

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967120号
(P4967120)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int. Cl.		F I			
CO1G	9/02	(2006.01)	CO1G	9/02	A
B82B	1/00	(2006.01)	B82B	1/00	
B82B	3/00	(2006.01)	B82B	3/00	

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-118825 (P2006-118825)	(73) 特許権者	304021277
(22) 出願日	平成18年4月24日(2006.4.24)		国立大学法人 名古屋工業大学
(65) 公開番号	特開2007-290892 (P2007-290892A)		愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
(43) 公開日	平成19年11月8日(2007.11.8)	(74) 代理人	100078190
審査請求日	平成21年4月2日(2009.4.2)		弁理士 中島 三千雄
		(74) 代理人	100115174
			弁理士 中島 正博
		(72) 発明者	高橋 実
			岐阜県多治見市希望ヶ丘3-60
		(72) 発明者	藤 正督
			岐阜県多治見市音羽町2-23マール音羽館1602

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ZnO系ナノチューブの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性のZn化合物を溶解せしめて、Znイオンの生じた水溶液を、少なくとも40以上の液温となるように保持しつつ、かかる水溶液中にNH₃ガスを気泡形態において吹き込むことにより、チューブ状のZnO系沈殿物を析出せしめることを特徴とするZnO系ナノチューブの製造方法。

【請求項2】

前記Zn化合物が、ZnCl₂であることを特徴とする請求項1に記載のZnO系ナノチューブの製造方法。

【請求項3】

前記Zn化合物が、前記水溶液中に、0.01mol/L以上、5mol/L以下の濃度において溶解せしめられていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のZnO系ナノチューブの製造方法。

【請求項4】

前記NH₃ガスが、前記水溶液の1L当り10mL/min~500mL/minの割合において、吹き込まれることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか一つに記載のZnO系ナノチューブの製造方法。

【請求項5】

前記ZnO系沈殿物が、200以下の温度で加熱処理されることにより、ZnO含有率が85%以上に高められることを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れか一つに記載

10

20

のZnO系ナノチューブの製造方法。

【請求項6】

前記加熱処理が、乾燥操作であることを特徴とする請求項1乃至請求項5の何れか一つに記載のZnO系ナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ZnO系ナノチューブの製造方法に係り、特に、新規材料として広範な用途への適用が期待される、実質的にZnOからなるナノチューブを有利に製造する方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来から、各種の形態を有する、ナノメートル（nm）からマイクロメートル（ μm ）のサイズの、多くのZnO（酸化亜鉛）材料が製造されてきており、例えば、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノベルト、ナノコーム、ナノスプリング、ナノリング等の形態のものが、知られている。また、中空のZnO構造体であっても、その中実の構造体に比較して、低密度であり、また別個の光学活性を示し、その適用分野において、新規な若しくは改良された特性が見いだされ得るところから、特別な興味を惹いている。

【0003】

ところで、このような各種の形態のZnO材料を得るべく、各種の方法が、これまでに提案されてきており、例えば、中空のZnO球体の製造においては、PS（ポリスチレン）テンプレート法、インサイトZn酸化法、ソフトテンプレート法等が提案されているのであるが、ZnOチューブの製造に関するレポートは、極く限られたものしか見いだされていないのである。

20

【0004】

例えば、K. Kumerは、非特許文献1において、ZnOと熔融KOHの混合物を、400～600の温度で、50～80時間加熱せしめることからなるフラックス法によって、ZnOチューブを製造する方法を提案しており、そこでは、ZnOチューブの形成が、過飽和の勾配と不純物の存在に帰せられている。また、J. Zhangらは、非特許文献2において、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 水性溶液とエタノールの混合物を、オートクレーブ中において、180で13時間加熱することによって、ZnOナノチューブを製造し得ることを明らかにしており、そこでは、かかるナノチューブの形成が、ある配向に沿ったナノ粒子の集合であるとされている。

30

【0005】

しかしながら、それら従来のZnOチューブの製造プロセスの何れもが、少量の生産に留まっていることに加えて、製造コストの高いものとなっており、それらプロセスの実用化の妨げとなっているのである。それ故に、複雑な工程を含むことのない、また複雑な装置や硬直した条件の採用に限定されることのない、単純なルートによって、ZnOチューブを製造し得るようにした手法の必要性が要請されているのである。

【0006】

【非特許文献1】K. Kumer, 「J. Crystal Growth」, 26, 1974, 200-202.

【非特許文献2】J. Zhang, L. Sun, C. Liao, C. Yan, 「Chem. Commun.」, 2002, 262-263.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、ZnO系ナノチューブを工業的に有利に製造し得る、新規且つ実用的な方法を提供することであり、また他の課題とするところは、複数の工程を経由すること

40

50

なく、単に単一の工程によって、ZnO系ナノチューブを水溶液中において効果的に生成せしめ得る方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

そして、本発明にあつては、上述せる如き課題を解決するために、水溶性のZn化合物を溶解せしめて、Znイオンの生じた水溶液を、少なくとも40以上の液温となるように保持しつつ、かかる水溶液中にNH₃ガスを気泡形態において吹き込むことにより、チューブ状のZnO系沈殿物を析出せしめることを特徴とするZnO系ナノチューブの製造方法を、その要旨とするものである。

【0009】

なお、かかる本発明に従うZnO系ナノチューブの製造方法の望ましい態様の一つによれば、前記Zn化合物としては、ZnCl₂が、好適に用いられることとなる。

【0010】

また、本発明方法の望ましい態様の他の一つによれば、前記Zn化合物は、前記水溶液中に、0.01mol/L以上、5mol/L以下の濃度において溶解せしめられていたり、或いは、前記NH₃ガスが、前記水溶液の1L当り10mL/min~500mL/minの割合において、吹き込まれるようにされることとなる。

【0011】

さらに、本発明に従うZnO系ナノチューブの製造方法の他の望ましい態様によれば、前記ZnO系沈殿物が、200以下の温度で加熱処理されることにより、ZnO含有率が85%以上のナノチューブとされることがとなり、また、その際の加熱処理は、ZnO系沈殿物の乾燥操作として実施されることが、好ましいのである。

【発明の効果】

【0013】

このように、本発明に従うZnO系ナノチューブの製造方法によれば、Znイオンを含む、所定の温度に加温された水溶液中に、アンモニア(NH₃)気泡を導入することのみによって、かかるNH₃気泡が、反応物としてのみならず、ナノチューブの形成のためのテンプレートとしても、機能することとなることにより、ZnO系ナノチューブが、単一の工程によって、効果的に形成せしめられ得ることとなるのであり、以て、複雑な工程を採用することなく、また、装置的にも、更には製造条件的にも簡略化された、且つ実用的なZnO系ナノチューブの製造工程が、実現され得たのである。

【0014】

また、かくの如き本発明に従って形成されたZnO系ナノチューブは、その微細なチューブ形状によって、軽量化されていると共に、ZnO自体の特性に加えて、その中空の孔を利用して、例えば、化粧品や薬剤、塗料等のフィラーとして、好適に用いられ得るものであり、更には、蛍光体としての使用やバイオセンサー、キャリア、リアクター、吸着剤、触媒等の各種用途への適用が期待され得る新規材料として、その利用を有利に図り得るものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

ところで、本発明に従って、ZnO系ナノチューブを製造するに際しては、先ず、水道水、蒸留水、純粋等の適当な水性媒体に水溶性のZn化合物を溶解せしめて、Znイオンの生じた水溶液が調製されることとなるが、ここで、本発明において用いられるZn化合物としては、水溶性のものであれば、如何なるものであっても用いることが出来、例えば、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩等の無機系の化合物や、酢酸塩等のカルボン酸塩や、スルホン酸塩等の有機の化合物を挙げることが出来る。そして、それらの中でも、特に、本発明にあつては、塩化亜鉛(ZnCl₂)が、好適に用いられることとなる。

【0016】

また、かかる水溶性のZn化合物を溶解せしめてなる水溶液において、Zn化合物の濃度は、目的とするZnO系ナノチューブの形成形態等に応じて、適宜に決定され得るもの

10

20

30

40

50

であるが、本発明にあっては、一般に、前記水溶液中に、 0.01 mol/L 以上、 5 mol/L 以下の濃度において、好ましくは 0.1 mol/L 以上、 3 mol/L 以下の濃度において、 Zn 化合物が溶解せしめられ、同程度の濃度において、 Zn イオン(Zn^{2+})が存在せしめられることとなる。この Zn 化合物の溶解量が少なくなり過ぎると、そのような溶液中における析出量が少なくなり、その回収が困難となる他、コスト的にも優位性がなくなるからであり、また、その溶解量が多くなり過ぎると、チューブ状でない ZnO 系沈殿物が多量に析出して、混在するようになって、好ましくないからである。

【0017】

そして、このようにして調製された Zn 化合物の溶解水溶液は、後述するアンモニア(NH_3)ガスの吹き込みのために、少なくとも 40 以上の液温となるように保持されることとなるが、そのような液温を与えるには、 Zn 化合物を溶解せしめる水性媒体を予め 40 以上の温度に加熱したり、或いは Zn 化合物の溶解操作中の水性媒体を 40 以上に加熱せしめたり、又は、 Zn 化合物を水性媒体に溶解せしめて得られる水溶液を 40 以上に加熱せしめたりすることによって、実現され、以て、目的とする液温となるように調整されることとなるのである。なお、この液温が 40 よりも低くなると、チューブ状の Zn 系沈殿物が析出し難くなる問題があり、それ故に、かかる液温は、高い方が望ましく、好ましくは 50 以上、より好ましくは 60 以上となるように、調整されることとなる。

【0018】

次いで、かかる少なくとも 40 以上の液温となるように保持された Zn 化合物の溶解水溶液中には、 NH_3 ガスが気泡状に吹き込まれ、これによって、目的とするチューブ状の ZnO 系沈殿物が析出せしめられるのである。

【0019】

ここで、かくの如き、単なる NH_3 気泡の吹き込みのみによって、 Zn 化合物の溶解水溶液から、何故に、チューブ状の ZnO 系沈殿物が析出するのか、その機序については、未だ明らかにされてはいないが、現在までのところ、そのような NH_3 気泡が水溶液中に導入されることによって、 Zn イオンから $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生じ、そして、かかる水溶液中においてその熱分解が生じ、それによって、 ZnO 系ナノチューブが形成されるのではないかと考えられている。より具体的には、水溶液中に吹き込まれた NH_3 気泡は、水溶液に溶解して、 NH_4OH を生成する一方、完全に溶解されずに水溶液中を浮上する NH_3 気泡の表面には、新たに生成したナノサイズの ZnO 沈殿物が優先的に析出し、更にそれを核として凝集して、特定方位に結晶成長することにより、ナノチューブが形成されるものと推定されているのである。また、 NH_3 が溶解して生じた NH_4OH は、水溶液中に存在する Zn 化合物と複合物を形成した後、系の pH が9程度或いはそれ以下となると、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を生成し、更にこれが、少なくとも 40 以上の温度下において、水溶液中で熱分解せしめられて、 ZnO として析出するものであるとも、考えられている。

【0020】

なお、そのような NH_3 気泡は、一般に、前記 Zn 化合物を溶解せしめてなる水溶液を収容した反応容器内の底部において、 NH_3 ガスを、多孔ノズルを通じて吹き込むことにより、マイクロメーターのサイズの微細な気泡状態において、容易に形成され得るものであり、また、そのようにして吹き込まれた NH_3 ガスは、反応容器内に収容した Zn 化合物の溶解水溶液中を、そのような水溶液に溶解せしめられつつ、浮上させられることとなる。このため、そのような水溶液中に吹き込まれる NH_3 ガスは、 NH_3 成分のみからなるガスが用いられることとなるが、また、チューブ状の ZnO 系沈殿物の析出に影響をもたらさない限りにおいて、 NH_3 に、空気等の他のガス成分を混合せしめたものも、適宜に採用されることとなる。

【0021】

また、かかる NH_3 ガスは、目的とするチューブ状の ZnO 系沈殿物が析出せしめられ得るように、 Zn 化合物の溶解水溶液中に比較的少量に吹き込まれるようにされるのであって、一般に、かかる水溶液の 1 L 当り $10\text{ mL/min} \sim 500\text{ mL/min}$ の割合に

10

20

30

40

50

において、好ましくは $50\text{ mL/min} \sim 300\text{ mL/min}$ の割合において吹き込まれることが、望ましい。この NH_3 ガスの吹き込み量が少なくなり過ぎると、チューブ状の ZnO 系沈殿物の析出が困難となり、また、多くなり過ぎても、反ってそのような ZnO 系沈殿物をチューブ形状に成長させることが、困難となるのである。また、その際の NH_3 ガスの吹き込み時間としては、 ZnO 系沈殿物の析出状態に応じて、適宜に決定されることとなるが、一般に、1分間以上、好ましくは2分間以上の時間において吹き込まれることとなる。

【0022】

その後、かくの如くして生成せしめられたチューブ状の ZnO 系沈殿物は、濾過や遠心分離等の、通常分離操作によって、水溶液（反応液）から取り出されることとなるが、その取り出されたチューブ状の ZnO 系沈殿物には、処理温度（反応温度）に応じて、チューブ状ではない粒子状の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粒子も混在することとなるところから、かかる取り出された ZnO 系沈殿物は、更に、加熱処理されることが望ましい。この ZnO 系沈殿物が、一般に、 200 以下の温度で加熱処理されることによって、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が熱分解されて、 ZnO 含有率が 85% 以上に高められるようになるのである。また、そのような加熱処理は、有利には、 ZnO 系沈殿物の乾燥操作を兼ねるようにすることによって、より実用的な工程とすることが出来るのである。なお、かかる加熱処理の下限の温度としては、処理時間との関係において適宜に決定されるものであるが、一般に、 100 程度以上の温度が採用されることとなる。

【0023】

そして、このようにして得られたチューブ状の ZnO 系沈殿物にて構成される ZnO 系ナノチューブは、その直径が $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、長さが $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のチューブ形状を呈し、実質的に ZnO からなるものであって、そのチューブ（中空）形状による軽量化によって、化粧品や薬品、塗料等のフィラーとして、有利に用いられる他、 ZnO の特性に基づき、蛍光体として使用され得、更には、バイオセンサーやリアクターとして、またキャリアや吸着剤、触媒等としても、有利に用いられ得るものである。

【実施例】

【0024】

以下に、本発明の代表的な実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0025】

先ず、純度が 98% の ZnCl_2 を、 400 mL の水に溶解して、 Zn イオン濃度が 1 mol の ZnCl_2 水溶液を調製した。その後、この ZnCl_2 水溶液をコニカル・フラスコに投入し、ウォーター・バスを用いて、各種の温度において、加熱、保持せしめられるようにした。フラスコ中の水溶液は、フッ素樹脂コートされたマグネット攪拌子を用いて、一定の速度で攪拌されるようにした。

【0026】

次いで、 NH_3 ガスが、市販のバブル発生器を通じて、フラスコ内の ZnCl_2 水溶液（反応液）の下部に、気泡形態において導入された。この NH_3 の気泡が、フラスコ内の ZnCl_2 水溶液中を通過せしめられると、透明な水溶液は、直ちに、濁った状態に変化し、続いて、白色の沈殿物が生じていることを認めた。また、かかる反応の間、溶液の pH が連続的に pH メーターにて測定された結果、何れの実験においても、反応当初は、 $\text{pH} = 4$ であったものが、反応終了時においては、 $\text{pH} = 9$ となっていることを認めた。

【0027】

かかる NH_3 ガスの吹き込みを数分間続けた後、 NH_3 ガスの供給を停止し、次いで、生成した白色の沈殿物をろ過により取り出した。その後、更に得られた生成物（白色沈殿物

10

20

30

40

50

)を100の温度で24時間乾燥して、それぞれの測定に用いた。

【0028】

そして、上記の実験手順において、ウォーター・バスによる加熱保持温度を、20、50、又は90とすると共に、NH₃ガスを、20mL/minの流量で、4分間の吹き込み時間(パブリック時間)にて吹き込むことにより、白色の沈殿物をそれぞれ生成させた。次いで、それら得られた生成物について、X線回折パターンを測定し、その結果を、図1に示した。

【0029】

かかる図1に示されるように、ZnCl₂水溶液(反応液)の加熱保持温度(反応温度)が増大するに連れて、ZnOのピークがより高く且つより強くなる一方、Zn(OH)₂のピークがより短くなることが認められ、このことよりして、高温下において、より多くのZnOが形成され得ることが考えられる。

10

【0030】

また、上記の実験手順において、ZnCl₂水溶液の加熱保持温度を、90~95としつつ、NH₃ガスの流量を変化させ、20mL/min、80mL/min、又は120mL/minにおいて吹き込むことにより、白色沈殿物を析出させた。次いで、その得られた白色沈殿物について、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、その形態を観察し、それぞれのSEM写真を、図2~図5として示した。

【0031】

それら図2~5に示される写真から明らかなように、何れも、チューブ状のZnO系沈殿物が主として形成されていることが認められるが、NH₃ガス流量が20mL/minの場合には、粒子形状が不規則となっており、そしてNH₃ガスの流量が80mL/minに増大すると、生成物は、直径が300~500nm程度の短いチューブとして存在することが認められ、更に、図4のSEM写真からして、そのようなチューブの厚さが100nm程度であり、且つその表面がスムーズであることが、認められるのである。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】実施例において得られた、反応温度の異なる各種白色沈殿物のX線回折パターンを示す図である。

【図2】実施例において得られた、NH₃ガス流量が20mL/minの場合の白色沈殿物についてのSEM写真である。

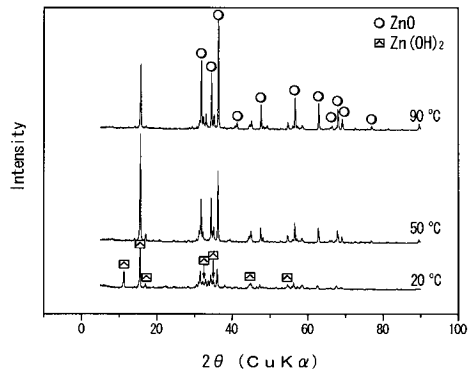
30

【図3】実施例において得られた、NH₃ガス流量が80mL/minの場合の白色沈殿物についてのSEM写真である。

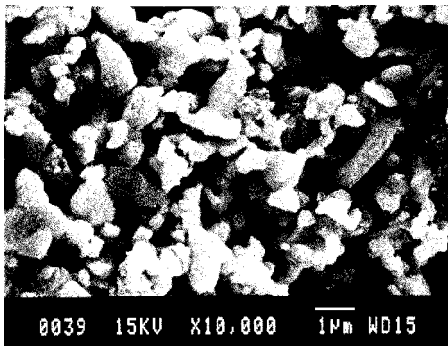
【図4】実施例において得られた、NH₃ガス流量が80mL/minの場合の白色沈殿物についての拡大SEM写真である。

【図5】実施例において得られた、NH₃ガス流量が120mL/minの場合の白色沈殿物についてのSEM写真である。

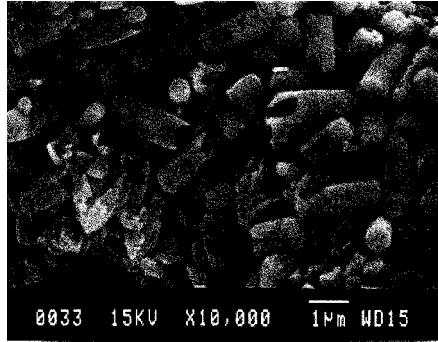
【 図 1 】



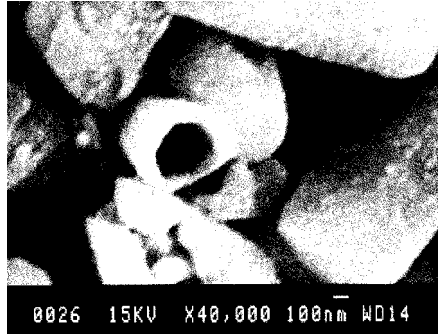
【 図 2 】



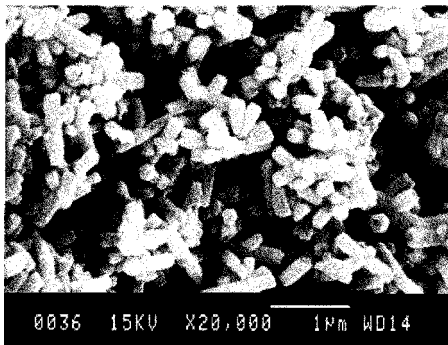
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 韓 永生

岐阜県多治見市前畑町4 - 131コーポートピア203

(72)発明者 富岡 達也

愛知県名古屋市中川区明德町2 - 7パストラルハイム明德3 - 301

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 中国特許出願公開第1752014(CN, A)

特表2002 - 539064(JP, A)

特開2005 - 263580(JP, A)

特開2003 - 236800(JP, A)

特開2006 - 083025(JP, A)

国際公開第2004/057064(WO, A1)

高橋 実 ほか, 中空粒子の合成とその応用, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 2005年 3月 1日, Vol. 12, 第87~96ページ

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G1/00 - 23/08

B82B1/00

B82B3/00

C A plus (STN)

J S T Plus (J D r e a m I I)

S c i e n c e D i r e c t

C i N i i