熱分解挙動などは既に第 2 章において述べているので、本項では Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ の結晶構造について述べる。Fig. 5-1 に Simonkolleite の結晶構造図を示す。Simonkolleite は、水酸化亜鉛層の層間に Cl(1) と水分子が配位した層状構造を持っている。Fig. 5-1 より、水酸化亜鉛層中の亜鉛元素の位置としては、OH(2) (Fig. 5-1 の O2H2) の八面体の中心位置に配位している Zn(1) と Cl(1) と 2 つの OH(1) (Fig. 5-1 の O1H1) を頂点とした四面体の中心位置に配位した Zn(2) の 2 種類が存在する。四面体の中心位置に配位している Zn(2) については、Cl(1) と結合しており水酸化亜鉛の八面体位置に配位している Zn(1) と比較すると水酸化亜鉛層の外側へ僅かにずれた位置を取っている。よって、上下に並んだ Zn(2) 同士の間には、八面体中心の Zn(1) サイトが一つ抜けた空孔サイトが存在する。また、Zn(2) に配位している Cl(1) は直下の OH 基と水素結合によって層構造を保っている[8]。また、層間に配位した水分子も同様に水酸化亜鉛層の OH 基と水素結合によって層間を結合している。本研究で扱う層状亜鉛水酸化物の場合、層間に配位した Cl の一部が OH⁻ と交換されることで層間の結合力が弱くなり、層間距離が広がり、水分子が更に層間に配位しているものと考えられる。

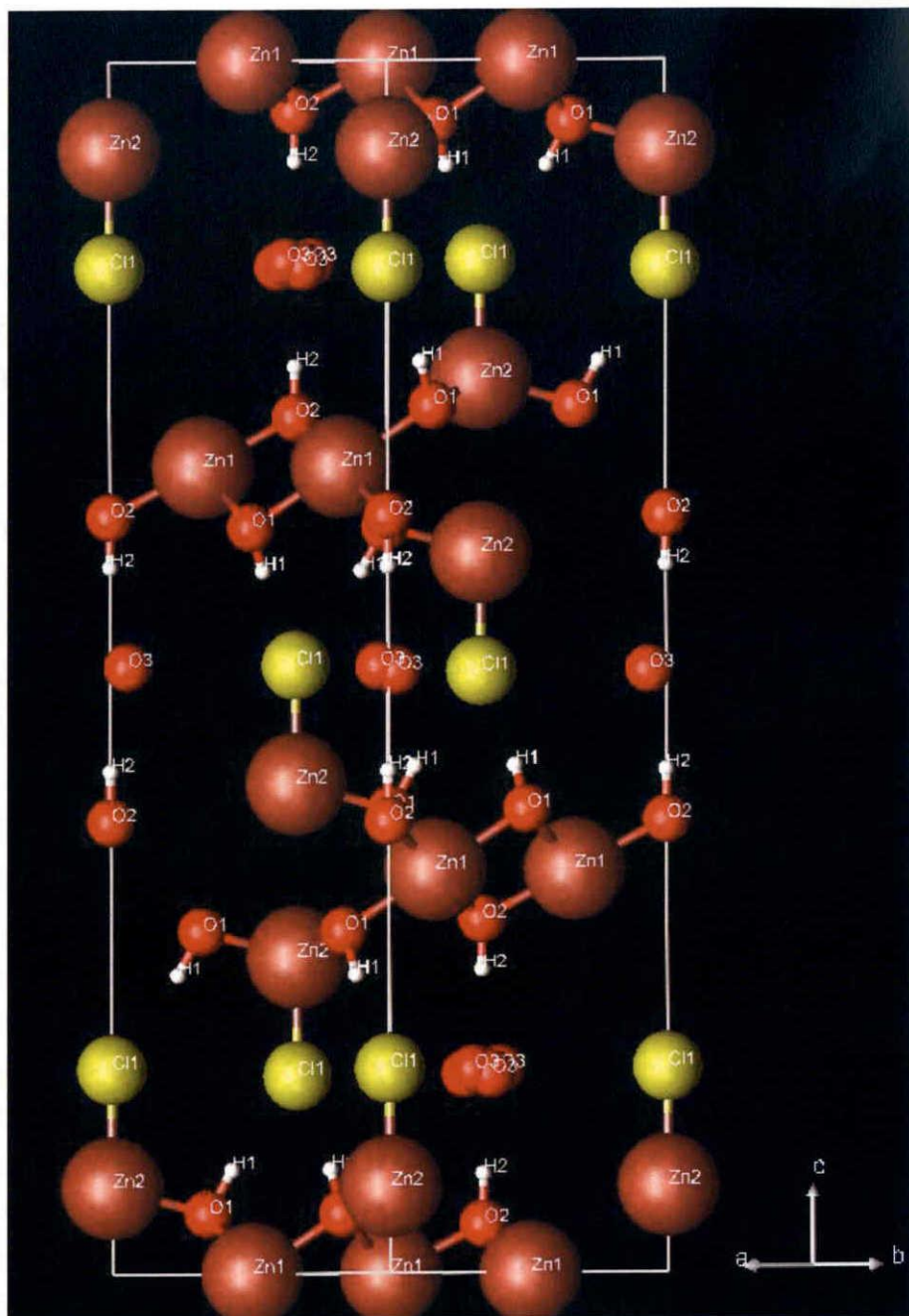


Fig. 5-1 Simonkolleite $[Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$ の結晶構造

5-1-3. 本章での目的

本研究で扱う層状亜鉛水酸化物は、Simonkolleite $[Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$ の化学量論組成から僅かに外れた組成を持っており、それにより構造安定性が低下しているのが確認されている。本章では、この準安定構造を持つ層状亜鉛水酸化物を利用する事により、状態技術のような添加物による機能化ではなく、構造欠陥を利用した層状亜鉛水酸化物の機能化を目的とする。

5-2. 実験方法

0.5 mol/L 塩化亜鉛水溶液 400 mL を室温または 90 °C に保持した後、25%NH₃ 水を反応溶液の pH=8.5(室温)、7.5(90 °C) となるまで滴下し白色の沈殿物を得た。得られた沈殿物を減圧濾過により分離後、室温で 1 日乾燥することにより層状亜鉛水酸化物を得た。反応温度 90°C 及び室温にて合成した層状亜鉛水酸化物を用いて、大気雰囲気及び O₂ 雰囲気、N₂ 雰囲気、減圧など様々に雰囲気を制御させて 90~900°C の各温度で加熱処理を行った。加熱後の試料について結晶構造及び蛍光特性について評価を行った。

5-3. 評価法

5-3-1. 蛍光特性評価

加熱処理後の試料の蛍光特性を、蛍光光度分光計を用いて評価を行った。本測定では、日本分光製 FP6500 を用いて、励起光の波長は 330、380 nm を用い、370~670 nm の範囲にて測定を行った。また、発光波長を 550 nm に設定した励起スペクトル測定も行った。

5-3-2. XRD 及び顕微ラマン分光法による結晶構造観察

加熱処理後の試料について粉末 X 線回折法および顕微ラマン分光法により評価を行った。本実験では、Rigaku 社製 UltimaIV 及び日本分光社製 NRS3100 を用いて測定を行った。

5-3-3. SEM 観察

加熱処理後に得られた粒子形態を FE-SEM 観察により評価した。得られた粒子をカーボンペースト（ドータイト：応研化学）により真鍮製のサンプル台に固定し、走査型電子顕微鏡（JSM-7600F：日本電子製）を用いて観察した。

5-4. 結果と考察

5-4-1. 加熱処理条件の影響

Fig. 5-2 と Fig. 5-3 に N₂ 雰囲気及び O₂ 雰囲気で加熱処理した後の試料の蛍光スペクトルを示す。また、Fig. 5-4 には、N₂ 雰囲気において加熱処理した後の試料の励起光(325 nm) 照射時の発光の様子を示す。Fig. 5-2 から 90°C で加熱した試料から、542 nm に発光ピークが見られ、110°C で加熱した試料では発光波長の長波長側へのシフトとともに発光強度の急激な上昇が見られた。その後、加熱処理温度が上昇すると共に発光強度が減少し、発光波長はさらに長波長側へとシフトしていき、500°C では発光波長 608 nm の橙色発光が見られた。700°C で加熱した試料では、発光は完全に消失し、900°C での試料では再び発光波長 530 nm の緑色発光が見られた。Fig. 5-4 から見て分かるように、加熱処理温度 110°C で

の試料において発光強度が最も強い黄色発光が見られた。同様の加熱温度条件において O₂ 雰囲気中で加熱処理を行ったところ、同様の発光挙動が得られ 110°C で最も強い発光強度が得られ、その後、発光波長の高波長側へのシフトと共に発光強度の減少が見られた。また、N₂ 雰囲気中で処理した場合に比べ O₂ 雰囲気での場合では、各温度での発光波長が短波長側へのシフトが見られた。そこで、110°C で N₂ 雰囲気及び O₂ 雰囲気以外に大気雰囲気、Air 雰囲気、減圧下で加熱処理を行った際の蛍光スペクトルを Fig. 5-5 に示す。減圧下で加熱処理を行った試料において最も高い発光強度が得られ、N₂ 雰囲気や大気雰囲気で加熱処理を行った場合では強度の減少が見られ、O₂ 雰囲気中で処理した試料では最も強度が低くなった。よって、加熱処理雰囲気中の酸素分圧が高くなる事と発光強度が減少する事が分かった。また、本手法で合成した Simonkolleite(pH=6.0)についても同様に 110°C-N₂ 雰囲気中で加熱処理したものでは蛍光特性はほとんど見られなかった。そこで雰囲気を制御した場合に最も高い発光強度が得られた減圧下 110°Cでの加熱時間を変化させた際の蛍光スペクトルと励起スペクトルを Fig. 5-6 に示す。加熱 30 分後の試料で最も強度が強かったが 1 時間経過した後の試料では、50%以上減衰が見られた。2 時間加熱した試料では、若干減少したが 5 時間加熱した試料では僅かだが上昇が見られた。発光波長を 550nm とした時の励起スペクトルを見ると、30 分加熱した試料では 320nm 付近に大きな吸収ピークが見られたが、1 時間加熱した試料から 340 nm へシフトし強度も減少した。また、380 nm に新たな吸収ピークが見られ加熱時間と共に強度が上昇していくのが確認された。酸化亜鉛のエネルギーバンドギャップが 3.3 eV(=374 nm)[9]である事から、加熱時間の増加によって層状亜鉛水酸化物が分解し酸化亜鉛が生成しているものと考えられる。加熱処理の雰囲気を制御した際の試料についても励起スペクトル測定を行ったところ、Fig. 5-7 に示すように酸素分圧が低いほど、320 nm の励起ピーク強度が低くなり、375 nm の励起ピークが見られるようになった。以上の事から、層状亜鉛水酸化物を加熱処理する事で、新たな励起準位が生成しそれにより蛍光特性が発現した事が確認された。また、110°Cの加熱処理により得られた強い黄色発光は、層状亜鉛水酸化物の熱分解により酸化亜鉛が生成する事で消失していくものと考えられる。

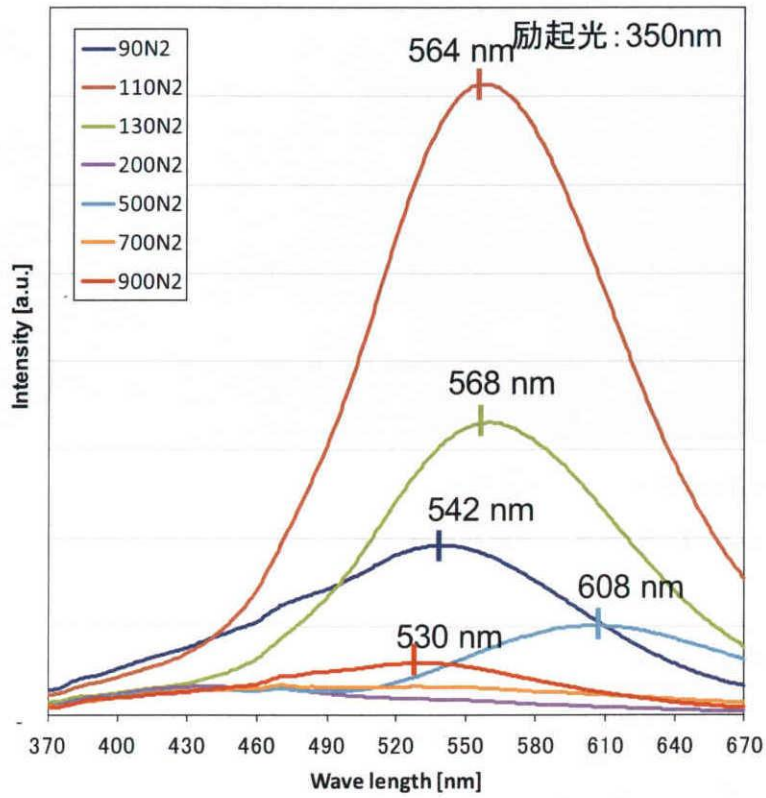


Fig. 5-2 N₂雰囲気下において各温度で1時間加熱処理した後の試料の蛍光スペクトル

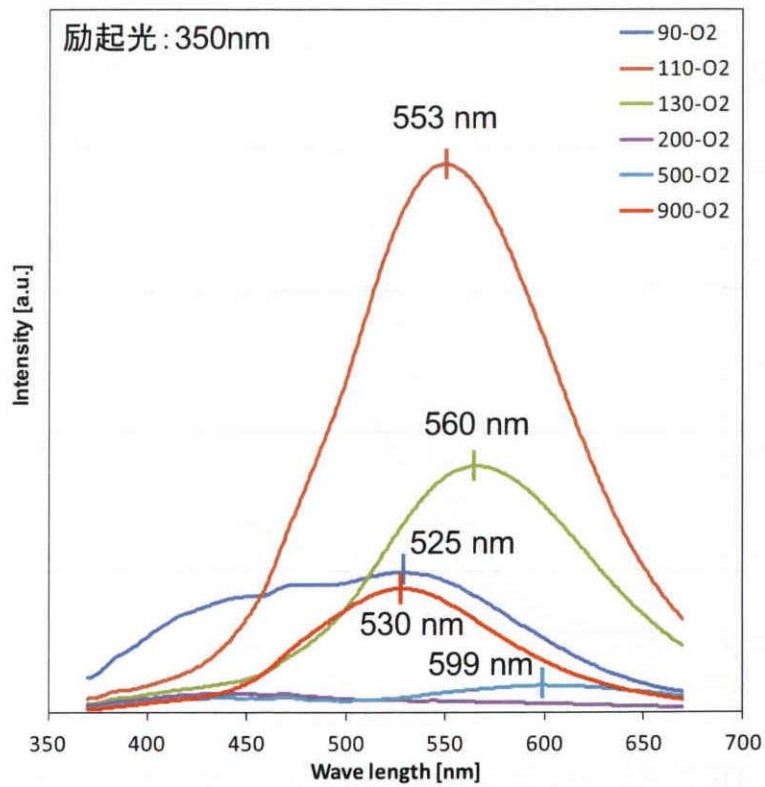
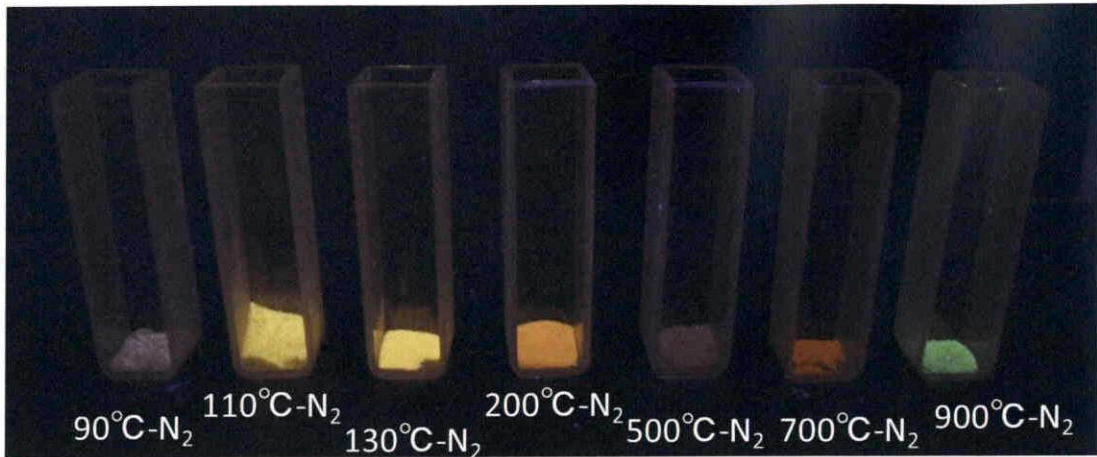


Fig. 5-3 O₂雰囲気下において各温度で1時間加熱した後の試料の蛍光スペクトル



Excitation wavelength: 350 nm

Fig. 5-4 N₂雰囲気加熱処理後の試料の励起光照射下での発光外観

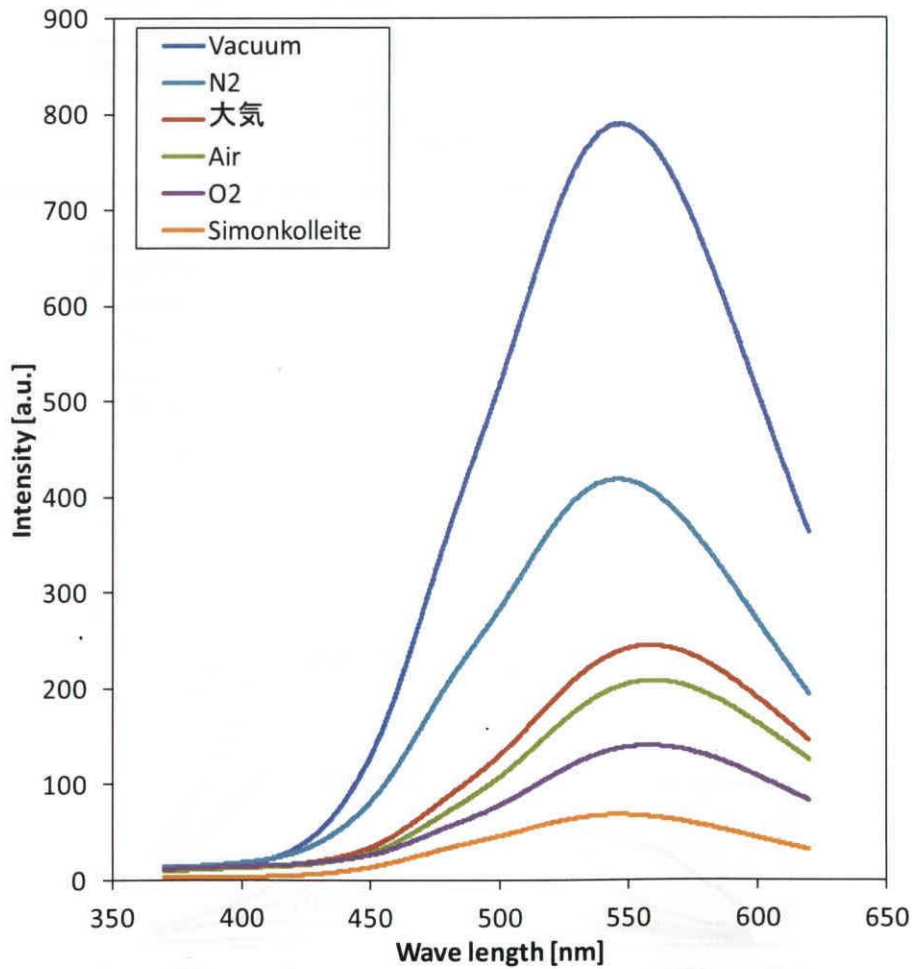


Fig. 5-5 110°Cで様々な雰囲気加熱処理を行った際の試料の蛍光スペクトル

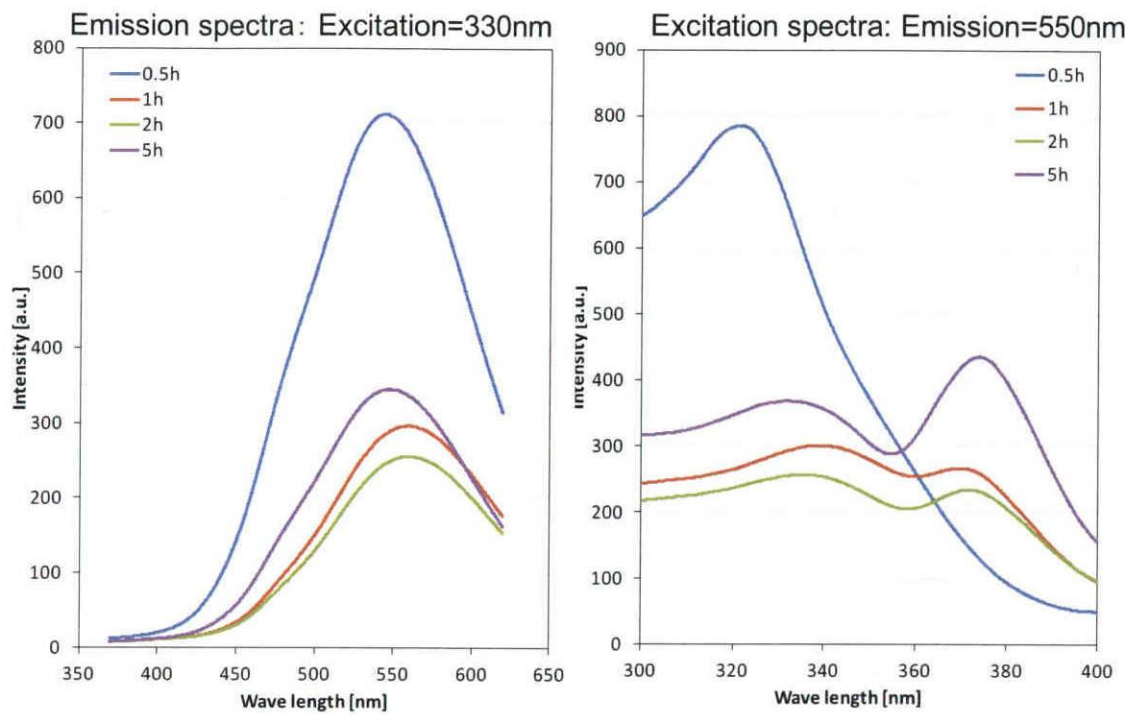


Fig. 5-6 110°C、減圧下で加熱処理時間を変化させた際の蛍光及び励起スペクトル

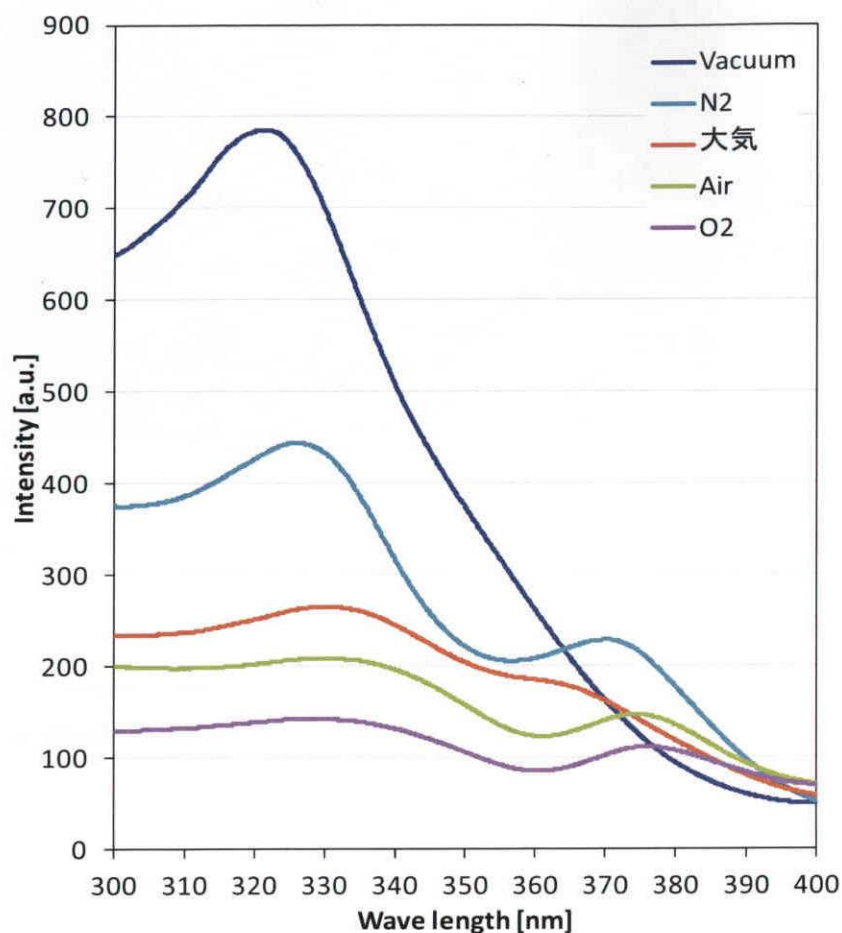


Fig. 5-7 雰囲気を変化させて加熱処理した試料の励起スペクトル

Fig. 5-8 及び Fig. 5-9 に、 N_2 及び O_2 雰囲気中で加熱処理した際の試料 XRD パターンをそれぞれ示す。どちらの雰囲気においても、 $90^\circ C$ で加熱処理したものから元の層状亜鉛水酸化物よりも層間距離の縮まった層状化合物の回折ピークが得られた。しかしながら、加熱処理温度が上昇していくと N_2 雰囲気では $110^\circ C$ までは層状構造を保っているものの、 O_2 雰囲気では酸化亜鉛の回折ピークが見られるようになり、 $120^\circ C$ では層状化合物のピークは消失しており酸化亜鉛のみが得られていた。 N_2 雰囲気においては $130^\circ C$ においても酸化亜鉛の回折ピークは見られず、加熱雰囲気中の酸素の存在によって酸化亜鉛の生成が促進されている事が分かった。また、得られた酸化亜鉛の回折ピークは(001)面のピーク強度が最も強くなっており、得られた酸化亜鉛には c 軸方向への配向性が有る事が分かった。更に詳細に XRD パターンの解析をするため、Fig. 5-10 に N_2 と O_2 雰囲気において $110^\circ C$ で加熱処理した試料の XRD パターン比較を示す。 O_2 雰囲気中で加熱処理した試料では、前述のように c 面配向している酸化亜鉛の回折ピークが見られた。また、 O_2 雰囲気において得られた層状化合物の回折ピークは Simonkolleite(PDF カード番号:01-072-1444)の回折パターンを良く一致しており、 $2\theta = 11.19^\circ$ のピークから求めた層間距離(=7.89 Å)の値も

Simonkolleite(=7.87 Å)と良く一致していた。しかしながら、N₂ 雰囲気加熱処理した試料では酸化亜鉛のピークは見られなかった。また、得られた層状化合物は Simonkolleite の回折パターンとは一致せず、層間距離(=8.04 Å)も Simonkolleite(=7.87 Å)よりも大きく層状亜鉛水酸化物(=10.67 Å)よりは小さい値となった。加熱処理による層間距離の減少については、第 2 章において示した層状亜鉛水酸化物の TG-DTA 測定結果(He-O₂ 雰囲気)から、110 °Cで層間に配位した水分の脱離に伴う重量減少が起きており、それによる層間距離の減少であると考えられる。

以上の事から、O₂ 雰囲気では層間水の脱離に伴い構造安定性の低い部分から酸化亜鉛が生成したと考えられる。この場合、構造安定性の低い部分はイオン交換により欠損している Cl の部分であると予想される。N₂ 雰囲気の場合においては、酸化亜鉛の生成が抑制されるため、Cl 欠損の部分がそのまま引き継がれる形で層間水の脱離により、構造欠陥が導入された層状化合物になると考えられる。

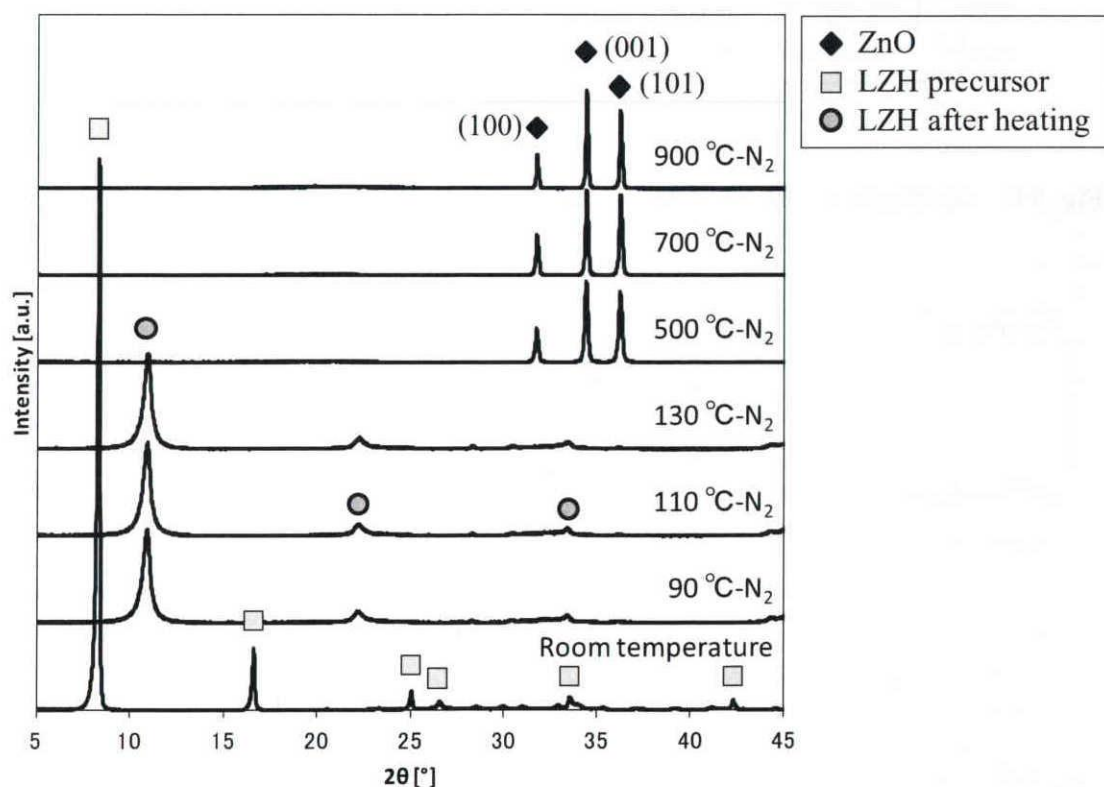


Fig. 5-8 N₂ 雰囲気下において各温度で 1 時間加熱処理した後の試料の XRD 測定結果

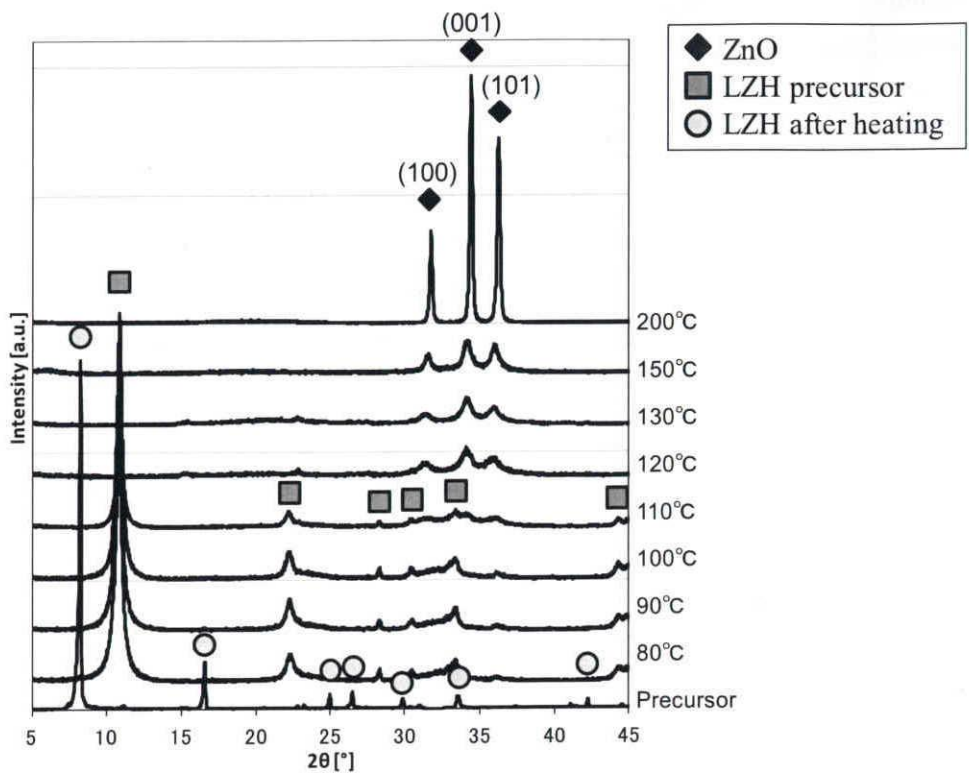


Fig. 5-9 O₂ 雰囲気下において各温度で1時間加熱処理した後の試料のXRD測定結果

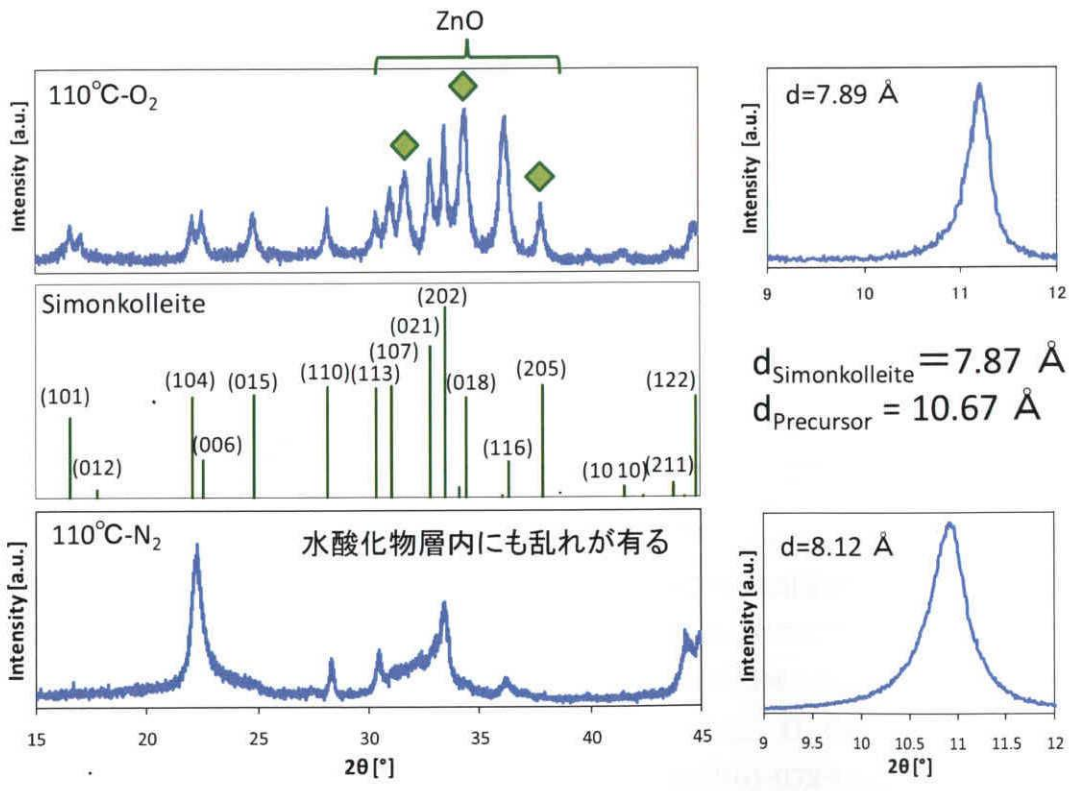


Fig. 5-10 N₂ と O₂ 雰囲気において 110°C で加熱した試料の XRD パターンの比較

Fig. 5-11 には N_2 雰囲気加熱処理後の試料の SEM 画像を示す。層状亜鉛水酸化物粒子及び $90^\circ C$ で加熱した試料においては六角板状粒子であり粒子表面は滑らかであったが、 $110 \sim 200^\circ C$ での加熱処理後では、外観は六角板状粒子であるが表面には熱分解により粗雑な構造になっているのが確認出来た。 $200^\circ C$ 以上の加熱処理後の粒子は、六角板状を保っておらず $1\mu m$ ほどの塊状粒子となっていた。これは前述の XRD 測定結果からも分かるように層状亜鉛水酸化物の熱分解により完全に酸化亜鉛へと変化した為であると考えられる。

更に、 $500 \sim 900^\circ C$ の加熱処理によって得られる酸化亜鉛粒子について Fig. 5-12 に加熱処理後の粒子のラマン分光観察結果を示す。 $500^\circ C$ 以上の加熱処理により得られた粒子は、 437 、 407 、 380 、 333 cm^{-1} に酸化亜鉛の結晶構造に起因する $E_{2(\text{high})}$ 、 $E_{1(\text{TO})}$ 、 $A_{1(\text{TO})}$ 、 $E_{2(\text{high})} - E_{2(\text{low})}$ のラマンシフトが見られ、他にも 583 cm^{-1} に結晶中の酸素欠陥または亜鉛欠陥に起因する $E_{1(\text{LO})}$ のピークが確認された。また、加熱温度の上昇に伴い構造欠陥に起因する $E_{1(\text{LO})}$ のピークの減少していくのが見られた。Fig. 5-13 には、結晶性の高さを示す $E_{2(\text{high})}$ と構造欠陥量に起因する $E_{1(\text{LO})}$ の振動モードの強度比を取り、加熱温度に対してプロットした結果を示す。Fig. 5-13 から、 $500^\circ C$ で加熱した試料において N_2 雰囲気加熱処理した場合と比較して O_2 雰囲気加熱した場合の方が構造欠陥が少ない事が分かった。よって、酸化亜鉛の生成時においても、加熱雰囲気中の酸素分圧が高い場合の方が結晶性の良い酸化亜鉛が生成する事が分かった。

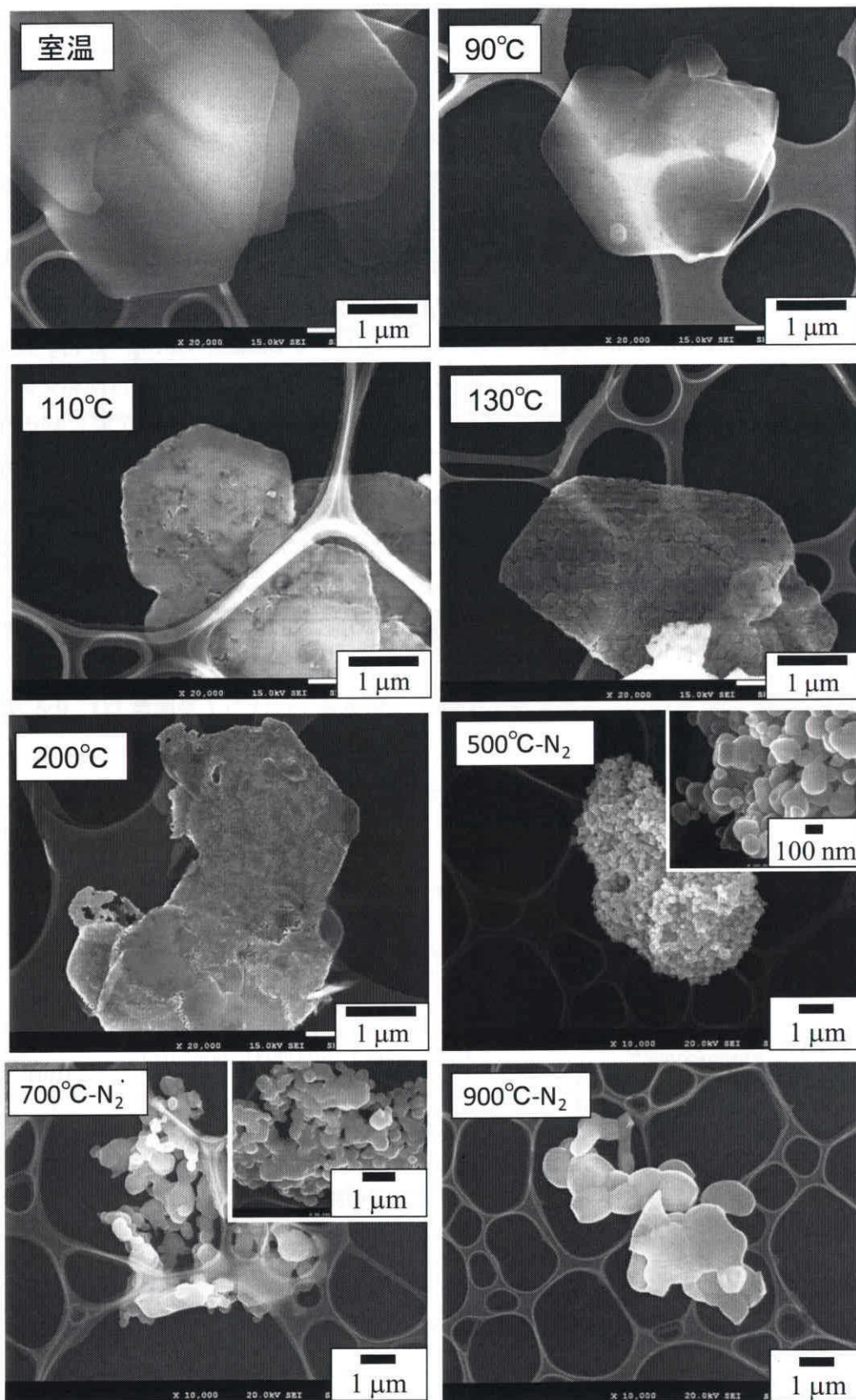


Fig. 5-11 N₂雰囲気下で加熱処理した試料の SEM 画像

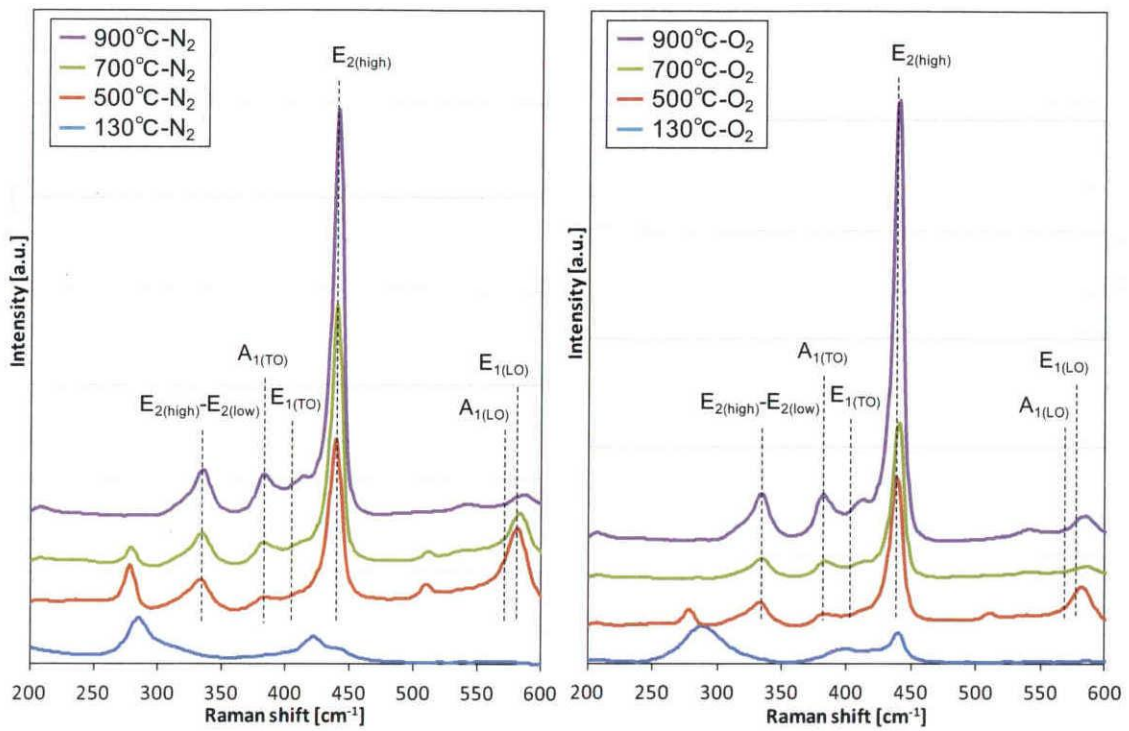


Fig. 5-12 N₂ 及び O₂ 雰囲気中で加熱処理した後の試料のラマンスペクトル

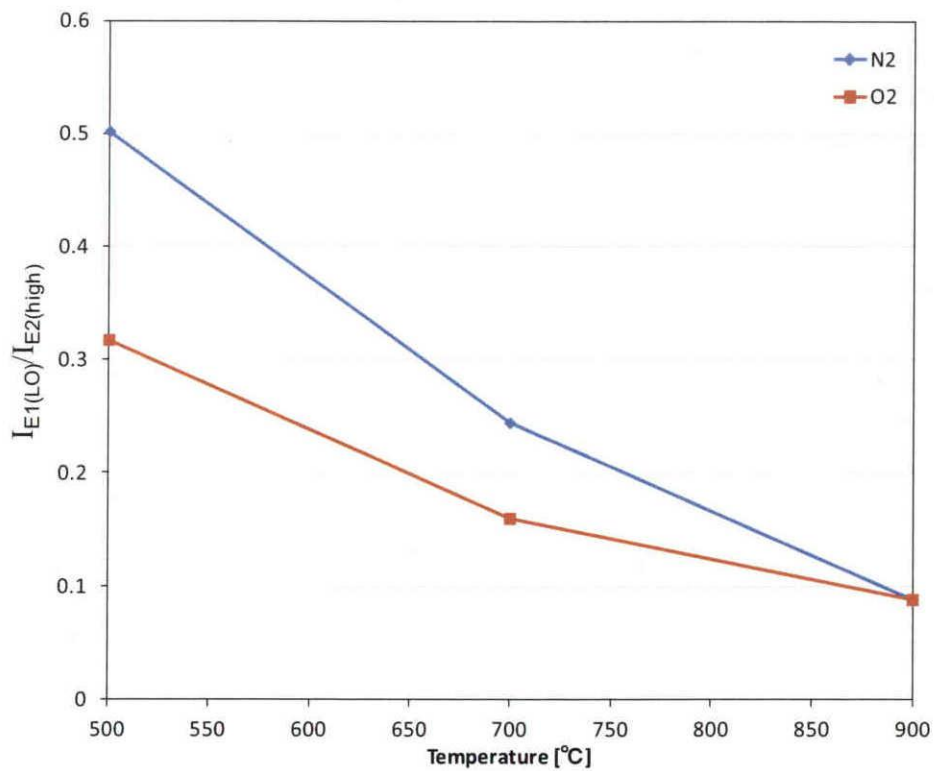


Fig. 5-13 加熱処理温度に対してプロットしたラマンシフト比 $I_{E1(LO)}/I_{E2(high)}$

以上の結果から、層状亜鉛水酸化物の層間の Cl^- の欠損により導入された欠陥により蛍光特性が発現している事が示唆された。そこで出発原料中の Cl 濃度を変化させる事で、層間中の Cl^- 欠損を制御する事で、発現する蛍光特性の制御を試みた。Table. 5-1 には、反応溶液中の Cl 濃度を変化させた際の出発原料の組成を示す。生成物中の Cl 量のみを変化させる為に、 Zn 濃度を変化させずに Cl 濃度を変化させ比較実験を行った。Fig. 5-14 にそれぞれの組成における NH_3 水滴下時の pH 挙動を示す。 Cl 濃度を減少させた場合においても ZnCl_2 溶液のみと同様に $\text{pH}=6.0$ 付近からの上昇ピークが確認されたが、 Cl 濃度が減少した条件ではピークの極大値が若干低くなる事が見られた。Fig. 5-15 にそれぞれの条件にて得られた生成物の室温乾燥及び 90°C 乾燥後の試料の XRD パターンを示す。 Cl 濃度が 0.8 mol/L の条件では、 1.0 mol/L の場合と同様の回折パターンを示す層状亜鉛水酸化物が得られたが、 0.5 mol/L の条件では層状亜鉛水酸化物は得られずに酸化亜鉛のみが得られていた。 0.5 mol/L の条件において反応温度を室温 (25°C) にて合成を行ったところ、層状亜鉛水酸化物が得られた。それぞれの条件において NH_3 水滴下時の pH 挙動を観察したところ (Fig. 5-14)、 ZnCl_2 溶液のみと同様の示した事から 90°C 合成においても反応中に層状亜鉛水酸化物が生成しているが、生成直後から酸化亜鉛に変化しているものと考えられる。Table. 5-2 及び Fig. 5-16 にはそれぞれの条件で合成した層状化合物の組成と SEM 画像を示す。出発原料中の Cl 濃度を変化させて合成した層状亜鉛水酸化物では、 Cl 濃度を 0.8 mol/L に減少させる場合に従来濃度で合成した層状亜鉛水酸化物と比較して結晶中の Cl 濃度の減少が見られたが、 Cl 濃度 0.5 mol/L で合成した場合には逆に増加し Simonkolkeite の組成に近い値であった。また、SEM 観察結果から、出発原料中の Cl 濃度が減少するに従って粒子サイズが減少しているのが確認された。それぞれの条件で合成した層状亜鉛水酸化物を 110°C ・減圧で加熱処理後の試料の蛍光スペクトルを Fig. 5-17 に示す。全ての試料において、 560 nm 付近に蛍光ピークが見られたが、 0.8 mol/L で合成した試料において蛍光強度の減少が確認された。励起スペクトルからは酸化亜鉛のバンドギャップの吸収 (374 nm) は確認されなかったため、蛍光強度の減少は組成の違い若しくは粒子サイズの違いによるものと考えられる。しかしながら、蛍光強度が最も減少した Cl 濃度 0.8 mol/L の粒子サイズは元の層状亜鉛水酸化物とほとんど変化は無く、粒子サイズが小さくなった Cl 濃度 0.5 mol/L の場合では蛍光強度の減少が見られなかったことから、蛍光強度の変化は組成による影響であると考えられる。

Table. 5-1 反応溶液中の Cl 濃度を変化させた際の出発原料の組成

	ZnCl ₂ aq	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oaq	Zn Conc. [mol/L]	Cl Conc. [mol/L]
	Ratio			
①	1.0	0	0.5	1
②	0.8	0.2	0.5	0.8
③	0.5	0.5	0.5	0.5

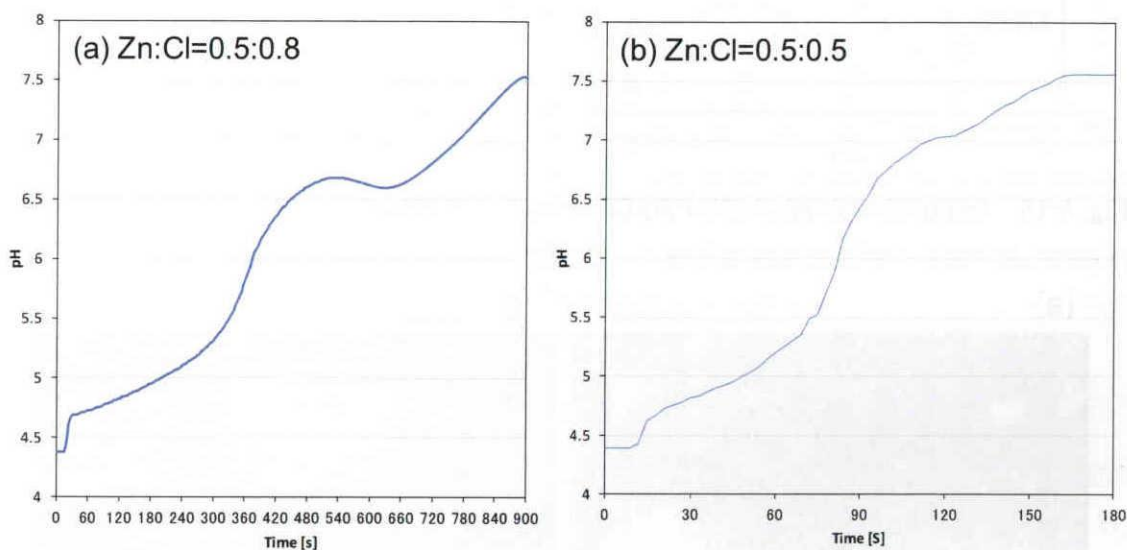


Fig. 5-14 (a)Zn:Cl=0.5:0.8 及び(b) Zn:Cl=0.5:0.5 の原料組成で合成した際の NH₃水滴中の反応溶液の pH 挙動

Table. 5-2 それぞれの条件で合成した層状亜鉛水酸化物の組成及び層間距離

		Zn (ICP)	Cl (Mohr method)	OH, H ₂ O [wt%]	Interlayer distance [Å]
Simonkolleite	mol	$9.831 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	$3.835 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	22.130	7.87
	Ratio	5	1.950		
ZnC:ZnN=10:0	mol	$9.090 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	$3.353 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	28.680	10.67
	Ratio	5	1.844		
ZnC:ZnN=8:2	mol	$9.090 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	$3.353 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	39.873	10.63
	Ratio	5	1.8278		
ZnC:ZnN=5:5	mol	$9.090 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	$3.353 \times 10^{-3} \text{ mol/1g}$	28.997	10.70
	Ratio	5	1.985		

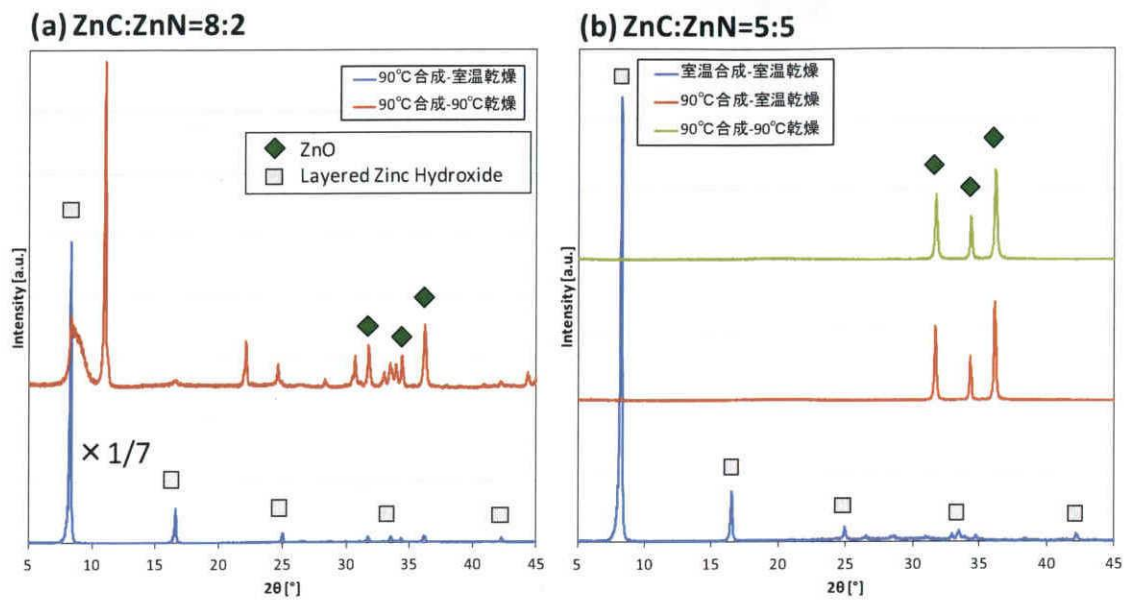


Fig. 5-15 (a)Zn:Cl=0.5:0.8 及び(b) Zn:Cl=0.5:0.5 の原料組成で合成した試料の XRD 測定結果

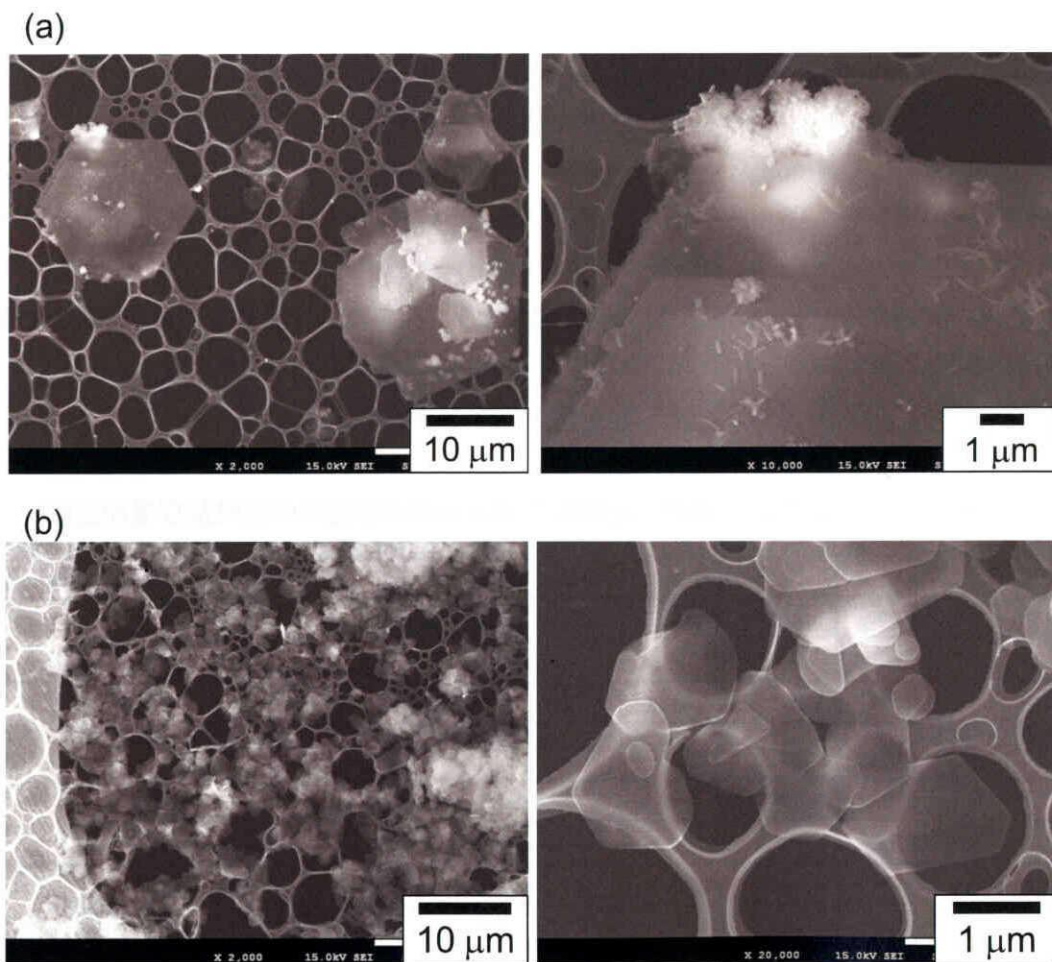


Fig. 5-16 (a)Zn:Cl=0.5:0.8、(b)Zn:Cl=0.5:0.5 で合成した層状亜鉛水酸化物の SEM 画像

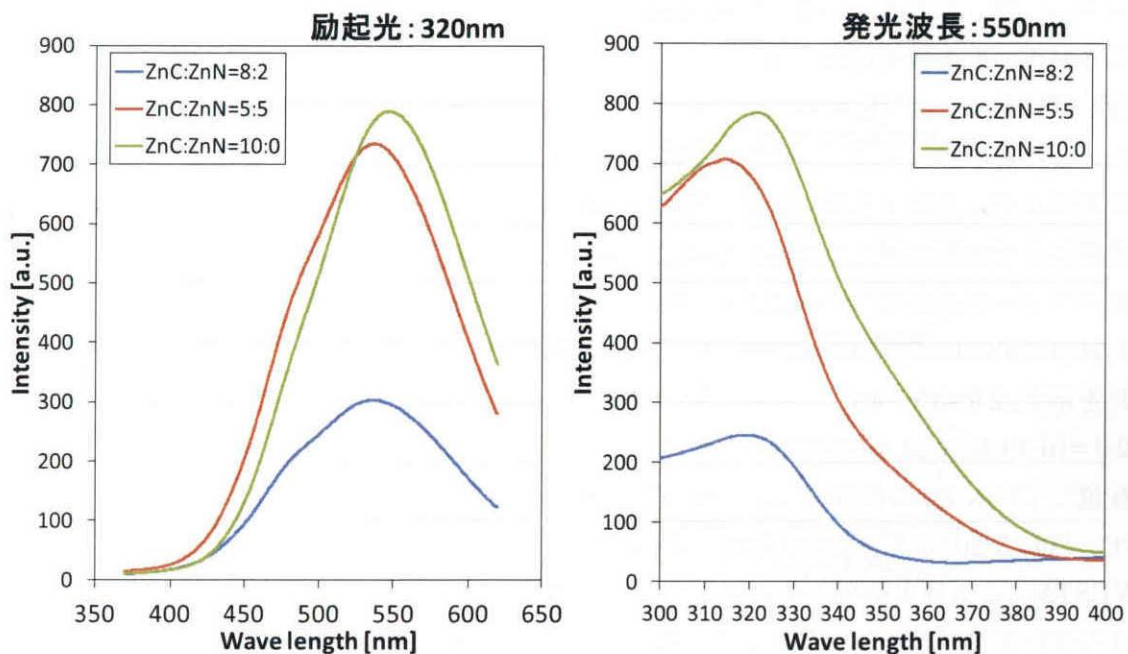


Fig. 5-17 出発原料の Cl 濃度を変化させて合成した層状亜鉛水酸化物を 110°CN₂ で 30 分加熱処理した際の蛍光スペクトル

5-4-2. 蛍光体粒子の結晶構造と蛍光特性発現メカニズム

層状亜鉛水酸化物の構造については第 2 章において述べたが、Simonkolleite の層間の Cl⁻ の一部が欠損し、水分子がより多く配位することで層間が広がった構造となっている。よって、加熱により層間の水分が脱離することにより、層間の Cl⁻ の一部が欠損した Simonkolleite 構造になることが予想でき、それが N₂ 雰囲気の場合に得られた層状化合物であると考えられる。ここで Fig. 5-22 に Simonkolleite と同様の結晶構造を持つ Zinc hydroxide nitrate の結晶構造を示す。Zinc hydroxide nitrate は Simonkolleite の層間の Cl⁻ が NO₃⁻ に置換された構造である。層間のアニオンが配位している Zn は水酸化亜鉛層から外側へずれた位置に配位しており、その真上には水酸化亜鉛層には Zn の空いた位置が存在している。層間のアニオンが全て配位している場合では安定であるが、Zn に配位した Cl⁻ が欠損している場合においては、上記の Zn の空孔サイトが欠陥となる事が考えられる。しかしながら、層状亜鉛水酸化物の熱安定性は低くなってある為に、加熱中の酸素分圧が高い場合であると Cl 欠損した不安定な部分から酸化亜鉛に変化していくことが考えられる。

これらの事象を確認するために、結晶構造解析プログラムである VESTA(Visualization for Electronic and STructure Analysis; Version. 2.1.5)[10]を用いて蛍光特性を有する層状亜鉛水酸化物の結晶構造の解析を行った。Fig. 5-18 に、本手法で合成した Simonkolleite(pH=6.0)及び参考文献[8]の Simonkolleite の構造パラメータ(Table. 5-3)から VESTA を用いて算出した XRD パターン、粉末 X 線回折データベース PDF#01-072-1444 の Simonkolleite の XRD パターンを示す。VESTA を用いて描いた Simonkolleite の XRD

パターンは、本手法で合成した Simonkolleite の XRD パターンと良く一致していた。しかしながら、その強度比は一致しておらず、 $2\theta=17.80(012)$ や $22.08(104)$ のピークの様測定し試料もしくは VESTA により算出した XRD にはほとんど確認出来ないピークも存在した。これらのピークは、本研究で合成した粒子形状が六角板状であり、XRD 測定用の粉末試料ホルダに充填する際に粒子形状による配向性が出たためであると考えられる。 110°CN_2 雰囲気下で加熱処理した試料について、Simonkolleite の結晶構造を基に VESTA により構造パラメータを変化させ結晶構造の解析を行った。Fig. 5-19 には、 110°CN_2 で加熱処理した試料の(003)面間隔 $d_{(003)}=8.04 \text{ \AA}$ を Simonkolleite に対して導入して VESTA で解析した結果を示す。 $2\theta=15\sim 45^{\circ}$ の範囲において、回折パターンの一致する部分が多く見られたが、 $2\theta=16.49$ 及び 24.48 の回折ピークは一致しなかった。その為、これまでの考察から Cl に配位している Zn の位置について検討し、VESTA によって最適化した結果を Fig. 5-20 に示す。Fig. 5-20 から、 $2\theta=17.68$ の回折ピーク以外においては一致しているのが分かる。VESTA による算出結果と本実験で得られた試料において $2\theta=17.68$ の回折ピークにだけ大きな違いが見られた理由としては、Fig. 5-18 の結果から粒子形状による配向性の影響であると考えられる。よって、本実験で蛍光特性が得られた 110°CN_2 雰囲気下で加熱処理した試料は、層間距離が $d_{(003)}=7.96 \text{ \AA}$ に広がった Simonkolleite [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$] 中の Zn(2) (Fig. 5-1) が水酸化亜鉛層側へ 0.997 \AA だけシフトさせた構造 (Fig. 5-21) であることが VESTA による解析によって示唆された。

Table. 5-3 Simonkolleite の構造パラメータ [8]

Simonkolleite [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$]

a (Å)	6.3412(3)	Sp. Gr.	R -3 m
c (Å)	23.646(1)	Radiation	Mo K α

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Zn(1)	1/2	0	0	0.0099(2)	0.0085(2)	0.0177(2)	0.0004(1)	0.0002(1)	0.0042(1)	0.0122(1)
Zn(2)	0	0	0.07172(2)	0.0114(2)	0.0114(2)	0.0145(2)	0	0	0.0057(1)	0.0124(1)
Cl	0	0	0.16948(5)	0.0311(4)	0.0311(4)	0.0137(4)	0	0	0.0156(2)	0.0253(3)
O(1)	0.8288(2)	0.1712(2)	0.04988(7)	0.0128(5)	0.0128(5)	0.0133(7)	0.0003(3)	-0.0003(3)	0.0073(6)	0.0125(5)
O(2)	0	0	0.3741(1)	0.0117(7)	0.0117(7)	0.0115(13)	0	0	0.0059(4)	0.0117(6)
O(3)	0.969(1)	0.031(1)	0.502(3)							0.0369(49)
H(1)	0.786(4)	0.214(4)	0.086(1)							0.0500
H(2)	0	0	0.4155(1)							0.0500

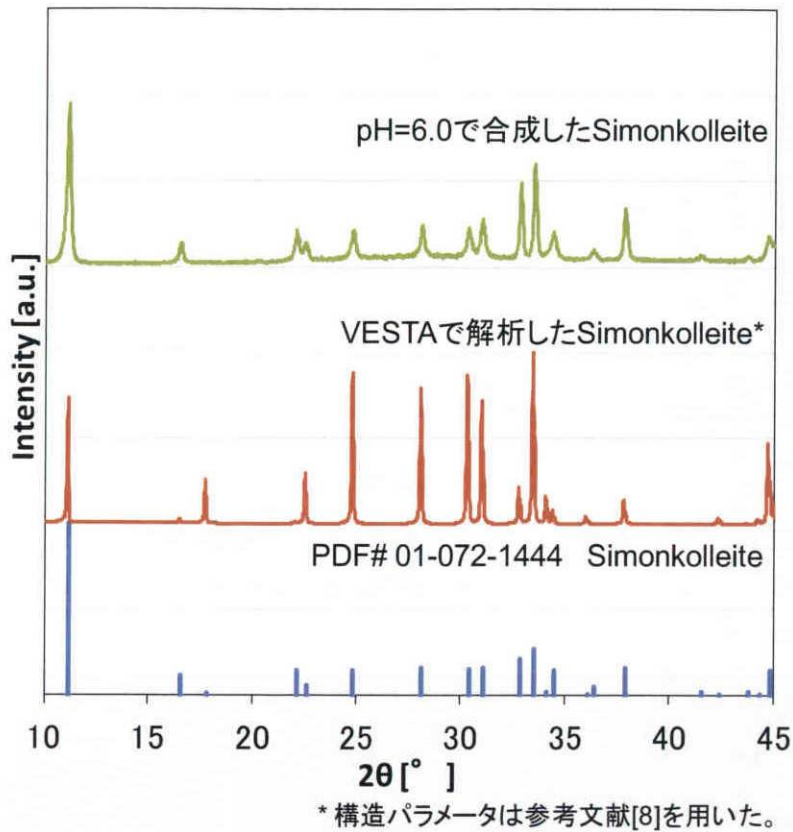
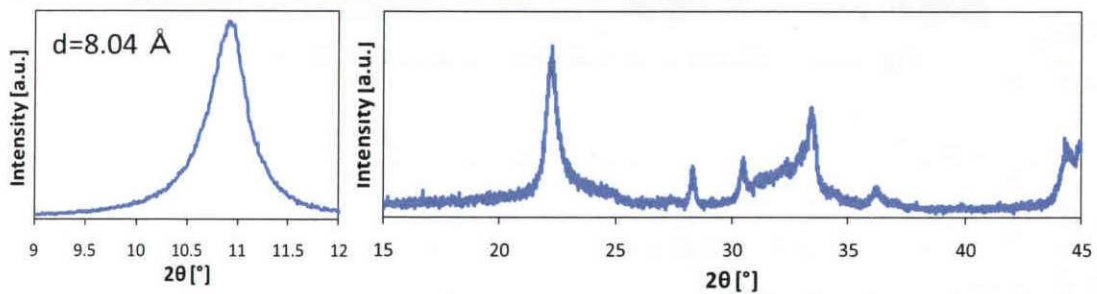


Fig. 5-18 本合成手法で合成した Simonkolleite 及び VESTA で描いた Simonkolleite、PDF#=01-072-1444 の Simonkolleite の XRD パターン

(a) 110°CN₂雰囲気下で加熱処理した試料のXRD測定結果



(b) VESTAにより解析した層間距離 $d_{(003)}=8.04$ ÅであるSimonkolleiteのXRDパターン

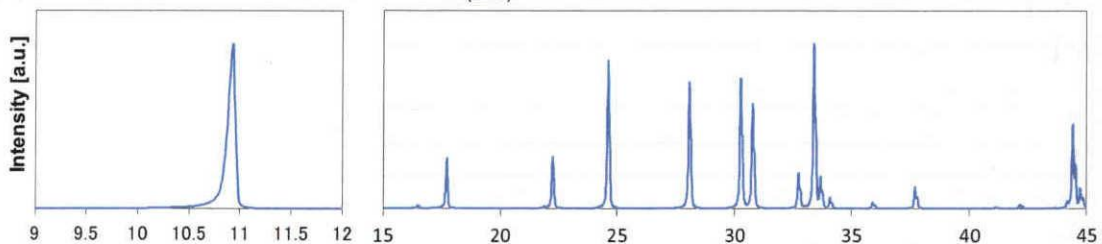


Fig. 5-19 (a)110°CN₂ 雰囲気下で加熱処理した試料の XRD 測定結果、及び(b)VESTA により解析した XRD パターン

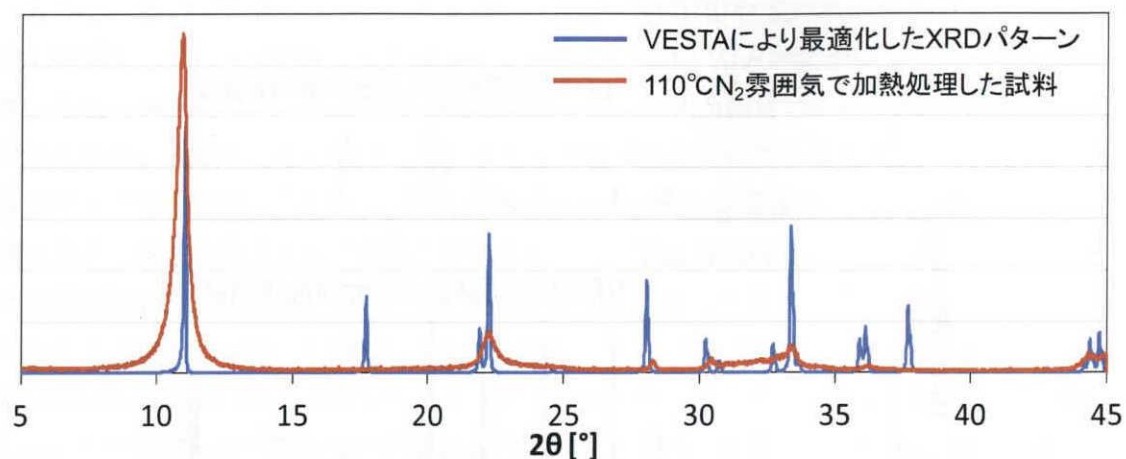


Fig. 5-20 VESTAにより最適化したXRDパターンと110°CN₂雰囲気加熱処理した試料のXRD測定結果

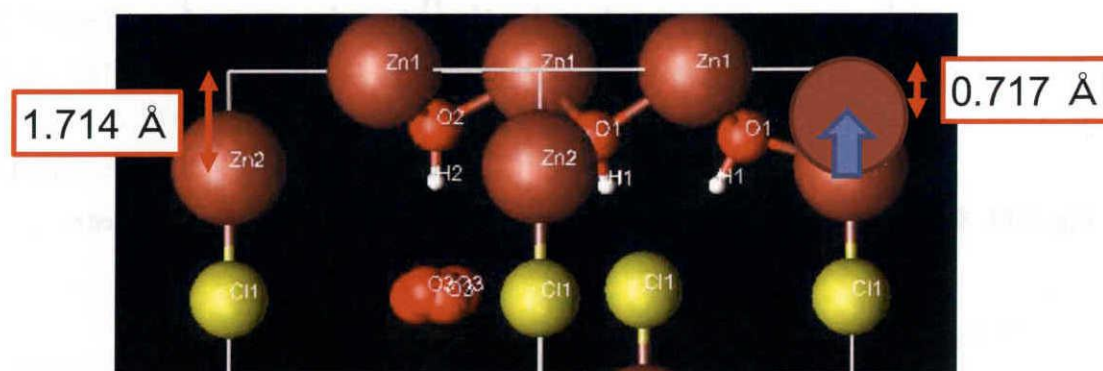


Fig. 5-21 VESTAにより最適化した際の結晶構造模式図

以上の結果から、本実験において得られた層状亜鉛水酸化物からなる蛍光体粒子の構造と蛍光メカニズムは以下の様に考えられる。イオン交換により Simonkolleite の層間に配位している Cl⁻の一部が OH⁻と置換された構造である層状亜鉛水酸化物が 110°Cでの加熱により、層間水の脱離と共に層間距離が縮まる際に、Cl⁻と置換された OH⁻に配位する Zn(2)は OH⁻の四面体の中心位置に配位しているため、OH⁻八面体で構成される水酸化亜鉛層の Zn(1)方向へとシフトする (Fig. 5-21)。しかしながら、シフトしてきた Zn(2)は OH⁻の結合が一つ不足することから、酸素欠陥が生成し、それにより蛍光特性が発現すると考えられる。よって、加熱雰囲気中の酸素濃度の影響としては、酸素濃度が高い場合にはこの欠陥が緩和され酸化亜鉛が生成するが、濃度の低い場合には欠陥として導入されるため、蛍光特性が発現されたと考えられる。よって、蛍光特性発現のメカニズムとしては、Simonkolleite の結晶構造と層間のイオンの配位状態の欠陥 (この場合は Cl⁻の一部が OH⁻と置換された状態) によって、水酸化亜鉛層内に酸素欠陥が導入されたことによるもので

あると考えられる。Simonkolleiteのような結晶構造は、Fig. 5-22 に示すような他種のイオンが配位した層状化合物でも同様の結晶構造を有している事から、他の層状金属化合物への応用は可能であることが考えられる。

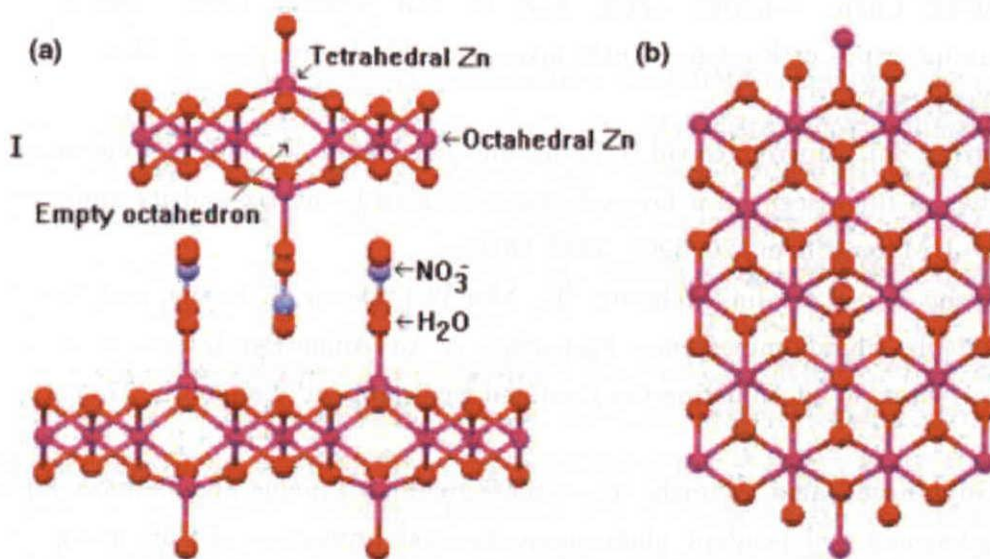


Fig. 5-22 Zinc hydroxide nitrate の結晶構造(a)Side view (b)Top view[10]

5-5. まとめ

本研究での酸化亜鉛粒子の前駆体である層状亜鉛水酸化物を気相中で 110°Cの低温で加熱することで、希土類元素や蛍光色素などを添加する事無く蛍光特性を有する層状化合物が得られた。本蛍光体粒子は、層状亜鉛水酸化物が 110°Cの加熱により層間水の脱離のみが起こる事によって、層間距離が縮まった層状化合物である事が明らかとなった。また、120°C付近の加熱処理若しくは、酸素濃度が高い雰囲気下での加熱処理によりみられる酸化亜鉛の生成によって減衰したことから、加熱により生成した層状化合物が蛍光特性を発現している事が明らかとなった。加熱処理前の層状亜鉛水酸化物は、Simonkolleite[Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O]の層間の Cl⁻が部分的に OH⁻とイオン交換された構造を持っており、それにより加熱処理後に水酸化亜鉛層中に酸素欠陥が導入され、蛍光特性が発現したと考えられる。結晶構造解析プログラム VESTA によって、層状亜鉛水酸化物中の Cl⁻と置換された OH⁻に配位している Zn が、加熱処理後に水酸化亜鉛層内の Zn 位置方向へシフトしていることが示唆された。

本章において、層状化合物の層間のアニオンの配位状態を制御する事で構造欠陥を導入しており、それにより層状化合物自身に機能性を発現させるものであり、層状化合物を構成する金属元素や結晶構造により、発現する特性も様々であると考えられる。このような添加物を用いない手法による層状金属化合物の機能化については報告が無く、従来の機能性物質のドーピングによるものと比較してコストや環境負荷の面で優れていると言える。よって、本研究は層状化合物の機能化の新たな手法としての応用が期待できる。

5-6. 参考文献

- [1] Yufeng Chen, Songhua Zhou, Fan Li and Yiwang Chen, "Synthesis and photoluminescence of Eu-doped Zn/Al layered double hydroxides" *J. Mater. Sci.*, 45, 6417–6423, (2010)
- [2] Wenyong Shi, Min Wei, David G. Evans and Xue Duan, "Tunable photoluminescence properties of fluorescein in a layered double hydroxide matrix and its application in sensors" *J. Mater. Chem.*, 20, 3901–3909, (2010)
- [3] Zhiyong Sun, Lan Jin, Wenyong Shi, Min Wei, David G. Evans, and Xue Duan, "Controllable Photoluminescence Properties of an Anion-Dye-Intercalated Layered Double Hydroxide by Adjusting the Confined Environment" *Langmuir*, 27, 7113–7120, (2011)
- [4] Tatsuya Kameyama, Ken-ichi Okazaki, a Katsuhiko Takagia and Tsukasa Torimoto, "Stacked-structure-dependent photoelectrochemical properties of CdS nanoparticle / layered double hydroxide (LDH) nanosheet multilayer films prepared by layer-by-layer accumulation" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 5369–5376, (2009)
- [5] F. Wypych, G.A. Bubniak, M. Halma, and S. Nakagaki, "Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides" *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 203–207, (2003)
- [6] Wei Chen and Baojun Qu, "Structural Characteristics and Thermal Properties of PE-g-MA/MgAl-LDH Exfoliation Nanocomposites Synthesized by Solution Intercalation" *Chem. Mater.*, 15, 3208–3213, (2003)
- [7] Fabrice Leroux and Jean-Pierre Besse "Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites" *Chem. Mater.*, 13, 3507–3515, (2001)
- [8] Frank C. Hawthorne and Elena Sokolova, "SIMONKOLLEITE, $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$, A DECORATED INTERRUPTED-SHEET STRUCTURE OF THE FORM $[M\Phi_2]_4$ " *The Canadian Mineralogist*, Vol. 40, pp. 939–946, (2002)
- [9] Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Driscoll, "ZnO – nanostructures, defects, and devices" *materialstoday*, Vol.10, No.5, (2007)
- [10] Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, Kestur Gundappa Satyanarayana, Fernando Wypych, "Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications" *Solid State Ionics*, 178, 1143–1162, (2007)
- [11] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272–1276, (2011)

第6章 総括

本論文では層状亜鉛水酸化物を利用した酸化亜鉛粒子の形態制御と層状亜鉛水酸化物の機能性の発現についてまとめた。

第2章では、層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ をベースとした準安定構造を持つ層状化合物である事を明らかにした。層状亜鉛水酸化物は Simonkolleite の層間の Cl イオンが一部(6%ほど)、溶液中の OH^- と置換される事で層状構造を保ちつつも Simonkolleite より構造安定性の低下した構造を持っている事がわかった。それにより大気中では 55°C という低温から熱分解が見られ、層状亜鉛水酸化物の構造が低温での酸化亜鉛合成を可能にしていることを明らかとした。

第3章では、低温で熱分解する層状亜鉛水酸化物を利用して、液相中での溶解再析出による得られる酸化亜鉛粒子の形態制御について検討した。本章では、現在までの知見を基に層状亜鉛水酸化物を液相中で加熱する際の溶媒量を変化させる事で、得られる粒子形態を制御を行った。溶解再析出時の溶媒量が固体に対して十分量であるときには、粒子は酸化亜鉛の一般的な液相成長機構によりロッド状粒子が得られた。溶媒を全く加えない条件では、熱分解のみが進行する事で層状亜鉛水酸化物の形状を引き継いだ六角板状粒子が得られた。また、加える溶媒量が 40~50 wt% で有る時には、中空構造を持つチューブ状粒子が得られた。これらの溶解再析出機構を利用し、層状亜鉛水酸化物をシート成形法また電気泳動堆積法により薄膜化する事で、その後の加熱処理により(001)面配向性の高い酸化亜鉛薄膜が得られた。以上の結果から、本手法は従来法と比較して粒子形態制御の為の添加剤を必要とせず簡便なプロセスで様々な形態の粒子が作製可能であることが確認された。特にチューブ状粒子においては、従来法と比較してより簡易な手法により合成が可能である。

第4章では、顕微ラマン分光法及び光学顕微鏡を用いたその場観察によって層状亜鉛水酸化物からの溶解再析出による粒子形態変化の観察評価を行った。固体濃度を調整した試料において、その場観察を行った結果から、六角板状の層状亜鉛水酸化物が徐々に溶解しながらロッド状酸化亜鉛粒子が析出してくる過程が光学顕微鏡観察により確認された。また、チューブ状酸化亜鉛粒子が生成する際には、ロッド状粒子や六角板状粒子の生成の際には見られない酸化亜鉛の表面構造欠陥に起因するラマンシフトが観察されることが確認された。チューブ状酸化亜鉛が生成する条件での液中の Zn イオン濃度変化を ICP-OES 測定により評価したところ、ロッド状が形成する場合と比較して加熱初期段階で急激なイオン濃度の上昇が見られた。以上の事から、チューブ形成機構としては、固体濃度の調製により溶解初期にイオン濃度が急激に上昇するため、過飽和状態で結晶成長が起き酸化亜鉛の結晶面の最安定な面が選択的に成長したことによるものと考えられる。

第5章では、層状亜鉛水酸化物の構造を利用した機能性粒子の合成について示した。第2章により層状亜鉛水酸化物の構造は、Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ の層間の Cl^-

の一部（6%）が OH^- と置換された構造である事が明らかとなったため、本章ではこの準安定構造を利用することで添加物を用いずに、加熱処理のみで蛍光特性の発現に成功した。加熱温度及び雰囲気の影響について検討したところ、 110°C 、不活性雰囲気処理した試料において最も強度の強い黄色蛍光体が得られた。得られた蛍光体は、元の層状亜鉛水酸化物よりも層間距離の縮まった層状構造を保持している構造である事が分かった。また、加熱温度の上昇に伴い酸化亜鉛の析出により蛍光強度の低下が見られたことから、黄色蛍光特性を発現しているのは加熱処理により新たに生成した層状化合物である事が分かった。**Simonkolleite** [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$]において同条件で加熱処理した際には蛍光特性は見られなかった事から、層状亜鉛水酸化物の層間の Cl^- 欠損が加熱処理後に構造欠陥として振る舞う事により蛍光特性が発現したと考えられた。

本研究の成果から、層状金属化合物の層間の配位しているイオンの一部を置換する事で構造安定性の低い層状化合物を作製出来た。このような準安定構造を有する層状化合物を利用する事で、簡易なプロセスにより溶解再析出による粒子形態制御や構造欠陥導入による機能性付与が確認された。本手法は、層状金属化合物の結晶構造とイオン交換能を利用した新たな応用分野として確立出来たと言える。本技術は、従来法と比較して発現される機能性は、層状金属化合物を構成する元素または結晶構造に由来すると考えられ、現在報告されている様々な層状金属化合物に対して適用する事で、様々な機能性を添加物などを使用せずに付与出来ると考えられる。

学術論文リスト

- 1 . Seiji Yamashita, H. Watanabe, T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi, "The morphological change during drying process on the synthesis of ZnO microtubes by a simple aqueous solution method" *Ceramics Transaction*, Vol. 219, 2010, p.143-149
- 2 . Seiji Yamashita, H. Watanabe, T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi, "Liquid phase synthesis of ZnO microrods highly oriented on the hexagonal ZnO sheets" *Advanced Powder Technology*, Volume 22, Issue 2, March 2011, Pages 271-276
- 3 . Seiji Yamashita, M. Fuji, C. Takai and T. Shirai, "Investigation of the morphological change into the fabrication of ZnO microtubes and microrods by a simple liquid process using Zn Layered Hydroxide precursor", *Ceramics Transaction*, Vol. 236, pp. 25-31, 2012

学会発表リスト

海外口頭発表

- 1) ○Seiji Yamashita, T. Shirai, M. Fuji, “Synthesis of ZnO microtubes by a simple wet process using Zinc Layered Double Hydroxide Precursors”, MS&T2011, 2011年10月, Columbus, Ohio, USA
- 2) ○Seiji Yamashita, T. Shirai, C. Takai, M. Fuji, “The synthesis and photoluminescence property of Layered Zinc Hydroxide Chloride by a simple aqueous solution method without doping” MS&T2012, 2012年10月7-11日, Pittsburgh, Pennsylvania, USA

国内口頭発表

- 3) ○山下誠司、渡辺秀夫、白井 孝、藤 正督、高橋 実、「液相合成における前駆体と酸化亜鉛粒子形態変化について」、粉体工学会 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会、2010年8月5日-7日,静岡
- 4) ○山下誠司、渡辺秀夫、白井 孝、藤 正督、高橋 実、「層状複水酸化物を前駆体とする酸化亜鉛粒子の合成とその形態変化」、2010年度粉体工学会秋期研究発表会、東京、2010年11月30-12月1日
- 5) ○山下誠司、渡辺秀夫、白井 孝、藤 正督、「柱状酸化亜鉛粒子の液相合成における前駆体の構造と粒子形態変化」、平成22年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋（名城大）、2010年12月18日
- 6) ○山下誠司、渡辺秀夫、白井 孝、藤 正督、「Zn層状複水酸化物を利用した液相法による柱状酸化亜鉛粒子の合成」、日本セラミックス協会2011年年会、静岡、2011年3月16日-18日
- 7) ○山下誠司、白井 孝、藤 正督、「層状複水酸化物を前駆体とする簡易な湿式法によるチューブ状酸化亜鉛粒子の合成」、粉体粉末冶金協会平成二十三年度春季大会、東京、2011年5月30日-6月1日
- 8) ○山下誠司、白井 孝、高井千加、藤 正督、「層状水酸化物 Zn-LDH を利用した酸化亜鉛マイクロチューブの湿式合成」、粉体工学会中部談話会、2011年9月15-16日
- 9) ○山下誠司、白井 孝、高井 千加、藤 正督、「Zn層状複水酸化物を利用した酸化亜鉛マイクロチューブの湿式合成」、日本セラミックス協会秋期シンポジウム、北海道、2011年9月7-9日
- 10) ○山下誠司、白井 孝、高井 千加、藤 正督、「層状亜鉛水酸化物を前駆体とする酸化亜鉛マイクロロッド配列構造の作製」、粉末冶金協会春季研究報告会、2012年5月22-24日、京都
- 11) ○Seiji Yamashita, T. Shirai, C. Takai, M. Fuji, “Morphological transformation from Layered Zinc Hydroxide to ZnO microrod arrays by a simple wet process” ICCCI2012,

2012年2-5日, 倉敷

ポスター発表

- 12) ○山下誠司、渡辺秀夫、白井 孝、藤 正督、高橋 実「液相合成の乾燥過程における酸化亜鉛前駆体の形態変化について」、若手セラミスト懇話会、岐阜、2010年7月8-9日
- 13) ○山下誠司、白井 孝、藤 正督、「Zn-LDHを用いた酸化亜鉛ロッド粒子配列の合成」若手セラミスト懇話会、蒲郡、2011年6月30日-7月1日
- 14) ○山下誠司、白井 孝、藤 正督、「Zn-LDHの加熱処理によるZnOマイクロロッドアレイの合成」、日本セラミックス協会秋期シンポジウム、北海道、2011年9月7-9日
- 15) ○山下誠司、白井 孝、高井千加、藤 正督、「層状亜鉛水酸化物を利用した異方性酸化亜鉛粒子の合成」、若手セラミスト懇話会、静岡、2012年6月28-29日
- 16) ○Seiji Yamashita, Hideo Watanabe, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi, "Fabrication of highly oriented ZnO microrods on the hexagonal ZnO sheets by a facile aqueous solution method" World Congress on Powder Technology (WCPT6), 2010年4月26-29日, Nuremberg, German
- 17) ○Seiji Yamashita, Hideo Watanabe, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi, "Correlation between transformation of LDH precursor and morphology of zinc oxide particle in liquid phase synthesis" International Symposium on Integrated Molecular/ Materials Engineering ISIMME 2010, 2010年9月20-22日
- 18) ○Seiji Yamashita, Takashi Shirai and Masayoshi Fuji, "Fabrication of highly oriented ZnO microrods on the ZnO sheet by a simple wet process" International Symposium on Integrated Molecular/ Materials Engineering ISIMME 2011, 2011年6月7-9日

特許

- 1) 特願 2008-275056「板状 Zn 化合物の低温加熱処理による柱状 ZnO 粒子の製造法及びそれによって得られた柱状 ZnO 粒子」
- 2) 特許 2012-175253「蛍光体粒子およびその製造方法」

受賞

- 1) 2010年11月5日 「ナノテクノロジー・材料分野第一回シンポジウム 優秀ポスター賞」
- 2) 2011年9月 「日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム合同セッション若手優秀ポスター賞」
- 3) 2012年3月16日 「名古屋工業大学学生表彰 副学長賞受賞」

謝辞

本研究を遂行し本論文をまとめるにあたり、多くのご指導頂きました、指導教員である藤 正督教授に深く感謝しております。藤教授には博士後期課程進学以前より、進学および研究全般において懇親なご指導を賜り、また、海外留学や国際会議など様々な貴重な経験の場を与えて下さったことに感謝しております。本論文の作成にあたり、審査員としてご助言頂きました、安達信泰准教授、橋本 忍准教授には深く感謝いたします。また、研究全般だけでなく進路指導などにも親身にご助言とご指導頂きました白井 孝准教授には深く感謝しております。

また、研究遂行にあたりご助言頂きました高井千加講師、実験設備に関して丁寧なご指導いただきました荒木規技官、日比野寿技官、土本順三プロジェクト研究員に深く感謝しております。また、数々の協力頂きました先進セラミックス研究センター 材料創製研究グループの研究員、並びに、学生の皆様に深く感謝いたします。

最後に、これまで温かく見守り辛抱強く支援して下さいました両親に対しては深い感謝の意を表して謝辞と致します。