

千葉工業大学  
博士学位論文

六角板状酸化亜鉛粒子を基盤とした  
複合材料の調製とその物性

2023年3月

天野真聡

## 目次

### 第1章 序論

- 1.1 本研究の背景と目的 . . . 1
- 1.2 酸化亜鉛(Zinc Oxide: ZnO) . . . 3
  - 1.2.1 物性
  - 1.2.2 酸化亜鉛の形状制御に関する研究
- 1.3 酸化亜鉛の光触媒活性性能 . . . 5
- 1.4 界面活性剤 . . . 8
  - 1.4.1 物性
  - 1.4.2 界面活性剤を用いた無機粒子の合成
- 1.5 ハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite; HAp) . . . 11
  - 1.5.1 物性
  - 1.5.2 HAp と光触媒との複合化に関する研究
- 参考文献 . . . 13

### 第2章 アニオン界面活性剤を用いた六角板状 ZnO 粒子の調製とその光触媒活性性能

- 2.1 はじめに . . . 16
- 2.2 実験 . . . 17
  - 2.2.1 試薬
  - 2.2.2 試料の評価
  - 2.2.3 六角板状酸化亜鉛粒子の調製
  - 2.2.4 六角板状酸化亜鉛粒子の光触媒活性性能の評価方法
- 2.3 結果および考察 . . . 20
  - 2.3.1 種々のアニオン界面活性剤存在下で得られた六角板状酸化亜鉛粒子の評価
  - 2.3.2 光触媒活性性能の評価
- 2.4 おわりに . . . 41
- 参考文献 . . . 43

### 第3章 金微粒子を複合化させた六角板状 ZnO 粒子の調製と可視光照射下における光触媒活性性能

- 3.1 はじめに . . . 45
- 3.2 実験 . . . 46
  - 3.2.1 試薬
  - 3.2.2 試料の評価
  - 3.2.3 金微粒子(AuNPs)の調製方法
  - 3.2.4 六角板状 AuNPs/ZnO 粒子の調製方法
  - 3.2.5 AuNPs/ZnO 複合粒子の可視光照射下における光触媒活性性能の評価
- 3.3 結果および考察 . . . 51
  - 3.3.1 金微粒子(AuNPs)の調製
  - 3.3.2 六角板状 AuNPs/ZnO 複合粒子の調製
  - 3.3.3 可視光照射下における六角板状 AuNPs/ZnO 複合粒子の光触媒活性性能
- 3.4 おわりに . . . 78
- 参考文献 . . . 80

## 第4章 ZnO 粒子表面上における HAp の結晶成長制御による板状 HAp/ZnO 複合粒子の調製

4.1 はじめに . . . 82

4.2 実験 . . . 83

4.2.1 試薬

4.2.2 試料の評価

4.2.3 APTES による ZnO 粒子の表面処理

4.2.4 HAp/ZnO 複合粒子の調製

4.2.5 HAp/ZnO 複合粒子の生理活性試験

4.3 結果および考察 . . . 87

4.3.1 APTES を用いた ZnO 粒子の表面修飾

4.3.2 HAp/ZnO 複合粒子の調製

4.3.3 HAp/ZnO 複合粒子の種々の生理活性

4.4 おわりに . . . 119

参考文献 . . . 120

## 第5章 総括 . . . 124

研究業績

謝辞

## 第1章 序論

### 1.1 本研究の背景と目的

酸化亜鉛(ZnO)は、粒子形状や結晶面の配向性に依存して発現する機能が変化する機能性無機材料として知られている。発現する機能によって、顔料、化粧品、電子デバイス、光触媒材料などへの応用が期待されている。しかしながら、日本における ZnO の利用割合のほとんどがゴム製品の合成のための加硫促進剤としての用途であり、他の材料としての用途は少ないのが現状である。これは、ZnO の化学的安定性が TiO<sub>2</sub> 等と比較して低いことや、ZnO の結晶構造的に粒子の形状を制御することが困難であるといった課題があるためである。また、光触媒材料や紫外線散乱能を活かしたサンスクリーン剤等への応用を目的とした ZnO 粒子の形状制御に関する研究は多岐にわたって存在するが、これらのほとんどは単結晶ではなく多結晶である場合や、複雑な形状の粒子に関する報告では結晶面の配向性やその形状ならではの機能について言及されていない場合が多い。ZnO 粒子を用いた材料設計において、用途に合わせた形状制御が求められる。しかし、材料の工業化を考慮すると、製造コストのかかる合成法では、他の材料への応用展開はあまり期待できない。そこで、簡便かつ低コストでの形状制御が可能となれば、ZnO 粒子の新規材料としての用途が期待できる。

著者らの研究グループでは、これまでにアニオン界面活性剤存在下における水熱合成法にて *c* 面配向性の著しく高い六角板状の ZnO 粒子の合成に成功している。この方法で得られる六角板状 ZnO 粒子は単結晶であり、*c* 面配向性を有する単結晶 ZnO 粒子の合成例はこれまでに前例がなかった。しかしながら、添加するアニオン界面活性剤のアルキル鎖長が変化すると、粒子径が変化することが見いだされ、その粒子径変化のメカニズムについては明らかとなっていない。また、得られた六角板状 ZnO 粒子が発現する光触媒活性能についても明らかとなっていない。そこで、アニオン界面活性剤のアルキル鎖が ZnO 粒子の形状に及ぼす影響を検討するとともに、得られた種々の六角板状 ZnO 粒子が発現する光触媒活性能について検討をした。

加えて、アニオン界面活性剤存在下において得られる六角板状 ZnO 粒子に金微粒子を複合化させることで光触媒活性能の向上を試みた。金微粒子との複合化による光触媒特性の変化と、金微粒子とアニオン界面活性剤存在の添加が、ZnO 粒子の形状に及ぼす影響について検討した。

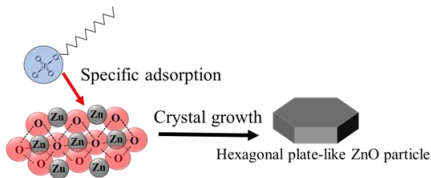
さらに、より実用的な応用展開として、板状 ZnO 粒子と HAp 粒子を複合化させることで、アミノ酸やタンパク質、ウィルスなどの生体関連分子に対して吸着・分解作用を発現するような光触媒材料の開発を試みた。HAp は結晶面に依存して生体関連分子に対する吸着特性が変化するので、ある特定の結晶面を選択的に配向させることが望ましい。しかしながら、HAp の晶析反応速度は著しく速く、液相合成法においては角を有する針状や花弁状の粒子が容易に形成されてしまう。形状を制御するためには、反応場を限定し、反応速度を律速とする必要がある。そこで、本研究では ZnO 粒子表面上において HAp の結晶成長を誘引させることで、HAp の晶析反応における反応場と速度を制御する手法を提案し、新規形状を有する HAp/ZnO 複合粒子を合成することを目的とした。

本論文の構成を図 1 に示す。第 2 章を主軸として、そこで得られた知見から第 3 章および第 4 章では、六角板状 ZnO 粒子を基盤とする複合材料を調製し、発現する物性の向上を図った。

アニオン界面活性剤存在下における六角板状ZnO粒子の調製と光触媒活性性能の評価

**第2章**

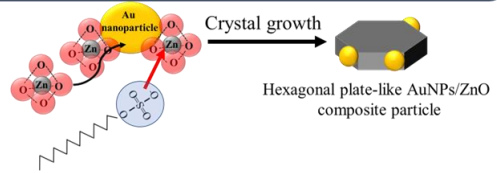
- ・アニオン界面活性剤によるZnO粒子の形状制御メカニズムの検討
- ・六角板状ZnO粒子が発現する光触媒活性性能の評価



六角板状ZnO粒子をベースとした、複合材料の調製と物性の評価

**第3章**

- ・金微粒子を複合化させたZnO粒子の調製
- ・金微粒子がZnO粒子の形状に与える影響の検討
- ・可視光照射下における光触媒活性性能の評価



**第4章**

- ・HAp/ZnO複合粒子の調製
- ・形成メカニズムの検討
- ・HAp/ZnO複合粒子が発現するの物性の評価

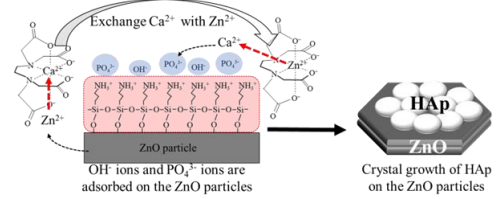


図1 論文の構成

## 1.2 酸化亜鉛(Zinc Oxide: ZnO)

### 1.2.1 物性

酸化亜鉛(ZnO)は、亜鉛源が資源として豊富であることから、合成コストが低く世界中で利用されている機能性無機材料である。耐候性<sup>1)</sup>、抗菌作用<sup>2)</sup>、紫外線散乱能<sup>3)</sup>、光触媒活性<sup>4)</sup>など、様々な機能を発現するため、顔料<sup>5)</sup>、医薬<sup>6)</sup>、化粧品<sup>7)</sup>、電子デバイス<sup>8)</sup>、光触媒材料など様々な分野で応用されている。また、六方晶ウルツ鉱型の結晶構造(六方晶系、空間群  $P6_3mc$ )を有している<sup>9)</sup>。図2に示すように単位格子中の  $Zn^{2+}$  は  $O^{2-}$  に対して4範囲であり、 $c$ 軸方向に対して  $Zn^{2+}$ 層と  $O^{2-}$ 層が交互に堆積したような構造をとることから、極性を有する  $c$ 軸に優先的に結晶成長することが知られている。

ZnO の液相における合成方法として、ゾル-ゲル法<sup>10,11)</sup>、沈殿法<sup>12,13)</sup>、水熱合成法<sup>14,15)</sup>などが良く研究されている。特に水熱合成法では、温度や pH、添加物などの反応条件<sup>16-19)</sup>を変化させることで針状<sup>17)</sup>、ロッド状<sup>18)</sup>、板状<sup>19)</sup>などの様々な形状の粒子を生成することが明らかとなっている(図3)。

ZnO が発現する様々な機能は、粒子の形状や結晶面の配向性に依存して変化する。光触媒材料としての ZnO 粒子の機能を例に挙げる。ZnO の(002)面では他の結晶面よりも相対的な活性サイトが多く存在するため、 $c$ 面配向性を有する板状粒子は柱状粒子などと比較して高い光触媒活性を発現することが知られている<sup>20)</sup>。これは結晶最表面に存在する亜鉛原子から形成される表面水酸基が、反応基質との吸着点として機能すると考えられているため、亜鉛原子の配列した  $c$ 面では他の結晶面よりも相対的な表面水酸基量が多く存在するためである。また、原子配列の違いによってそれぞれの結晶面における表面電位が異なることから、光触媒反応における酸化・還元サイトとして機能する結晶面が異なることも明らかとなっている<sup>21)</sup>。光励起によって生成される電子-正孔の拡散方向や速度は、結晶内部の欠陥濃度にも依存するが、結晶表面におけるバンドの曲がりにも依存しており、結晶面ごとにバンドの曲がり方が違うので酸化・還元反応のいずれかが優位に作用する結晶面が存在することとなる。

このような理由から、高活性な光触媒材料の開発において、結晶面の配向性に着目した粒子形状の制御は重要であるといえる。

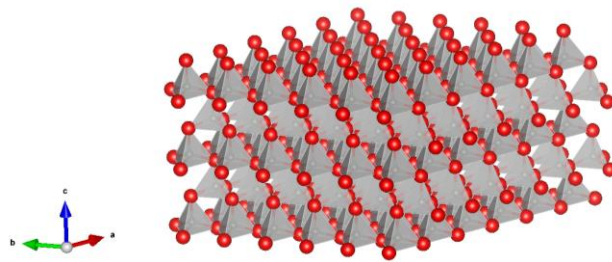


図2 酸化亜鉛の結晶構造

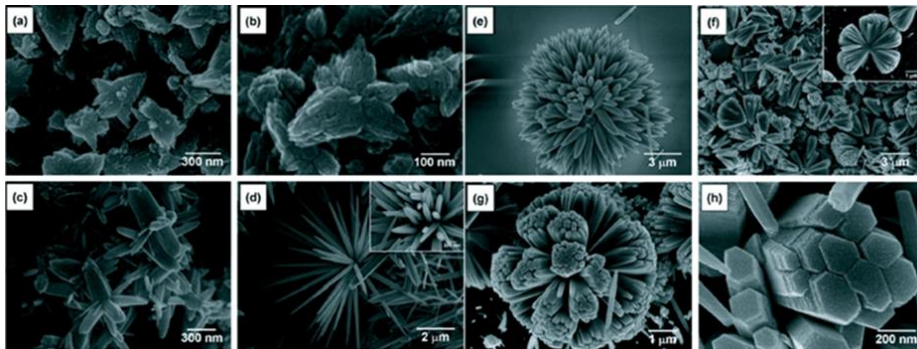


図3 水熱合成法で得られる様々な形状の酸化亜鉛粒子<sup>16)</sup>

### 1.2.2 酸化亜鉛の形状制御に関する研究

ZnO の形状制御に関するこれまでの様々な研究について列挙する。用途に沿って形状制御の目的は異なるが、結晶面の配向性に焦点を当てた薄膜の調製や、形状や大きさのコントロールに焦点を当てた粒子の調製が存在する。薄膜の調製では、サファイア基板を用いた CVD 法などのヘテロエピタキシャル成長を利用するものが主流である。基板に対し ZnO のシードを播種し、基板の上に薄膜を生成させる方法であるが、基板の配向性を選択することによって ZnO 薄膜の配向性を制御することができる。図 4 に示したものは、宮内らが報告したヘテロエピタキシャルによる(0001)面に配向性を有する ZnO 薄膜と、(11-20)面に配向性を有する ZnO 薄膜の調製とその物性に関する研究である<sup>22)</sup>。基板として(0001)面および(11-20)面に切り出した、サファイアを使用している。宮内らは、配向性の異なる ZnO 薄膜が、紫外光照射下において水に対する接触角が大きく変化することを見出ししている。次に、図 5(A)にサンスクリーン剤への用途が期待されるロッド状の ZnO 粒子を調製した研究例を示す<sup>23)</sup>。高温気相成長によって得られるロッド状の ZnO 粒子は体積に対する面積の比率が高く、UVA および UVB に対して紫外線吸収能を発現する。日焼け止め効果の指標となる SPF 値は、このロッド状 ZnO 粒子をベースとなるサンスクリーン剤に 40 wt% 添加したものでは 43.48 となり、ベースとなるサンスクリーン剤の SPF 値を大きく向上させた。一方、図 5(B)に、Deng らが報告した多結晶の中空 ZnO 粒子を示した<sup>24)</sup>。2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、PVP、スチレンからなる球状のコアを酢酸亜鉛溶液に浸漬させ、加熱攪拌を行うことでコアシェル化させ、最終的にコアを取り除くことで中空粒子が得られる。この中空粒子は、高い比表面積を獲得し、それに付随して高い光触媒活性を発現することが見いだされている。これらのように、粒子形状や結晶面の配向性によって発現する物性が変化し、材料への応用も異なる。

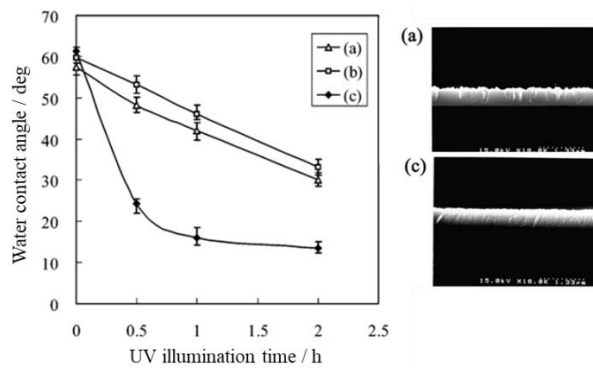


図 4 配向性の異なる ZnO 薄膜と水に対する接触角の変化<sup>22)</sup>

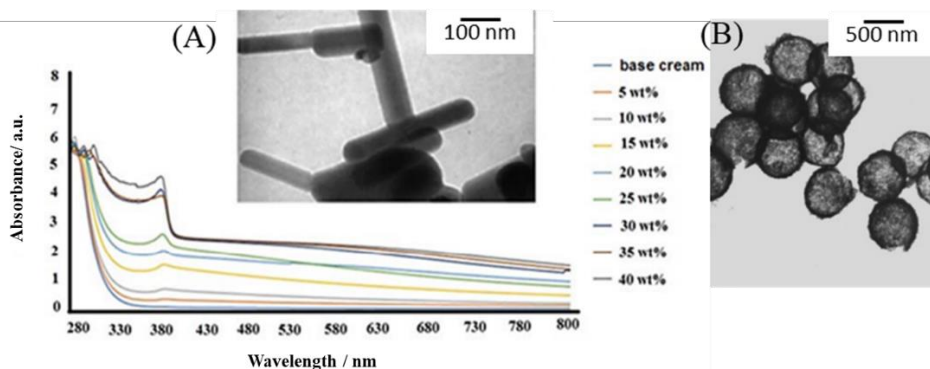


図 5 サンスクリーン剤用途のロッド状 ZnO 粒子(A)<sup>23)</sup>と高い光触媒活性性能を有する中空 ZnO 粒子(B)<sup>24)</sup>



### 1.3 酸化亜鉛の光触媒活性性能

光触媒とは、光によって励起を受けて触媒反応を示す物質の総称である。光触媒の結晶構造中では、構成する原子の最外核電子によって満たされている低いエネルギーの価電子帯と、空の電子軌道からなるより高いエネルギーの伝導帯をそれぞれ含み、その間には電子の存在しない禁制帯と呼ばれるエネルギー準位（バンドギャップ）が存在する。光触媒材料としてよく知られる酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )や酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )は、それぞれ固有のバンドギャップを有している。また、結晶を構成する原子の種類や配位数にバンドの構造が異なる。

$\text{ZnO}$  はウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型の結晶構造があり、いずれも亜鉛原子に対して酸素原子が4配位しているため  $sp^3$  混成軌道を形成するが、原子間距離のわずかな差によってバンドギャップがわずかに異なる。バンドギャップの解析には、一般勾配近似(AGG)や局所密度関数(LDA)を取り入れた密度汎関数理論(DFT)が良く用いられる。図6に、Topsakal ら<sup>25)</sup>のDFTにAGGを適用して算出した種々の $\text{ZnO}$ のバンド構造を示す。DFT計算ではウルツ鉱型 $\text{ZnO}$ と閃亜鉛鉱型 $\text{ZnO}$ のバンドギャップはそれぞれ0.75 eVと0.65 eVであり、この違いは図6のように $d_4$ 位置の $\text{Zn-O}$ 結合間距離が異なるためである。価電子帯は主に $\text{O}2p$ 、伝導帯は主に $\text{Zn}4p$ および $\text{Zn}4s$ で構成されている。DFT計算による価電子帯は2つに分裂している。最も低い準位を $\text{O}2s$ 、高い準位に $\text{O}2p$ のバンドが形成されていて、すぐその下に $\text{Zn}3d$ のバンドがある<sup>25,26)</sup>。Taucプロットによるウルツ鉱型 $\text{ZnO}$ のバンドギャップの実験値は3.37 eVであるのに対し、DFTより算出したバンドギャップは非常に小さい値となるのは、 $\text{Zn}3d$ 軌道が $\text{O}2p$ 軌道等の価電子帯との反発を考慮していないためである。実際の結晶では、 $\text{Zn}3d$ 軌道と $\text{O}2p$ 軌道が大きく混成している。これを考慮するため、Vogel ら<sup>27)</sup>は、LDAに自己相互作用補正擬ポテンシャル(Self-interaction corrected pseudopotential; SIC-PP)をLDAに導入し、バンド構造を再計算したところ、 $\text{Zn}3d$ 軌道の価電子帯準位が下がるだけでなく、伝導帯のエネルギー準位が押し上がることを見出した。その結果、伝導帯の準位は約-0.1~-0.5 eV、価電子帯の準位は約3.8~4.1 eVとなり、実験値の3.37 eVに限りなく一致したバンドギャップを示すことがわかった。Topsakal らも同様に近似を行った結果、バンドギャップの値がウルツ鉱型 $\text{ZnO}$ では~3.29 eV、閃亜鉛鉱型 $\text{ZnO}$ では~3.04 eVとなることを報告している。

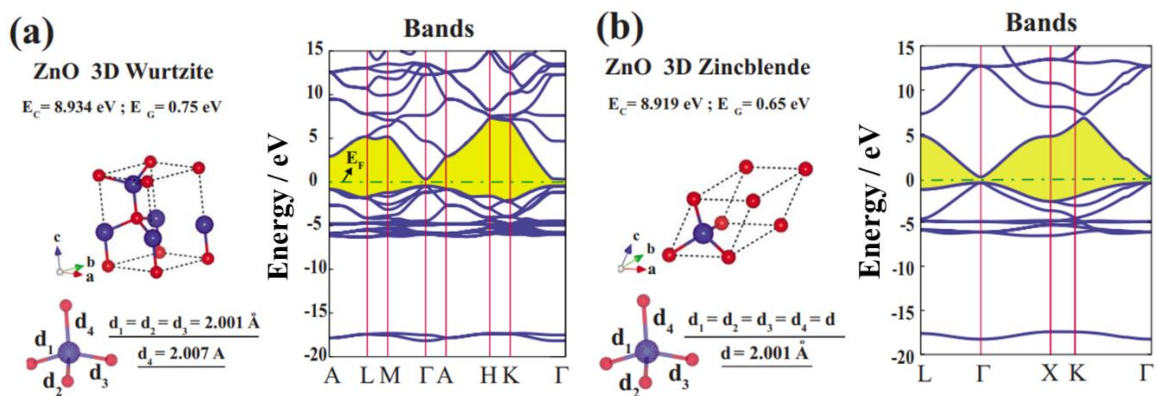
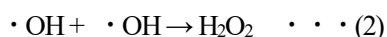


図6 ウルツ鉱型(a)および閃亜鉛鉱型(b)の $\text{ZnO}$ のバンド構造<sup>25)</sup>

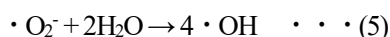
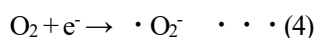


バンドギャップに対応するエネルギーを有する光を光触媒に照射すると、価電子帯から伝導帯への電子励起が起こり、価電子帯には正孔(h<sup>+</sup>)伝導帯には電子(e<sup>-</sup>)がそれぞれ生成される。生成されたh<sup>+</sup>とe<sup>-</sup>は、結晶の内部から表面へと拡散し、粒子の表面の吸着物や水、酸素を酸化・還元する。特に、水や酸素と酸化還元反応を起こすと、ヒドロキシラジカルやスーパーオキシドアニオンといった酸化力の高い活性酸素を生成し、これらは有機物質の酸化分解を可能とする。これらの一連の反応は光触媒反応と呼ばれている。伝導帯および価電子帯における粒子表面での活性酸素種の生成反応は以下のように進行する。

#### 価電子帯



#### 伝導帯



価電子帯から放出された正孔は、粒子表面に吸着した水分子を酸化して・OHを生成する(1)。生成された・OHは、(2)のようにそれ同士の反応によって過酸化水素を生成し、H<sup>+</sup>はスーパーオキシドアニオンを酸化してヒドロペルオキシラジカルを生成する。一方、伝導帯から放出される電子は、吸着する酸素を還元してスーパーオキシドアニオンを生成する。スーパーオキシドアニオンは、(5)のように周囲の水を酸化して、種々の活性酸素を得る。

ZnO や TiO<sub>2</sub> のバンドギャップに対応するエネルギーを有する光は紫外領域であるため、ガラスのコーティング材料<sup>28)</sup>などに代表されるように、太陽光が照射されるような屋外での用途が主となる。そのため、紫外光の当たらない屋内でも使用可能な光触媒材料が求められ、可視光照射下でも高い活性を示すような光触媒に関する研究は盛んにおこなわれている。光触媒活性能を向上させる方法として、粒子径を縮小して比表面積を増大させるか、結晶化度を向上させて励起した電子-正孔の再結合中心を減少させるといったものが一般的である。しかしながら、可視光応答性を獲得するためには、これらとは異なる手法をとる必要がある。

可視光応答性を獲得する方法の一つとして、窒素<sup>29)</sup>、硫黄<sup>30)</sup>、炭素<sup>31)</sup>などのアニオンをドーピングさせて不純物準位を形成させる手法である。ZnO を例に挙げると、これらのアニオンが結晶中の酸素原子と部分的に置換した場合、本来の伝導帯の位置より少し低い準位のバンドが形成され、バンドギャップの幅が減少する。これは、酸素の2p軌道で構成される価電子帯が、窒素などのアニオンの2p軌道と混成軌道を新たに形成するためにバンドギャップが減少する<sup>32)</sup>という説や、バンドギャップ内のフェルミレベルに窒素が独自のエネルギーバンドを形成している<sup>33)</sup>といった説も存在する。

一方、可視光線に含まれる1μW/cm<sup>2</sup>の光子量を有する紫外光でも、ZnO や TiO<sub>2</sub>は光触媒作用をわずかに示し電子-正孔は生成される。ただし、この時に生成される電子正孔対の再結合率はおよそ70%にもなり、ほとんどが表面拡散することなく熱に変換される<sup>34)</sup>。そこで、再結合率を低下させるために、図7に示すように金や銀などの金属微粒子を担持させることで、励起電子を正孔から引き離して電荷分離効率を向上させるという手法もある。一方で、金属微粒子のプラズモン共鳴によるホット電子が、伝導帯に直性流れ込

むことによって可視光においても光触媒活性を現するという研究報告もある。金属微粒子の仕事関数が光触媒の仕事関数よりも大きい場合、ショットキー接合となる。接合部分の金属微粒子/光触媒の界面ではショットキーバリアが形成され、これによって準位の高いバンドから準位の低いバンドへの電荷移動が可能となるが、逆側の移動は起こらない。光触媒の伝導帯へと流れ込んだ電子は、空気中の酸素や水と反応し活性酸素を生成するので、可視光照射下においても光触媒反応を引き起こす。Fageria らは、金微粒子および銀微粒子を複合させた ZnO 粒子(Au/ZnO、Ag/ZnO)を調製し、これらの複合粒子が通常の ZnO と比較して 2.4~2.5 倍高い活性を示すことを明らかにしている<sup>35)</sup>。

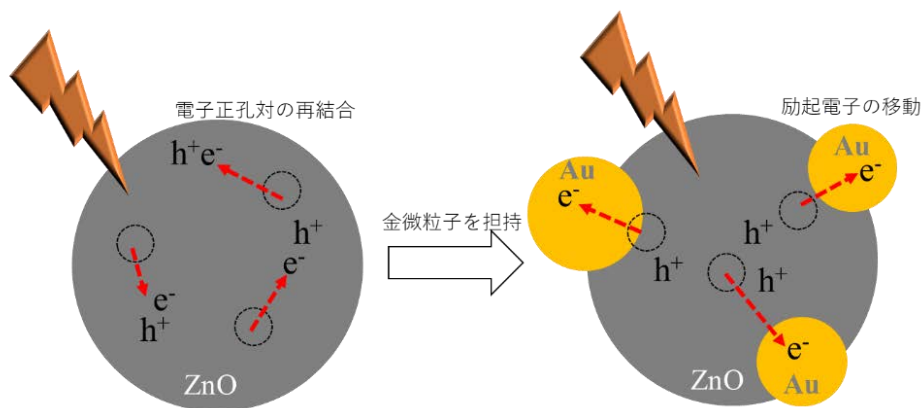


図7 金微粒子担持による電荷分離効率向上の機構

## 1.4 界面活性剤

### 1.4.1 物性

界面活性剤はその分子構造の中に水とよく馴染む親水基と馴染まない疎水基を併せもつ両親媒性化合物である。おもな特性として、分子集合体の形成、界面への特異的な吸着などがあげられる。界面活性剤が界面へ吸着することでその性質を変化させることが可能となり、洗浄作用、乳化作用、気泡性、柔軟性などの様々な機能を発現することから、化粧品<sup>36)</sup>、医薬品<sup>37)</sup>、食品<sup>38)</sup>など幅広い分野において応用されている。界面活性剤を水に溶解させると、疎水基は水から逃げようとして気/液界面に配列し、親水基が水の表面に吸着する。水中に油などの疎水性固体がある場合には疎水基がその表面に吸着する。このように水中では界面活性剤はどの界面にも吸着することが可能である。疎水性の化学特性は疎水基の種類、長さ、二重結合の数、分岐点などの要素に影響される。一方、親水性の化学特性は親水基の種類、数、位置、対イオンの種類によって影響される。

一方、界面活性剤が水中に溶解させると表面張力が低下するとともに、ミセルなどの分子集合体を形成する。ミセル形成は水中における界面活性剤の濃度に依存し、臨界ミセル濃度(Critical Micelle Concentration: CMC)に達すると界面活性剤の水面への吸着量が飽和し、水中で界面活性剤同士が集合し球状のミセルを形成する。さらに濃度上昇ならびに溶媒の極性により、棒状、ヘキサゴナル液晶などの層状といった高次構造のミセルを形成する<sup>39,40)</sup>。

界面活性剤には、図8に示すような親水基の構造の違いからいくつかの種類に区分される。水に溶解した際にイオン化するものをイオン性界面活性剤、水に溶解させてもイオン化しないものをノニオン(非イオン性)界面活性剤と呼ぶ。また、イオン性界面活性剤には、イオン化した際に親水基がマイナスにチャージするものをアニオン界面活性剤、親水基がプラスにチャージするものをカチオン界面活性剤、および溶媒のpHによって親水基のチャージが変化する両性界面活性剤がある。以下にイオン性界面活性剤およびノニオン界面活性剤に示し、それぞれの特性について記述する。

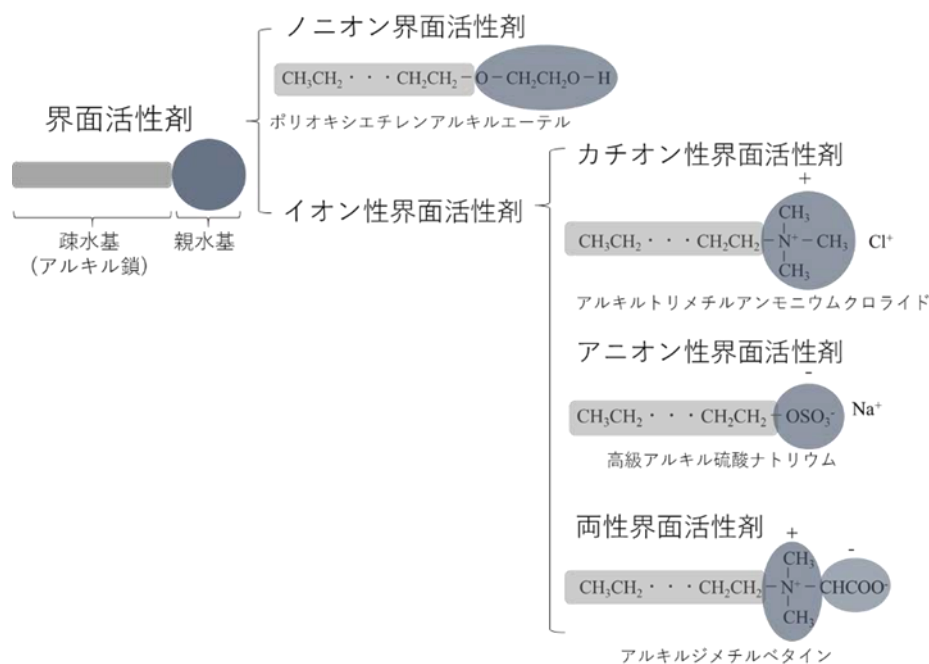


図8 界面活性剤の種類

・アニオン界面活性剤<sup>41)</sup>

アニオン界面活性剤(Anionic Surfactant)は、親水基部分の構造に応じて、カルボン酸系(R-COO<sup>-</sup>)、スルホン酸系(R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、硫酸エステル系(R-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、リン酸エステル系(R-PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)に大別される。アニオン界面活性剤の性質は、親水基部分のイオンと、その対となるイオンによって大きく変化し、水への溶解性、粘度、気泡力などの性質を目的とする用途に応じて適した組み合わせが選択される。主な特徴としては、界面活性剤の中で最も種類が多く応用例も多い、カチオン界面活性剤と相溶しない、分子中に-COOCH<sub>2</sub>-などのエステル結合を有するものは酸およびアルカリで分解しやすい、パーム油等の天然成分由来のアニオン界面活性剤は生分解性が高いなどがあげられる。

・カチオン界面活性剤<sup>41)</sup>

カチオン界面活性剤(Cationic Surfactants)は、カチオンの電荷をもつ N 原子をベースとしたアミンおよび第四級アンモニウム塩が一般的である。第四級塩型カチオン界面活性剤としてはアルキルトリメチルアンモニウム塩、脂肪族アミン型ではポリオキシエチレンアルキルアミンなどが代表的である。これらのカチオン界面活性剤は、リンス等に応用されている。細胞膜や毛髪などの多くの生体成分の表面はマイナスにチャージしているために、これらに陽イオンの親水基を有するカチオン界面活性剤が吸着することで電気伝導性が増加し、毛髪のパサつき防止や毛髪同士の静電引力による絡み合いを減らすことができる。しかしながら、生体組織やその成分との相互作用が強いことから選択する種類によっては生体への刺激性が高い、生分解性が悪いなどといった性質を示すことがある。

・ノニオン界面活性剤<sup>41)</sup>

ノニオン界面活性剤(Nonionic Surfactant)は、親水基としてイオン化しない水酸基(R-OH)や、エーテル結合(R-O-)などを有している。これらの親水基はイオン解離しないため、イオン性の界面活性剤と比較して親水性はかなり低い。典型的なノニオン界面活性剤としては、ポリエチレングリコール(EO)系、グリセリン誘導体および糖誘導体などの多価アルコール系があげられる。特に EO 系の NS は、その EO の付加数によって親水/疎水性バランス(HLB 値)を容易に変化させることができるので、乳化剤や分散剤としての応用がなされている。親水基と疎水基のユニット数や組み合わせを変えた合成が容易であることから、水溶性や油溶性にいたる幅広い性質のものが得られることから、分子構造が多様に存在する。

・両性界面活性剤<sup>41)</sup>

両性界面活性剤(Amphoteric Surfactant)は、アニオン、カチオンおよびノニオン界面活性剤のうち、どれか 2 つの性質を兼ね備えた構造を有する界面活性剤である。代表的な例として、ラウリルアミノプロピオン酸メチルのようなアミノ酸系(R-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)、第四級アンモニウム塩のカチオン部分とカルボン酸塩のアニオン部分を併せ持つベタイン系(R-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)などがあげられる。これらは、アミノ酸系は等電点で沈殿する傾向があるが、ベタイン系は等電点でも比較的可溶、浸透性や洗浄性などもベタイン系の方が一般に優れているといった特徴がある。

### 1.4.2 界面活性剤を用いた無機粒子の合成

最後に、界面活性剤を用いた無機粒子の合成に関する研究について数例紹介する。界面活性剤が形成するミセルをテンプレートとした無機粒子の合成や、界面活性剤の特異的な吸着能を無機粒子の結晶成長における構造規定剤として応用した合成方法がある。ミセルをテンプレートとした無機粒子の合成例として、ノニオン界面活性剤である Pluronic P-123 や Pluronic F-127 を用いたメソポーラスチタニア粒子の合成が報告されている<sup>42)</sup>。図9のように界面活性剤にチタニア粒子の出発原料であるチタンイソプロポキシドを可溶化させ、溶媒揮発によりヘキサゴナル液晶を得る。この液晶にアンモニアガスを噴霧して結晶化させることで、メソポーラスチタニア粒子が合成される。一方、界面活性剤の固体への吸着能を構造規定剤として応用した無機粒子合成の一例として、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)およびP103を用いたZnO粒子の合成について挙げる<sup>43)</sup>。図10に示すように、CTABおよびPluronic P-103がZnOに特異的に吸着することで界面自由エネルギーを変化させ、結晶成長の機構が変化することで様々な形状の粒子を形成することができる。これらのように、界面活性剤を用いた無機粒子の合成および形状の制御は幅広く展開されている。

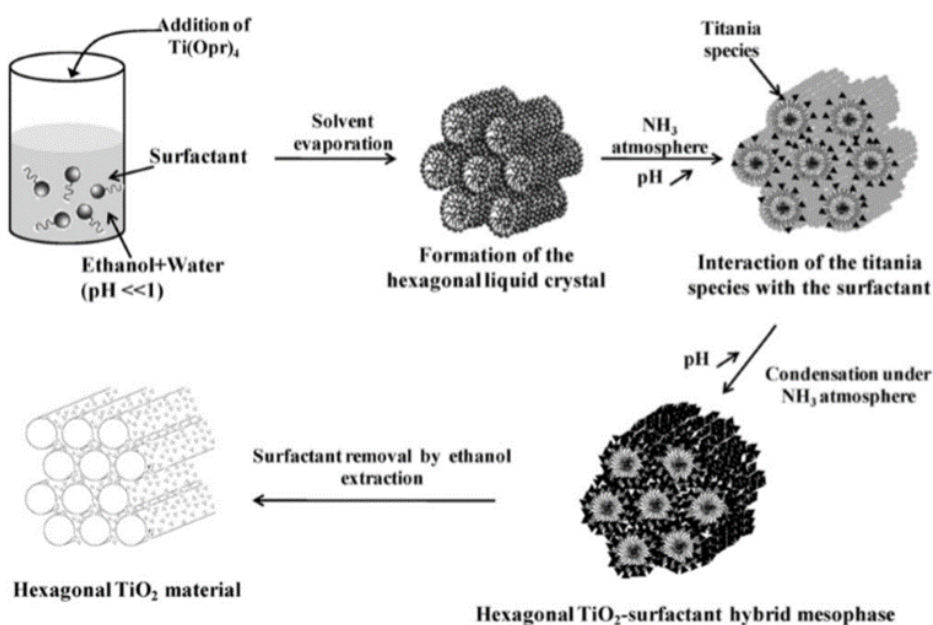


図9 メソポーラスチタニアの合成<sup>42)</sup>

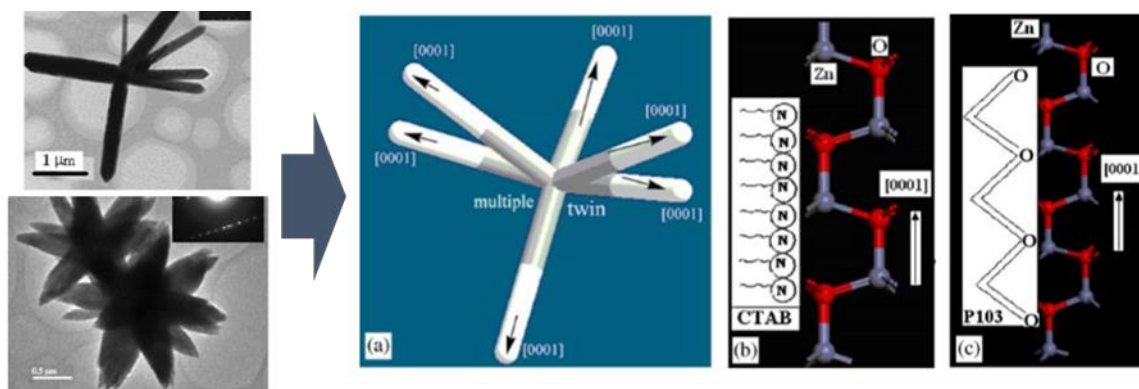


図10 界面活性剤の添加によるZnO粒子の結晶成長<sup>43)</sup>  
 (a)CTABとP103の添加,(b)CTABの添加,(c)P103の添加

## 1.5 ハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite; HAp)

### 1.5.1 物性

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$  であらわされる組成の物質群を総称してアパタイトと呼ばれている。Xの位置には OH、F、Clなどが入り、それぞれハイドロキシアパタイト(HAp)、フッ素アパタイト(FAp)、塩素アパタイト(CAp)と呼ぶ。これらの結晶構造にはごくわずかな違いしかなく、ほぼすべて共通したXRDパターンが得られるのが特徴である。図11にHAp(六方晶系、空間群  $P6_3/m$ )の結晶構造を示す。単位胞中のCaイオンは異なる2つの位置に分布し、それぞれ格子内にc軸に対して柱状に位置するCaをCa(1)(格子中カルシウム)、c軸上のOHを取り巻くように位置するCaイオンをCa(2)(らせん軸カルシウム)という<sup>44)</sup>。Ca(1)はc軸の0、1/2面に位置し、Ca(2)はc軸の1/4、3/4面に位置している。c軸上のOHのほぼすべてがFに置換した場合、1/4、3/4面が鏡面となるが、実際には、OH位置がc軸上の1/4および3/4鏡面からわずかにずれ、対称性の低い単射晶系の空間群  $P2_1/b$  に属するHApも存在する<sup>45)</sup>。

HApはバイオセラミックスとしてよく知られる無機化合物であり、生体親和性<sup>46)</sup>、イオン交換性<sup>47)</sup>、吸着特性<sup>48)</sup>などに優れている。そのため、HApは骨や歯などの代替材料<sup>49)</sup>やクロマトグラフィーのカラム<sup>50)</sup>、環境浄化を目的としたウイルスなどの生体分子に対する吸着・分離剤<sup>51)</sup>としての応用が期待されている。バイオマテリアルの中で、非アパタイト材料ではなしえない機能を発現するHApであるが、発現する機能の特異性は結晶構造に由来している。

HApが発現するイオン交換性の特異性として、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、OHがほとんどの原子に対して交換が可能であることが挙げられる。OH位置に存在する6回らせん軸、格子中カルシウム位置に存在する3回回転軸をみると、c軸に沿ったトンネル構造をとっており、イオン拡散のための通路として機能すると考えられている<sup>52)</sup>。そのため、c軸に沿ってイオンの移動度が高く異種イオンでも容易に置換が起こる。

HApの結晶表面に対して、アミノ酸やタンパク質は分子構造中に含まれるリン酸基、カルボキシル基、アミノ基などを介して吸着する。結晶を構成する各イオンの分布によって、結晶面はc面では負の電荷を有し、ab面では正の電荷を帯びている。そのため、酸性、塩基性のタンパク質の吸着特性が、結晶面の配向性に依存して変化することを、Aizawa<sup>53)</sup>らは報告している。

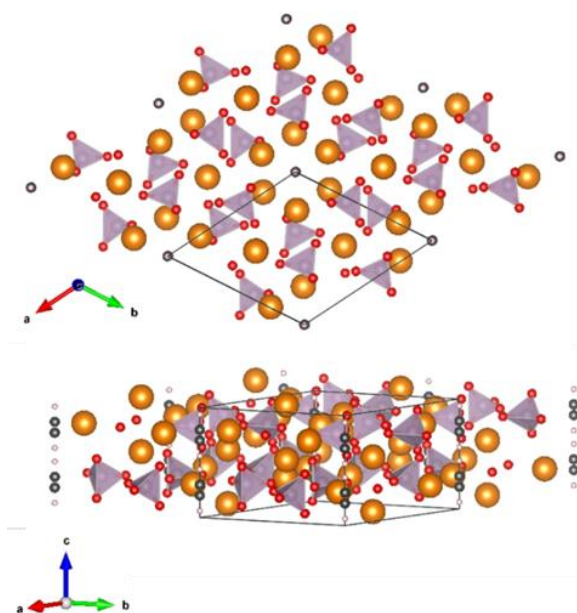


図11 HApの結晶構造



### 1.5.2 HAp と光触媒との複合化に関する研究

HAp と  $\text{TiO}_2$  などの光触媒材料と複合化させることで、細菌やウイルス等の分解を目的とした複合材料の開発が行われている。Nonami らは、図 12 に示すようなアパタイトコーティングがなされた  $\text{TiO}_2$  粉末の調製について報告している<sup>54)</sup>。 $\text{TiO}_2$  粉末を、カルシウムやリンを含んだ疑似体液に浸漬させることで、 $\text{TiO}_2$  粒子の表面にアパタイトを析出させている。このようなアパタイトと光触媒からなる複合材料の特徴としては、次のようなものが挙げられる。図 13 のように、アパタイトが生体関連分子を吸着し、光照射かにおいて光触媒がそれらを分解する。表面に分解対象物を固定化することができるため、放射照度の低い光でも分解効率がそこまで減少しない。また、反応時間などを調整することで、アパタイトの被覆量を容易に制御することができるため、外装塗料などの屋外における紫外光照射下での用途や室内における抗菌タイル等の可視光照射下での用途に合わせた設計が可能である。

一方、Behnamsani らは、がん細胞である T47D に対して高い抗菌活性を示す HAp/ZnO 複合粒子の調製について報告している<sup>55)</sup>。HAp/ZnO 複合粒子を添加した T47D の菌液に紫外光を照射すると、最大で 80% の抗菌率を示すことを明らかとしている。

これらのように、HAp を光触媒材料と複合化させることによって環境浄化等を目的とした多機能材料として応用が可能となる。

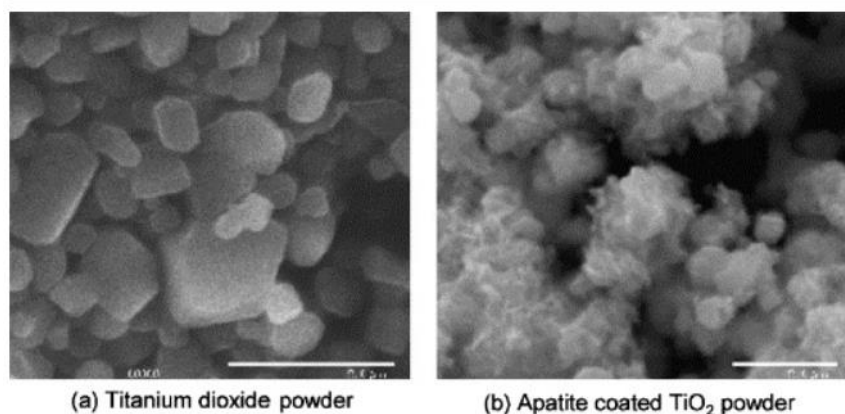


図 12 アパタイトを被覆させた酸化チタン粒子<sup>54)</sup>

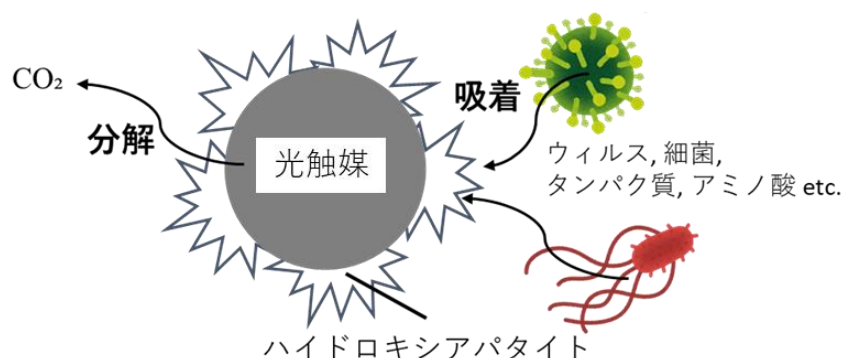


図 13 ハイドロキシアパタイトと複合化させた光触媒



## 参考文献

- 1) Niskanen, M.; Kusima, M.; Cramariuc, O.; Golovanov, V.; Hukka, T. I.; et al. Porphyrin adsorbed on the (1 0 -1 0) surface of the wurtzite structure of ZnO – conformation induced effects on the electron transfer characteristics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17408-17418(2013).
- 2) Abebe, B.; Zereffa, E. A.; Murthy, H. C. A. A Review on Enhancing the Antibacterial Activity of ZnO: Mechanisms and Microscopic Investigation. *Nanoscale Res. Lett.*, **15**(190), (2020), doi.org/10.1186/s11671-020-03418-6
- 3) Wang, R. H.; Xin, J. H.; Tao, X. M. UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics. *Inorg. Chem.*, **44**, 3926-3930(2005).
- 4) Qi, K.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *J. Alloys Compd.*, **727**(15), 792-820(2017).
- 5) Pullagurala, V. L. R.; Adisa, I. O.; Rawat, S.; Kalagara, S.; Hernandez-Viezcas, J. A. et al. ZnO nanoparticles increase photosynthetic pigments and decrease lipid peroxidation in soil grown cilantro (*Coriandrum sativum*). *Plant Physiol. Biochem.*, **132**, 120-127(2018).
- 6) Xiong, H. M. ZnO Nanoparticles Applied to Bioimaging and Drug Delivery. *Adv. Mater.*, **25**, 5329-5335(2013).
- 7) Darvin, M.E.; König, K.; Kellner-Hoefer, M.; Breunig, H. G.; Werncke, W. et al. Safety Assessment by Multiphoton Fluorescence/Second Harmonic Generation/Hyper-Rayleigh Scattering Tomography of ZnO Nanoparticles Used in Cosmetic Products. *Skin Pharmacol. Physiol.*, **25**, 219-226(2012).
- 8) Frenzel, H.; Lajn, A.; Wenckstern, H.; Lorenz, M.; Schein, F.; et al. Recent Progress on ZnO-Based Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors and Their Application in Transparent Integrated Circuits. *Adv. Mater.*, **22**(47), 5332-5349(2010).
- 9) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301(2005).
- 10) Zhao, Z.; Li, M.; Lou, X. Sol-gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: morphology control and photocatalytic activity. *Adv. Powder Technol.*, **25**, 372-378(2014).
- 11) Znaidi, L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Mater. Sci. Engin. B*, **174**, 18-30(2010).
- 12) Kahouli, M.; Barhoumi, A.; Bouzid, A.; Al-Hajry, A.; Guermazi, S. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. *Superlattices Microstruct.*, **85**, 7-23(2015).
- 13) Chen, C. C.; Liu, P.; Lu, C. H. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chem. Eng. J.*, **144**(3), 509-513(2008).
- 14) Hu, H.; Huang, X.; Deng, C.; Chen, X. Qian, Y. Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale. *Mater. Chem. Phys.*, **106**(1), 58-62(2007).
- 15) Wei, H.; Wu, Y.; Lun, N.; Hu, C. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods, *Mater. Sci. Engin. A*, **393**(1-2), 80-82(2005).
- 16) Baruah, S.; Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**(1), (2009). doi: 10.1088/1468-6996/10/1/013001
- 17) Hu, J. Q.; Li, Q.; Wong, N. B.; Lee, C. S.; Lee, S. T. Synthesis of Uniform Hexagonal Prismatic ZnO Whiskers. *Chem. Mater.*, **14**(3), 1216-1219(2002).
- 18) Leelavathi, A.; Madras, G.; Ravishankar, N. Origin of enhanced photocatalytic activity and photoconduction in high aspect ratio ZnO nanorods *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 10795-10802(2013).
- 19) Akibari, A.; Firooz, A. A.; Beheshtian, J.; Khodadadi, A. A. Experimental and theoretical study of CO adsorption on the surface of single phase hexagonally plate ZnO. *Appl. Surf. Sci.*, **315**, 8-15(2014).
- 20) Maclaren, A.; Valdes-Soil, T.; Li, G.; Tsang, S.C. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12540-12541(2009).

- 21) Oliver, P. M.; Watson, G. M.; Kelsey, E. T.; Parler, S. C. Atomistic simulation of the surface structure of the TiO<sub>2</sub> polymorphs rutile and anatase. *J. Mater. Chem.*, **7**(3), 563-568(1997).
- 22) Miyachi, M.; Shimai, A.; Tsuru, Y. Photoinduced hydrophilicity of heteroepitaxially grown ZnO thin films. *J. Phys. Chem. B*, **131**, 12540-12541(2005).
- 23) Zaki, N.A.A.; Mahmud, S.; Omar, A.F. Ultraviolet protection properties of commercial sunscreens and sunscreens containing ZnO nanorods. *J. Phys. Conf. Series*, **1083**, 012012 (2018).
- 24) Deng, Z.; Chen, M.; Gu, G.; Wu, L. A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16-22(2008).
- 25) Topsakal, M.; Cahangirov, S.; Bekaroglu, E. Ciraci, S. First-principles study of zinc oxide honeycomb structures. *Phys. Rev. B*, **80**, 235119(2009).
- 26) Usuda, M.; Hamada, N.; Kotani, T.; Schilfgaarde M. van. All-electron GW calculation based on the LAPW method: Application to wurtzite ZnO. *Phys. Rev. B* **66**, 12510 (2002).
- 27) Vogel, D.; Krüger, P.; Pollman, J. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, **52**, R14316(1995).
- 28) Serpone, N.; Borgarello, E.; Harris, R.; Cahill, P.; Borgarello, M.; Pelizzetti, E. Photocatalysis over TiO<sub>2</sub> supported on a glass substrate. *Sol. Energy Mater.*, **14**(2), 121-127(1986).
- 29) Qin, H. Li, W.; Xia, Y.; He, T. Photocatalytic Activity of Heterostructures Based on ZnO and N-Doped ZnO. *Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3152-3156(2011)
- 30) Patil, A. B.; Patil, K. R.; Pardeshi, S. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. *J. Hazard. Mater.*, **183**(1-3), 315-323(2010).
- 31) Chen, L.-C.; Yu, Y.-J.; Wang, Y.-S.; Kan, R.-S.; Huang, C.-M. Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination. *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, **199**(2-3), 170-178(2008).
- 32) Asahi, R.; morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **293**, 269(2001).
- 33) R. Nakamura et al. Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO<sub>2</sub> Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 10617(2004)
- 34) 石橋賢一, 窪田吉信, 身近なナノテク酸化チタン酸化亜鉛を知る, 日経 BP, 2007, pp25
- 35) Fageria, P.; Gangopadhyay, S.; Pande, S. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light. *RSC adv.*, **4**, 24962-24972(2014).
- 36) Chen, S.; Hanning, S.; Falconer, J.; Locke, M.; Wen, J.; Recent advances in non-ionic surfactant vesicles (niosomes): fabrication, characterization, pharmaceutical and cosmetic application. *Eurp. J. Pharm. Biopharm.* **144**, 18-39(2019).
- 37) Speer, C. P.; Sweet, D. G.; Halliday, H. L. Surfactant therapy: past, present and future. *Early Hum. Dev.*, **89**, S22-S24(2013).
- 38) Xu, Z.; Jin, J.; Zheng, M.; Xu, X.; Liu, Y.; Wang, X. Co-surfactant free microemulsions: Preparation, characterization and stability evaluation for food application. *Food Chem.*, **204**, 194-200(2016).
- 39) Moulík, S. P. Micelles: Self-organized surfactant assemblies. *Current Sci.*, **71**(5), 368-376(1996).
- 40) Cui, X.; Mao, S.; Liu, M.; Yuan, H. Du, Y. Mechanism of Surfactant Micelle Formation. *Langmuir*, **24**(19), 10771-10775(2008).
- 41) 藤本武彦, 界面活性剤入門, 三洋化成工業株, 2014, pp28-32/ pp33-74/pp75-110/pp111-130/pp131-139
- 42) Zimny, K.; Ghanbaja, J.; Ce'dric, C.; Stebe M.-J.; Blin, J.-L. Highly ordered mesoporous titania with semi crystalline framework templated by large or small nonionic surfactants. *New. J. Chem.*, **34**, 2113-2117(2010).
- 43) Du, J.; Liu, Z.; Huang, Y.; Gao, Y.; Han, B.; Li, W.; Yang, G. Control of ZnO morphologies via surfactants assisted route in the subcritical water. *J. Cryst. Growth.*, **280**, 126-134(2005).

- 44) Elliott, J. C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier, (1994) pp.13-15,70-74
- 45) Suetsugu, Y.; Tanaka, J. Crystal growth and structure analysis of twin-free monoclinic hydroxyapatite. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **13**, 767-772(2002).
- 46) Zhao, Y.; Zhang, Y.; Ning, F.; Guo, D.; Xu, Z. Synthesis and cellular biocompatibility of two kinds of HAP with different nanocrystal morphology. *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **83B**(1), 121-126(2007).
- 47) Yanagawa, K. Rendon-Angeles, J. C.; Ishikawa, N.; Oishi, S. Topotaxial replacement of chlorapatite by hydroxyapatite during hydrothermal ion exchange. *Am. Mineral.*, **84**, 1861-1869(1999).
- 48) Yunoki, S.; Sugiura, H.; Ikoma, T.; Kondo, E.; Yasuda, K.; Tanaka, J. Effects of increased collagen-matrix density on the mechanical properties and in vivo absorbability of hydroxyapatite–collagen composites as artificial bone materials. *Biomed. Mater.*, **6**, 015012(2011).
- 49) Siddiqui, H. A.; Pickering, K. L.; Mucalo, M. R. Review on the Use of Hydroxyapatite Carbonaceous Structure Composites in Bone Replacement Materials for Strengthening Purposes. *Materials*, **11**, 1813(2018).
- 50) Beland, F. A.; Dooley, K. L.; Casciano, D. A. Rapid isolation of carcinogen-bound DNA and RNA by hydroxyapatite chromatography. *J. Chromatogr. A*, **174**(1), 177-186(1979).
- 51) Zhu, R.; Yu, R.; Yao, J.; Mao, D.; Xing, C.; Wang, D. Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Catal. Today*, **139**(1-2), 94-99(2008).
- 52) 須田立夫; 小澤英浩; 高橋榮明; 田中栄; 中村浩彰; 森諭史 新 骨の科学, 医歯薬出版株式会社, (2007) pp. 150-153
- 53) Aizawa, M. Development of bioceramics with life functions by harnessing crystallographic anisotropy and their biological evaluations. *J. Ceram. Soc. Jap.*, **128**(12), 997-1004(2020).
- 54) Nonami, T.; Hase, H.; Hunakoshi, K. Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification. *Catalysis Today* **96**(3), 113-118(2004)
- 55) Behnamsani, A.; Azadeh, K. Synthesis and engineering of mesoporous ZnO@HAP heterostructure as a pH-sensitive nano-photosensitizer for chemo-photodynamic therapy of malignant tumor cells. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **53**, 101200 (2019)

## 第2章

### 2.1 はじめに

酸化亜鉛(ZnO)<sup>1-4)</sup>は、耐候性、消臭作用、紫外線散乱能などの多くの機能を有する機能性無機材料であり、顔料、化粧品、医薬品、光触媒材料、セルフクリーニングガラス、電子デバイスなどといった幅広い分野で応用されている。これらの機能は ZnO の粒子形状に依存して発現するため、使用目的に合わせて粒子の形状をデザインすることが重要となる。また、ZnO の合成方法として、ゾル-ゲル法(Sol-Gel method)<sup>5)</sup>、沈殿法(Precipitation method)<sup>6)</sup>、水熱合成法(Hydrothermal synthesis)<sup>7)</sup>、化学気相蒸着法(Chemical vapor deposition; CVD)<sup>8)</sup>などが報告されている。これらの合成法のなかでも水熱合成法は、比較的簡易かつ低コストでの合成が可能であるという点で注目されている。水熱合成において、ZnO を合成する際の反応温度、反応時間、pH および添加物などの反応条件を変化させることで<sup>9-12)</sup>、球状<sup>13)</sup>、ウィスカー状<sup>14)</sup>、チューブ状<sup>15)</sup>などの様々な形状に変化することが報告されている。条件に依存して形状を変化させる ZnO 粒子であるが、そのメカニズムは非常に複雑であり、工業化に発展しきれない。簡便な手法とメカニズムで、粒子の形状を均一に制御ができるのであれば、無機材料としての応用の幅が広がると考えられる。

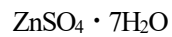
一方、ZnO は 3.37eV のバンドギャップを持つことが知られており、約 380 nm 以下の波長を有する紫外光に対して光触媒作用を示す。バンドギャップに対応する光が粒子に入射すると、酸素原子と亜鉛原子間の 2p-3d 軌道で電子が励起され、価電子帯と伝導帯に正孔と電子が生成される<sup>16)</sup>。この生成された正孔と電子は、酸化亜鉛粒子表面の吸着水および酸素と反応し、スーパーオキソドアニオンやヒドロキシラジカルといった非常に高い酸化力を有する活性酸素を生成する<sup>17-19)</sup>。これらの活性酸素は、炭素や窒素からなる有機化合物を容易に酸化分解するため、環境汚染物質の分解を目的とした大気浄化や土壌処理などの環境分野への応用がなされている<sup>20-22)</sup>。光触媒反応は粒子表面での反応であるから、粒子サイズを小さくすればするほど比表面積が増大し、それに伴って反応場が増加するので光触媒活性も向上する<sup>23, 24)</sup>。しかし、粒子サイズの減少に伴う凝集によって分散安定性が低下し、結果として光触媒活性を低下させる要因となり得る。また、反応物との吸着性も考慮する必要があるため、光触媒材料を設計するうえで、粒子の形状やサイズを制御することは極めて重要であるといえる。Maclaren らは、オレイン酸存在下における水熱合成法にて、粒子形状が六角板状に制御された ZnO 粒子の合成について報告している<sup>25)</sup>。オレイン酸が ZnO 粒子の *c* 面に特異的に吸着することで粒子表面の界面自由エネルギーが変化し、それにより結晶成長速度が変化するために粒子形状を変化させる。粒子表面と相互に作用する添加物の存在が、生成する粒子形状に多大な影響を及ぼすことから、著者らは、界面に対して特異な吸着挙動を示す界面活性剤に着目した。本研究では、アルキル鎖長の異なる種々のアニオン界面活性剤を用いて種々の形状を有する ZnO 粒子の調製を行い、その形状が光触媒活性に与える影響について検討を行うことを目的とした。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬

本研究では、下記の試薬を使用した。

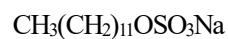
硫酸亜鉛・7水和物



MW 287.58

富士フィルム和光純薬株式会社

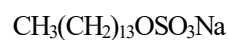
ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)



MW 288.38

富士フィルム和光純薬株式会社

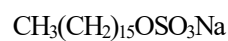
テトラデシル硫酸ナトリウム(STS)



MW 316.43

富士フィルム和光純薬株式会社

ヘキサデシル硫酸ナトリウム(SHS)



MW 344.49

富士フィルム和光純薬株式会社

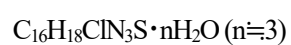
アンモニア水 (28~30%)



FW 17.03

関東化学株式会社

メチレンブルー



キシダ化学株式会社

## 2.2.2 試料の評価

### X線回折 (XRD) 測定

XRD 測定では、X線回折装置(Rigaku 製、MiniFlex600)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・ターゲット：Cu(CuK $\alpha$ 線)
- ・スキャンスピード：8.000° /min
- ・スキャンステップ：0.020°
- ・操作範囲：20.000~60.000°

### 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

SEM 観察では、走査型電子顕微鏡(KEYENCE 製、VE-7800)を用いた。またチャージアップを防ぐためにマグネトロンスパッタ装置(真空デバイス、MSP-1S)を用いて試料の金蒸着を行った。測定条件を下記に示す。

- ・試料の固定にはカーボンテープを用いた
- ・金蒸着時間：1.5 min
- ・観察時の加速電圧：1.5 kV~2.5 kV

### フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定

FT-IR スペクトル測定では、フーリエ変換赤外分光光度計(JASCO 製、FT-IR4200 型)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・KBr 法
- ・測定範囲：400~4000 cm<sup>-1</sup>
- ・積算回数：68 回

### 紫外-可視吸収 (UV-Vis スペクトル) 測定

UV-Vis スペクトル測定では、紫外可視分光光度計(日本分光製、V-750 型)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・走査速度：1000 nm/min
- ・測定範囲：200~900 nm

### 2.2.3 六角板状酸化亜鉛粒子の調製

種々のアニオン系界面活性剤を 45 ml のイオン交換水に溶解させ、70 °C で 2 時間攪拌し、300 mM のアニオン界面活性剤水溶液を得た。その後、アンモニア水を 5 ml 添加し pH を 13~14 に調整したアニオン界面活性剤溶液に、2 M の硫酸亜鉛水溶液を 10 mL 添加することで六角板状酸化亜鉛粒子の前駆溶液を得た。この前駆溶液を、70 °C で 24 時間攪拌した後、オートクレーブを用いて 150 °C、24 時間の条件で水熱処理を行った。その後、室温で徐冷したオートクレーブから試料を回収し、イオン交換水を用いて試料を 3 回洗浄した。得られた試料は X 線回折(XRD)測定、フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察にて種々の評価をした。また、比較のために、アニオン界面活性剤を添加せずに ZnO 粒子の調製、同様の評価をした。実験方法のフローチャートを図 1 に示す。

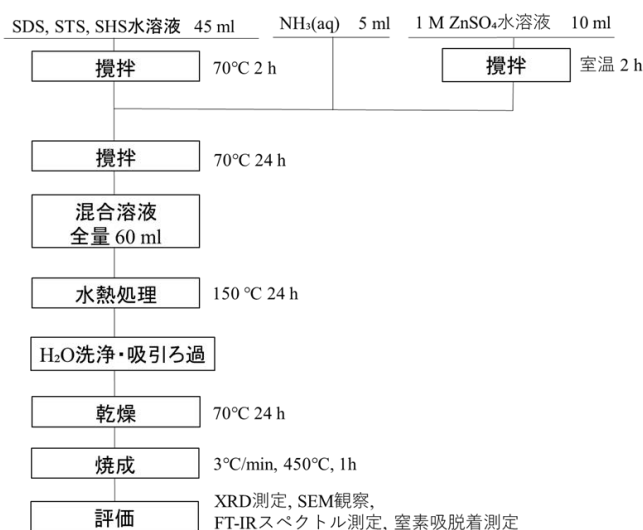


図 1 六角板状 ZnO 粒子の調製方法

### 2.2.4 六角板状酸化亜鉛粒子の光触媒活性性能の評価方法

0.01 mM のメチレンブルー (MB)水溶液を 50 ml 調製し、焼成(450°C、1h) を行った種々の ZnO 粒子を 0.2 g 添加した。この溶液に 240 mW/m<sup>2</sup> でキセノンランプ (XEF-152S Tokina 製) から紫外光を照射しながら、90 min 攪拌をした。その時、15 min ごとにその溶液の紫外-可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルを測定した。種々の照射時間において得られた MB に帰属される吸収ピークから、Lambert-Beer 式を用いて MB の濃度変化を算出した。実験方法のフローチャートを図 2 に示す。

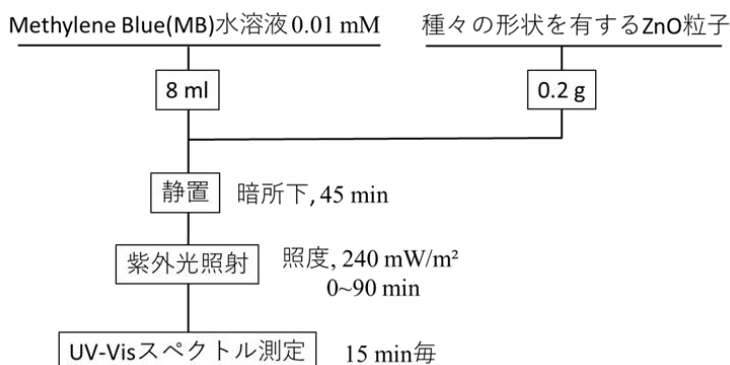


図 2 六角板状 ZnO 粒子の光触媒活性性能の評価方法



## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 種々のアニオン界面活性剤存在下で得られた六角板状酸化亜鉛粒子の評価

まず、アルキル鎖長の異なるアニオン界面活性剤存在下において得られた ZnO 粒子の結晶構造をそれぞれ検討した。図3に SDS、STS、SHS をそれぞれ添加して調製した ZnO (SDS/ZnO、STS/ZnO、SHS/ZnO) 粒子の XRD パターンを示す。得られたピークは ZnO に帰属されたことから、ZnO が形成されていることが示唆された。(002)面に帰属される回折ピークと(100)面に帰属されるそれとの相対的な回折ピーク強度に着目すると、添加するアニオン界面活性剤の種類によって差異があることが分かった。アニオン界面活性剤を添加せずに得られた ZnO 粒子では、(002)面に帰属される回折ピーク強度が(100)面に帰属されるそれよりも低いのに対して、種々のアニオン界面活性剤存在下で得られた ZnO 粒子では高くなっている。ここで、(100)面に対する(002)面のピーク強度比を、 $I_{002}/I_{100}$ としてそれぞれ算出したところ、アニオン界面活性剤を添加せずに調製した ZnO 粒子では  $I_{002}/I_{100}=0.44$ 、SDS/ZnO では  $I_{002}/I_{100}=0.78$ 、STS/ZnO では  $I_{002}/I_{100}=5.55$ 、SHS/ZnO では  $I_{002}/I_{100}=11.36$  となった。これらの結果は、添加したアニオン界面活性剤のアルキル鎖が長くなるほど *c* 面配向性の高い粒子が形成されていることを示唆している。次に図4に、種々のアニオン界面活性剤存在下で調製された ZnO 粒子の SEM 像を示す。まず、アニオン界面活性剤非存在下において得られた ZnO 粒子では六角柱状の粒子が観察された(図4a)。一方で、種々のアニオン界面活性剤存在下で得られた ZnO 粒子では、六角板状の粒子がそれぞれ観察された(図4b~d)。これらの結果は、XRD 測定により得られた結果を裏付けている。

ここで、種々のアニオン界面活性剤存在下または非存在下で得られた ZnO 粒子の粒子径について、*c* 面の直径と粒子の厚みを SEM 像よりそれぞれ測定した(*c* 面の直径は、六角形の対角線の長さとした)。その結果を図5に示す。アニオン界面活性剤非存在下で得られた六角柱状の ZnO 粒子では、*c* 面の直径が 0.9 μm、粒子の厚みが 3.5 μm であり、アスペクト比は 0.3 であった。一方、アニオン界面活性剤存在下で得られた六角板状の ZnO 粒子では、*c* 面の直径が SDS/ZnO では 2.9 μm、STS/ZnO では 5.2 μm、SHS/ZnO では 6.7 μm であった。また粒子の厚みは、いずれの粒子も大きな差はなく SDS/ZnO では 1.2 μm、STS/ZnO では 1.2 μm、SHS/ZnO では 1.3 μm であった。アスペクト比はそれぞれ SDS/ZnO では 2.4、STS/ZnO では 4.3、SHS/ZnO では 5.1 であった。これらのことから、アニオン界面活性剤存在下において得られる ZnO 粒子では、表面積における *c* 面が占める割合が増加し、アルキル鎖が長い界面活性剤を添加するほどその傾向が顕著に現れることが分かった。

ZnO 粒子へのアニオン界面活性剤の吸着を確認するために、FT-IR スペクトル測定を行った。その結果を図の6~8に示す。FT-IR スペクトルより、添加したアニオン界面活性剤に由来するアルキル鎖の C-H 逆伸縮振動が 2850 cm<sup>-1</sup> および 920 cm<sup>-1</sup> 付近に、C-H 変角振動が 1380 cm<sup>-1</sup> および 720 cm<sup>-1</sup> 付近にそれぞれ観測された<sup>26)</sup>。また、3300~3600 cm<sup>-1</sup> と 1680 cm<sup>-1</sup> に表面水酸基および吸着水由来のピーク<sup>27)</sup>が、580 cm<sup>-1</sup> 付近に ZnO 粒子の Zn-O 伸縮振動<sup>28)</sup>がそれぞれ観測された。一方で、種々の ZnO 粒子を焼成処理したものでは(図4c~図6c)、2850 cm<sup>-1</sup> および 2920 cm<sup>-1</sup> 付近の界面活性剤のアルキル鎖に起因するピークが消失していることが分かった。これは、ZnO 粒子の表面に吸着していたアニオン界面活性剤が、焼成によって除去されたことを示す。以上のことから、アニオン界面活性剤が ZnO 粒子の表面に吸着することで、粒子の形状に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

ここで、アニオン界面活性剤が ZnO 粒子の結晶成長機構に与える影響を考える。ZnO は六方晶ウルツ鉱型の結晶構造(空間群:  $P6_3mc$ )を有し、*c* 軸に極性を有することから、その方向に優先的に結晶成長するこ

とが知られている<sup>29)</sup>。O<sup>2-</sup>に対してZn<sup>2+</sup>が4配位しており、O<sup>2-</sup>層とZn<sup>2+</sup>層が交互に積み重なったような構造をとることから、*c*面にはZn<sup>2+</sup>が分布して正の電荷を帯びる。そのため、種々のアニオン界面活性剤は静電的相互作用を受けてZnO粒子の*c*面に特異的に吸着することが予想される。それによって*c*軸方向への結晶成長が阻害され、ZnO粒子は*ab*軸方向への結晶成長が優位に進行することによって粒子形状を柱状から板状に変化させたと考えられる。

ZnOの*c*面に対する吸着挙動をアニオン界面活性剤の分子占有面積から考察する。まず、分子占有面積を求めるために1MのZnSO<sub>4</sub>水溶液を添加した種々のアニオン界面活性剤水溶液の表面張力( $\gamma$ )を測定した(図9)。STSを用いた系において、臨界ミセル濃度(critical micelle concentration: cmc)に達するまでの表面張力の変化量( $d\gamma/dC$ )を図の勾配から求め、Gibbsの式より $\Gamma$ を求めると次のようになる。

$$\frac{d\gamma}{dC} \cong \frac{\Delta\gamma}{\Delta C} = -19.71 \text{ dyn/cm}$$

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \times \frac{d\gamma}{dC} = 7.90 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

ここでRは気体定数、Tは温度(300K)である。 $\Gamma$ より、分子占有面積(A)を求めると、次のようになる。

$$A = \frac{10^{16}}{\Gamma \times N} = 21 \text{ \AA}^2/\text{分子}$$

ここで、Nはアボガドロ数である。同様に、SDSおよびSHSを用いた系についてもAを求めたところ、SDSでは20  $\text{\AA}^2/\text{分子}$ 、SHSでは22  $\text{\AA}^2/\text{分子}$ となることが明らかとなった。これらの値は文献値と比較するとかなり小さい値となる。これは、アニオン界面活性剤の周囲に対イオンとしてZn<sup>2+</sup>が引き付けられることで有効電荷が減少するため、イオン間の静電的な反発の減少に伴って占有面積が減少したと考えられる。一方、ZnOの*c*面に分布するZn<sup>2+</sup>を見ると、図10のように6個のZn<sup>2+</sup>からなる一辺が3.24  $\text{\AA}$ の正六角形となることが分かる。この正六角形に内接する円の面積を求めると24  $\text{\AA}^2$ となり、種々のアニオン界面活性剤の分子占有面積と非常に近い大きさであることが分かった。これらのことを考慮すると、ZnOの前駆溶液中では、遊離しているアニオン界面活性剤に対して6個のZn<sup>2+</sup>が引き付けられていることが予想される。アニオン界面活性剤に引き付けられているZn<sup>2+</sup>からZnOの核発生および粒成長が進行することで、六角板状のZnO粒子が生成されると考えられる。続いて、ZnOの核発生について考察する。ZnSO<sub>4</sub>水溶液とアンモニア水からなるZnOの前駆溶液に着目すると、白濁した溶液が得られるためZn(OH)<sub>2</sub>が生成されることがわかる。Zn(OH)<sub>2</sub>は図11(a)に示すような斜方晶系の空間群P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>に属する結晶構造を有する<sup>30)</sup>。Znと直接結合する2つのOHと、図の矢印で示すように隣接する2つのOHから、Znは4つのOHに取り囲まれている。水熱合成の際、隣接するOH基ごとに分子間脱水反応が進行することで各O<sup>2-</sup>はZn<sup>2+</sup>に対し4面体配位となりZnOの核が生成されると考えられる。この時、H<sub>2</sub>Oの脱水に伴うO原子の移動が起こるがZn原子の移動は起こらない。このことから、Zn(OH)<sub>2</sub>が生成された時点あるいはZn(OH)<sub>2</sub>の脱水反応から生成されるZnOの結晶核に対して、種々のアニオン界面活性剤がZn<sup>2+</sup>の位置に既に吸着している可能性は十分に考えられる。その後、粒成長段階では、分子性のZnOやOが四配位したZnはアニオン界面活性剤が吸着している面方向(*c*軸方向)に結晶成長を起こせないで、それ以外の面方向(*ab*軸方向)に成長が進行する。加えて、*ab*軸方向に結晶成長したZnO粒子には新たな*c*面が形成されるが、アニオン界面活性剤の吸着が誘引されるので*c*軸方向には結晶が成長しない。

以上のことから、アニオン界面活性剤存在下では、*c*軸方向に結晶成長が阻害された六角板状のZnO粒子が生成されることとなる。

次に、アニオン界面活性剤のアルキル鎖長が与える影響について考える。ZnO 粒子の生成において平衡状態にあるとき、粒子表面に吸着した界面活性剤が疎であれば、生成した ZnO の溶解度が下がらずに粒子が溶解するが、密であれば生成した ZnO が溶解することなく粒子として析出する。これを考慮すると、吸着した界面活性剤の配向の仕方が、粒子の大きさを決定すると考えられる。ZnO 粒子の *c* 面に吸着したアニオン界面活性剤のアルキル鎖間では、図 12 のように van der Waals 力が作用する。ここで働く van der Waals 力は、アルキル鎖長に依存して変化することが知られており<sup>31)</sup>、アルキル鎖長が長いほど大きくなる。本実験で用いたアニオン界面活性剤の場合、SDS<STS<SHS の順にアルキル鎖長が長くなっていることから、ZnO 粒子に吸着した界面活性剤同士で作用する van der Waals 力も SDS<STS<SHS の順に増大する<sup>32, 33)</sup>。アルキル鎖間に働く van der Waals 力の増加に伴い、ZnO 粒子表面に吸着した界面活性剤の配向性が均一であることが考えられる。そのため、SDS/ZnO が最も粒子径が小さく、SHS/ZnO が最も粒子径が大きくなったと考えられる。一方で、ZnO 粒子への吸着は、アニオン界面活性剤の親水基が関与している。親水基の構造はいずれも同じスルホン酸型であり、分子占有面積もほぼ同様の値であるため、吸着の際に働く静電的相互作用は同じであると考えられる。そのため、*c* 軸方向への結晶成長を抑制する力が同等となり、粒子の厚みには変化が表れなかったと考えられる。

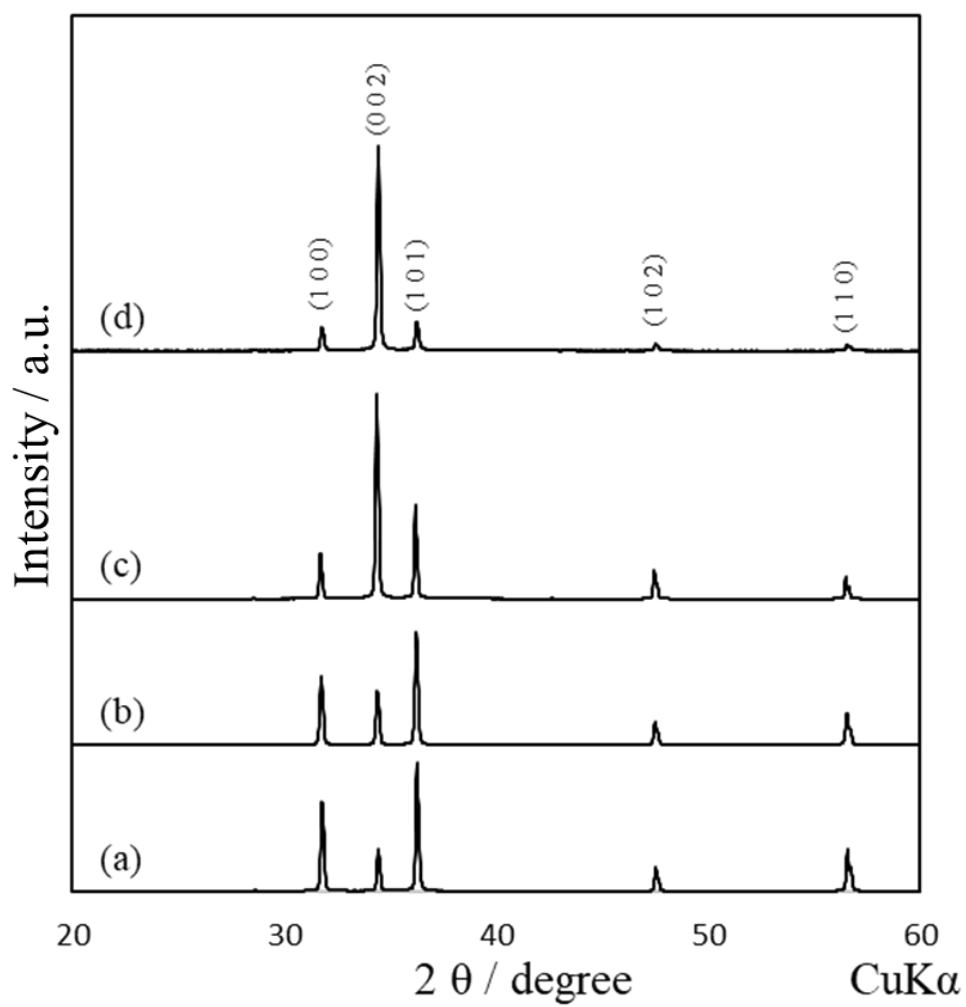


図3 アニオン界面活性剤非存在下で得た ZnO 粒子(a)および種々のアニオン界面活性剤存在下で得た ZnO 粒子(b:SDS/ZnO、c:STS/ZnO、d:SHS/ZnO)の XRD パターン

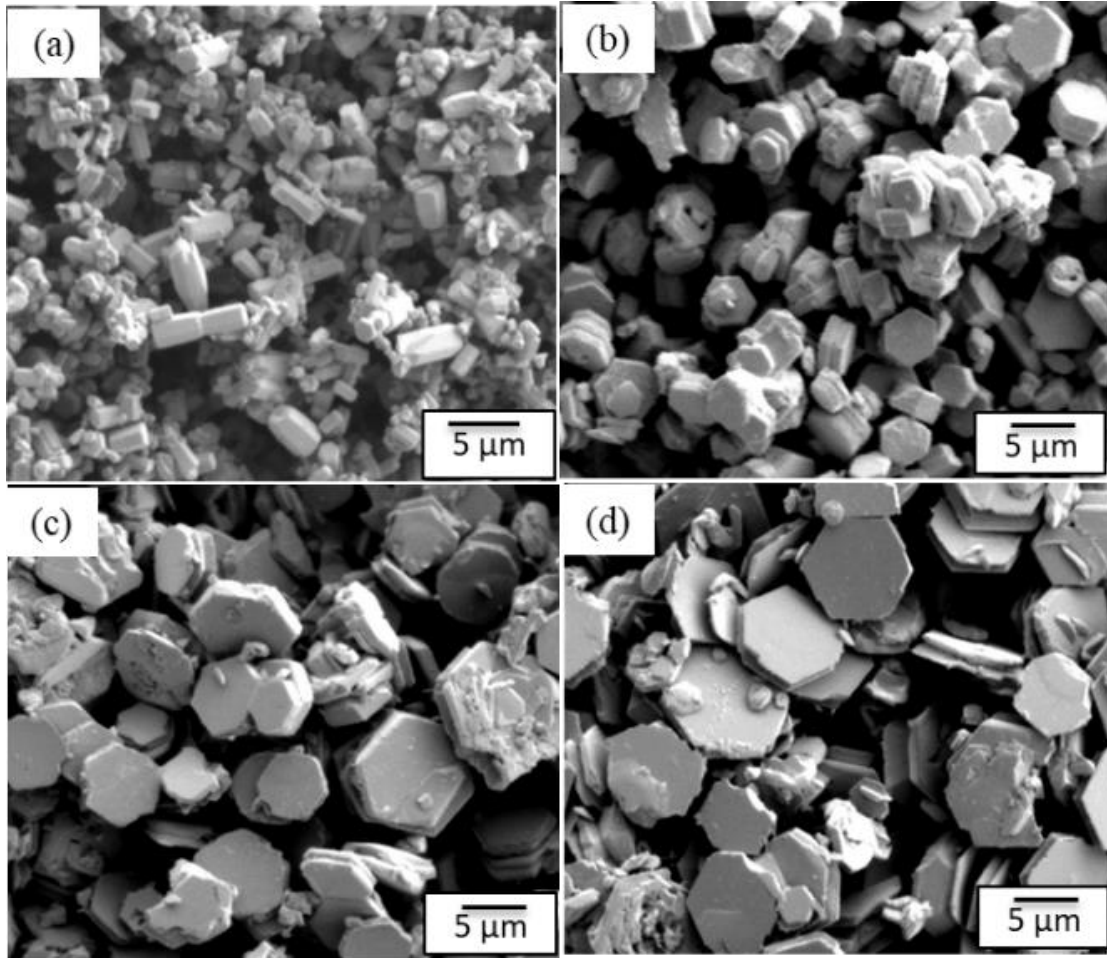


図 4 アニオン界面活性剤非存在下で得られた ZnO 粒子(a)および種々のアニオン界面活性剤存在下で得られた ZnO 粒子(b:SDS/ZnO、c:STS/ZnO、d:SHS/ZnO)の SEM 像

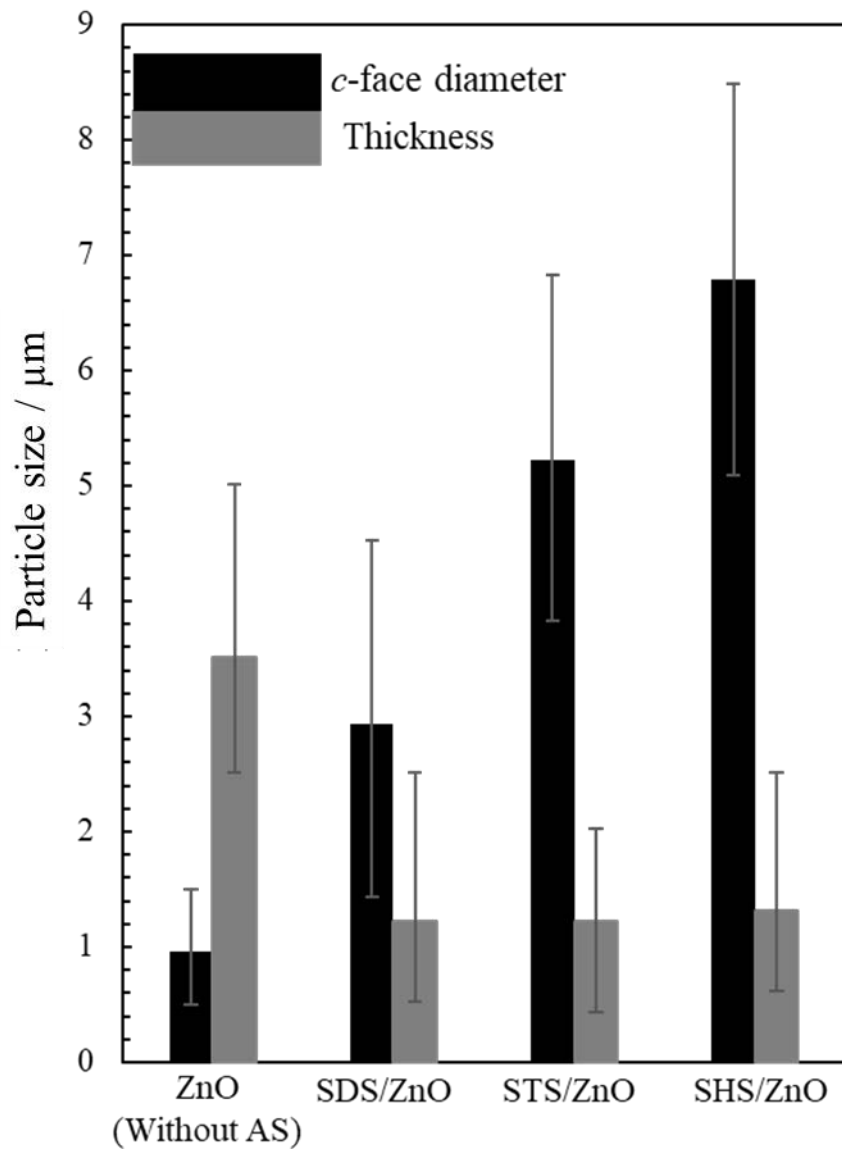


図5 六角柱状および六角板状 ZnO 粒子の粒子径測定結果

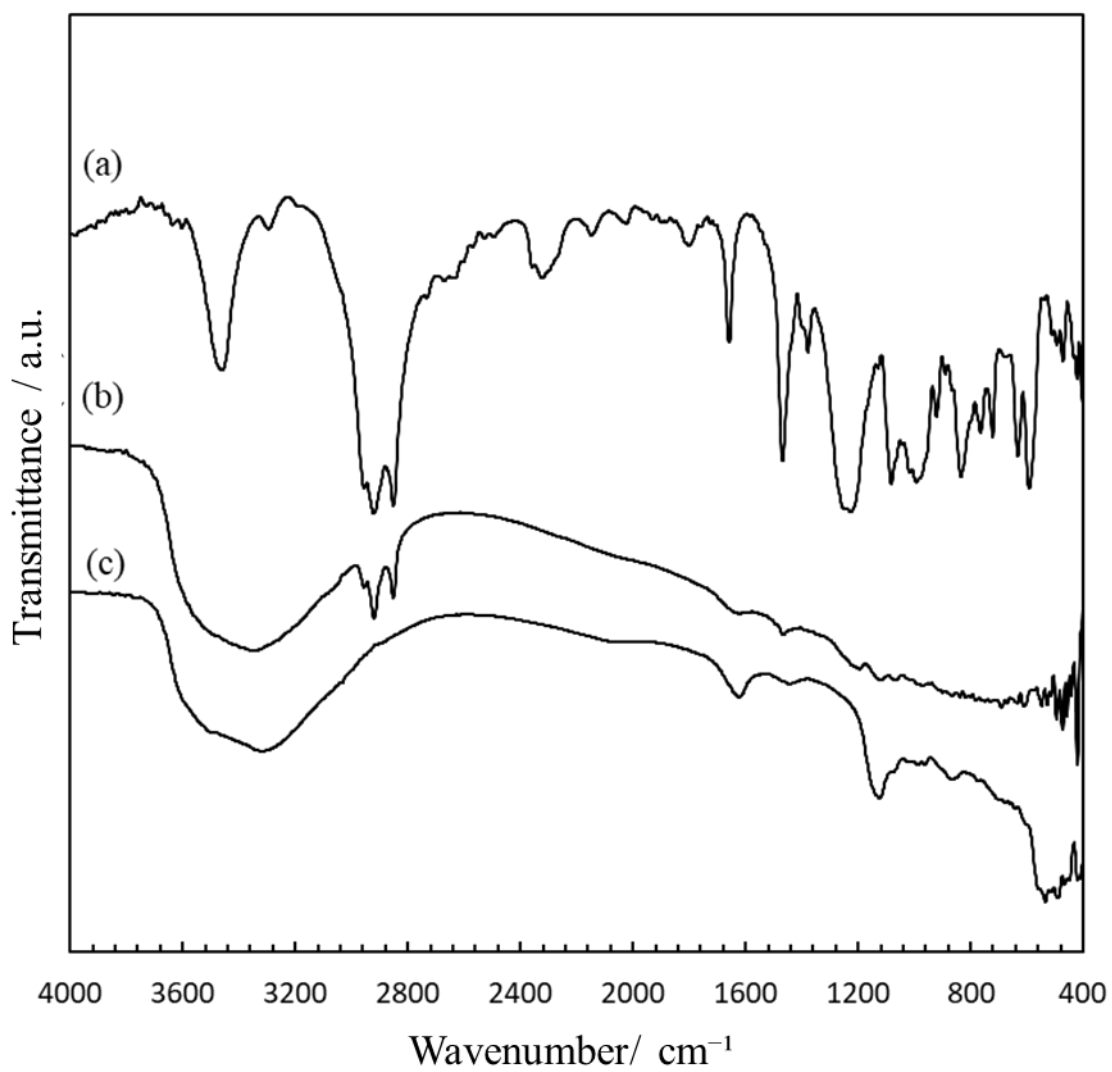


図6 SDS および SDS 存在下で得た ZnO 粒子の FT-IR スペクトル(a: SDS、 b: SDS/ZnO、 c: 焼成後 SDS/ZnO)



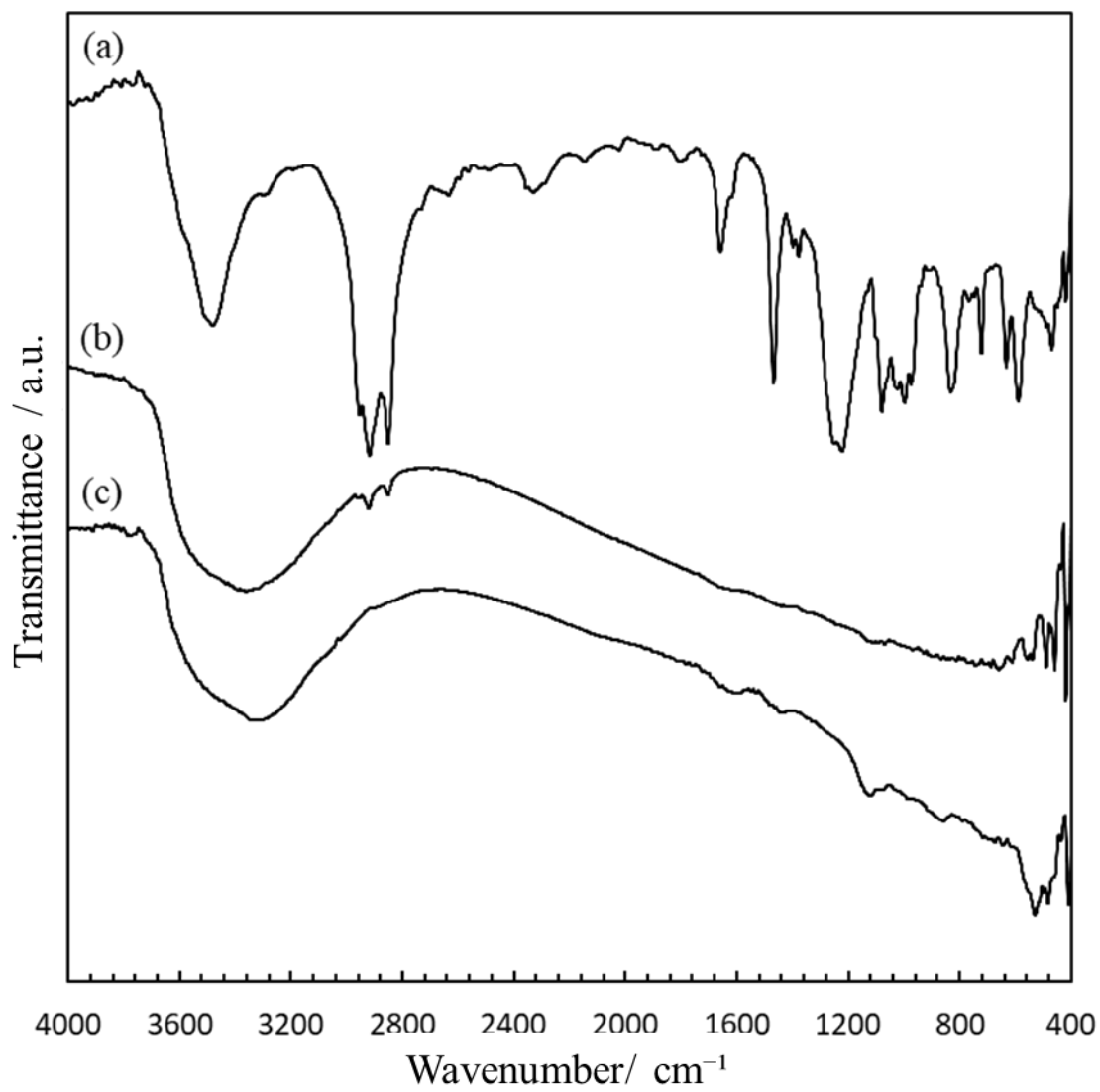


図7 STS および STS 存在下で得た ZnO 粒子の FT-IR スペクトル(a: STS、 b: STS/ZnO、 c: 焼成後 STS/ZnO)

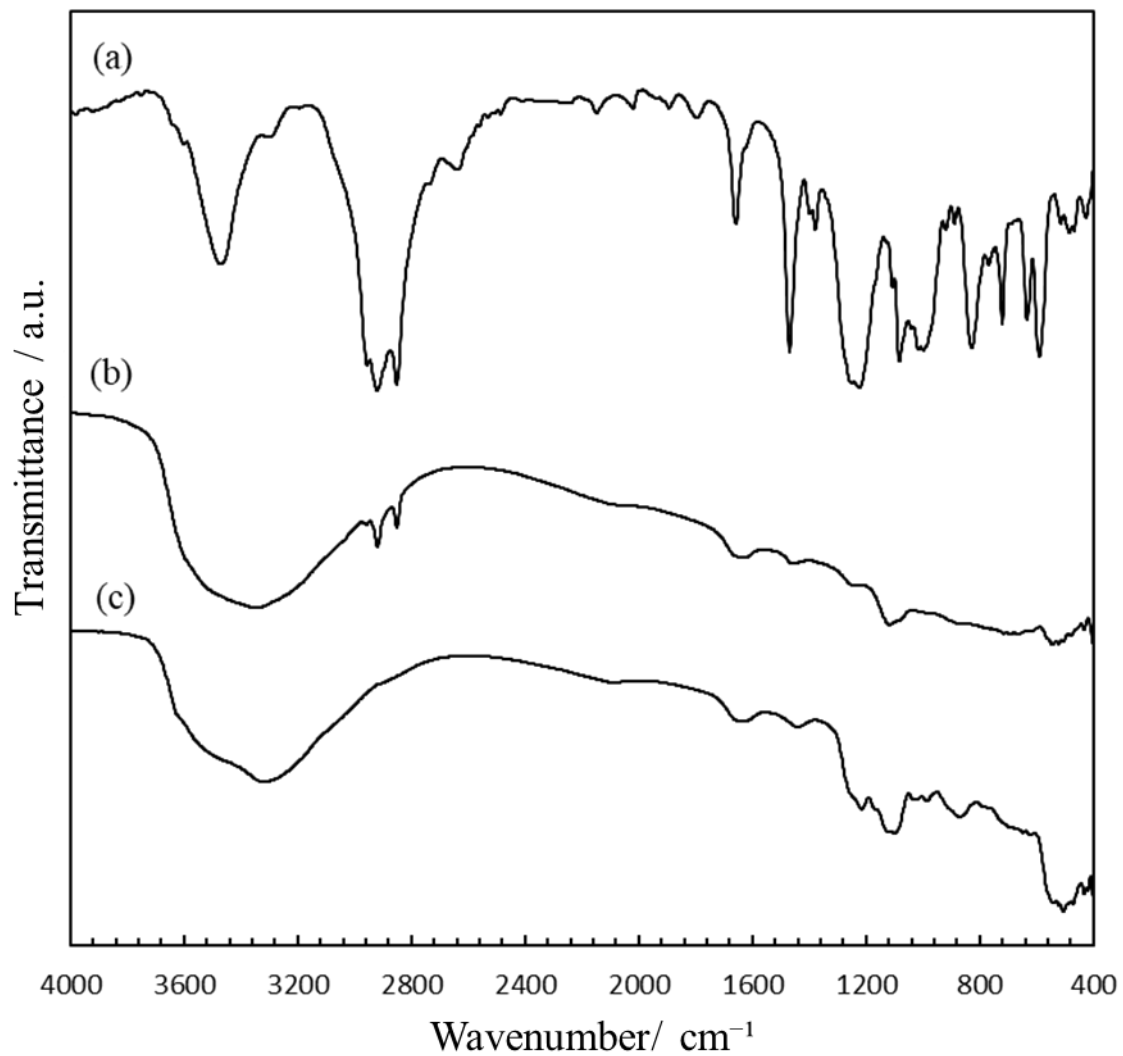


図8 SHS および SHS 存在下で得た ZnO の FT-IR スペクトル(a : SHS、 b : SHS/ZnO、 c : after heating

SHS/ZnO)

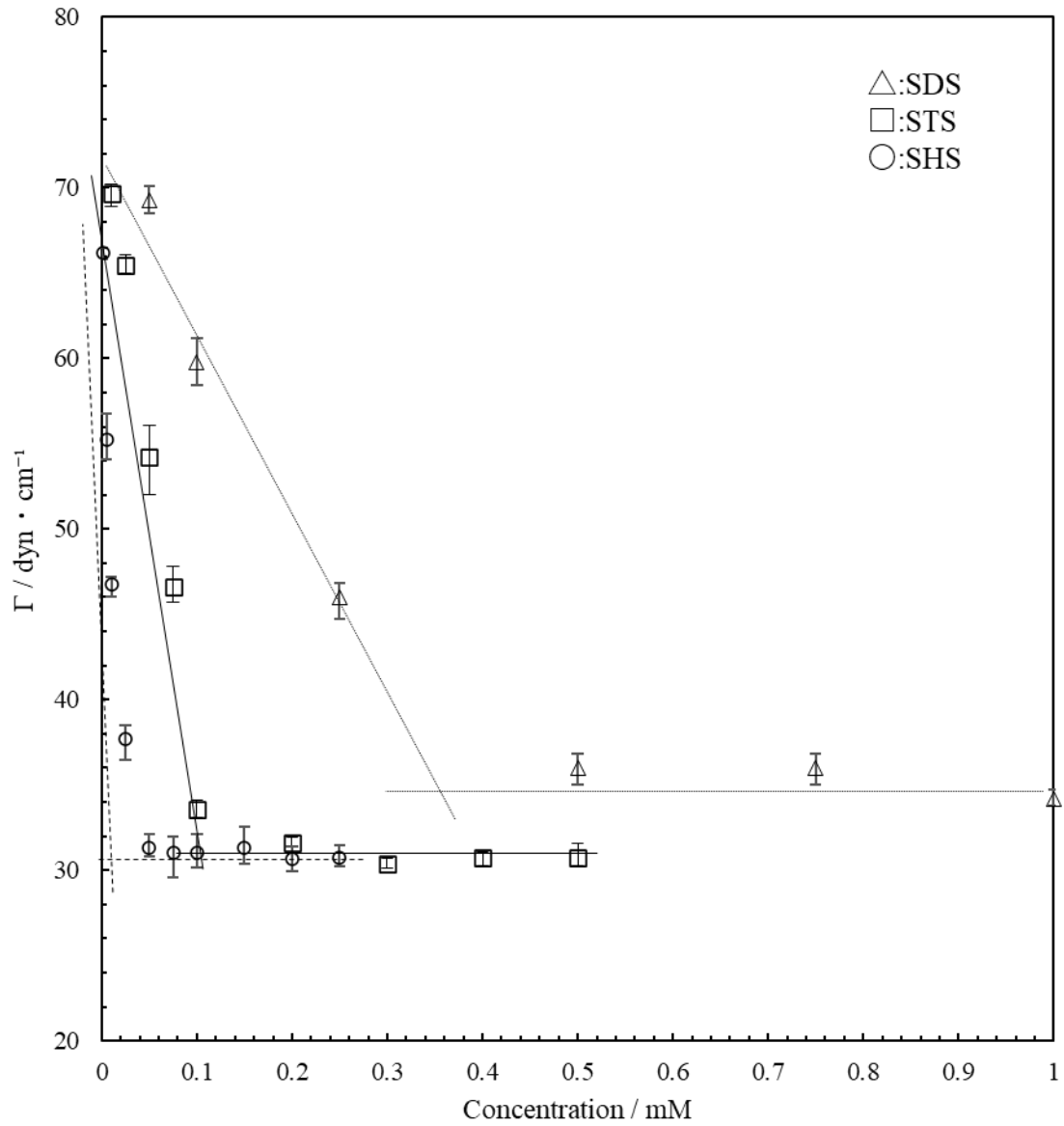


図9 ZnSO<sub>4</sub>を1 M添加した種々の界面活性剤の300 Kでの表面張力測定結果

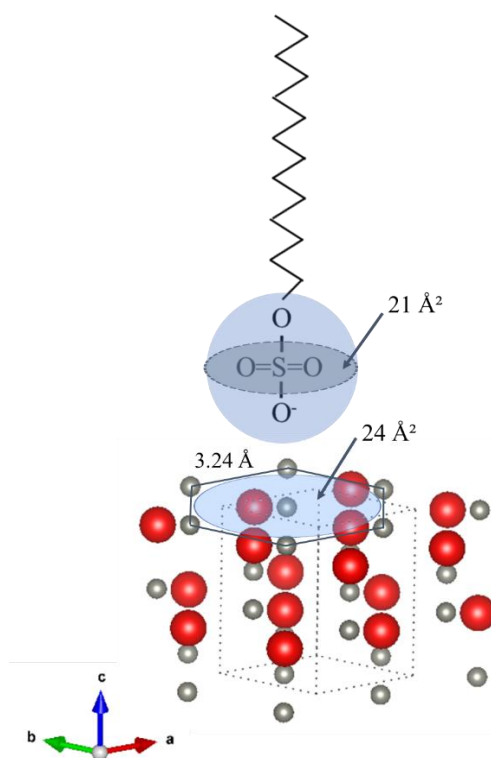


図10 アニオン界面活性剤の分子占有面積から考察した吸着モデル

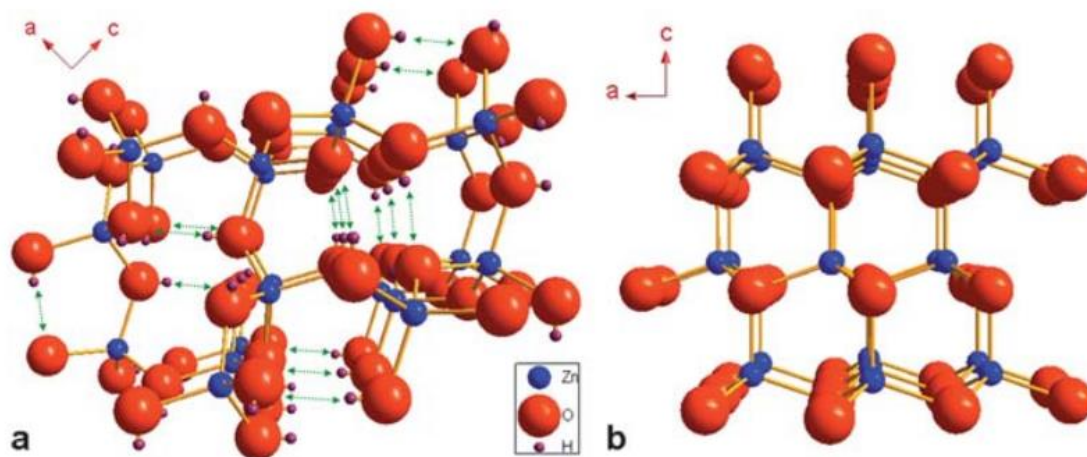


図11 (a)Zn(OH)<sub>2</sub>および(b)ZnO の結晶モデル<sup>30)</sup>

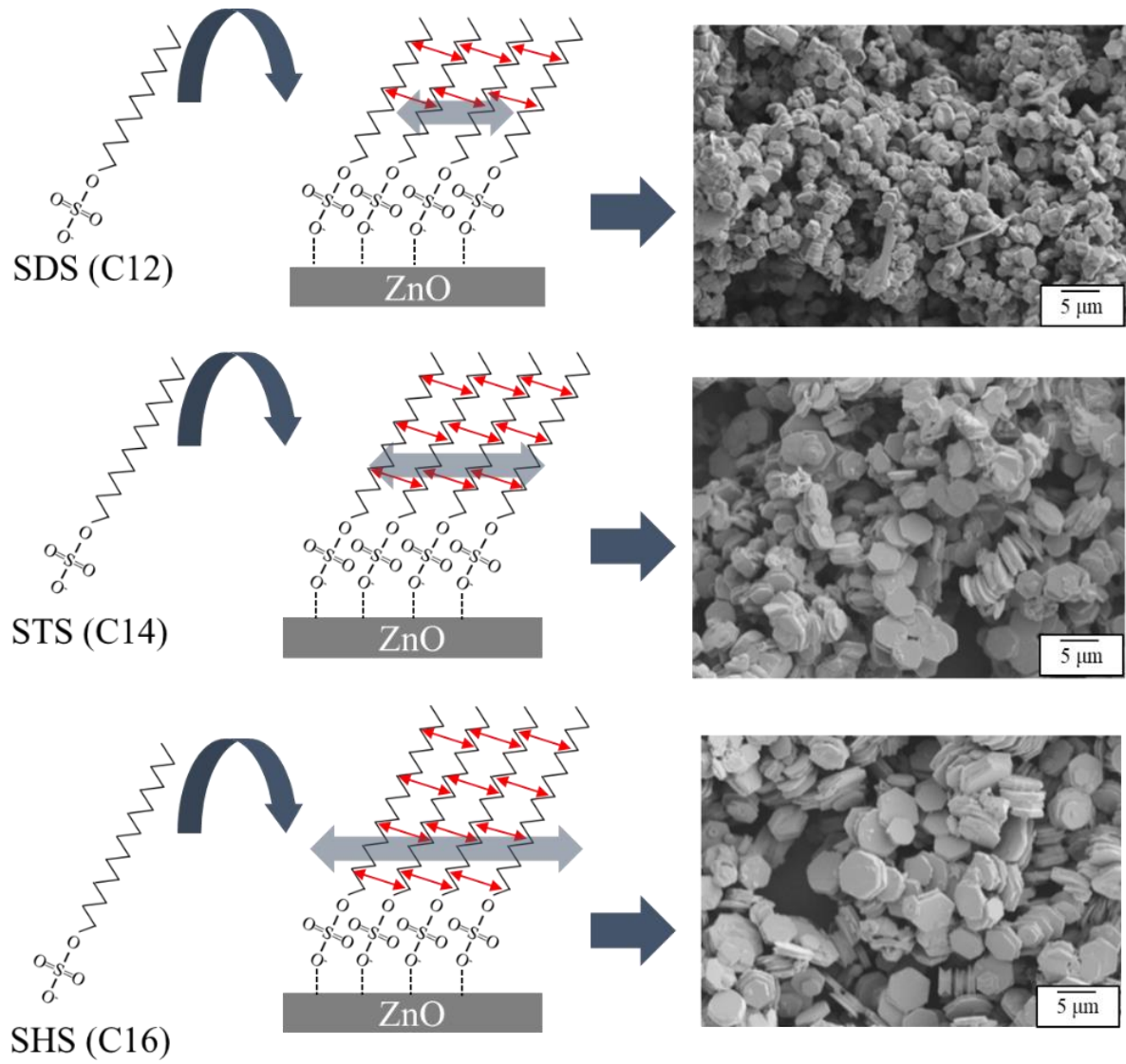


図12 アニオン界面活性剤存在下における ZnO 粒子の結晶成長メカニズム

### 2.3.2 光触媒活性の評価

アニオン界面活性剤非存在下で得た六角柱状 ZnO 粒子およびアニオン界面活性剤存在下で得られた六角板状 ZnO 粒子の光触媒活性について評価をした。まず、種々の形状を有する ZnO 粒子を添加した MB 溶液に紫外光 (放射照度  $240\text{mW}/\text{cm}^2$ ) を 90 min 間照射し、その溶液の吸光度を 15 min 経過ごとに測定した。その結果を図 13 に示す。すべての試料において、時間経過に伴って MB の吸光度が減少していることがわかった。これは ZnO 粒子への吸着および触媒活性により MB が減少していることを示唆する。また、六角柱状 ZnO 粒子と種々の六角板状 ZnO 粒子では、時間経過に伴う MB の吸光度の減少傾向が異なっていた。さらに、六角板状 ZnO 粒子の中でも、SDS/ZnO ではその減少傾向が最も高く、STS/ZnO、SHS/ZnO の順に低くなっていることが分かる。ここで種々の六角板状 ZnO 粒子の比表面積を窒素吸脱着測定より見積もったところ、SDS/ZnO では  $0.45\text{ m}^2/\text{g}$ 、STS/ZnO では  $0.39\text{ m}^2/\text{g}$ 、SHS/ZnO では  $0.29\text{ m}^2/\text{g}$  であることが分かった。このことから、比表面積の増大に伴う反応効率の向上によって、より粒径の小さい六角板状 ZnO 粒子を添加した系ほど、吸光度の減少傾向が高いということが分かった。

続いて、MB の最大吸収波長である  $664\text{ nm}$  の波長における吸光度を用いて、Lambert-beer 式より濃度に換算し、紫外光の照射時間経過に伴う MB 溶液の濃度変化をプロットした(図 14)。まず、アニオン界面活性剤非存在下で得られた六角柱状 ZnO 粒子では、暗所下 ( $-45\sim 0\text{ min}$ ) において MB 溶液の濃度はほぼ変化していないが、紫外光照射下 ( $0\sim 90\text{ min}$ ) では、時間増加に伴って濃度が徐々に減少している。これは、紫外光照射によって、溶液内に分散する ZnO 粒子が光触媒作用を発現し MB 分子を酸化分解したためである。一方で、種々の六角板状 ZnO 粒子では、すべての試料で  $45\sim 30\text{ min}$  での MB 溶液の濃度が著しく減少しており、その濃度の減少量は比表面積の大きな六角板状 ZnO 粒子ほど高い結果となった。 $30\sim 0\text{ min}$  区間でも MB の濃度は緩やかに減少しているが、 $45\sim 30\text{ min}$  区間でのもそれと比較すると変化量は小さい。また、いずれの六角板状 ZnO 粒子も、紫外光照射下において MB の濃度が緩やかに減少していることから、添加した六角板状 ZnO 粒子が光触媒作用を発現していることが分かった。

アニオン界面活性剤非存在下で得た六角柱状 ZnO 粒子の比表面積は  $0.82\text{ m}^2/\text{g}$  であり、種々の六角板状 ZnO 粒子のそれと比較すると大きな値であるのにも関わらず、MB の濃度の減少量は種々の六角板状 ZnO 粒子を添加した系よりも低い。これは、ZnO 粒子の形状の違いに起因した暗所下における MB 分子の吸着量の差から生じたものであると考えられる。光触媒反応における初期反応では、反応物が触媒となる粒子表面に対して吸着を起こすが、MB 分子の ZnO 粒子に対する吸着を考えると、ZnO 粒子表面の水酸基が関与していると予想される<sup>34)</sup>。ZnO 粒子表面の水酸基のチャージを考慮すると、H が  $\delta^+$ 、O が  $\delta^-$  であるから、MB の分子構造内の S<sup>-</sup>と ZnO 粒子の表面水酸基の O が静電的相互作用によって図 15 のように吸着すると推測できる。ここで、六角柱状 ZnO 粒子と六角板状 ZnO 粒子とでは、表面積における c 面が占める割合が大きく異なっており、1 つの粒子が有する表面水酸基の量は、六角柱状 ZnO 粒子の 1 つの粒子が有するそれよりも六角板状 ZnO 粒子の方が相対的に多いということが分かる<sup>35,36)</sup>。そのため、暗所下における MB の吸着量は、六角柱状 ZnO 粒子と比較して種々の六角板状 ZnO 粒子の方が多。これらのことから、種々の六角板状 ZnO 粒子を用いた系では、MB 分子が ZnO 粒子に対して良好に吸着し溶液中に分散する MB 分子の数が減少したことで、見かけの MB 溶液の濃度が著しく減少したと考えられる。

c 面の大きさ(粒子径)と MB 分子の吸着における相関性について考察する。まず、図 5 の粒子径と厚みから粒子の面積を計算して、粒子 1 つが有する表面積に対して c 面が占める割合を求めた。その結果、柱状 ZnO 粒子では 1.1%、SDS/ZnO では 50%、STS/ZnO では 65%、SHS/ZnO では 70% となることが分かった。

これらの値と比表面積の値から粒子 0.2 g あたりの  $c$  面の総面積を求めたところ、柱状 ZnO 粒子では 0.0018  $m^2$ 、SDS/ZnO 粒子では 0.045  $m^2$ 、STS/ZnO 粒子では 0.050  $m^2$ 、SHS/ZnO 粒子では 0.041  $m^2$  となった。板状 ZnO 粒子では、柱状 ZnO 粒子と比較すると 22~25 倍ほど  $c$  面の面積が大きいことが分かった。一方で、板状 ZnO 粒子は添加したアニオン界面活性剤の種類に依存せず、ほぼ同じ値を示すことが明らかとなった。それにもかかわらず MB の吸着量に顕著な差が生じたのは、粒子の分散安定性に起因した MB 分子との接触確率に違いがあるためだと考えられる。そこで、分散安定性のパラメーターとして、ストークスの式から沈降速度( $V_s$ )を算出し、種々の ZnO 粒子について比較することとした。

$$V_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta}$$

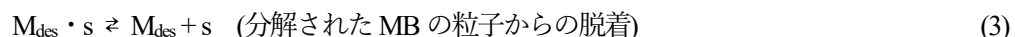
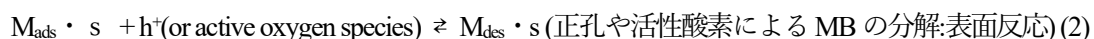
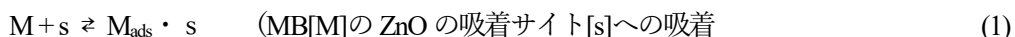
ここで、 $\eta$  は溶媒(水)の粘度、 $\rho_p$  は粒子の密度、 $\rho_f$  は溶媒(水)の密度、 $D_p$  は粒子径である。比表面積と粒子径から見積もった  $c$  面の割合と沈降速度の関係を表 1 に示す。この結果から、分散安定性が SHS/ZnO 粒子では最も低く、SDS/ZnO 粒子では最も高いことが分かった。SDS/ZnO 粒子に対する STS/ZnO 粒子の分散安定性は約 3 分の 1 程度であり、SDS/ZnO 粒子に対する SHS/ZnO 粒子の分散安定性は約 6 分の 1 程度であることから、MB との吸着量と相関性が見いだされた。

最後に、種々の形状を有する ZnO 粒子の表面に吸着した MB の減少が光触媒活性に起因したものであるかのかを検討した。まず、六角柱状 ZnO 粒子および六角板状 ZnO 粒子(ここでは SHS/ZnO を用いた)を、1 mM の MB 溶液に浸漬させて MB 分子を吸着させた。この種々の MB 分子が吸着した ZnO 粒子に、72 h の条件で紫外光照射し、24 h ごとに試料の拡散反射 UV-Vis スペクトルを測定した。その結果を図 16 に示す。いずれの試料も 380 nm 以下の波長域において ZnO 粒子のバンドギャップに対応する吸収と、500 ~ 700 nm の波長域において MB の  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に基づく吸収がそれぞれ観測された。また、MB に帰属されるピークに着目すると、いずれの試料も紫外光照射時間が 0~24 h において大きく吸光度が減少し、24~72 h の範囲では、吸光度が徐々に減少していた。このことから、いずれの形状を有する ZnO 粒子においても、粒子表面に吸着した MB が光触媒作用によって分解されているということが明らかとなった。ここで、外光照射時間に伴う MB の分解率を得られた吸光度から以下の式を用いて算出した。

$$(A_0 - A_n)/A_0 = (C_0 - C_n)/C_0 = \text{photodegradation rate of MB}$$

$A_0$  および  $A_n$  は、紫外光照射時間が 0 h の時の吸光度と 24~72 h の時の吸光度をそれぞれ表している。 $C_0$  および  $C_n$  は、各照射時間における吸光度から算出した粒子表面に吸着している MB の濃度である。図 17 に、MB 分子の吸着した六角柱状 ZnO 粒子および六角板状 ZnO 粒子の紫外光照射時間の経過に対する MB の分解率をそれぞれ示す。六角柱状 ZnO 粒子では、粒子表面に吸着している MB 分子の分解率は、照射時間が 24 h 経過した時点で 29%、48 h 経過した時点で 44%、72 h 経過した時点で 49%であることが分かった。一方、六角板状 ZnO 粒子では、粒子表面に吸着している MB 分子の分解率は、照射時間が 24 h 経過した時点で 34%、48 h 経過した時点で 37%、72 h 経過した時点で 40%であることがわかった。紫外光照射時間 0~24 h の範囲では、六角板状 ZnO 粒子の方が六角柱状 ZnO 粒子よりも MB の分解率が高いのに対して、24~72 h の範囲では六角柱状 ZnO 粒子の方が六角板状 ZnO 粒子よりも MB の分解率が高い。これは、粒子形状の違いによって MB の吸着量が異なるために、MB が光触媒作用を受けて分解する際の反応初期に

おける速度が違うためであると推測される。前項で述べたように、板状と柱状では粒子の表面積が占める MB に対する吸着サイト数が異なり、板状の方が MB 分子の吸着量が優位であると考えられる。そのため、光触媒反応の初期段階で反応し得る MB の濃度が六角柱状 ZnO 粒子と比較すると、六角板状 ZnO 粒子の方が高いと推測した。これらのことを考慮した上で、ラングミュア-ヒンシェルウッド機構 (Langmuir-Hinshelwood mechanism : L-H 機構) より、反応速度について検討する。まず、MB 分子の ZnO による光触媒作用を受けた分解反応を次のように 3 つの反応過程に分けて考える。



1～3 のそれぞれの A→B 方向への反応における反応速度定数を  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  とし、A←B 方向への反応における反応速度定数を  $k_{-1}$ 、 $k_{-2}$ 、 $k_{-3}$  とすると、種々の反応における吸着平衡定数  $K$  は次のように表せる。

$$K_1 = k_1 / k_{-1} \quad (4)$$

$$K_2 = k_2 / k_{-2} \quad (5)$$

$$K_3 = k_3 / k_{-3} \quad (6)$$

ここで、(1)式および(3)式における ZnO 粒子に対する MB の吸着量が飽和していると仮定すると、 $k_1 \gg k_{-1}$ 、 $0 < k_3 / k_{-3} \leq 1$  であるから、(4)式および(6)式は次のようになる。

$$K_1 = k_1 / k_{-1} \approx 0 \quad (7)$$

$$K_3 = k_3 / k_{-3} \approx 1 \quad (8)$$

よって (4)式は無視できることとなり、(2)および(3)式の反応における MB の ZnO 粒子に対する吸脱着にのみ焦点を当てた反応式が得られる。

$$[M_{\text{ads}}] \rightleftharpoons [M_{\text{des}}] (K = k/k_{-1}) \quad (\text{ZnO 粒子表面の MB の吸着量と脱着量}) \quad (9)$$

(9)の MB の脱着についての反応速度式  $r$  は、次のようになる。

$$r = d[M_{\text{des}}]/dt = K([M_{\text{ads}}] - [M_{\text{des}}]) \quad (10)$$

(10)式を次のように変形する。

$$\begin{aligned} d[M_{\text{des}}]/([M_{\text{ads}}] - [M_{\text{des}}]) &= K dt \\ -\ln([M_{\text{ads}}] - [M_{\text{des}}]) &= K dt + C \\ \ln\{[M_{\text{des}}]/([M_{\text{ads}}] - [M_{\text{des}}])\} &= K t \end{aligned} \quad (11)$$

$t=0$  のとき、 $C = -\ln[M_{\text{ads}}]$ となる。

六角柱状 ZnO 粒子表面の MB の吸着量を  $[rM_{\text{ads}}]$  とし、六角板状 ZnO 粒子表面の MB の吸着量を  $[pM_{\text{ads}}]$  とすると、結晶面のアスペクト比および粒子表面の水酸基の存在比から、 $[pM_{\text{ads}}] > [rM_{\text{ads}}]$ となる。(11)式より、MB の吸着量が脱着量よりも優位であるとき反応速度は上昇する。一方で、MB の分解反応が進行すると吸



着量が減少し、脱着量が増加すると反応速度は低下してしまう。図 17 をみると、紫外光照射時間が 24h の時点では、六角板状 ZnO 粒子のほうが六角柱状 ZnO 粒子よりも MB の分解量が高いが、48~72 h の範囲では六角柱状 ZnO 粒子のほうが MB の分解量が高くなっていることが分かる。これは、MB の分解反応初期段階では、吸着量の多い六角板状 ZnO 粒子の方が反応優位性があることを示唆している。

以上のことから、形状の違いによって発現する光触媒活性性能が変化し、六角板状の粒子は六角柱状の粒子と比較して高い光触媒活性性能を発現するということが明らかとなった。

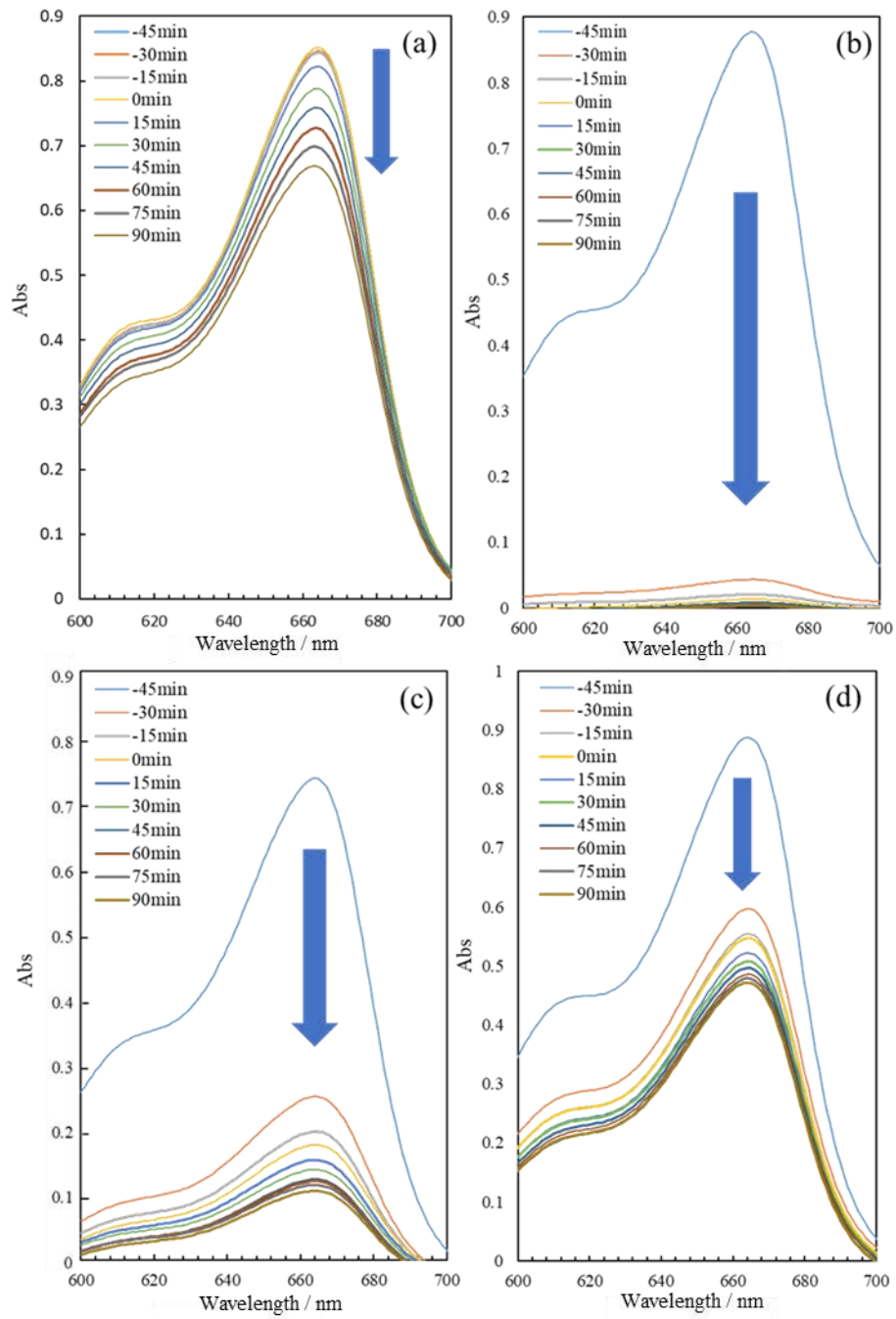


図13 紫外光照射下における種々の ZnO 粒子を添加した MB 溶液の UV-Vis スペクトル

(a:六角柱状 ZnO、b:SDS/ZnO、c:STS/ZnO、d:SHS/ZnO)

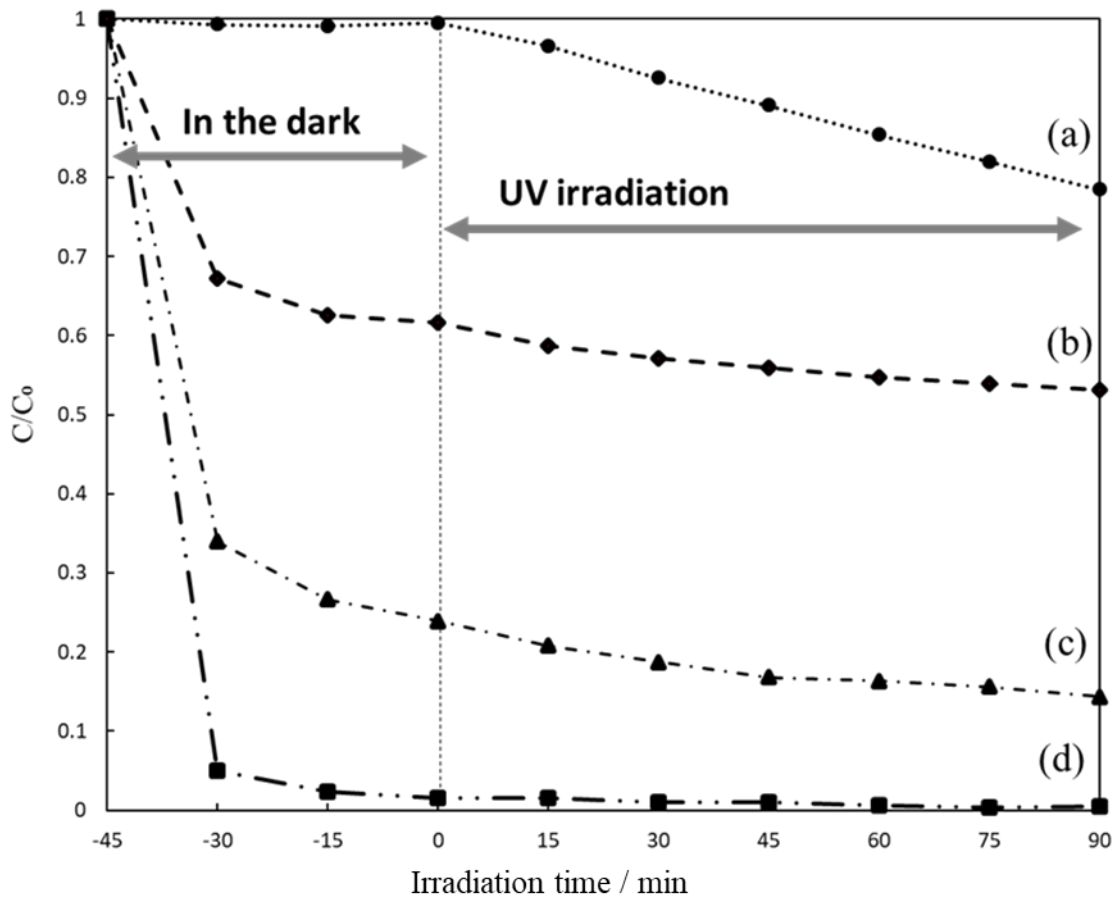


図 14 種々の ZnO 粒子を添加した MB 溶液の時間経過に伴う濃度変化

(a:六角柱状 ZnO、b:SHS/ZnO、c:STS/ZnO、d:SDS/ZnO)

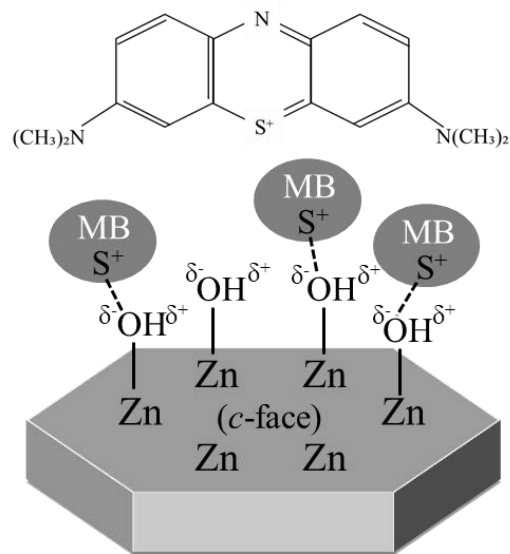


図 15 MB の分子構造と六角板状 ZnO 粒子に対する MB 分子の吸着モデル

表 1 粒子径と比表面積から求めた粒子 1 つに占める c 面の割合と、粒径と沈降速度の相関

	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	surface area / particle (μm <sup>2</sup> )	c-face area / surface area (%)	c-face area / total surface area (m <sup>2</sup> )	Vs (μm <sup>2</sup> /s)
rod ZnO	0.89	10.46	1.1	0.0018	33.54
SDS/ZnO	0.45	22.26	50	0.045	22.89
STS/ZnO	0.39	53.5	65	0.05	76.19
SHS/ZnO	0.29	85.5	70	0.041	130.3

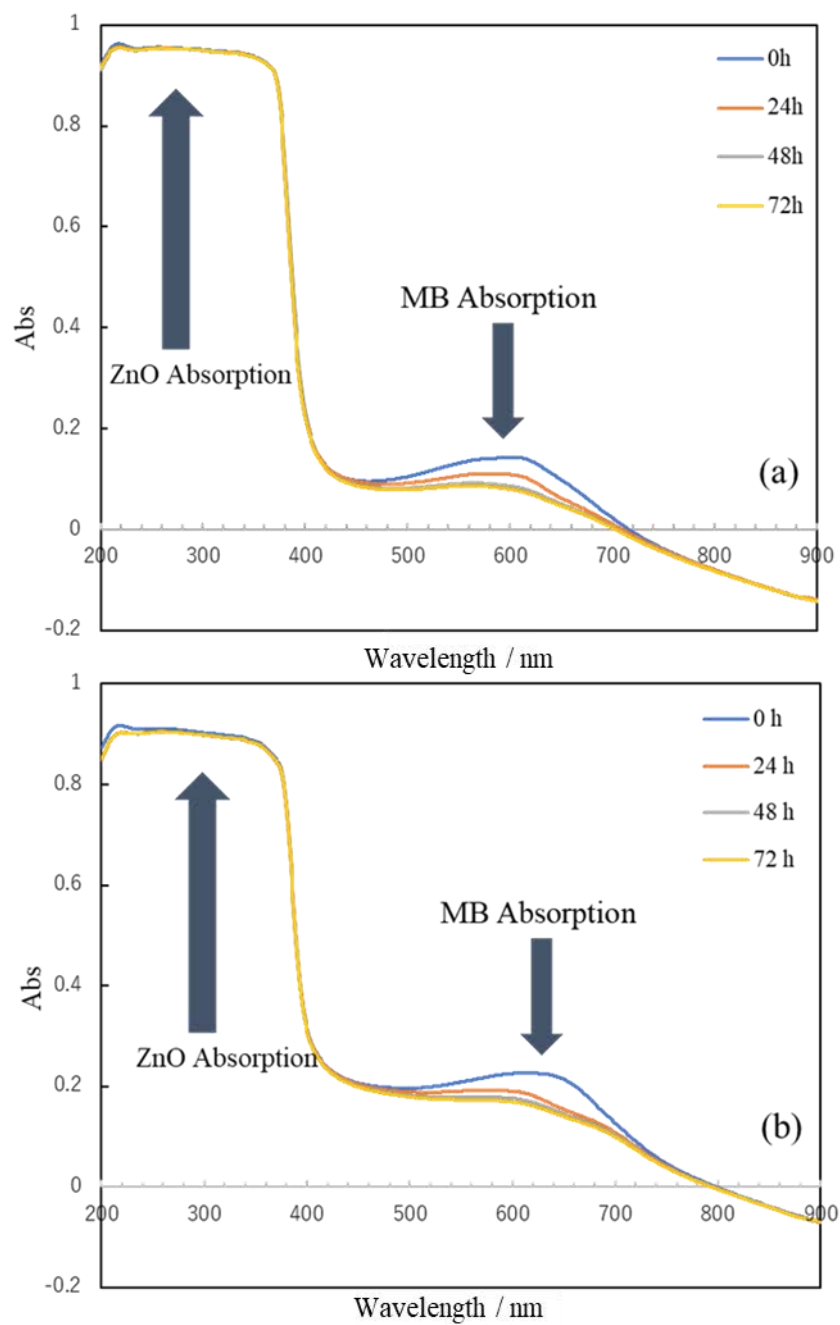


図16 紫外光照射下におけるMBを吸着させたZnO粒子のUV-Visスペクトル

(a: 六角柱状ZnO, b:六角板状ZnO(SHS/ZnO))

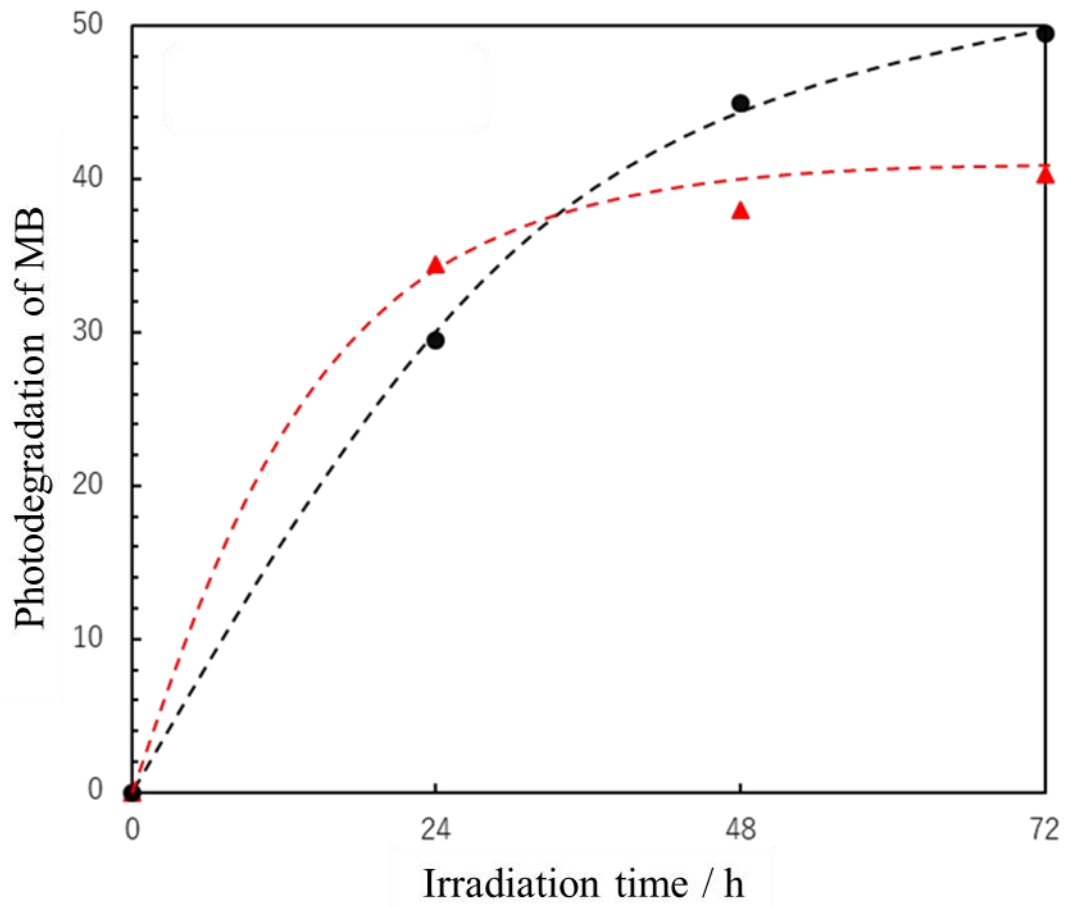


図 17 ZnO 粒子に吸着した MB 分子の紫外光照射時間に伴う分解率

(●: 六角柱状 ZnO 粒子、△: 六角板状 ZnO 粒子)

## 2.4 おわりに

本章では、アニオン界面活性剤を添加した水熱合成法にて、単結晶の六角板状 ZnO 粒子が生成されるメカニズムの検討と、得られた六角板状 ZnO 粒子が紫外光照射下で発現する光触媒活性性能について検討した。得られた結果について、以下にまとめる。

アニオン界面活性剤を添加せずに調製した六角柱状 ZnO 粒子と比較すると、六角板状 ZnO 粒子は高い  $c$  面配向性を有することが分かった。アニオン界面活性剤が ZnO 粒子の  $c$  面に対して特異的に吸着し、 $c$  軸方向への結晶成長が阻害されることで板状の粒子が生成されると考えられる。

アニオン界面活性剤が与える六角板状 ZnO の生成メカニズムについて、亜鉛イオン添加系の界面活性剤の分子占有面積から考察した。亜鉛イオンが存在する水溶液中では、塩の添加による有効電荷の減少によってアニオン界面活性剤の分子占有面積が 22~24 Å 程度まで減少することが分かった。この値は、酸化亜鉛の  $c$  面に分布する亜鉛イオン 6 個からなる正六角形に対して内接する円の面積とほぼ同じ値となることから、アニオン界面活性剤に引き付けられた亜鉛イオンを起点として、ZnO の核が生成されると考えられる。一方、酸化亜鉛の前駆体として生成される水酸化亜鉛の亜鉛イオンの分布に着目すると、酸化亜鉛が生成される過程において亜鉛イオンの位置はほとんど移動しないことが推測される。これらのことから、アニオン界面活性剤存在下において、アニオン界面活性剤に引き付けられた 6 個の亜鉛イオンを起点として水酸化亜鉛の核生成が起こった後、水酸化亜鉛同士の分子間脱水反応によって ZnO が生成されると考えられる。

得られた粒子の粒子径を測定したところ、アニオン界面活性剤のアルキル鎖長に依存して粒子径が変化し、アルキル鎖長が長くなるにつれて得られる粒子の粒子径が増加していることが明らかとなった。これは、アルキル鎖間に働く van der Waals 力が ZnO 粒子の結晶成長に対して関与していると考えられる。ZnO 粒子の  $c$  面に吸着したアニオン界面活性剤のアルキル鎖間には van der Waals 力が作用しており、これは ZnO 粒子の  $ab$  軸に対して並行に作用する。アルキル鎖間に作用する van der Waals 力は、アルキル鎖長の長いものほど強くなり、アルキル鎖の短い SDS では粒子径が小さく、アルキル鎖長の長い SHS では粒子径が大きくなった。

メチレンブルー(MB)の退色反応から得られた ZnO 粒子の光触媒活性性能について評価したところ、六角板状 ZnO 粒子は高い光触媒活性性能を示すことが明らかとなった。暗所下における MB の退色率が六角板状 ZnO 粒子では著しく高かったことから、六角柱状 ZnO 粒子と六角板状 ZnO 粒子では粒子に対する MB の吸着量が大きく異なることが分かった。MB 分子は、ZnO 粒子表面に存在する水酸基と吸着することが予想される。表面積における  $c$  面の割合が多い六角板状 ZnO 粒子では、表面水酸基量が多いため MB 分子の吸着量も多くなると考えられる。また、時間経過に伴う MB 溶液の濃度の減少量は、種々の六角板状 ZnO 粒子を添加した系の方が、六角柱状 ZnO 粒子を添加した系よりも高いことが明らかとなった。これらのことから、アニオン界面活性剤存在下において得られる六角板状の ZnO 粒子では、非存在下において得られる柱状の ZnO 粒子と比較して、発現する光触媒活性が向上するということが分かった。

これまでに界面活性剤を添加することで ZnO 粒子の形状制御を試みた研究報告は多数存在する中で、ZnO 粒子の形状制御においてアニオン界面活性剤がどのような吸着挙動をとるのかを考察している研究報告は前例がなかった。本研究では、アニオン界面活性剤が ZnO の核生成に対して作用することで、 $c$  面配向性の高い単結晶の ZnO 粒子を容易に合成できることを示した。加えて、アニオン界面活性剤のアルキル鎖長を変化させることで粒子径を制御することが可能となることが明らかとなった。

一方、著者らの以前の研究では、C12 よりも短いアルキル鎖を有するオクタデシル硫酸ナトリウム(SOS)、 $\alpha$  スルホ脂肪酸メチルエステル塩(MES)およびリン酸系界面活性剤を使用した場合、六角板状 ZnO 粒子が

得られないことを見出している。親水基の SDS 等の硫酸ナトリウムとは異なる親水基の構造を有するアニオン界面活性剤では、ZnO の *c* 面に対して特異的な吸着挙動を示さないために、板状ではなく柱状のような粒子が生成されることが考えられる。一方で、SDS、STS および SHS と同じ親水基の構造を有していた場合でも、SOS のようにアルキル鎖の長さが短い場合では板状の粒子が生成されない。これは、C12 以上の界面活性剤と比較すると C12 未満では ZnO の *c* 面に吸着しているアニオン界面活性剤のアルキル鎖間に作用する van der Waals 力が弱いため、*c* 軸方向への結晶成長を阻害できないためであると考えられる。六角板状の ZnO 粒子を得るためには、適切な種類の界面活性剤を選択する必要があることを示している。

本研究で得られた結果から、界面活性剤を使用した無機粒子の合成における粒子形状と粒子径の制御について新たな指針を与えると考える。



## 参考文献

- 1) Clausen, C.A.; Green, F. III; Kartal, S.N. Weatherability and Leach Resistance of Wood Impregnated with Nano-Zinc Oxide. *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 1464-1467(2010).
- 2) Saito, N.; Goto, K. Development of a novel ZnO-cellulose complex with an excellent deodorant performance. *Flavour. Frag. J.*, 34, 31-37(2006).
- 3) Wang, R.H.; Xin, J.H.; Tao, X.M. UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics. *Inorg. Chem.*, 44, 3926-3930(2005).
- 4) Look, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater. Sci. Eng. B*, 80, 383-387(2001).
- 5) Ohyama, M.; Kozuka, H.; Yoko, T. Sol-Gel Preparation of ZnO Films with Extremely Preferred Orientation along (002) Plane from Zinc Acetate Solution. *Thin Solid Films*, 306, 78-85(1997).
- 6) Chen, C.C.; Liu, P.; Lu, C.H. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chem. Eng. J.*, 144, 509-513(2008).
- 7) Baruah, S.; Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 1-18(2009).
- 8) Razail, R.; Zak, A.K.; Abd. Majid W.H.; Darroudi, M. Solvothermal synthesis of microsphere ZnO nanostructures in DEA media. *Ceram. Int.*, 37, 3657-3663(2011).
- 9) Lu, C.H.; Yeh, C.H. Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceram. Int.*, 26, 351-357(2000).
- 10) Leelavathi, A.; Madras, G.; Ravishankar, N. Origin of enhanced photocatalytic activity and photoconduction in high aspect ratio ZnO nanorods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 10795-10802(2013).
- 11) Vernardou, D.; Kenanakis, G.; Couris, S.; Koudoumas, E.; Kymakis, E.; et al. pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth. *Thin Solid Films*, 515, 8764-8767(2007).
- 12) Zhao, X.; Li, M.; Lou, X. Sol-gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. *Adv. Powder Technol.*, 25, 372-378(2014).
- 13) Zhou, J.; Zhao, F.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Yang, L. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties. *J. Lumin.*, 122-123, 195-197(2007).
- 14) Hu, J.Q.; Li, Q.; Wong, N.B.; Lee, C.S.; Lee, S.T. Synthesis of Uniform Hexagonal Prismatic ZnO Whiskers. *Chem. Mater.*, 14, 1216-1219 (2002).
- 15) Yu, L.; Zhang, G.; Li, S.; Xi, Z.; Guo, D. Fabrication of arrays of zinc oxide nanorods and nanotubes in aqueous solution under an external voltage. *J. Cryst. Growth*, 299, 184-188(2007).
- 16) Li, Y.; Zhang, W.; Niu, J.; Chen, Y. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticle. *ACS Nano*, 6, 5164-5173(2012).
- 17) Ong, C.B.; Ng, L.Y.; Mohammad, A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81, 536-551(2018).
- 18) He, W.; Jia, H.; Cai, J.; Han, X.; Zheng, Z.; et al. Production of Reactive Oxygen Species and Electrons from Photoexcited ZnO and ZnS Nanoparticles: A Comparative Study for Unraveling their Distinct Photocatalytic Activities. *J. Phys. Chem. C*, 120, 3187-3195(2016).
- 19) Klubnuan, S.; Amornptioksuk, P.; Suwanboon, S. Structural, Optical and photocatalytic properties of MgO/ZnO prepared by a hydrothermal method. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 39, 515-520(2015).
- 20) Parea, B.; Jonnalagaddab, S.B.; Tomara, H.; Singha, P.; Bhagwata, V.W. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. *Desalination*, 232, 80-90(2008).
- 21) Richard, C.; Bosquet, F.; Pilichowski, J.F. Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*,

108, 45-49(1997).

- 22) Driessen, M.D.; Miller, T.M.; Grassian, V.H. Photocatalytic oxidation of trichloroethylene on zinc oxide: characterization of surface-bound and gas-phase products and intermediates with FT-IR spectroscopy. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **131**, 149-156(1998).
- 23) Dodd, A.C.; Mckinley, A.J.; Saundres, M.; Tsuzuki, T. Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *J. Nanoparticle Res.*, **8**, 43-51(2006).
- 24) Hariharan, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Appl. Catal. A: Gen.*, **304**, 55-61(2006).
- 25) Maclaren, A.; Valdes-Soil, T.; Li, G.; Tsang, S.C. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12540-12541(2009).
- 26) Chatterjee, S.; Salatin, F.; Campagne, C. The Influence of 1-Butanol and Trisodium Citrate Ion on Morphology and Chemical Properties of Chitosan-Based Microcapsules during Rigidification by Alkali Treatment. *Mar. Drugs.*, **12**, 5801-5816(2014).
- 27) Taibi, M.; Ammar, S.; Jouini, N. Fiévet, F.; Molinié, P.; Drillon, M. Layered nickel hydroxide salts: synthesis, characterization and magnetic behaviour in relation to the basal spacing. *J. Mater. Chem.*, **12**, 3228-3244(2002).
- 28) Ramimoghadam, D.; Hussein, M. Z. B.; Taufiq-Yap, Y. H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles using rice as soft biotemplate. *Chem. Cent. J.*, **7**, 136(2013).
- 29) Li, W.J.; Shi, E.W.; Zhong, W.Z.; Yin, Z.W. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth*, **203**, 186-196(1996).
- 30) Wang, M.; Zhau, Y.; Zhang, Y.; Hahn, S. H.; Kim, E. J. From Zn(OH)<sub>2</sub> to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation. *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 6024-6026(2011).
- 31) Spori, D.M.; Venkataraman, N.V.; Tosatti, S.G.P.; Durmaz, F.; Spencer, N.D.; et al. Influence of Alkyl Chain Length on Phosphate Self-Assembled Monolayer. *Langmuir*, **23**, 8053-8060(2007).
- 32) Shibata, H.; Iizuka, Y.; Kawai, T.; Watai, Y.; Amano, M.; et al. Preparation of Hexagonal Plate-like ZnO Single-crystal Particles in the Presence of Anionic Amphiphiles. *J. Oleo Sci.*, **69**, 783-787(2020).
- 33) Shibata, H.; Iizuka, Y.; Amano, M.; Takayanagi, E.; Ogura, T.; et al. The Effect of Anionic Amphiphiles on the Morphologies of Hexagonal Plate-like ZnO Particles. *J. Oleo Sci.*, **69**, 783-787(2020).
- 34) Kong, J.Z.; Li, A.D.; Li, X.Y.; Zhai, H.F.; Zhang, W.Q.; et al. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *J. Solid State Chem.*, **183**, 1359-1364(2010).
- 35) Meyer, B.; Marx, D.; Dulub, O.; Diebold, U.; Kunat, M.; et al. Partial Dissociation of Water Leads to Stable Superstructures on the Surface of Zinc Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6642-6645(2004).
- 36) Liu, Y.; Xu, W.; Shan, Y.; Xu, H. High Reactivity of the ZnO (0001) Polar Surface: The Role of Oxygen Adatoms. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 15711-15718(2017).

## 第3章

### 3.1 はじめに

第2章では、アニオン界面活性剤存在下における六角板状 ZnO 粒子の粒子形成メカニズムと発現する光触媒活性能について示した。光触媒活性能の評価では、六角板状 ZnO 粒子が、アニオン界面活性剤を添加せずに行われる柱状 ZnO 粒子と比較すると、高い光触媒活性能を発現することが明らかとなった。しかしながら、ZnO のバンドギャップエネルギーは 3.37 eV であることから<sup>1-3)</sup>、紫外光に対してのみ光触媒活性能を発現するために、ガラスのコーティング材としての応用<sup>4)</sup>などで代表されるように、太陽光が照射される屋外での使用が主である。そのため、さらなる光触媒材料の発展として可視光に対しても高い活性を示すような光触媒材料の開発が求められている。一般に、光触媒活性能を向上させるためには、粒子径を小さくすることによる比表面積の増大や、結晶性を向上させてバルク中に存在する正孔と電子の再結合中心を減少させるなどの手法があげられるが、可視光応答性を付与するためには、これらとは異なる手法を取らなければならない。蛍光灯に含まれる  $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$  の微弱な紫外光照射下でも光触媒活性能が発現し、正孔-電子対の生成がなされるが、その量子効率も 30 %程度であり、残りは再結合してしまうと考えられている<sup>5)</sup>。そこで量子効率を向上させるために、金や白金などの金属微粒子を ZnO に担持させることで、励起電子を正孔から引き離して金属ナノ粒子に集中させ、電荷分離効率を向上させるという手法がとられている<sup>6-8)</sup>。このような金属ナノ粒子との複合化によって可視光応答性が付与された光触媒は、その光学的特性から屋内での使用を目的とした病院の抗菌タイル等<sup>9)</sup>、様々な分野での応用が期待されている。

これらのことから、アニオン界面活性剤存在下で得られる六角板状 ZnO 粒子に金属微粒子を複合化させることができれば、光触媒材料としての応用の幅を拡大することが期待できる。本研究では、アニオン界面活性剤存在下において金微粒子を複合化させた AuNPs/ZnO 粒子の調製を行い、その形成メカニズムの検討および可視光照射下において発現する光触媒活性能について検討することを目的とした。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬

本実験では、下記の試薬を使用した。

ハイドロゲンテトラクロロ金(III)酸水和物

$\text{HAuCl}_4$

MW 339.79

シグマアルドリッチジャパン株式会社

Alpha-AMYLASE

和光純薬工業株式会社

水酸化ナトリウム

$\text{NaOH}$

MW 40.00

富士フィルム和光純薬株式会社

硫酸亜鉛・7水和物

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

MW 287.58

富士フィルム和光純薬株式会社

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$

MW 288.38

富士フィルム和光純薬株式会社

テトラデシル硫酸ナトリウム(STS)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OSO}_3\text{Na}$

MW 316.43

富士フィルム和光純薬株式会社

ヘキサデシル硫酸ナトリウム(SHS)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OSO}_3\text{Na}$

MW 344.49

富士フィルム和光純薬株式会社

アンモニア水 (28~30%)

NH<sub>3</sub>

FW 17.03

関東化学株式会社

メチレンブルー

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S·nH<sub>2</sub>O (n≒3)

キシダ化学株式会社

### 3.2.2 試料の評価

X線回折 (XRD) 測定

XRD 測定では、X線回折装置(Rigaku 製、MiniFlex600)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・ターゲット：Cu(CuK $\alpha$ 線)
- ・スキャンスピード：8.000° /min
- ・スキャンステップ：0.020°
- ・操作範囲：20.000~60.000°

走査型電子顕微鏡(SEM)観察

SEM 観察では、走査型電子顕微鏡(KEYENCE 製、VE-7800)を用いた。またチャージアップを防ぐためにマグネトロンスパッタ装置(真空デバイス、MSP-1S)を用いて試料の金蒸着を行った。測定条件を下記に示す。

- ・試料の固定にはカーボンテープを用いた。
- ・金蒸着時間：1.5 min
- ・観察時の加速電圧：1.5 kV~2.5 kV

電解放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察

FE-SEM 観察では、(日立製、S-4700)を用いた。

透過型電子顕微鏡(TEM)観察

TEM 観察では、透過型電子顕微鏡 (JEOL 製、 JEM-2100 Plus) を用いた。

フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定

FT-IR スペクトル測定では、フーリエ変換赤外分光光度計(JASCO 製、FT-IR4200 型)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・KBr 法
- ・測定範囲：400~4000 cm<sup>-1</sup>
- ・積算回数：68 回

紫外可視吸収 (UV-Vis スペクトル) 測定

UV-Vis スペクトル測定では、紫外可視分光光度計(日本分光製、V-750 型)を用いた。測定条件を下記に示す。

す。

- 走査速度: 1000 nm/min
- 測定範囲: 200~900 nm

#### 電子スピン共鳴(ESR スペクトル)測定

ESR 測定では、電子スピン共鳴分光装置(JEOL 製、JES-FA200)を用いた。測定条件を下記に示す。

- Power 1.0 mW
- Sweep Width  $7.5 \times 10$  mT
- Time 2 min
- Mod Width  $1.0 \times 1$  mT
- Amplitude  $5.00 \times 10$
- Time Counst. 0.03 sec.

### 3.2.3 金微粒子(AuNPs)の調製方法

10 mM の  $\text{HAuCl}_4$  水溶液 5 ml に、50 mg/ml のアミラーゼ溶液 5 ml を添加した後、この混合溶液を室温で 2 min 攪拌した。その後、この混合溶液に 1 M の  $\text{NaOH}$  水溶液を 0.5 ml 添加し、室温で 12 h 攪拌することで AuNPs が分散した溶液を得た。この溶液について、目視観察および UV-Vis スペクトルを測定した。また、得られた AuNPs の形態観察のために、FE-SEM 観察をした。この実験方法のフローチャートを図 1 に示す。

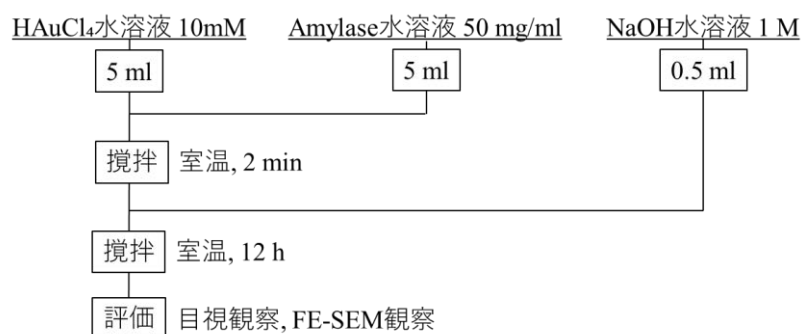


図 1 金微粒子の調製方法のフローチャート

### 3.2.4 六角板状 AuNPs/ZnO 粒子の調製方法

所定量のアニオン界面活性剤を 45 ml の純水に溶解させ、水溶液を得た。この水溶液に、アンモニア水を 5 ml 添加し、溶液の pH を 13~14 とした。その後、1 M の  $\text{ZnSO}_4$  水溶液を 10 ml 添加し、六角板状 ZnO 粒子の前駆溶液を得た。さらに、この前駆溶液に 3.2.3 項で得られた AuNPs 分散溶液を 1 ml および 3 ml 添加し、70 °C で 24 h 攪拌することで AuNPs/ZnO 粒子の前駆溶液を得た。この時、仕込み時の  $[\text{Au}]/[\text{Zn}]$  モル比は 0.08 および 0.25 であった。この前駆溶液を、オートクレーブを用いて 150 °C で 24 h の条件での水熱合成処理することで試料を得た。得られた試料は、純水およびエタノールを用いて 3 回洗浄した後、70 °C で 24 h 乾燥させた。乾燥させた試料を 450 °C、1 h の条件で焼成処理し、粒子に吸着している界面活性剤を除去した。得られた粒子は、XRD 測定、UV-Vis スペクトル測定にて評価した。粒子の形態観察には、SEM 観察および TEM 観察をそれぞれ行った。この実験方法のフローチャートを図 2 に示す。

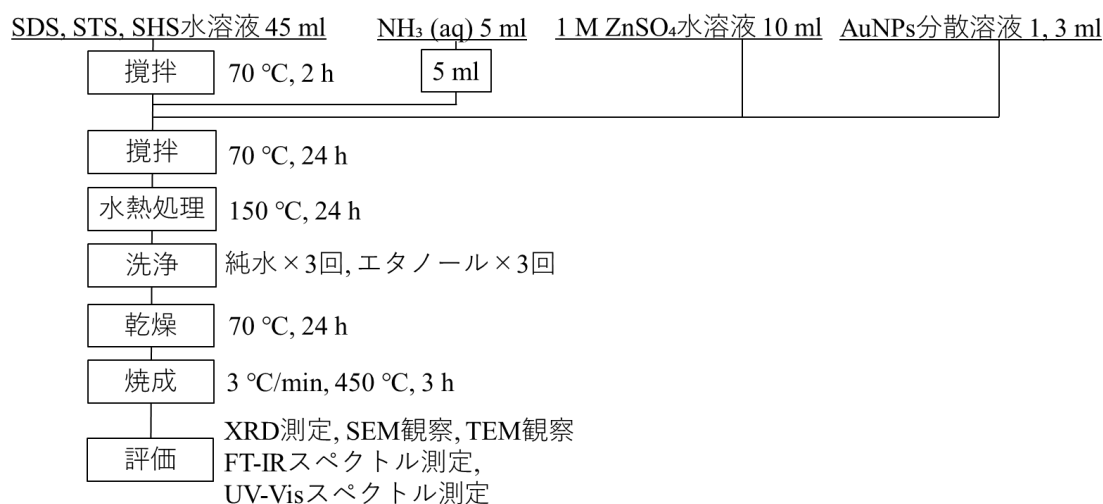


図 2 AuNPs/ZnO 複合粒子の調製方法のフローチャート

### 3.2.5 AuNPs/ZnO 複合粒子の可視光照射下における光触媒活性性能の評価

光触媒活性性能の評価は、STS 存在下で得られた AuNPs/ZnO 粒子を用いた。1 mM のメチレンブルー (MB) 溶液に種々の AuNPs/ZnO 粒子を 0.2 g 添加し、室温で 12 h 攪拌することで MB 分子を AuNPs/ZnO 粒子表面に吸着させた。MB 溶液から粒子を回収し 12h 乾燥させた後、UV カットフィルターを装着した白色ランプ(照度 100mW/m<sup>2</sup>)を 6h 照射した。このとき、1 h、3 h、6 h 毎に粉体の吸光度を測定した。加えて、種々の照射時間において得られる MB の吸光度から、AuNPs/ZnO 粒子表面に吸着している MB の分解量を見積もった。さらに、可視光照射下において生成される活性酸素種を同定するために、ESR スペクトルを測定した。スピントラップ剤として DMPO を用いた。また、比較のために AuNPs を担持させていない ZnO 粒子についても、同様の実験を行った。この実験方法のフローチャートを図 3 に示す。



図 3 可視光照射下における光触媒活性性能の評価方法のフローチャート



### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 金ナノ粒子(AuNPs)の調製

調製した AuNPs の分散溶液の目視観察結果を図 4 に示す。図 4 をみると、種々の条件で溶液の色が変化していることが分かる。AuNPs の前駆体となる  $\text{AuHCl}_4$ のみを純水に溶解させた溶液では黄色を示し(図 4a)、そこに 50 mg/ml のアミラーゼ水溶液を添加すると黄褐色に変化した(図 4b)。さらに、NaOH 水溶液を添加した直後では黒色(図 4c)、NaOH 水溶液の添加から室温下で 12 時間の攪拌後では赤褐色を示した(図 4d)。金は d 軌道上の電子が光と相互作用し、600 nm の可視光を吸収することで黄色を示す。しかしながら、金がナノスケールまで微粒子化すると、粒子表面に局在化したプラズモンと可視光との相互作用により、ワインレッドのような赤褐色を呈することが知られている<sup>10-14</sup>)。図 1 の AuNPs の分散溶液の色調変化を見ると、黄色から赤褐色に変化していたことから、AuNPs が調製されていることが示唆された。

Xie らは、 $\text{AuHCl}_4$ を出発原料とし、タンパク質であるウシ血清アルブミン(BSA)を用いた Au ナノクラスターの合成について報告している<sup>10</sup>)。BSA のようなタンパク質は溶液中に溶解した  $\text{Au}^{3+}$ を隔離し、20~30 個の  $\text{Au}^{3+}$ をトラップする。ここに NaOH を添加することで  $\text{Au}^{3+}$ が還元されると、トラップされている  $\text{Au}^{3+}$ はタンパク質が形成するネットワークの中で凝集を起こし Au ナノクラスターが形成される。

また、AuNPs をカーボンテープ上に固定し、FE-SEM 観察を行った。その結果を図 5 に示す。図 5 の FE-SEM 像より、直径約 10~20 nm 程度の球状の粒子が観察された。さらに、AuNPs 分散溶液の UV-Vis スペクトル(図 6)では、可視光域における 540 nm 近傍に AuNPs に特有なプラズモン共鳴に起因する吸収ピーク<sup>12</sup>)が観測された。これらのことから、AuNPs が形成されていることが明らかとなった。

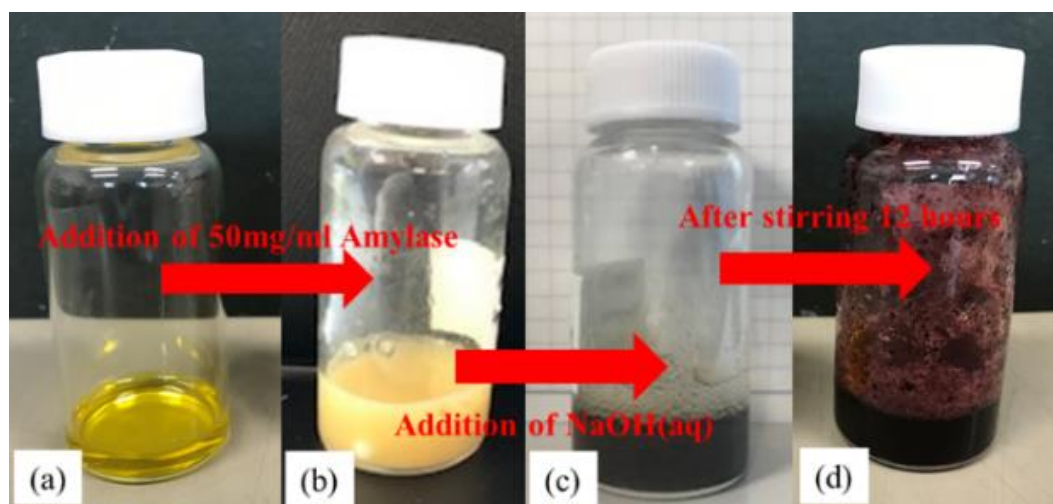


図 4 AuNPs 分散溶液の目視観察結果

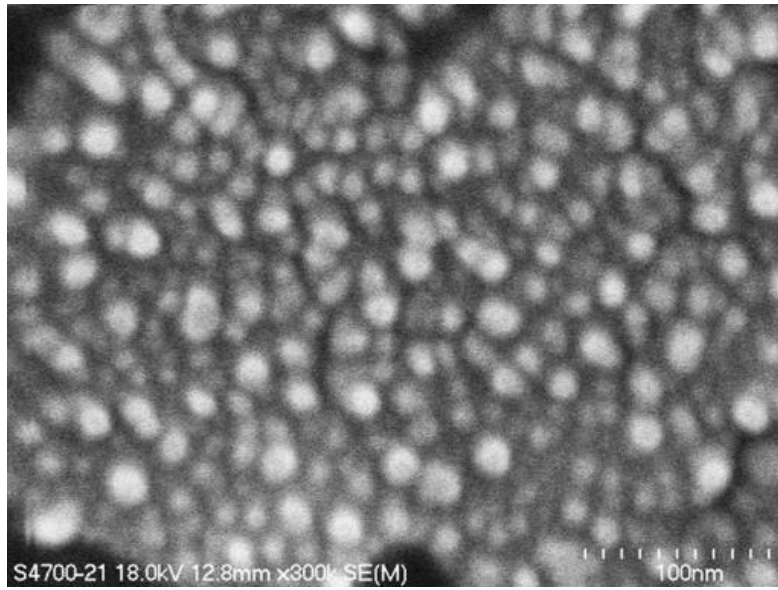


図5 AuNPs のFE-SEM 像

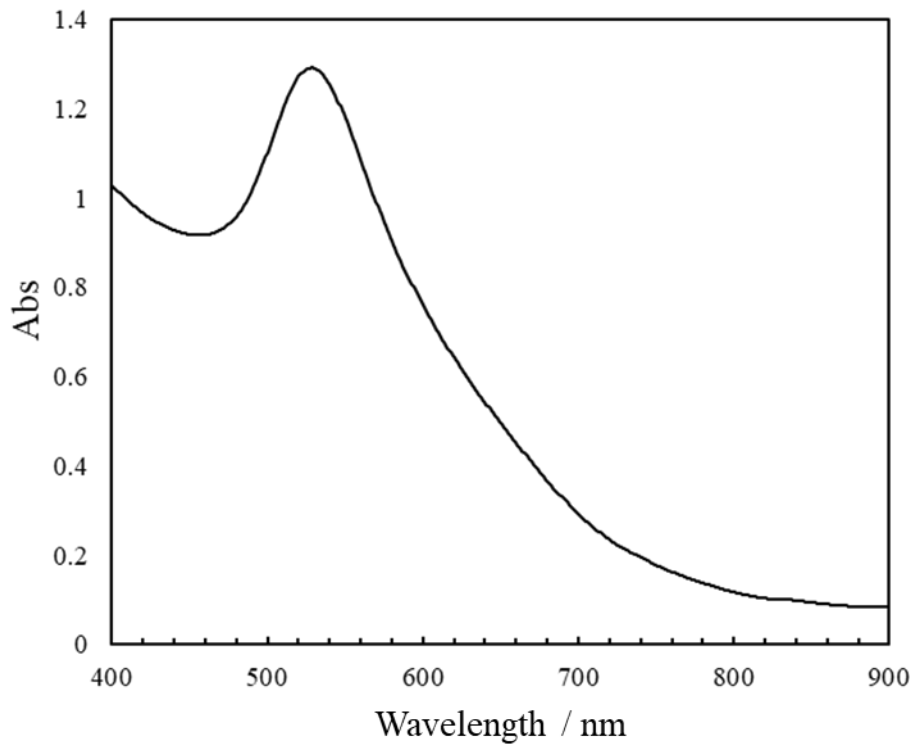


図6 AuNPs のUV-Vis スペクトル

### 3.3.2 六角板状 AuNPs/ZnO 複合粒子の調製

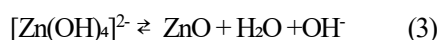
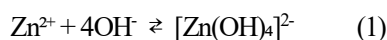
まず、図7および図8に、仕込み時の[Au]/[Zn]モル比が0.08のAuNPs/ZnO複合粒子のXRDパターンをそれぞれ示す。調製したすべての試料において、ZnOに帰属される回折ピークが観測された。また、STSおよびSHSを添加して得られた試料では、(002)面に帰属される回折ピーク強度に着目すると、他の結晶面に帰属されるそれらと比較すると高いことが分かった。このことは、得られたAuNPs/ZnO複合粒子が $c$ 面配向性を有していることを示唆する。また、図9および図10に、仕込み時の[Au]/[Zn]モル比が0.25のAuNPs/ZnO複合粒子のXRDパターンをそれぞれ示す。[Au]/[Zn]モル比が0.08のAuNPs/ZnO複合粒子と同様に、調製したすべての試料においてZnOに帰属される回折ピークが観測された。STSおよびSHSを添加して調製したAuNPs/ZnO複合粒子では、(002)面に帰属される回折ピークの相対的強度が高く、 $c$ 面配向性を有していることが示唆された。図8および図10をみると、いずれも $2\theta=38.18^\circ$ の位置にAuNPsの結晶構造に起因する(111)面に帰属される回折ピーク<sup>13)</sup>が観測された。このことから、アニオン界面活性剤存在下で得られる $c$ 面配向性の高いZnO粒子に、AuNPsが複合化されていることが示唆された。続いて、種々のAuNPs/ZnO複合粒子のUV-Visスペクトル測定結果を図11に示す。AuNPs分散溶液を添加せずに、アニオン界面活性剤存在下のみで得られるZnO粒子のスペクトルでは、3.37eVのバンドギャップエネルギーに対応する約380nm以下の紫外光領域で吸収が観測された。いずれのアニオン界面活性剤を用いた場合でも、すべてのZnO粒子において吸収帯のシフトなどの変化は見られなかった。このことから、界面活性剤の種類が与えるバンドギャップエネルギーへの影響はほとんどないと考えられる。一方で、AuNPs/ZnO複合粒子のスペクトルでは、380nm以下の紫外光領域における吸収だけでなく、500nm-600nmの可視光領域で新たな吸収が観測された。これは、AuNPsの局在表面プラズモン共鳴に由来するピークであり<sup>12)</sup>、AuNPs分散溶液自身のスペクトルと同様であった。さらに、仕込みの[Au]/[Zn]モル比が0.08と0.25で得られるAuNPs/ZnO複合粒子のスペクトルをそれぞれ比較すると、[Au]/[Zn]モル比が0.25のAuNPs/ZnOではAuNPsに由来する可視光域におけるピークの吸光度が高くなっていることが分かった。これは、複合粒子の前駆溶液内のAuNPs分散溶液の濃度を変化させることで、ZnO粒子に複合化されるAuNPsの量が変化していることを示唆している。以上の結果より、種々のアニオン界面活性剤とAuNPs分散溶液を添加した水熱合成法にて、 $c$ 面配向性を有するAuNPs/ZnO複合粒子が得られたことが明らかとなった。

次に、調製した種々のAuNPs/ZnO複合粒子のSEM像を図12に示す。AuNPsを複合化させていない、種々のアニオン界面活性剤存在下のみで得られた六角板状ZnO粒子(図12a~c)と同様に、仕込みの[Au]/[Zn]モル比が0.08および0.25で調製したAuNPs/ZnO複合粒子(図12a1~c1および図12a2~c2)においても、六角板状の粒子が観察された。これらのSEM像は、XRD測定結果と相違のない結果であった。加えて、SHS存在下で、調製したAuNPs/ZnO複合粒子のTEM像と電子回折像を図13にそれぞれ示す。TEM像より、六角板状ZnO粒子とその近傍に直径約10nm程度の球状のAuNPsがそれぞれ観察された。図13aに示す仕込みのモル比0.08として調製したAuNPs/ZnO複合粒子を、高倍率で観察したTEM像では、ZnOの(101)面およびAuNPsの(111)面に帰属される格子面がそれぞれ観察された。また、AuNPs/ZnO複合粒子を $c$ 軸方向( $ab$ 軸に対して垂直方向)から測定した電子回折像では、ZnOの(101)面および(110)面のディフラクションパターンが観察されたことに加え、AuNPsに由来するデバイシェラー環が観察された。一方、図13bに示す仕込みの[Au]/[Zn]を0.25として調製したAuNPs/ZnO複合粒子を高倍率で観察したTEM像では、ZnOの格子面は観察されなかったものの、AuNPsの(220)面に帰属される格子面が観察された。また、AuNPs/ZnO複合粒子を $ab$ 軸方向( $c$ 軸に対して垂直方向)から測定した電子回折像では、(002)面および(10

2)面のディフラクションパターンがそれぞれ観察された。仕込みの[Au]/[Zn]モル比を増加させても、一つのZnO粒子に対して複合化されているAuNPsは1つであり、増加する様子は観察されなかった。これらのことから、六角板状ZnO粒子に、AuNPsが複合化されていることが明らかとなった。

図12に示したSEM像を見ると明らかなように、AuNPsの仕込み量を変化させると粒子径が変化していることが分かる。そこで、六角板状粒子の厚みとc面の直径について粒子径を測定した。その結果を図14にそれぞれ示す。添加したアニオン界面活性剤の種類に依存せず、AuNPs/ZnO複合粒子の粒子径と粒子の厚みが、仕込み時の[Au]/[Zn]モル比が増加するほど減少する傾向にあることが分かった。また、SDSとSTSをそれぞれ添加することで得られた粒子のc面の直径について比較すると、差異がないことが分かった。ただし、アルキル鎖長の最も長いSHSでは、SDSおよびSTSを添加して得られた粒子よりもc面の直径は大きい。界面活性剤のアルキル鎖長が長いほど粒子径が増加することを第2章では明らかとしたが、本実験で得られた結果ではアルキル鎖長が粒子径に及ぼす影響がほとんどないことが分かった。SHSを添加して得られたAuNPs/ZnO複合粒子について、粒子の収量と粒子径の関係、生成される粒子数と粒子径の関係について調査した(図15)。粒子数は、平均粒子径と粒子の収量、および比表面積から算出した。AuNPs分散溶液の添加量を増加させても粒子の収量には変化がなく粒子径だけが減少する傾向にあることが分かった。また、粒子径の減少に伴い、生成される粒子数も増加することが分かった。

ここで、添加したAuNPsがZnO粒子の形状に与える影響について検討した。まず、水熱合成法におけるZnO粒子の生成は、溶媒中で次のようにして起こる<sup>15-17)</sup>。



中間体として形成される $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ は、反応温度の増加に伴って分解し溶媒中における $\text{Zn}^{2+}$ の濃度を増加させることで、核発生または粒成長のためのユニットとなる。こうして形成されるZnO粒子は、粒成長の際に静電的相互作用によって界面活性剤がc面に吸着するので、結晶成長速度が変化して板状の形状となる。一方、AuNPs存在下におけるAuNPs/ZnO複合粒子の生成では、前駆溶液中に分散したAuNPsを起点としZnOの核発生がおこることが期待できる<sup>18)</sup>。図13のTEM像を見ると、仕込みの[Au]/[Zn]モル比を0.08から0.25に増加させても、1つのZnO粒子に担持されているAuNPsの粒子数が変化していないことから、AuNPsがZnO粒子生成のための核として作用すると考えられる。AuNPsが結晶核として存在することで、ZnO粒子の不均一核生成が起こる。このような不均一核生成では、AuNPs非存在下でのZnOの均一核生成と比較して、相転移に伴う自由エネルギーの障壁が低いために、核形成および粒成長の反応速度が増加する<sup>19)</sup>。そのため、時間、温度、溶液のpHなどの反応条件が同一でもAuNPs/ZnO複合粒子はAuNPsを含まないZnO粒子と比較して、粒子の核形成量が多くなると考えられる。さらに、前駆溶液中に存在するAuNPsの濃度が増加すればするほど、溶液内でのAu/Zn濃度比が増加し、結果として粒子の結晶成長に対して形成される核が増加することとなる。粒径と核形成量には相関性があり、核形成量に対して結晶成長が律速であると、形成される粒子の粒径は減少するということが知られている。ZnO粒子よりもAuNPs/ZnO複合粒子は粒径が小さく、AuNPsの仕込み量が多い複合粒子ではさらに粒径が減少したのはこのためである。

AuNPsがZnOの核発生の起点となると仮定すると、互いに似た結晶面を有していることとなる。そこで、AuNPs/ZnO複合粒子のTEM像より、AuNPとZnOの接合部分(界面)において考えられる結晶面をそれぞれ描写して(図17)、AuNPsとZnOの結晶モデルからAuNPsを核としたZnO粒子の結晶成長について考察した。まず図17(A)のTEM像では、ZnOの(002)面上にAuNPが存在している様子が観察されており、界面から考えられるAuNPの結晶面は(111)面である。AuNPの(111)面およびZnOの(002)面は、いずれもAuあるいはO原子六個からなる正六角形となる結晶面で、AuNPではAu-Auの原子間距離から一辺が2.884 Åとなり、ZnOではO-Oの原子間距離から一辺が3.249 Åとなる。AuNPの(111)面を構成するAu原子の原子間距離とZnOの(002)面を構成するO原子の原子間距離からAuNPとZnOの界面におけるミスフィット率を計算すると、11.2%となることが分かった。次に、図17(B)のTEM像では、ZnOの(102)面上にAuNPが存在している様子が観察されており、界面から考えられるAuNPの結晶面は(220)面である。ZnOの(102)面を構成するOの原子間距離は、*c*軸方向では8.325 Åであり、*ab*軸方向では3.249 Åである。一方、AuNPの(220)面を構成するAuの原子間距離は*c*軸方向では8.158 Å、*ab*軸方向では2.884 Åである。これらの値からAuNPとZnOの界面におけるミスフィット率を計算すると、*c*軸方向では2.1%、*ab*軸方向では11.2%であることが明らかとなった。図17(A)および(B)のいずれの場合においても、AuNPとZnOのミスフィット率は最大で11.2%であったため、AuNPに対してZnOがヘテロエピタキシャル成長する可能性は十分に考えられる。

以上のことから、複合粒子を合成する前段階で、添加するAuNPsの変化させることで、複合粒子の粒子径を容易に制御できることが可能であると示唆された。

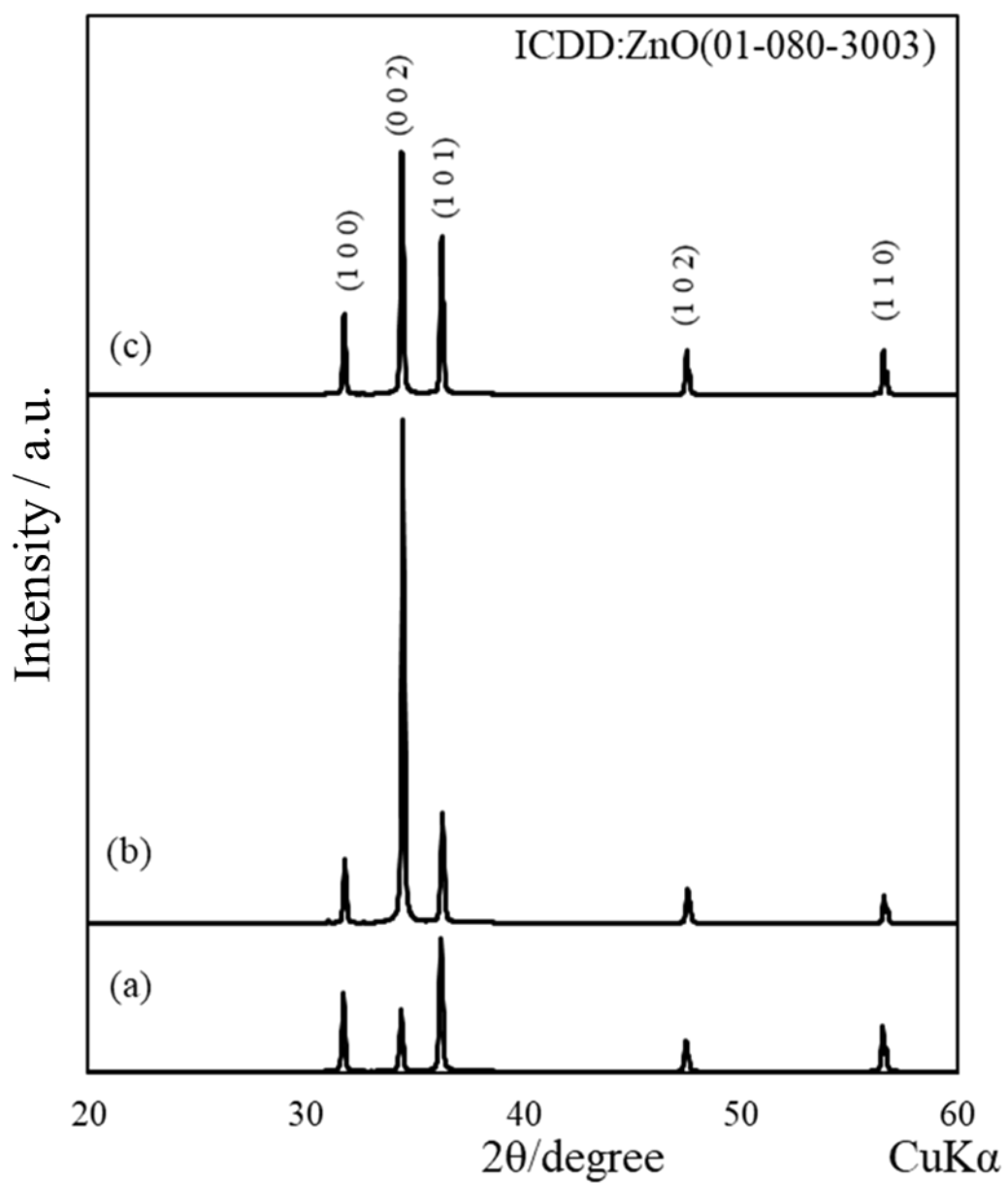


図7 [Au]/[Zn]モル比が0.08のAuNPs/ZnO複合粒子のXRDパターン

(使用した界面活性剤 a: SDS, b: STS, c: SHS)

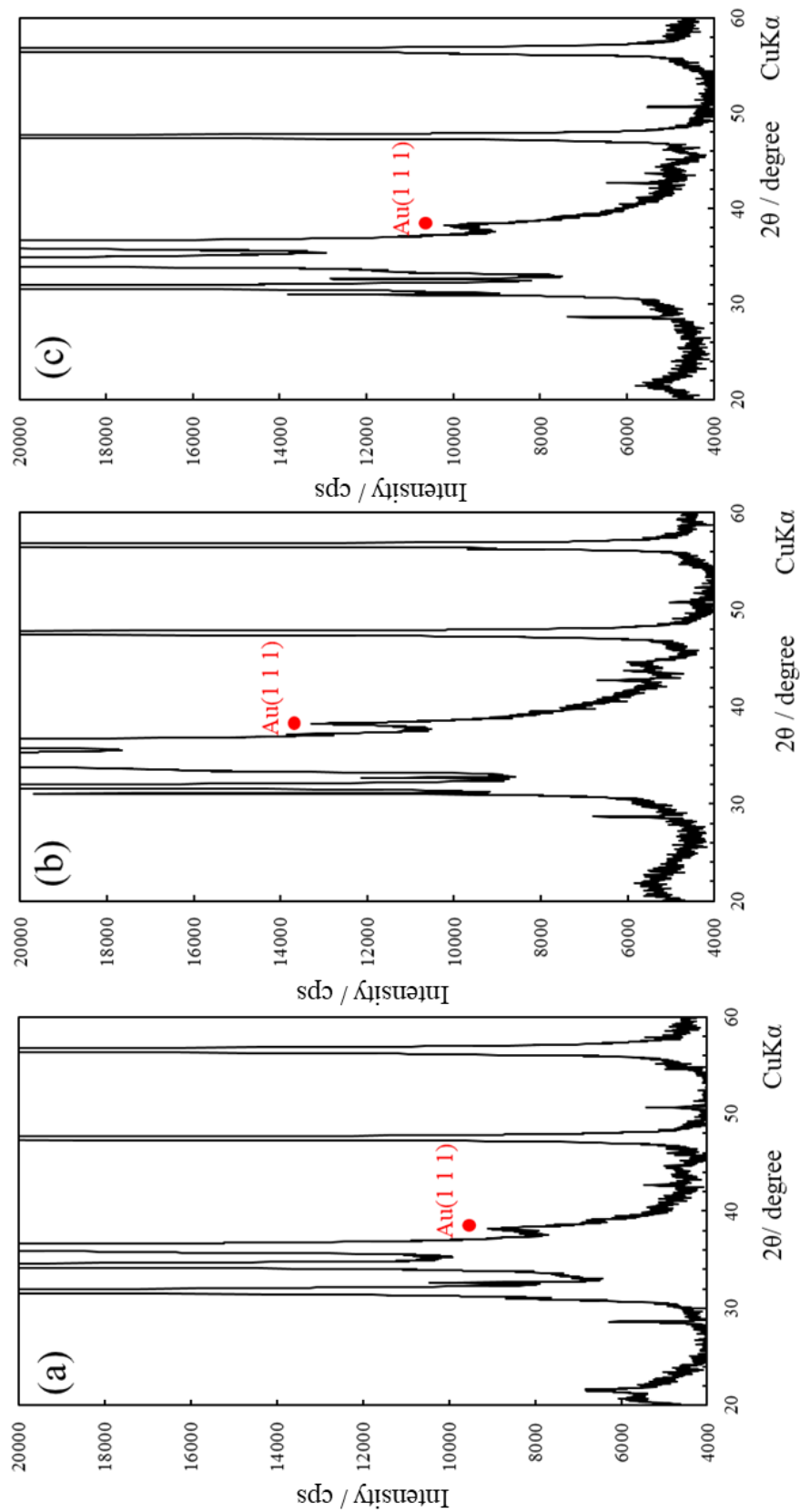


図8 [Au]/[Zn]モル比が0.08のAuNPs/ZnO複合粒子のXRDパターンの拡大図

(使用した界面活性剤 a: SDS, b: STS, c: SHS)

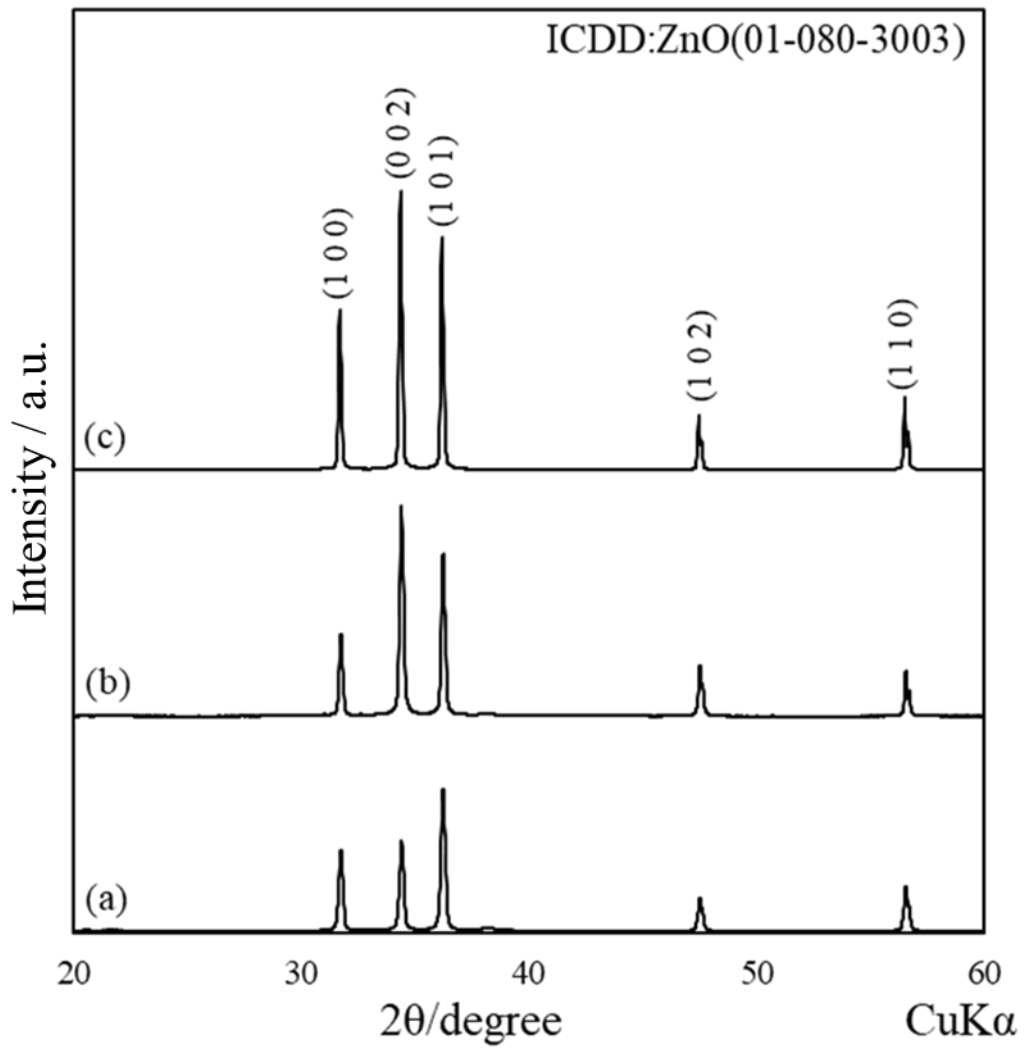


図9 [Au]/[Zn]モル比が0.25のAuNPs/ZnO複合粒子のXRDパターン

(使用した界面活性剤 a: SDS, b: STS, c: SHS)



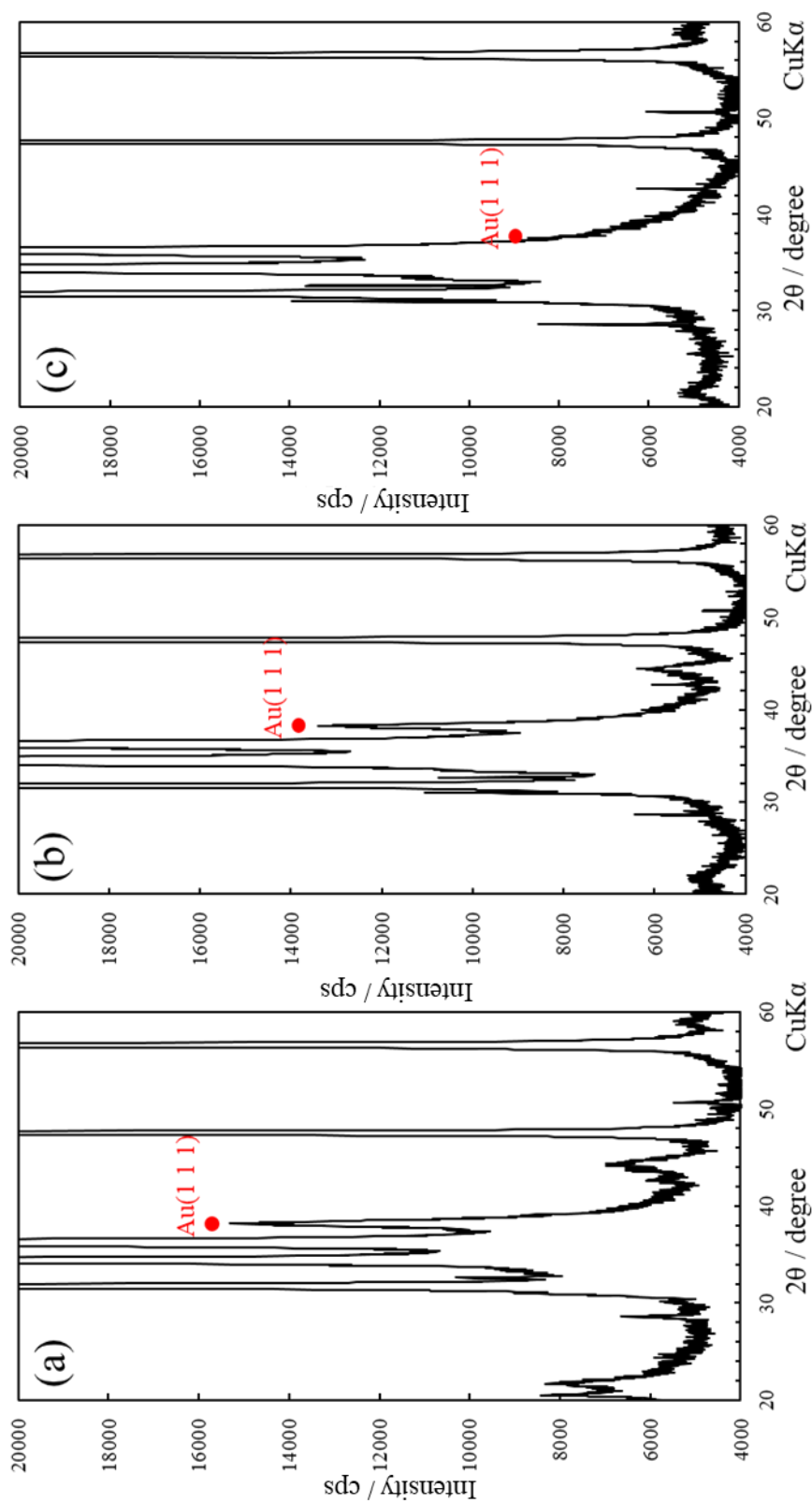


図 10 [Au]/[Zn]モル比が 0.25 の AuNPs/ZnO 複合粒子の XRD パターンの拡大図

(使用した界面活性剤 a: SDS, b: STS, c: SHS)

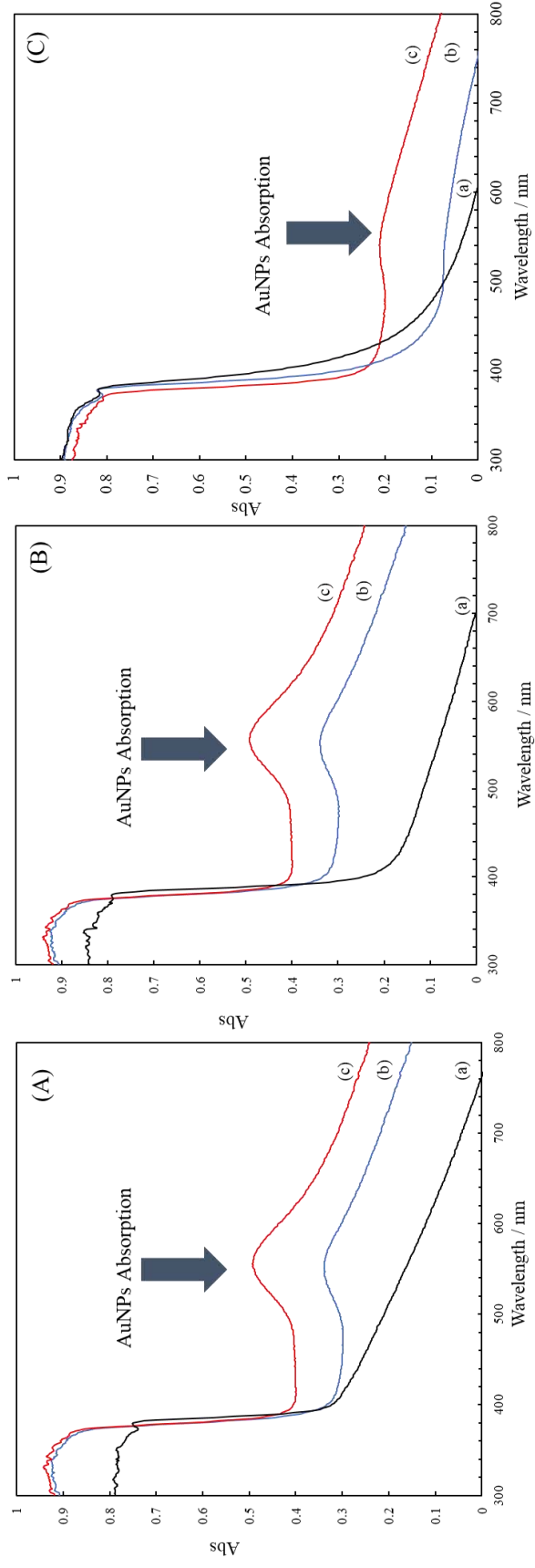


図 11 ZnO 粒子(a)および AuNPs/ZnO 複合粒子(b; [Au]/[Zn]モル比 0.08, c; [Au]/[Zn]モル比 0.25)の UV-Vis スペクトル

(使用した界面活性剤 A: SDS, B: STS, C: SHS)

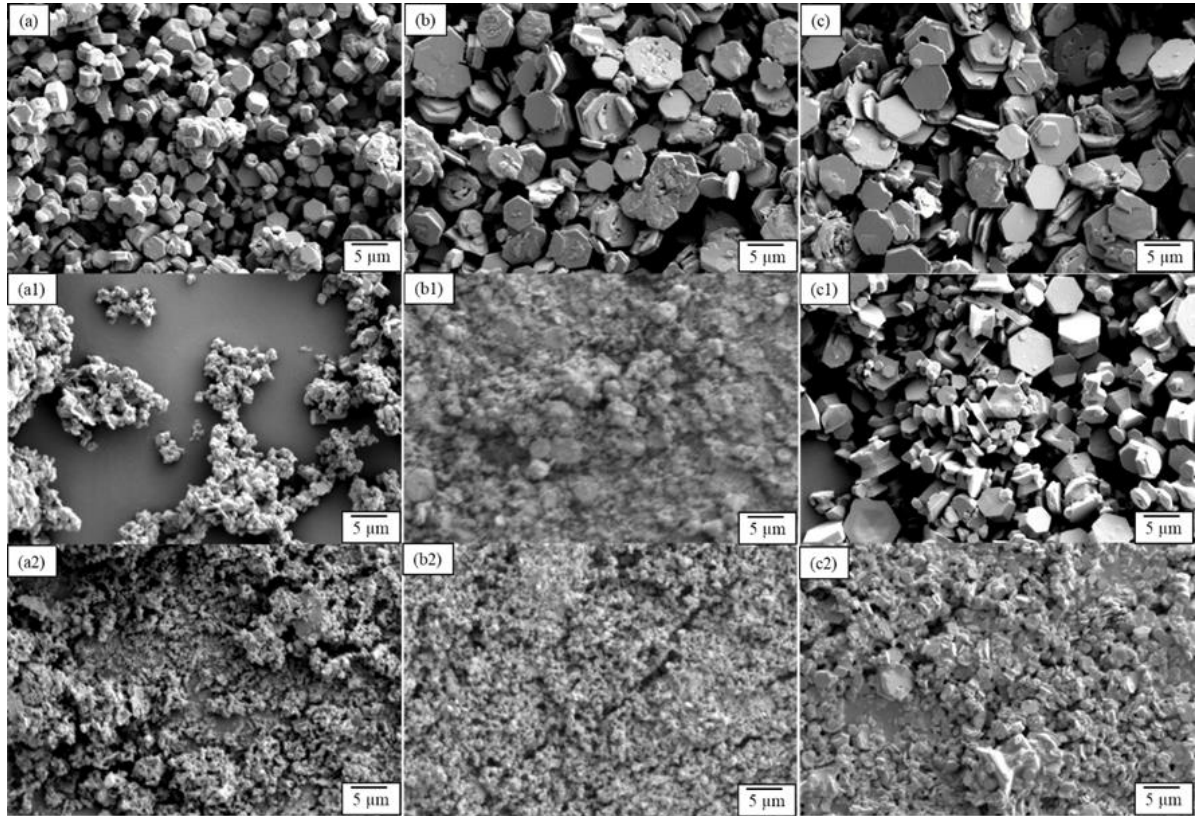


図 12 AuNPs を担持していない ZnO 粒子(a; SDS/ZnO, b; STS/ZnO, c; SHS/ZnO)と, [Au]/[Zn]モル比 0.08 の AuNPs/ZnO(a1: SDS/ZnO, b1 :STS/ZnO, c1: SHS/ZnO)および[Au]/[Zn]モル比 0.25 の AuNPs/ZnO 粒子 (a2: SDS/Au/ZnO, b2: STS/Au/ZnO, c2: SHS/Au/ZnO)の SEM 像

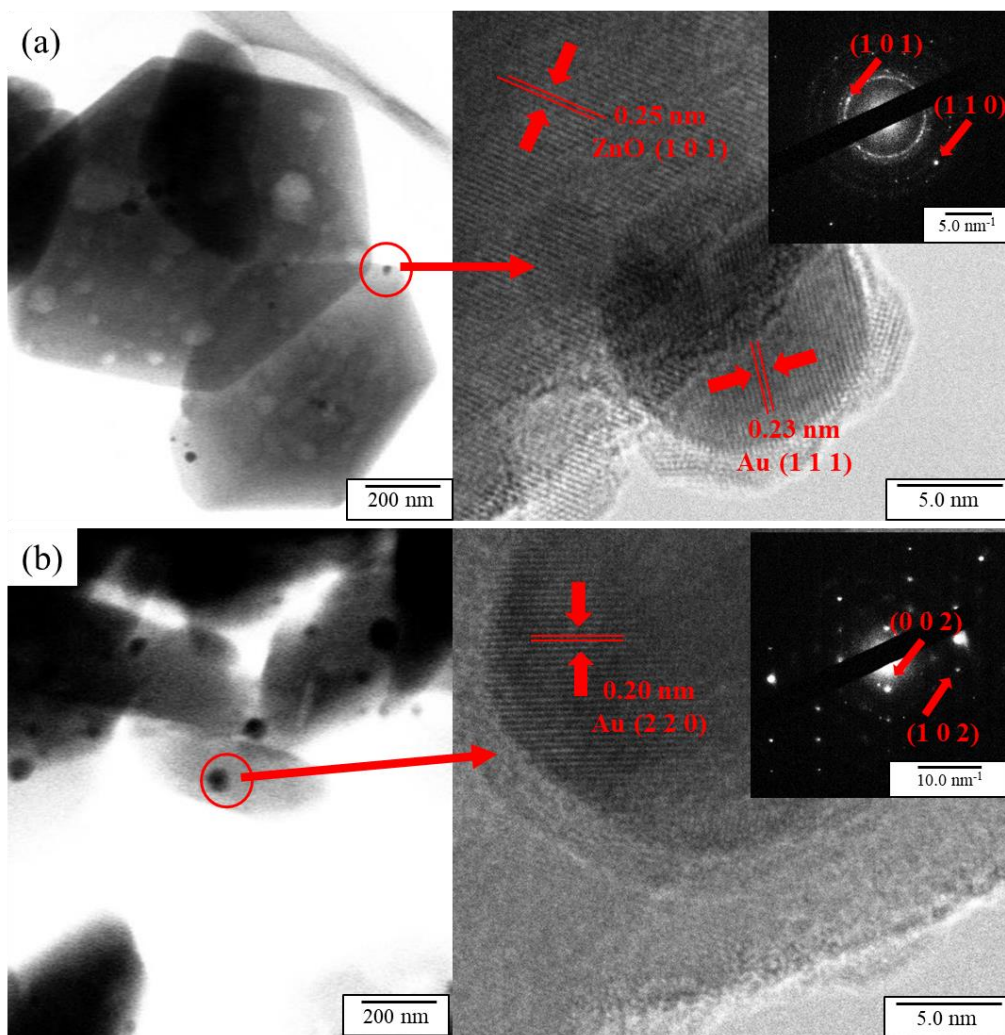


図 13 AuNPs/ZnO 粒子の TEM 像及び電子回折像

(a: [Au]/[Zn]モル比 0.08, b: [Au]/[Zn]モル比 0.25)

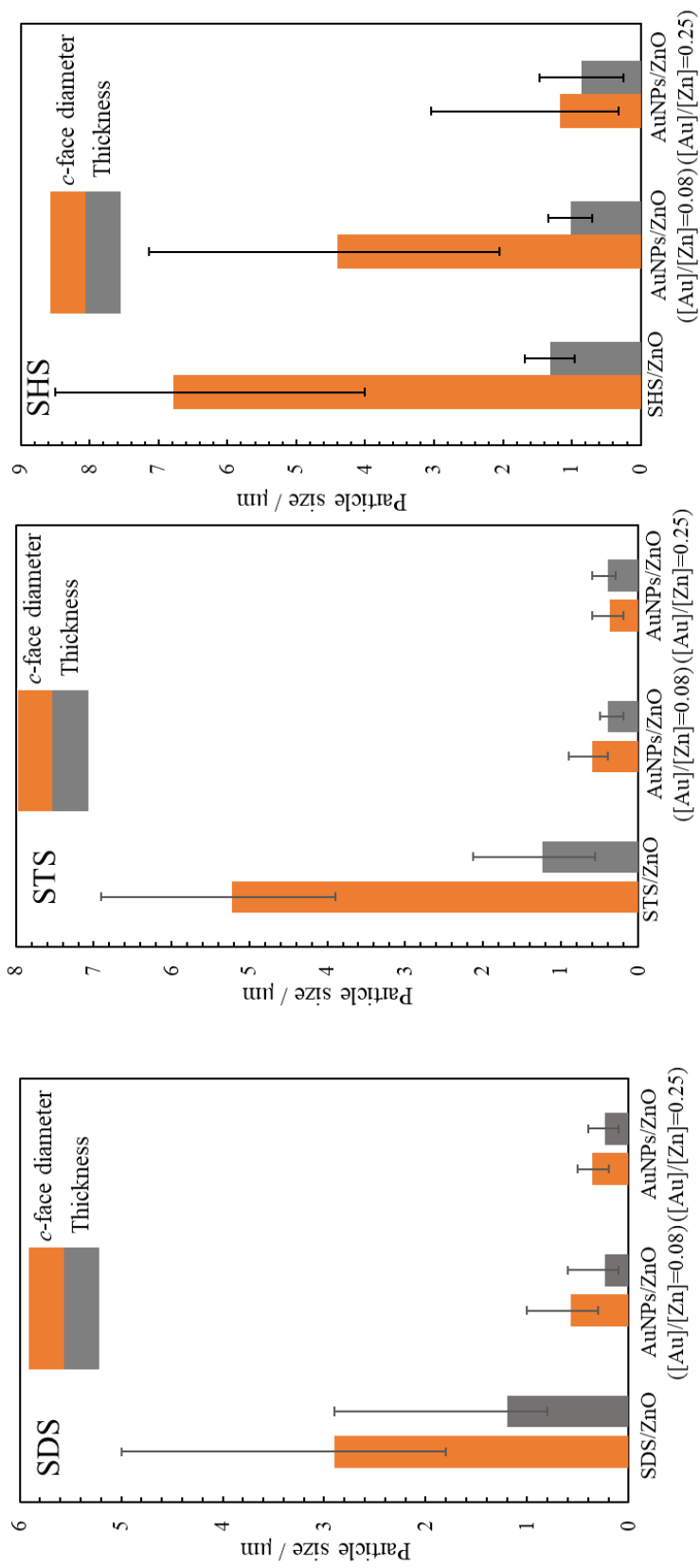


図 14 種々の AuNPs/ZnO 粒子の粒子径測定結果

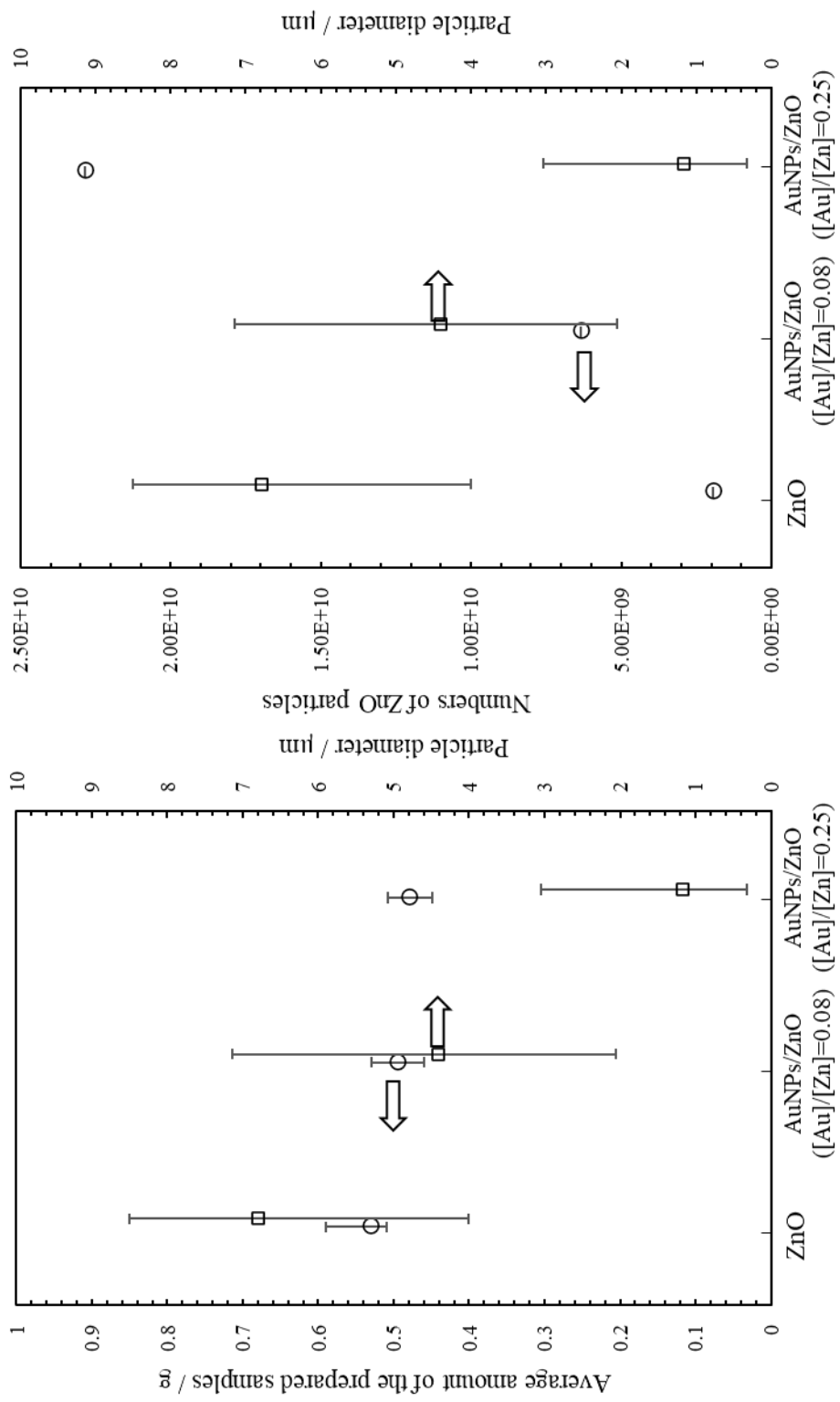


図 15 AuNPs の添加量と、AuNPs/ZnO 粒子の生成量および粒子径の関係

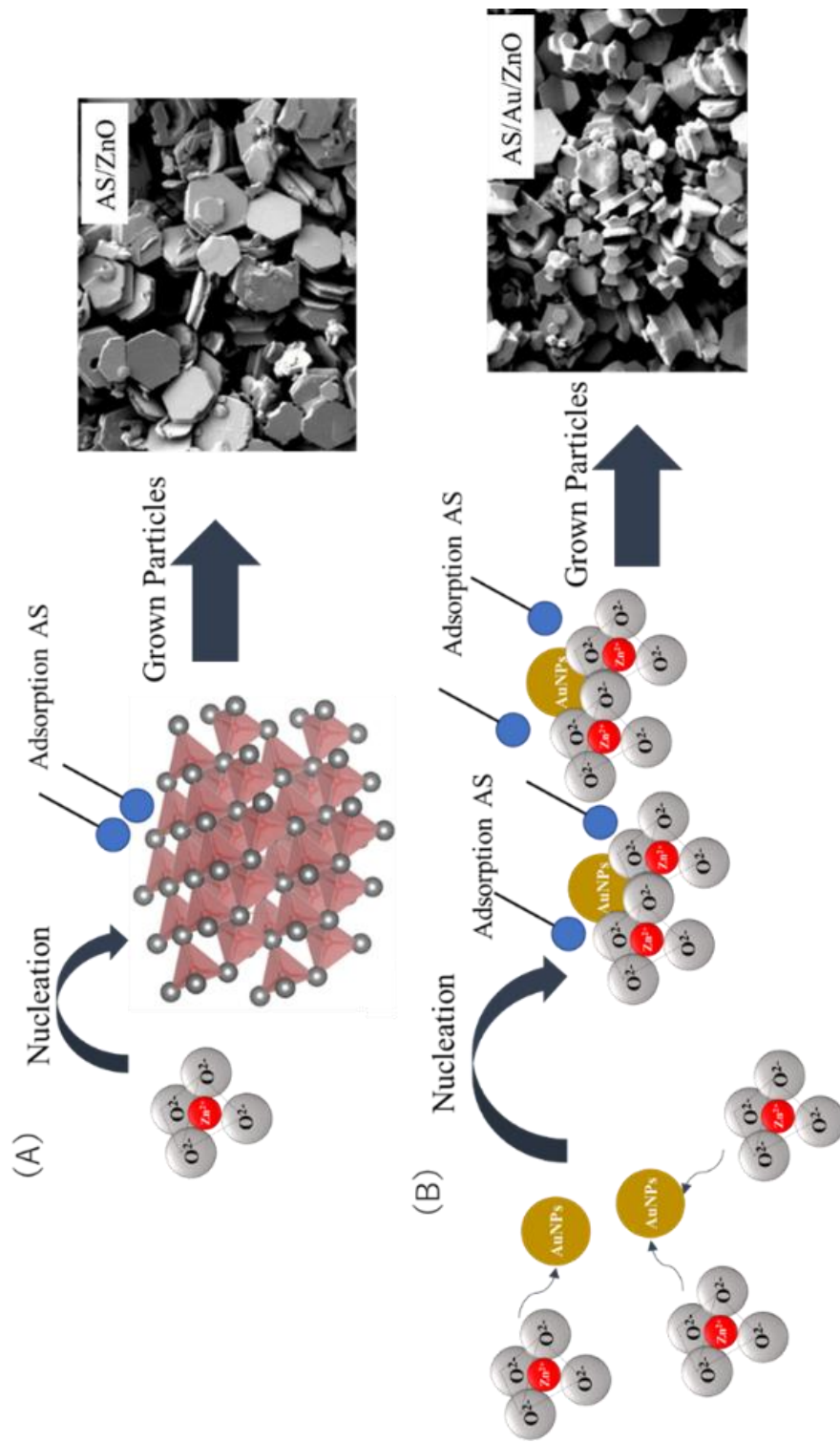


図 16 AuNPs/ZnO 粒子の生成メカニズム



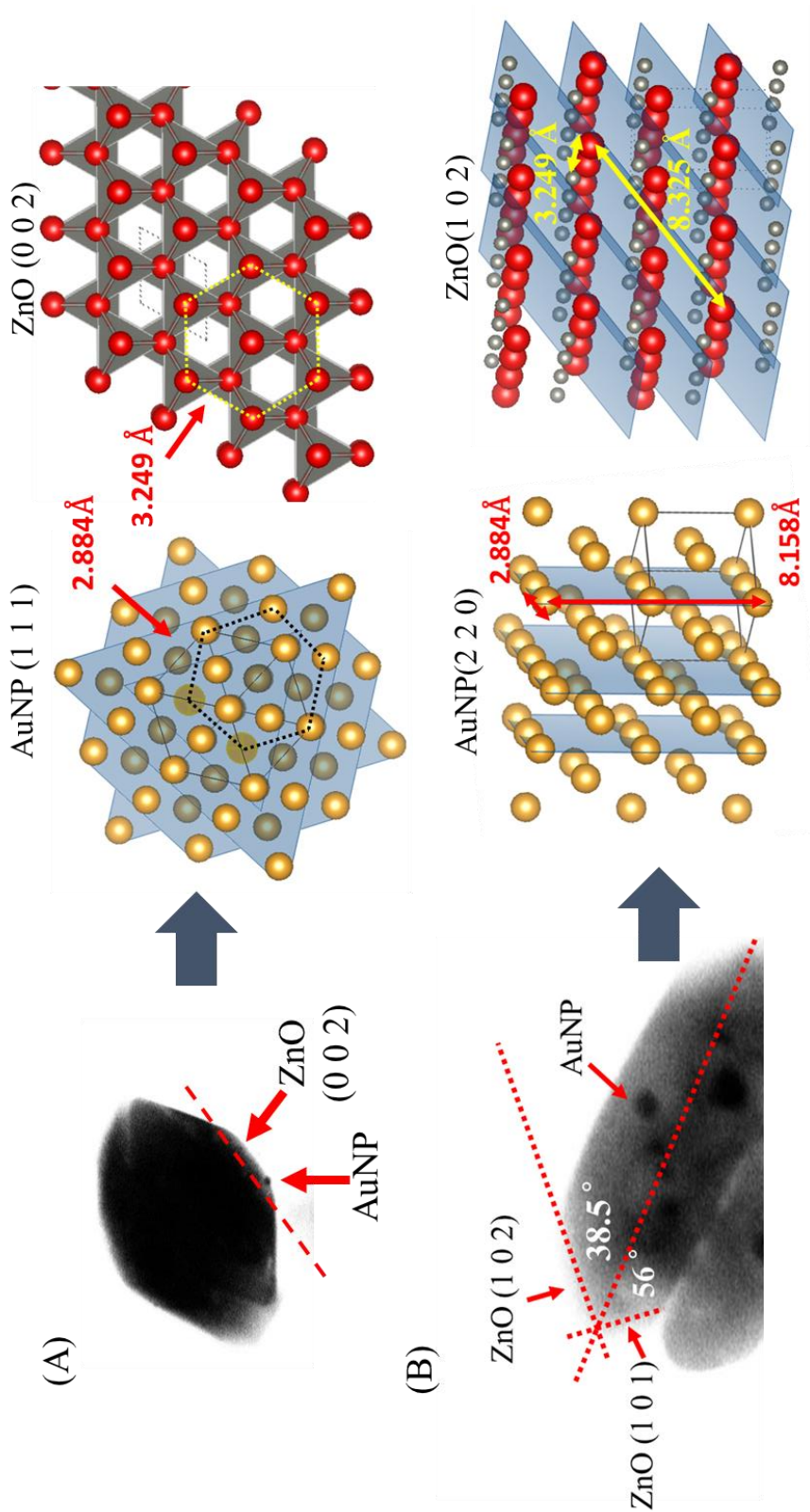


図17 AuNPs/ZnO 複合粒子の TEM 像と結晶モデル



### 3.3.3 可視光照射下における六角板状 AuNPs/ZnO 複合粒子の光触媒活性性能

可視光下における ZnO 粒子および AuNPs/ZnO 複合粒子の光触媒活性性能について検討を行った。まず、1 mM の MB 溶液に 0.2 g の ZnO 粒子を添加して暗所下で 12h 静置することで、MB を吸着させた。MB を吸着させた ZnO 粒子に可視光を照射し、MB に由来する比較のために、AuNPs/ZnO 複合粒子についても同様の評価をおこなうこととした。可視光照射下における MB を吸着させた種々の ZnO 粒子の UV-Vis スペクトルを図 18 示す。図 18 より、ZnO 粒子と AuNPs/ZnO 粒子はいずれもバンドギャップエネルギーに対応する 380 nm 以下の波長域での吸収帯だけでなく、600~700 nm の波長域で MB に起因する吸収ピークがそれぞれ観測されたことから、MB 分子が吸着していることが分かった。種々の AuNPs/ZnO 複合粒子が可視光照射下において発現する光触媒活性性能の優位性について検討した。UV-Vis スペクトルより、MB の極大吸収波長域における吸光度の変化量を Lambert-beer 式より濃度の変化量に換算し、粒子表面に吸着した MB の分解率をそれぞれ求めた。その結果を図 19 に示す。まず、AuNPs を複合化させていない六角板状 ZnO 粒子では、MB の分解率は可視光照射時間が 1 h 経過した時点で 10.8%、3 h 経過した時点で 15.3%、6 h 経過した時点で 17.4%であることが分かった。一方、仕込みの[Au]/[Zn]モル比を 0.08 として調製した AuNPs/ZnO 複合粒子では、MB の分解率は可視光照射時間が 1 h 経過した時点で 12.5%、3 h 経過した時点で 18.7%、6 h 経過した時点で 21.4%であることがわかった。さらに、仕込みの[Au]/[Zn]モル比を 0.25 として調製した AuNPs/ZnO 複合粒子では、MB の分解率は可視光照射時間が 1 h 経過した時点で 13.9%、3 h 経過した時点で 20.7%、6 h 経過した時点で 24.9%であることがわかった。しかしながら、AuNPs/ZnO 複合粒子は ZnO 粒子よりも粒子径が小さいために、比表面積の増大によって光触媒活性性能が向上したとみることできる。そこで、ZnO 粒子および AuNPs/ZnO 複合粒子の比表面積から、MB の分解率を規格化することとした。まず、窒素吸脱着測定より BET 法にて、種々の ZnO 粒子の比表面積を見積もったところ、六角板状 ZnO 粒子では 0.29 m<sup>2</sup>/g、[Au]/[Zn]モル比が 0.08 の AuNPs/ZnO 複合粒子では 0.43 m<sup>2</sup>/g、[Au]/[Zn]モル比が 0.25 の AuNPs/ZnO 複合粒子では、0.63 m<sup>2</sup>/g となることがわかった。MB の最終的な分解率を種々の ZnO 粒子の比表面積の値で割り、AuNPs を複合化させていない ZnO 粒子を基準として規格化した。種々の ZnO 粒子の比表面積の違いを考慮し MB の分解率を規格化したところ(図 20)、[Au]/[Zn]モル比が 0.08 の AuNPs/ZnO 複合粒子では 1.03 となり、AuNPs を複合化させていない ZnO 粒子と比較して 3%高いことが分かった。一方で、[Au]/[Zn]モル比が 0.25 の AuNPs/ZnO 複合粒子では 0.85 となり、AuNPs を複合化させていない ZnO 粒子よりも 15%低いことがわかった。最も粒子径の小さい[Au]/[Zn]モル比が 0.25 の AuNPs/ZnO 複合粒子では、活性効率が最も低い結果となったが、可視光照射下における MB の吸光度の減少量は最も高い。これは、すべての試料の中で MB 分子の吸着量が最も多く、吸着量に対して分解量が律速となっているためであると考えられる。

図 18 および図 19 をみると、AuNPs を添加していないにも関わらず六角板状 ZnO 粒子が可視光活性を示していることがわかる。この要因として 2 つ考えられる。ひとつは、粒子表面に MB 分子が吸着することで、可視光を吸収した MB 分子が励起電子を ZnO 粒子の伝導帯へ電荷移動させる効果である。伝導帯に生じた O<sub>2</sub><sup>-</sup>は MB 分子のメチル基を容易に酸化分解する。もう一つは、ZnSO<sub>4</sub>を ZnO の前駆体として用いたことで、結晶構造内に S イオンを微量にドーピングしている可能性が考えられるためである。図 11 に示した六角板状 ZnO 粒子の UV-Vis スペクトルをみると、400~600 nm の波長域にショルダ<sup>2021)</sup>が観測されていた。ZnSO<sub>4</sub>を前駆体として調製した ZnO 粒子が、バンドギャップに対応する波長域に加えてより長波長側の可視光に対しても吸収を示していることが明らかになった。ZnSO<sub>4</sub>は Zn<sup>2+</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に解離して、Zn は ZnO 中

間体として  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  を生成するが、 $\text{SO}_4^{2-}$  は遊離していることとなる。 $\text{ZnO}$  の結晶成長において、 $\text{O}$  が四配位した  $\text{Zn}$  が一つのユニットとなるが、結晶成長時にフリーな  $\text{SO}_4^{2-}$  が関与することによって微量に  $\text{S}$  イオンドープされる可能性も考えられる。

$\text{ZnO}$  と  $\text{AuNPs}$  が可視光下において光触媒活性を発現したことについて、 $\text{ZnO-MB}$  および  $\text{AuNPs-ZnO-MB}$  のバンド構造から考察する。まず  $\text{AuNPs}$  と  $\text{ZnO}$  の界面について考える。 $\text{ZnO}$  は酸素欠陥を生じる  $n$  型半導体であり、仕事関数  $\phi_{\text{ZnO}}$  は  $4.1 \text{ eV}$  であると知られている<sup>22)</sup>。一方、 $\text{AuNPs}$  の仕事関数  $\phi_{\text{Au}}$  は  $5.1 \text{ eV}$  であるから<sup>23)</sup>、 $\text{AuNPs/ZnO}$  界面はショットキー接合となりショットキーバリア ( $\phi_{\text{SB}}$ ) が生成される。 $\phi_{\text{SB}}$  の高さは、次の式から求められる。

$$\phi_{\text{SB}} = \phi_{\text{Au}} - \phi_{\text{ZnO}} = 1.0 \text{ eV}$$

よって、 $\text{AuNPs-ZnO}$  の界面のバンド構造は図 21 のようになる。 $\text{Au}$  が形成するフェルミ準位は  $\text{ZnO}$  の伝導帯準位と比較してポジティブであるから<sup>24)</sup>、図 21(a) のように  $\text{ZnO}$  の励起電子が  $\text{AuNPs}$  に移動して、正孔-電子対の再結合率を低下させる。一方、 $\lambda > 400 \text{ nm}$  の可視光照射下では  $\text{AuNPs}$  のフェルミ準位より上に表面プラズモン (SP) 状態を一時的に有するホット電子が励起される<sup>25)</sup>。生成されたホット電子は  $\phi_{\text{SB}}$  以上のエネルギーを有しているから、図 21(b) のようにショットキーバリアを越えて  $\text{ZnO}$  の伝導帯へ移動することができる。 $\text{ZnO}$  の伝導帯に移動した電子は、粒子表面の酸素を還元してスーパーオキシドアニオンを生成し、 $\text{MB}$  を酸化分解することができる。これらの効果によって、 $\text{AuNPs}$  を複合化した  $\text{ZnO}$  粒子は可視光照射下で光触媒活性を発現する。

一方、高濃度の  $\text{MB}$  を吸着させた  $\text{ZnO}$  および  $\text{AuNPs/ZnO}$  では、図 25 のようなバンド構造をとると考えられる<sup>25-27)</sup>。可視光下において粒子に吸着した  $\text{MB}$  は  $\pi-\pi^*$  遷移に基づく HOMO から LUMO への電子励起が起こる。LUMO のエネルギー準位は文献値より  $-4.5 \text{ eV}$  であり<sup>26)</sup>、 $\text{ZnO}$  の伝導帯の準位よりも高い位置にあるから、図 25 のように  $\text{MB}$  から  $\text{ZnO}$  への励起電子の移動が起こると考えられる。 $\text{ZnO}$  粒子表面に吸着している  $\text{MB}$  の濃度が高すぎる場合、 $\text{MB}$  の LUMO から伝導帯に移動する電子濃度が高くなることに加えて、 $\text{MB}$  の分解速度が律速となる。このことから、 $\text{ZnO}$  と  $\text{AuNPs/ZnO}$  複合粒子とで発現する光触媒活性に有意差が見られなかったと考えられる。

$\text{MB}$  の吸着によって光触媒活性を向上させてしまったため、可視光に吸収を持たない化合物を用いて  $\text{ZnO}$  および  $\text{AuNPs/ZnO}$  の光触媒活性を評価した。1 g の PEG2000 と 0.2 g の種々の  $\text{ZnO}$  粒子を混合し、可視光を 90 min 照射して、FT-IR スペクトルを測定した(図 24)。このとき、PEG2000 に由来する吸光度の変化量を規格化するために Mica を所定量添加した。PEG2000 に由来する  $2890 \text{ cm}^{-1}$  のピーク<sup>28)</sup>と、規格化のために添加したマイカの  $892 \text{ cm}^{-1}$  のピーク<sup>29)</sup>から、PEG2000 の分解率を次のように規格化した。

$$\text{Decomposition ratio} = A_{(2890 \text{ cm}^{-1})} / A_{(892 \text{ cm}^{-1})}$$

図 25 にその結果を示す。 $\text{ZnO}$  を用いた系では、PEG2000 の分解率は変化していなかった。一方で、 $\text{AuNPs/ZnO}$  を用いた系では、可視光照射時間の増加に伴って PEG2000 が分解されていることがわかった。このことから、 $\text{AuNPs}$  を複合化した  $\text{ZnO}$  粒子が可視光下において光触媒活性を発現することが明らかとなった。

最後に、 $\text{MB}$  の分解が  $\text{ZnO}$  粒子の価電子帯近傍で起こる酸化反応によるものなのか、伝導帯近傍もしくは  $\text{ZnO}$  粒子表面に分布する  $\text{AuNPs}$  による還元反応によるものかを検討するため、可視光照射下における活性酸素種の生成量を調査した。スピントラップ剤として DMPO、溶媒にはジメチルスルホキシド (DMSO) を使用した。その結果を図 25 に示す。図 25 をみると、DMPO-OH に起因するスペクトルが得られただけで

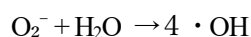
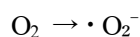
なく、DMPO から得られるラジカルとして DMPO-CH<sub>3</sub> に帰属されるスペクトルも観測された。これらのスペクトルは、ZnO 粒子および種々の[Au]/[Zn]モル比の AuNPs/ZnO 複合粒子いずれにおいても観測された。MB を担持していない ZnO 粒子がこれらのラジカルを生成していることを考慮すると、S ドープによって可視光応答性を獲得している可能性が高いと考えられる。一方で、[Au]/[Zn]モル比を 0.25 として調製した AuNPs/ZnO 複合粒子では DMPO-OH に起因するスペクトルの強度が最も高く、可視光照射下における光触媒活性性能も高いことが示唆された。しかしながら、これは比表面積の増加に付随する光触媒活性効率の向上によるものであると推測される。

溶媒を水系として DMPO を用いた場合、還元反応が優位であればスーパーオキシドアニオン(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)が生成されるので、スピニアダクトとして DMPO-O<sub>2</sub><sup>-</sup> に帰属されるスペクトルが得られる。一方、酸化反応が優位であれば、粒子近傍の水分子を酸化することでヒドロキシラジカル(・OH)が生成されるので、スピニアダクトとして DMPO-OH に帰属されるスペクトルが得られる。本実験では、非水系である DMSO を用いたのにも関わらず・OH ラジカルの生成が示唆された。ここで、粒子表面に拡散した正孔による酸化反応によって生じる・OH と、AuNPs に移動した電子の還元反応によって生成される・OH について考える。種々の反応過程は次のとおりである。

正孔(ZnO 粒子の価電子帯近傍で起こる酸化反応)



電子(ZnO 粒子の伝導帯近傍または AuNPs 近傍で起こる還元反応)



このように、正孔が直接水分子を酸化せずとも、電子が空気中の酸素を還元することで生成されるスーパーオキシドアニオンが、空気中の水分子を酸化することでも・OH ラジカルは得られる。ESR スペクトル測定によって観測された DMPO-OH から、光触媒反応の酸化反応が優位であるとは言い切れない。一方で、DMPO-CH<sub>3</sub> も観測されており、[Au]/[Zn]モル比を 0.25 として調製した AuNPs/ZnO 複合粒子では最も強いスペクトルを示した。メチルラジカルは、溶媒として用いた DMSO が酸化されることで得られるラジカルである。ZnO 粒子の価電子帯近傍における正孔由来の酸化によるものか、ZnO 粒子から AuNPs に移動した電子が生成するスーパーオキシドアニオンの酸化によるものかは判断できない結果となった。

AuNPs 自身が、可視光照射下において光触媒活性性能を発現するかどうかを ESR スペクトル測定にて評価を行ったが(図 26)、暗所下と光照射下で ESR スペクトルに変化はなく、種々のラジカルの生成が起こっていないことが分かった。

これらの結果から、種々の AuNPs/ZnO 複合粒子は、AuNPs を複合化させていない ZnO 粒子と比較すると高い光触媒活性性能を示すことが分かった。

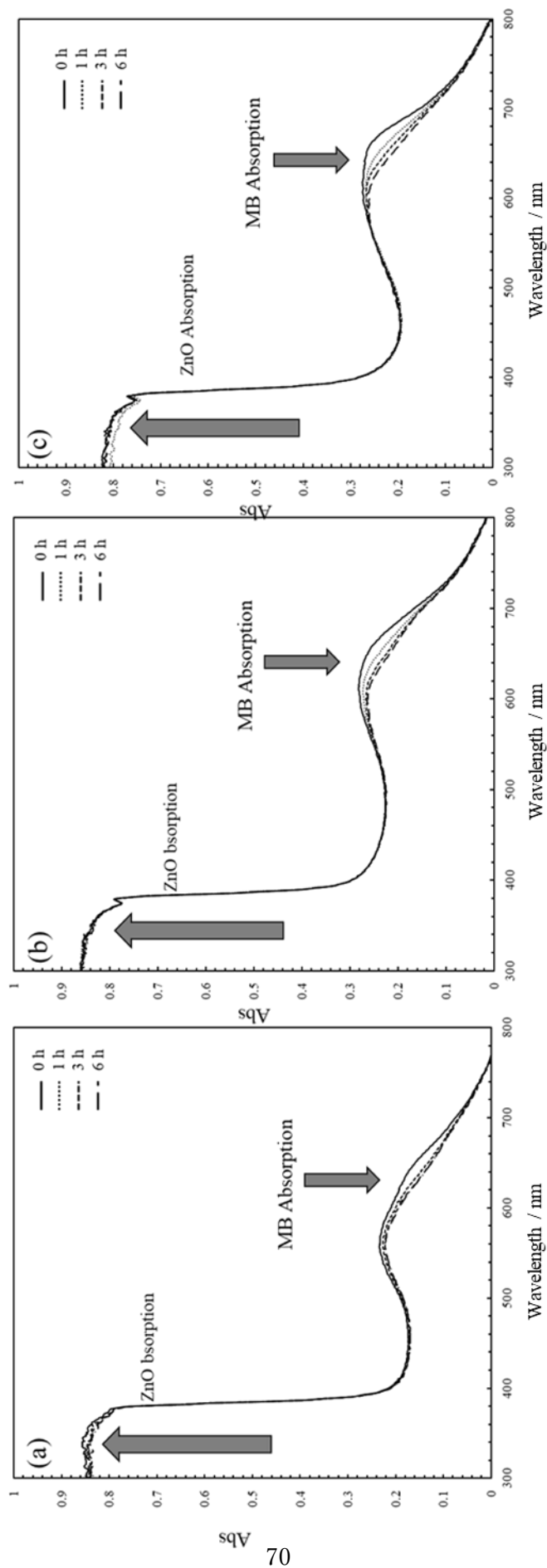


図18 粒子表面に吸着したメチレンブルーの吸光度変化

(a; ZnO, b; AuNPs/ZnO [Au]/[Zn]=0.08, c: AuNPs/ZnO [Au]/[Zn]=0.25)

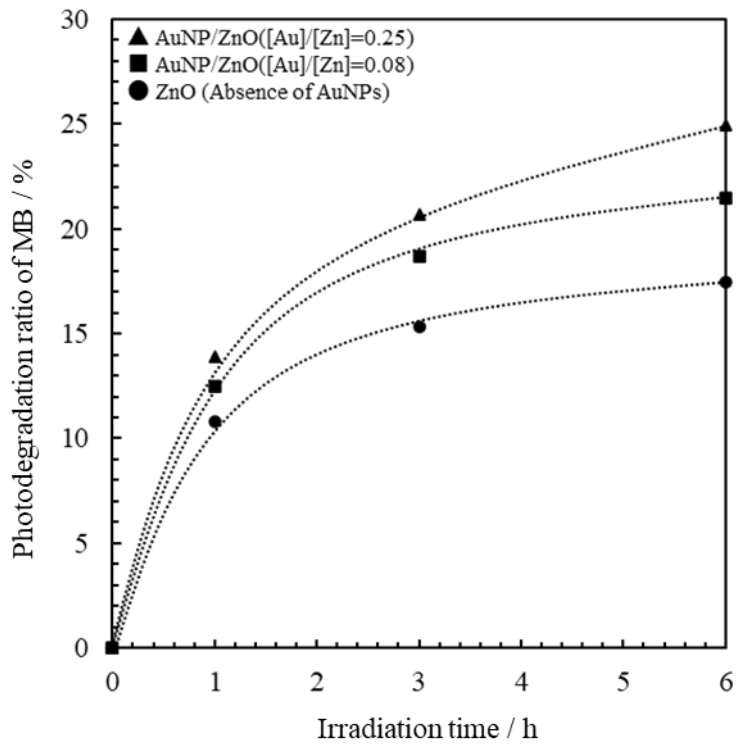


図 19 種々の AuNPs/ZnO 粒子に吸着した MB の分解率

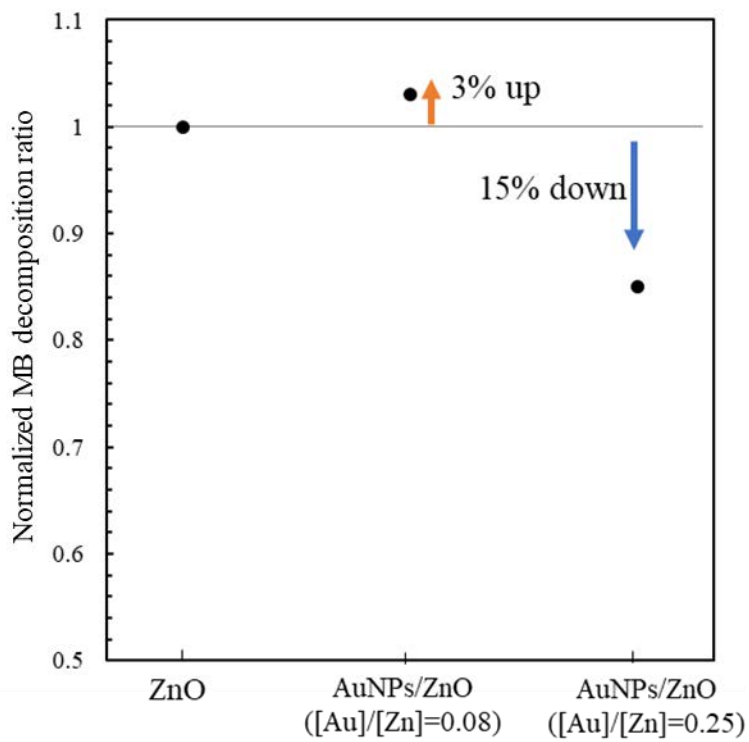


図 20 比表面積から規格化した MB の分解率

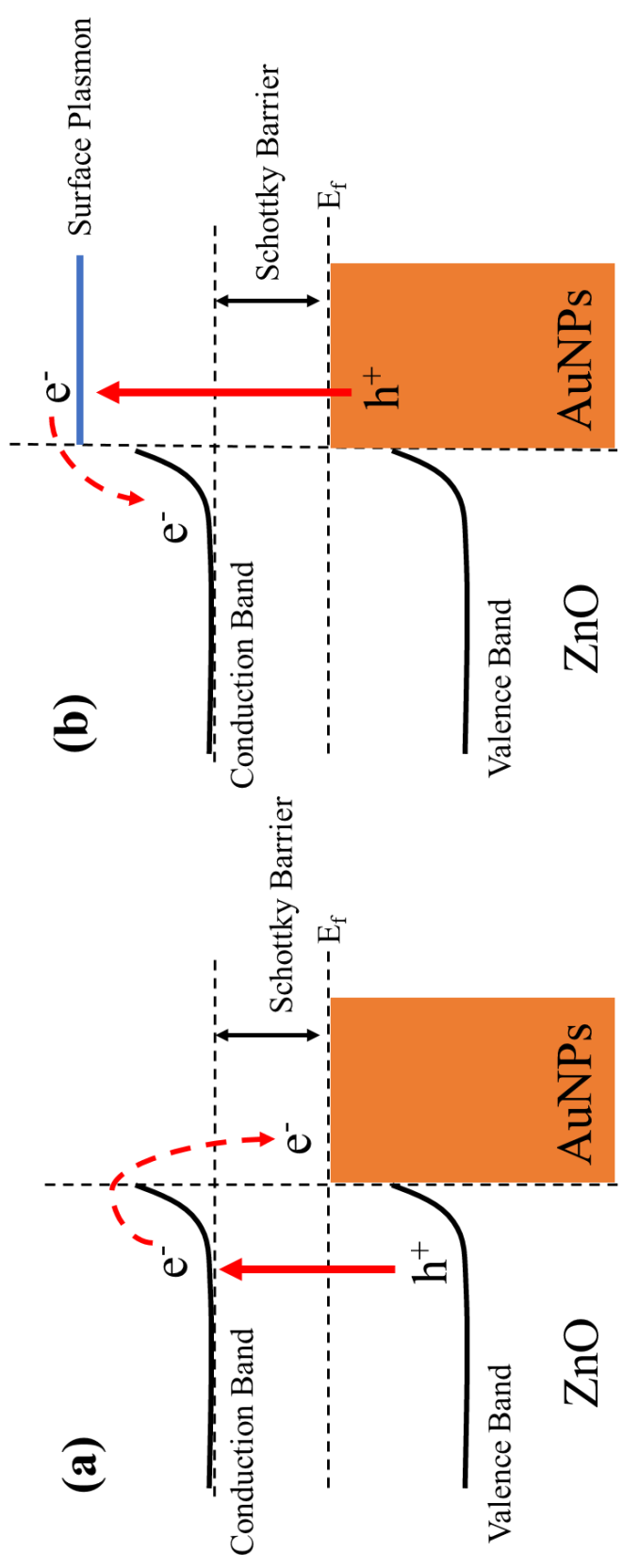


図21 AuNPs/ZnO のバンド構造

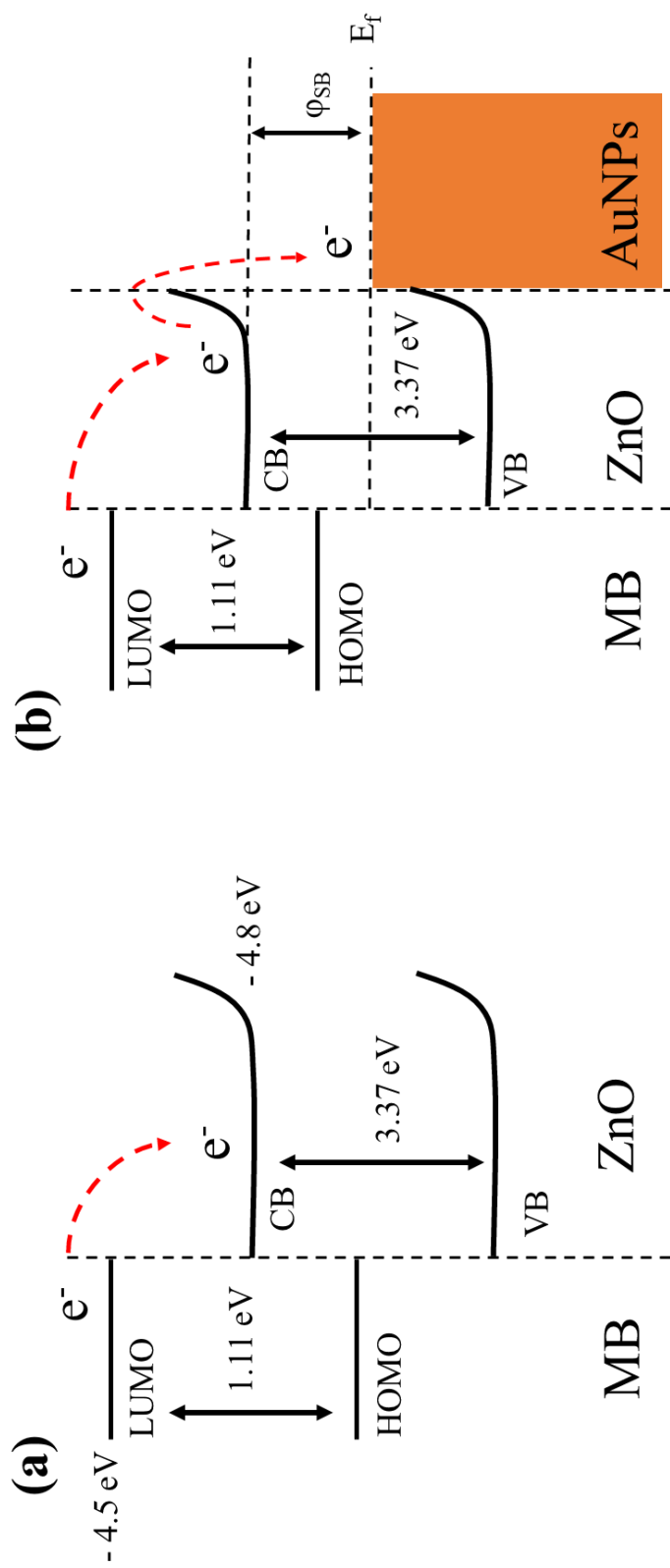


図22 MB-ZnO と MB-AuNPs/ZnO のバンド構造

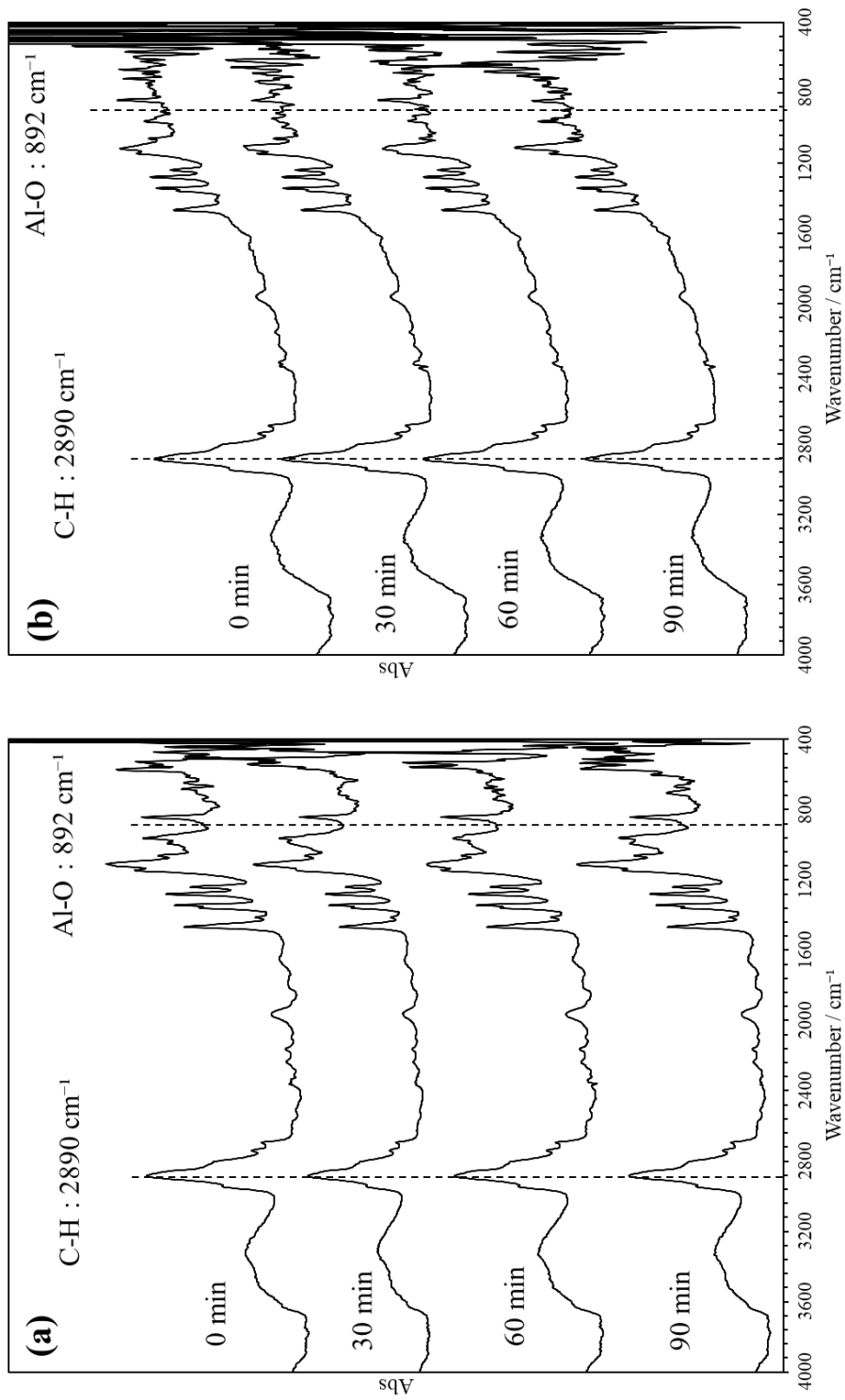


図 23 可視光照射下における(a)ZnO/PEG2000 および(b)AuNPs/ZnO/PEG2000 の FT-IR スペクトル



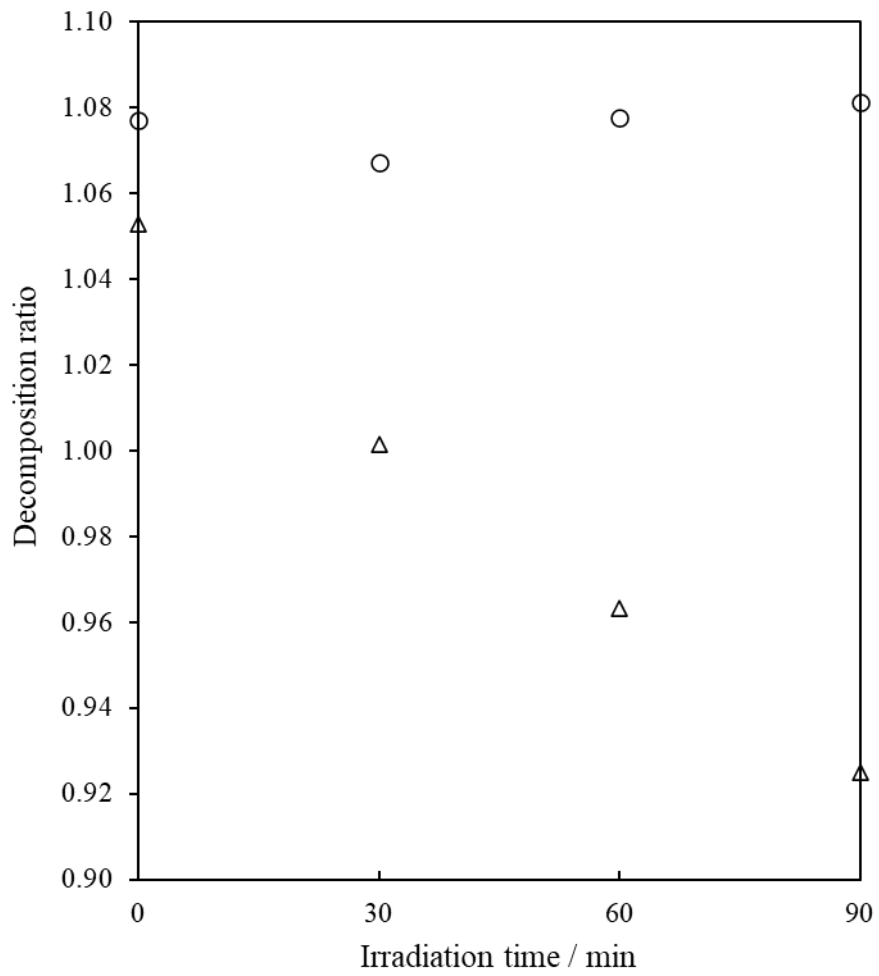


図 24 吸光度の変化量から見積もった PEG2000 の分解率

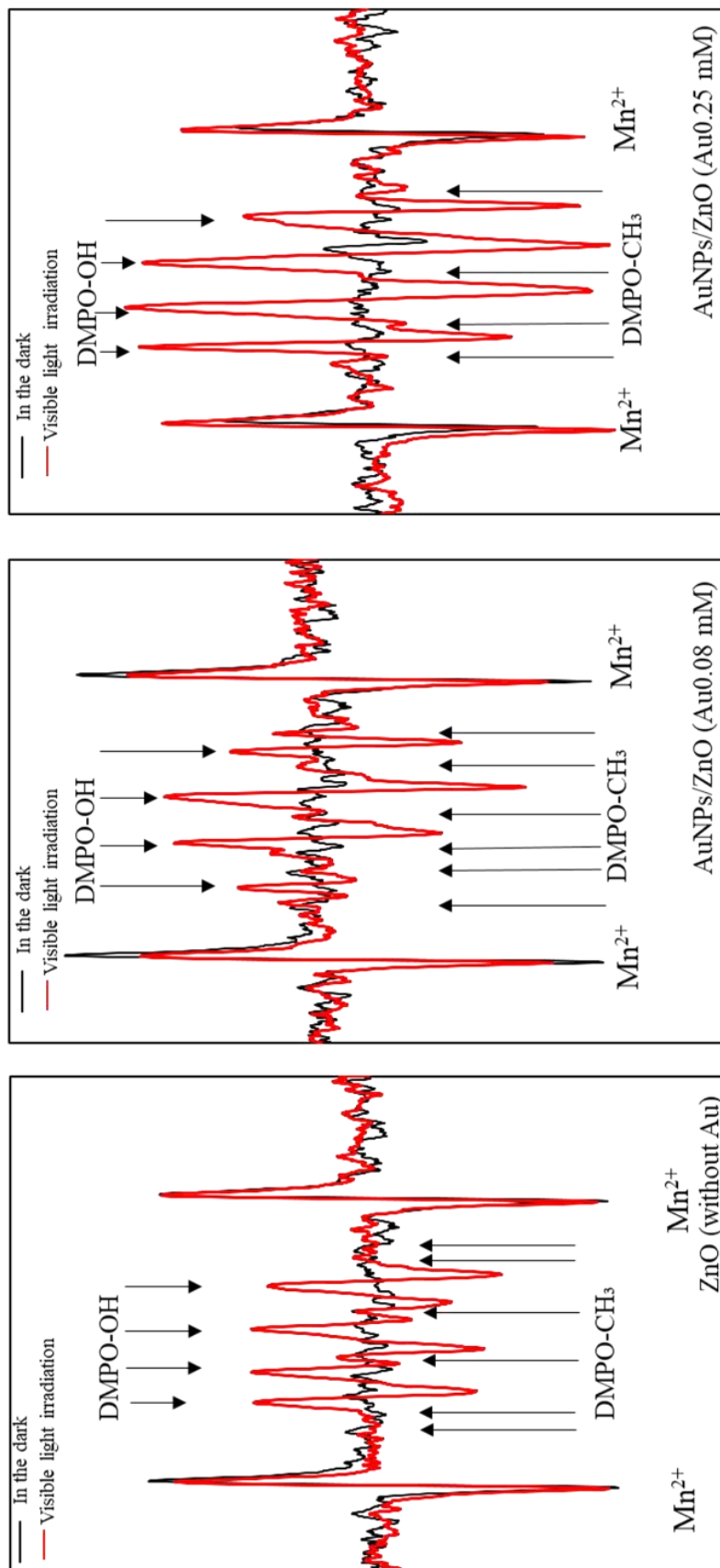


図 25 暗所下および可視光照射下における種々の AuNPs/ZnO 粒子の ESR スペクトル

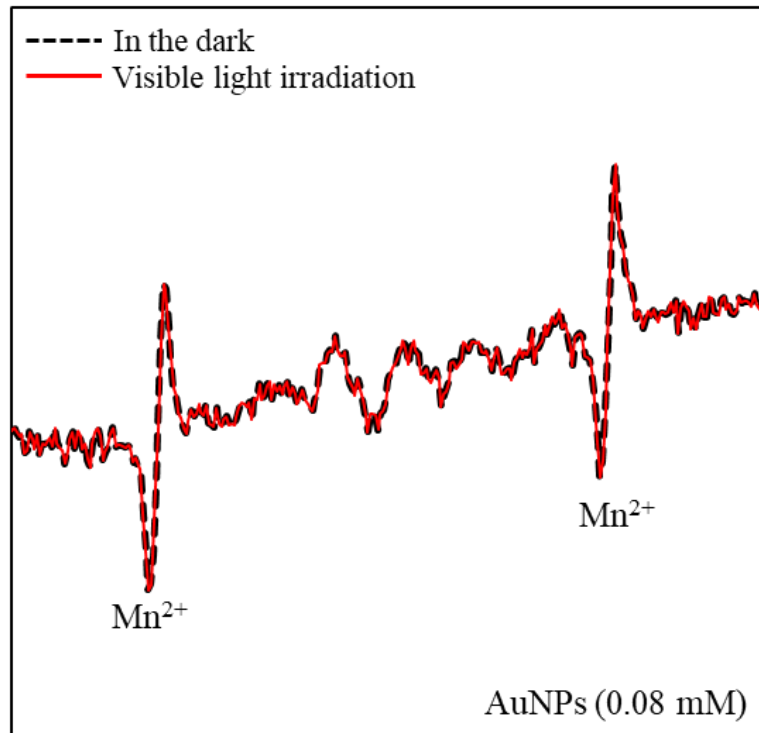


図 26 AuNPs の ESR スペクトル

### 3.4 おわりに

本章では、第2章において得られた六角板状 ZnO 粒子に金微粒子(AuNPs)を複合化させることで、可視光照射下においても光触媒活性性能を発現する材料の開発を目的とした。その中で、AuNPs/ZnO 複合粒子の形成メカニズムの検討と、可視光照射下において発現する光触媒活性性能について検討した。得られた結果について以下にまとめる。

アニオン界面活性剤およびAuNPsを添加した水熱合成法において、*c*面配向性の高い六角板状AuNPs/ZnO複合粒子を容易に合成することができた。得られたAuNPs/ZnO複合粒子の拡散反射UV-Visスペクトル測定の結果より、仕込みの[Au]/[Zn]モル比を増加させると、生成される全粒子におけるAuNPsの含有量が増加することが分かった。

SEM像により評価した粒子径測定結果にて、AuNPsの添加量が増加するほど粒子径が減少することがわかった。仕込みの[Au]/[Zn]モル比を増加させてもZnO粒子1つに担持されるAuNPsの個数が変化していないことに加え、生成される粒子数が増加することが明らかとなった。

AuNPs/ZnO複合粒子の生成メカニズムについて、AuNPsとZnOの結晶面の構造の類似性から考察した。AuNPsとZnOの結晶面から計算したミスフィット率が最大でも11%程度であったことから、添加したAuNPsに対してZnO粒子がヘテロエピタキシャル成長のような機構をとることが考えられる。ヘテロエピタキシャル成長は、ある結晶面に配向性を有する基板に対して結晶面の構造が類似した他の生成物を成長させる手法であり、薄膜の合成において利用される手法のひとつであり、複合粒子の合成においてヘテロエピタキシャル成長のような機構をとるものは前例がない。AuNPs/ZnO複合粒子がヘテロエピタキシャル的な成長が可能であったのは、偶然にもそれぞれの粒子の結晶面の構造が類似していたためであるが、これは新しい発見であるといえる。

可視光照射下における光触媒活性性能の評価により、ZnO粒子およびAuNPs/ZnO複合粒子は、いずれも可視光応答性を示すことが分かった。AuNPsのフェルミ準位がZnOの伝導帯準位よりも低いことから、可視光照射下における正孔-電子対の電荷分離効率の向上によって光触媒活性性能が向上した。加えて、AuNPsのプラズモン共鳴によってAuに生成されるホット電子が、AuNPs-ZnO界面のショットキーバリアを越えて伝導帯に移動し、その結果として光触媒活性性能が向上したと考えることもできる。ZnOが可視光照射下において光触媒活性性能を発現した要因として、2つ考えられる。1つは、ZnO粒子形成段階におけるSイオンドープによって不純物準位を形成した可能性があるためである。もう1つは、ZnO粒子に吸着したMBの $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に基づく励起電子が、ZnOの伝導帯に移動したことである。ZnOに吸着しているMBはHOMOからLUMOに電子励起するが、LUMOはZnOの伝導帯準位よりも高い位置にある。そのため、MBの電子がZnOの伝導帯へ移動することで可視光下での光触媒活性性能が向上すると考えられる。この時、粒子表面のMB濃度が高すぎる場合、AuNPsを複合化することによる電荷分離効率の向上効果を無視できるほど、MBから移動する電子濃度が高くなるのでAuNPs/ZnO複合粒子とZnO粒子とで優位差が生じなかったと考えられる。

可視光に吸収を持たない有機化合物(PEG2000)を用いて光触媒活性性能を評価したところ、ZnOではPEG2000に対する分解能を示さなかったのに対して、AuNPs/ZnO複合粒子では分解能を発現することが明らかとなった。

本法では、*c*面配向性の高い六角板状AuNPs/ZnO複合粒子を合成することに成功した。AuNPsをZnO粒子の生成における核として作用させることによって、アニオン界面活性剤を用いただけでは得られないよ

うな粒径の小さい六角板状 ZnO 粒子を得ることができる。可視光照射下において光触媒活性を発現したため、可視光照射下において応用できる光触媒材料として応用が期待できる。また、本研究で得られた AuNPs/ZnO 複合粒子のように、微粒子を起点としてある特定の結晶面に配向性を有する粒子をヘテロエピタキシャル的に生成させるという手法はこれまでに前例がなかった。本法が、複合粒子の合成に関して新たな指針となることを期待している。

## 参考文献

- 1) Li, D.; Haneda, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*, 51, 129-137 (2003).
- 2) Lee, K.M.; Lai, C.W.; Ngai, K.S.; Juan, J.C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.*, 88, 428-448 (2016).
- 3) Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M.V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; and et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 77, 65-82(2003).
- 4) Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53, 115-129(1999).
- 5) Patsoura, A.; Kondarides, D.I.; Verykios, X.E. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catal. Today*, 124, 94-102(2007).
- 6) Kondo, Y.; Yoshikawa, H.; Awaga, K.; Murayama, M.; Mori, T.; and et al. Preparation, Photocatalytic Activities, and Dye-Sensitized Solar-Cell Performance of Submicron-Scale TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres. *Langmuir*, 24, 547-550(2008).
- 7) Pavasupree, S.; Jitputti, J.; Ngamsinlapasathian, S.; Yoshikawa, S. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Mater. Res. Bull.*, 43, 149-157(2008).
- 8) Ohko, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films. *J. Phys. Chem. A*, 101, 8057-8062(1997).
- 9) Kamat, P.V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2834-2860(2007).
- 10) Xie, J.; Zheng, Y.; Ying, J.Y. Protein-Directed Synthesis of Highly Fluorescent Gold Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 888-889(2009).
- 11) Li, N.; Zhao, P.; Astruc, D. Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity. *Angew Chem. Int. Ed.*, 53, 1756-1789(2014).
- 12) Haruta, M.; Date, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A Gen.*, 222, 427-437(2001).
- 13) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 7, 801-802(1994).
- 14) Huang, X.; Jain, P.K.; El-Sayed, I.H.; El-Sayed, M.A. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers Med. Sci.*, 23, 217-228(2008).
- 15) Pererson, P.B.; Fields, C.L.; Gregg, B.A. Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions. *Langmuir*, 20, 5114-5118(2004).
- 16) Zhang, H.; Yang, D.; Ji, Y.; Ma, X.; Xu, J.; and et al. Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process. *J. Phys. Chem. B*, 108, 3955-3958(2004).
- 17) Kawano, T.; Imai, H. Fabrication of ZnO Nanoparticles with Various Aspect Ratios through Acidic and Basic Routes. *Cryst. Growth Des.*, 6, 1054-1056(2006).
- 18) He, W.; Kim, H.K.; Wamer, W.G.; Melka, D.; Callahan, J.H.; and et al. Photogenerated charge carriers and reactive oxygen species in ZnO/Au hybrid nanostructures with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 750-757(2014).

- 19) LaMer, V.K.; Dinegar, R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-4854(1950).
- 20) Yu, J.C.; Ho, W.; Yu, J.; Yip, H.; Wong, P.K.; and *et al.* Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1175-1179(2005).
- 21) Han, C.; Pelaez, M.; Likodimos, V.; Kontos, A.G.; Falaras, P.; and *et al.* Innovative visible light-activated sulfur doped TiO<sub>2</sub> films for water treatment. *Appl. Catal. B Environ.*, **107**, 77-87(2011).
- 22) Kim, J.; Yun, J.-H.; Kim, C. H.; Park, Y. C.; Woo, J. Y.; Park, J.; Lee, J.-H.; Yi, J.; Han, C.-S. ZnO nanowire-embedded Schottky diode for effective UV detection by the barrier reduction effect. *Nanotech.*, **21**, 115205(2010).
- 23) Sun, L.; Zhao, D.; Song, Z.; Shan, C.; Zhang, Z.; Li, B.; Shen, D. Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity. *J. Colloid Int. Sci.*, **363**(1), 175-181(2011).
- 24) Zhang, X.; Liu, Y. Kang, Z. 3D Branched ZnO Nanowire Arrays Decorated with Plasmonic Au Nanoparticles for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4480-4489(2014).
- 25) Chen, Z. H.; Tang, Y. B.; Liu, C. P.; Leung, Y. H., Yuan, G. D.; Chen, L. M.; Wang, Y. Q.; Bello, I.; Zapien, J. A.; Zhang, W. J.; Lee, C. S.; Lee, S. T. Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays Sentsized with Gold Nanoparticles for Schottky Barrier Photovoltaic Cells, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13433-13437(2009).
- 26) Jauris, I. M.; Faran, S. B.; Adebayo, M. A.; Machado, F. M. Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. *Comput. Theor. Chem.*, **1076**, 42-50(2016).
- 27) Usuda, M.; Hamada, N.; Kotani, T.; Schilfgaard M. van. All-electron GW calculation based on the LAPW method: Application to wurtzite ZnO. *Phys. Rev. B* **66**, 12510 (2002).
- 28) Deygen, I. M.; Kudryashova, E. V. New versatile approach for analysis of PEG content in conjugates and complexes with biomacromolecules based on FTIR spectroscopy. *Colloids Surf. B*, **141**, 36-43(2016).
- 29) Garai, M.; Sasmal, N.; Molla, A. R.; Singh, S. P.; Tarafder, A.; Karmakar, B. Effects of nucleating agents on crystallization and microstructure of fluorophlogopite mica-containing glass-ceramics. *J. Mater. Sci.*, **49**, 1612-1623(2014).

## 第4章

### 4.1 はじめに

ハイドロキシアパタイト (HAp、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) は、高い生体親和性と生理活性を有する生体適合性セラミックス材料として知られている<sup>1,4)</sup>。HAp は、骨補填剤<sup>5,6)</sup>、インプラントのコーティング剤<sup>7,8)</sup>、タンパク質やウイルスの分離吸着剤<sup>9,10)</sup>として、医学・組織工学の分野で生体材料として応用されている。これらの発現する機能は、HAp 粒子の形状によって変化する。そのため、粒子形状の制御は重要である。HAp の粒子形状の制御には多くの研究がおこなわれ、板状<sup>11,12)</sup>、棒状<sup>13,14)</sup>、球状<sup>15,16)</sup>などの粒子形状が報告されている。HAp の結晶系は六方晶系( $\text{P6}_3/\text{m}$ )に属し、 $c$  軸に沿った極性を有している。また、HAp の  $ab$  面では  $\text{Ca}^{2+}$  が多く分布するので正に帯電し、 $c$  面は  $\text{PO}_4^{3-}$  と  $\text{OH}^-$  が多く分布するので負に帯電している<sup>17)</sup>。結晶面の配向によって表面特性が変化するため、特定の結晶面の配向を持つ粒子を選択的に合成することは、機能性材料の開発において重要である。

一方、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) や酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) などの光触媒材料は、機能性無機材料として、環境浄化<sup>18,19)</sup>、がん治療<sup>20,21)</sup>、有機化合物の分解<sup>22,23)</sup>などの分野での応用が期待されている。HAp とこれらのような光触媒を組み合わせると、ウイルスや細菌などの有害物質に対して吸着と分解を同時に行うことができる光触媒材料として応用が可能となる<sup>24-26)</sup>。前述のように、HAp の吸着特性は結晶面に依存するため、ターゲットとする物質に応じて複合粒子の形状を制御する必要がある。しかしながら、結晶面の配向性に着目した複合粒子の形状制御に関する報告はほとんどない。著者らは、結晶成長の方向や反応速度を制御するだけでなく、反応場を限定することが重要であると考えた。反応速度を制御するために EDTA などのキレート剤を用いた HAp の合成に関する報告がいくつかある<sup>27-29)</sup>。また、反応場を制限する方法として、薄膜に用いる基板上に粒子をエピタキシャル成長させる方法がある<sup>30-32)</sup>。反応場を平面基板ではなく、粒子に限定することができれば、特定の結晶面に沿って配向した複合粒子を合成することが可能であると推測した。

2章でも解説したが、著者らは、結晶成長を制御した六方晶系板状酸化亜鉛粒子の作製に成功している<sup>33-35)</sup>。六角板状  $\text{ZnO}$  粒子が高い触媒活性を有することを第2章で示し、金微粒子との複合化によって光触媒活性を向上させることにも成功している。この六角板状  $\text{ZnO}$  粒子に、HAp を複合化させることで、高い光触媒活性と生理活性を併せ持つ新規な材料になると考えた。しかしながら、HAp と  $\text{ZnO}$  とでは溶解度が大きく異なるため、HAp が生成する条件では  $\text{ZnO}$  が容易に溶解してしまう。この問題を解決し、六角板状  $\text{ZnO}$  粒子を HAp の結晶成長における基板として利用するための方法として、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン (APTES) による表面処理に着目した。APTES はリン酸イオンのようなアニオン種の吸着を誘起することが知られている<sup>36,37)</sup>。したがって、 $\text{ZnO}$  粒子の表面を APTES で処理することにより、リン酸イオンの吸着が促進され、 $\text{ZnO}$  上に HAp が形成されることが考えられる。著者らは、HAp の結晶成長を  $\text{ZnO}$  粒子上で制御できると仮定している。本章では、これらの技術を組み合わせることによって得られた複合粒子の形成メカニズム、および複合粒子が発現する物性について明らかとする。

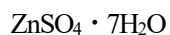


## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬

本実験では、下記の試薬を使用した

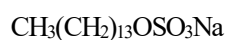
硫酸亜鉛・7水和物



MW 287.58

富士フィルム和光純薬株式会社

テトラデシル硫酸ナトリウム(STS)



MW 316.43

富士フィルム和光純薬株式会社

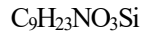
アンモニア水 (28~30%)



FW 17.03

関東化学株式会社

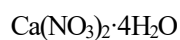
(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン



MW 221.37

シグマアルドリッチジャパン株式会社

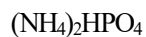
硝酸カルシウム・4水和物



MW 236.15

富士フィルム和光純薬株式会社

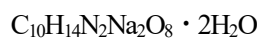
リン酸水素二アンモニウム



MW 132.06

富士フィルム和光純薬株式会社

エチレンジアミン四酢酸・2NA



MW 372.24

同仁化学研究所

L-アスパラギン

L-アルギニン

#### 4.2.2 試料の評価

##### X線回折 (XRD) 測定

XRD 測定では、X線回折装置(Rigaku 製、MiniFlex600)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・ターゲット：Cu(CuK $\alpha$ 線)
- ・スキャンスピード：8.000° /min
- ・スキャンステップ：0.020°
- ・操作範囲：20.000~60.000°

##### 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

SEM 観察では、走査型電子顕微鏡(KEYENCE 製、VE-7800)を用いた。またチャージアップを防ぐためにマグネトロンスパッタ装置(真空デバイス、MSP-1S)を用いて試料の金蒸着を行った。測定条件を下記に示す。

- ・試料の固定にはカーボンテープを用いた
- ・金蒸着時間：1.5 min
- ・観察時の加速電圧：1.5 kV~2.5 kV

##### フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定

FT-IR スペクトル測定では、フーリエ変換赤外分光光度計(JASCO 製、FT-IR4200 型)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・KBr 法
- ・測定範囲：400~4000 cm<sup>-1</sup>
- ・積算回数：68 回

##### 元素マッピング分析

元素マッピング分析では、電子線マイクロアナライザー(SHIMAZU 製、EPMA-1740)を用いた。測定条件を下記に示す。

- ・試料の固定にはカーボンテープを使用した。
- ・加速電圧：15 kV~25 kV

#### 4.2.3 APTES による ZnO 粒子の表面処理

本実験で使用する六角板状 ZnO 粒子は、第一章にて調製した STS/ZnO 粒子を用いた。また、窒素吸脱着法より六角板状 ZnO 粒子の BET 表面積を求めた。得られた比表面積の値から、ZnO 粒子の表面を被覆する APTES の濃度を下記の式より計算した。

$$n = (A_{\text{ZnO}} \times M \times S) / (A_{\text{APTES}} \times 6.02 \times 10^{23})$$

ここで、M は APTES の分子量、S は ZnO の添加量(g)、 $A_{\text{ZnO}}$  と  $A_{\text{APTES}}$  は、六角板状 ZnO 粒子の比表面積と APTES の分子占有面積をそれぞれ表している。APTES の分子占有面積は、分子骨格の Si-O の結合間距離を半径とする円の断面積として計算した。ZnO 粒子の総表面積に対して APTES が単分子層被膜を形成するのに必要な濃度を  $n=1.0$  とし、 $n$  は ZnO 粒子に対する APTES の被覆率を示す。六角板状 ZnO 粒子の APTES を用いた表面処理は  $n=0.5, 1.0, 3.0, 5.0$  の 4 条件で行った。また、比較のために APTES で表面処理をしていない六角板状 ZnO 粒子も用意し、これを  $n=0$  とした。

APTES とエタノールを体積比で 1:1 となるように混合し、ここに STS 存在下で得た六角板状 ZnO 粒子を 0.2 g 添加した。その後、この溶液を 12 h 室温で静置した。静置後、サンプルを 70 °C で 12 h 乾燥させることで、APTES の被覆率が  $n=0.5\sim 5.0$  までの六角板状 ZnO/APTES 粒子を得た。得られた六角板状 ZnO/APTES 粒子は、遠心分離にて回収した後、水とエタノールを用いて洗浄した。得られた試料の評価は、FT-IR スペクトル測定と、SEM 観察を行った。この実験のフローチャートを図 1 に示す。

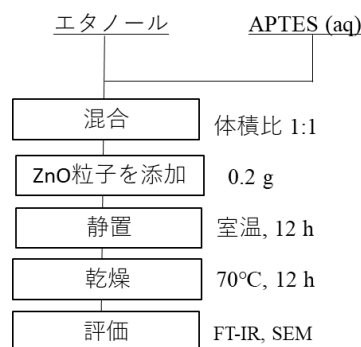


図 1 APTES を用いた ZnO 粒子の表面修飾

#### 4.2.4 HAp/ZnO 複合粒子の調製

10 mM の硝酸カルシウム 4 水和物と 10 mM の EDTA を純水に溶解させて、溶液中で EDTA-Ca キレート形成させた。続いて、この溶液に 6 mM のリン酸水素二アンモニウムを添加し、これを HAp 前駆溶液とした。この前駆溶液中の Ca/P 比は 1.67 とした。そこに、2.2 項で調製した  $n=\text{ZnO/APTES}$  粒子を 0.2 g 添加し、室温で 6~48 h 静置することで HAp/ZnO 複合粒子を得た。得られた複合粒子を遠心分離にて回収した後、純水およびエタノールを用いて 3 回洗浄した。その後、複合粒子を 70 °C で 24 h 乾燥させた。試料の評価は、XRD 測定、FT-IR スペクトル測定を行った。また、SEM 観察による粒子の形態を比較する

こととした。粒子の構成成分を評価するために、EPMA を用いて元素マッピング分析を行った。この実験のフローチャートを図2 に示す。

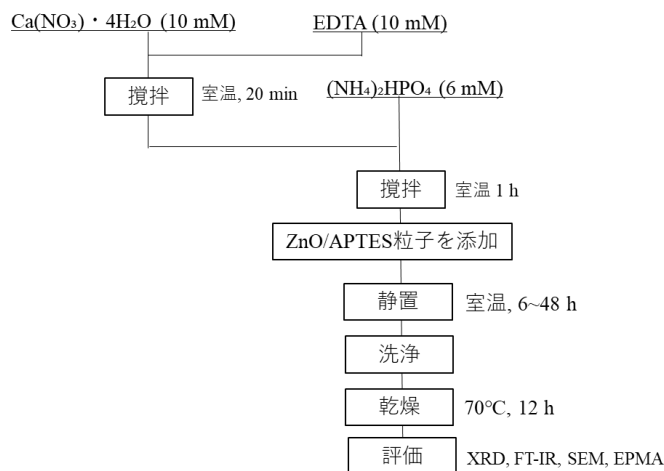


図2 HAp/ZnO 複合粒子の調製方法

#### 4.2.5 HAp/ZnO 複合粒子の生理活性試験

HAp/ZnO 複合粒子の生理活性試験として、疑似体液(Simulated body fluid; SBF)を用いた新生骨誘導能の評価を行った。10 ml の SBF に種々の反応時間 12 h の条件で得られる HAp/ZnO 複合粒子を 0.2 g 添加し、24 h ごとに新しい SBF と交換しながら 72 h 室温で静置した。その後、SBF に浸漬させた粒子を吸引濾過にて回収し、純水を用いて 3 回洗浄した。得られた試料は XRD 測定、SEM 観察にて評価を行った。また、酸性および塩基性のアミノ酸に対する吸着特性について評価を行った。酸性のアミノ酸として L-アスパラギン(等電点 5.5)、塩基性のアミノ酸として L-アルギニン(等電点 10.3)をそれぞれ用いた。等電点での種々のアミノ酸溶液 20 ml (0.1 mM) に、反応時間 48 h の条件で得られる種々の HAp/ZnO 複合粒子を 0.2 g 添加し、24 h 室温で静置した。その後、粒子を吸引濾過にて回収し、純水を用いて 3 回洗浄した。得られた試料を、FT-IR スペクトル測定にて、粒子に対するアミノ酸の吸着について評価した。また、比較のために六角板状 ZnO 粒子を用いて同様の実験を行った。この実験のフローチャートを図3 に示す。

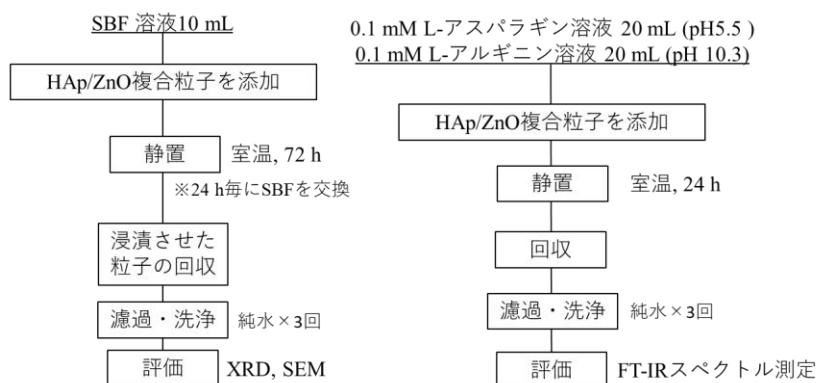


図3 SBF および種々のアミノ酸を用いた生理活性試験

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 APTES を用いた ZnO 粒子の表面修飾

図 4 に、APTES の処理濃度が  $n=1.0$  の六角板状 ZnO 粒子(ZnO/APTES  $n=1.0$ )の FT-IR スペクトルおよび SEM 像をそれぞれ示す。また、比較のために未処理の六角板状 ZnO 粒子の FT-IR スペクトルと SEM 像も併せて示す(図 4a)。図 4b の ZnO/APTES( $n=1.0$ )の FT-IR スペクトルより、 $1020\text{ cm}^{-1}$  に Si-O-Si の逆対称伸縮振動に帰属されるピーク<sup>38-40)</sup>と、 $1477\text{ cm}^{-1}$  に C-N 逆対称伸縮振動に帰属されるピーク<sup>38-40)</sup>がそれぞれ観測された。さらに、 $2875\text{ cm}^{-1}$  および  $2931\text{ cm}^{-1}$  にアルキル鎖に由来する C-H 逆対称伸縮に帰属されるピーク<sup>38-40)</sup>が観測された。加えて、 $3300\text{ cm}^{-1}$  近傍に  $\text{NH}_2$  の逆対称伸縮振動に帰属されるピーク<sup>38-40)</sup>、 $1620\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{NH}_2$  の変角振動に帰属されるピーク<sup>38-40)</sup>がそれぞれ観測された。これらのスペクトルは APTES に由来するもので、図 3a に示した未処理の ZnO の FT-IR スペクトルでは観測されていない。また、Zn-O-Si 結合に帰属されるピークが  $900\text{ cm}^{-1}$  に観測された。APTES を用いたフィラーの修飾では、APTES が加水分解された後に形成されるシラノール基が、フィラー表面に存在する水酸基と脱水縮合することで結合するということが知られている。APTES の ZnO 粒子の表面修飾では、 $900\text{ cm}^{-1}$  に Zn-O-Si 結合に起因するピークが観測されたことから明らかのように、APTES が ZnO 粒子と表面水酸基を介して結合していることが明らかとなった。

APTES のシラノール基は ZnO 粒子の Zn と結合するが、結晶面ごとに Zn 原子の分布は異なるので反応性も異なると予想される。まず Zn の分布が最も豊富な  $c$  面では、APTES による被覆量が最も高い結晶面となる。 $c$  面に分布する Zn の結合距離は  $3.24\text{ \AA}$  であり、これはシラノール基の Si-O 結合間距離( $1.64\text{ \AA}$ )の 2 倍に相当する。そのため、 $c$  面では図 5 のように APTES 同士がシロキサン結合を形成すると考えられる。一方、 $ab$  面では Zn と O がそれぞれ露出しており、Zn-O 結合間距離は  $3.21\text{ \AA}$  で、Zn-O-Zn の Zn 間の距離は  $5.20\text{ \AA}$  となる。これは、Si-O 結合間距離と比較すると大きく、 $ab$  面では APTES 同士がシロキサン結合を形成しないことが予想される。このことから、ZnO 粒子の  $c$  面は APTES によって完全に被覆されるが、 $ab$  面では完全に被覆されることはなく、O が露出した状態となると考えられる。

一方、APTES を用いた表面処理が ZnO 粒子の形状に及ぼす影響を検討するために、SEM 観察を行った。SEM 像を見ると、APTES による表面処理の前後で、六角板状 ZnO 粒子の形状に変化は見られなかった。APTES が脱水縮合することで、ZnO 粒子同士を凝集させてしまう可能性を懸念していたが、粒子が凝集した様子は観察されなかった。このことから、APTES を用いた ZnO 粒子の表面処理では、粒子の形状には影響を及ぼさないことが分かった。

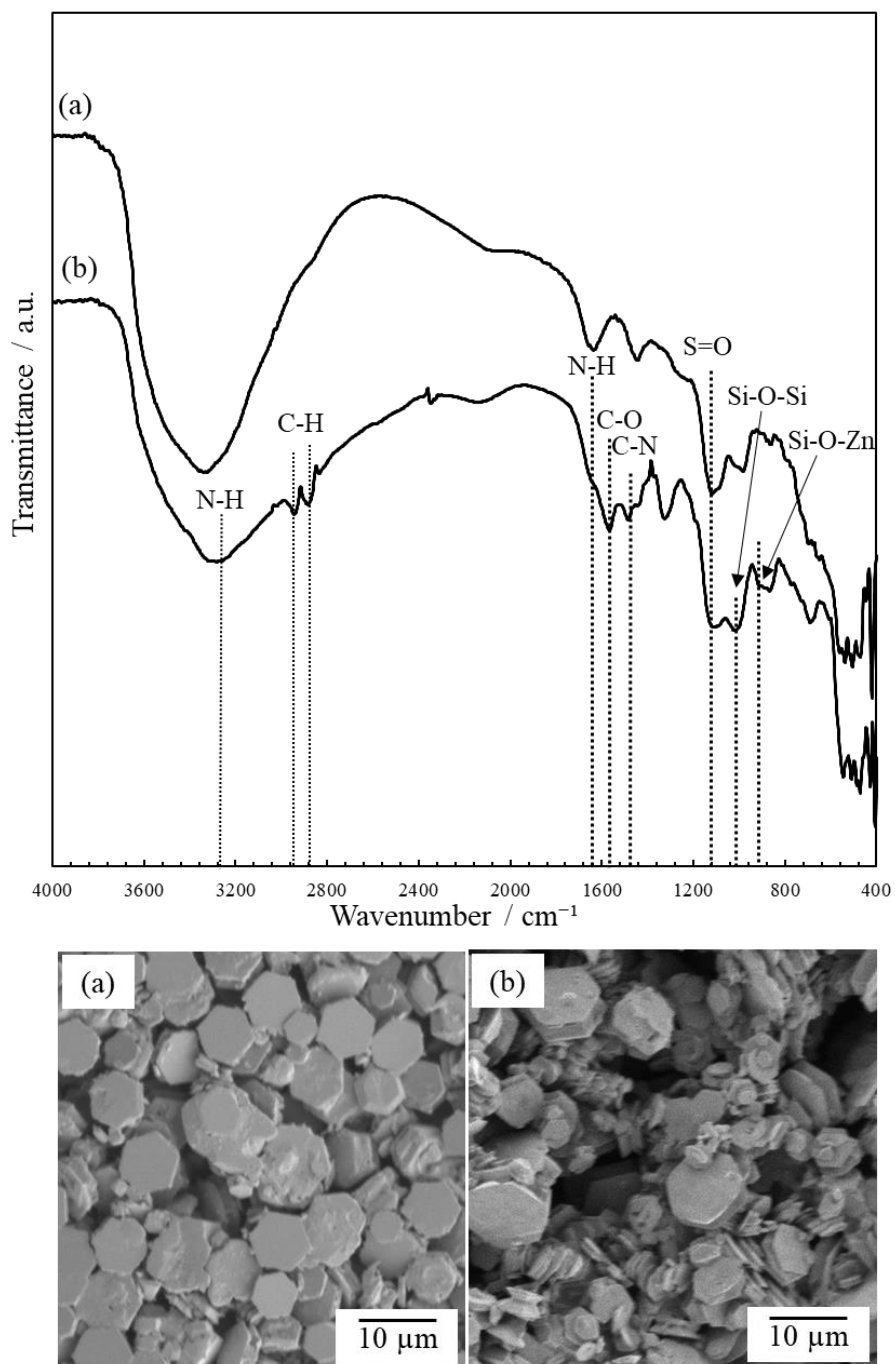


図4 六角板状 ZnO 粒子(a)および APTES を用いて表面処理をした六角板状 ZnO 粒子(b)の

FTIR スペクトルと SEM 像

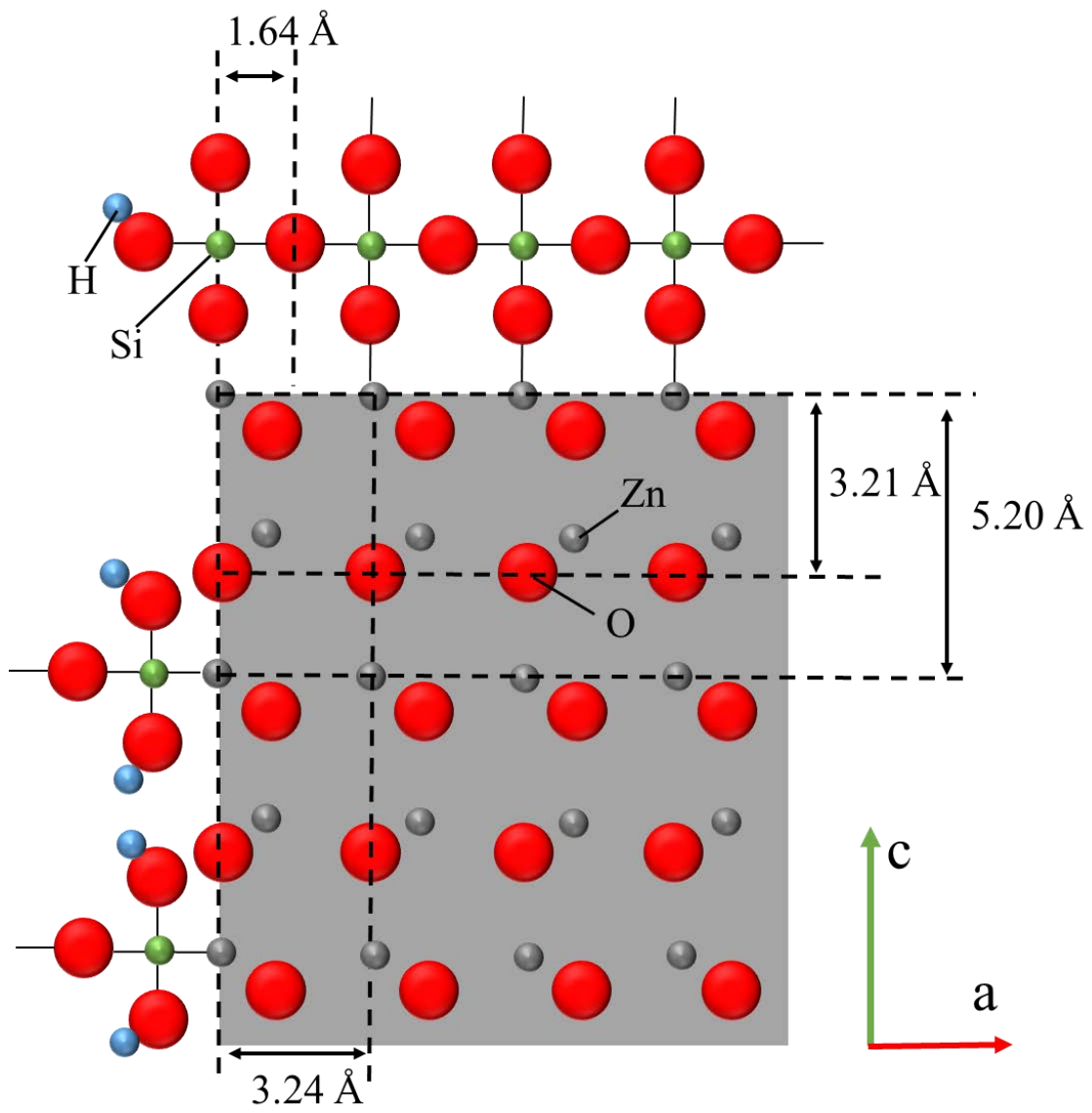


図5 シラン処理した ZnO 粒子の模式図

#### 4.3.2 HAp/ZnO 複合粒子の調製

まず、反応時間を 6 h として調製した複合粒子の XRD パターンを図 6 に示す。APTES の処理濃度が  $n=0.5\sim 5.0$  での ZnO/APTES を基板粒子として用いた場合、ZnO に帰属される回折ピークが観測された。これらの回折ピークは、未処理の ZnO 単結晶粒子と比較しても相違ないものであった。しかしながら、APTES で表面処理をしていない ZnO/APTES( $n=0$ )を基板粒子として用いた場合、ZnO に帰属される回折ピークだけでなく、 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  に帰属される回折ピーク<sup>41,42)</sup>も観測された。この試料では、 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  に帰属される回折ピーク以外は観測されず、他の化合物は生成されていないことが示唆された。6h の反応条件下において、APTES で処理していない ZnO 粒子を HAp 生成のための基板粒子として用いた場合では、 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  が生成された。一方で、APTES で処理した ZnO 粒子を用いた場合では、XRD パターンに変化がないことから、 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  や HAp などのリン酸カルシウム化合物が生成されていないことが示唆された。

図 7 および図 8 に、反応時間を 12 h および 24 h として調製した複合粒子の XRD パターンをそれぞれ示す。まず、ZnO/APTES( $n=0$ )を基板粒子として用いた場合では、時間 12h および 24h で得られたいずれの試料も、ZnO に帰属される回折ピークだけでなく  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  に帰属される回折ピークが観測された。この結果は、反応時間を 6h として調製した試料と同様であった。一方で、ZnO/APTES( $n=0.5\sim 5.0$ )を基板粒子として用いた場合では、反応時間 12h および 24h のいずれの反応条件においても、 $2\theta=25.94^\circ$  の位置に ZnO と  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  とは異なる生成物に起因する回折ピークが観測された。この  $2\theta$  値は、HAp の(002)面に帰属される回折ピークの  $2\theta$  値とほぼ一致している。ただし、一つの回折ピークでは生成物の同定は難しく、この結果は HAp の生成している可能性を示唆している。

図 9 に反応時間を 48 h として調製した複合粒子の XRD パターンを示す。ZnO/APTES( $n=0$ )を HAp 生成のための基板粒子として用いた場合では、反応時間 6~24 h の系で得られた試料と同様に、ZnO および  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  に帰属される回折ピークが観測された。しかしながら、ZnO/APTES( $n=0.5\sim 5.0$ )を HAp 生成のための基板粒子として用いた場合では、 $2\theta=25.94^\circ$  および  $2\theta=53.5^\circ$  の位置に、ZnO と  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  とは異なる新たな回折ピークが観測された。これらのピークは、HAp の(002)面および(004)面に帰属される回折ピークの  $2\theta$  値とほぼ一致しており<sup>43,45)</sup>、生成物が HAp であることが示唆された。Rodriguez-Lorenzo et al. が報告している単相の HAp 単結晶の XRD パターンと比較すると、いずれの  $2\theta$  値もわずかに広角度シフトしていることが分かる。Ca イオンよりもイオン半径の小さい 2 価カチオンは、HAp の Ca(1)および Ca(2)サイトと置換や固溶を起こす。Zn<sup>2+</sup>のイオン半径は 0.75 Å で、Ca<sup>2+</sup>の 1.00 Å よりも小さい値であるため、HAp の Ca サイトへ Zn<sup>2+</sup>は容易に置換固溶される。亜鉛固溶型の HAp では、Zn<sup>2+</sup>と Ca<sup>2+</sup>のイオン半径の差から、格子定数のうち  $a$  軸は伸長し、 $c$  軸は縮小することが知られている<sup>46,47)</sup>。そうすると、XRD パターンでは  $c$  軸に沿った結晶面によって回折するピークは広角度シフトを起こし、 $a$  軸に沿った結晶面によって回折するピークは低角度シフトを起こす。これらのことから、ZnO/APTES( $n=0.5\sim 5.0$ )を用いて調製した複合粒子における HAp は Zn<sup>2+</sup>を置換固溶している可能性が高いと考えられる。

HAp の(002)面に帰属される回折ピークに着目すると、反応時間が 12 h の系から出現し始めていることが分かる。また、この回折ピークの強度は、反応時間の増加に伴って増加している。このことは、HAp の核生成反応が 12 h 前後で始まり、そこから結晶成長が時間経過に伴って進行していくと考えられる。これらの結果より、APTES で表面処理した六角板状 ZnO 粒子を HAp 生成の足場として利用することで、HAp/ZnO 複合粒子は反応時間 12~48 h の条件で生成されることが分かった。



図 10-13 に、反応時間 6~48 h で得られた種々の複合粒子の FT-IR スペクトルをそれぞれ示す。ZnO/APTES( $n=0.5\sim 5.0$ )を用いて調製した複合粒子では、反応時間に依存せずすべての試料で同様のスペクトルが得られた。 $\text{PO}_4(\nu_2)$ および $\text{PO}_4(\nu_4)$ が $472\text{ cm}^{-1}$ <sup>48-50</sup>および $564\text{ cm}^{-1}$ 、 $599\text{ cm}^{-1}$ <sup>48-50</sup>にそれぞれ観測された。また、 $1046\text{ cm}^{-1}$ および $1096\text{ cm}^{-1}$ に観測されたピークは、 $\text{PO}_4(\nu_3)$ の P-O 逆対称伸縮振動に起因するピークである。これらのリン酸基のピークは HAp に特有なものである。加えて、 $\text{CO}_3$ に帰属される吸収ピークが $1440\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ 近傍に観測された<sup>51,52</sup>。これらのことは、HAp/ZnO 複合粒子における HAp が $\text{CO}_3$ を固溶した、B タイプの炭酸型 HAp が含まれていることを示唆している<sup>51,52</sup>。HAp に特有なリン酸基のピークや、 $\text{CO}_3$ に由来するピークはすべての試料で同様に観測されたが、反応時間が 6~24h の試料では、C-H 逆対称伸縮振動に由来するピークが $2875\text{ cm}^{-1}$ および $2931\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ観測された。これらは、APTES のアルキル鎖に起因するものである。反応時間が 6~24 h の条件では、生成した HAp が基板となる ZnO 粒子を完全に覆っておらず、APTES で面修飾した面が露出した部分が存在する可能性が示唆された。しかしながら、C-H 逆対称伸縮振動に起因するピークは、反応時間を 48h として調製した試料では観測されなかった。HAp の ZnO 粒子表面における被覆率が反応時間に伴って増加することから、ZnO 粒子表面上における HAp の生成および結晶成長が反応時間の増加とともに進行していくことが分かった。

次に、種々の反応時間条件で得られた HAp/ZnO 複合粒子の SEM 像を図 14 に示す。図 4a にも示したように、STS 存在下で得られる六角板状 ZnO 粒子は、非常に平滑な表面を有している。しかしながら、反応時間を 6h とし、ZnO/APTES( $n=0$ )を HAp の生成のための足場として用いた系では、その *c* 面に微細な孔が観察されただけでなく、六角形の角が取れたような丸みを帯びた形状となっていることが分かる。さらに、反応時間を 12~24 h と増加させると、基板として用いた六角板状 ZnO 粒子が徐々に溶解していく様子が観察され、反応時間 48h の時点ではその形状を保てていない。このことは、HAp 前駆溶液中で、APTES で表面処理していない ZnO 粒子は溶解してしまうことを示唆している。これとは対照的に、ZnO/APTES( $n=0.5\sim 5.0$ )を基板として用いた系では、反応時間が増加しても ZnO 粒子が溶解しているような様子は観察されず、反応時間 48 h の時点でも六角板状を保っている。それだけでなく、ZnO 粒子の表面には、それとは異なる生成物によって被覆されている様子が観察された。反応時間が増加するとともに、ZnO 粒子の表面で生成物が生成されている様子が観察されている。

この生成物が HAp であるかどうかを判断するため、反応時間を 48h として調製した複合粒子の元素マッピング分析を行った。その結果を図 14 に示す。ZnO/APTES( $n=0\sim 5.0$ )を対象に、カルシウム、リン、亜鉛の元素分布を測定した。ZnO/APTES( $n=0$ )を基板粒子として用いた場合、カルシウム、リン、亜鉛の元素分布位置は一致していないことが分かった。APTES で表面処理していない ZnO 粒子を HAp の生成の足場として利用すると、ZnO 粒子表面ではなく溶液のバルク中で $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ が生成するということが明らかとなった。一方で、ZnO/APTES( $n=0.5\sim 1.0$ )を基板として用いた場合、カルシウム、リン、亜鉛の元素分布位置はほぼ一致していることが分かった。このことは、ZnO 粒子表面上に HAp を生成していることを表している。ただし、しかし、ZnO/APTES( $n=0.5, 3.0$ )では、カルシウムとリンの分布は ZnO 近傍に見られるものの、ほとんどが ZnO 粒子の側面 (*ab* 面) であり、*c* 面にはほとんど分布していない。特に、ZnO/APTES( $n=5.0$ )を用いて調製した複合粒子では、カルシウムとリンの元素分布が著しく低い結果となった。

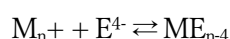
ここで、種々のリン酸カルシウム化合物の形成機構について考察する。第一に、ZnO 粒子に対する APTES の表面処理が、生成物に与える影響について考える。まず、ZnO 粒子の表面に APTES が存在していない場合、EDTA が溶解している pH4 の HAp 前駆溶液中では ZnO 粒子が容易に溶解することが予想される。

そのため、ZnO 粒子中から Zn<sup>2+</sup>が溶出し、溶液中に拡散すると、リン酸イオンや EDTA-Ca キレートと互いに反応し、ZnO 粒子の表面ではないところで CaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が生成すると考えられる。CaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の生成のために ZnO 粒子は Zn<sup>2+</sup>イオンが多量に放出される必要があるため、六角板状 ZnO 粒子はその形状を保てなくなる。一方、APTES で表面処理をした ZnO 粒子では、APTES 分子が粒子表面をコーティングすることで HAp 前駆溶液中での溶解を妨げる効果が期待される。加えて、APTES はシラノール基を介して ZnO 粒子と結合していることから、ZnO/APTES 粒子の表面はアミノ基を有することとなる。そのため、粒子のζ電位は正の電荷を有することから、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>や OH<sup>-</sup>といったアニオン種は、ZnO/APTES 粒子に対して静電的相互作用によって吸着を起こす。これにより、HAp の生成を ZnO 粒子表面で誘引させることが可能となる。

第二に、APTES の表面処理濃度が生成物に及ぼす影響について考える。処理濃度が n≤1.0 では、APTES は ZnO 粒子の表面に単分子の被膜を形成する。そのため、ZnO/APTES 粒子の表面は平滑な構造を保つと考えられる。それとは対照的に、処理濃度が n>1.0 では、均一な単分子層ではなく ZnO 粒子の表面上で局所的にオリゴマー化することが予想される<sup>53)</sup>。そうすると、ZnO/APTES 粒子の表面構造は平滑さを失う。その結果、均一な単分子層被膜を形成する n=1.0 の ZnO/APTES 粒子では、ほかの処理濃度の ZnO/APTES 粒子と比較して最も平滑な表面を有するため、HAp の生成の足場として好ましいと考えられる。

最後に、HAp/ZnO 複合粒子との形成メカニズムの違いについて考察するために、HAp の前駆溶液の pH 変化を 0h(ZnO/APTES 粒子を添加して直後)から 48 h まで調査した。この結果を図 16 に示す。図 16 をみると、ZnO/APTES(n=0)を用いた場合と ZnO/APTES(n=0.5~5.0)を用いた場合では、時間経過に伴う溶液の pH の増加傾向に顕著な違いがあることが分かる。ZnO/APTES(n=0)を用いた場合では、0.5~1.0 h の区間で急激に pH が増加し、2.0 h の時点で pH の値が約 6.3 となった。その後 48 h までは pH が一定の値をとることが分かった。一方で、ZnO/APTES(n=0.5~5.0)を用いた場合では、反応時間に伴い pH は徐々に増加しており、APTES の処理濃度には依存せず同じ増加傾向を示した。反応時間が 10 h の時点で pH の値は 6.5 を示し、48 h まで一定であった。この違いは、HAp 前駆溶液中での、ZnO 粒子から放出される Zn<sup>2+</sup>イオンの溶出量および溶出速度が影響していると考えられる。

本実験では、Ca<sup>2+</sup>と PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の反応阻害のために、EDTA を使用している。EDTA-Ca キレートは溶液中で形成されているが、ZnO 粒子から溶出する Zn<sup>2+</sup>の影響を受けて構造が変化する。EDTA(E<sup>4-</sup>)と金属イオン(M<sub>n</sub>)のキレート化反応は、次の式から与えられる。



平衡定数 k は次の式で与えられる。

$$k = [ME_{n-4}] / [M_{n+}] [E^4]$$

k 値は pH に依存して変化するが、系内が同じ条件であれば k 値の低い中心金属イオンを含むキレート構造は、それよりも k 値の高い中心帰属イオンが存在するとイオン交換を起こし構造をへんかさせる。Zn<sup>2+</sup>を中心金属イオンとした場合の EDTA キレートの k 値は、Ca-EDTA の k 値よりもはるかに高いことが知られている<sup>54,55)</sup>。そのため、液中で ZnO 粒子から溶出した Zn<sup>2+</sup>は Ca-EDTA キレートと交換反応を起こし、

Zn-EDTA キレート の形成にともなって  $\text{Ca}^{2+}$  は放出される。これを考慮すると、種々のリン酸カルシウム化合物の生成メカニズムは図 17 のようになると考えられる。まず、APTES を用いて表面処理をした六角板状 ZnO/APTES 粒子では、粒子表面に配向するアミノ基が吸着点として作用することから  $\text{PO}_4^{3-}$  や  $\text{OH}^-$  を表面に吸着させることが可能となる。加えて、表面処理されることによって HAp の生成条件下での ZnO の溶解度を下げることができることから、液中において粒子を溶解させることなく形状を維持できる。これによって、EDTA キレートから溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  は、粒子表面に存在する種々のイオンと反応することで HAp/ZnO 複合粒子が生成されたと考えられる。一方で、APTES を用いて表面処理をしていない六角板状 ZnO 粒子を用いた場合では、吸着点がないので  $\text{PO}_4^{3-}$  や  $\text{OH}^-$  を表面に吸着させることができない。さらに、pH4~6 までの液中における ZnO の溶解度は高く、粒子は次第に溶解してしまい元の粒子形状を維持できなくなる。そのため、APTES で表面処理した ZnO 粒子を用いた場合と比較して、 $\text{Zn}^{2+}$  の溶出量が多くバルクにおいて  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  が生成されたと考えられる。

ZnO 粒子の表面上における HAp の生成や、バルクにおける  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  の生成は、Ca-EDTA キレートと ZnO 粒子から溶出した  $\text{Zn}^{2+}$  との交換反応が関与していることが明らかとなった。そこで、比較のためにイオン化が容易に起こらない Si と、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  を含んでいる酸化物(マイカとシリカ)を用いて同様の実験を行った。APTES による被覆率が  $n=1.0$  となるよう表面処理をしたマイカおよびシリカを用いた。図 18 に、HAp との複合化のための処理を施したマイカおよびシリカの XRD パターンおよび SEM 像をそれぞれ示す。図 18 を見ると、いずれの試料においても処理の前後で XRD パターンや観察される粒子の形状に変化がなかったことから、HAp やその他のリン酸カルシウム化合物が生成されていないことが示唆された。これらの試料について FT-IR スペクトルを測定した(図 19)。シリカおよびマイカの Si-O-Si に起因する吸収ピーク、Si-O-Al に起因する吸収ピークがそれぞれ観測された<sup>56,57)</sup>。また、いずれの試料においても表面処理に用いた APTES に起因する C-H 逆対称伸縮振動、C-O 逆対称伸縮振動、C-N 逆対称伸縮振動がそれぞれ観測された。しかしながら、HAp の  $\text{PO}_4^{3-}$  に由来する種々の吸収ピークは観測されなかった。さらに、EPMA を用いた元素マッピング分析では(図 20)、Si や Al の分布は観察されたものの、Ca や P の分布は観察されなかった。このことから、HAp やその他のリン酸カルシウム化合物が生成されていないことが明らかとなった。ZnO 粒子を用いた場合と同様に、HAp 前駆溶液中の pH 変化を調査した。その結果を図 21 に示す。ZnO 粒子を用いた場合と比較すると、マイカおよびシリカを用いた場合では、反応時間に伴って pH が変化していないことが分かった。これらの結果から、種々の酸化物を用いた場合では  $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Al}^{3+}$  などが溶出することなく Ca-EDTA キレート中の  $\text{Ca}^{2+}$  と交換反応が起こらないので、HAp などのリン酸カルシウム化合物が生成されないことが明らかとなった。

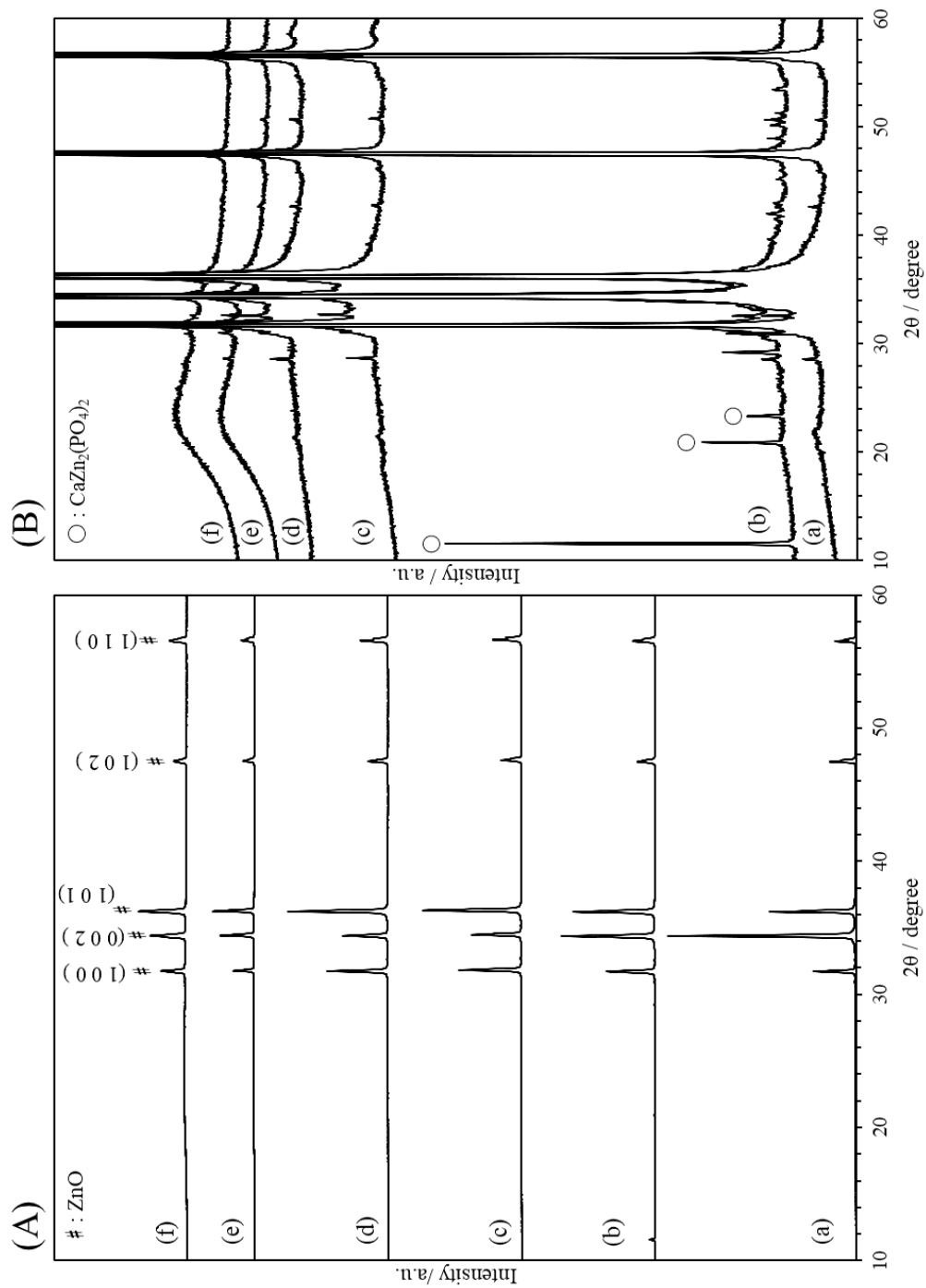


図 6 ZnO 粒子 (a) と反応時間 6 時間として (b)ZnO/APTES(n=0)、(c)ZnO/APTES(n=0.5)、(d)ZnO/APTES(n=3.0)、(e)ZnO/APTES(n=3.0)、(f)ZnO/APTES(n=5.0)をそれぞれ用いて調製した複合粒子の XRD パターン。(B)は(A)の縦軸を拡大したもの。

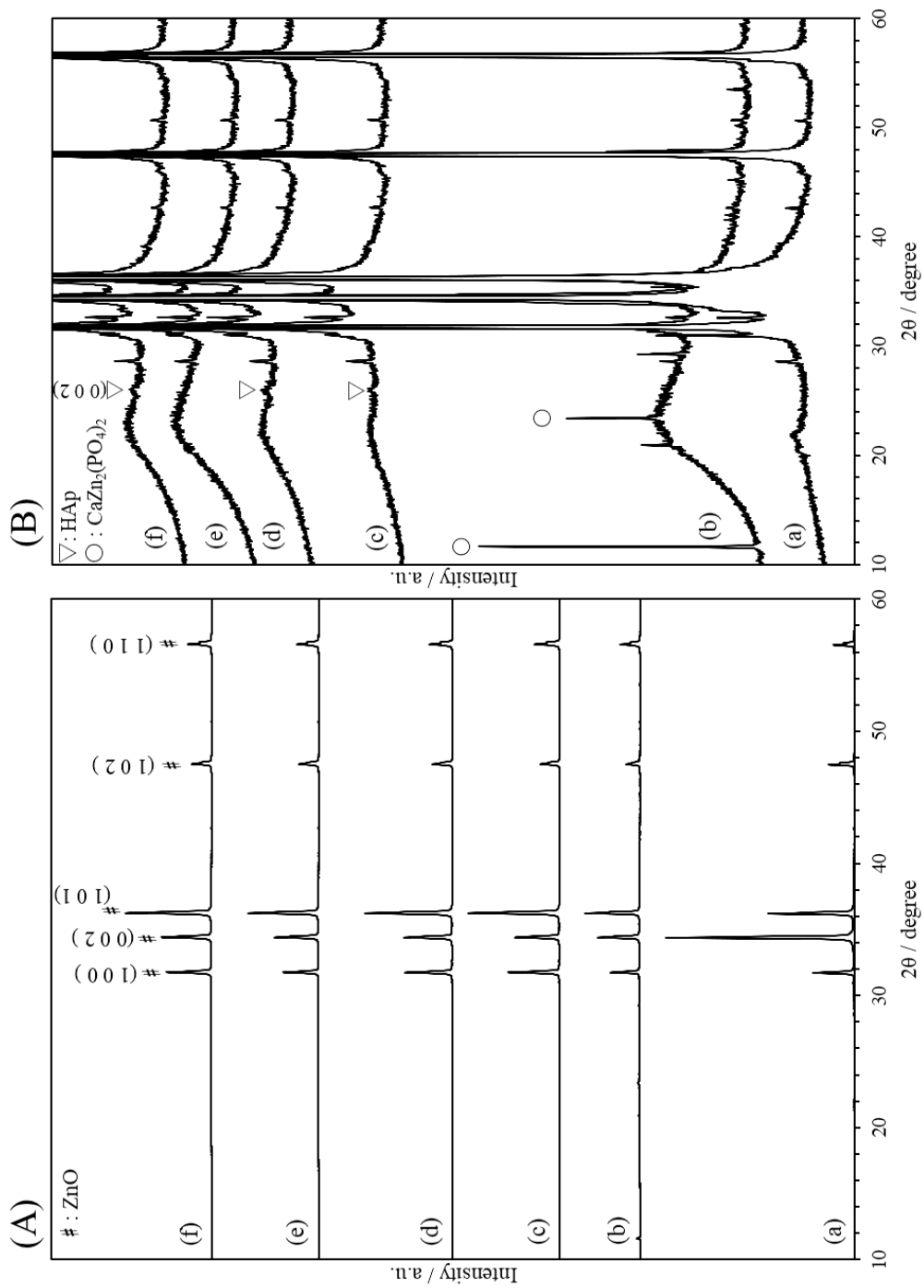


図 7 ZnO 粒子 (a) と反応時間 12 時間として (b) ZnO/APTES(n=0)、(c) ZnO/APTES(n=0.5)、(d) ZnO/APTES(n=3.0)、(e) ZnO/APTES(n=3.0)、(f) ZnO/APTES(n=5.0) をそれぞれ用いて調製した複合粒子の XRD パターン。(B) は (A) の縦軸を拡大したもの。

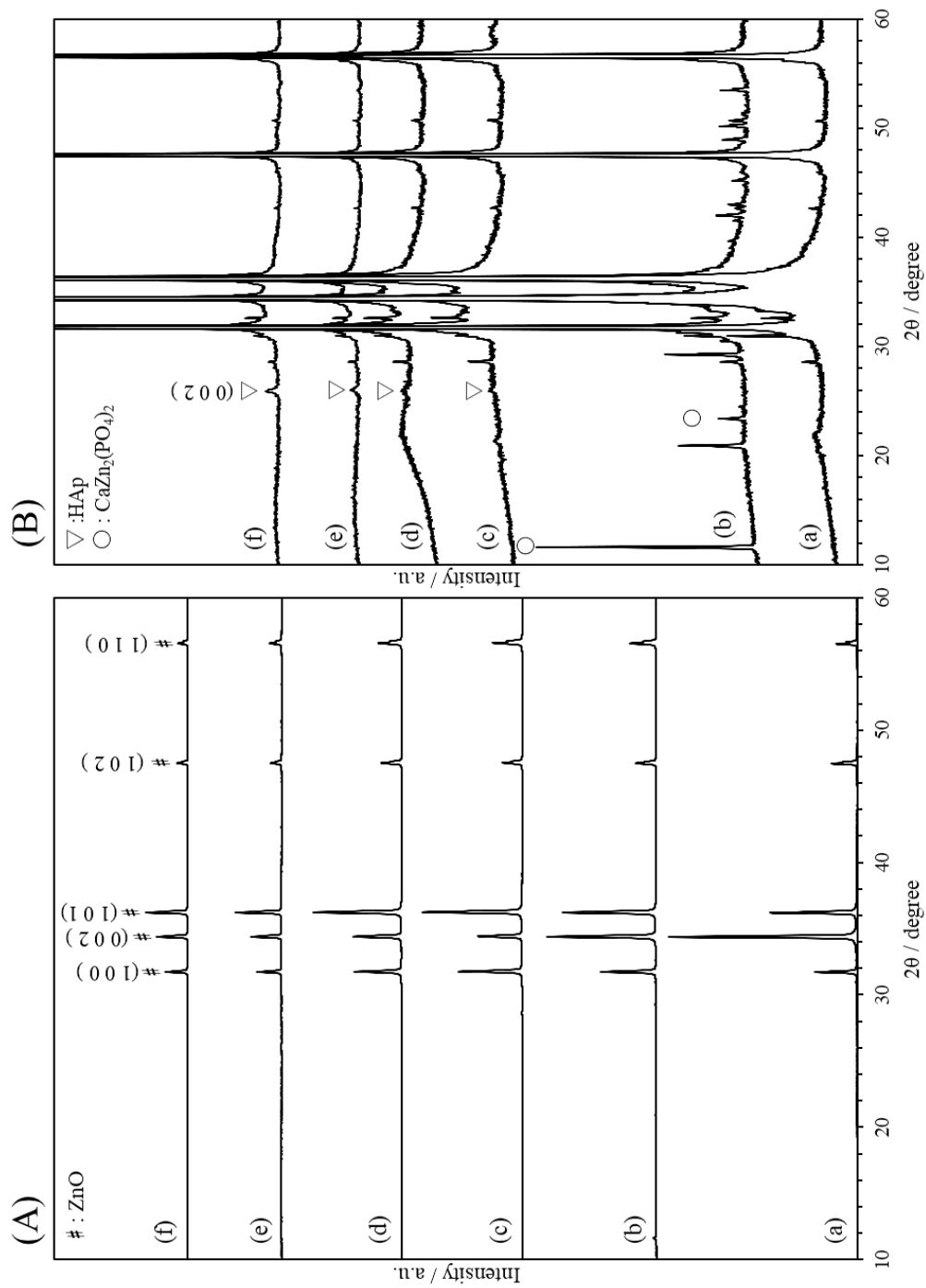


図 8 ZnO 粒子 (a) と反応時間 24 時間として (b)ZnO/APTES(n=0)、(c)ZnO/APTES(n=0.5)、(d)ZnO/APTES(n=3.0)、(e)ZnO/APTES(n=3.0)、(f)ZnO/APTES(n=5.0)をそれぞれ用いて調製した複合粒子のXRDパターン。(B)は(A)の縦軸を拡大したもの。

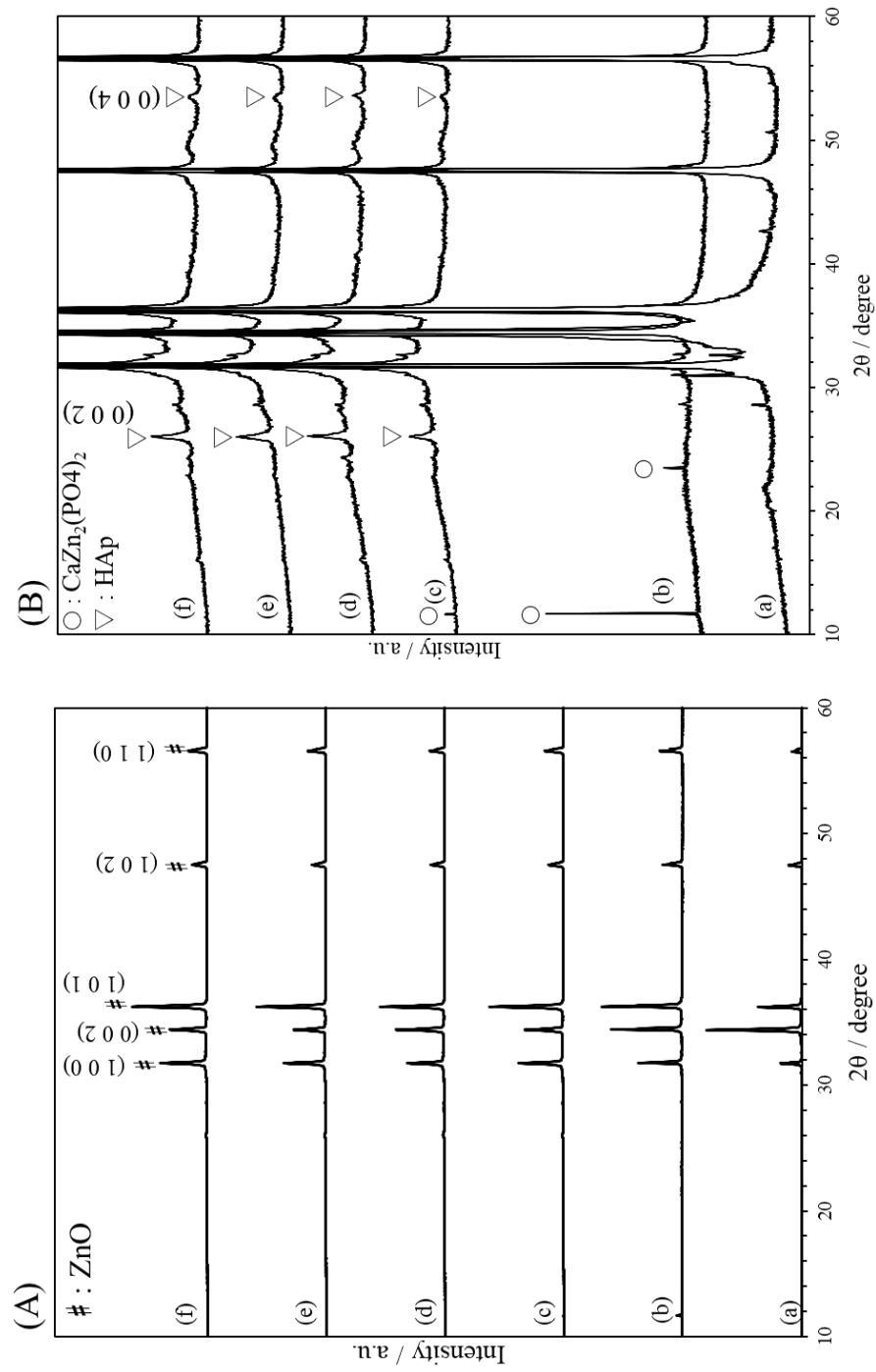


図 9 ZnO 粒子 (a) と反応時間 48 時間として (b)ZnO/APTES(n=0)、(c)ZnO/APTES(n=0.5)、(d)ZnO/APTES(n=3.0)、(e)ZnO/APTES(n=3.0)、(f)ZnO/APTES(n=5.0)をそれぞれ用いて調製した複合粒子の XRD パターン。(B)は(A)の縦軸を拡大したもの。

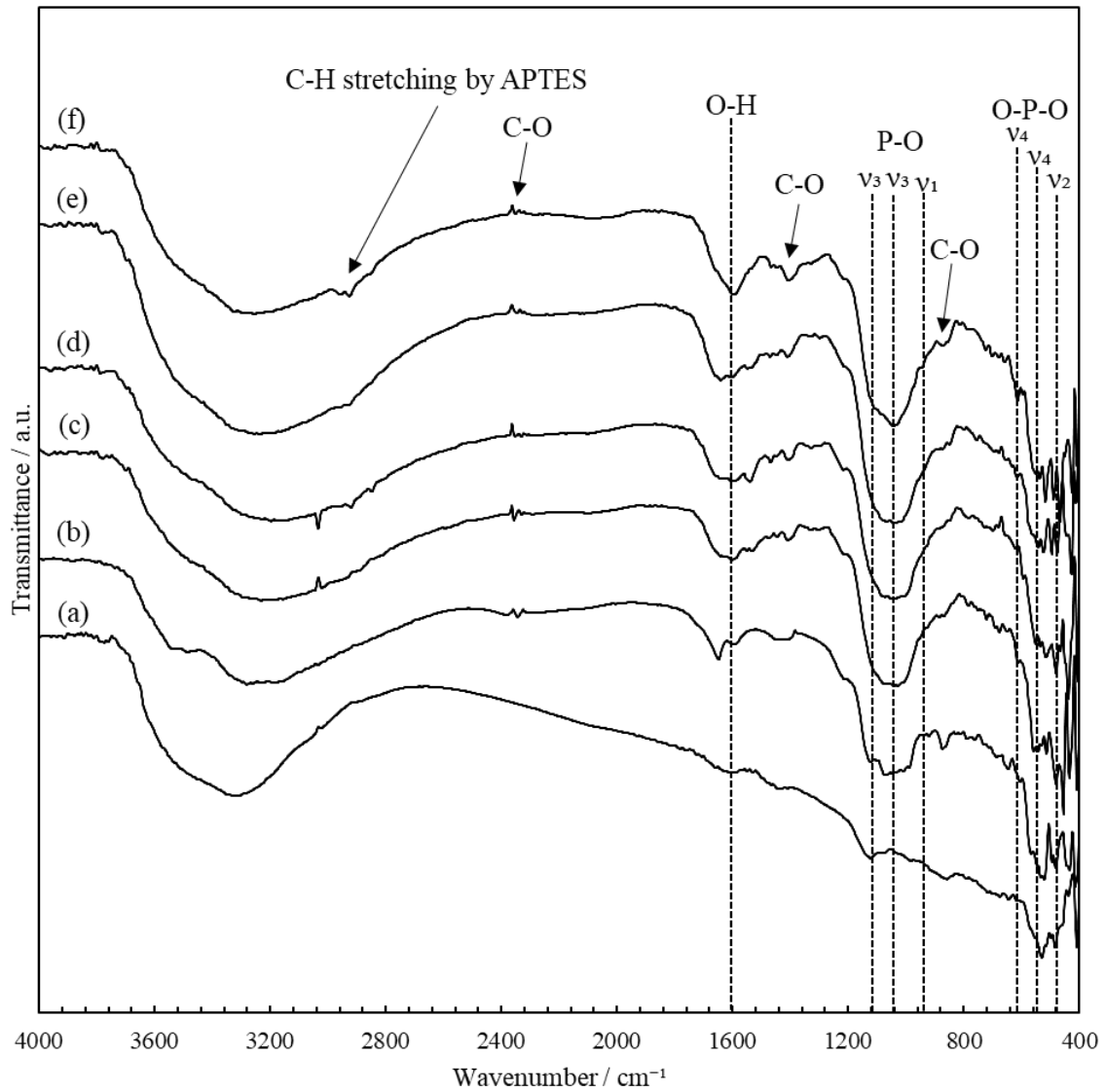


図 10 ZnO 粒子(a)と反応時間 6 時間として((b)ZnO/APTES(n=0)、(c)ZnO/APTES(n=0.5)、  
 (d)ZnO/APTES(n= 3.0)、(e)ZnO/APTES(n=3.0)、(f)ZnO/APTES(n=5.0)をそれぞれ用いて調製した  
 複合粒子の FT-IR スペクトル



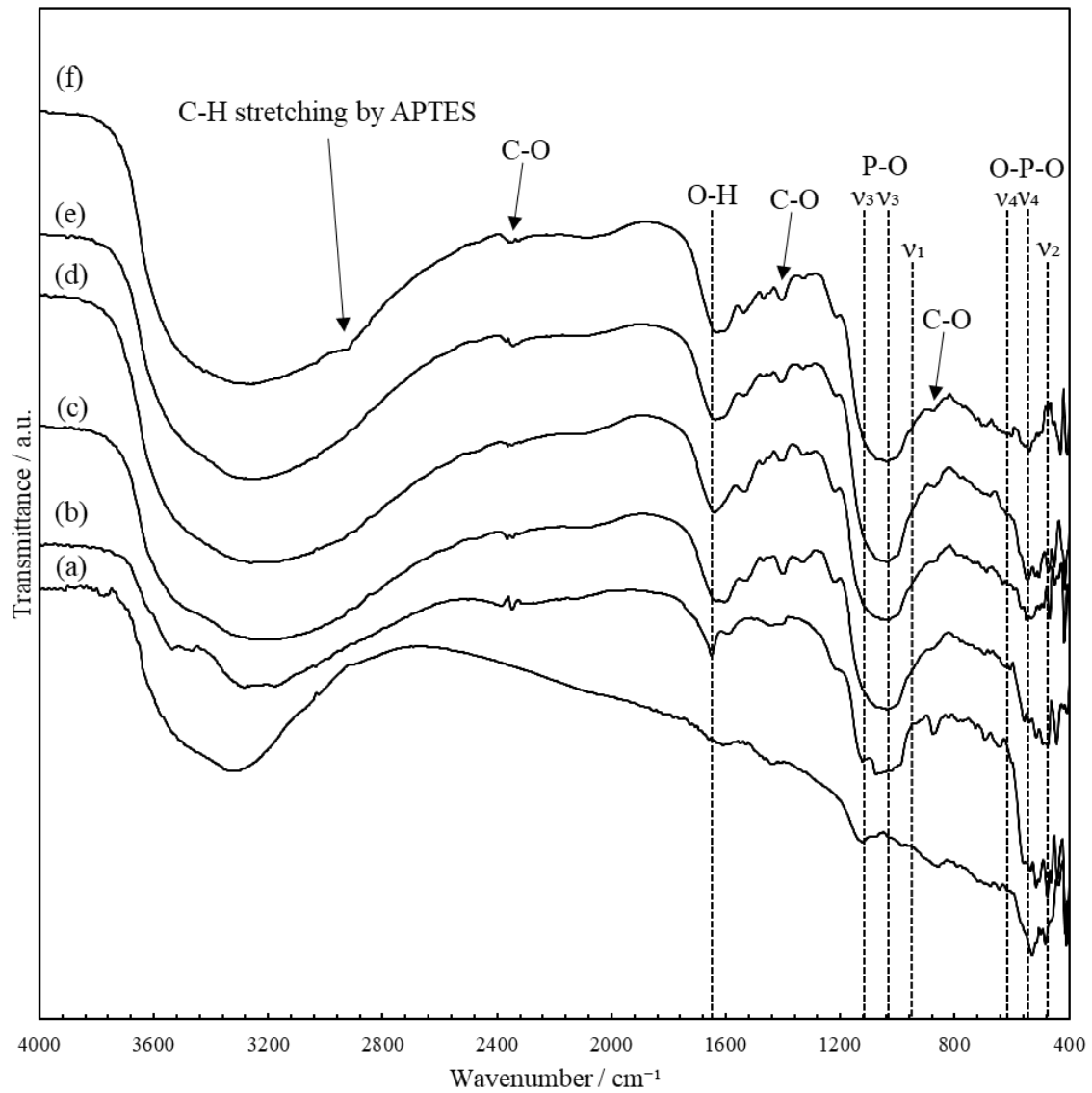


図 11 ZnO 粒子(a)と反応時間 12 時間として((b)ZnO/APTES(n=0)、(c)ZnO/APTES(n=0.5)、  
 (d)ZnO/APTES(n= 3.0)、(e)ZnO/APTES(n=3.0)、(f)ZnO/APTES(n=5.0)をそれぞれ用いて調製した  
 複合粒子の FT-IR スペクトル

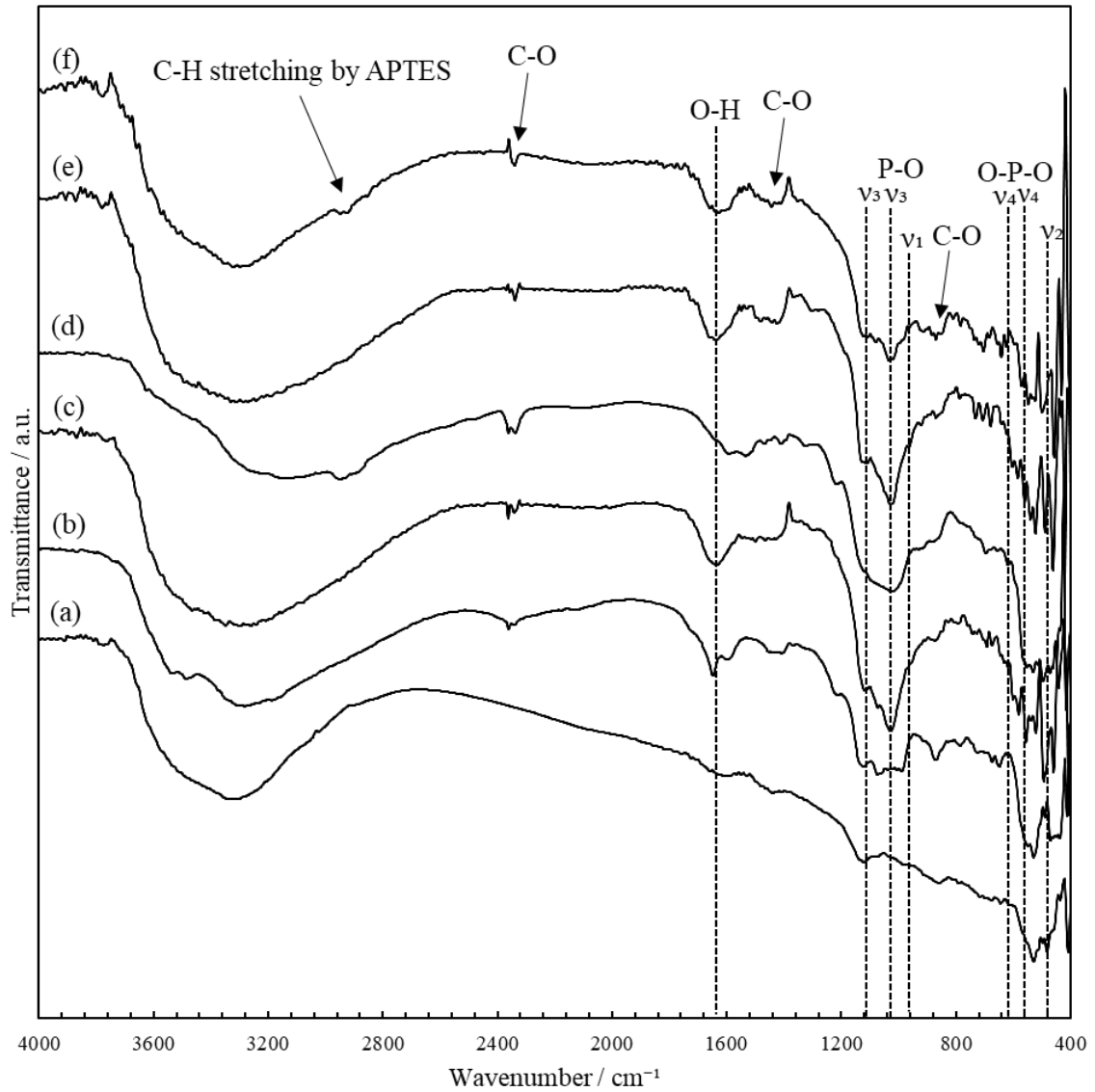


図 12 ZnO 粒子(a)と反応時間 24 時間として((b)ZnO/APTES(n=0)、(c)ZnO/APTES(n=0.5)、  
 (d)ZnO/APTES(n= 3.0)、(e)ZnO/APTES(n=3.0)、(f)ZnO/APTES(n=5.0)をそれぞれ用いて調製した  
 複合粒子の FT-IR スペクトル

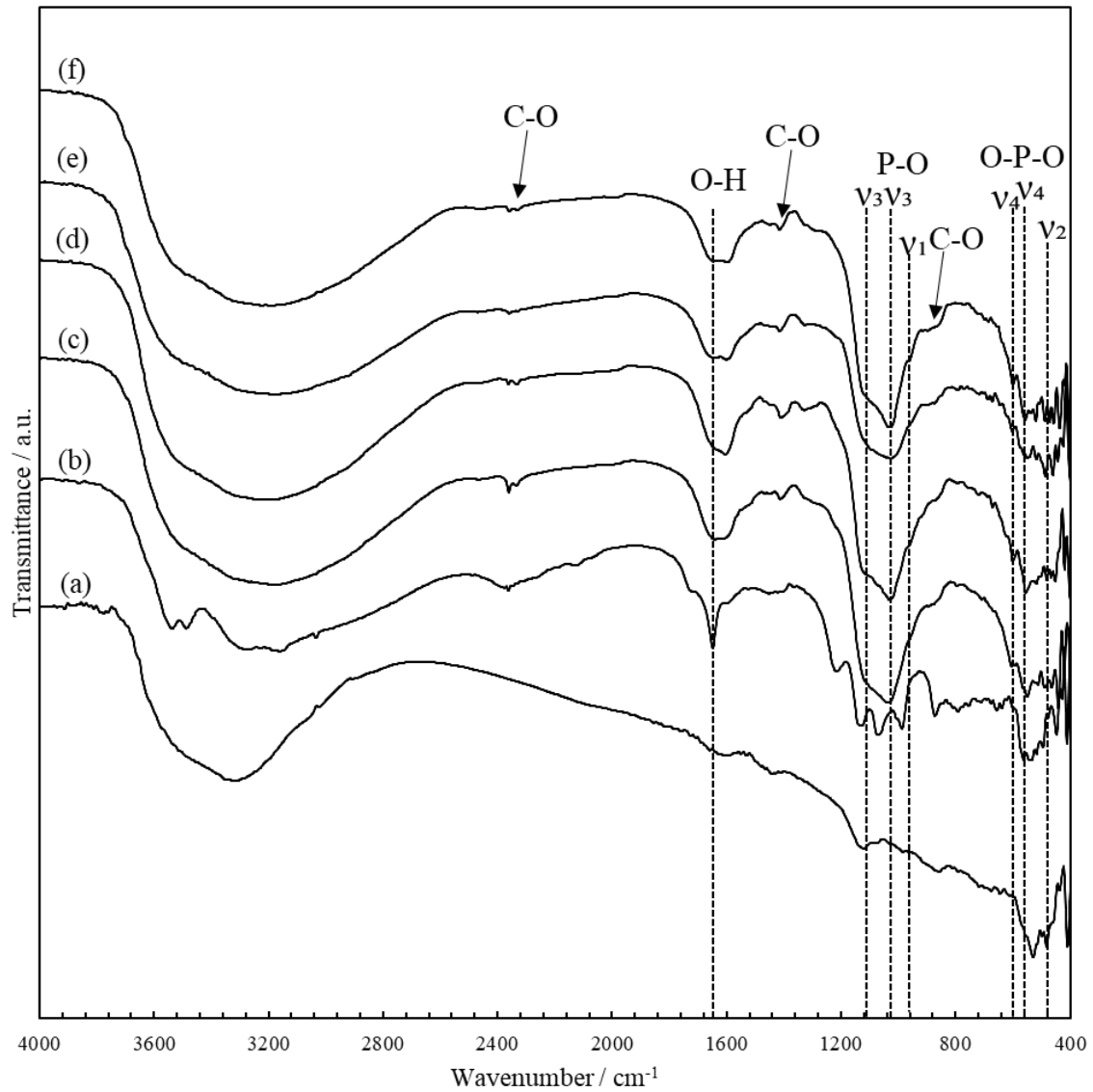


図 13 ZnO 粒子(a)と反応時間 48 時間として((b)ZnO/APTES(n=0)、(c)ZnO/APTES(n=0.5)、  
 (d)ZnO/APTES(n= 3.0)、(e)ZnO/APTES(n=3.0)、(f)ZnO/APTES(n=5.0)をそれぞれ用いて調製した  
 複合粒子の FT-IR スペクトル

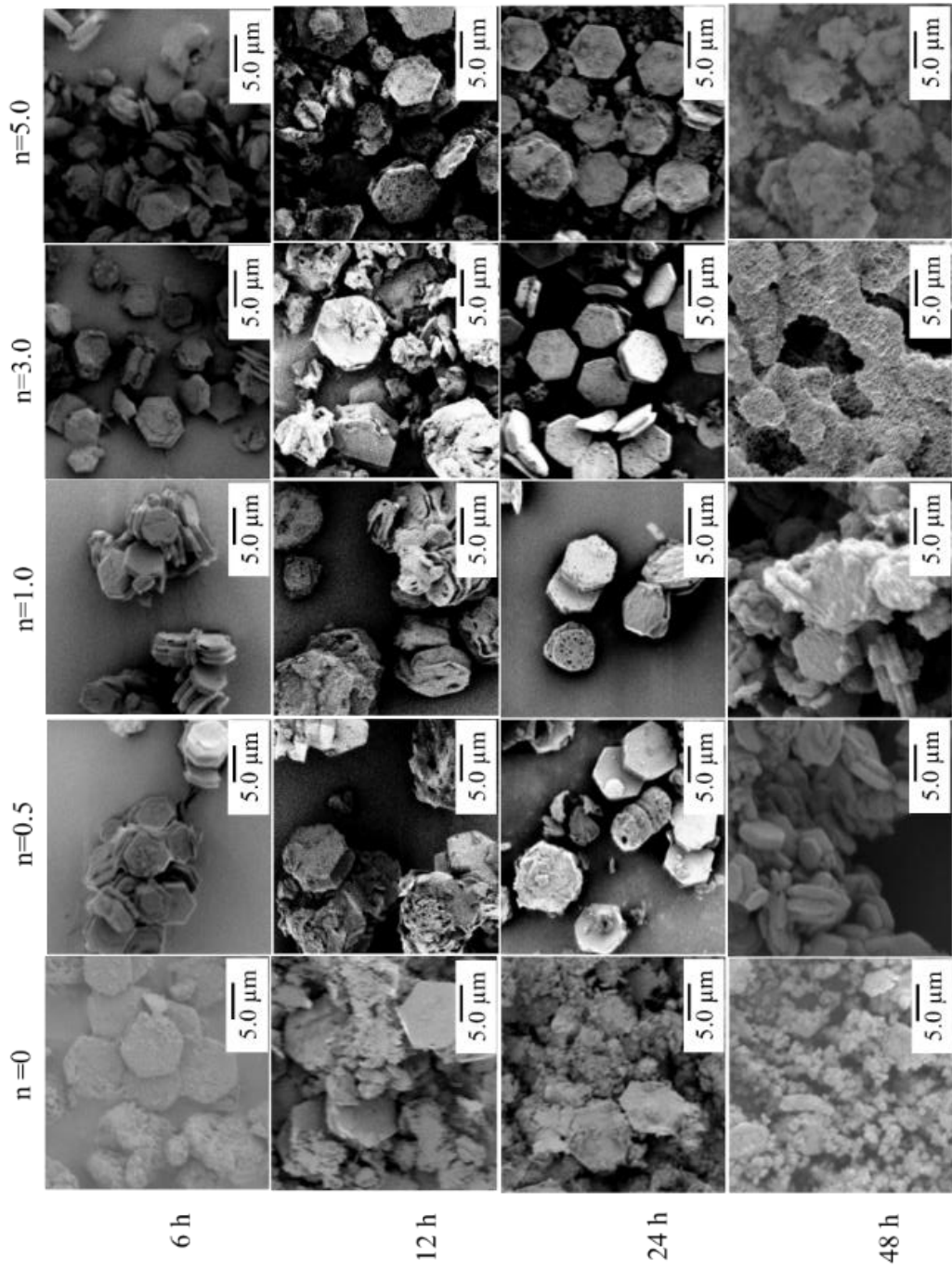


図 14 種々の反応条件で得られた HAp/ZnO 複合粒子の SEM 像。

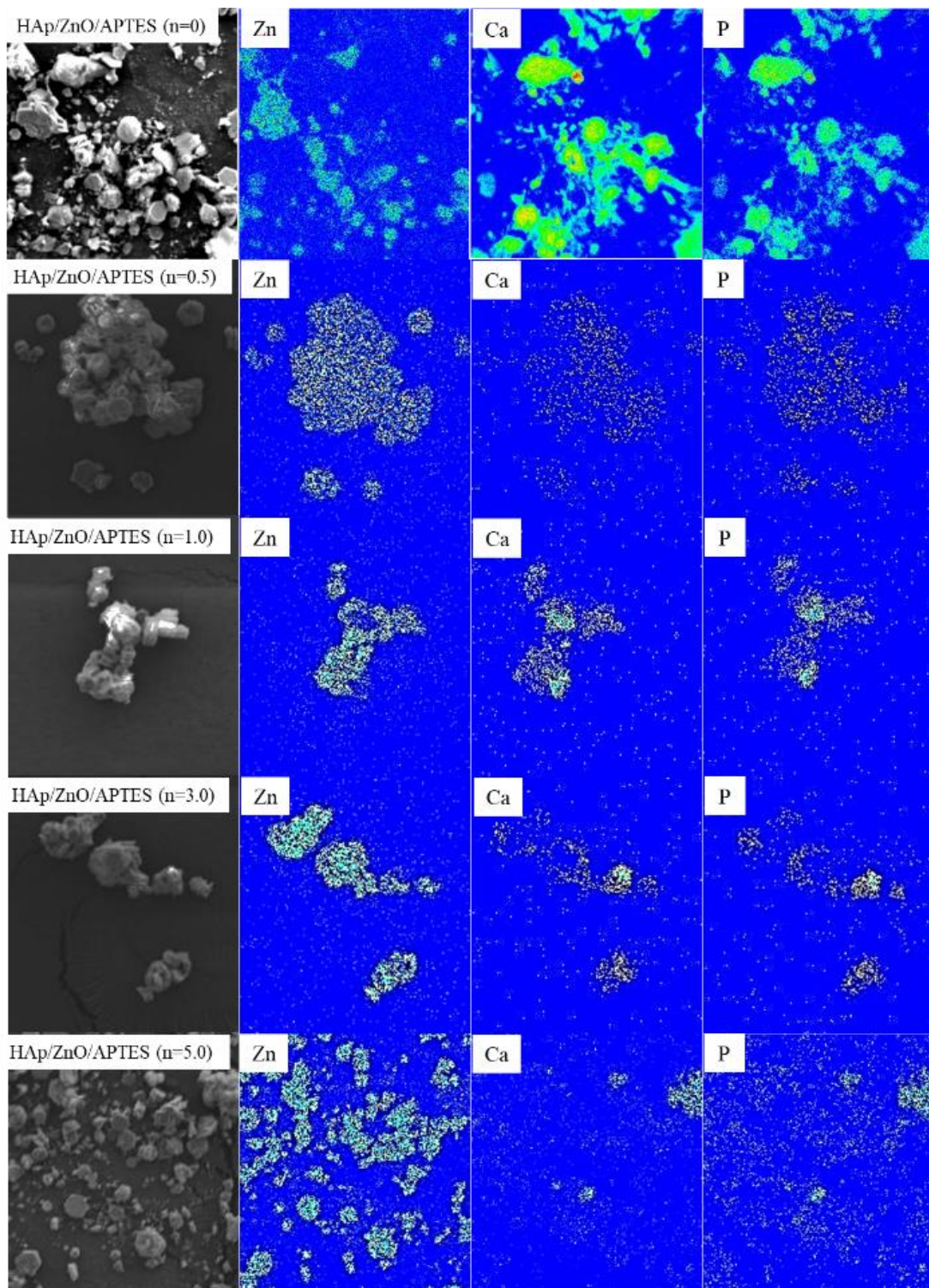


図 15 反応時間 48 h として調製した HAp/ZnO 複合粒子の元素マッピング分析結果

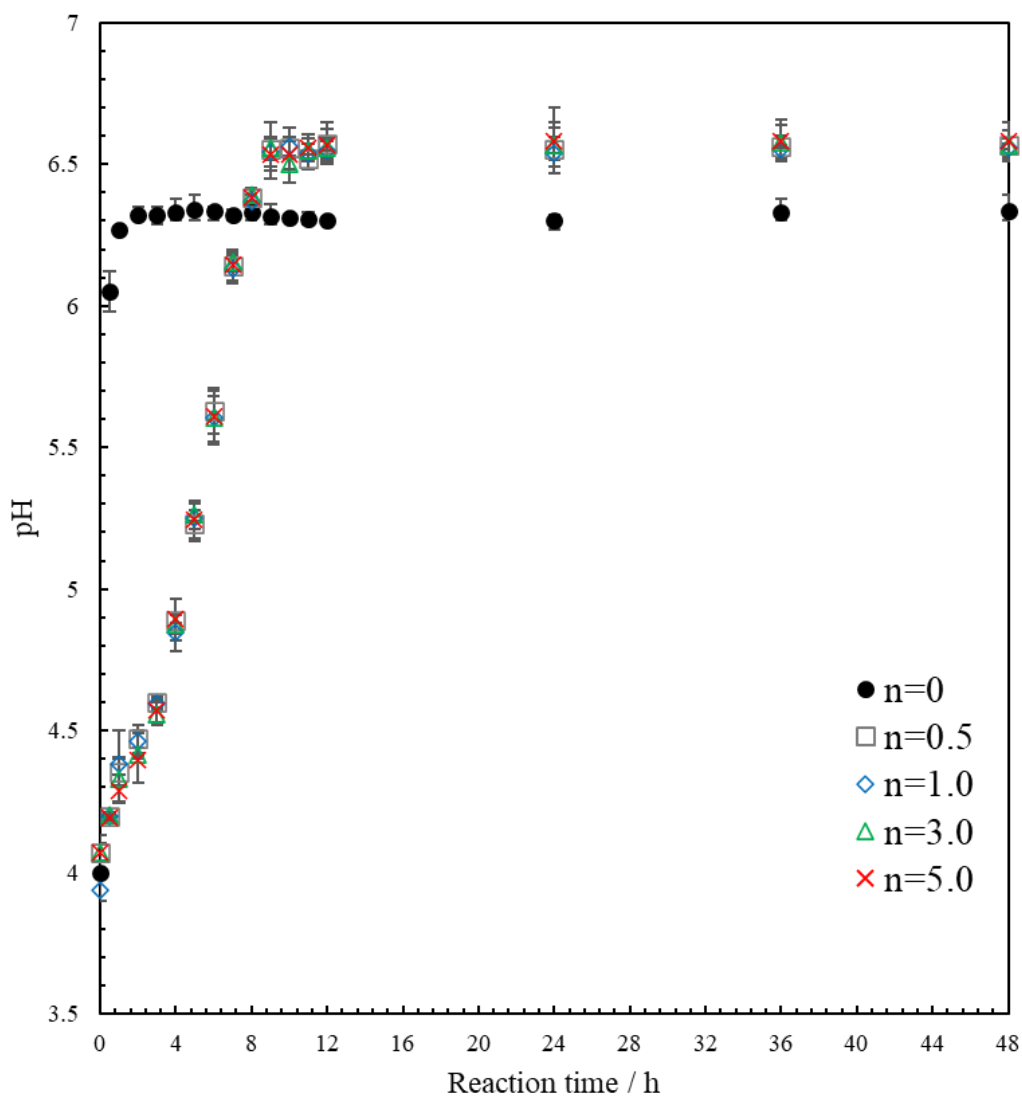


図 16 反応時間経過に伴う HAp 前駆溶液の pH 変化



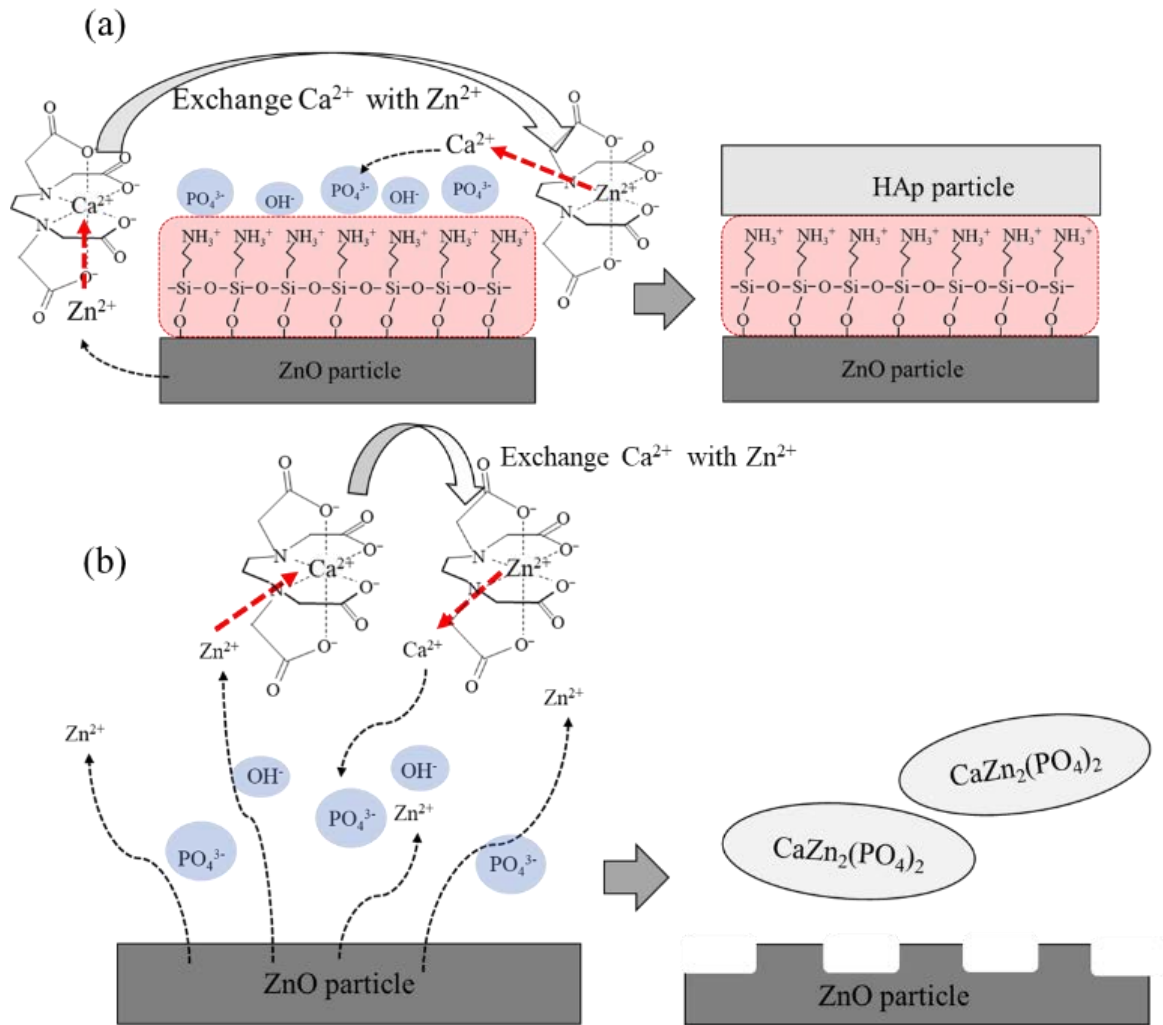


図 17 HAp/ZnO 複合粒子の生成メカニズム

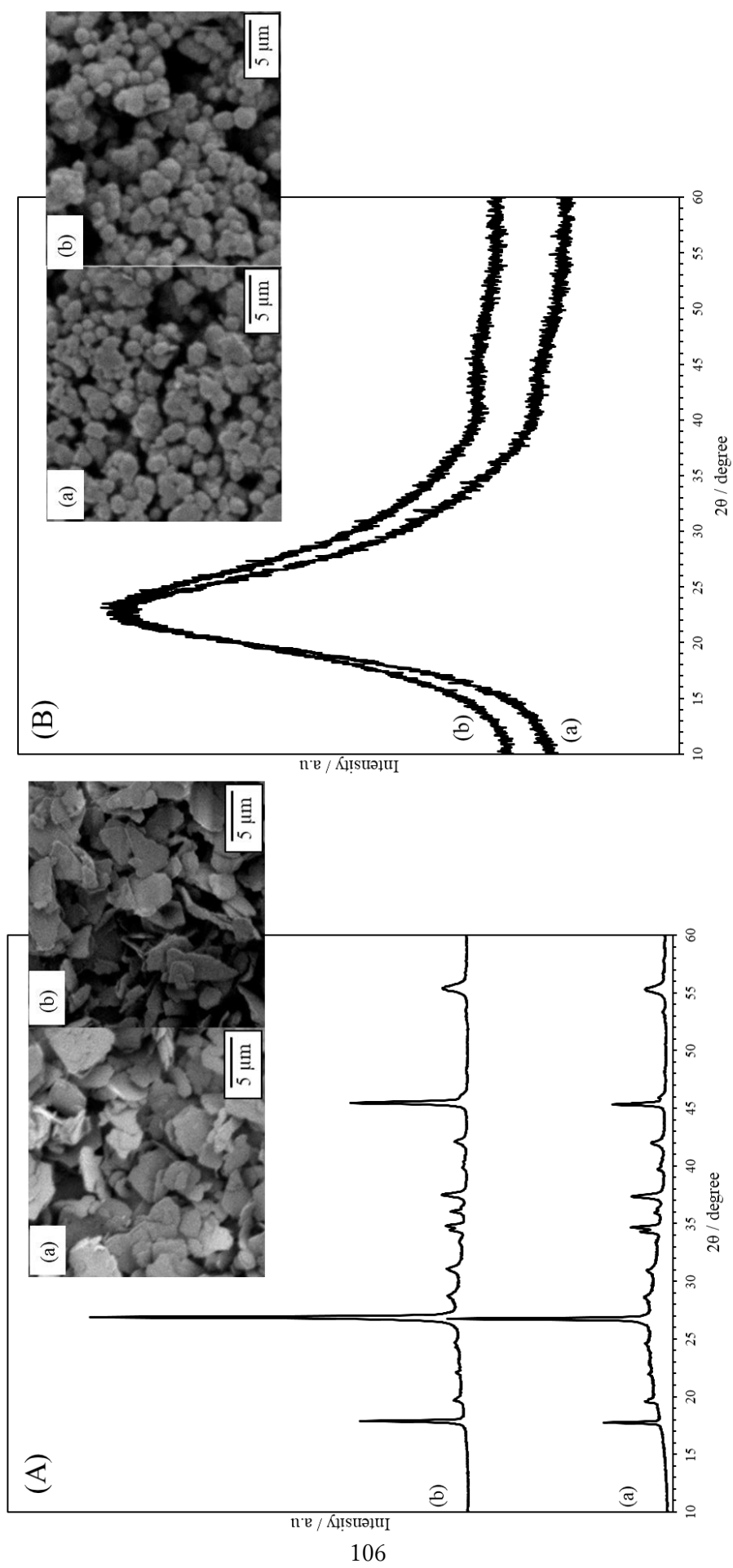


図 18 HAp 前駆溶液に浸漬させたマイカ(A)およびシリカ(B)の XRD パターンおよび SEM 像。(a: 浸漬前, b: 浸漬後)



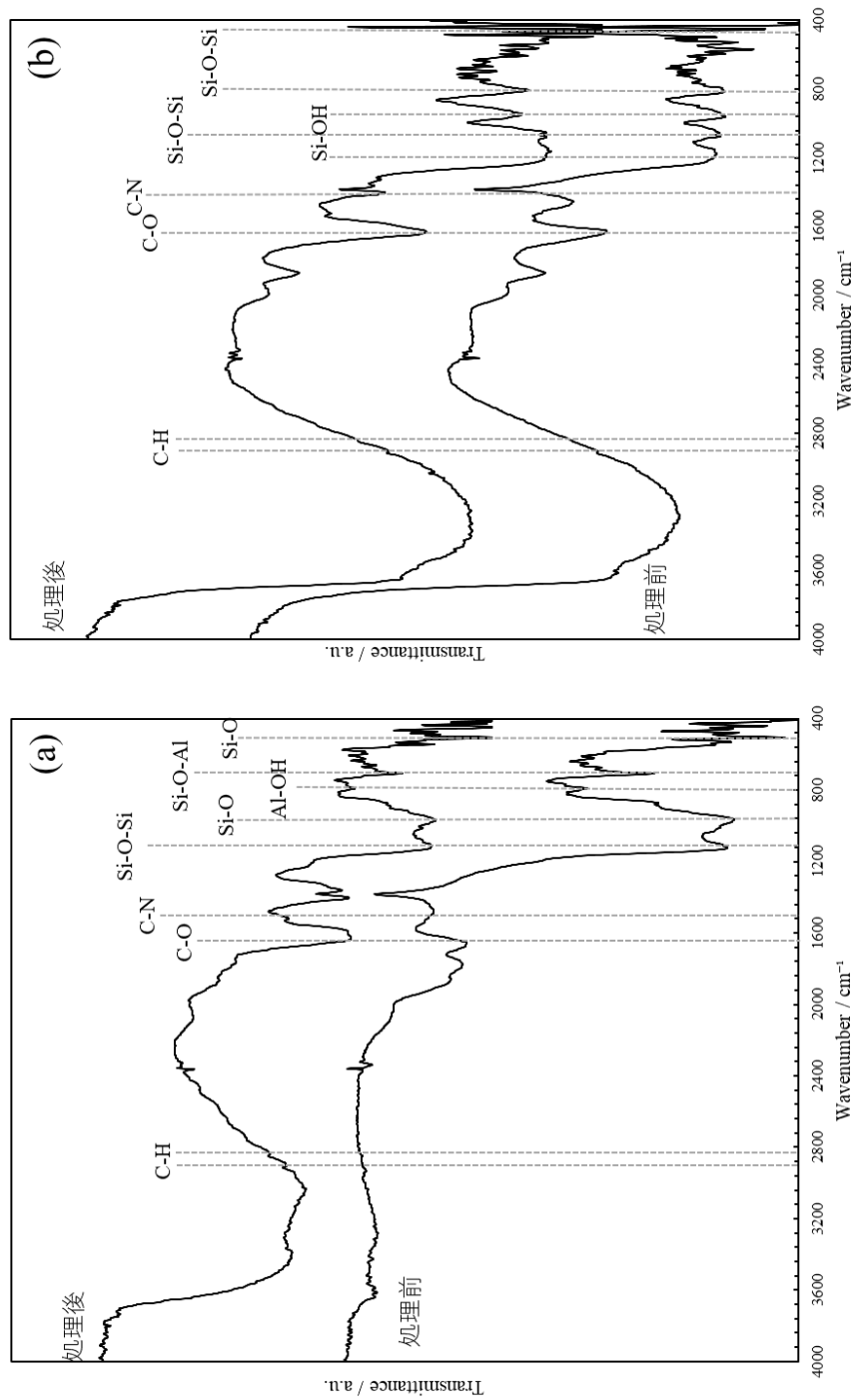
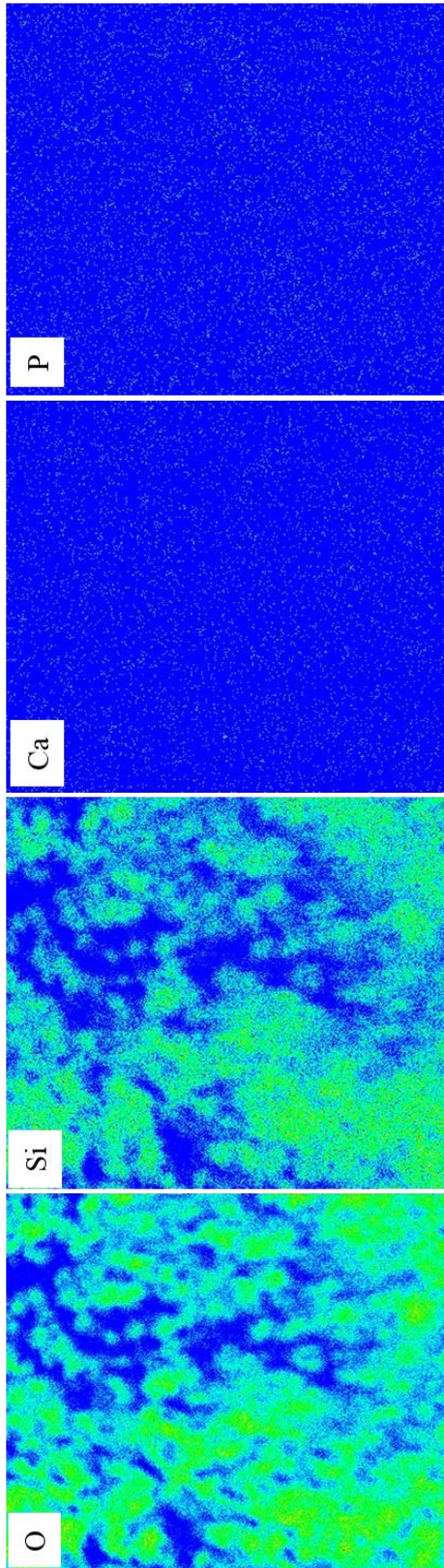


図 19 HAp 前駆溶液に浸漬させたマイカ(a)およびシリカ(b)の FT-IR スペクトル

## Silica



## Mica

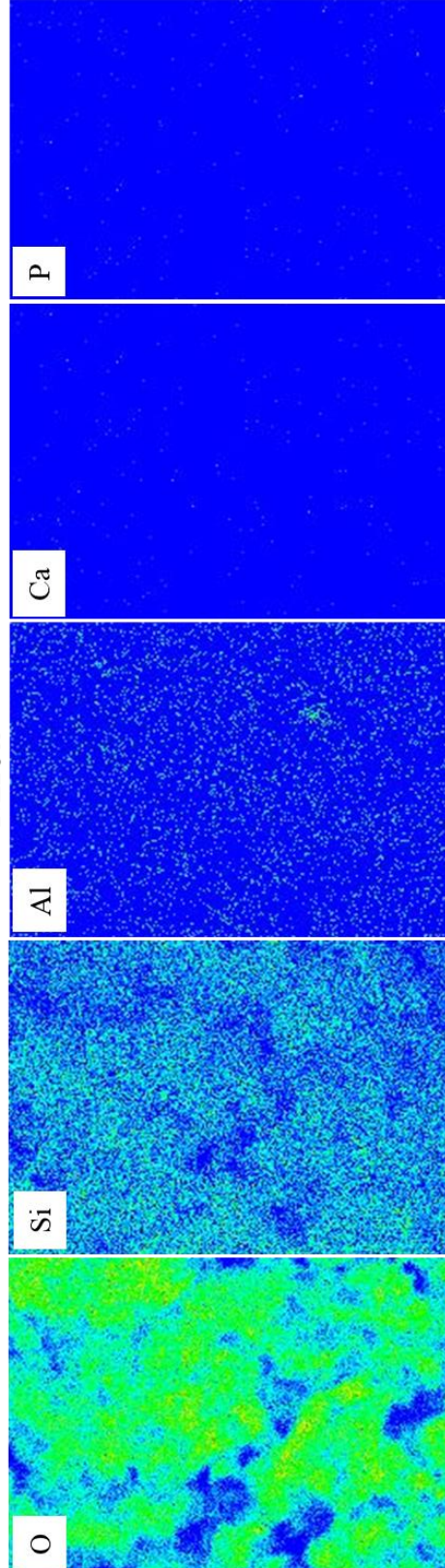


図 20 HAp 前駆溶液に浸漬させたマイカ(a)およびシリカ(b)の元素マッピング分析結果

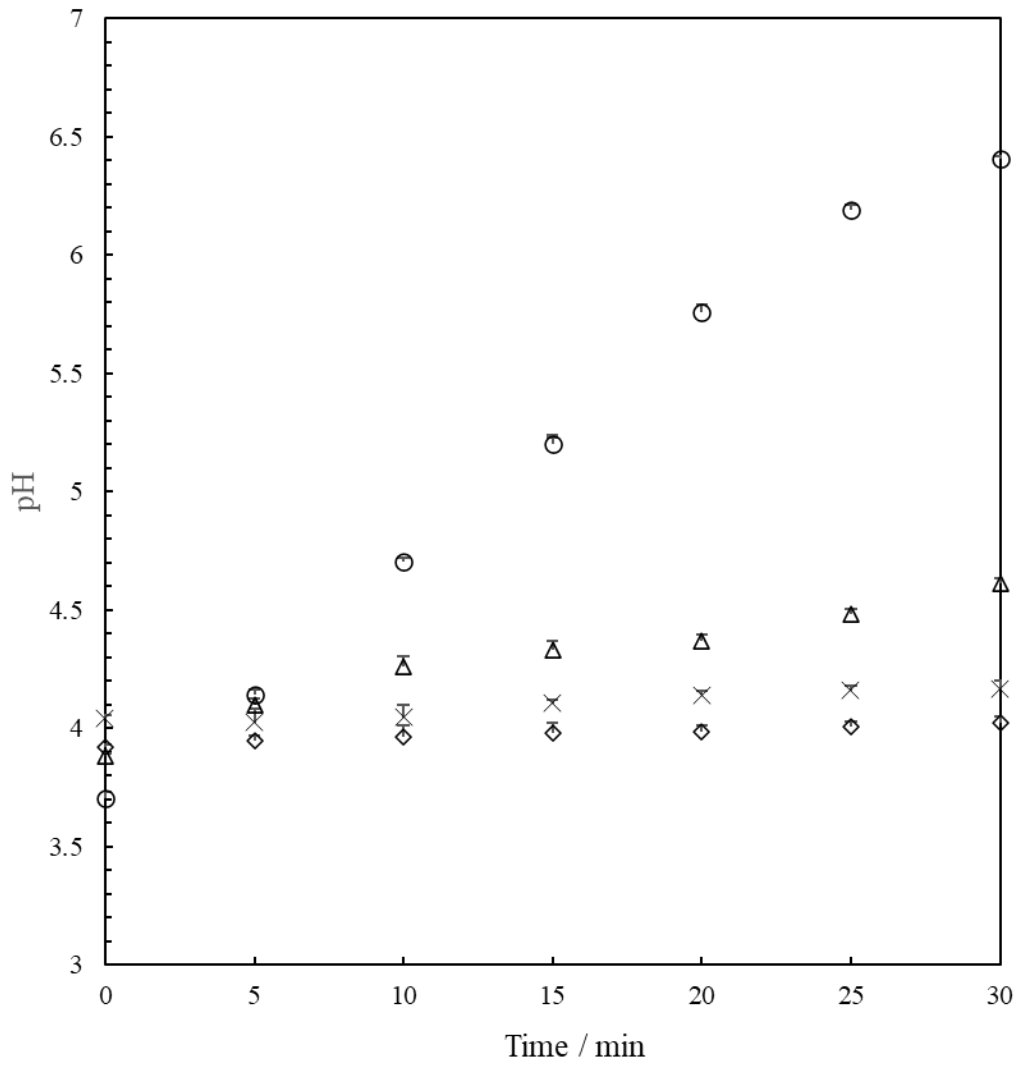


図21 反応時間経過に伴う HAp 前駆溶液の pH 変化

(◇: Silica/APTES(n=1.0), ×: Mica/APTES(n=1.0), △: ZnO/APTES(n=1.0), ○: ZnO/APTES(n=0))

#### 4.3.3 HAp/ZnO 複合粒子の種々の生理活性

図 22 に、SBF に 72 h 浸漬させた種々の HAp/ZnO 複合粒子の XRD パターンと SEM 像をそれぞれ示す。まず、HAp を複合化させていない ZnO 粒子(図 22a)では、XRD パターンに変化がみられなかった。SEM 像をみると、いずれも六角板状 ZnO 粒子は観察されるものの、HAp が新たに生成されている様子は観察されなかった。一方で、APTES による被覆率が  $n=0.5\sim 3.0$  の ZnO 粒子を用いて調製した HAp/ZnO 複合粒子(図 22b-d)では、SBF 浸漬後の試料において HAp に起因する回折ピークが新たに観測された。本実験では、反応時間を 12 h として得られた HAp/ZnO 複合粒子を使用しており、SBF に浸漬させる前の試料においては、HAp に帰属される回折ピーク強度は低くなっている(これは図 8 に示した XRD パターンを見ても明らかである)。しかしながら、図 20b-d の右上に示した SBF 浸漬前後での XRD パターンの拡大図を比較すると、SBF に浸漬させた後の試料では HAp に帰属される回折ピーク強度が高くなっていることが分かる。このことは、HAp/ZnO 複合粒子は、SBF 中で HAp を新たに生成することが可能であることを示唆している。図 21 c に示した試料では、SBF 中における HAp の晶析がより顕著に表れており、SBF 浸漬後の試料の SEM 像では花弁状の粒子が板状粒子の表面に生成されている様子を観察することができた。ZnO 粒子では、SBF から HAp を生成させることはできないが、HAp/ZnO 複合粒子では、SBF から HAp を粒子表面に新たに生成させることが可能であるということが分かった。このことから、HAp/ZnO 複合粒子は新生骨誘導能を発現したといえる。

次に、アミノ酸に対する吸着特性について評価した。図 23 および図 24 に L-アスパラギンおよび L-アルギニン溶液に浸漬させた HAp/ZnO 複合粒子の FT-IR スペクトルをそれぞれ示す。HAp を複合化させていない ZnO 粒子と  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  が生成された ZnO/APTES( $n=0$ )を用いた場合では、L-アスパラギンおよび L-アルギニンに対して吸着を示さないことが分かった。一方で、ZnO/APTES( $n=0.5\sim 5.0$ )を用いて調製した HAp/ZnO 複合粒子では、アミノ酸の構造に含まれる C-H に起因する吸収ピークが観測されたことから、すべての試料において L-アスパラギンおよび L-アルギニンが吸着していることが明らかとなった。アミノ酸は正電荷を有するアミノ基と、負電荷を有するカルボキシル基を有しており、いずれかの官能基が作用して HAp/ZnO 複合粒子に吸着すると考えた。そこで、アミノ酸溶液の pH を 3~11 まで変化させて、等電点以外の条件についても同様の評価をした(図 25)。L-アスパラギンの等電点は pH5.3 であり、L-アルギニンの等電点は pH10.4 であるが、いずれのアミノ酸も等電点以下の pH では HAp/ZnO 複合粒子に対して吸着しているのに対して、等電点以上の pH では吸着しないことが分かった。一方、HAp/ZnO 複合粒子の XRD パターンより、*c* 面配向性を有していることが示唆されている。HAp の *c* 面では、 $\text{PO}_4^{3-}$  と OH が分布しているため、負電荷を帯びていることが知られている。そのため、正電荷を有するアミノ基が、静電的相互作用により HAp に吸着していると考えられる。また、Pan らの分子動力学(MD)シミュレーションを用いた HAp の(0 0 1)面に対するアミノ酸の吸着挙動に関する研究では、アミノ酸の一部がアミノ基を介して HAp の OH カラムに吸着し、他のアミノ基は Ca1 もしくは Ca2 の空孔を占有するという特異的な吸着挙動について報告している<sup>58)</sup>。これらのことから、種々のアミノ酸は HAp/ZnO 複合粒子の *c* 面に吸着していることがわかった。

最後に、HAp/ZnO 複合粒子の光触媒活性能について評価した。種々のアミノ酸を吸着させた HAp/ZnO 複合粒子に所定量のマイカを混合した試料に  $240\text{ mW/cm}^2$  の紫外光を 150 min 照射しながら、30 min ごとに試料の FT-IR スペクトルを測定した。その結果を図 26 に示す。 $705\text{ cm}^{-1}$  に添加したマイカの Si-O-Al に起因する吸収ピーク、 $2985\text{ cm}^{-1}$  にアミノ酸の C-H に起因する吸収ピークがそれぞれ観測された。ここで、マイカ

に由来する Si-O-Al の吸光度とアミノ酸に由来する C-H の吸光度から、紫外光照射にともなうアミノ酸の分解率を次の式より規格化した(図27)。

$$\text{Decomposition rate} = \text{Abs}_{(2985\text{cm}^{-1})} / \text{Abs}_{(705\text{cm}^{-1})}$$

マイカに起因するピークの吸光度に対して、L-アスパラギンおよび L-アルギニンに起因するピークの吸光度が徐々に減少していることが分かった。このことから、紫外光照射下において HAp/ZnO 複合粒子が光触媒活性を発現し、種々のアミノ酸を分解していることが明らかとなった。

最後に、HAp/ZnO 複合粒子が紫外光照射下において活性酸素を生成するのか、ESR スペクトル測定より評価した。溶媒には水および DMSO をそれぞれ使用し、スピントラップ剤として DMPO を使用した。この結果を図 28 に示す。ESR スペクトルより、紫外光照射下において  $\cdot\text{OH}$  が生成していることがわかった。ZnO 粒子表面に HAp を被覆させても活性酸素の生成が確認できたことから、HAp/ZnO 複合粒子は光触媒活性を発現することが明らかとなった。

SBF 中における HAp の生成や、アミノ酸に対する吸着特性は、ZnO 粒子自身では発現しない機能であった。HAp を複合化させたことでこれらの機能を発現しただけでなく、紫外光照射下においてアミノ酸を分解したことから、種々の生理活性と光触媒活性を併せ持つ新規材料になると期待できる。

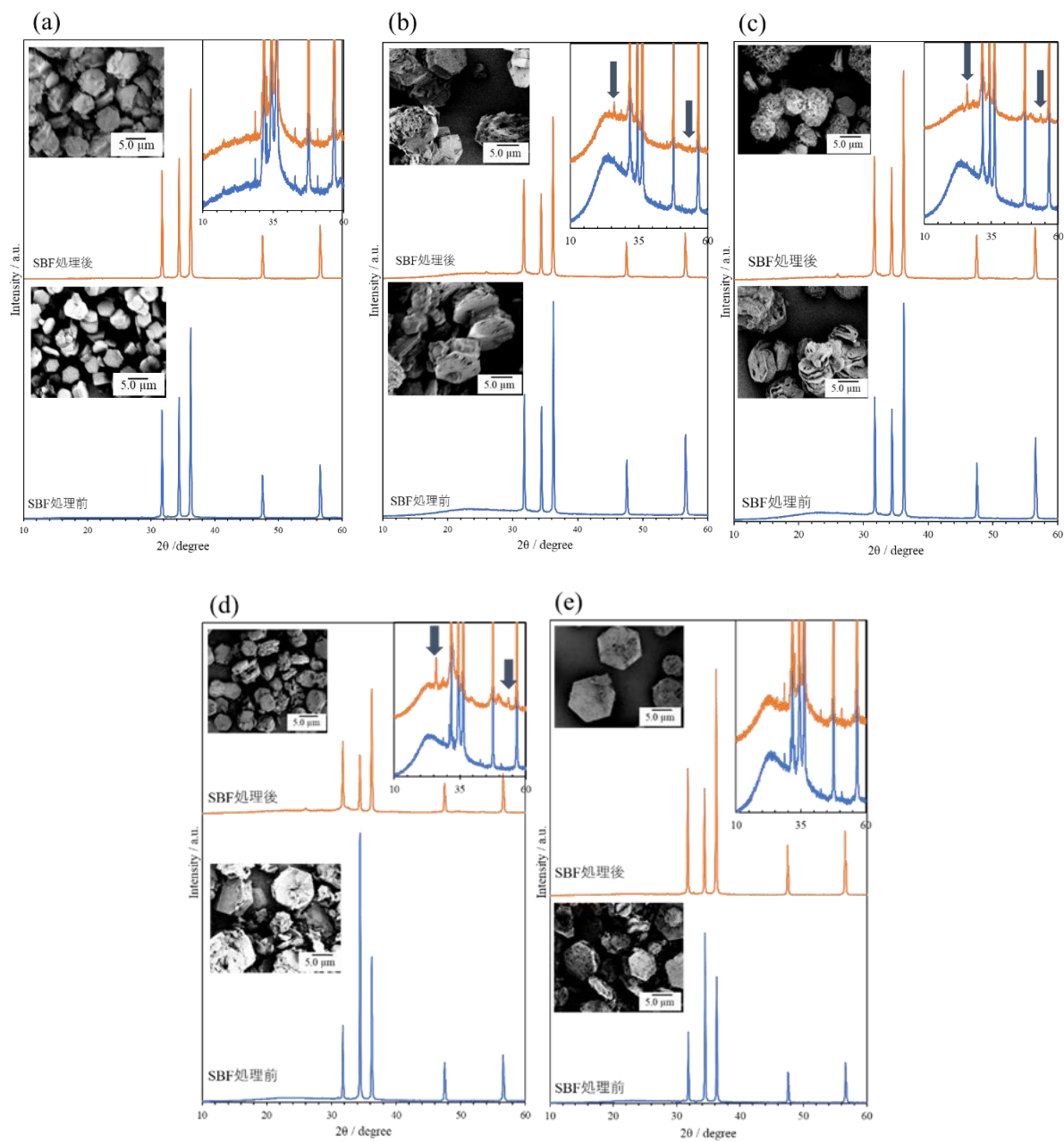


図22 SBFに浸漬させた種々のHA p/ZnO複合粒子のXRDパターンおよびSEM像

(a: ZnO, b: HA p/ZnO(n=0.5), c: HA p/ZnO(n=1.0), d: HA p/ZnO(n=3.0), e: HA p/ZnO(n=5.0))



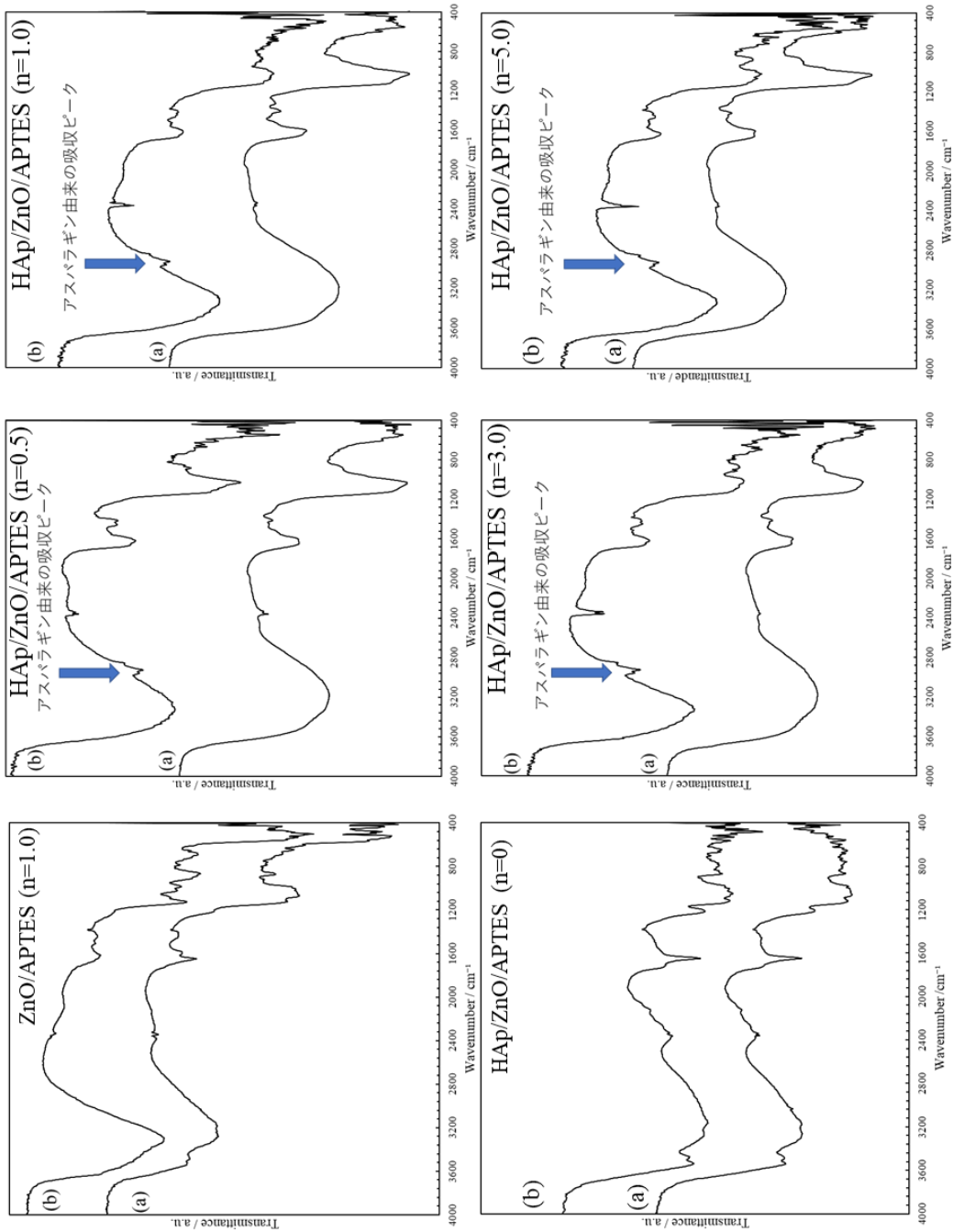


図 23 アスバラギン溶液に浸漬させた種々の HA p /ZnO 複合粒子の FT-IR スペクトル

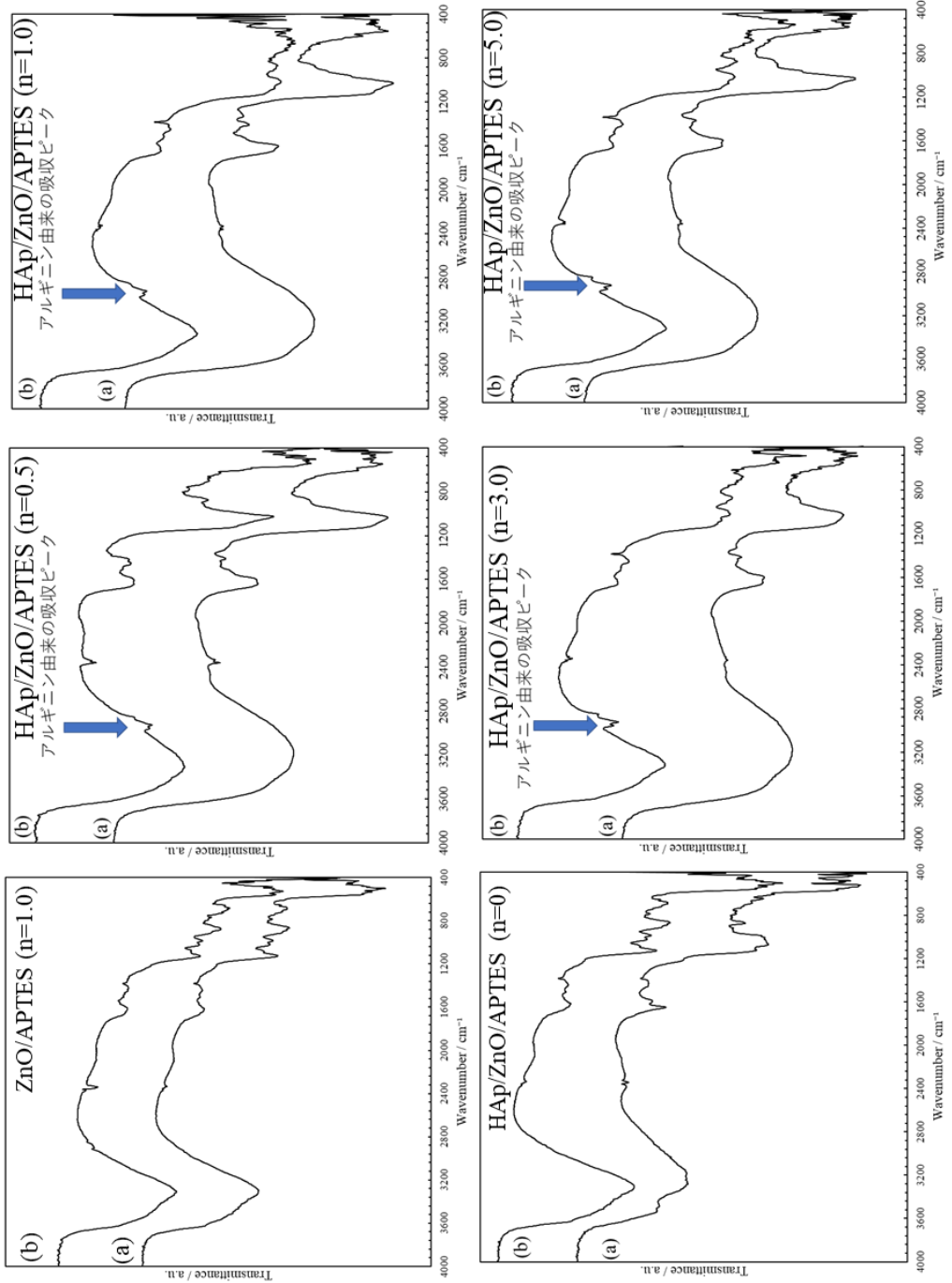


図 24 アルギニン溶液に浸漬させた種々の HAp / ZnO 複合粒子の FT-IR スペクトル



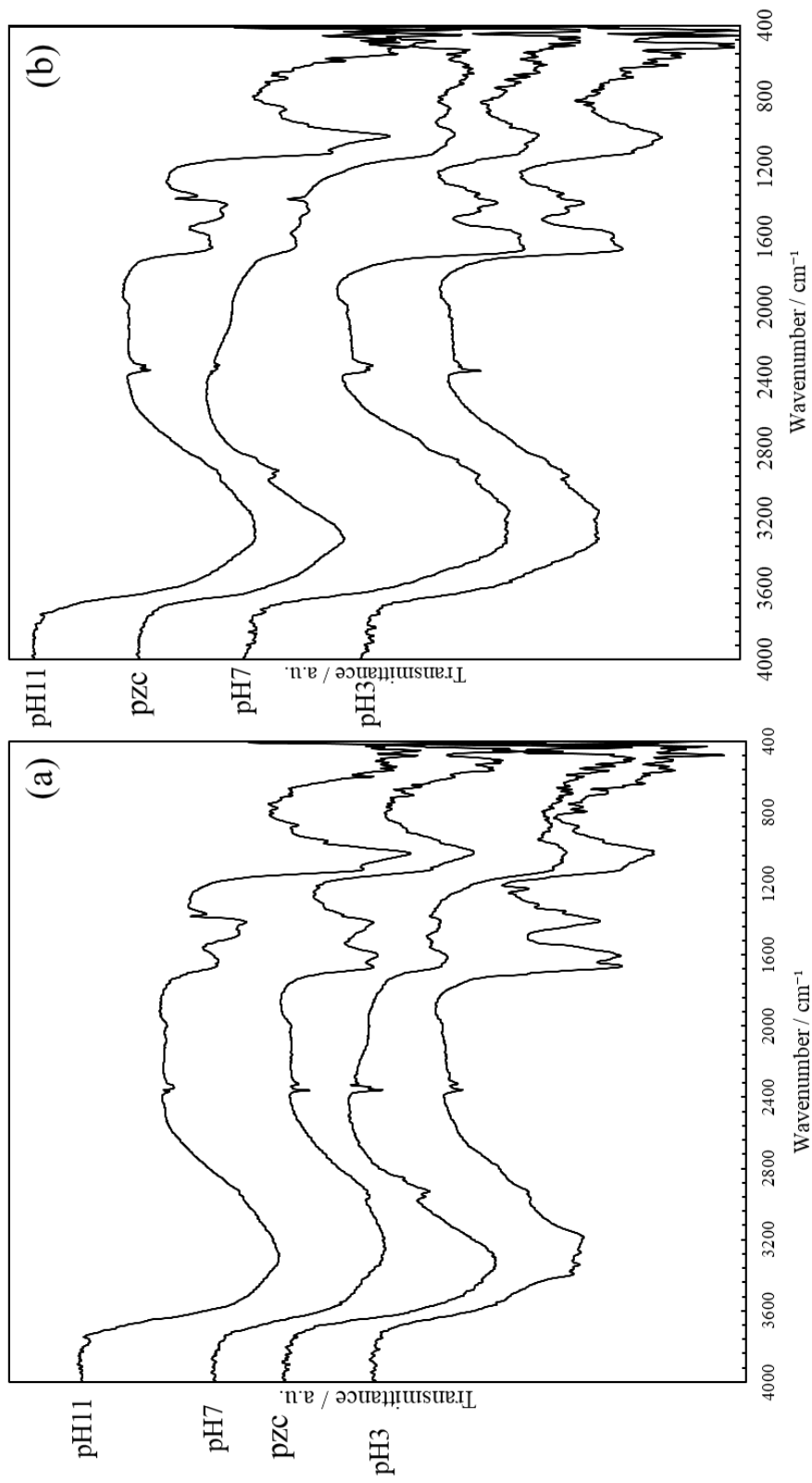


図 25 pH の異なるアミノ酸溶液に浸漬させた HA p/ZnO 複合粒子の FT-IR スペクトル

(a) L-アスパラギン, (b) L-アルギニン

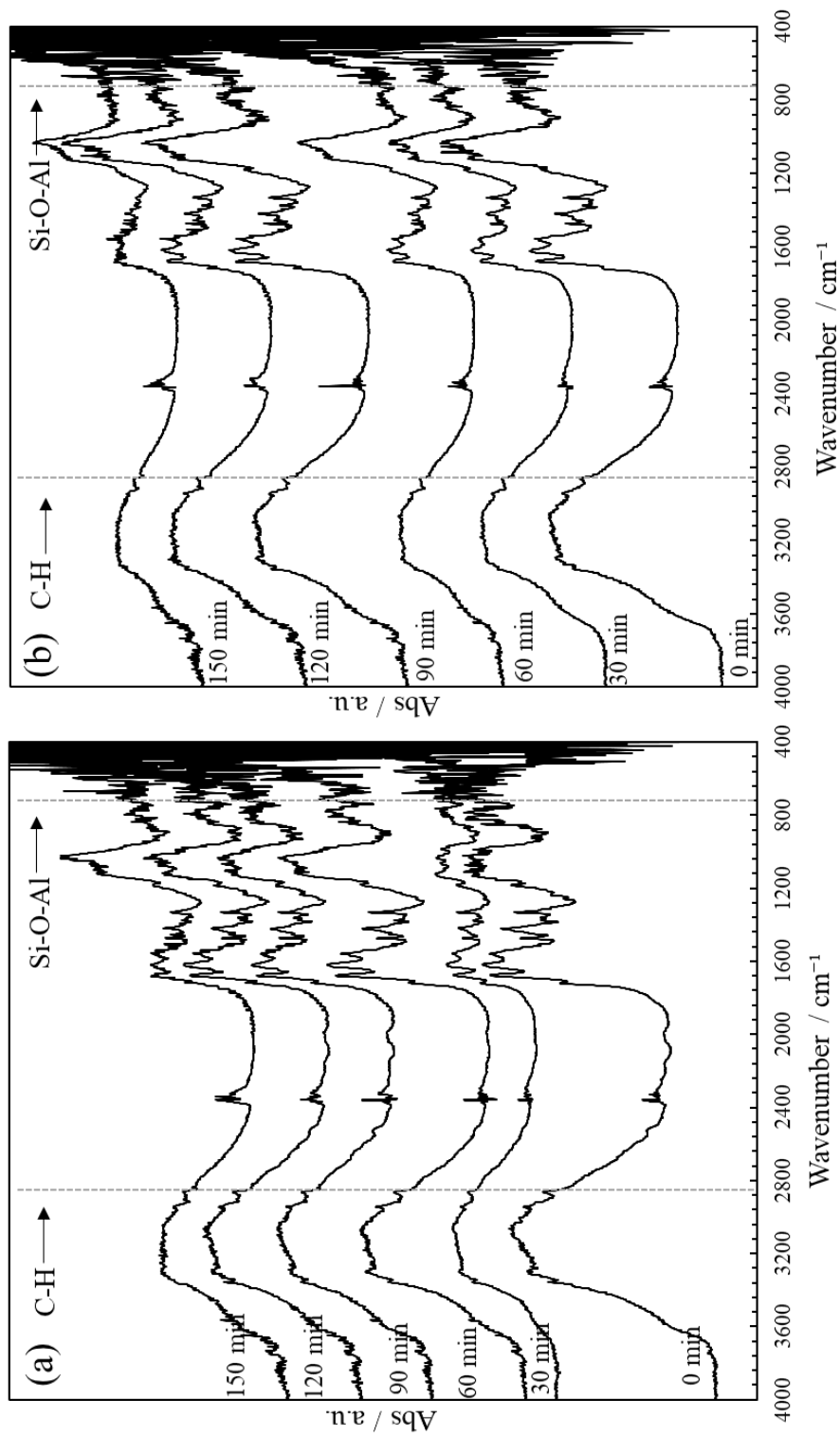


図 26 紫外光照射下における L-アスパラギン(a)および L-アルギニン(b)を吸着させた

HAp/ZnO 複合粒子の UV-Vis スペクトル

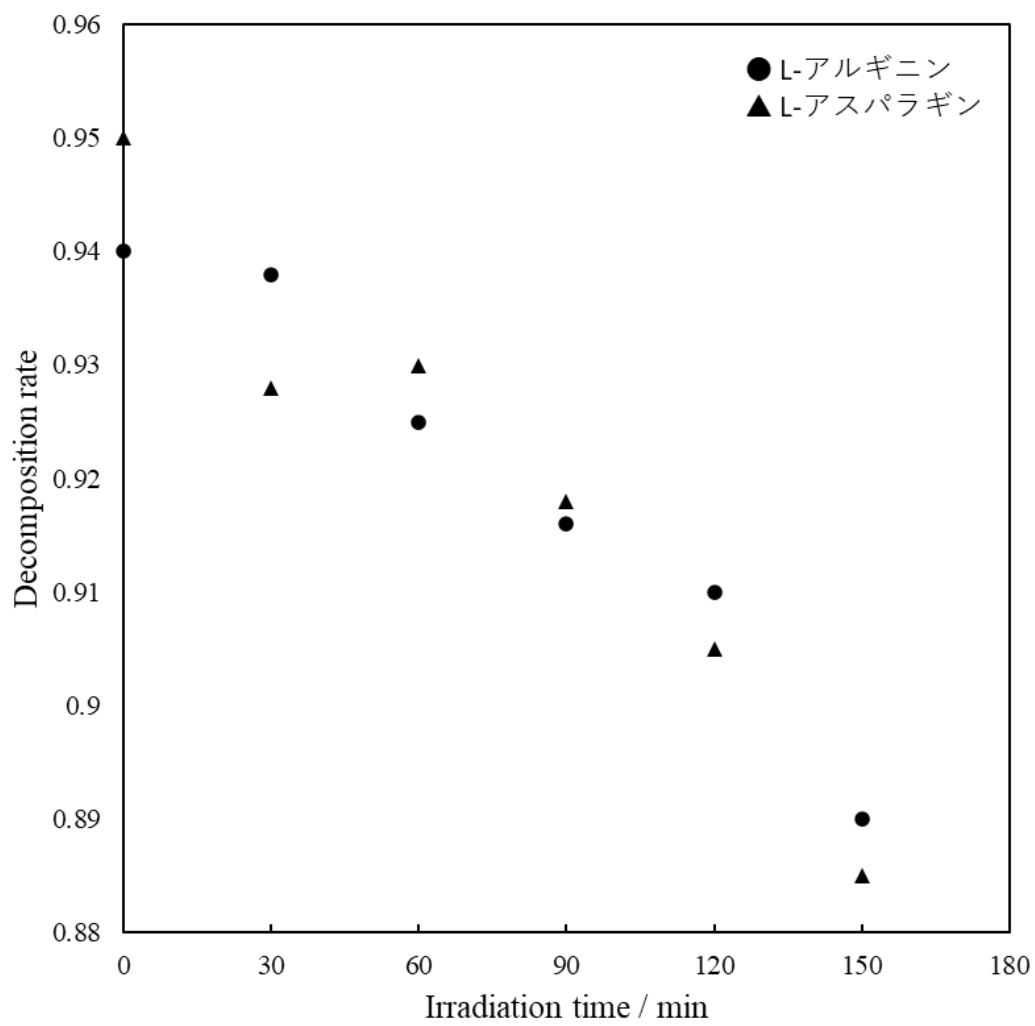


図 27 吸光度から見積もった L-アスパラギンおよび L-アルギニンの分解率

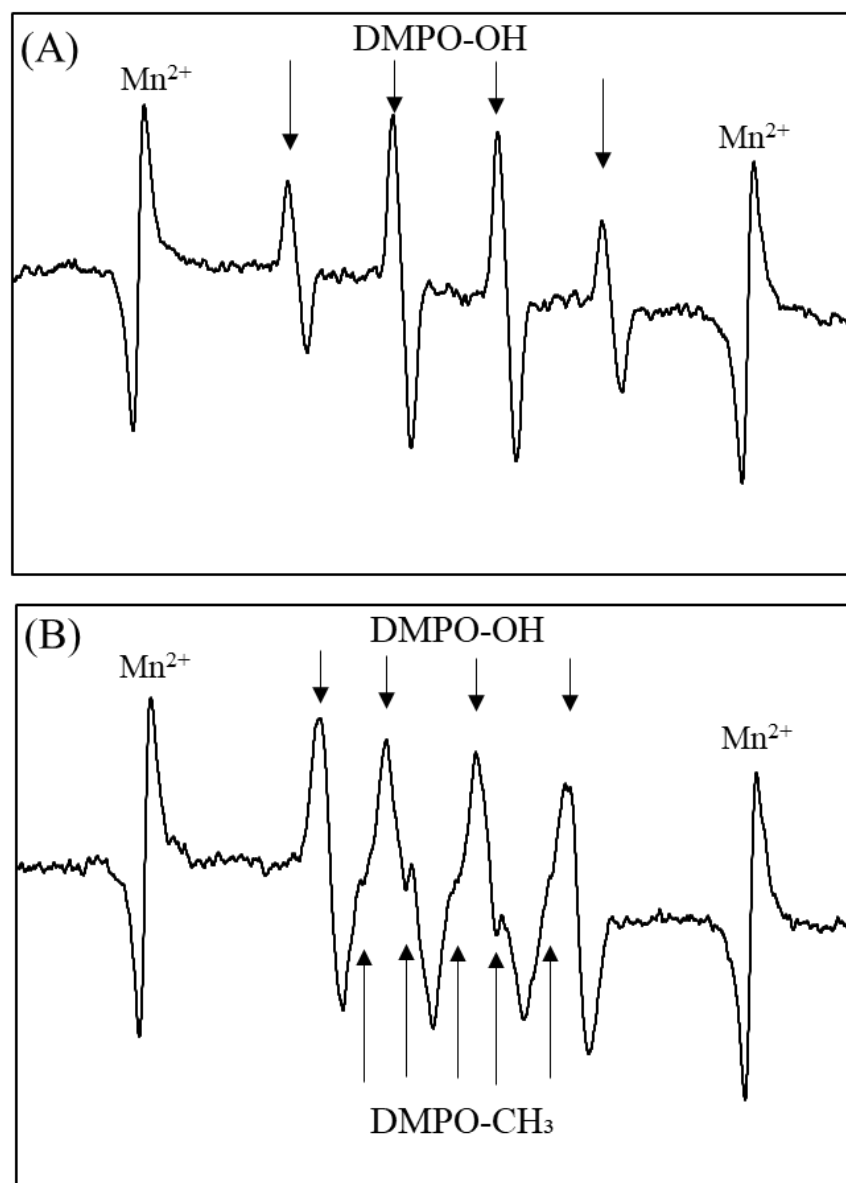


図 28 溶媒を水(A)およびDMSO(B)として測定したHAp/ZnO複合粒子のESRスペクトル

#### 4.4 おわりに

本章では、第2章で得られた六角板状 ZnO 粒子にハイドロキシアパタイト(HAp)を複合化させることで、高い光触媒活性だけでなく種々の生理活性を併せ持つ新規材料の開発を目指した。その中で、HAp/ZnO 複合粒子の形成メカニズムの検討と、アミノ酸に対する吸着特性などの生理活性について検討をした。得られた結果について以下にまとめる。

ZnO と HAp では溶解度が異なるため、HAp の生成条件下で ZnO が溶解しないための工夫が必要であった。本実験では、シランカップリング剤で ZnO 粒子を表面処理することによって、HAp の晶析反応を ZnO 粒子の表面上で制御することが可能となり、板状の HAp/ZnO 複合粒子の作製に成功した。APTES で表面処理をしていない ZnO/APTES(n=0)を用いた場合、ZnO 粒子表面ではなく、バルクにおいて  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  が新たに生成されることがわかった。これに対して、APTES で表面処理を施した ZnO/APTES(n=0.5~5.0)を用いた場合、APTES 濃度に関わらず 12 時間以上の反応時間で ZnO 粒子表面に HAp が生成されることがわかった。HAp と  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  の生成において、ZnO 粒子から溶解した  $\text{Zn}^{2+}$  と Ca-EDTA キレート中の  $\text{Ca}^{2+}$  との交換反応に起因していることがわかった。APTES の表面処理が HAp の生成に与える影響は 2 つあると考えられる。1 つは、APTES のアミノ基が ZnO 粒子の表面に正電荷を与えるため、 $\text{PO}_4^{3-}$  と  $\text{OH}^-$  が表面に吸着し、HAp の生成場を ZnO 粒子の表面に制限することである。もう 1 つは、前駆体溶液中の  $\text{Zn}^{2+}$  の放出量を低下させ、Ca-EDTA キレート中の  $\text{Ca}^{2+}$  との置換反応の速度を緩徐とさせることである。ZnO/APTES(n=0)を使用した場合、 $\text{PO}_4^{3-}$  と  $\text{OH}^-$  を ZnO 粒子の表面に吸着させることができないことに加え、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンの溶出量が増加することが予想されるため、Ca-EDTA キレートの置換反応速度が増加し、バルクにおいて  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  が生成される。これとは対照的に、ZnO/APTES(n=0.5~5.0)を使用した場合、 $\text{PO}_4^{3-}$  イオンと  $\text{OH}^-$  イオンを ZnO 粒子の表面に吸着させることが可能となることに加え、 $\text{Zn}^{2+}$  の溶解速度および  $\text{Ca}^{2+}$  による Ca-EDTA キレートの置換反応速度が低下することで、HAp を ZnO 粒子の表面で生成させることが可能となった。

HAp/ZnO 複合粒子を SBF に浸漬させると、複合粒子の表面に新たな HAp の層を形成することが分かった。また、アスパラギンおよびアルギニンを用いた特性の評価では、ZnO 粒子ではこれらのアミノ酸に対して吸着を示さないのに対し、種々の HAp/ZnO 複合粒子では吸着を示すことが明らかとなった。これらの機能は、ZnO 粒子単体で用いた場合では発現しないため、HAp と複合化させることによって生理活性を獲得したといえる。

本法では、ZnO 粒子表面上における HAp 粒子の結晶成長を制御することによって、新規構造を有する板状 HAp/ZnO 複合粒子の調製に成功した。アミノ酸等に対する吸着特性を獲得したことによって、種々の生体関連分子に対する分離・吸着・分解を可能とする光触媒材料としての応用が期待できる。

## 参考文献

- 1) Cornell, C. N.; Lane, J. M. Current understanding of osteoconduction in bone regeneration. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **355**, 267-273(1998).
- 2) Ducheyne, P.; Qiu, Q. Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. *Biomaterials*, **20**(23-24), 2287-2303(1999).
- 3) Hench, L.L.; Bioceramics: From Concept to Clinic. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(7), 1487-1510(1991).
- 4) Wahl, D.A.; Czernuszka, J.T. Collagen-hydroxyapatite composites for hard tissue repair. *Eur. Cells Mater.*, **11**, 43-56(2006).
- 5) Galgut, P.N. Oxidized cellulose mesh II. Using hydroxy-apatite bone grafting material in the treatment of infrabony defects. *Biomater.*, **11**(8), 565-567(1990).
- 6) Heise, U.; Osborn, J.F.; Duwe, F. Hydroxyapatite ceramic as a bone substitute. *Int. Orthop.*, **14**(3), 329-338(1990).
- 7) Zablotsky, M. Hydroxyapatite coatings in implant dentistry. *Implant Dent.*, **1**, 253-257(1992).
- 8) Habibovic, P.; Marrère, F.; Blitterswijk, C.A.V.; et al. Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**(3), 517-522(2004).
- 9) Shen, J.W.; Wu, T.; Wang, Q.; et al. Molecular simulation of protein adsorption and desorption on hydroxyapatite surfaces. *Biomaterials*, **29**(5), 513-532(2008).
- 10) Akazawa, A.; Kobayashi, M.; Kodaira, K. A Newly Designed Adsorbent Prepared from Hydroxyapatite Originating from Cattle-Bones for Chromatographic Separation of Albumin and Lysozyme. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**(9), 2323-2329(1997).
- 11) Zhang, H.; Zhou, K.; Li, Z.; et al. Plate-like hydroxyapatite nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. *J. Phys. Chem. Solids*, **70**(1), 243-248(2009).
- 12) Bian, T.; Zhao, K.; Meng, Q.; et al. Synthesis of plate-like single-crystal hydroxyapatite rods with c-axis orientation by biotemplate small intestinal submucosa. *Ceram. Int.*, **43**(15), 11807-11814(2017).
- 13) D'Elia, N.L.; Gravina, A.N.; Ruso, J.M.; et al. Manipulating the bioactivity of hydroxyapatite nano-rods structured networks: Effects on mineral coating morphology and growth kinetic. *Biochim. Biophys. Acta. Gen. Subj.*, **1830**(11), 5014-5026(2013).
- 14) Zhao, X.Y.; Zhu, Y.J.; Chen, F.; et al. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods and nanowires using riboflavin-5'-phosphate monosodium salt as a new phosphorus source and their application in protein adsorption. *Cryst. Eng. Comm.*, **39**, 7926-7935(2013).
- 15) Zhang, Y.; Lu, J. A simple method to tailor spherical nanocrystal hydroxyapatite at low temperature. *J. Nanoparticle Res.*, **9**(4), 589-594(2007).
- 16) Oral, Ç.M.; Çalışkan, A.; Kapusuz, D.; et al. Facile control of hydroxyapatite particle morphology by utilization of calcium carbonate templates at room temperature. *Ceram. Int.*, **46**(13), 21319-21327(2020).
- 17) Kawasaki, T.; Hydroxyapatite as a liquid chromatographic packing. *J. Chromatogr. A*, **544**, 147-184(1991).
- 18) Fernández, A.; Lassaletta, G.; Jiménez, V.M.; et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B*, **7**(1-2), 49-63(1995).

- 19) Yu, Q.L.; Browsers, H.J.H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study. *Appl. Catal. B*, **92**(3-4), 454-461(2009).
- 20) Zhao, B.; Wang, Y.; Yao, X.; et al. Photocatalysis-mediated drug-free sustainable cancer therapy using nanocatalyst. *Nat. Commun.*, **12**(1), 1345(2021). doi.org/10.1038/s41467-021-21618-1.
- 21) Han, X.; Hang, J.; Jing, X.; et al. Oxygen-Deficient Black Titania for Synergistic/Enhanced Sonodynamic and Photoinduced Cancer Therapy at Near Infrared-II Biowindow. *ACS nano.*, **12**(5), 4545-4555(2018).
- 22) Tang, J.; Zou, Z.; Ye, J. Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under Visible-Light Irradiation. *Ang. Chem. Int. Ed.*, **43**(34), 4563-4566(2004).
- 23) Minabe, T.; Tryk, D.A.; Sawunyama, P.; et al. TiO<sub>2</sub>-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **137**(1), 53-62(2000).
- 24) Hirakura, S.; Kobayashi, T.; Ono, S.; et al. Fibrous nanocrystals of hydroxyapatite loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the capture and photocatalytic decomposition of specific proteins. *Colloids surf. B*, **79**(1), 131-135(2010).
- 25) Nakajima, A.; Rakakuwa, K.; Kameshima, Y.; et al. Preparation and properties of titania-apatite hybrid films. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **177**(1), 94-99(2006).
- 26) Hung, J.; Gong, Y.; Liu, Y.; et al. Developing titania-hydroxyapatite-reduced graphene oxide nanocomposite coatings by liquid flame spray deposition for photocatalytic applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**(12), 3705-3711(2017).
- 27) Yusufoglu, Y.; Akinc, M. Effect of pH on the Carbonate Incorporation into the Hydroxyapatite Prepared by an Oxidative Decomposition of Calcium-EDTA Chelate. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(1), 77-82(2007).
- 28) Xie, R.; Feng, Z.; Li, S.; et al. EDTA-Assisted Self-Assembly of Fluoride-Substituted Hydroxyapatite Coating on Enamel Substrate. *Cryst. Growth Des.*, **11**(12), 5206-5214(2011).
- 29) Kumar, G.S.; Girjia, E.K.; Venkatesh, M.; et al. One step method to synthesize flower-like hydroxyapatite architecture using mussel shell bio-waste as a calcium source. *Ceram. Int.*, **43**(3), 3457-3461(2017).
- 30) Soten, I.; Ozin, G.A. Porous hydroxyapatite-dodecylphosphate composite film on titania-titanium substrate. *J. Mater. Chem.*, **9**(3), 703-710(1999).
- 31) Forsgren, J.; Svahn, F.; Jarmar, T.; et al. Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates. *Acta Biomater.*, **3**(6), 980-984(2007).
- 32) Jin, B.; Shao, C.; Wang, Y.; et al. Anisotropic Epitaxial Behavior in the Amorphous Phase-Mediated Hydroxyapatite Crystallization Process: A New Understanding of Orientation Control. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**(24), 7611-7616(2019).
- 33) Shibata, H.; Iizuka, Y.; Kawai, T.; et al. Preparation of Hexagonal Plate-like ZnO Single-crystal Particles in the Presence of Anionic Amphiphiles. *J. Oleo Sci.*, **69**(7), 783-787(2020).
- 34) Shibata, H.; Iizuka, Y.; Amano, M. et al. Effect of Anionic Amphiphiles on the Morphology of Hexagonal Plate-like ZnO Particles. *J. Oleo Sci.*, **70**(7), 919-925(2021).
- 35) Amano, M.; Hashimoto, K.; Shibata, H. Preparation and Photocatalytic Activity of Hexagonal Plate-like ZnO Particles Using Anionic Surfactants. *J. Oleo Sci.*, **71**(6), 927-932(2022).
- 36) Saad, R.; Hamoudi, S.; Belkacemi, K. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silicas. *J. Porous Mater.*, **15**, 315-323(2008).
- 37) Saad, R.; Belkacemi, K.; Hamoudi, S. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *J. Colloid Interface Sci.*, **311**(2), 375-381(2007).

- 38) Rahman, I.A.; Jafarzadeh, M.; Sipaut, C.S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceram. Int.*, **35**(5), 1883-1888(2009).
- 39) Jaramillo, A.F.; Curz, R.B.; Montoya, L.F.; et al. Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy. *Ceram. Int.*, **43**(15), 11838-11847(2017).
- 40) Murugan, C.; Murugan, N.; Sundramoorthy, A.K.; et al. Gradient Triple-Layered ZnS/ZnO/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles for Enzyme-Based Electrochemical Detection of Cancer Biomarkers. *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**(8), 8461-8471(2020).
- 41) Bhanvase, B.A.; Kutbuddin, Y.; Borse, R.N.; et al. Ultrasound assisted synthesis of calcium zinc phosphate pigment and its application in nanocontainer for active anticorrosion coatings. *Chem. Eng. J.*, **231**, 345-354(2013).
- 42) Krishnapriya, T.; Jose, A.; Jose, T.A.; et al. An insight into the luminescent properties and Judd-Ofelt analysis of Eu<sup>3+</sup> doped CaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> phosphors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **31**, 22452-22466(2020).
- 43) Abbona, F.; Baronnet, A. A XRD and TEM study on the transformation of amorphous calcium phosphate in the presence of magnesium. *J. Cryst. Growth*, **165**(1-2), 98-105(1996).
- 44) Rahavi, S.; Monshi, A.; Emadi, R.; et al. Determination of Crystallite Size in Synthetic and Natural Hydroxyapatite: A Comparison between XRD and TEM Results. *Adv. Mat. Res.*, **620**, 28-34(2012).
- 45) Rodriguez-Lorenzo, L.M.; Hart, J.N.; Gross, K.A. Structural and Chemical Analysis of Well-Crystallized Hydroxyfluorapatites. *J. Phys. Chem. B*, **107**(33), 8316-8320(2003).
- 46) Ergun, C.; Webster, T.J.; Bizios, R.; et al. Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. I. Structure and microstructure. *J. Biomed. Mater. Res.*, **59**(2), 305-311(2001).
- 47) Miyaji, F.; Kuno, Y.; Suyama, Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite. *Mater. Res. Bull.*, **40**(2), 209-220(2005).
- 48) Liao, C.J.; Lin, F.H.; Chen, K.S.; et al. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomater.*, **20**(19), 1807-1813(1999).
- 49) Rhee, S.H.; Lee, J.D.; Tanaka, J. Nucleation of Hydroxyapatite Crystal through Chemical Interaction with Collagen. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(11), 2890-2892(2004).
- 50) Gasga, J.R.; Piñeiro, E.L.M.; Álvarez, G.R.; et al. XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. *Mater. Sci. Eng. C*, **33**(8), 4568-4574(2013).
- 51) Legeros, R.Z. Effect of carbonated on the lattice parameters of apatite, crystallographic studies of the carbonated substitution in the apatite structure. *Nature*, **206**(982), 403-404(1965).
- 52) Okazaki, M.; Takahashi, J.; Kimura, H.; et al. Crystallinity, solubility, and dissolution rate behavior of fluoridated CO<sub>3</sub> apatites. *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**(6), 851-860(1982).
- 53) Yuan, P.; Southon, P.D.; Liu, Z.; et al. Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane. *J. Phys. Chem. C*, **112**(40), 15742-15751(2008).
- 54) Xue, H.; Sigg, L.; Kari, F.G. Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water. *Environ. Sci. Technol.*, **29**(1), 59-68(1995).
- 55) Sun, B.; Zhao, F.J.; Lombi, E.; et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.*, **113**(2), 111-120(2001).



- [56] Yu, J.; Zhao, X.; Yu, J.; Zhong.; Han, J.; Zhao, Q. The Grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nanometer thin films. *J Mater Sci Lett* **20**,1745–1748 (2001).
- [57] Zivagina, B.B.; Drits, V.A.; Dorzhieva, O.V. Distinguishing Features and Identification Criteria for K-Dioctahedral 1M Micas (Illite-Aluminoceladonite and Illite-Glaucanite-Celadonite Series) from Middle-Infrared Spectroscopy Data. *Minerals* **10**, 2020, doi:10.3390/min10020153
- [58] Pan, H.; Tao, J.; Xu, X.; Tang, R. Adsorption Processes of Gly and Glu Amino Acids on Hydroxyapatite Surface at the Atomic Level. *Langmuir* **23**, 8972-8981(2007).

## 第5章 総括

酸化亜鉛(ZnO)は粒子形状や結晶面の配向性に依存して多くの機能を発現する機能性無機材料であり、顔料、化粧品、電子デバイス、光触媒材料などへの応用が期待されている。しかしながら、日本における ZnO の利用割合のほとんどがゴム製品の合成のための加硫促進剤としての用途であり、他の材料としての用途は少ないのが現状である。これは、ZnO の化学的安定性が TiO<sub>2</sub>等と比較して低いことや、ZnO の結晶構造的に粒子の形状を制御することが困難であるといった課題があるためである。光触媒材料や紫外線散乱能を活かしたサンスクリーン剤等への応用を目的とした ZnO 粒子の形状制御に関する研究は多岐にわたって存在するが、これらのほとんどは単結晶ではなく多結晶である場合や、複雑な形状の粒子に関する報告では結晶面の配向性やその形状ならではの機能について言及されていない場合が多い。ZnO 粒子を用いた材料設計において、用途に合わせた形状制御が求められる。また、材料の工業化を考慮すると、製造コストのかかる合成法などでは、代替材料への応用展開を期待できない。簡便かつ低コストでの形状制御は非常に重要となる。

著者らの研究グループでは、アニオン界面活性剤を添加した水熱合成法にて、*c* 面配向性を有する単結晶の六角板状 ZnO 粒子の合成に初めて成功した。水熱合成法は簡便かつ低コストで行えることで注目されている無機材料合成の一例である。しかしながら、粒子形状制御メカニズムや、本法で得られる六角板状 ZnO 粒子が発現する物性について明らかとなっていない部分が存在する。本論文では、アニオン界面活性剤を添加した水熱合成法において得られる六角板状 ZnO 粒子の粒子形成メカニズムの検討や、発現する光触媒活性性能について検討した。さらに、この六角板状 ZnO 粒子を基盤として、様々な複合材料の調製を行う中で、それらの形成メカニズムについての検討と、発現する物性について検討した。六角板状 ZnO 粒子に新たな機能を付与させることによって、ZnO の代替材料としての指針を与える。

第1章では、界面活性剤の基本的な特性や ZnO の形状制御に関する研究例をいくつか列挙し、本論文の背景や目的を記した。

第2章では、アニオン界面活性剤存在下において得られる六角板状 ZnO 粒子について、その形成メカニズムや発現する光触媒活性性能について検討した。アルキル鎖長が C12、C14、C16 の直鎖スルホン酸型のアニオン界面活性剤を用いて ZnO 粒子を調製したところ、いずれの界面活性剤を用いる場合においても得られる ZnO 粒子が *c* 面配向性を有する六角板状粒子であることが分かった。アルキル鎖の長さが粒子径に与える影響について調査したところ、粒子の厚みには影響を及ぼさないが、*c* 面の直径が変化することが明らかとなった。アニオン界面活性剤の親水基部分であるスルホン酸基が、ZnO の *c* 面を構成する Zn<sup>2+</sup> と静電的相互作用によって吸着する *c* 軸方向への結晶成長が抑制されるので板状の粒子となる。アニオン界面活性剤の溶液に ZnSO<sub>4</sub> を添加すると、有効電荷の減少に伴って分子占有面積が減少して ZnO の *c* 面を構成する Zn-Zn 原子間距離から算出した値と良好に一致することが分かった。つまり、ZnO 粒子の生成よりも以前に、Zn とアニオン界面活性剤が相互作用している可能性が考えられる。一方、ZnO の生成は、Zn(OH)<sub>2</sub> の分子間脱水によって生成されると考えられる。この時、Zn の原子位置は動かずに水分子の移動に伴って O の原子位置がわずかにずれるだけである。これらを考慮するとアニオン界面活性剤の吸着は、Zn(OH)<sub>2</sub> が生成した時点あるいは Zn(OH)<sub>2</sub> から ZnO の結晶核が生成された時点で起こると考えられる。

吸着に作用しているのはスルホン酸基と Zn<sup>2+</sup> だけであるから、*c* 軸方向への結晶成長を抑制する力はアルキル鎖長に依存せず一定となるため粒子の厚みは変化しない。一方で、*c* 面の直径は、界面活性剤のアルキル鎖長の増加に伴って増加することが分かった。*c* 面に吸着している界面活性剤のアルキル鎖間には、van der Waals 力が作用しており、粒子表面に吸着する界面活性剤の密度を増加させる因子となる。アルキル鎖長の増加に伴って van der Waals 力は増加することが知られており、アルキル鎖の長い界面活性剤ほど ZnO

粒子に対する吸着をより誘引させることができるので、*c*面の大きな ZnO 粒子を得ることができる。このことから、アニオン界面活性剤のアルキル鎖を変化させることで、形状だけでなく粒子径をコントロールすることが可能となった。

一方、メチレンブルーを用いて光触媒活性性能について検討を行ったところ、六角柱状 ZnO 粒子と比較して六角板状 ZnO 粒子では高い光触媒活性性能を発現することが明らかとなった。比表面積は六角柱状 ZnO 粒子が大きいものにも関わらず、六角板状 ZnO 粒子ではメチレンブルーの退色率が著しく高いということが分かった。粒子表面に存在する相対的な活性点数が六角板状 ZnO 粒子では多く、メチレンブルー分子を良好に吸着することから、光触媒活性性能を向上させるということが明らかとなった。

第3章では、六角板状 ZnO 粒子に金微粒子(AuNPs)を複合化させることで、発現する光触媒活性性能のさらなる向上を試みた。ここでは、AuNPs が ZnO 粒子の形状に与える影響について検討し、可視光照射下において発現する光触媒活性性能について検討をした。直径約 20 nm 程度のコロイド状の AuNPs を、アニオン界面活性剤と ZnO 原からなる溶液と混合し、これを水熱処理するだけで板状 AuNPs/ZnO 複合粒子が得られた。仕込み時の[Au]/[Zn]モル比を増加させると、得られる板状 AuNPs/ZnO 複合粒子の粒子数が増加し、粒子径は減少することが明らかとなった。仕込み時の[Au]/[Zn]モル比に依存せず、ZnO 粒子 1 個あたりに含まれる AuNPs の個数が変化しておらず、粒子数の増加と粒子径の減少を考慮すると、AuNPs が ZnO 粒子生成における核として作用していることが分かった。

1 mM の MB を吸着させた ZnO 粒子(MB/ZnO)の光触媒活性性能について評価を行ったところ、AuNPs/ZnO 複合粒子と比較して有意差が現れないほど MB/ZnO 粒子が高い触媒活性性能を発現することが明らかとなった。ZnO 粒子に吸着した MB 分子の LUMO が ZnO の伝導帯準位よりも高いことから、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移により励起した電子が ZnO に移動することで光触媒活性性能を発現したと考えられる。この時、吸着する MB 分子濃度が高すぎる場合、AuNPs を複合化したことによる光触媒活性性能の向上効果を見られなかったとされる。可視光域に吸収を持たない有機物(PEG2000)を用いて光触媒活性性能の評価を行ったところ、AuNPs/ZnO 複合粒子では 90 min 間の可視光照射によって約 8%の分解率を示した。一方で、ZnO 粒子では PEG2000 に対して分解能を発現しなかった。

このことから、AuNPs を六角板状 ZnO 粒子に複合化させることで、可視光照射下において高い光触媒活性性能を発現する材料となることが明らかとなった。

ESR を用いて可視光照射下において生成されるラジカルの種類と量を測定し、酸化反応あるいは還元反応の優位性について検討した。その結果、ZnO の価電子帯近傍で起こる酸化反応に優位性がある可能性が高く、AuNPs の複合化によって電荷分離効率が向上したことを示す結果とならなかった。

第4章では、六角板状 ZnO 粒子にハイドロキシアパタイト(HAp)を複合化させて、光触媒活性性能と種々の生理活性性能を併せ持つ新規材料の調製を試みた。ZnO と HAp を複合化させる際に、解決すべき課題が大きく2つあった。1つは、HAp と ZnO の溶解度が異なる点である。ZnO は両性酸化物であり、酸および塩基性の溶媒では容易に溶解する。そのため、HAp が生成する条件下で ZnO 粒子の溶解度を下げる工夫が必要となる。もう1つは、HAp の晶析反応速度が速いという点である。Ca<sup>2+</sup>と PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の反応性が高く、直ちに沈殿が生じてしまう。HAp の晶析反応速度を緩徐とし、結晶成長のための反応場を限定する必要がある。これらの課題を解決し、六角板状 ZnO 粒子を HAp の結晶成長の足場とする方法を考案した。まず、ZnO 粒子の溶解度を下げるために、シランカップリング剤を用いて表面を処理した。シランカップリング剤には(3-アミノプロピル)トリエトキシシランを使用した。次に、Ca<sup>2+</sup>と PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の反応阻害のために、エチレンジアミン 4 酢酸(EDTA)を用いて、Ca<sup>2+</sup>をキレートさせたものをカルシウム源として使用した。シランカップ

リング剤で表面処理した ZnO 粒子を、Ca-EDTA キレートと  $\text{PO}_4^{3-}$  を含む HAp 前駆溶液に添加することで、ZnO 粒子の表面上に HAp を析出させることが可能となった。

HAp が生成されるメカニズムについて検討したところ、ZnO 粒子から溶出する  $\text{Zn}^{2+}$  が影響を及ぼしていることが分かった。 $\text{Zn}^{2+}$  が HAp 前駆溶液中に溶出すると、Ca-EDTA の  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  の交換反応が起こる。交換されてキレート内部から  $\text{Ca}^{2+}$  が HAp 前駆溶液中に拡散し、 $\text{PO}_4^{3-}$  などの陰イオンと反応することで HAp が生成される。このとき、シランカップリング剤で覆われた ZnO 粒子の表面電位は正となっているため、 $\text{PO}_4^{3-}$  などの陰イオンは静電的相互作用により ZnO 粒子近傍に固定化されていることとなる。これによって、HAp の結晶成長が ZnO 粒子の表面で起こるため、HAp/ZnO 複合粒子が生成された。一方で、シランカップリング剤で表面処理をしていない ZnO 粒子を HAp 前駆溶液に添加した場合、HAp ではなく  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  が生成されることが分かった。シランカップリング剤で表面処理されていない ZnO 粒子の溶解度は高く、HAp 前駆溶液中で容易に溶解する。これによって  $\text{Zn}^{2+}$  の溶出量が増加し、Ca-EDTA キレートとの交換反応速度も増加することが考えられる。 $\text{Zn}^{2+}$  の溶出速度が Ca-EDTA との交換反応よりも速く、Ca-EDTA の量に対して  $\text{Zn}^{2+}$  が飽和したことで、 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  が生成されたと考えられる。

アミノ酸に対する吸着特性について検討したところ、HAp/ZnO 複合粒子では酸および塩基性のアミノ酸に対して吸着特性を発現することが分かった。ZnO 粒子と  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  では、これらのアミノ酸に対して吸着特性を発現しなかった。このことから、HAp を複合化させたことによって六角板状 ZnO 粒子に生理活性を付与させることに成功したといえる。

## 研究業績

### 1. 本論文を構成する有審査論文

- (1) Masato Amano, Kazuaki Hashimoto, Hirobumi Shibata, Preparation and Photocatalytic Activity of Hexagonal Plate-like ZnO Particles Using Anionic Surfactants. *J. Oleo Sci.*, 71, 927-932 (2022).
- (2) Masato Amano, Mariam C. Recuenco, Kazuaki Hashimoto, Hirobumi Shibata, Synthesis and Photocatalytic Activity of Hexagonal Plate-like Shaped Au Nanoparticles/ZnO Composite Particles under Visible-light Irradiation. *J. Oleo Sci.*, 71, 771-778 (2022).
- (3) Masato Amano, Hirobumi Shibata, Kazuaki Hashimoto, Crystal growth of HAp on plate-like ZnO particles using APTES as surface treatment agents. *J. Asian Ceram. Soc.* DOI: 10.1080/21870764.2022.2148386, (2022).

### 2. 副論文

- (1) Toshiaki Shimasaki, Yuki Ohno, Mao Tanaka, Masato Amano, Yuta Sasaki, Hirobumi Shibata, Motonori Watanabe, Naozumi Teramoto, Mitsuhiro Shibata, “Synthesis of Perfluoroalkyl Gelators and Their Selective Gelation Ability for Fluorinated Solvents”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 92, 97-104 (2019)
- (2) Hirobumi Shibata, Yoshinobu Iizuka, Takayuki Kawai, Yoshito Watai, Masato Amano, Atsuhiko Fujimori, Taku Ogura, Kazuaki Hashimoto, “Preparation of Hexagonal Plate-like ZnO Single-crystal Particles in the presence of Anionic Amphiphiles”, *J. Oleo Sci.* 69, 783-787 (2020)
- (3) Hirobumi Shibata, Yoshinobu Iizuka, Masato Amano, Erika Takayanagi, Taku Ogura, Kazuaki Hashimoto, “The Effect of Anionic Amphiphiles on the Morphologies of Hexagonal Plate-like ZnO Particles”, *J. Oleo Sci.* 70, 919-925 (2021).

### 3. 総説

- (1) 天野真聡, 橋本和明, 柴田裕史. アニオン界面活性剤を結晶成長規定剤として用いた酸化亜鉛粒子の形状制御およびその光触媒活性. *Acc. Mater. Surf. Res.*, 7(3), 103-111 (2022).

### 4. 学会発表

#### 国際会議発表

- (1) Masato Amano, Hirobumi Shibata, Mariam C. Recuenco, Kazuaki Hashimoto. Preparation of hexagonal plate-like Au/ZnO composite particles using Anionic surfactants and its photocatalytic activities under the visible light. *Pacificchem 2021*, 2021, 12

#### ・国内学会発表

- (1) 天野真聡, 梅村正太郎, 柴田裕史, 小倉卓, 橋本和明. アニオン界面活性剤が酸化亜鉛粒子の形状に与える影響. 材料技術研究協会討論会, 2017, 12
- (2) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. 界面活性剤存在下における金/酸化亜鉛複合粒子の調製および光触媒活性. 第2回オレオマテリアル学術交流会. 2018, 8
- (3) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. 金/酸化亜鉛複合粒子の調製およびその光触媒活性. 第69回コロイドおよび界面化学討論会, 2018, 9
- (4) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. 金を担持させた酸化亜鉛単結晶粒子の調製およびその光触媒活性. 材料技術研究協会討論会, 2018, 11
- (5) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. アニオン界面活性剤存在下における六角板状酸化亜鉛粒子の調製およびその光触媒活性. 第13回材料合成ワークショップ, 2019, 10

- (6) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. アニオン界面活性剤存在下における六角板状酸化亜鉛粒子の調製およびその光触媒活性性能, 2019 年度色材研究発表会, 2019, 10
- (7) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. 六角板状酸化亜鉛粒子の調製およびその光触媒活性性能. 第3回オレオマテリアル学術交流会. 2019, 11
- (8) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明, アニオン界面活性剤を用いた六角板状酸化亜鉛粒子の調製およびその光触媒活性性能. 材料技術研究協会討論会, 2019, 12
- (9) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. 六角板状金微粒子/酸化亜鉛複合粒子の調製とその光触媒活性性能, 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2021, 9
- (10) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. 六角板状 ZnO 粒子を基板とした板状 HAp/ZnO 複合粒子の調製, 第30回無機リン化学討論会, 2021, 9
- (11) 天野真聡, 柴田裕史, 橋本和明. 六角板状 HAp/ZnO 複合粒子の調製. 無機マテリアル学会第144回学術講演会, 2022, 6

## 謝辞

本研究は、千葉工業大学応用化学科界面化学研究室および無機材料化学研究室の柴田裕史教授、橋本和明教授の下でおこないました。本論文を作成するにあたり、多大なるご指導を頂きました柴田裕史教授、橋本和明教授ならびに、ご指導してくださいました応用化学科の諸先生方には大変お世話になりました。心より感謝いたします。また、学会やワークショップ等で、本研究についてご指摘を頂きました、産総研の松本尚之様、論文の共著者であるフィリピン大学ロスバニョス校の *Mariam C. Recuenco* 助教授にも心より感謝いたします。最後に、研究活動を共にした無機材料化学研究室および界面化学研究室の M2、M1 および B4 の皆様には、実験や討論を通して助力頂きました。厚くお礼申し上げます。