

層状亜鉛水酸化物を利用した機能性粒子の作製

山下誠司・白井 孝・藤 正督・高井千加

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒 507-0033 岐阜県多治見市本町 3-101-1

Fabrication of Functional Particles Using Layered Zinc Hydroxide Compounds

Seiji Yamashita, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji, Chika Takai

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, JAPAN

Recently, there has been much interest in the application of Layered Metal Hydroxide (LMH) because of their excellent properties such as ion exchange, layer structure and chemical stability. Interlayer space of LMH can be modified by the intercalation of functional ions or molecules. In this report, the application of LMH and the novel simple wet process of functional ZnO and LMH particles using unstable layered zinc hydroxide compounds are introduced.

1. 緒言

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で構成されるスメクタイトやカオリナイトなどの粘土鉱物 [1-2] や $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m}nH_2O]^{x-}$ (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 [3-4]、 $[M_a(OH)_b(A^{c-})_{(2a-b)/c}nH_2O]^{x-}$ (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 [5-6] 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その層間に挿入できるため、触媒材料 [7-8] や電極材料 [9]、吸着材 [10] などとしての応用が報告されている [3-4, 11]。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たものであり (1) 液相中の有害イオンの回収材 [13] (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による機能性の発現 [6, 12] (3) 層間に有機高分子を配位させた層間を広げた後に単層剥離させる事による酸化物ナノシートの合成 [13-14] 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。よって、コストや環境負荷の観点から、添加物を用いない層状金属化合物の機能性付与技術が求められている。

本稿では、酸化亜鉛の前駆体として応用が期待されている層状亜鉛水酸化物について、新規合成プロセスと添加物などを必要としない機能化の応用事例について紹介する。

2. 層状亜鉛水酸化物の合成

層状亜鉛水酸化物の合成法としては、水溶液法または水熱合成法が良く用いられている。R. Marangoni らは、硝酸亜鉛水溶液に 30%NaOH を加え、45℃で1時間保持する事で $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ を得ている [15]。W. Zhang らは、 $ZnCl_2$ 水溶液に NaOH 水溶液を加えて pH = 6 とした溶液を 220℃で2時間水熱処理することにより、Simonkolleite [$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$] を得られることを報告している [16]。しかしながら、これらの報告で得られる層状亜鉛水酸化物は、熱分解温度が 100 ~ 450℃ [15, 17] と高いため、酸化物の前駆体として用いるのは困難である。筆者らは、簡便なプロセスによる準安定構造を持つ層状亜鉛水酸化物の合成を報告している [18]

図1に層状亜鉛水酸化物の合成手順と、図2には各々の pH で得られた沈殿物の XRD パターンを示す。図2より、塩化亜鉛水溶液とアンモニアとの反応により低 pH 領域では Simonkolleite [$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$] と呼ばれる層状水酸化亜鉛塩化物が生成し、その後 pH の上昇に

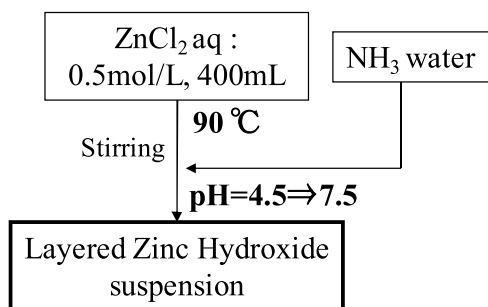


図1. 層状亜鉛水酸化物の合成手順

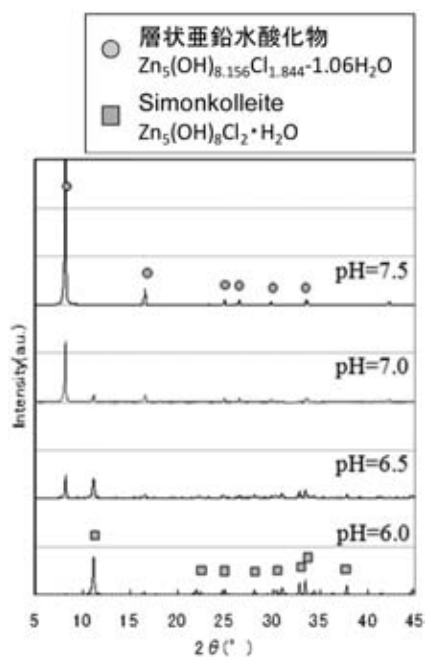


図2. 各々のpHでの反応により得られた沈殿物のXRDパターン

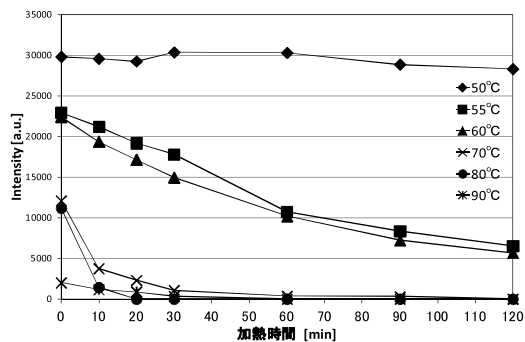
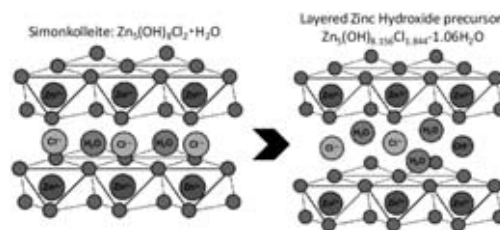


図3. 層状亜鉛水酸化物の各々の温度で加熱処理した際の加熱時間に対するXRDパターンの(003)面強度

従い、層間に配位している Cl^- イオンの一部が OH^- イオンと置換されることで、層状亜鉛水酸化物が得られることがわかる。得られた層状亜鉛水酸化物の元素分析を行った結果から、Simonkolleiteと比較して層間に配位している Cl イオン量が約6%ほど少なく、それによる層間距離と層間水の増加が確認された。また、図3に大気雰囲気で行った各々の温度で加熱した際の加熱時間に対する

図4. Simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ および層状亜鉛水酸化物の結晶構造模式図

XRD 測定結果から求めた (003) 面の強度変化を示す。層状亜鉛水酸化物は大気中で 55°C 以上での加熱により、層状構造が熱分解によって崩壊していくのが確認された。

以上の結果から、層状亜鉛水酸化物は図4に示すように、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、低温で熱分解を起こすことが明らかとなった。

3. 層状亜鉛水酸化物を利用した酸化亜鉛粒子の合成と形態制御

層状金属化合物を酸化物粒子の前駆体として用いる応用例として、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 [16]。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 MgAl_2O_4 ナノロッドの合成を行っている [19]。しかしながら、これらの技術では酸化物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。そこで層状亜鉛水酸化物の準安定構造を利用して、液中での溶解再析出機構による酸化亜鉛粒子の合成と形態制御について紹介する [20, 21]。

図5には、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時における添加する水分量と加熱処理後に得られた酸化亜鉛粒子形態との関連図を示す。溶解再析出時の水分量(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(図5⑦)。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の酸化亜鉛粒子が得られた(図5①)。また、加える溶媒量が40~50 wt%である時には、中空構造を持つチューブ状粒子が得られた(図5⑤)。ロッド状粒子が得られる場合とチューブ状粒子が得られる場合とで、溶解再析出時の粒子生成過程を顕微ラマン分光測定によりその場観察評価を行った。チューブ状粒子が生成する際には、酸化亜鉛の析出に伴って、 490cm^{-1} に表面酸素欠陥に起因するラマンシフトが確認された。この 490cm^{-1} のラマンシフトはチューブ形状に起因するものである事

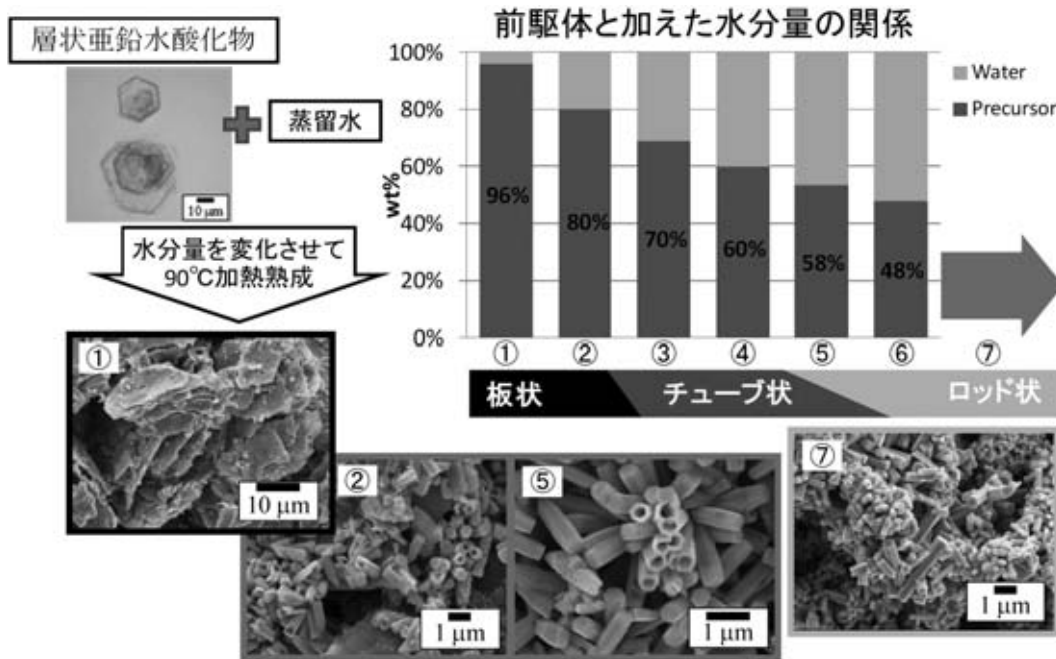


図 5. 層状亜鉛水酸化物に添加する水分量と加熱処理後に得られる酸化亜鉛粒子形態との関連図

が J Xing らの報告で示されている [22]。

以上の結果から、層状亜鉛水酸化物の溶解再析出時に存在する水分量によって、得られる粒子形態の制御が可能である事が分かる。特にチューブ状酸化亜鉛粒子については、従来報告されている CVD 法 [23] や熱分解法 [24] や修飾物質を用いた水溶液法 [25] などと比較して、簡便なプロセスでの合成が可能であると言える。

4. 層状亜鉛水酸化物を利用した希土類元素を用いない蛍光体粒子の作製

層状金属化合物の機能性付与についての応用研究は、現在までに様々な報告がされており、[26-28] 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ある [29-34]。その合成手法については、主に二種類があり、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 [6]。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 [29, 30]。また、他の手法として層状金属化合物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 [34]。しかしながら、これらの研究においては、層状化合物自

体は蛍光特性には寄与せず、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。

筆者らは準安定構造を持つ層状亜鉛水酸化物の構造欠陥を利用した新規合成手法を提案している [35]。図 6 に 110°C N₂ 雰囲気下で加熱処理した層状亜鉛水酸化物及び Simonkolleite の蛍光スペクトルを示す。また、層状亜鉛水酸化物を各々の加熱処理温度において加熱処理した試料の蛍光スペクトルおよび XRD パターンをそれぞれ図 7 及び図 8 に示す。図 6 より、加熱処理後の層状亜鉛水酸化物にのみ、560nm 付近に発光ピークが確認された。図 7 及び 8 より、XRD 測定結果から層状構造を保持している 130°C 以下の場合において強い発光強度を示しており、それ以上の温度では酸化亜鉛の生成が支配的であり

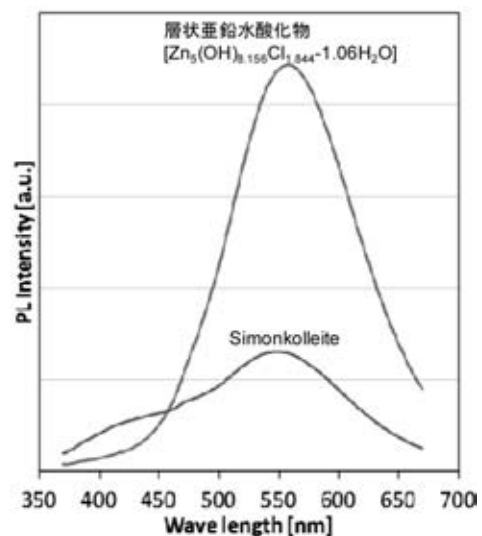


図 6. 110°C N₂ 雰囲気下で加熱処理した層状亜鉛水酸化物および Simonkolleite の蛍光スペクトル (励起光: 350nm)

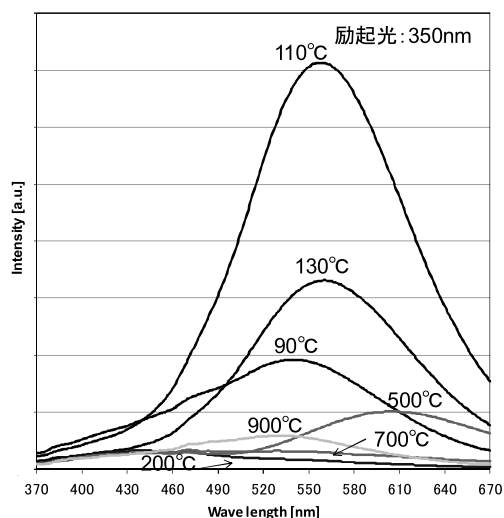


図7. 層状亜鉛水酸化物を N_2 雰囲気下で各々の温度で加熱処理した試料の蛍光スペクトル (励起光: 350nm)

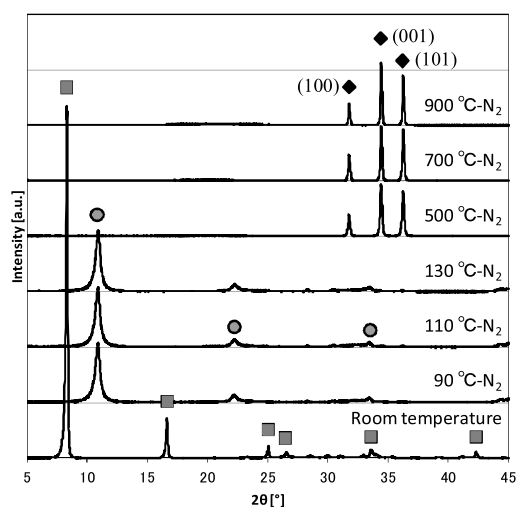


図8. 層状亜鉛水酸化物を N_2 雰囲気下で各々の温度で加熱処理した試料の XRD パターン

発光強度の減衰が見られる。また、TG-DTA/MS 解析から、110°C の温度では、層間水の一部のみの脱離が確認されており、それ以上の温度では水酸化亜鉛の分解が確認された。

以上の結果から、蛍光特性の発現は、加熱後に生成する層状化合物によるものである事が示されており、添加物を用いずに層状亜鉛水酸化物中の構造欠陥により蛍光特性が発現したことが分かる。加熱処理前の層状亜鉛水酸化物は、Simonkolleite $[Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$ 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、加熱処理後にはそれらにより構造欠陥が導入されると考えられる。図9には Simonkolleite の結晶構造を示すが、Simonkolleite の水酸化亜鉛層中には $Zn-Cl$ 結合による Zn 空隙が存在しており、結晶構造解析プログラム VESTA[36] によるシミュレーションによって、加熱処理後の蛍光体試料では、結晶構造中の Cl^- と置換した

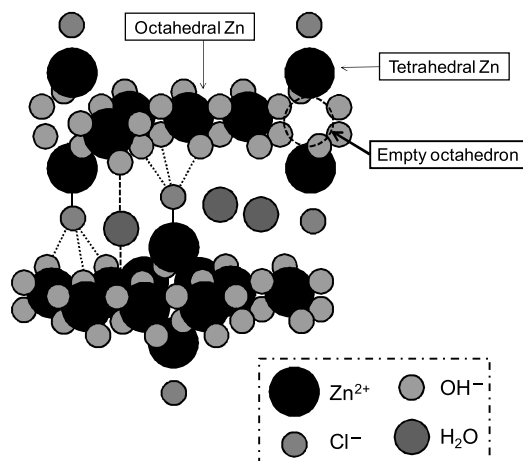


図9. Simonkolleite の結晶構造

OH^- に配位している Zn が、水酸化亜鉛層内の Zn 空隙方向へ僅かにシフトしていることが示唆された。よって、本技術は従来法のような機能性材料のホスト材としての応用ではなく、層状金属化合物の結晶構造中の構造欠陥による機能化であり、コストや量産性の面で優れた技術であると言える。

5. まとめ

本稿では層状亜鉛水酸化物の新規合成プロセスとその応用事例について紹介した。層状金属化合物の層間の配位しているイオンの一部を OH^- と置換した構造安定性の低い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可能である。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が可能であり、添加物などを使用せずに様々な機能性を付与出来ると期待できる。

謝辞

本研究は日本学術振興会科研費 23-7593 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1]. H. Watanabe, H. Matsushima, M. Fujii, M. Takahashi, Key Engineering Materials, 412, (2009), 195-200
- [2]. K. Kolman, W. Steffen, G. B. Poskonska, A. Skwara, J. Pigowski, H. J. Butt, A. Kiersnowski, J. Colloid Interface Sci., 374, (2012), 135-140
- [3]. R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, and T. Hirotsu, Chem. Lett., 36, (2007), 446-447
- [4]. J. Liu, Y. Li, X. Huang, G. Li, Z. Li, Adv. Funct. Mater., 18, (2008), 1448-1458
- [5]. T. Long, S. Yin, K. Takabatake, P. Zhnag, T. Sato,

- Nanoscale Res Lett, 4, (2009), 247-253
- [6]. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, J. Am. Chem. Soc., 128, (2006), 4872-4880
- [7]. B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, J. Am. Chem. Soc., 124, (2002), 14127-14136
- [8]. B. M. Choudary, B. Bharathi, Ch. Venkat Reddy, M. Lakshmi Kantam, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, (2002), 2069-2074
- [9]. L. H. Su, X. G. Zhang, Y. Liu, J. Solid. State. Electrochem, 12, (2008), 1129-1134
- [10]. Q. He, S. Yin and T. Sato, J. Phys. Chem. Solids, 65, (2004), 395-402
- [11]. F. Li, X. Duan, Struct Bond, 119, (2006), 193-223
- [12]. M. Meyn, K. Beneke, C. Lagaly, Inorg. Chem., 32, (1993), 1209-1215
- [13]. J. Miao, M. Xue, H. Itoha Q. Feng, J. Mater. Chem., 16, (2006), 474-480
- [14]. W. Chen, L. Feng, B. Qu, Chem. Mater., 16, (2004), 368 -370
- [15]. R. Marangoni, L. P. Ramos, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci., 330, (2009), 303-309
- [16]. W. Zhang and K. Yanagisawa, Chem. Mater. 19, (2007), 2329 -2334
- [17]. W. Stlihlin H. R. Oswald, Journal of Solid State Chemistry 2, (1971), 252-255
- [18]. S. Yamashita, H. Watanabe, T. Shirai, M. Fuji M. Takahashi, Advanced Powder Technology, 22, (2011), 271-276
- [19]. G. Sun, L. Sun, He Wen, Z. Jia, K. Huang, and C. Hu, J. Phys. Chem. B (2006), 110, 13375-13380
- [20]. S. Yamashita, M. Fuji, C. Takai, T. Shirai, Ceramics Transaction, 236, (2012), 25-31
- [21]. S. Yamashita, H. Watanabe, T. Shirai, M. Fuji, M. Takahashi, Ceramics Transaction, 219, (2010), 143-149
- [22]. Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, Appl. Phys. Lett., 83, (2003), 1689-1691
- [23]. B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, and Y. Segawa, Applied. Phys. Lett., 84, (2004), 4098-4100
- [24]. S. L. Mensah and V. K. Kayastha, Applied. Phys. Lett. 90, (2007), 113108-113108-3
- [25]. Y. Chen, S. Zhou, F. Li Y. Chen, J. Mater. Sci., 45, (2010), 6417-6423
- [26]. Z. Gao, J. Wang, Z. Li, Chem. Mater., 23, (2011), 3509-3516
- [27]. F. Li, L. Jin, J. Han, M. Wei, and C. Li, Ind. Eng. Chem. Res., 48, (2009), 5590-5597
- [28]. F. Leroux and J. P. Besse, Chem. Mater., 13, (2001), 3507-3515
- [29]. W. Shi, M. Wei, D. G. Evans and X. Duan, J. Mater. Chem., 20, (2010), 3901-3909
- [30]. Z. Sun, L. Jin, W. Shi, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, Langmuir, 27, (2011), 7113 -7120
- [31]. L. Hu, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, Angew. Chem., 121, (2009), 3904 -3907
- [32]. W. Shi, M. Wei, J. Lu, D. G. Evans, X. Duan, J. Phys. Chem. C, 113, (2009), 12888-12896
- [33]. D. Yan, J. Lu, J. Ma, etl. J. Mater. Chem., 20, (2010), 5016-5024
- [34]. T. Kameyama, K. Okazaki, K. Takagia T. Torimoto, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, (2009), 5369-5376
- [35]. 特願 2012-175253 「蛍光体粒子およびその製造方法」
- [36]. K. Momma F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44, (2011), 1272-1276