

水酸化亜鉛を原料とした酸化亜鉛微粒子の水熱合成

石井, 沙耶花 / ISHII, Sayaka

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013382>

水酸化亜鉛を原料とした酸化亜鉛微粒子の水熱合成

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZINC OXIDE POWDERS FROM ZINC HYDROXIDE.

石井沙耶花

Sayaka ISHII

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Zinc oxide (ZnO) powders were synthesized via a hydrothermal process to control the particle morphology. Zinc hydroxide (Zn(OH)₂) was used as precursor to avoid the influence of unnecessary anions. The sodium oleate (SO) and polyethylene glycol (PEG) were used as additives to control the particle growth through the surface adsorption. ZnO particles synthesized with SO were rod-shaped with a node. ZnO particles synthesized using with PEG were rod-shaped and the morphology was changed with change of pH in the reaction solution. The size of the ZnO precipitated on the substrate under the strong magnetic field of 12 T was decreased.

Key Words : ZnO, hydrothermal process, additive, strong magnetic field

1. 緒言

酸化亜鉛 (ZnO) は六方晶ウルツ鉱型構造であり、圧電性・焦電性に優れ、3.37 eV のバンドギャップエネルギーを持つため可視光に対して透明で紫外線を吸収する。これらの電氣的・光学的性質により、様々な分野で応用され、用途に合わせた粒径・形態の制御が求められている。水熱法は、高温高压下の熱水を利用した反応であり、反応条件等によって粒子の形態制御が可能である。本研究では形態の制御を目的とし、ZnO の水熱合成を行った。

原料として Zn(OH)₂ 粉末を用いて、他の陰イオンの影響を取り除いた条件下で ZnO の合成を行うことにより、吸着による形態制御の効果が期待される添加剤や、高磁場下での合成が、成長形態へ与える影響が明らかになる。

ZnO の水熱合成では、塩基性条件下で以下の反応によって結晶が成長する。



このとき反応溶液中に他の陰イオンが存在すると $[\text{ZnCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^{4-}$ のように配位数の異なる前駆体の生成や $\text{Zn}_a(\text{OH})_b(\text{X}^c)_{(2a-b)/c} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SO}_4^{2-}$) 等の金属ヒドロキシ塩が生成することが考えられるため、陰イオンを取り除いた。

添加剤としてオレイン酸ナトリウム(Sodium oleate:SO)とポリエチレングリコール(Polyethylene glycol:PEG)を用いた。添加剤を用いることで特定の結晶面への吸着が起こり、その面の結晶成長が阻害もしくは促進されることで粒子の形態が変化する。また、高磁場下では ZnO 結晶の成長方向である c 軸が磁場に対して垂直に配向すると考えられる。本研究では、添加剤や高磁場下での水熱合

成が ZnO の形態にどのような影響を与えるのかについて検討した。

2. 実験方法

(1) Zn(OH)₂ の合成

蒸留水に硝酸亜鉛六水和物 (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) を加えアンモニア (NH₃) 水溶液を用いて pH=7.5 に調整した。沈殿物を蒸留水で洗浄・ろ過し、乾燥させて Zn(OH)₂ 粉末を取り出した。

(2) ITO 基板の修飾

Zn(NO₃)₂ 溶液とヘキサメチレンテトラミン溶液を順に ITO 基板上へ滴下し、5 min 静置後、300 °C で 10 min 加熱した。これにより ZnO 種結晶付き ITO 基板を作製した。

(3) ZnO の水熱合成

合成した Zn(OH)₂ 粉末と蒸留水を Zn(OH)₂ 濃度 0.05 mol/L となるように混合した。pH の調整には NH₃ 水溶液を用いた。作成した混合液をオートクレーブ内で各温度、2 h 加熱した。加熱後、室温まで冷まし、得られた試料を洗浄・ろ過後に乾燥させて取り出した。

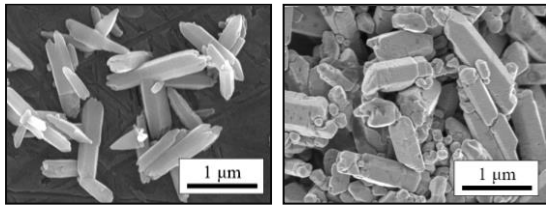
(4) 評価・観察

合成した粉末と基板は全て、XRD により結晶相の同定を行い、基板についてはピーク強度比から配向度を計算した。さらに、SEM による形態観察を行い、粒径の測定を行った。

3. 結果と考察

(1) オレイン酸ナトリウムの添加効果

水熱合成前の溶液作成の際に SO を添加し、加熱温



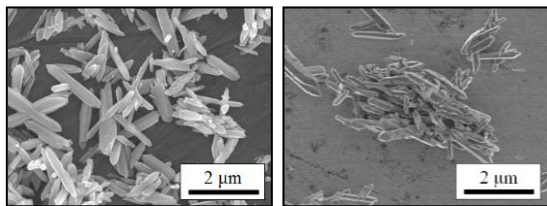
(a) 無添加 (b) SO 添加
図 1 SO 添加による ZnO 微粒子の形態変化

度 180 °C で合成を行った。SEM による観察結果を図 1 に示す。図 1 無添加で合成を行った ZnO 微粒子(a)は表面の滑らかな棒状粒子であったが、SO を添加して合成した粒子(b)は側面に節を持った棒状の他、棒状粒子よりも小さな球状、もしくは不定形の粒子が多く観られた。SO の吸着により粒子の一部分もしくは粒子全体の成長が阻害され形態が変化したと考えられる。

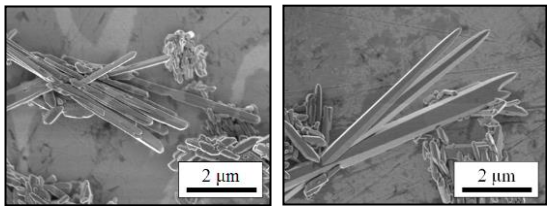
(2) ポリエチレングリコールの添加効果

水熱合成前の溶液作成の際に、PEG(Mw=2000)を添加し 150 °C で微粒子の合成を行った。また、ZnO 種結晶付き ITO 基板をオートクレーブ内にセットして 180 °C で合成を行い、基板上的 ZnO 成長に対する PEG の添加効果についても検討した。合成した粉末と基板断面の SEM による観察結果および粒子の平均の大きさを図 2,3 に示す。

図 2 より、得られた ZnO 微粒子は全て棒状であった。pH=10.3~5 の時には無添加合成 ZnO 微粒子(a)よりも、PEG 添加合成 ZnO 微粒子(b)は長さ、太さともに減少した。一方で、pH=11.8~11.9 の時には無添加合成 ZnO 微粒子(c)よりも、PEG 添加合成 ZnO 微粒子(d)は長さが増加した。また、図 3 より、基板上的 ZnO についても同様に、pH=11.3 の条件で無添加(a)よりも PEG 添加(b)で合成したときには、長さが大きく増加した。つまり、PEG の添加により、pH=10 の時には、粒子全体の成長が抑制され、

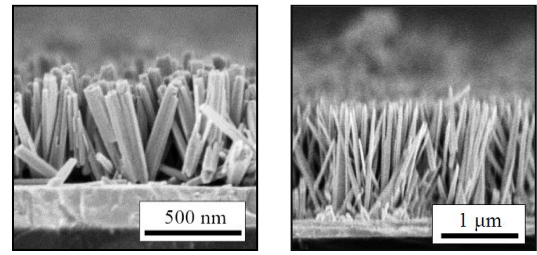


(a) 無添加 pH=10.3 (b) PEG 添加 pH=10.5
長さ：857 nm 長さ：785 nm
太さ：188 nm 太さ：164 nm
アスペクト比：4.6 アスペクト比：4.8



(c) 無添加 pH=11.8 (d) PEG 添加 pH=11.9
長さ：1016 nm 長さ：1370 nm
太さ：192 nm 太さ：214 nm
アスペクト比：5.3 アスペクト比：6.4

図 2 PEG 添加による ZnO 微粒子の形態変化



(a) 無添加 pH=11.3 (b) PEG 添加 pH=11.3
長さ：424 nm 長さ：1167 nm
太さ：52 nm 太さ：58 nm
アスペクト比：8.2 アスペクト比：20.1

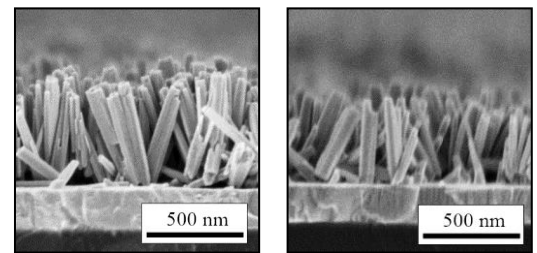
図 3 PEG 添加による基板上 ZnO の形態変化

pH>11 の時には ZnO の長さ(c 軸)方向への成長が促進された。pH によって ZnO の成長表面組成が変化することで、PEG の吸着面が変化、ZnO 微粒子の形態に影響を与えたと考えられる。

(3) 高磁場印加効果

12 T の磁場下にて加熱温度 120 °C で水熱合成を行い、基板上 ZnO の観察を行った。基板断面の観察結果と粒子の平均の大きさを図 4 に示す。

図 4 より 12 T の磁場下(b)では 0 T(a)での合成と比較して、長さが減少した。また、XRD パターンより算出した c 軸方向への配向度は 0 T では 81% であるのに対して、12 T(b)では 56% と、高磁場下で合成することにより配向度についても減少していた。高磁場下では、オートクレーブ内の溶液の対流が抑制されるため、Zn²⁺ の供給が不十分となり、これにより ZnO の成長速度が減少、粒子の大きさと配向度が減少したと考えられる。



(a) 0 T pH=11.3 (b) 12 T pH=11.3
長さ：424 nm 長さ：273 nm
太さ：52 nm 太さ：43 nm
アスペクト比：8.2 アスペクト比：6.3

図 4 高磁場印加による基板上 ZnO の形態変化

4. 結言

ZnO の水熱合成に、添加剤としてオレイン酸ナトリウムを用いると側面に節を持った棒状 ZnO と小さな球状、不定形粒子が得られた。PEG を添加剤として用いたときには、pH=10.3~10.5 では ZnO 微粒子の長さ、太さともに小さくなり、pH=11.8~9 の時には長さが増加した。基板上に析出した ZnO も pH=11.3 のとき、PEG の添加によって長さが大きく増加した。高磁場下での水熱合成では、基板上の ZnO は長さと同配向度が減少した。