亜鉛アンミン水溶液から調製した シュウ酸塩の形態・組成およびその熱分解特性*

北 林 久 也¹ 佐 貫 須 美 子²

Morphology and Identification of Zinc Oxalate Precipitates from Aqueous Ammine Solutions and Their Thermal Decomposition Characteristics

by Hisaya KITABAYASHI^a and Sumiko SANUKI^b

a. Graduate School of Science and Engineering, Toyama University

b. Department of Materials Sciences and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama, 930-8555, Japan

(Corresponding author E-mail: sanuki@eng.u-toyama.ac.jp)

Precipitates of zinc oxalates prepared from aqueous ammine solutions were investigated by SEM, FT-IR, chemical analysis and TG-DTA to elucidate their morphology and identification. Thermal decomposition routes of zinc oxalate precipitates forming zinc oxide were also studied. The principal findings are as follows: Precipitates obtained from aqueous solutions of ZnCl_2 and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ or $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ were identified as $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. By aging at 298 K for 24 hrs, those precipitates take the forms of a pyramid about $10\mu\text{m}$, tablet and stick type, respectively. However, precipitates prepared from aqueous $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and $\text{NH}_3\text{-ZnCl}_2$ or $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-ZnCl}_2$ solutions were identified as $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$. By aging the precipitates at 333K for 24hrs, stick or needle like particles with a large aspect ratio were formed. Thermal decomposition reaction occurred above 660K to form ZnO keeping the original morphology of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

KEY WORDS: Zinc Oxalate, Aqueous Ammine Solution, Morphology, Identification, Thermal Decomposition

1. 緒 言

金属や化合物の粉体は、焼結材料や複合材料として、近年多くの方面で用いられており、それらの材料の機能性発現のためには、粉体の粒子サイズおよび粒度分布のみならず形態制御が重要な因子である。特に微粒子は、バルク材にない化学的、光学的、電磁氣的機能を有し、触媒、電子材料、化粧品、医薬などのさまざまな分野における適用に興味が持たれている¹⁾。

ZnO 微粒子は機能性顔料のみならず、バリスタ、触媒、蛍光材料として用いられ、さらに近年電導膜 In-Sn 酸化物の代替材料として注目されている。

ZnO の製造は、水熱法²⁾、マイクロエマルジョン³⁾、電気化学析出技術⁴⁾、スパッタ堆積技術⁵⁾、噴霧熱分解法⁶⁾などが報告されている。しかし、このような方法では、高い温度、正確なガス濃度、流入量、希少な原材料、もしくは複雑なプロセスなどの厳しい反応条件を必要とし、低温で単純な方法を見つけることが重要となってきた。これに関しては、Zn (II) アンミン溶液から基板上への針状 ZnO の析出⁷⁾、ZnO ナノロッド⁸⁾やウイスカー⁹⁾の調製が報告されているが、シュウ酸塩を経る ZnO 微粒子の調製と形態制御は見当たらない。

金属シュウ酸塩は、低温で分解し付加価値の高い金属単体および酸化物微粒子を生成することから、それらの前駆体として利用されることが多く注目されている。最近、アンミン水溶液から製造した Ni (II) シュウ酸塩は、異形粒子のアンミンシュウ酸塩であり、熱分解すると異形の金属単体または酸化物となることが報告¹⁰⁾されており、Zn (II) アンミン溶液からのシュウ酸塩の沈殿・析出と形態制御は、検討の余地も大きく興味深い。一方、湿式沈殿法で得られるシュウ酸亜鉛は、熱分解により容易に ZnO 微粒子を得ることができ、熱分解後の ZnO は表面積が大きく不純物吸着が少ないなどの利点を有する。

本研究では Zn (II) の塩化物溶液およびアンミン錯イオン水溶液から得られるシュウ酸塩の形態および化学組成を詳細に検討した。さらに、得られたシュウ酸塩の熱分解過程および熱分解後の形態変化を検討し、その結果をまとめた。

2. シュウ酸亜鉛の溶解平衡の検討

シュウ酸亜鉛 (ZnC_2O_4) の溶解度積は小さく、水溶液中の Zn^{2+} イオンはシュウ酸塩として容易に沈殿析出させることができる。

しかし、溶存亜鉛イオンはアルカリ領域では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 HZnO_2^- 、 ZnO_2^{2-} として存在するため ZnC_2O_4 の溶解度は pH に大きく依存することとなる。一方、アンモニアを含む溶液では、 Zn^{2+} イオンはアンミン錯イオンとして溶存することになり、シュウ酸塩の沈殿平衡においてはアンミン錯イオンの存在も考慮しなければならない。

最近、アンモニアを含む水溶液からは Ni (II) アンミンシュウ

*2009 年 8 月 12 日受付 2010 年 2 月 8 日受理

1. 富山大学大学院生 理工学研究科 物質生命システム工学専攻

2. 普通会員 富山大学大学院 准教授 理工学研究部

[著者連絡先] FAX:076-445-6817(富山大・佐貫)

E-mail: sanuki@eng.u-toyama.ac.jp

キーワード: シュウ酸亜鉛, アンミン水溶液, 形態, 組成, 熱分解

Table 1 Equilibrium constants of Zn^{2+} - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - NH_3 - H_2O systems. (Temp=298K)

No.	Equation	logK
1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	-1.2
2	$\text{HC}_2\text{O}_4^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	-4.3
3	$\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{s}) = \text{Zn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-8.8
4	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-10.96
5	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HZnO}_2^- + 3\text{H}^+$	-27.63
6	$\text{HZnO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Zn}(\text{OH})_2$	-16.68
7	$\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$	-9.27
8	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3$	-2.27
9	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3$	-4.61
10	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	-7.01
11	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	-9.06

酸塩の晶析が報告され²⁾, Zn^{2+} イオンについても同様に $\text{Zn}(\text{II})$ アンミンシュウ酸塩の沈殿の可能性が推測されるが, $\text{Zn}(\text{II})$ アンミンシュウ酸塩に関する報告およびデータは未だ見当たらない。

そこでまず, 単純なシュウ酸亜鉛の溶解平衡について Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, HZnO_2^- , ZnO_2^{2-} および $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($n:1\sim4$) の溶存に関して, 既知の熱力学的データを用いて考察した。Table 1 は用いた熱力学データを示した^{11,12)}。

ZnC_2O_4 の沈殿反応は, (1) 式で示され溶解度積は (2) で表わされる。

またシュウ酸の酸解離平衡は (3), (4) 式で示される。

したがって, (2) 式に (3), (4) 式を代入して (5) 式が得られる。

$$[\text{Zn}^{2+}] = (10^{-2\text{pH}-\text{p}K_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}+\text{p}K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}+\text{p}K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}) / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{(\text{aq})} \quad (5)$$

一方, 水溶液中の溶存イオン間の平衡は (6), (7) 式で示される。

ここで Zn^{2+} - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - H_2O 系における溶液中の亜鉛の溶存濃度を m_{Zn} とすると, (8), (9) および (10) 式で表すことができる。

$$m_{\text{Zn}} = (1 + 10^{3\text{pH}-\text{p}K_{\text{HZnO}_2^-}} + 10^{4\text{pH}-\text{p}K_{\text{HZnO}_2^-}-\text{p}K_{\text{ZnO}_2^{2-}}}) \cdot [\text{Zn}^{2+}] \quad (9)$$

 Fig.1 Solubility of ZnC_2O_4 and $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

--- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ at no addition NH_3
 - · - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ at added NH_3
 — ZnC_2O_4 at no addition NH_3
 — ZnC_2O_4 at added NH_3

$$m_{\text{Zn}} = (1 + 10^{3\text{pH}-\text{p}K_{\text{HZnO}_2^-}} + 10^{4\text{pH}-\text{p}K_{\text{HZnO}_2^-}-\text{p}K_{\text{ZnO}_2^{2-}}}) \cdot (10^{-2\text{pH}-\text{p}K_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}+\text{p}K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}+\text{p}K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}) / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{(\text{aq})} \quad (10)$$

一方, 溶液中のシュウ酸総濃度 m_c は式 (11) となる。

またそれぞれの存在割合は, 式 (12), (13), (14) となる。

(11) 式に (12), (13) 式を代入し, m_c を定めることにより $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ と $[\text{H}^+]$ との関係が求まり, (10) 式の m_{Zn} は pH の関数として表される。

$m_c = 0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ として m_{Zn} を算出し, Fig. 1 に細実線で示したシュウ酸塩の沈殿溶解曲線が表される。

一方, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿溶解平衡定数は (15) 式で表わされる。

(15) 式を (9) 式に代入することにより細破線で示す水酸化物の沈殿溶解曲線が表される。

次にアンモニアを含む系では Zn^{2+} イオンはアンミン錯イオンとして存在し, 錯イオン生成反応は (16) 式で示され, (9) 式の m_{Zn} は錯イオン濃度が加わり (17) 式で表わされる。

$$m_{\text{Zn}} = (1 + 10^{3\text{pH}-\text{p}K_{\text{HZnO}_2^-}} + 10^{4\text{pH}-\text{p}K_{\text{HZnO}_2^-}-\text{p}K_{\text{ZnO}_2^{2-}}}) \cdot [\text{Zn}^{2+}] + \sum_{n=1}^4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}] \quad (17)$$

Zn アンミン錯イオンの安定度定数 β_n は (18) 式に示され, (17) 式に代入すると (19) 式が得られる。

$$\beta_n = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_n] / [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^n \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$m_{\text{Zn}} = (1 + 10^{3\text{pH} - \text{p}K_{\text{HZnO}_2^-}} + 10^{4\text{pH} - \text{p}K_{\text{HZnO}_2^-} - \text{p}K_{\text{ZnO}_2^{2-}}}) \cdot \sum_{i=1}^n 10^{-i\text{pH}} \cdot [\text{NH}_3]^i \cdot [\text{Zn}^{2+}] \quad \dots\dots\dots (19)$$

一方、溶液中のアンモニア濃度 $[\text{NH}_3]_{\text{T}}$ は (20) 式に示される。

$$[\text{NH}_3]_{\text{T}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + \sum_{i=1}^n n[\text{Zn}(\text{NH}_3)_i] \quad \dots\dots\dots (20)$$

また溶液中での NH_3 と NH_4^+ イオンの平衡は (21) 式で示される。

$$K_{\text{NH}_4^+} = [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (21)$$

(20) 式に (18) および (21) 式を代入すると (22) 式となる。

$$-[\text{NH}_3]_{\text{T}} + (1 + 10^{-\text{p}K_{\text{NH}_4^+} - \text{pH}} + 10^{p\beta_1 - 2\text{pH} - \text{p}K_{\text{Zn}(\text{OH})_2}})[\text{NH}_3] + \sum_{i=2}^n n \cdot 10^{-i\text{pH} - \text{p}K_{\text{Zn}(\text{OH})_2}} \cdot [\text{NH}_3]^i = 0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

$[\text{NH}_3]_{\text{T}}$ を定めると (22) 式から pH による NH_3 変化を求めることができる。

したがって、 Zn^{2+} - NH_3 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2O 系における m_{Zn} は、(22) 式から算出した pH と $[\text{NH}_3]$ および (5) 式に示す $[\text{Zn}^{2+}]$ 濃度を (19) 式に代入して算出することができ、Fig. 1 に太実線で示した。

同様に Zn^{2+} - NH_3 - H_2O 系における水酸化物の沈殿を考えると、 m_{Zn} は、(22) 式から算出した pH と $[\text{NH}_3]$ および (15) 式に示す $[\text{Zn}^{2+}]$ 濃度を (19) 式に代入して算出することができ、Fig. 1 に太破線で示した。

Fig. 1 から、 NH_3 が溶存しない場合の ZnC_2O_4 の溶解度は、低 pH 側で小さく、高 pH 側で大きくなるのがわかる。一方、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の溶解度は、pH=9.1 を極小とし pH の低下および増加により大きくなるのがわかる。また、 ZnC_2O_4 および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の両者の沈殿は、溶解度の低い方が優先的に沈殿するものと考えられ、両者の溶解度曲線の交点を境に、低 pH 側および高 pH 側ではそれぞれ ZnC_2O_4 および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が沈殿するものと考えられる。

一方、 NH_3 が含まれる溶液中では、 ZnC_2O_4 および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の溶解度は、いずれも Zn アンミン錯イオンが形成される pH 領域で増加する。また、両者の溶解度曲線の交点の pH は、Zn アンミン錯イオンの有無に関わらず、変化しない。

本実験では、溶液組成を変化させて、Zn アンミン錯イオンが存在しない領域および NH_3 を含む Zn アンミン錯イオンが形成されている領域において、晶析実験を行い、得られた晶析物の形態と組成を検討した。なお、Zn アンミン錯イオンが存在しない領域 (a) 領域 pH6 以下) での晶析は、 ZnCl_2 水溶液とシュウ酸塩溶液を用いた。一方、Zn アンミン錯イオンが存在する領域 (b) 領域 pH6 ~ 12) での晶析に用いた Zn (II) 水溶液は、 ZnCl_2 水溶液に NH_3 および NH_4Cl を添加し、 NH_3 と NH_4Cl のモル比を変えることにより、pH を変化させた。

3. 実験方法

3・1 シュウ酸塩の晶析実験

試薬 ZnCl_2 を用い、脱イオン水で $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ になるように溶解した。Zn (II) アンミン水溶液の場合はそれに 28 mass% NH_3 水を 1.25 および $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の濃度になるように加えて調製した。また、 ZnCl_2 溶液に $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NH_4Cl を加え、 NH_3 水をそれぞれ 0.75 および $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ になるように添加した Zn (II)

アンミン水溶液も調製した。これらの Zn (II) アンミン水溶液は錯イオンを安定させるため一昼夜放置した。

一方、用いたシュウ酸塩溶液は試薬特級 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ および $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ になるように、脱イオン水に溶解した。用いた試薬は、いずれも和光純薬製特級試薬である。

上述した種々の Zn (II) 溶液 20 ml と $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ シュウ酸塩溶液 20 ml をそれぞれあらかじめ恒温槽中で所定の温度に保持した後、ネジ付遠心沈殿管中で混合し、所定温度の恒温槽中で所定時間晶析熟成を行った。

熟成後の晶析物を含む溶液は、 3500 rpm で 5 min の遠心分離を行い、上澄み溶液中の Zn (II) イオン濃度を測定し、晶析率を算出した。Zn (II) イオン濃度は、パーキンエルマー製 AAnalyst 200 フレーム原子吸光分析装置を用いて定量した。また、晶析物はガラス濾紙 (東洋濾紙 GF-75) を用いて真空ろ過し、 333 K に設定した恒温乾燥機中で一日かけて乾燥させた。

3・2 晶析物の分析

得られた晶析物の形態の SEM 観察は日立ハイテクノロジーズ製 Miniscope TM-1000 卓上顕微鏡により行った。

また、晶析物の組成分析は理学電機製 RAD-2X により X 線回折し、島津製作所製 FTIR-8400 を用い、IR スペクトルを測定した。IR 測定は拡散反射法で試料を KBr で希釈し、波数分解能 0.85 cm^{-1} 、波数範囲 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 30 回とした。晶析物中の炭素、水素、窒素の質量パーセントは、柳本株式会社製元素分析装置 ヤナコ CHN CORDER MT-5 を用いて燃焼法で測定した。また晶析物を王水溶解し、パーキンエルマー製 AAnalyst200 原子吸光分析装置を用いて、Zn 成分の含有量を測定した。

晶析物の熱分析は、理学電機製差動型示差熱天秤 TG8120 により、熱重量 (TG)・示差熱 (DTA) の同時測定を行った。測定条件は流量 $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の空気雰囲気下で、昇温速度 $0.17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。また、熱分解時に発生したガス測定には、付属の島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050A を使用した。TG-MS の測定条件は、流量 $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ のヘリウム雰囲気下で、昇温速度 $0.17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。熱分解後の試料は、上述と同様に X 線回折を行った。

4. 実験結果及び考察

4・1 Zn (II) 水溶液からシュウ酸塩を用いて得られる晶析物の形態

4・1・1 種々のシュウ酸塩を用いた ZnCl_2 水溶液からの晶析物 供試 Zn (II) イオンを含む $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩化物溶液と、 $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ または $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を同量混合し、 298 K で 24 h 熟成させた。いずれの場合も Zn (II) アンミン錯イオンを形成しない系である。Fig. 2 はそれぞれの場合に得られた晶析物の SEM 写真を示す。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を用いて得られた晶析物はピラミッド形状の分散した約 $10 \mu\text{m}$ の小さな粒子であり、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ および $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を用いて得られた晶析物はそれぞれ板状および棒状粒子の凝集体であることが分かる。熟成後の pH は 0.9 、 7.1 および 9.0 であった。

4・1・2 シュウ酸による Zn (II) アンミン水溶液からの晶析物

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を用いて Zn (II) アンミン水溶液から得られる晶析物の形態を観察した。Fig. 3 は NH_3 を添加した Zn (II) 水溶液と、 NH_3 と NH_4Cl を添加した Zn (II) アンミン水溶液に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を加え、 333 K で、 24 h 熟成することにより得られた晶析物の SEM 写真を示す。 1.25 および $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の NH_3 のみを添加

Fig.2 SEM microphotographs of precipitates produced from ZnCl_2 solution by various oxalates addition.

Fig.4 SEM microphotographs of precipitates produced from Zn(II) ammine solution added $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ and $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_3$.

して調製した Zn(II) アンミン水溶液を用いて得られた晶析物は、いずれも $10\text{--}21 \mu\text{m} \times 52\text{--}79 \mu\text{m}$ の棒状粒子であった。また、 Zn(II) アンミン水溶液の pH はそれぞれ 10.2 および 10.3 であったが、晶析後の 298K における pH は 9.3 および 9.4 となり、晶析率はそれぞれ 53.2% および 53.4% であり、大きく変わらない。一方、0.75 および $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_3$ と NH_4Cl を添加して調製した Zn(II) アンミン水溶液から得られた晶析物は、 $2.2 \sim 6.7 \mu\text{m} \times 33 \sim 122 \mu\text{m}$ のアスペクト比の大きな針状粒子であり、晶析率はそれぞれ 85.2% および 70.3% であり、最初 8.0 および 8.7 であった Zn(II) アンミン水溶液の pH は晶析後それぞれ 8.1 および 8.6 となり $\text{NH}_3\text{--NH}_4^+$ 系の緩衝能によって大きく変化しないものと考えられる。また、これらの pH 領域はいずれも Fig. 1 に示すように、 Zn(II) アンミン錯イオン存在時の ZnC_2O_4 の沈殿領域に相当する。しかし、後述するように、得られた晶析物の化学組成は ZnC_2O_4 とは異なっていた。

次に、 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_3$ と $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ を含む Zn(II) アンミン水溶液から針状の晶析物が得られる条件を明らかにするため、晶析の熟成時間および温度の異なる条件下で晶析実験を行った。得られた晶析物の SEM 写真は Fig. 4 に示した。図から明らかなように、298K および 313K で得られた晶析物はそれぞれ小石状および棒状の形態であるが、333K では針状となっている。また、同一熟成温度で得られた晶析物は、いずれも時間の経過とともに粒子が大きく成長している。たとえば、333K で得られた

Fig.3 SEM microphotographs of precipitates produced from Zn(II) ammine solution at 333K and 24h.

Fig.5 Effect of aging temperature and time on precipitation from Zn(II) ammine solution added $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ and $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_3$.

晶析物の時間変化を観察すると、熟成時間 1h では小枝状の粒子であるが、6h および 24h ではアスペクト比の大きな針状粒子へと形態変化していることがわかる。また 6h の晶析物は 24h に比べ短い針状粒子が多く見られる。

Fig. 5 は $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_3$ と $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ を含む Zn(II) アンミン水溶液からの各熟成温度における晶析率の時間変化を示した。298K および 313K の晶析率はいずれも、晶析時間が 1h から 24h に増加するに伴い 75% から 78% 程度に増大し、333K の場合は 64% から 70% に増大するが、増加量はそれほど大きくない。

したがって、小さい粒子の溶解、粒子の成長方向への析出が繰り返されて粒子が成長する、いわゆるオストワルド成長であることが示唆される。

4・2 シュウ酸による Zn(II) アンミン水溶液からの晶析したシュウ酸塩の化学組成の検討

$\text{Zn}^{2+}\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$ 系における晶析物が、Fig. 1 において考察したように、既存の ZnC_2O_4 および Zn(OH)_2 であると仮定すると、本実験の条件範囲では、 NH_3 が含まれない場合および Zn(II) アンミン水溶液から得られた晶析物は、晶析後の pH 値から考えて ZnC_2O_4 であることが予想される。

Fig. 6 は得られた晶析物の X 線回折パターンである。 NH_3 を含まない系からの晶析物 (図中 (c)、以下 (c) 晶析物と記す) のピークは、JCPDS No. 25-1029 と一致し、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であること

Fig.6 XRD pattern of the precipitates produced.

- (a) Added NH_3 and NH_4Cl
 (b) Added NH_3
 (c) No addition of NH_3 and NH_4Cl
 (d) JCPDS 25-1029 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (e) JCPDS 38-0385 $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Fig.7 IR spectra of the precipitates produced.

- (a) Added NH_3 and NH_4Cl
 (b) Added NH_3
 (c) No addition of NH_3 and NH_4Cl

が分かる。一方、 NH_3 および NH_3 と NH_4Cl を添加した $\text{Zn}(\text{II})$ アンミン水溶液から得られたそれぞれの晶析物 (a) および (b) (以下 (a) および (b) 晶析物と記す) の X 線回折パターンは、いずれも $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のピークとは一致せず、JCPDS データによる同定はできなかった。また、両者の回折ピークは、ほぼ同じ回折角ではあるが、最大強度を示す回折角やそれぞれの回折角の強度比が大きく異なっている。これは、それぞれ棒状および針状粒子である晶析物 (a) および (b) が同一物質ではあるが、結晶の構造に差があるものと考えられる。さらに、このことがアスペクト比に大きな差異をもたらしているものと推測される。

Fig. 7 は、得られた晶析物の FT-IR スペクトルである。いずれのスペクトルにも共通するピークが $2800 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ および $1500 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ にみられる。 $2800 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ にみられる広いピークは水分子の O-H 結合に帰属するピークであり、 $1500 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ にみられるピークはシュウ酸塩に帰属するピークと考えられる。しかし、アンミン水溶液から得られた晶析物 (b) および (c) のいずれにも (a) には見られない $3100 \sim 3400\text{cm}^{-1}$, 1500cm^{-1} , $800 \sim 900\text{cm}^{-1}$ および 600cm^{-1} 付近の鋭いピークが観察される。これらは、アンモニア分子の N-H 結合に帰属する振動ピークと考えられ、アンミン水溶液から得られた晶析物にはアンモニア分子が結合している可能性が示唆される。したがって、アンミン溶液から得られた晶析物の組成は NH_3 が x 個配位し、 y の結晶水を持つ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_x]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ であると推測される。そこで次に、晶析

Table 2 Elemental analysis of precipitates produced from $\text{Zn}(\text{II})$ ammine solution.

Elemental analysis(mass%) of precipitates				
Sample	Zn(II)	C	H	N
(a)	37.8 (1)	14.3 (2.1)	1.9 (3.2)	7.5 (0.9)
(b)	37.7 (1)	14.2 (2.1)	1.9 (3.3)	8.2 (1.0)
Theoretical mass % of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4$	38.4	14.1	1.8	8.2

Fig.8 TG-DTA curves of the precipitates.

- (a) Added NH_3 and NH_4Cl
 (b) Added NH_3
 (c) No addition of NH_3 and NH_4Cl

物 (b) および (c) について元素分析を行い、 x および y を決定した。Table 2 は晶析物中の元素 $\text{Zn}, \text{C}, \text{H}$ および N の含有率を示し、それらの値から Zn の含有モル量を 1 とした場合の C, H および N のそれぞれのモル比を算出し括弧内に記した。この結果から、 H/N のモル比は 3 近傍となり、晶析物には NH_3 がふくまれ、 $\text{Zn}:\text{C}:\text{N}$ が 1:2:1 であることから、晶析物の化学組成は 1 分子の NH_3 が配位した亜鉛アンミンシュウ酸塩、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4$ であることが推測された。また、表に記した $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4$ の各元素の理論含有率と元素分析結果はほぼ一致している。さらに、この組成は次節で述べる熱分解過程からも確認できた。

4・3 亜鉛アンミンシュウ酸塩の熱分解

4・3・1 熱分解過程の検討 Fig. 8 は得られた晶析物 (a), (b) および (c) の空気雰囲気下における TG-DTA 曲線である。図中 (c) は、 NH_3 を含まない場合の晶析物 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の TG-DTA 曲線であるが、熱分解は二段階で進行する。まず、 $370 \sim 420\text{K}$ で 18.0mass% の重量減少を伴う吸熱反応が起こり、その後、 $640 \sim 670\text{K}$ 付近の吸熱ピークは、38.9mass% の重量減少を示している。前者の重量減少は結晶水脱離の理論量 19.0mass% とほぼ一致し、後者のそれはシュウ酸の分解による CO および CO_2 のガス発生量 38.0mass% と一致した。また、熱分解後の晶析物は、Fig. 9 に示すように、 ZnO (JCPDS No. 36-1451) の X 線回折パタ

Fig.9 XRD pattern of product after thermal decomposition.

Fig.10 TG-DTA curves and MS spectra of $\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{C}_2\text{O}_4$.

ーンと一致し、酸化物であった。したがって、二段階の熱分解反応はそれぞれ次式と推測される。

一方、Fig. 8 (a) および (b) には、元素分析結果から $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4$ と考えられる晶析物の TG-DTA 曲線を示す。図から明らかなように、(a) および (b) は、540K ~ 560K 付近にそれぞれ 9.5% および 10.3% 重量減少と吸熱ピークがみられる一段目の反応、続いて 640 ~ 660K にいずれも 42.0mass% の重量減少を示す吸熱の二段目反応が観察される。このように晶析物 (a) および (b) の熱分解はほぼ同じ挙動であり、この結果からもこれらは同一組成であることが分かる。また、(a) および (b) の晶析物の熱分解生成物は、測定雰囲気に関わらず、いずれも ZnO であることが X 線回折により同定できた。さらに、一段目反応は、理論重量減少量 9.9mass% の NH_3 の脱離反応であり、二段目の反応はシュウ酸亜鉛の ZnO への熱分解による CO および CO_2 ガス発生反応 (理論重量減少量 42.3mass%) と推測できる。

Fig. 10 は重量減少時に発生するガスを TG-MS を用いて測定した結果である。測定はヘリウム雰囲気中で行い、昇温速度 $0.17\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ で、323 ~ 723K の範囲で行った。ヘリウム雰囲気下においても、Fig. 9 に示した空気雰囲気下の TG-DTA 曲線とほぼ同一温度で二段階の重量減少および吸熱ピークが見られた。一方、

Fig.11 SEM micrographs of Zn(II) ammine oxalate after calcination.

(a) Added NH_3 and NH_4Cl (b) Added NH_3 (c) No addition of NH_3 and NH_4Cl

発生ガスの質量分析結果は、一段目において NH_3 と考えられる $m/z = 17$ および 16 であるスペクトルが、二段目の反応では CO_2 および CO に帰属する $m/z = 44$ および $m/z = 28$ のスペクトルが観察された。なお、 NH_3 に帰属するスペクトルは、 $m/z = 17$ および 16 であり、NIST107 ライブラリーの化合物情報によると、 $m/z = 17$ の強度を 100% とすると、 $m/z = 16$ のそれは 80% を示すことが分かっている。これらの発生ガスの質量スペクトルは TG 曲線の重量変化と一致し、アンミン溶液からの晶析物は $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4$ であり、その熱分解は以下に示す 2 段階反応で進行することが明らかとなった。

4・3・2 熱分解後の形態 Fig. 11 は熱分解後の晶析物の SEM 写真である。 NH_3 添加してない塩化物溶液から得られた晶析物 (a) は、熱分解により粒子中心部に空孔が見られ、粒子径が小さくなることから分かる。一方、 NH_3 と NH_4Cl を添加した Zn (II) アンミン水溶液から得られた晶析物 (c) の熱分解後の形態は、ナノレベルでは空孔の存在が予測されるが、SEM 観察の範囲内では、ほぼ熱分解前の針状を維持し、アスペクト比の大きな ZnO であった。

5. 結 論

本研究では Zn (II) の塩化物溶液およびアンミン錯イオン水溶液からシュウ酸塩を沈殿させ、得られた晶析物の形態・組成を調べ、さらに、その熱分解過程を検討した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

1) NH_3 を含まない ZnCl_2 水溶液から $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を用いて得られた晶析物はピラミッド形状の分散した約 $10\mu\text{m}$ の小さな粒子であった。 NH_3 および NH_3 と NH_4Cl が添加された Zn (II) アンミン錯イオン溶液から得られた晶析物は、温度 333K で 24 時間熟成した時、それぞれ棒状およびアスペクト比の大きな針状であった。さ

らに、 NH_3 と NH_4Cl が添加された溶液から得られた晶析物の形態は、298 および 313K の熟成温度では、それぞれ小石状および棒状粒子であり、アスペクト比の大きな針状粒子は得られない。

2) 熟成時間の増加は、晶析率をわずかに増大するが、その増加率は小さく、熟成時間の増大とともに、小さい粒子が溶解し、針状粒子を長軸方向に成長させることが推測される。

3) NH_3 を含まない Zn (II) 溶液から得られた晶析物の組成は、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であるのに対し、 NH_3 および NH_3 と NH_4Cl を添加した Zn (II) アンミン溶液から得られた晶析物の組成は $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ であることが、FT-IR、元素分析および熱分析の結果から明らかとなった。

4) 得られた晶析物 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ は、空気雰囲気下および不活性ガス雰囲気中で、いずれもまず NH_3 の脱離が起こり、続いてシュウ酸塩の熱分解が生じ、 ZnO となる。また、熱分解後の ZnO 粒子は晶析物 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ の形態が比較的維持され、アスペクト比の大きな針状であった。

References

- 1) G. Jinpo, E. Ozawa, Y. Kosaka, H. Komiyama, M. Sadakata and A. Yoshizawa: *Biryushi Handbook*, (Asakura Shoten, 1996, Tokyo), p. 374.
- 2) Y.H.Ni, X.W. Wei, J.M. Hong and Y.Ye: *Mater. Sci. Eng.*, **121**, (2005), 42-47.
- 3) W. Hughes and Z.L. Wang: *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004), 6703-6709.
- 4) M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li and W.Z. Shen: *Chem. Phys. Lett.* **363** (2002), 123-128.
- 5) W.T. Chiou, W.Y. Wu and Jyh.M. Ting: *Diam. Relat. Mater.* **12** (2003) 1841-1844.
- 6) E. Ivers-Tiffée, K. Seitz: *Am. Ceram. Soc. Bul.*, **66** (1987), 1384-1388.
- 7) Y. Masuda, N. Kinoshita and K. Koumoto: *Electrochim. Acta*, **53** (2007), 171-174.
- 8) H. Zhang, J. Wang and M. Zhang: *Mater. Lett.*, **61** (2007), 5202-5205.
- 9) J. Liu, X. Huang, J. Duan, H. Ai and P. Tu: *Mater. Lett.*, **59** (2005), 3710-3714.
- 10) K. Okamoto, R. Ichino, M. Okido, Z. Liu and C. Zhang: *Journal of MMIJ*, **121** (2005), 255-259.
- 11) A. Ringbom, Translated by N. Tanaka and H. Sugi: *Complexation in Analytical Chemistry*, (Sangyo Tosho Pub. Co. Ltd., 1965, Tokyo), p. 275.
- 12) G. Charlot, Translated by K. Sone and M. Tanaka: *Teisei Bunseki Kagaku II*, (Kyoritsu Pub. Co. Ltd., 1957, Tokyo), p. 217, 298, 439.