

氏名	ヤマ シタ セイ ジ 山下 誠 司
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第885号
学位授与の日付	平成25年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	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)
論文審査委員	主査 教授 藤 正 督 准教授 安 達 信 泰 准教授 橋 本 忍

論文内容の要旨

本研究は、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出機構を利用した添加物を必要としない酸化亜鉛粒子の形態制御と、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まとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、酸化亜鉛及び層状金属化合物の結晶構造や物性、既往の合成技術や応用研究について紹介した。本研究で着目した層状亜鉛水酸化物についての背景技術である簡易な液相法による酸化亜鉛マイクロチューブの合成手法について紹介する。以上の事から背景技術を基に本研究の目指すソフトプロセスによる機能性粒子合成について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、層状亜鉛水酸化物の構造解析を行った。層状亜鉛水酸化物の合成過程について検討することで、反応初期過程において生成した Simonkolleite $[Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$ と呼ばれる層状化合物が、pH の上昇に伴って層間 Cl の一部がイオン交換されることにより生成されることを明らかとした。また、層状亜鉛化合物の熱分解挙動について調査し、55℃ という低温で熱分解が開始し、容易に酸化亜鉛が得られることを明らかとした。

第3章では、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出の条件の制御による酸化亜鉛粒子形態制御について報告した。層状亜鉛水酸化物を蒸留水中に分散させた溶液の固体濃度を変化させ

る事で、六角板状粒子からチューブ状、ロッド状などの様々な形態の粒子が得られた。特に固体濃度 50 wt% に調製した試料では、加熱処理後に中空構造を持つ酸化亜鉛マイクロチューブが得られた。また、シート成形法または電気泳動法により作製した層状亜鉛水酸化物薄膜を加熱処理する事で c 軸配向性の高い酸化亜鉛薄膜の合成に成功した。以上の事からの本章では、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の固体濃度や乾燥の有無などの条件のみで、得られる酸化亜鉛粒子の形態制御が可能であることを示した。

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、チューブ形状が生成する際には酸化亜鉛の析出を同時に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。チューブ形状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、本章ではこのような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を得られた。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。

第 6 章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、本論文は、準安定構造を持つ層状亜鉛水酸化物を利用する事で、添加物や複雑なプロセスを用いない酸化亜鉛粒子の形態制御手法と、機能性の層状亜鉛水酸化物の合成手法の確立が出来た。本研究は、現在報告されている様々な層状金属化合物においても適用が可能であると考えられ、酸化物粒子の粒子形態制御手法や層状金属化合物の機能化の新たな手法として期待できると考えている。

論文審査結果の要旨

本論文は、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出機構を利用する事で添加物を必要としない酸化亜鉛粒子の形態制御と、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まとめたものである。

第1章の序論では、酸化亜鉛及び層状金属化合物の結晶構造や物性、既往の合成技術や応用研究について概観した。また、本研究で着目している層状亜鉛水酸化物についての背景技術である簡易な液相法による酸化亜鉛マイクロチューブの合成手法について紹介している。これらの背景から、本研究の目指すソフトプロセスによる機能性粒子合成について述べ、本研究の目的を示している。

第2章の層状亜鉛水酸化物の構造解析では、層状亜鉛水酸化物の生成過程から結晶構造や組成を明らかとした。層状亜鉛水酸化物の構造は、反応初期過程に生成したSimonkolleite [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] と呼ばれる層状化合物が、pHの上昇に伴って層間 Cl^- の一部がイオン交換された特殊な準安定構造であることを明らかとした。また、そのような準安定構造が、低温での酸化亜鉛合成を可能としていることを示した。

第3章では、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時の固体濃度や乾燥の有無などの条件を制御する事でロッド状やチューブ状、六角板状などの様々な粒子形態の酸化亜鉛粒子を作製した。本手法では、添加物や水熱反応などを用いずに得られる酸化亜鉛の粒子形態制御が可能であることを示した。また、層状亜鉛水酸化物の粒子形状を利用して、シート成形法または電気泳動法により層状亜鉛水酸化物薄膜や酸化亜鉛薄膜、ロッド配列膜などの合成に成功している。

第4章では、層状亜鉛水酸化物からの酸化亜鉛粒子合成時の粒子形態変化の観察評価法として、顕微ラマン分光法及び光学顕微鏡を用いたその場観察を提案した。本手法により、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合成プロセスが観察できた。また、チューブ形成機構について、固体濃度の調製による溶解初期におけるイオン濃度の急激な上昇が、過飽和状態での酸化亜鉛の最安定な結晶面が選択的に成長したことによるものである事を示した。

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したため、このような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体粒子の合成に成功した。また、蛍光特性の発現について、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るものであることを示した。

本論文では、準安定構造を持つ層状亜鉛水酸化物を利用する事で、添加物や複雑なプロセスを用いない酸化亜鉛粒子の形態制御手法と、層状亜鉛水酸化物の機能化手法を確立した。得られた結果は、現在報告されている種々の層状金属化合物においても適用が可能であり、酸化物粒子の粒子形態制御手法や層状金属化合物の機能化の新たな手法として十分寄与できると考えられる。以上の結果から、本論文は博士(工学)の学位に値すると判定した。