Journal of Flux Growth Vol.9, No.1, 2014

解説

有機ー無機転換工程の導入による新素材の作製

宍戸統悦 [1,2,*]，湯蓋邦夫 [2]，關　成之 [3]，佐藤友章 [4]，野村明子 [2]，林　好一 [2]
松永敬浩 [5]，稲葉克彦 [6]，吉川　彰 [1,2]，羽賀浩一 [7]

[1] 東北大学未来科学技術共同研究センター，980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10
[2] 東北大学金属材料研究所，980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
[3] 仙台高等専門学校 知能エレクトロニクス工学科，989-3128 宮城県仙台市青葉区愛子中央 4-16-1
[4] 仙台高等専門学校 マテリアル環境工学科，981-1239 宮城県名取市愛島塩手字野田山 48
[5] 東ソー株式会社 技術センター プロセス開発室，746-8501 山口県周南市開成町 4560
[6] 株式会社リガク X 線研究所，196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12
[7] 仙台高等専門学校 地域イノベーション広瀬センター，989-3128 宮城県仙台市青葉区愛子中央 4-16-1

New Material Fabrication through the Organic-inorganic Conversion Process

Toetsu SHISHIDO[1,2,*], Kunio YUBUTA[2], Shigeyuki SEKI[3], Tomoaki SATO[4], Akiko NOMURA[2]
Koichi HAYASHI[2], Takahiro MATSUNAGA[5], Katsuhiko INABA[6], Akira YOSHIKAWA[1,2], Koichi HAGA[7]

[1] New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10 Aramaki-aza-aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579
[2] Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577
[3] Department of Electronic Engineering, Sendai National College of Technology, Hirose, 4-16-1 Ayashi-Chuo, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 989-3128
[4] Department of Materials and Environmental Engineering, Sendai National College of Technology, 48 Nodayama, Medeshima-Shiote, Natori, Miyagi 981-1239
[5] Tosoh Corporation, 4560 Kaisei-cho, Shunanshi, Yamaguchi 746-8501
[6] Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara-cho, Akishima, Tokyo 196-8666
[7] Collaborative Technology Center, Sendai National College of Technology, Hirose, 4-16-1 Ayashi-Chuo, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 989-3128

Received May 10, 2014; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

“Organic-inorganic conversion process” has been introduced for new material fabrication. The desired shape and characteristic nanostructure can be formed. Such nanostructure can provide unique functionality and lead to the creation of original materials. For example, from a fibrous form of polycarbosilane, which is one of the organo-metallic polymer, made by melt spinning in an inert gas, continuous inorganic SiC fibers can be fablicated. These fibers are not easily oxidized and their tensile strength does not decrease even in a high temperature in air. Besides, when bis(acetylacetonato)zinc; (Zn(acac)$_2$), which is one of the organic metal complex, is made into a fibrous form by sublimation itself and pyrolysis with superheated steam, inorganic ZnO fibers can be fablicated. Such fibers exhibit visible-light photocatalytic ability and effectively decompose volatile organic compound (VOC) gases.

Key Words: *Organic-inorganic conversion*, *Polycarbosilane*, *SiC fiber*, *Bis(acetylacetonate)zinc*, *ZnO fiber*

１．はじめに

フレキシブルな有機物を前駆体として用い，“有機—無機転換”の工程を組み入れることで，特徴的なナノ組織を引き出せ，更に，これまで成型が困難であった化合物の成型が容易になり，優れた機能をもつ材料を創り出すことに繋がる場合がある。例えば，有機金属ポリマーの一種であるポリカルボシランを合成し，これを前駆体に用いて，耐熱性に優れ高温でも機械的性質が低下しにくい SiC 連続繊維を得ることができる。また，有機金属錯体の一種である亜鉛アセチルアセトナートを前駆体に用いることで，可視光に応答して光触媒の作用を示す ZnO 繊維を得ることができる。この繊維は環境に有害な揮発性有機化合物；volatile organic compound

(VOC)を効率よく分解する。これらの例を中心にして，新素材の調製面における“有機—無機転換”工程の導入の有効性に関して纏めてみた。

２．“有機—無機転換”工程の導入による新素材作製

２.１　有機金属化合物の応用

２.１.１　ポリカルボシランを前駆体とする SiC 連続繊維の作製

SiC は共有結合性の強い化合物[1]であり，任意の形状の緻密体を得るには困難が伴う[2-9]。これまで SiC の長繊維を作製した報告はなかった。

ポリカルボシランを前駆体とする SiC 連続繊維は，東北大学の Yajima の発想に基づき，プロジェクト研究が推進され，製品化に至った[10-13]。Fig.1 に示すように，金属元素に炭素が直接結合していることを特徴とする，いわゆる“有機金属”の一種であるジメチルジクロロシランのモノマーを出発原料にして，Na による脱塩素，加熱重合を行うことで，主鎖が Si からなる重合体ポリジメチルシランが得られる。この場合，オートクレーブを用いて反応を行うが，後にビフェニルシロキサンを少量添加して常圧下で同様の反応を進める簡便な方法も開発された。次いで，Fig.2 に示すように，ポリジメチルシランを加熱し，ラジカル反応により，主鎖が Si と C から成るポリカルボシラン(PC)に至らせる。その後，Fig.1-A の工程に入る。先端にノズルを設けたパイレックスガラス筒に PC 塊を充填し，加熱して流動性を付与し，ノズルを介して紡糸して約 10 μm 径の PC 連続繊維を得る。繊維の直径はノズルの孔径や曳糸の速度を変えることによって調節する。最終的に，PC 連続繊維に対して無機化を目的にした加熱を不活性ガス中で行うが，折角得た PC 繊維が，この熱処理を施す段階で型崩れして互いに融着してしまうことがないように工夫が求められる。そこで，PC 繊維に対して，極微量の酸化処理を施す(空気中，約 200 ºC に一定時間保持)，あるいは不活性ガス雰囲気下で電子線を照射する。これらの処理を通じて PC の架橋度を高め，“不融化(curing)”を達成する。電子線照射法は非加熱下で行う。最終目的の SiC 繊維に酸素が残留して本来の特性が損なわれることを出来るだけ避けようとする場合に適用する。不融化が完了した PC 繊維を不活性ガス中で熱処理(標準的な最高加熱温度は 1300 ºC)することによって，無機化する。ここに示すように，有機—無機転換は熱エネルギーによる。目的の SiC の連続繊維(Fig.3)が得られる。

Fig.4 に SiC 繊維のナノ組織を示す。径 2～4 nm の β 型

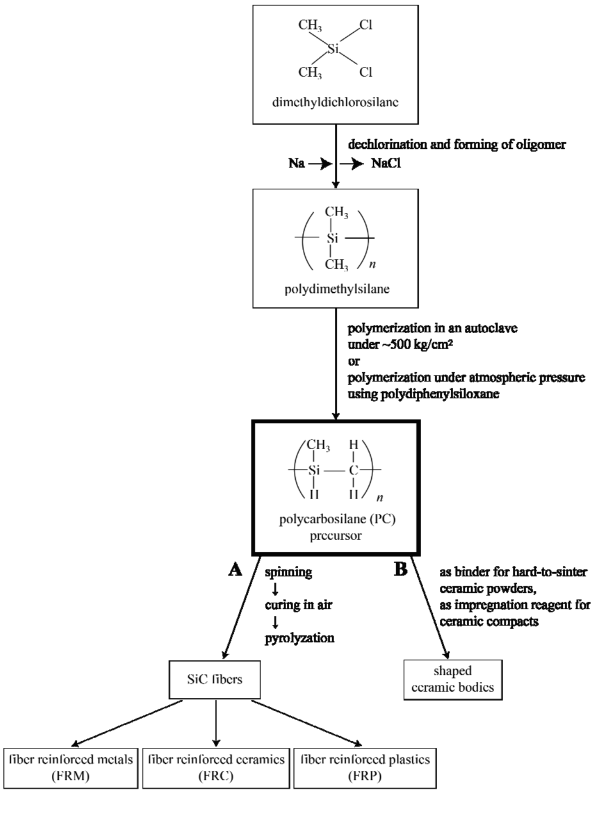

Fig.1 Prospect of application of polycarbosilane.

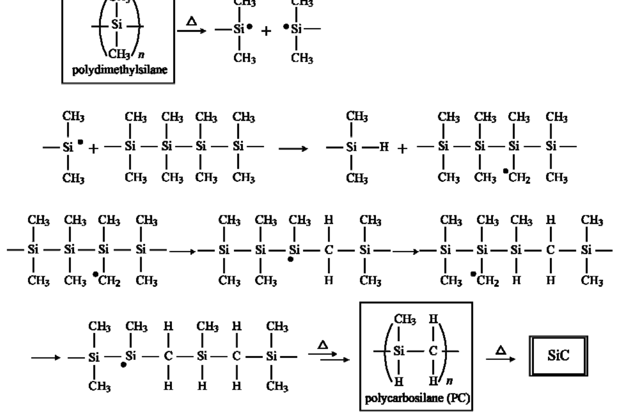

Fig.2 Reaction scheme of formation of polycarbosilane from polysilane.

Fig.3 SiC fibers designated by Nippon Carbon Co., Ltd. (NICALON, Type NLM-102).

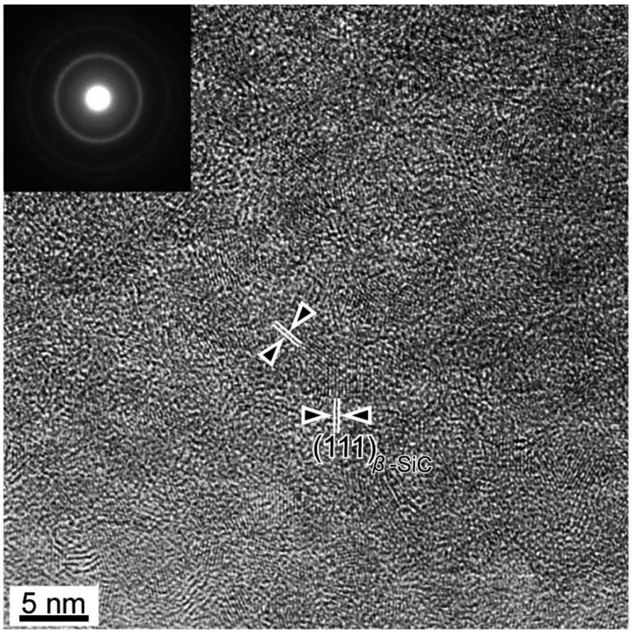

Fig.4 High resolution transmission electron micrograph of SiC fibers obtained by heat treatment at 1300 ºC.

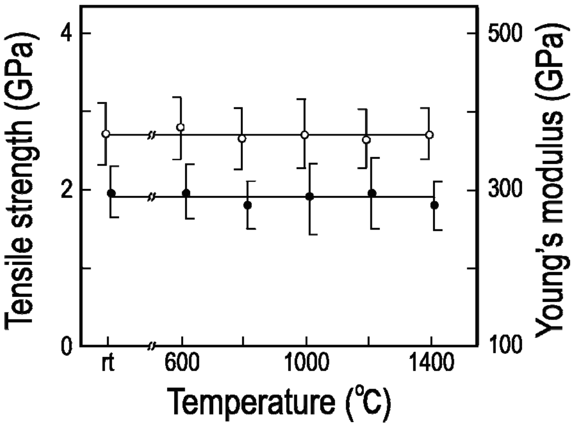

Fig.5 Variation of tensile strength and Young's modulus with temperature (○ tensile strength; ● Young's modulus).

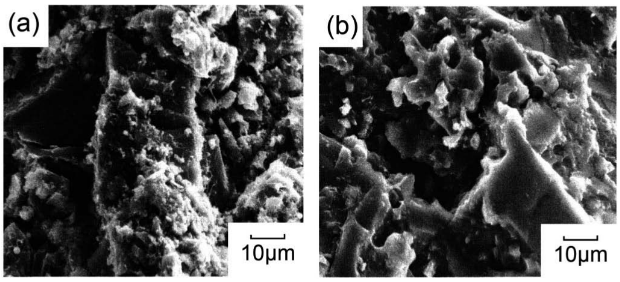

Fig.6 Fractured surfaces of SiC bodies sintered at 1000 ºC in N_2. (a) Without impregnation and (b) with 5 times impregnations.

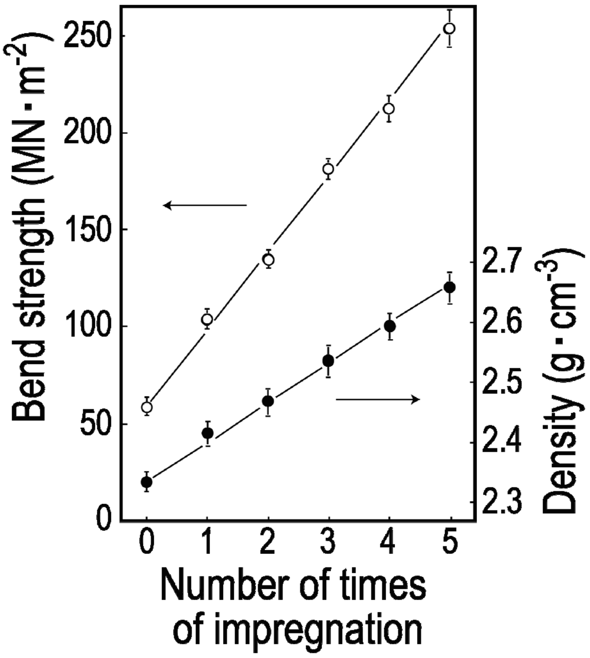

Fig.7 Relation between sintering temperature, bend strength and density; filled symbols represent samples sintered in a vacuum; open symbols those sintered in N_2 stream.

SiC（立方晶系，空間群; $Fm\bar{3}m$，a = 0.408 nm）の結晶粒の集合体である。この繊維の室温における引っ張り強度は約 2 GPa と高く，しかも 1400 ºC の高温まで加熱してもその値はほとんど低下せずに推移する（Fig.5）。このような優れた耐熱・高強度特性は Fig.4 のナノ組織に裏打ちされていると考えられる。上に記した一連の工程を通じて得られる SiC 連続繊維は，プラスチック，金属，セラミックを対象にして作製される繊維強化型複合材料の繊維素材として活用される。この繊維は元々，軽元素の Si と C から成り立っているので，軽量性が重視される航空宇宙産業における飛翔体，回転トルクが関与するタービン翼などの繊維強化用の素材として特段に優れる[14-16]。

２.１.２　ポリカルボシランの応用によるセラミック成型体作製

PC は SiC 繊維作製の前駆体として用いられるが，この外にセラミック成型体を作製する際の焼結助剤[17-19]として効果を発揮するので触れる。SiC，B_4C，Si_3N_4，AlN などに代表される炭化物，窒化物セラミックは共通して共有結合性が強く，それを反映して機械的強度が高く，耐酸化性など化学的性質の面でも優れている。しかし，共有結合性の強さは，焼結体を得ようとする際には困難をもたらす。これらのセラミックは自己焼結性に乏しく，難焼結（hard-to-sinter）という点において共通している。これらのセラミックの粉体の焼結にはこれまで様々な工夫が試みられてきた。こうした背景にあって，PC は難焼結性の化合物粉体の焼結助剤として優れていることが明らかになった（Fig.1-B）。先ず，PC をノルマルヘキサンに溶かした溶液に，例えば市販の SiC 粉体を浸し，同溶媒を蒸発除去し，SiC 粒子の表面を PC で薄く被覆する。その後，冷間成型し，不活性ガス中で焼結を行うことで SiC 成型体が得られる。PC 被覆した SiC は可塑性を有するので押し出し成型が容易になり，任意の形状の成型体を得ることができる。

更に，PC はセラミック成型体の機械的強度および耐酸化性を向上させるための“含浸（impregnation）”剤として優れる（Fig.1-B）。含浸と焼成を対にする処理を行うことで，セラミック成型体の開孔を PC 由来の SiC で充填し，同時に周辺の組織を強く結合できる。含浸と焼成を繰り返すことによって，セラミック成型体の密度が高まる。Fig.6（a）は市販の SiC を PC を用いて焼結させた場合の破断面，同（b）は引き続

き含浸－焼成を 5 回繰り返し行った場合の破断面である。緻密化に連動する形で機械的強度が向上する(Fig.7)。

２.１.３　ポリカルボシランの粉末冶金への応用―セラミック粒子分散強化型合金の作製―

PC を粉末冶金の分野に応用することが可能であるので触れる[20-22]。Fig.8 に，Fe-13Cr 合金を対象にした実験例を示す。PC をノルマルヘキサンに溶かした溶液に Fe-13Cr の粉末を浸漬し，同溶媒を蒸発除去させ，結果的に Fe-13Cr 粒子の表面を PC で薄く被覆した粉体を得る。この処理を施した粉体を，アルゴン中でホットプレスすることで，セラミック粒子分散型合金を作製する。Fe-13Cr 中の Cr 成分に対し PC 中の Si と C の元素が作用する。その結果，Fe-13Cr の母合金中に，粒径が 0.1～0.5 μm の $CrSi_2$ と Cr_7C_3 が析出して分布する(Fig.9)。粒径を調整する複雑な工程を経ずに，比較的低温で，均一に化合物の粒子を合金中に分散させ得るところが，この方法の長所といえる。得られたセラミック粒子分散強化 Fe-13Cr 合金と未処理の Fe-13Cr 合金を室温から 1000 ºC まで真空中で加熱して硬さの変化を測定した結果を Fig.10 に示す。Fig.11 は両試料を空気中で 1000 ºC に加熱し，酸化増量の時間依存性を調べた結果である。PC を用いて，粒子分散型合金化を図ることにより，硬さや耐酸化性が著しく改善されることが示される。

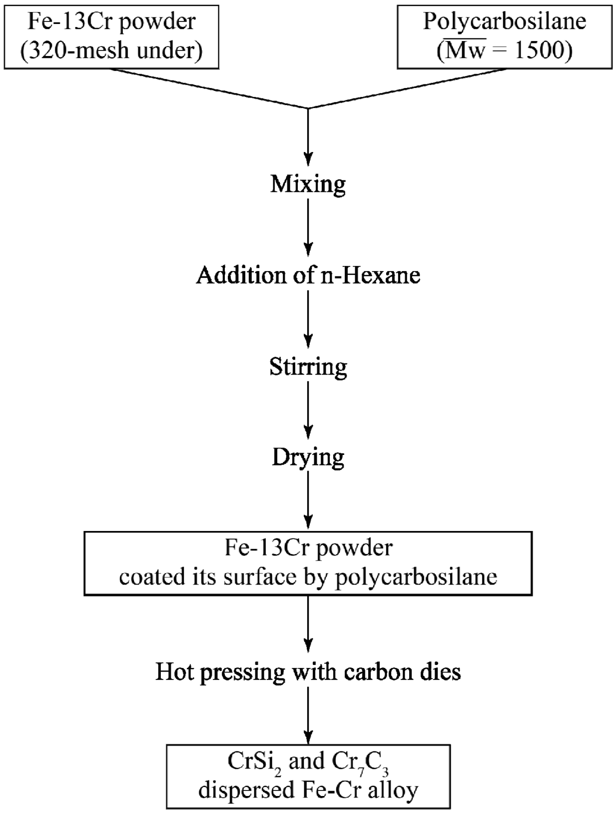

Fig.8 Powder metallurgy using organo-metallic polymer of polycarbosilane.

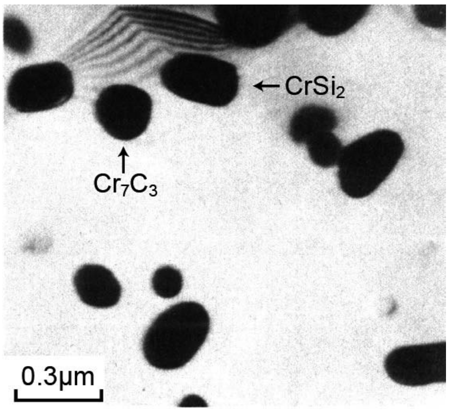

Fig.9 Transmission electron micrograph of Fe-13Cr + 10% PC alloy.

２.２　有機金属錯体の応用

２.２.１　亜鉛アセチルアセトナートを前駆体とする光触媒 ZnO 繊維の作製

光触媒を用いて空気を清浄化する研究の場合，酸化物は空気中における過酷な使用条件下においても，その性質が変化しにくいために素材調製の候補とされる。結晶構造が六方晶系(空間群；$P6_3mc$)，格子定数が a = 0.3250 nm，c = 0.5207 nm で，電子構造の面で 3.37 eV と広いバンドギャップをもち，環境調和型でかつ価格面においても安価な半導体酸化物 ZnO

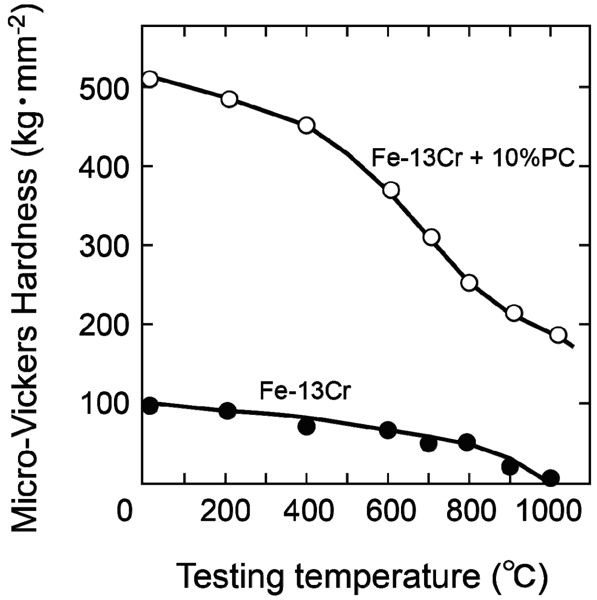

Fig.10 Micro-Vickers hardness of Fe-13Cr and Fe-13Cr + 10% PC alloys at various temperatures from room temperature to 1000 ºC.

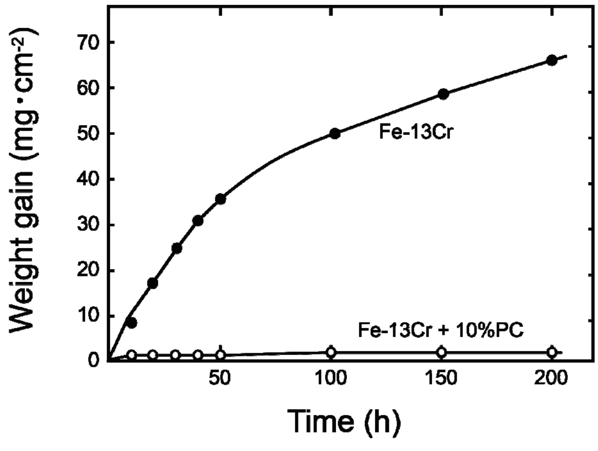

Fig.11 Oxidation curves of Fe-13Cr and Fe-13Cr + 10% PC alloys in air at 1000 ºC.

は注目に値する[23-27]。高エネルギー側の紫外光だけでなく，可視光にも応答して，アルコール，芳香族化合物類，アルデヒド類等の環境汚染を招く揮発性の化学物質（VOC）に対して光分解能力を発揮する ZnO 素材が開発されれば意義がある。出来るだけ有効に光応答させるための，マクロ，ミクロ，ナノ次元を通じた形状制御が重要となるが，被分解ガスが通過するパスが長く保たれ，照射される光が充分に行き渡る，といった要件を満たすには，1 次元の繊維の集合体が，より好ましいと考えられた。

亜鉛アセチルアセトナートを前駆体に用いた光触媒 ZnO 繊維の開発に関する研究が Haga を中心に進められた[28-36]。この例では，金属元素の Zn にアセチルアセトン基が 2 個結合した，“有機金属錯体”の $Zn(acac)_2$ を前駆体として用いている。

ZnO 繊維を得る工程を Fig.12 に示すが，(1)～(3)の工程から成り立っている。詳しく記すと，(1)：$Zn(acac)_2$ の粉末を石英管内で，約 4×10^{-4} Pa の減圧下において約 100 ºC に加熱して昇華させ，石英管の内壁の約 60 ºC の温度の部分に $Zn(acac)_2$ を繊維の形状で析出させる工程，(2)：(1)で得た有機 $Zn(acac)_2$ 繊維に対し，100～200 ºC の過熱水蒸気（superheated steam）を反応させて，繊維の形状を保ったままで無機の ZnO 繊維に転換させる工程，(3)：(2)で得た ZnO 繊維を酸素中もしくは酸素を含むガス中で 300～1000 ºC に，1 時間以上保持して結晶性を高め，ZnO 繊維素材を完成させる工程である。

Fig.13 に $Zn(acac)_2$ を原料にして ZnO 繊維を得る各過程における試料の外観を示す。図中(a)は昇華を終えたばかりの $Zn(acac)_2$ 繊維であり，(b)は加熱水蒸気処理にて無機化した ZnO 繊維である。有機―無機の転換は Fig.14 に示す過熱水蒸気のもつエネルギー（エンタルピー; 2.5～3.0 kJ·kg^{-1}）が関与する分解反応によった。Fig.13(c)は 800 ºC の空気中熱処理で結晶性を高めて得た ZnO 繊維である。Fig.15 には，$Zn(acac)_2$ 原料粉末から最終 ZnO 繊維が得られるまでの化合物の変化に対応する粉末 X 線回折（XRD）の結果を示す。更に，Fig.16 は途中の変化を透過型電子顕微鏡（TEM）観察の手法を用いて追跡した結果である。一連の変化は以下のように解釈される。(1)：$Zn(acac)_2$ を原料にして，昇華を終えて生成した $Zn(acac)_2$ 繊維の XRD 結果を Fig.15(b)，TEM 観察の結果を Fig.16(c)と(d)に示すが微細多結晶体である。繊維の形状を有するが単結晶体ではない。(2)：$Zn(acac)_2$ 繊維を過熱水蒸気を用いて分解すると，繊維の形状を維持したままで無機 ZnO 繊維となる。この転換工程において，acac 基の脱離に起因する体収縮が観測される。この段階の ZnO 繊維の XRD 回

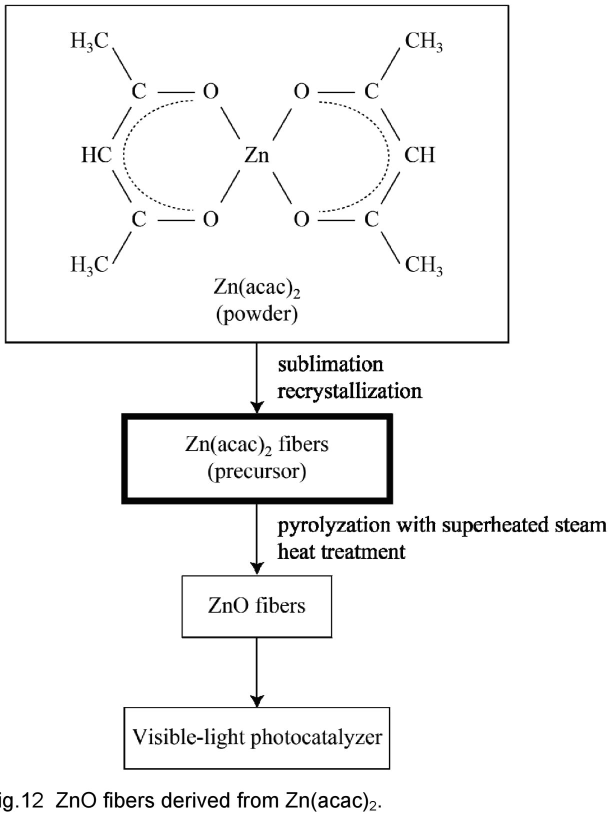

Fig.12 ZnO fibers derived from $Zn(acac)_2$.

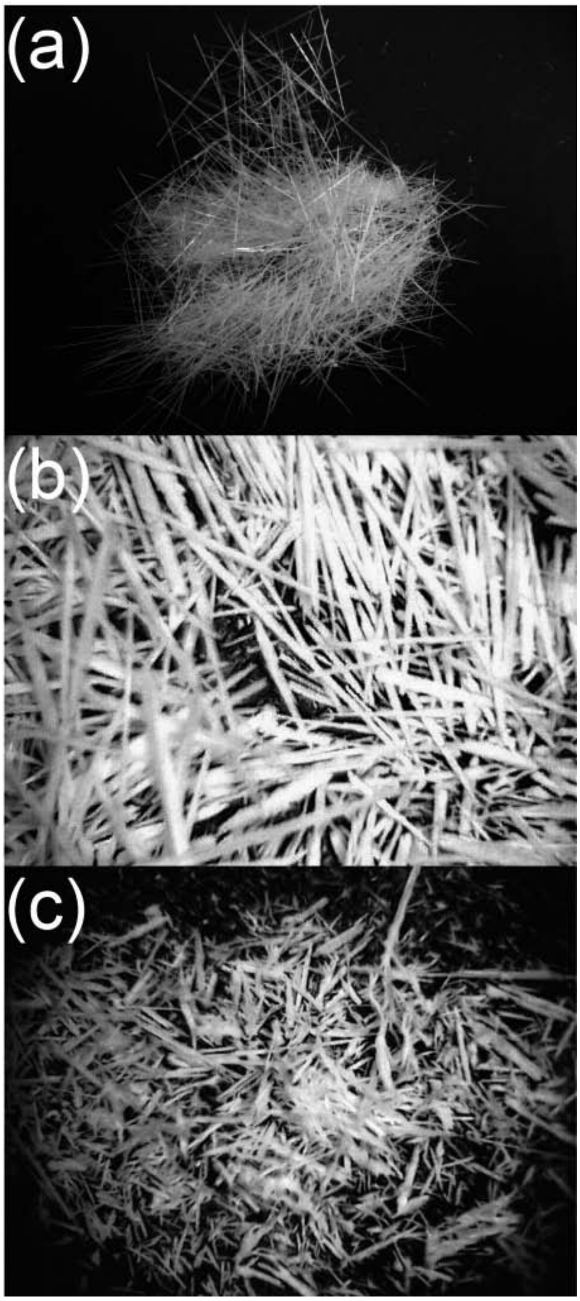

Fig.13 The appearance of samples involved in the organic-inorganic conversion; (a) $Zn(acac)_2$ fibers obtained by subliming of its powder (maximum length of fiber is about 60 mm), (b) the ZnO fibers converted from (a) by pyrolization with superheated steam, and (c) the final ZnO fibers obtained by heat treatment at 800 ºC.

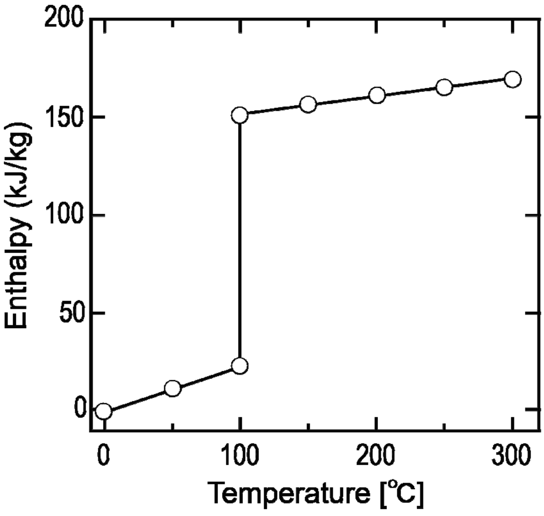

Fig.14 Temperature dependence of superheated-steam-enthalpy.

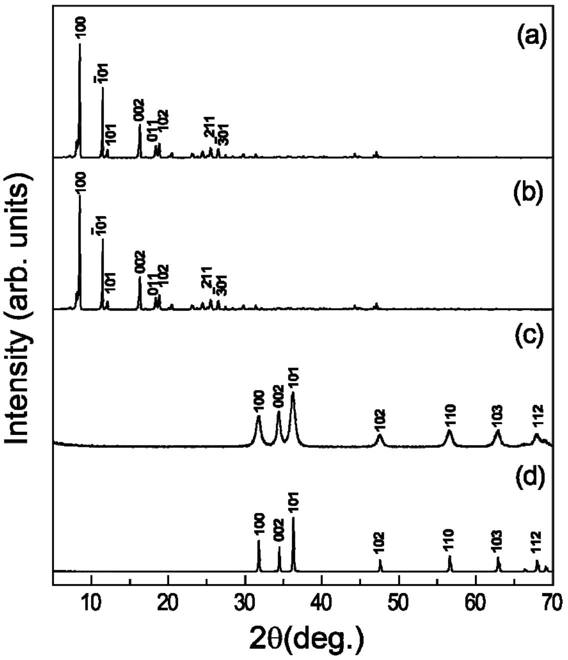

Fig.15 XRD patterns of compounds involved in the organic-inorganic conversion; (a) the raw material $Zn(acac)_2$, (b) the fibers obtained after sublimation of (a), (c) the ZnO fibers converted from (b) by the decomposition with superheated steam, and (d) the final ZnO fibers obtained by heat treatment of (c) at 800 ºC.

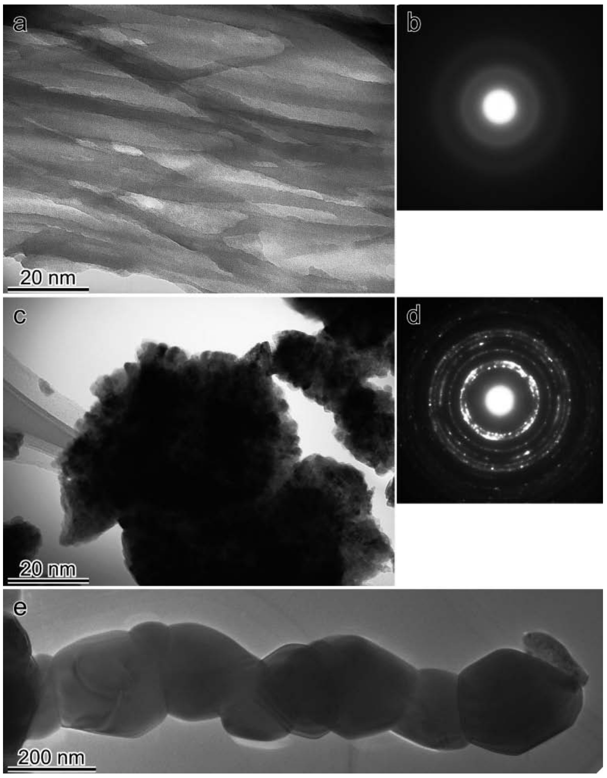

Fig.16 TEM images and electron diffraction patterns for (a,b) the $Zn(acac)_2$ fiber formed by sublimation, (c,d) the ZnO fiber obtained by the treatment with superheated steam and (e) the ZnO product after heat treatment at 800 ºC.

Table 1 Lattice parameters and amounts of remaining carbon and hydrogen of the ZnO fibers.

	Lattice parameters		Amounts of remaining elements	
	a, nm	*c*, nm	Carbon, wt.%	Hydrogen, wt.%
After treatment by superheated steam (110 ℃, 1 atom) to decompose from $Zn(acac)_2$ to ZnO	0.3248(2)	0.5206(4)	1.26	0.38
After heat treatment at 800 ℃ to grain growth	0.3249(1)	0.5204(1)	0.05	0.01

折ピークの幅に注目すると比較的広く結晶性が不完全であることがわかる[Fig.15(c)]。TEM 観察によれば，多結晶 ZnO と数ナノメータ直径の ZnO 単結晶粒が共存している(Fig.16(c)，(d))。この ZnO 繊維の格子定数は a = 0.3248(2) nm，c = 0.5206(4) nm である(Table 1)。化学組成に注目すると，C が 1.26 wt.%，H が 0.38 wt.%，未だ残留している(Table 1)。(3)：800 ºC まで加熱して粒成長させた後の，最終 ZnO 繊維試料における XRD ピークの幅は狭く，結晶化度が向上したことがわかる[Fig.15(d)]。TEM 観察によれば，ZnO 繊維は，直径が数十ナノメートルの結晶性に優れた清浄面を有するサブミクロンオーダーの ZnO 単結晶が連なって形成されているナノチェーンを基本とし，これが複数本，束ねられた特徴的な組織になっていることがわかる(Fig.16(e))。この繊維を構成する ZnO の格子定数は a = 0.3249 (1) nm，c = 0.5204(1) nm である(Table 1)。この繊維中に C はもはや 0.05 wt.%，H も 0.01 wt%しか存在せず，無機化が完全に近く達成されていることがわかる(Table 1)。

参考に，繊維の比表面積(測定；BET 法)について調べた結果，Fig.17 に示すように，400 ºC で 22 $m^2 \cdot g^{-1}$，800 ºC で 1 $m^2 \cdot g^{-1}$ と熱処理温度を高めるに連れて小さくなっている。Fig.18 は試験的に 400 ºC，500 ºC，600 ºC，700 ºC，800 ºC で 1 h，酸素中で熱処理を施し，得た繊維に関して，ZnO ナノ結晶の結晶子サイズの分布を解析した結果である。処理温度が高いほど，結晶子サイズが大きくなり，分布が広くなる傾向が観測された。

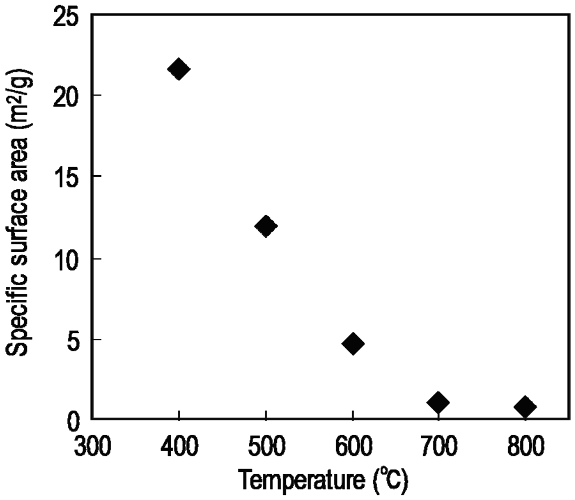

Fig.17 Relationship between the heat treatment temperature and the specific surface area of zinc oxide fibers.

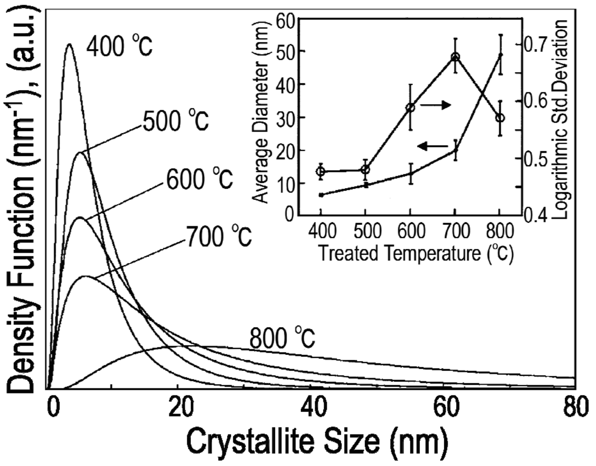

Fig.18 Analyzed crystallite size distributions of ZnO nano-sized crystals treated with different temperature. The graph indicates number weight distributions. The insertion of graph indicated average diameters and logarithmic standard deviations.

さて，ZnO は 3.37 eV の光学的バンドギャップを有する可視光に対して透明な酸化物半導体材料であり，光入射で対生成キャリアとなる正孔−電子対を得るには 368 nm 以下の近紫外光が必要となる。ZnO は TiO_2 と同様に光触媒特性を示し，その特性を得るにはブラックライトなどの近紫外光源を用いる。光触媒として製品化されている TiO_2 は，安価な汎用の蛍光灯や LED などの利用を目指し，可視光で正孔−電子対が得られる狭バンドギャップ化の研究が積極的に進められている。著者らは，前記製法で得られた繊維状ナノ単結晶 ZnO を用いて，不純物を添加することなしに，可視光動作する光触媒の作製に成功した。本来，3.37 eV（367 nm の紫外光に相当）のバンドギャップを有する ZnO が可視光で光触媒反応を示すことは考え難い。光触媒反応は，ZnO の光対生成で発生した正孔が大気中の水分を酸化させてヒドロキシラジカルとなり，伝導帯に達した電子が大気中の酸素を還元させて活性酸素を生成し，これらの活性物質が有害な有機物を酸化分解して無害化する。この原理から考えれば，光触媒反応を発現させるには光触媒材料が持つバンドギャップ以上の光エネルギーを照射する必要があり，ZnO では 3.37 eV の近紫外光のエネルギーに匹敵する。

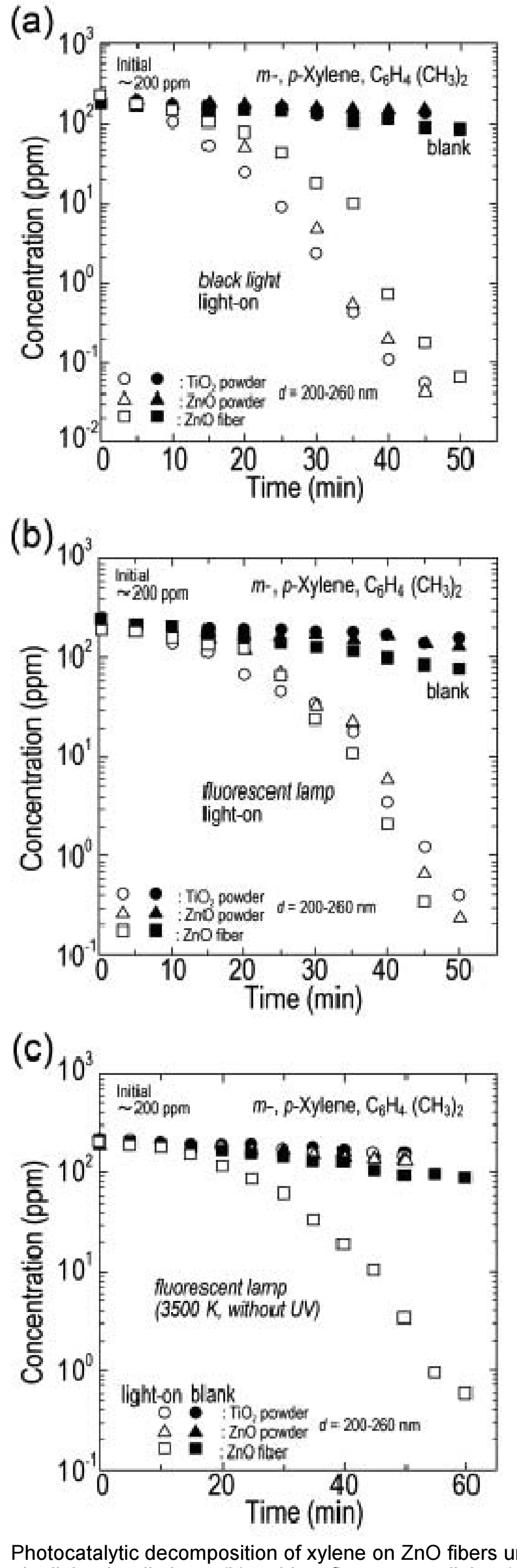

Fig.19 Photocatalytic decomposition of xylene on ZnO fibers under (a) black light irradiation, (b) white fluorescent light (color temperature: 6000 K) irradiation and (c) white fluorescent light (color temperature: 3500 K) irradiation.

可視光動作のメカニズムを光触媒測定とフォトルミネッセンス（PL）発光特性に立脚し考察してみると以下の通りである。Fig.19 は可視から紫外領域で発光する 3 種類の蛍光灯を光触媒に照射し，有機物質である m-，p-キシレンの分解特性をガスクロマトグラフィで測定した結果である。Fig.19（a）は近紫外発光が支配的となるブラックライト，（b）は近紫外と可視光が混在して発光する蛍光灯，（c）は近紫外光を除外した色温度 3500 K の蛍光灯を用いて個別に測定した光触媒特性である。測定開始の m-，p-キシレン濃度は 200 ppm とした。これらの測定結果には，繊維状ナノ単結晶 ZnO に加えて光触媒として多用されている TiO_2 及び市販の ZnO 粉末の測定結果も比較の目的で示す。また，暗状態の測定結果（blank）は塗り潰した各種記号で示し，測定に用いた繊維状ナノ単結晶 ZnO の積層厚さは 200～260 nm に規格化した。（a），（b）の近紫外線を含む光照射光源では 3 種の試料共に同様な光触媒特性の経時変化を示しているが，非常に興味深い結果も得られている。近紫外光源を照射した（a）において，同一経過時刻における TiO_2 と市販 ZnO 粉末に対する m-，p-キシレン分解量を比較すると，繊維状ナノ単結晶 ZnO の分解量に比べて 1 桁ほど大きい。しかし，可視光を含む蛍光灯を用いた（b）では m-，p-キシレンの分解量が逆転する。更に，可視光のみを照射した（c）では，繊維状ナノ単結晶 ZnO の光触媒効果のみが持続している。以上の結果から，繊維状ナノ単結晶 ZnO では可視光による光触媒効果が発現していることが確認された。Fig.20 は島津製作所蛍光分光光度計（RF-5300PC）を用いて測定した，繊維状ナノ単結晶 ZnO のフォトルミネッセンス（PL）発光特性である。光源には標準で装備されている Xe ランプの分光光源に代わり発光波長 400 nm の紫色 LED 光源を使用し，PL 発光への LED 光源の重畳を低減させるために LED の出射位置に狭帯域のバンドパスフィルターを設置した。比較として市販の ZnO 粉末を測定した結果も示す。繊維状ナノ単結晶 ZnO では 440 nm と 460～580 nm の広い範囲に PL 発光が観察されるが，ZnO 粉末では 440 nm に僅かな PL 発光のみが見られた。460～580 nm の発光はグリーンエミッションと称される Zn と O の欠陥準位間のディープレベル発光であることが知られている[37]。440 nm の PL 発光は殆ど報告されておらず，ZnO のバンド内欠陥準位間の発光から同定すると，伝導帯（Ec）から 0.55 eV の位置に存在するイオン化した酸素欠陥準位 Vo*と充満帯（Ev）のエネルギー準位差 2.82 eV の間で Vo*順位にトラップされた電子が Ev の正孔と再結合して PL 発光する波長と一致する。

光触媒効果が発現する紫色 LED（400 nm）照射による PL 発光の測定結果から，可視光による光触媒動作を想定したバンドモデルを Fig.21 に示す。Vo*とイオン化した亜鉛欠陥準位 V_{Zn} 間及び Vo*と Ev 間の PL 発光の遷移状態を図に記載する。ナノ単結晶間に粒界が存在しなければ入射光波長の 400 nm と同等なエネルギー量では Ec に電子は励起されず，可視光で光触媒特性は発現しない。しかし，ナノ単結晶間に粒界が存在するとバンドモデルは全く異なったものになり，粒界位置にバンド屈曲によるダブルショットキーバリアが出現する[38]。粒界に存在するダブルショットキーバリアの存在は，サージ防止素子であるバリスタの動作原理で既に証明されている。バリスタ素子と同様に繊維状ナノ単結晶 ZnO の粒界に存在するバリアはバンド端を屈曲させる。可視光の光励起でバンド端近傍に位置する Vo*にトラップされた電子は，右方向の矢印に示すトンネリング効果で隣に存在するナノ単結晶の Ec へ移動して伝導電子となる。この粒界間の電子の移動が可視光で動作する ZnO 光触媒効果を発現させる理由と考えられる。同様の現象が TiO_2 や市販の ZnO 粉末でも起こっていると想定されるが，Fig.19 の結果ではこれらの材料で可視光動作光触媒特性は得られていない。これはナノ結晶内部に結晶品質の低下が原因となる多くのトラップ準位が存在し，粒界間を移動した電子がその準位を経由して再結合する確率が増加することから，活性酸素を発生させる伝導電子とならないものと考えられる。ここに記載された製法で得られた繊維状ナノ単結晶 ZnO の集合体は，結晶品質が優れ，粒界間の欠陥準位が非常に少ない良質な半導体である事から，光学的バンドギャップ以下の可視光のエネルギー量でも光触媒特性が得られるものと結論出来る。

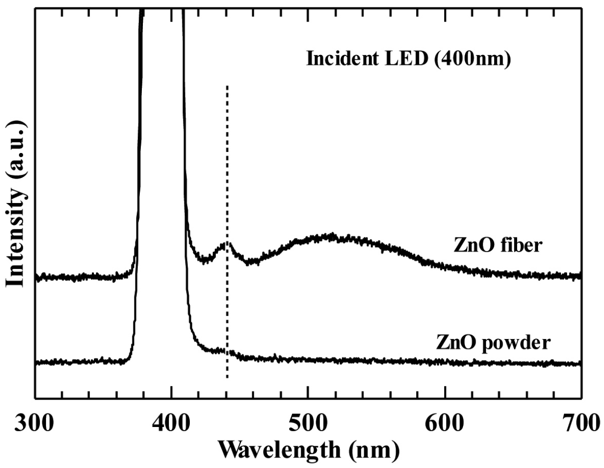

Fig.20 PL spectrum of the commercially available ZnO powder and the ZnO fibers.

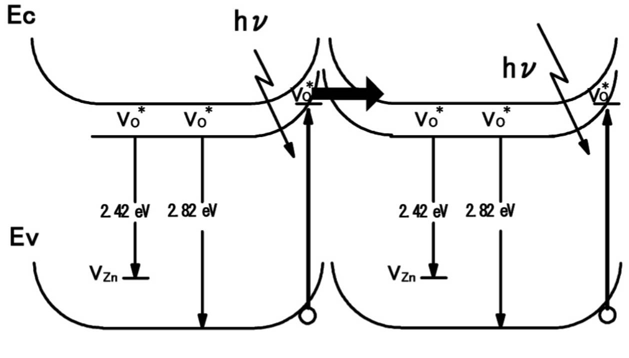

Fig.21 Band bending model of the ZnO fibers.

３．おわりに

有機金属ポリマーPC を前駆体にした無機 SiC 連続繊維，有機金属錯体 $Zn(acac)_2$ を前駆体にした無機 ZnO 繊維の調製法と，得られた繊維の性質に重点を置き記してきた。前者では PC を加熱すると流動性が生じるので，その性質を利用して紡糸し，素繊維である PC 繊維を得て，不活性ガス中で加熱し無機の SiC の連続繊維を得ている。有機―無機転換は熱エネルギーによる。後者では $Zn(acac)_2$ を昇華させると結晶が繊維状に自然に成長する性質を利用して素繊維を得ている。有機―無機転換は過熱水蒸気のもつエネルギーによっている。この繊維はサイズ面では短繊維に分類される。前者は人為的な紡糸，後者は化合物の自発的な結晶成長といった相違はあるものの，目的とした一次元形状の有機金属，有機錯体の素繊維が得られる。更に，各々の形状を維持したまま無機化が達成される。双方とも，有機―無機の転換の工程の後，ナノ

サイズの結晶が析出している。SiC のナノ組織は，高耐熱・高機械的強度をもたらし，ZnO のナノ組織は可視光応答光触媒の能力をもたらす結果となった。

化合物 SiC の例では高耐熱性，高機械的強度のみを強調したが，この化合物は電気的な応用面においても注目される。新たな有機シリコンポリマーの合成反応ルートを設計して，そこで得られるポリマーを前駆体にして，有機—無機の転換工程を加えることで，電気的用途にも適合する素材を開発する必要がある。今後の課題といえよう。もう一方の，化合物 ZnO に関して，著者らは，今回記した一次元繊維の可視光動作光触媒の機能発現の研究に加えて，$Zn(acac)_2$ 粉末を用い，結晶軸が *c* 軸へ優先配向する性質を利用したガラス基板上への多結晶 ZnO 透明導電膜のエピタキシャル成長[39-43]，今回示した $Zn(acac)_2$ 繊維を CVD 法の Zn 原料に用い，O 原料にはオゾンと酸素の混合ガスを用いることで ZnO-TFT を作製し，TFT 動作を確認し報告するなど，デバイス化への研究を進めている[44]。

“有機金属・有機錯体の化学”は無機化学，有機化学に対して“第三の化学”と目され，将来性に富む研究領域である。著者らは，有機金属・有機錯体を前駆体に用い，有機—無機転換の工程を導入して新素材を得る研究を進めているが，これらの研究は，“第三の化学”の発展を促すことに繋がるという面でも重要と考えている[45-47]。読者の方々が取り組んでおられる合成実験に本稿がいくらかでも参考になれば幸いである。

謝辞

ZnO ナノ結晶の結晶子サイズ分布解析で，(株)リガク X 線研究所の小中尚，佐々木明登氏，名古屋工業大学の井田隆先生にご協力いただいた。東北大学金属材料研究所の菅原孝昌，戸澤慎一郎，小原和夫，村上義弘，伊藤俊の各氏に技術面で，同所・材料分析研究コアのスタッフ諸兄並びに芦野哲也博士に分析面でご協力いただいた。感謝申し上げる。

References

1) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin), **1984**, *B2* and **1986**, *B3*.
2) T. D. Gulden, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1969**, *52*, 585.
3) C. W. Forrest, P. Kennedy, J. Shennan, *Special Ceramics 5*, P. Popper (Ed.) (British Ceramic Research Assn.), **1972**, 99.
4) S. Prochazka, R. J. Charles, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1973**, *52*, 885.
5) M. L. Torti, R. A. Alliegro, D. W. Richerson, M. E. Washburn, G. Q. Weaver, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **1973**, *22*, 129.
6) S. Prochazka, R. M. Scanlan, *General Electric Report*, **1974**, No. 74CDR226.
7) M. L. Torti, *Powder Metall. Int.*, **1974**, *6*, 186.
8) F. F. Lange, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1974**, *4*, 365.
9) J. W. Edington, D. J. Rowcliffe, J. L. Henshall, *Powder Metall. Int.*, **1975**, *7*, 82.
10) S. Yajima, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1980**, *A294*, 419.
11) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Nature*, **1976**, *261*, 683.
12) S. Yajima, K. Okamura, T. Matsuzawa, Y. Hasegawa, T. Shishido, *Nature*, **1979**, *279*, 706.
13) M. Takeda, *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **1995**, *16*, 37.
14) Y. Kasai, M. Saito, C. Asada, *J. Jpn. Soc. Comp. Mat.*, **1979**, *5*, 26.
15) K. McHenry, R. Tressler, *J. Comp. Mater.*, **1975**, *9*, 73.
16) R. Crane, V. Krukonis, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **1975**, *54*, 184.
17) S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, K. Okamura, M. Omori, J. Hayashi, *Nature*, **1976**, *264*, 238.
18) S. Yajima, T. Shishido, K. Okamura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1977**, *56*, 1060.
19) S. Yajima, T. Shishido, M. Hamano, *Nature*, **1977**, *266*, 522.
20) S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, *Nature*, **1976**, *264*, 237.
21) S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, T. Amano, Y. Higashiguchi, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **1977**, *24*, 67.
22) S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, T. Amano, Y. Higashiguchi, *J. Mater. Sci.*, **1977**, *12*, 1834.
23) H. J. Sheel, C. Klementz, *Proceedings of the First Symposium on III-V Nitride Materials and Processes* (The Electrochemical Society, New Jersey), **1996**, 20.
24) T. Ishikawa, H. Yamaoka, Y. Harada, T. Fujii, T. Nagasawa, *Nature*, **2002**, *416*, 64.
25) T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, *J. Cryst. Growth*, **2000**, *214-215*, 72.
26) N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *J. Cryst. Growth*, **2001**, *229*, 98.
27) T. Shishido, K. Obara, N. Usami, Y. Sawada, K. Hayashi, K. Haga, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 45.
28) J. Kubota, K. Haga, Y. Kashiwaba, H. Watanabe, B. P. Zhang, Y. Segawa, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, *216*, 431.
29) B. P. Zhang, N. T. Binth, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, K. Haga, *Nanotechnology*, **2004**, *15*, S382.
30) S. Seki, T. Sekizawa, K. Haga, T. Sato, M. Takeda, Y. Seki, Y. Sawada, K. Yubuta, T. Shishido, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2010**, *28*, 188.
31) T. Shishido, K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, J. Ye, K. Haga, *J. Alloys Compounds*, **2007**, *439*, 227.
32) T. Shishido, T. Matsunaga, H. Konaka, K. Inaba, K. Yubuta, A. Nomura, R. Sahara, T. Sato, M. Sasaki, S. Seki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, K. Haga, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 116.
33) H. Konaka, A. Sasaki, K. Inaba, T. Ida, K. Haga, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 41.
34) T. Shishido, K. Yubuta, A. Nomura, T. Sato, S. Seki, K. Haga, *J. Flux Growth*, **2008**, *3*, 113.
35) K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, K. Haga, T. Shishido, *J. Alloys Compounds*, **2007**, *436*, 396.
36) K. Yubuta, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 23.
37) Y. H. Leung, X. Y. Chen, A. M. C. Ng, M. Y. Gu, F. Z. Liu, A. B. Djuri, W. K. Chan, X. O. Shi, M. A. Van Hove, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *271*, 202.
38) D. Fernandez-Hevia, J. de Frutos, A. C. Caballero, J. F. Fernandez, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 2890.
39) K. Haga, T. Shishido, K. Nakajima, T. Matsunaga, *Surf. Rev. Lett.*, **2007**, *14*, 783.
40) D. Sato, K. Haga, Y. Kashiwaba, H. Watanabe, B. P. Zhang, Y. Segawa, *Vacuum*, **2004**, *74*, 601.
41) Y. Kashiwaba, K. Haga, H. Watanabe, *Phys. Stat. Sol.*, **2002**, *B229*, 921.
42) K. Haga, P. S. Wijesena, H. Watanabe, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, *169-170*, 504.
43) K. Haga, M. Sakuma, Y. Takizawa, S. Seki, *Phys. Stat. Sol.*, **2010**, *C7*, 1715.
44) K. Haga, T. Sato, K. Yubuta, T. Shishido, Visible-light photocatalyst using ZnO fiber with nanosized-singlecrystal grains, Fifth International Conference on Inorganic Materials, Ljubliana, Slovenia, September 23-26, **2006**, Abstract book 150.
45) T. Shishido, K. Yubuta, S. Seki, A. Nomura, A. Yoshikawa, K. Hayashi, K. Haga, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **2011**, *9*, 181.
46) T. Shishido, K. Yubuta, S. Seki, A. Nomura, K. Hayashi, A. Yoshikawa, K. Haga, *J. Flux Growth*, **2011**, *6*, 116.
47) T. Shishido, K. Yubuta, S. Seki, A. Nomura, K. Hayashi, A. Yoshikawa, K. Haga, *J. Flux Growth*, **2012**, *7*, 107.