溶液反応による機能性酸化亜鉛ナノ粒子の合成法

上川直文^{*,†}

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は古くから白色顔料や抗菌作用に着目した医薬品として用いられてきた非常に身近な無機材料である。また、*n*型半導体性を示す代表的な酸化物半導体であり、その半導性はガスセンサーやバリスタなどとして用いられており電子材料としてもその物性が注目されてきた。現代においても、ZnO格子中の欠陥準位に由来する緑色の蛍光発光特性を利用した蛍光表示管への応用や、*c*軸配向した薄膜の圧電特性を利用した表面弾性波フィルターとしての利用など非常に多岐にわたる応用を有する機能性材料である¹⁻³⁾。さらに近年では、ZnOのワイドギャップ半導体としての性質が注目されており紫外発光デバイスや透明導電性薄膜への応用などさまざまな新しい応用が模索されているところである^{4,5)}。このようにZnOは現代においても多くの可能性を秘めた機能性酸化物材料であり先端材料であると言える。

ZnOの機能を用いる際には、その応用形態に応じた最適な形態とする必要がある。たとえばガスセンサーや電子デバイスそして導電材料などとして用いる場合は基板上に薄膜として形成する必要がある。また、バリスタとして用いる場合は緻密な焼結体としなければならない。さらに、ZnOの紫外線吸収能を利用し日焼け止めやUVカット化粧品などへ応用するためにはZnO粒子が凝集することなく安定に溶液中に分散したゾルが必要となる。このように実際の応用にとってZnOの粒子形態や粒径そして粒子の分散状態を制御することが非常に重要である。

本解説ではとくに近年注目されてきているZnOナノ粒子の合成法について溶液法を中心にナノレベルでの粒径制御と物性制御について解説する。

2. ZnOの物性とナノ粒子

2.1 ZnOの基本的な物性について

ZnOは六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を有し、3.3 eVほどのバンドギャップを有するワイドギャップ酸化物半導体の一種であり、*n*型半導体性を有する代表的な酸化物半導体でもある。一般的に Zn_{1+x}O ($x < 1.5 \times 10^{-2}$) の非化学量論性を有することが多い⁶⁾。

これは先にも述べたようにZnOのウルツ鉱型結晶構造を構成する Zn^{2+} イオンおよび O^{2-} イオンがともに配位数が4の状態をとっており空隙の多い結晶構造を有しているために格子間亜鉛原子などの欠陥が生成しやすいためである。このようにZnO結晶にはさまざまな格子欠陥が含まれ、それによりドナー準位やアクセプター準位を形成し半導性や蛍光発光特性に大きな影響を与えることとなる。たとえば、Kröger-Vinkの式で示される $\text{Zn}_i^{\bullet}$ 、 $\text{Zn}_i^{\bullet}$ 、 $\text{Zn}_i^{\times}$ 、 $\text{V}_\text{O}^{\bullet}$ 、 $\text{V}_\text{O}^{\bullet}$ 、 $\text{V}_\text{O}^{\times}$ などの格子欠陥は、電導帯から0.05～2 eVの深さにドナー準位を形成することが知られている。また、 $\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ 、 $\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}$ はアクセプター準位を形成することが知られている⁵⁾。これらの欠陥の中でも格子間亜鉛に由来する欠陥準位などはZnOの緑色の蛍光発光特性に関与していると考えられている^{7,8)}。

また、近年酸素イオン (O^{2-}) を窒素により置換する窒素ドープにより*p*型半導性を有するZnO (ZnO : N) が得られることが報告されている^{9,10)}。現在、窒素ドープ量が 10^{20} 個/ cm^3 、アクセプター濃度が 10^{16} cm^{-3} 程度の試料が得られているが実際のデバイスとして用いるためにはより大きな移動度とアクセプター濃度を有するZnO : N試料の合成法の確立が望まれているところである。

以上のようにZnOの半導体としての物性に大きな注目が集まっているがさらに近年ZnOの物性が注目されている大きな要因に励起子に由来する光物性がある。励起子は固体中に存在する電子と正孔が対になって弱く束縛した状態の仮想的な粒子である。この励起子においてはスピンの打ち消しあっているため量子力学的な制約がなく再結合による高効率な発光が可能になる。通常GaNやCdSeなどでは励起子の束縛エネルギーは室温での熱による活性化エネルギーと同程度の25 meVであり低温でなければ励起子の存在が確認されていなかったが、ZnOにおいては励起子の束縛エネルギーが60 meV程度であり室温でも存在可能であるというほかの材料にない特徴を有している⁶⁾。これよりZnOの紫外可視領域の発光材料への応用が注目されているところである。

受付日：2008年12月15日 受理日：2009年1月7日
Preparation Methods of Functional Zinc Oxide Nanoparticles by Using Solution Process

Naofumi UEKAWA^{*,†}

^{*}千葉大学工学部

千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33 (〒263-8522)

[†]Corresponding Author, E-mail : uekawa@faculty.chiba-u.jp

【氏名】 うえかわ なおふみ
【現職】 千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻 准教授
【趣味】 ツーリング
【経歴】 1996年千葉大学大学院自然科学研究科博士課程修了、博士(理学)取得。同年千葉大学工学部助手。2003年12月千葉大学大学院自然科学研究科助教。2007年4月現職。

2.2 ZnO ナノ粒子の物性とその重要性

ZnO のさまざまな物性は数十 nm 以下の粒径になるとその粒径にも大きく依存するようになる。これは粒径が電子波の波長と同程度になり物性に及ぼす量子効果が無視できなくなるためである。これにより量子閉じ込め効果により高輝度の蛍光発光などが観測されるようになる。また、ZnO においてはとくに粒径が 10 nm 以下になると粒径の減少にともないバンドギャップがより大きくなりバンド間遷移による光吸収の吸収端が短波長側へシフトする量子サイズ効果が観測される。したがって、ナノ粒子において光吸収スペクトル測定によりバンドギャップを求めることによりナノ粒子の粒径を推測することも可能になる。ZnO ナノ粒子に関しては粒径とバンドギャップエネルギーとの関係に関する多くの報告がある¹¹⁾。Meulenkamp はバンド間遷移による吸光度が半分になる波長 $\lambda_{1/2}$ (nm) と粒径の関係が次のように近似的にあらわせることを実験的に示した¹²⁾。 $1204\lambda_{1/2} = a + b/D^2 - c/D$ ($a = 3.566$, $b = 294.0$, $c = -1.09$, $D = \text{粒子直径}/\text{\AA}$) このように ZnO ナノ粒子の粒径が 10 nm 以下の領域になるとバンドギャップエネルギーが増加することによりさらにバンドギャップ内に存在する欠陥準位や不純物準位も影響を受けることとなる。とくに ZnO の蛍光発光は欠陥準位が関与していることから 10 nm 以下の粒径領域での粒径の制御により蛍光発光波長の制御が可能になると考えられる。

以上のようにナノレベルでの粒径制御は物性制御の手法としても非常に重要である。とくに、量子ドットと呼ばれる 10 nm 以下の粒径領域では蛍光発光強度の増大や蛍光発光波長の粒径によるチューニングが可能になることから今後 ZnO においてもナノレベルでの精緻な粒径制御の手法の開発の重要性がより高まると考えられる。

3. ZnO ナノ粒子の溶液を用いた合成法の概観

ZnO ナノ粒子を合成するためには粒成長速度の制御を行う必要がある。その際に、固相反応法などでは反応に必要な拡散速度を得るために数百℃程度の加熱が必要となる。この場合粒成長速度が速く数 nm から数十 nm の粒径で粒成長を止めることは困難である。そこでナノ粒子合成においてはより低い温度で粒成長が遅く抑えられた条件下で粒子合成を行う必要がある。このような観点から低温での溶液を用いた合成法が ZnO ナノ粒子の合成に適していると言える。また、得られたナノ粒子が凝集することなく安定に分散した状態が必要とされることも多い。以下、現在までに報告された溶液中での反応を用いた ZnO 粒子の合成法について代表的な手法を簡単にまとめることとする。また、合成に用いられることの多い原料物質の概要を表-1 にまとめた。

3.1 水溶液からの析出反応による ZnO 粒子の合成

亜鉛イオン (Zn^{2+}) を含有する塩基性水溶液から ZnO 粒子を析出させるさまざまな合成方法が報告されている。今井らは硫酸亜鉛 (ZnSO_4) 水溶液と水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液の混合溶液を 60℃にて恒温し ZnO 粒子を析出させる方法について詳細に報告している。この際に塩基を加える順序や種粒子の添加の有無そして各溶液の濃度などを制御することにより幅が 32 ~ 100 nm, 長さが 44 ~ 539 nm の針状粒子や楕円体状粒子が得られることを報告している¹³⁾。また、硝酸亜鉛または塩化亜鉛水溶

表-1 溶液を用いた手法による ZnO ナノ粒子合成に用いられる原料物質

●亜鉛源
酢酸亜鉛2水和物 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
●沈殿剤・pH調製剤
アルカリ金属水酸化物: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH アンモニア水 (NH_3), ヘキサメチレンテトラミン, 尿素
●反応に用いる溶媒
H_2O , アルコール, グリコール
●ZnOの生成反応が行われる場
①溶液中・②溶液中で合成した前駆体物質を大気中で加熱処理

液にホルムアルデヒドとヘキサメチレンテトラミンを溶解し 100℃にて 30 分間静置し ZnO 粒子を得る均一沈殿法なども報告されている¹⁴⁾。さらに、水溶液中にて高 pH ないし高濃度の NH_3 濃度領域で生成する $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ や $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の加水分解反応による ZnO 粒子の合成法なども数多く報告されている^{15,16)}。また、Zhang らは ZnSO_4 水溶液と炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 水溶液の反応により得られる塩基性炭酸亜鉛 ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) を水酸化ナトリウム水溶液中で熟成させることにより長軸長が 200 nm 程度の ZnO 粒子が得られることを報告している¹⁷⁾。

これらの水溶液中での合成においては、ZnO 粒子の成長速度が比較的速いために数十 nm 程度の粒径の ZnO ナノ粒子を得ることが難しい。また、針状ないしそれらの凝集構造体となることが多い。このため物性に興味もたれる ZnO ナノ粒子を得るために水溶液系以外での溶液中での反応を用いたさまざまな ZnO ナノ粒子合成法が開発されている。

3.2 水溶液以外のプロセスによる ZnO ナノ粒子の合成法

アルコールやグリコール溶液中での反応により ZnO ナノ粒子を合成するさまざまな溶液法が報告されている。これは溶媒中の有機分子が亜鉛イオンに配位することにより粒成長の速度が抑制されることが粒径の小さなナノ粒子の合成に適しているためであると考えられる。

Zhang らはエタノールを始めとするアルコール溶液中での $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ イオンや $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンの 100℃での加水分解反応によるロッド状 ZnO ナノ粒子の析出反応について詳細を報告している¹⁶⁾。また、Dhage らは $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に NH_3 水溶液を加えて得られた水酸化物の沈殿を洗浄した後、蒸留水中にて 80 ~ 100℃にて還流することにより粒径が 100 nm 以下の ZnO ナノ粒子が得られることを報告している¹⁸⁾。Yang らは酢酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と有機高分子 (β -シクロデキストリン, アミロース, PEO) 複合体を溶液中で合成した後 500℃で焼成する手法により平均粒径が 50 nm 程度の ZnO ナノ粒子を得る方法を報告している¹⁹⁾。また、近年ではレーザーアブレーションや放電プロセスなどの手法を溶液中で用いる方法など新しいプロセスが報告されている^{20,21)}。さらに、実際の応用上では ZnO ナノ粒子の凝集が少ない安定な分散ゾルが求められることが多い。このような分散の安定性を保持するために両イオン性界面活性剤であるラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなどを使用する

などの報告例がある。

4. 溶液中での反応を用いた 低環境負荷な新しいZnOナノ粒子調製法

粒径が20 nm以下のZnOナノ粒子の物性は量子効果や格子欠陥に由来する興味深い物性を有するようになる。とくにUV-VIS吸収スペクトルのバンド間遷移による吸収端波長の粒径による変化や蛍光発光特性の発現などが見られ、これらは応用上も重要な現象である。また、実際にZnOナノ粒子をデバイスなどに応用する際には薄膜として用いることが多い。その際に光学的透明性を保持した均一な薄膜をできるだけ低い温度で作製可能な手法の開発が重要な課題となっている。この目的のためにはZnOナノ粒子の安定な分散ゾルをコーティング液として用いることが重要となる。以上のようにZnOナノ粒子とその安定な分散系の重要性が非常に高まっている。以下、溶液中での反応の特徴である低温で低環境負荷な反応条件下で合成可能である点を活かした新しいZnOナノ粒子合成法について、以下紹介することとする。

4.1 過酸化亜鉛ナノ粒子安定分散ゾルの合成とZnOナノ粒子合成への応用

過酸化亜鉛 (ZnO_2) は Zn^{2+} イオンと過酸化水素イオン (O_2^{2-}) からなる化合物であり、200℃の低温で分解しZnOを生成することが知られている。そこで、 ZnO_2 ナノ粒子の安定な分散ゾルが得られればZnO薄膜の低温製膜用コーティング液としての応用が期待される。本著者らは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゲルを H_2O_2 水溶液中で解膠する非常に簡単な方法により H_2O 中に安定に ZnO_2 ナノ粒子が分散したゾルを合成する方法を開発した。具体的な合成方法を図-1にフローチャートで示した。0.1 Mの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 100 mLと0.1 Mの NH_3 水溶液 100 mL水溶液を混合し得られた $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゲル状沈殿物を遠心分離にて回収した後、蒸留水に再度分散し遠心分離を行う操作を繰り返して $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゲル状沈殿物中の不純物イオンを洗浄除去した。得られた $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゲルを1 mol/Lの H_2O_2 水溶液 100 mL中に分散し75℃にて2 h静置することにより $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゲルが解膠し安定なゾルが生成した。得られたゾルを乾燥し得られた粉体のX線回折測定結果を図-2 (a)に示す。このXRDパターンには ZnO_2 に由来するピークのみが見られた。これより、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を H_2O_2 水中に分散した後75℃

図-1 過酸化亜鉛 (ZnO_2) ナノ粒子分散ゾルの調製方法

で2 h静置し解膠させる非常に簡単な手法により ZnO_2 が安定に分散したゾルが得られることがわかった。

得られた ZnO_2 粉体を加熱処理して得られた粒子のXRDパターンを図-2 (b)～(e)に示す。図-2 (b)の加熱処理温度180℃で得られた資料のXRDパターンは ZnO_2 に由来するピークのみが見られたが、図-2 (c)～(e)に示した加熱処理温度200℃以上で処理して得られた粉体のXRDパターンにはZnOに由来するピークのみが見られた。これより ZnO_2 粒子を200℃の比較的低い温度で加熱処理することによりZnO粒子が得られることがわかる。次に得られた粒子のFE-SEM像を図-3に示す。図-3 (a)は、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を H_2O_2 水溶液中に分散し75℃、2 h静置して得られたゾルを乾燥して得られた粒子のFE-SEM像である。平均粒径が20 nmの比較的低い粒径の揃った ZnO_2 ナノ粒子が生成していることがわかる。次に、得られた ZnO_2 ナノ粒子を200℃、300℃、500℃で1 h加熱処理して得られたZnO粒子のFE-SEM

図-2 ZnO_2 ゾル中の粒子およびその加熱処理 (1 h) により得られた生成物のXRDパターン。
(a) ゾルを乾燥して得られた粉体, (b) 加熱処理温度=180℃, (c) 加熱処理温度=200℃, (d) 加熱処理温度=220℃, (e) 加熱処理温度=240℃。○: ZnO, ●: ZnO_2

図-3 ZnO_2 ナノ粒子を1 h加熱処理して得られたZnOナノ粒子のFE-SEM像。
加熱処理なし, (b) 加熱処理温度=200℃, (c) 加熱処理温度=300℃, (d) 加熱処理温度=500℃

図-4 ZnO_2 ゼル中の粒子および1hの加熱処理により得られた生成物のラマンスペクトル。
(a) ゼルを乾燥して得られた粉体, (b) 加熱処理温度 = 200 °C, (c) 加熱処理温度 = 240 °C

像を図-3 (b)～(d) に示す。それぞれ平均粒径が18 nm, 23 nm, 39 nmの粒径の揃った ZnO ナノ粒子が得られていることがわかった。このように ZnO_2 ナノ粒子の粒径の均一性を反映して焼成により得られた ZnO ナノ粒子も比較的粒径が揃っていることがわかる。また、加熱処理温度により ZnO ナノ粒子の粒径制御が可能であることがわかる。

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ を H_2O_2 水溶液中に分散静置して得られたゼルを乾燥して得られた粒子のラマンスペクトルを図-4 (a) に示した。840 cm^{-1} 付近に見られるピークはペルオキソイオン (O_2^{2-}) のO-O伸縮振動によるものである。この結果は得られた粒子は O_2^{2-} イオンを含有する ZnO_2 であることを示している。図-4 (b) に200 °Cにて加熱処理して得られた生成物のラマンスペクトルを示す。本スペクトル中には430 cm^{-1} 付近と840 cm^{-1} 付近に ZnO の格子振動によるピークとO-O伸縮振動によるピークが見られた。また、図-4 (c) に示された240 °Cでの加熱処理により得られた試料のラマンスペクトルには430 cm^{-1} 付近に ZnO の格子振動由来のピークのみが見られた。以上のXRDおよびラマンスペクトル測定の結果より、 ZnO_2 ナノ粒子を200 °C以上で加熱処理することにより ZnO ナノ粒子が生成することが明らかとなった。このように $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のゲル沈殿物を H_2O_2 水溶液中に分散静置する非常に簡便なプロセスにより、 ZnO_2 ナノ粒子の生成と溶液中への分散が同時に進行するナノ粒子合成にとって非常に興味深いプロセスが起きることを明らかにできた。この ZnO_2 ナノ粒子分散ゼルは200 °C程度の加熱処理により ZnO ナノ粒子となることから ZnO 薄膜製造用前駆体溶液などとしての利用が期待される材料である。

4.2 水酸化亜鉛ゲルのエチレングリコール中への分散による ZnO ナノ粒子安定分散ゼルの調製と物性制御

本節では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を室温に近い低温で処理することにより ZnO ナノ粒子が安定に分散したゼルを調製する方法を紹介する。図-5に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を溶解したエチレングリコール溶液中に分散し35 °C, 24 h静置することにより ZnO ナノ粒子が安定に分散したゼルを調製する方法の概略を示した。本法でも $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のゲル状沈殿物を溶液中に分散して ZnO への結晶化と生成粒子の分散を同時に行うことにより安定なゼルを得ることができる。図-6 (a) は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ をエチレングリコール中に分散した後35 °Cにて静置したときの溶液のUV-VIS吸収スペ

図-5 酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子分散ゼルの調製方法

図-6 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ のエチレングリコール中に分散し35 °Cにて静置して得られたゼルのUV-VIS吸収スペクトル。(a) $[\text{Zn}^{2+}] = 0 \text{ mol/L}$, (b) $[\text{Zn}^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$

クトルの経時変化をまとめた図である。35 °Cでの静置時間が2 h, 4 hの吸収スペクトルは大きな波長依存性を示さず明確な吸収ピークは見られなかった。この吸光はエチレングリコール溶液中に分散した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粒子の光散乱による見かけのものであると考えられる。6 h静置して得られた溶液のスペクトルには波長330 nm以下の領域に強い吸収が見られた。この吸収は ZnO 価電子帯から伝導体へのバンド間電子遷移による吸収である。これより $\text{Zn}(\text{OH})_2$ をエチレングリコール中に分散し35 °Cにて6 h静置することにより ZnO ナノ粒子が得られることがわかった。さらに、35 °Cでの静置時間が増加すると330 nm以上の波長領域での吸光度が大きく増加した。これは生成した ZnO 粒子が凝集しさらに光を散乱するようになったために生じた現象であると考えられる。次に図-6 (b) に0.05 mol/Lの濃度で $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を溶解したエチレングリコール溶液中に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を分散した後35 °Cにて静置したときの溶液のUV-VIS吸収スペクトルの経時変化を示す。35 °Cでの静置時間が0 hでは分散した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が光を散乱したために波長依存性のあまりない見かけ

図-7 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ のエチレングリコール中に分散し35℃, 24 h静置して得られたゾルの蛍光発光スペクトル。励起波長=365 nm

上の吸光が観測された。これに対して35℃で1 h静置して得られたゾルのUV-VIS吸収スペクトルでは、波長が340 nmまでは吸光度が0.1程度でほとんど吸光が見られなかった。しかし、340 nm以下の波長領域で ZnO のバンド間遷移による強い吸収が見られた。これより、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を溶解したエチレングリコール溶液中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を分散し35℃にて1 h静置するのみで ZnO ナノ粒子が分散したゾルが生成したことがわかる。さらに静置時間が2 h以上に増加するとバンド間遷移による吸収の吸収端が340 nmから365 nm付近へとシフトした。一般に半導体ナノ粒子において粒径が10 nm以下に減少するとバンドギャップエネルギーが増加する量子サイズ効果が観測される。図-6 (b) に示された吸収スペクトルの時間変化からも ZnO ナノ粒子の粒径が35℃における静置時間の増加とともに増加したことを示している。ちなみに、吸収端が340 nm, 350 nm, 360 nmのとき ZnO ナノ粒子の粒径はそれぞれ約3.0 nm, 3.8 nm, 5.0 nm程度であることが報告されている。したがって、本法で得られた ZnO ナノ粒子も粒径が10 nm以下であると考えられる。また、長波長側での光の散乱が見られないことから粒子の凝集の少ない均一なゾルが得られていることがわかる。このように $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を溶解したエチレングリコールに $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を分散した場合、 Zn^{2+} イオンに $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中の酸素イオンが配位することが脱水縮合反応による ZnO の生成を起しやすくしているなどの可能性が考えられる。

図-7は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を分散した $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ のエチレングリコール溶液を35℃にて静置して得られた ZnO ナノ粒子分散ゾルの蛍光発光スペクトルである(励起波長=365 nm)。すべての蛍光発光スペクトルに520 nm付近にピークが見られ緑色の蛍光発光を有していることがわかる。また、エチレングリコール溶液中の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 濃度が増加するにつれて蛍光発光強度も増加することがわかった。 ZnO の緑色の蛍光発光は酸素欠陥や格子間亜鉛原子が関与していると考えられており、エチレングリコール溶液中の Zn^{2+} イオンが生成した ZnO ナノ粒子に非化学量論性を導入したためであると考えられ、 Zn^{2+} 濃度により蛍光発光特性を制御することが可能である。以上のように $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ のエチレングリコール溶液中で35℃にて静置するという非常に簡便な低温合成手法により、静置時間と Zn^{2+} 濃度

のパラメーターを制御することによりナノレベルでの粒径と蛍光発光特性を制御した ZnO ナノ粒子分散ゾルが合成可能であることを明らかにすることができた。

5. おわりに

ZnO ナノ粒子は発光デバイス用蛍光体材料やバイオマーカーなど多くの応用が期待される材料であり、とくに20 nm以下の粒径レベルでの粒径制御や分散性制御が重要な課題となっている。本解説の後半では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を前駆体とした非常に簡便な ZnO ナノ粒子やその安定な分散ゾルの調製法について紹介した。今後 ZnO ナノ粒子の重要性が高まるにつれて ZnO ナノ粒子分散ゾルの重要性も高まっていくと考えられる。現在粒径が10 nm以下の ZnO ナノ粒子が安定に分散したゾルにおいてpH調整や界面活性剤などの分散剤を添加せずに数wt%以上の濃度にすることは困難である。そこで今後 ZnO ナノ粒子の多様な機能を活かし応用を進めるためには高濃度の安定なゾルの調製法の開発が非常に重要になると考えられる。また、溶液法による ZnO ナノ粒子の合成においては粒径制御だけでなく欠陥制御やドーピングによる物性制御についても検討を進めていくことが重要である。

文 献

- 1) K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, and H. Siegbahn : *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**, 57 (2002).
- 2) H. -W. Ryu, B. -S. Park, S. A. Akbar, W. -S. Lee, K. -J. Hong, Y. -J. Seo, D. -C. Shin, J. -S. Park, and G. -P. Choi : *Sens. Actuators B*, **96**, 717 (2003).
- 3) Y. H. Leng, A. B. Djurišić, Z. T. Liu, D. Li, M. H. Xie, and W. K. Chan : *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 353 (2008).
- 4) L. S. Mende and J. L. M. Driscoll : *Mater. Today*, **10**, 40 (2007).
- 5) C. G. V. Wall : *Physica B*, **308-310**, 899 (2001).
- 6) Z. M. Jarzēbski : in *Oxide Semiconductors* ; Pergamon Press ; Oxford, Chap. 13, pp.228-239 (1973).
- 7) M. K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, S. R. Vadera, and N. Kumar : *J. Lumin.*, **128**, 267 (2008).
- 8) X. D. Guo, R. X. Li, Y. Hang, Z. Z. Xu, B. K. Yu, H. L. Ma, and X. W. Sun : *Mater. Lett.*, **61**, 4583 (2007).
- 9) J. Li, R. Kykyneshi, J. Tale, and A. W. Sleight : *Solid State Sci.*, **9**, 613 (2007).
- 10) L. L. Kerr, X. Li, M. Canepa, and A. J. Sommer : *Thin Solid Films*, **515**, 5282 (2007).
- 11) E. M. Wong, J. E. Bonevich, and P. C. Searson : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7770 (1998).
- 12) E. A. Meulenkamp : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5566 (1998).
- 13) T. Kawano and H. Imai : *Colloids Surf. A*, **319**, 130 (2008).
- 14) 藤田一美, 村田邦子, 中沢孝子, 香山 薫 : 窯業協会誌, **92**, 227 (1984).
- 15) M. A. Vergés, A. Mifsud, and C. J. Serna : *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 959 (1990).
- 16) J. Zhang, L. Sun, J. Yin, H. Su, C. Liao, and C. Yan : *Chem. Mater.*, **14**, 4172 (2002).
- 17) S. C. Zhang and X. G. Li : *Colloids Surf. A*, **226**, 35 (2003).
- 18) S. R. Dhage, R. Pasricha, V. Ravi : *Mater. Lett.*, **59**, 779-781 (2005).
- 19) Y. Yang, H. Chen, B. Zhao, and X. Bao : *J. Cryst. Growth*, **263**, 447 (2003).
- 20) T. Sasaki, C. H. Liang, W. T. Nichols, Y. Shimizu, and N. Koshizaki : *Appl. Phys. A*, **79**, 1489 (2004).
- 21) R. Guo, J. Nishimura, M. Higashihata, D. Nakamura, and T. Okada : *Appl. Surface Sci.*, **254**, 3100 (2008).