

Preparation of ZnO Nano Powder with Antivacterial Activity
by Hydrothermal Treatment

Sho MATSUOKA, Masaki KATO and Ken HIROTA

< 1 行分あける >

1 緒 言

食品加工や医療などの分野において, 細菌による汚染は深刻な問題となっており, 抗菌, 殺菌性を有する様々な材料の研究が精力的に行われている. その中で酸化亜鉛(ZnO)は, 安全・安価な材料であり, 暗所においても強い抗菌特性を発現するため注目を集めている. ZnO の遮光下における持続的な抗菌特性は, 粒子表面から発生する活性酸素によって発現し, ZnO 粉体合成時の出発原料や調製方法によって異なることが報告されているが[1], その抗菌メカニズムは不明である. そこで本研究ではヘキサメチレンテトラミンを使用した水熱処理により, 水溶液中から微細で均質な ZnO 粉体の合成を行なった[2]. そして水熱処理条件を変化させ, ZnO 粉体の物理的・化学的特性および抗菌特性と水熱処理条件の関係等について調べた. また ZnO ナノ粉体から生成する活性酸素種の同定及び抗菌メカニズムの解明を試みた.

2 実験方法

2.1 ZnO 粉体の合成

・亜鉛溶液には, 30 ml の蒸留水に 2.99 g の硝酸亜鉛六水和物 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 9.60 g の NaOH を溶解させた溶液を用いた. テフロン容器に亜鉛溶液 10 ml とエタノール 100 ml を混合し, 2.8 g のヘキサメチレンテトラミン($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$)を加えた. そして高压容器(内径 47.0 mm, 高さ 85.0 mm)内に挿入し, 水熱処理を行った. 温度は 160~190°C・充填率による圧力変化は 1.01~1.09 MPa・時間は 10~50 h・Ar ガスの分圧は 0.1~2.0 MPa・ Zn^{2+} 濃度は 0.16~0.96 M の条件で合成した.

・ZnO は熱処理温度を変化させることによって非化学量論性を示すため, 市販の ZnO(堺化学, FINEX-50, 純度 98.0%, 粒子径 20 nm)粉体 2.0 g を一軸金型成形(98 MPa)し, 大気中 300°C/h で昇温し, 400, 500, 600, 800°C/1 h で熱処理した後, 大気中 300°C/h で降温した. また熱処理雰囲気と $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$ の不定比量 δ の関係を調べるため, 雰囲気炉を用いて Ar ガス中 150°C/h で昇温し, N_2 -1% H_2 , N_2 , N_2 -20% O_2 及び O_2 雰囲気中で 400°C/1 h で熱処理を行い, Ar ガス中 100°C/h で降温した.

2.2 ZnO 粉体の特性評価

・結晶相と格子定数は X 線回折装置(XRD:リガク, RINT 2200), 粉体の形状は走査型電子顕微鏡(FE-SEM:日本電

子, JSM7001FD), 透過型電子顕微鏡(TE-TEM:日本電子, JEM2100F), 粉体の比表面積は自動比表面積/細孔分布測定装置(島津製作所, TriStar 3000) 及び粉体の非化学量論性は酸素・窒素分析装置(堀場製作所, EMG-620W/C)を用いて評価した.

・抗菌特性はケミルミネッセンスディテクター(東北電子産業(株), CLD-100FC)によりルミノール化学発光を用いて, 発光強度から抗菌力の比較を行った. また抗酸化剤である Dimethyl sulfoxide, NaN_3 , Superoxide dismutase (SOD), catalase を用いて ZnO ナノ粉体から生成する活性酸素種の同定を行った.

3 結果と考察

一般に ZnO 粉体の比表面積が増加すると粒子表面から生成する活性酸素生成量が増加すると報告されている[3]. 水熱処理温度を変化させた結果, 180°C 以上では一部大きな ZnO 粒子(長軸 17.5 μm , 短軸 1.4 μm)が生成したため(Fig. 1(a)), 比表面積は減少した($9.17 \rightarrow 6.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). しかしながら CL 特性は単調に増加した($0.36 \times 10^5 \rightarrow 1.28 \times 10^5 \text{ counts}$). この理由として水熱処理によって ZnO 粉体表面の特性が変化するため活性酸素生成量が増加したことが考えられる. 次に高压容器内の充填率を変化させた結果, 処理圧力は 1.01~1.09 MPa になった. ZnO 粉体の形状は処理圧力が 1.01~1.05 MPa では粒状粒子(Fig. 1(b)), 1.09 MPa 以上ではロッド状粒子(長軸 420 nm, 短軸 85 nm)が生成した(Fig. 1

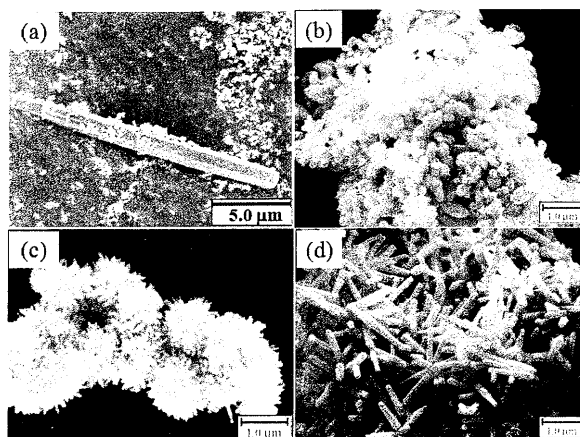


Fig. 1 SEM photographs of ZnO powders prepared by the hydrothermal treatments for 20 h: (a) 190°C / 1.7 MPa, (b) 160°C / 1.01 MPa, (c) 160°C / 1.09 MPa, and (d) 160°C / 3.64 MPa.

(c). そして ZnO ナノロッドの生成と共に比表面積は増加し($4.94 \rightarrow 6.47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), さらに CL 特性は約 6 倍($0.631 \times 10^5 \rightarrow 3.75 \times 10^5 \text{ counts}$)に増加した(Fig. 2). このこと

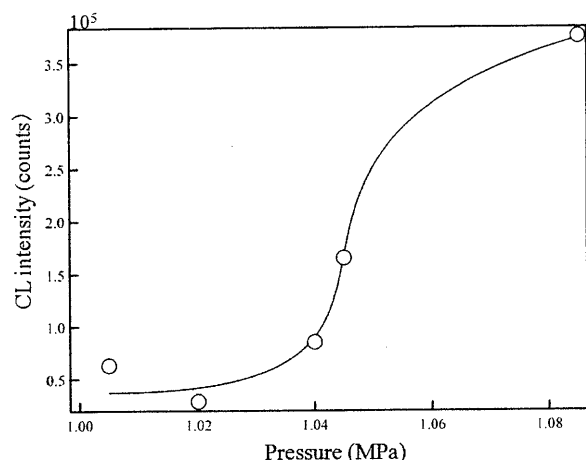


Fig. 2 Relationship between CL intensities and ZnO prepared under various pressures.

から充填率を変化させることによる圧力変化は, ZnO 粉体の比表面積と粉体の表面特性の両方から CL 特性に影響を与える因子であると分かった. 処理時間 10 h~50 h で水熱処理を行うと, 10 h~30 h で粒状の粒子が生成し, 40 h 以上でロッド状の粒子に変化した(aspect ratio: $1.48 \rightarrow 3.29$). 比表面積は ZnO ナノロッドの生成に伴って増加したが, CL 特性は 20 h で最大値($8.49 \times 10^4 \text{ counts}$)を示し, 処理時間が 30 h 以上で減少した. よって処理時間は ZnO 粉体表面の特性に影響を与え, ZnO 粉体の表面特性は 20 h で最も高くなることが分かった. また高压容器内の Ar ガス分圧を $0.1 \rightarrow 2.0 \text{ MPa}$ に変化させると 160°C での処理圧力は $1.41 \rightarrow 3.64 \text{ MPa}$ になった. 得られた ZnO 粉体の形状は粒状粒子からロッド状粒子となったが(aspect ratio: $1.54 \rightarrow 5.22$) (Fig. 1(d)), 比表面積はほぼ一定の値を示した. また ZnO 粉体の CL 特性は, Ar ガスの分圧が 1.0 MPa で極大値($1.84 \times 10^4 \text{ counts}$)を示した. 最後に処理溶液中の Zn^{2+} 濃度を増加させると($0.16 \rightarrow 0.97 \text{ M}$), CL 特性も向上することが確認された($1.70 \times 10^4 \rightarrow 1.05 \times 10^5 \text{ counts}$). CL 強度は $0.16 \sim 0.96 \text{ M}$ の間では Zn^{2+} 濃度が増加すると単調に増加したが, 0.96 M 以上では CL 特性は平衡に達することが予想される.

次に抗酸化剤を用いて ZnO ナノロッドから生成する活性酸素種の同定を行った結果, ZnO 懸濁液に catalase と SOD を加え, $\cdot\text{O}_2$ 及び H_2O_2 を消去した際に最も CL 強度が減少した(Fig. 3). そのため ZnO ナノ粉体から生成する活性酸素種は, $\cdot\text{O}_2$ と H_2O_2 であると考えられた. 市販の ZnO 粉体を $400 \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理すると, ZnO は熱処理によって粒成長し, 平均粒子径は $50 \text{ nm} \rightarrow 1.4 \mu\text{m}$ に変化した. CL 特性は 500°C でわずかに減少し, 600°C

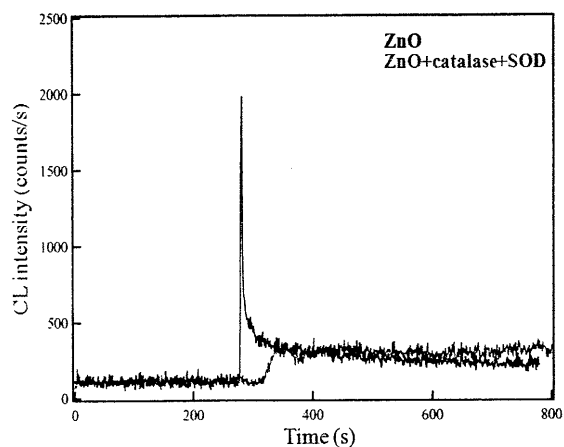


Fig. 3 A CL profile of ZnO slurry with antioxidants.

で大幅に減少した. この結果は前者の抗菌試験の結果と一致しているため CL 特性評価は抗菌試験の代用試験として有用である. ここで $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$ の不定比量 δ は熱処理温度が高くなると増加し, 不定比量 δ の増加に伴って単位面積から生成する CL counts も増加する結果が得られた(Fig. 4). これらの結果から ZnO 粉体の抗菌特性は不定比量 δ に依存していることが明らかになった.

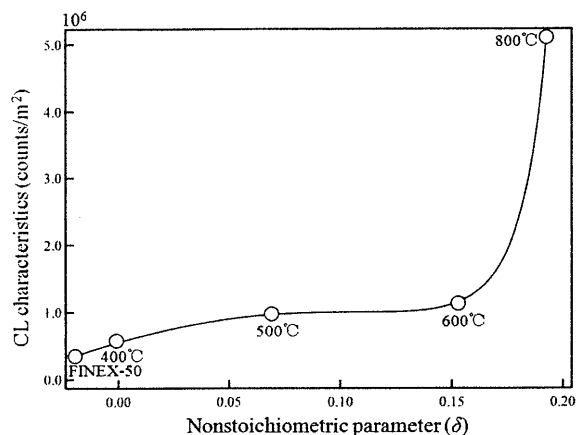


Fig. 4 CL characteristics vs. nonstoichiometric parameter.

4 まとめ

水熱処理の最適条件は 180°C 以下で, 圧力は高く, 時間は 20 h が最適であるということが分かった. また ZnO ナノロッドから生成する活性酸素生成量は比表面積の影響よりも, 不定比量 δ に依存していることが分かった.

参考文献

- 1) K. Hirota *et al*, *Ceramics International*, **36** (2010) 497-506.
- 2) J. Chen *et al*, *Solid-State Electronics*, **52** (2008) 294-298.
- 3) J. Sawai *et al*, *Journal of chemical engineering of Japan*, **29** (1996) 251-256.