

氏 名	きた の 野 もと 基
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 58 号
学位授与の日付	平成 9 年 11 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Growth of ZnO particles prepared by thermal oxidation and electro-chemical reaction methods.
審 査 委 員	(主査) 教 授 塩 尻 詢 教 授 熊 尾 章 宏 教 授 木 原 壯 林

論 文 内 容 の 要 旨

顔料として製造される酸化亜鉛微粉中にテトラポッド状の粒子が混在するのは古くから知られており、その構造、結晶成長機構は現在まで結晶成長の興味ある問題として残されていた。本研究は先ずその特異な形状をした粒子を短時間に多量に高い収量で製造することを目的として始められ、全く新しい熱酸化法を創案し、従来得られなかった美しい形状のテトラポッド状粒子を育成することに成功した。論文はこの製法で作られた結晶の形態、成長カイネテックスを調べ、成長機構を考察している。形状に基づく新しい機能性材料としての利用の 1 例として、帯電防止導電性塗料充填材としてのその効果と起因を明らかにしている。次に、電気化学反応によって紡錘状の酸化亜鉛粒子を作製できることを示し、その反応機構、成長機構を明らかにした。

論文はこの研究の背景を述べた序文につぐ 2 章 8 節から成っている。第 1 章はテトラポッド状酸化亜鉛結晶の成長に関するもので、第 1 節ではテトラポッド状酸化亜鉛結晶の成長カイネテックスについて、実験的考察を行っている。予め亜鉛粒子の表面に酸化皮膜を作った ZnO/Zn 粒子を原料とし、ゼオライト触媒を加えて無焰燃焼状態で酸化させることによって、脚の長さが数 μm 程度であった従来のものに比べ、30-200 μm の脚をもち、核部の寸法が 1-10 μm であるテトラポッド粒子を得ている。酸化は放物線型で進行し、2つの素反応からなり、2次成長がゼオライトの導入と酸素量の調整で防止でき、大型で形の整ったテトラポッド粒子が得られた。原料の金属亜鉛からテトラポッド粒子への転化率は極めて高い。第 2 節では、新製法によって作られたテトラポッド粒子の核生成と成長機構を形態学的に明らかにしている。八面体粒子の一つおきの面上にウルツ鉱型の単結晶の脚が[0001]方向に成長して、テトラポッド粒子になることを確かなものとした。特に、明確な八面体粒子の観察は、テトラポッド状粒子成長の諸モデルの実験的基礎を与えるものとなった。第 3 節は新しい形状の酸化亜鉛結晶の成長に関する研究である。ZnO/Zn 粉に Sn-Zn 合金粉を加えて上記同様に育成した粒子は、4本の長い脚に、4本の短脚とその分枝が加わり房状粒子となる。化学腐食法によって、長脚は八面体粒子の亜鉛面上から、短脚は酸素面上から成長することを明らかにし、また短脚の先端部だけに Zn_2SnO_4 が検出されることから、この粒子の短脚成長機構は VLS 成長であると説明した。第 4 節ではラッカー塗料にテトラポッド粒子を混ぜ乾燥過程を連続観察した結果、ベナール対流のため粒子が絡まった網状構造ができることを明らかにした。網状構造のために表面電気抵抗は $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ 以下となり良好な静電気発散塗膜となる。粒子が針状の場合は表面抵抗は $10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 以上である。これはテトラポッド粒子とベナール対流を利用した新複合化技術である。

第 2 章は紡錘状酸化亜鉛粒子の成長に関するものである。第 1 節は真空蒸着亜鉛膜と蒸留水の反応により紡錘状酸化亜鉛粒子が成長する過程について考察し、亜鉛膜上の反応は酸化亜鉛を縁とする腐食孔の出

現、酸化亜鉛の溶出と紡錘状粒子の生成、成長した粒子の消失という3つの段階で進み、自発局部電池による電気化学的反応であると結論している。第2節においては亜鉛板を用いて長時間にわたって反応の過程を追ひ、上記3段階が繰り返し起こることを見いだしている。第3節は亜鉛の電気化学反応によって成長した酸化亜鉛粒子を観察したもので、外部から電圧を印加し、その電気化学反応と酸化亜鉛粒子の成長過程を局部電池の場合と比較して研究している。亜鉛蒸着膜を陽極に用い、20℃の蒸留水中で10-200Vの直流電圧を印加すると、陽極上でも、陰極と陽極との間に置かれた隔膜上でも1-2μmの紡錘状粒子が成長した。紡錘状粒子生成以前の水中pHが低い段階の陰極上には数nm以下の大きさの酸化亜鉛微粒子からなる無形状層ができた。この層は60℃の水浴中で数分間でミクロンサイズの紡錘状粒子に変化するので、紡錘状粒子の効果的な育成法として利用できる。外部電圧印加によって生成収量や反応速度が局部電池の場合に比して10倍も改良された。第4節は亜鉛板を用い、10-400Vの直流電圧を長時間かけた測定で、100V以下の電圧では陽極上で亜鉛の溶解が起こるが、100Vを越えると酸化亜鉛層が形成されることを示す。また、pHが低いうちは陰極上にナノサイズ酸化亜鉛の粒子が堆積し、pHが増加すると紡錘状粒子が成長し始めた。これらの反応の過程と機構について考察している。

論文審査の結果の要旨

本論文は酸化亜鉛粒子の結晶成長を取扱い、前半で熱酸化法によるテトラポッド状粒子の育成法について、後半では電気化学的反応を利用した紡錘状粒子の育成について論じている。2つの方法は極めて独創的な発明であり、生成した粒子の成長機構に関する考察は綿密で精微である。本論文の内容は以下に示す8編の論文として学術雑誌に掲載され、すでに多数の論文に引用され極めて高い評価を得ている。さらに、これに関係した7編の論文が発表され、また、審査中を含めて10件の外国特許（複数国、地域を含む）と46件の日本特許が出願登録されている。

1. Growth of large tetrapod-like ZnO crystals 1. Experimental considerations on kinetics of growth, M. Kitano, T. Hamabe, S. Maeda and T. Okabe, J. Crystal Growth 102, 965-973 (1990).
2. Growth of large tetrapod-like ZnO crystals 2. Morphological considerations on growth mechanism, M. Kitano, T. Hamabe, S. Maeda and T. Okabe, J. Crystal Growth 108, 277-284 (1991).
3. Morphology and growth mechanism of new-shaped ZnO crystals, M. Kitano, T. Hamabe, S. Maeda and T. Okabe, J. Crystal Growth 128, 1099-1103 (1993).
4. Bénard convection in ZnO/resin lacquer coating - A new approach to electrostatic dissipative coating -, M. Kitano and M. Shiojiri, Powder Technology 93, 267-273 (1997).
5. Growth of electrocrystallized ZnO particles by reaction of vacuum-deposited Zn films with distilled water, M. Kitano, T. Okabe and M. Shiojiri, J. Crystal Growth 152, 73-78 (1995).
6. Morphology and growth mechanism of ZnO particles electrocrystallized on Zn in aqueous solution, M. Kitano, T. Okabe and M. Shiojiri, J. Crystal Growth 166, 1116-1120 (1996).
7. Observation of ZnO particles grown by electrochemical reaction of Zn, M. Kitano and M. Shiojiri, J. Electron Microsc. 44, 471-475 (1995).
8. Electrochemical reaction of Zn in water and growth of ZnO particles, M. Kitano and M. Shiojiri, J. Electrochem. Soc., 144, 809-815 (1997).