

酸化亜鉛微粒子調製におよぼす反応条件の影響

熊谷 咲子*・西野 智路

Influence of synthesis condition on the preparation of ZnO nanoparticles

Sakiko KUMAGAI* and Tomomichi NISHINO

(平成23年11月25日受理)

The chemical synthesis and grain growth of zinc oxide (ZnO) nanoparticles have been investigated. The synthesis of ZnO nanoparticle was carried out by the following procedure. Zinc acetate dihydrate was dissolved in ethanol and cooled at 0°C. Sodium hydroxide was added to the above solution and stirred with ultrasonic irradiation, followed by storing at low temperature. The solution of colorless ZnO nanoparticle was prepared. The size of the ZnO nanoparticle was confirmed by UV-vis absorption spectra, increased with annealing temperature and concentration ratio of zinc acetate to sodium hydroxide, Na/Zn. ZnO nanoparticles exhibited a luminescence when exposed to UV light, and changed with the aging time and Na/Zn ratio.

1. はじめに

近年、ナノ粒子に関する研究に多くの興味向けられ、ナノメートルのサイズで構造を制御した材料の開発が活発に行われている。微粒子の大きさをバルクの状態からナノメートルの領域まで変化させると、同じ物質でも様々な機能を有する機能材料にすることができる。これは、粒径が極端に小さくなると、表面積が体積に比べて著しく大きくなり反応性が飛躍的に高まるとともに、粒径が光の波長や磁性体の磁区より小さくなることなどから、従来見られなかった光学的、電磁氣的、機械的性質などが現れることによる。そのため、ナノ粒子は電子機能素子、光機能素子、構造体材料などに応用されて現在の産業を担う重要な技術となっている。

また、酸化亜鉛 (ZnO) は、代表的な *n* 型半導体であり、その光学特性、半導体特性、圧電性および蛍光特性などにより、重要なセラミックス材料である。酸化亜鉛の最大の用途はゴムの添加剤であるが、近年、光触媒、ガス・湿度センサ、紫外線遮蔽材、色素増感太陽電池用の電極材料¹⁾ として、様々な応用が注目されている。さらに酸化亜鉛は当面枯渇の恐れがなく安全で安価であることから、癌細胞など

の検診等に用いる蛍光標識としての応用や希少金属であるインジウムを用いたスズ添加酸化インジウム (ITO) 膜の代替となる透明導電膜としての期待も高い。このようなことから、100nm 未満の直径を有する均一な酸化亜鉛微粒子を合成する方法ならびにその制御が非常に重要となっている。

これまでナノ粒子の調製はコストが高いため高価格に見合う高付加価値な材料の調製にしか用いることができないという問題点があった。そこで本研究では、安価なアルコール溶媒を用いた液相法により酸化亜鉛微粒子を調製することを試みた。とくに反応溶液中の反応初期における酸化亜鉛微粒子の粒成長挙動について、微粒子の吸収スペクトルから光学バンドギャップを算出し、さらに Brus によって報告されている量子サイズ効果を見積もる方法^{2,4)} を用いて粒径変化を測定し、詳細に追跡した。また、反応温度や酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムのモル比などの反応条件が反応初期の粒成長におよぼす影響について明らかにすることを目的とした。さらに、得られた酸化亜鉛微粒子の紫外線照射による蛍光特性についても検討した。

* 秋田高専専攻科学生

2. 実験方法

2.1 酸化亜鉛微粒子の調製方法

酸化亜鉛微粒子の亜鉛源として、酢酸亜鉛二水和物 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用いた。酸化亜鉛微粒子調製に用いた装置図ならびに調製方法を図1に示す。はじめに、酢酸亜鉛二水和物をエタノールに加えて溶解させ、0.125mol/Lに調整した。このとき酢酸亜鉛二水和物はエタノールに溶けにくいいため、ホットスターラーによりエタノールを沸点近くまで加熱攪拌しておこなった。その後、0℃まで冷却して原料溶液（酢酸亜鉛溶液）とした。また、塩基性溶液として水酸化ナトリウムをエタノールに溶解させ、0.7mol/Lに調整した。そして0℃まで冷却した水酸化ナトリウム溶液を原料溶液に加えた。このとき酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムのモル比はNa/Zn=1.4となるようにした。水酸化ナトリウム溶液を加えてからの反応は0℃、超音波洗浄器（日本精機製作所製 100W, 28kHz）を用いて攪拌を行い、酸化亜鉛微粒子を得た。

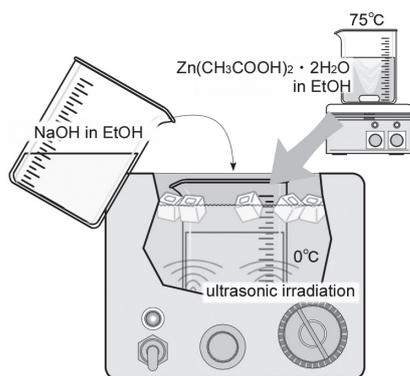


図1 実験装置図ならびに調製方法

2.2 評価方法

2.2.1 透過スペクトル測定

酢酸亜鉛溶液と水酸化ナトリウム溶液を加えた時点を超反応開始とみなし、反応経時における反応液の透過スペクトルを紫外・可視分光光度計（日本分光株式会社製 V-515）で測定した。測定波長は280~400nmとした。また、調製した酸化亜鉛微粒子の光学バンドギャップ（バンドギャップエネルギー）は、吸収スペクトルの吸収端波長より求めた。

2.2.2 粒径の算出法（Brusの式）

微粒子の粒径が約10nm以下になると、バルクの電子構造と異なり、電子が狭い領域に閉じ込められてエネルギー状態は離散的となり、さらに粒径に依

存してエネルギーシフトする。

微粒子のバンドギャップエネルギー E_g は、Brusにより報告されている有効質量モデルを用いると次式のように表される⁴⁾。

$$E^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1}$$

ここで E^* は微粒子のバンドギャップエネルギー [eV]、 E_g^{bulk} はバルクのバンドギャップエネルギー [eV]、 \hbar は換算プランク定数でプランク定数を用いると $\hbar = h/2\pi$ [eVs] で表される。 r は微粒子の半径 [m]、 e は電気素量 [C]、 m_0 は電子の静止質量 [kg]、 m_e^* は電子の有効質量 [-]、 m_h^* は正孔の有効質量 [-]、 ϵ は比誘電率 [-]、 ϵ_0 は真空の誘電率 [F/m] である。

本研究では、酸化亜鉛におけるバルクのバンドギャップエネルギーは $E_g^{bulk} = 3.2$ [eV]、電子の有効質量は $m_e^* = 0.24$ [-]、正孔の有効質量は $m_h^* = 0.45$ [-]、比誘電率は $\epsilon = 3.7$ [-] を用いた⁴⁾。

Brusの式を用いて酸化亜鉛における粒径と吸収端波長ならびにバンドギャップエネルギーの関係を計算により求めたものを図2に示す。

図2より、粒径が10nm以上になると吸収端波長は380nm付近に、バンドギャップエネルギーは3.3eV付近に漸近していくことから、吸収端波長

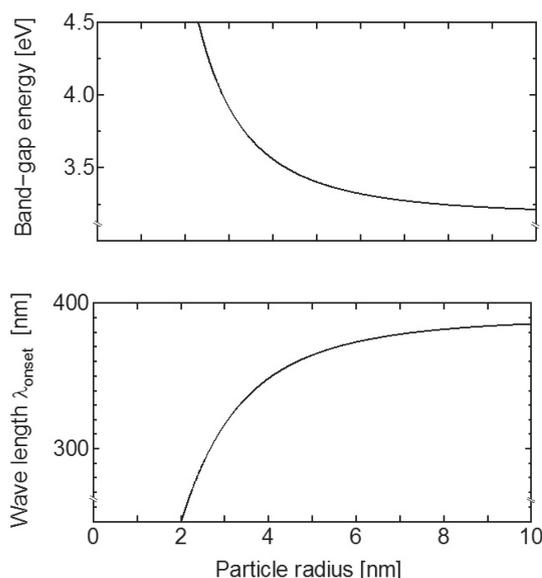


図2 粒径と波長ならびにバンドギャップエネルギーの関係

380nm以上あるいはバンドギャップエネルギー3.3eV以下では適用に注意が必要であることが分かる。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 酸化亜鉛微粒子の調製

はじめに、酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムのモル比Na/Zn=1.4, 反応温度0℃の反応条件で酸化亜鉛微粒子を調製した。

原料溶液である酢酸亜鉛溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して0, 5, 10, 30, 60分後, そして1週間後における各溶液の透過スペクトルを図3に示す。

酢酸亜鉛二水和物を沸騰状態のエタノール溶液に混合することにより酢酸亜鉛二水和物は溶解して透明な原料溶液が得られる。しかし, 原料溶液を0℃まで冷却すると白濁が見られた。次に, 原料溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えると溶液は透明となった。その後, 反応時間30分から溶液全体にうすく白濁が見られるようになり, 60分以後も溶液は白濁したままであったが, 1週間程度は沈降が見られなく

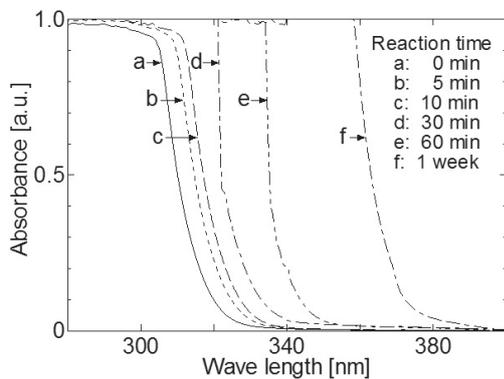


図3 各反応時間における透過スペクトル変化

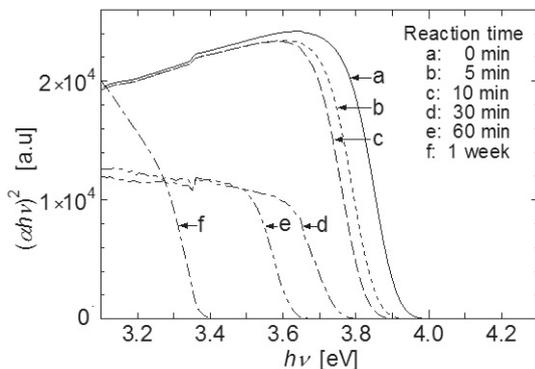


図4 各反応時間における光学バンドギャップ解析

白濁した状態で安定であった。また, 透過スペクトルを見ると, 時間経過とともに透過スペクトルが長波長側にシフトすることが分かった。

次に, 各反応時間における光学バンドギャップを求めるため, 横軸に光エネルギー hv を縦軸に $(\alpha hv)^2$ をプロットしたものを図4に示す。これより, 得られた酸化亜鉛微粒子の光学バンドギャップは3.4~3.9eVであり, 時間経過とともに小さくなりバルクの3.4eVに近づくことが分かった。さらに, 得られた光学バンドギャップからBrusの式を用いて計算により粒径を求めた。各反応時間における粒径変化を図5に示す。

反応時間毎の粒径変化を見ると, 水酸化ナトリウム溶液の添加と同時に粒径3.1nm程度の酸化亜鉛微粒子が得られ, 反応時間とともに粒径が大きくなっていることが確認できた。また, 反応時間60分で粒径4nm以上になっていることが分かった。

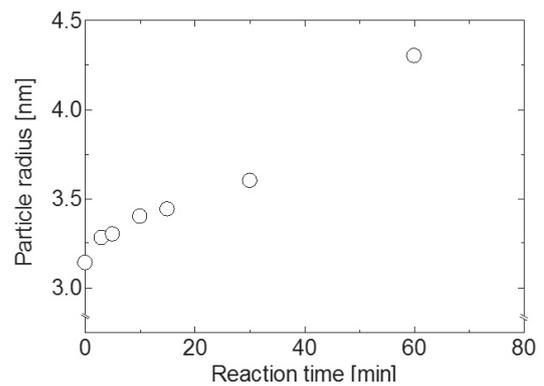


図5 酸化亜鉛微粒子 (Na/Zn=1.4) の粒径変化

3.2 反応温度の影響

酸化亜鉛微粒子調製における反応温度の影響を調べるため, 反応温度0℃と室温 (R.T.) で反応を行い, 得られた試料の吸収スペクトルならびに粒径変化を比較した。

0℃と室温における粒径変化の比較を図6に示す。図6より, 0℃と室温では水酸化ナトリウム溶液を加えて生成する最初の粒径 (反応時間0分) が異なり, 0℃の方が小さい粒子が得られた。また, 粒径が大きくなる粒成長挙動も反応温度0℃の方が遅く, 反応温度を低くすると粒成長を抑制できることが示唆された。

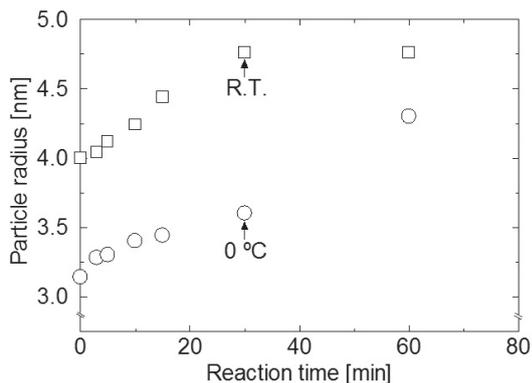


図6 粒径変化に及ぼす反応温度の影響

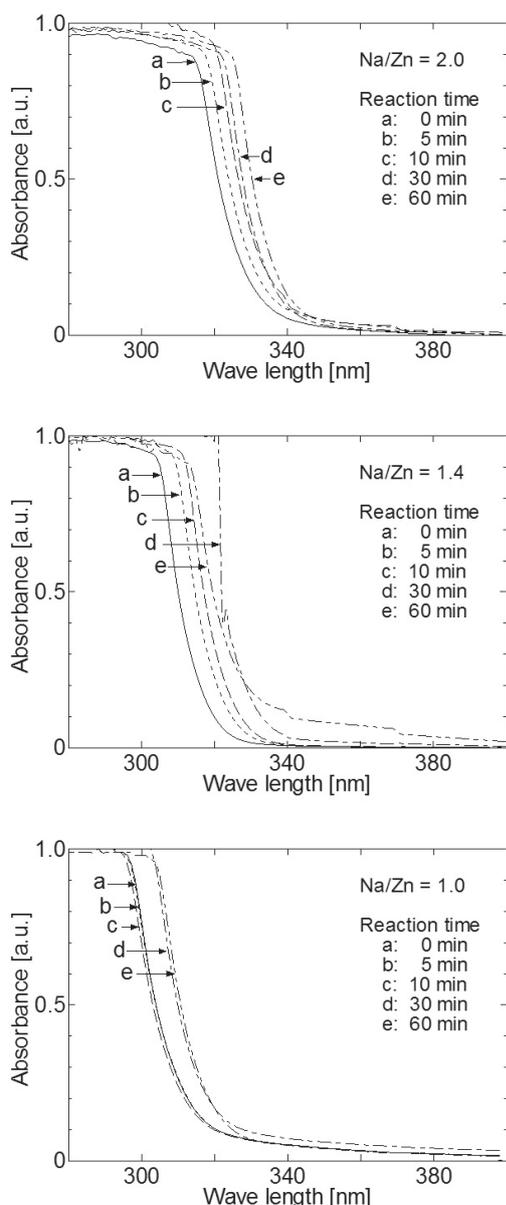


図7 各Na/Znモル比における試料の透過スペクトル

3.3 酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムのモル比の影響

酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムの添加モル比の影響を調べるため、モル比Na/Zn=0.6~2.0の範囲とし、反応温度0℃で実験を行った。そして得られた試料の透過スペクトルから粒径変化を比較した。図7にNa/Zn=1.0, 1.4, 2.0における各吸収スペクトル、図8に粒径変化の比較を示した。図7より、吸収端波長はNa/Znモル比が大きくなるほど長波長側に移動することが分かった。また、Na/Znモル比を変えると、反応温度について検討した場合と違い、波長の増大にともない吸収スペクトルがゆるやかに変化する傾向が見られた。

図8より、Na/Zn比が大きくなるほど粒成長速度が速くなるとともに、得られる粒径も大きくなること分かった。これらのことから反応溶液中のNa/Znモル比によって粒径を制御できる可能性が示された。

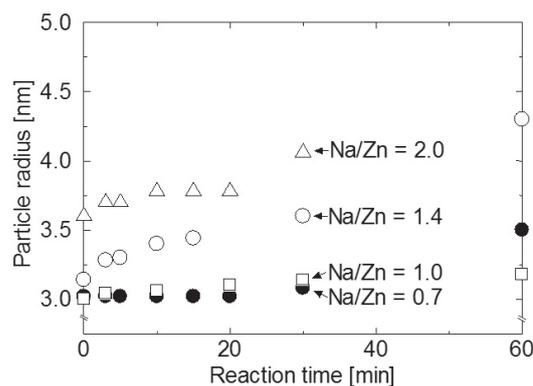


図8 粒径変化に及ぼすNa/Znモル比の影響

3.4 エタノール中の水の影響

本実験において反応に関与する水として、エタノールに含まれる水、酢酸亜鉛の水和水ならびに吸着水が存在する。その中で、とくにエタノールに含まれる水分が溶液調整ならびに微粒子生成におよぼす影響について検討するため、3種類のエタノールを用いて酸化亜鉛微粒子調製を行った。3種類のエタノールは、乾燥材であるモレキュラーシーブ3Aにより脱水した脱水エタノール、何も処理しない通常エタノール、そしてエタノールに5%の水を加えた加水エタノールである。その結果、脱水エタノールでは水酸化ナトリウム溶液を加えると通常エタノールでは透明になるところ白濁し、粒子の沈降が見られた。また、加水エタノールでは水酸化ナトリ

ウム溶液を加えると白濁し、粒子が凝集したゲル状の懸濁液が得られた。脱水エタノール、加水エタノールを用いて調製した試料について吸収スペクトルを測定したが、粒子濃度が高く測定できなかった。これより、本反応における酸化亜鉛微粒子の調製には微量の水が必要であることが分かった。

3.5 酸化亜鉛微粒子の蛍光特性

酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムのモル比 $\text{Na/Zn}=1.4$ 、反応温度 0°C の反応条件で得られた溶液中の酸化亜鉛微粒子に殺菌灯ならびにブラックライトブルー蛍光ランプを用いて紫外線を照射して蛍光特性を調べた。殺菌灯 (GL-8) の主波長は 253.7nm 、ブラックライトブルー蛍光ランプ (FL8BL-B) の主波長は 352nm である。

各反応時間の酸化亜鉛微粒子に殺菌灯を照射したときの蛍光特性は、水酸化ナトリウム溶液添加前の原料溶液では蛍光特性が見られなかった。しかし、添加後、反応時間15分までは青色の発光を示し、その後時間経過とともに青色から緑色 (30分, 60分)、そして黄色 (24時間) と変化することが確認できた。0分, 30分, そして24時間では Brus の式から見積もった粒径がそれぞれ 3.1nm , 3.6nm , 8.9nm であり、色の違いは粒径が大きくなることにより、吸収スペクトルが長波長側に遷移したためと考えられる。また、ブラックライトブルー蛍光ランプを照射した際も同様の発光特性を示した。

4. まとめ

本研究では、エタノール溶媒中に溶解した酢酸亜鉛溶液と、同じくエタノール溶媒中に溶解した水酸化ナトリウム溶液を混合して、ナノスケールの直径を有する酸化亜鉛微粒子を調製した。得られた溶液中の酸化亜鉛微粒子について、透過スペクトルを測定するとともに、Brus の式を用いて反応初期における酸化亜鉛微粒子の粒径変化を追跡した。また、反応温度や酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムのモル比などの反応条件が反応初期の粒成長に及ぼす影響について検討した。

その結果、反応温度について、室温と比べて 0°C の方が小さい粒子が得られ、粒成長挙動も遅くなることから、反応温度を低くすると粒成長を抑制できることが示唆された。また、酢酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムのモル比 (Na/Zn) について、 Na/Zn モル比が大きくなるほど粒成長速度が速くなるとともに、得られる粒径も大きくなることが分かった。エタノール溶媒中の水分については、脱水しても加水しても酸化亜鉛微粒子は得られず、ごく微量の水が必要であることが分かった。そして、得られた酸化亜鉛微粒子に紫外線を照射したところ、粒成長にともない青色から緑色、そして黄色の蛍光特性が見られることが分かった。

しかし、粒径を求めるのに用いた Brus の式は、粒径 10nm 程度以下の粒子にしか適用できず、また粒度分布などについても考慮されない問題点がある。また、粒径について計算からではなく TEM 等を用いた測定による確認が必要であり、これらは今後の課題である。

今後、遠心分離法や噴霧乾燥法などを用いた酸化亜鉛懸濁液から酸化亜鉛微粒子の分離方法の検討や、スピンコーティングやディップコーティングを用いた酸化亜鉛薄膜の調製などについても検討していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 小坂翔太ほか；“酸化亜鉛を用いた色素増感太陽電池に関する基礎的研究”，*秋田工業高等専門学校研究紀要*, 44, pp.70-74 (2009)
- 2) 川野一忠ほか；“半導体超微粒子の量子サイズ効果による大きさの測定法と光触媒測定”，*化学と教育*, 46(12), pp.796-799 (1998)
- 3) L. E. Brus；“A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites”，*J. Chem. Phys.*, 79(11), pp.5566-5571 (1983)
- 4) L. Dong, et.al.；“Preparation of ZnO colloids by aggregation of the nanocrystal subunits”，*J. Colloid Interface Sci.*, 283, pp.380-384 (2005)