

柿渋めつき皮膜の安定性と金属溶出による毒性

庄司良*, 佐藤貴信

東京工業高等専門学校 物質工学科(〒193-0997 八王子市梶田町 1220-2)

* shoji@tokyo-ct.ac.jp

Metal leaching toxicity and stability of persimmon tannin plate film

Ryo Shoji and Takanobu Sato

Department of Chemical Science and Engineering,

Tokyo National College of Technology, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan

(Received February 24, 2011; Accepted March 31, 2011)

The toxicity of hexavalent chromium was the focus of the EU RoHS (Restriction of Hazardous Substances) directive. Hexavalent chromium has been used as plating material. Therefore, there is some urgency to the development of an alternative material for conversion coating. Persimmon tannin is an oxblood liquid made from astringent persimmon, which is anticorrosive and antiseptic. Persimmon tannin is one of several environmentally acceptable alternatives with equivalent or better performance properties. Persimmon tannin plate films consist of organic matter. A metal plate coated with persimmon tannin was used as the test material. Firstly, the corrosion products by resistance to neutral spray test[1] of persimmon tannin plate was characterized by an X-ray diffraction (D8ADVANCE; Bruker axs), infrared. First, the corrosion products by resistance to the neutral spray test [1] of a persimmon tannin plate were characterized using an X-ray diffraction (D8ADVANCE; Bruker Axs), and an infrared spectrometer (FT-IR620; JASCO CORPORATION). The XRD patterns of the corrosion products revealed the state of zinc hydroxychlorides ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$). Secondly, the top surface of the coating was examined by scanning with an FE-SEM (QUANTA FEG250; FEI). Leaching tests were performed on the persimmon tannin plate. The concentration of zinc in aqueous samples was analyzed using inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (SPS7800; SII). The toxicity of the leachate and plating materials was determined with a Rapid Onsite Toxicity Audit System (ROTAS®) assay. These results indicated that the performance of the persimmon tannin plate was better than that of the chromate plate.

Key words: persimmon tannin plate, leaching toxicity, zinc hydroxychloride, hexavalent chromium, gallic acid, tannic acid

1. 緒言

欧州では、2006年に施行されたRoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令によって環境に悪影響を与える6種の有害物質の使用が規制された[2]。めつき材料として活用されていた6

価クロムも本指令により規制された物質の1つである。6価クロムの代替技術として3価クロムによる3価クロメートが主に用いられている。しかし、3価クロムは溶出した実環境中において6価クロムに変異する可能性がある[3]。現実として、3価クロメ

ート処理を施した製品を欧州へ輸出した際、現地での検査において製品に6価クロムが検出され、返品されるといった事態も発生している。よって、今後RoHS指令に類似した規制が新たに施行される際、3価クロムが規制対象に含まれる可能性は大いにあり得る。つまり、3価クロム・6価クロムに関係なくクロムフリーを目指すべきといえる。

3価クロメート以外の代替技術の中に柿渋によるめっき処理が存在する。柿渋とは渋柿から得られる液体の名称で、和紙や魚網などの強化や織物の染色など様々な用途で使われている。柿渋めっき皮膜は柿渋に含まれる没食子酸やタンニン酸と下地である亜鉛めっきの亜鉛の錯体により形成されている[4]。例えば没食子酸は亜鉛との錯形成により没食子酸亜鉛となっている。この柿渋めっき処理を行う際に用いる処理溶液の定性分析をICP-AES (SPS7800; SII)を用いて行ったところ、いくつかの重金属が検出された。これらの重金属は柿渋めっき皮膜の性能を向上させるために添加されているが、重金属は生物に対して強い毒性を有することが知られている[5]。そのため、柿渋めっきの安定性によっては、これらの重金属がめっき表面より溶出することが懸念される。また、柿渋めっき処理が施された試料に促進耐候試験を行った際に、未知の白錆状物質が析出した。したがって、柿渋めっきには処理溶液に含まれる金属元素の溶出および表面に析出する白錆状物質による周辺環境への悪影響が懸念される。

そこで、本研究では機器分析、溶出試験、海洋性発光微生物 *Vibrio fischeri* を用いた毒性試験[6]を通して、6価クロメート代替技術である柿渋めっき表面に析出した白錆状物質の同定および柿渋めっき皮膜の安定性を評価したので報告する。

2. 実験

2.1. 柿渋めっき表面に析出する白錆状物質の同定

2.1.1. FT-IRによる白錆状物質の定性分析

柿渋めっきした試料に対して促進耐候試験として塩水噴霧[7]を行った。促進耐候試験後、表面に析出した白錆状物質を削ぎ落とし、FT-IR (FT-IR620; 日本分光) を用いてKBr法に従って分析した。

2.1.2. XRDによる白錆状物質の定性分析

柿渋めっき処理を施した試料に対して促進耐候試験を行った。表面に析出した白錆状物質を削ぎ落とし、XRD (D8ADVANCE; Bruker axs)を用いて10~80°の範囲を測定した。測定結果をEVA (ver. ;

Bruker axs)という成分解析ソフトを用いてデータベース上のスペクトルと照らし合わせた。

2.2. 柿渋めっき表面の観察

2.2.1. FE-SEMによる柿渋めっき表面の定性分析

電界放射型走査型電子顕微鏡 FE-SEM (QUANTA FEG250; FEI)とエネルギー分散型X線分析装置 EDX 検出器 (Energy Dispersive X-ray analyzer: INCA x-act; OXFORD INSTRUMENTS)を用いて促進耐候試験を行っていない柿渋めっき表面に存在する元素の定性分析・定量分析を行った。定性分析では測定した範囲を二次電子像 SE (Secondary Electron)モードで撮影した。定性分析の際の倍率は2500倍とし、検出した元素ごとに分析結果をマッピングした。定量分析は観察した範囲内の表面構造が異なる部位ごとに行った。白錆状物質が析出した地点、白錆状物質が析出していない地点の2種の地点から適当な場所を選択して定量分析を行った。定量分析の際の倍率は150倍とした。

2.2.2. SEMによる柿渋めっき表面の観察

走査型電子顕微鏡 SEM (ERA-8000; エリオニクス)を用いて促進耐候試験を行っていない柿渋めっき表面を観察すると同時に起伏の高さを測定した。起伏の高さはめっきが剥離している部位を対象として測定した。測定時の倍率は250倍とした。

2.3. 溶出試験

2.3.1. 柿渋めっき板の溶出試験

促進耐候試験を行った柿渋めっき板30.7gに対してL/S比10、溶媒にイオン交換水、pH4、振とう100rpm、溶出時間6時間、温度21℃という条件下で環境庁告示13号法に準拠して溶出試験を行った。試料の形状、pH、振とう回数に関しては環境庁告示13号法に準拠していない。これは試料がめっき板であることやpH7での溶出試験では溶出が見られなかったことに由来する。溶出開始から6時間経過後、ろ紙 (GF/B; whatman)を用いて溶出液をろ過した。溶出液に含まれる亜鉛をICP-AES (SPS7800; SII)により定量した。

2.4. 毒性試験

2.4.1. 海洋性発光微生物による発光阻害試験

ROTAS® (Rapid Onsite Toxicity Audit System) キット中の海洋性発光微生物 *Vibrio fischeri* に対して毒性試験を行った。ROTAS®キットではまず冷凍

保存されている *V. fischeri* へ 3% NaCl 水溶液を活性化液として暴露し、活性化するまで 50 分間待機する。活性化後、*V. fischeri* を 24 穴セルに 1 ml ずつ入れ、*V. fischeri* のみの発光強度を測定する。次に、任意の濃度に調製した試料を 0.1 M NaOH, 0.1 M HCl を用いて pH7±0.1 付近に調整する。試料を *V. fischeri* へ 1 ml ずつ滴下し、15 分間暴露後の発光強度を測定する。測定した発光強度に基づき、以下の(1)式より発光率を算出した。

$$y = \frac{Ls - Cp}{Cn - Cp} \times 100 \quad (1)$$

ここで y : 発光率 (%), Ls : 試料曝露後の発光強度 (eV), Cp : Control の発光強度 (eV), Cn : Blank の発光強度 (eV) である。Control はセル内の *V. fischeri* 全てが阻害された際の発光強度である。Control セルの *V. fischeri* には 40 ppm 硫酸銅を暴露した。Blank はセル内の *V. fischeri* が全く阻害されていない際の発光強度である。Blank セルの *V. fischeri* にはイオン交換水を暴露した。

本研究では、試料として塩化亜鉛、クロム酸イオン、没食子酸、タンニン酸といった各めっき処理の素材を任意の濃度に調製して用いた。また、柿渋めっき板の溶出液を希釈し、同様に測定した。

溶出液に関しては、TU (Toxicity Unit) を求め、溶出液から検出された物質 i による毒性の寄与率を算出した。TU とは、混合物質による急性毒性試験時において混合物質中の各成分の毒性強度を比較するために作られた概念である。海洋性発光微生物 *V. fischeri* に対する柿渋めっき板の溶出液の発光阻害試験の結果を元に算出された 50% 発光阻害率を用いて(2)式から柿渋めっきの溶出液の TU を算出した。

$$\text{柿渋めっきの溶出液の TU} [-] = \frac{100[\%]}{50\% \text{発光阻害時の試料の割合}[\%]} \quad (2)$$

溶出液中で検出された物質 i の *V. fischeri* に対する 50% 発光阻害濃度および 50% 発光阻害率時に溶出液に含まれていた物質 i の濃度を元に、(3)式から物質 i の TU $_i$ を算出した。

$$\text{物質}i\text{のTU}i[-] = \frac{\text{柿渋めっき処理溶液中の物質}i\text{濃度}[M]}{\text{物質}i\text{単体の50\%発光阻害濃度}[M]} \quad (3)$$

さらに、物質 i の寄与率 [%] を溶出液の総 TU と物質 i の TU $_i$ から(4)式を用いて算出した。

$$\text{物質}i\text{の寄与率}[\%] = \frac{\text{物質}i\text{のTU}i[-]}{\text{柿渋めっきの溶出液のTU}[-]} \times 100 \quad (4)$$

3. 結果

3.1. 柿渋めっき表面に析出する白錆状物質の同定結果

3.1.1. FT-IR による白錆状物質の定性分析結果

柿渋めっき表面に発生した白錆状物質の FT-IR 分析結果を Fig. 1 に示した。横軸は赤外線の波数 cm⁻¹, 縦軸は吸光度である。

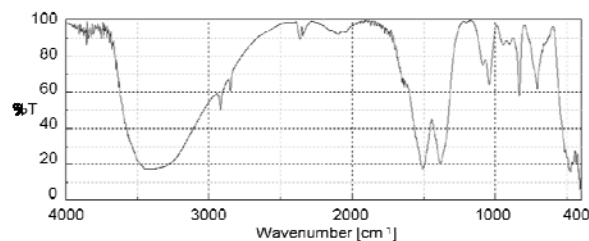


Fig. 1 柿渋めっき表面に析出した白錆状物質の FT-IR 分析結果

白錆状物質の FT-IR 分析結果より、没食子酸やタンニン酸を形成する C-H 結合 (2920, 2848 cm⁻¹), OH 基 (3800~2700, 1386 cm⁻¹), C=C 結合 (1624, 1508 cm⁻¹), COOH 基 (3800~2700, 1386, 1091, 1040 cm⁻¹) の存在がみられた。これらの有機物は、柿渋めっき皮膜中では亜鉛と錯形成していると考えられる。したがって、柿渋めっき表面に析出した白錆状物質の成分の 1 つとして没食子酸亜鉛といった柿渋由来の成分と亜鉛による有機金属が示唆された。柿渋に含まれる成分である没食子酸およびタンニン酸の構造を Fig. 2 に示した。

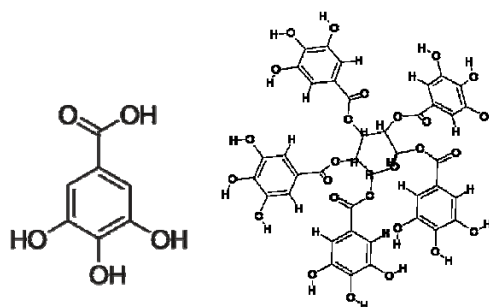


Fig. 2 没食子酸(左)およびタンニン酸(右)の構造

IR では没食子酸やタンニン酸に多数存在するベンゼン環中の C=C 結合やベンゼン環と水素との C-H 結合, ベンゼンに結合している OH 基や COOH 基が検出された。

また、皮膜形成は没食子酸やタンニン酸のOH基から水素が取れ、残った酸素と亜鉛の錯形成に起因する[8]。

3. 1. 2. XRD による柿渋めっき表面に析出する白錆状物質の定性分析結果

柿渋めっきに対して促進耐候試験を行った際、表面に析出した白錆状物質のXRD分析結果をFig. 3に示した。横軸は入射角度 2θ で縦軸は回折強度である。分析結果を解析ソフトEVAで解析した。解析は分析結果の中で強く検出されたピーク(結果中の矢印で表記されたピーク)を用いてデータベースと比較した。

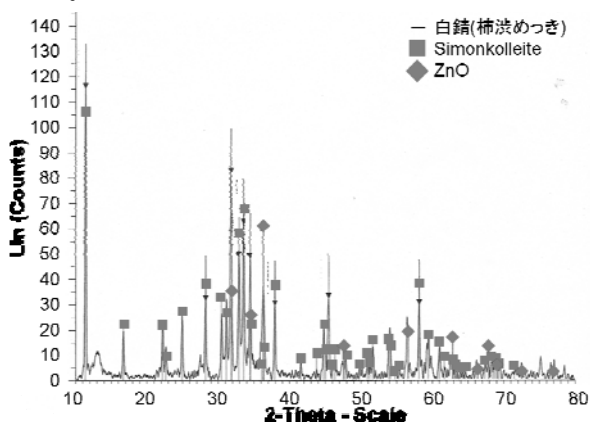


Fig. 3 柿渋めっき表面に析出した白錆状物質のXRD 分析結果(データベース上の Simonkolleite のピークには先端に四角いプロット, 酸化亜鉛のピークには先端にひし形のプロットを付けた)

Fig. 3より解析に用いたピークはデータベース上の塩基性亜鉛塩Simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$)または酸化亜鉛のピークと合致している。したがって、白錆状物質はSimonkolleite[9]や酸化亜鉛で構成されていると考えられる。また、データベース上のSimonkolleiteのピークや酸化亜鉛のピークと合致していないピークが存在する。これらのピークはSimonkolleiteや酸化亜鉛以外の物質によるピーク、例えばFig. 1に示したFT-IRの結果から存在が示唆された没食子酸亜鉛やタンニン酸亜鉛などの有機金属であると考えられる。

3. 2. 柿渋めっき表面の観察結果

3. 2. 1. FE-SEM による柿渋めっき表面の定性分析結果

電界放射型走査電子顕微鏡FE-SEM (QUANTA FEG250; FEI), EDX 検出器 (INCA

x-act ;OXFORD INSTRUMENTS)による柿渋めっき表面の定性分析範囲をFig. 4, 定性分析結果をFig. 5に示した。色が濃く現れている部位ほど薄い箇所と比較して測定対象の元素が多く存在している。

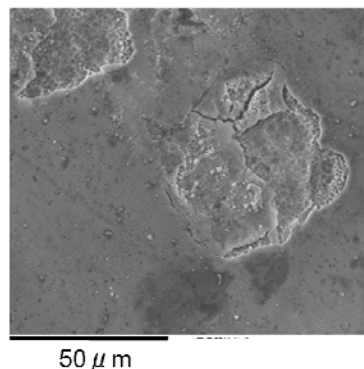


Fig. 4 FE-SEM による促進耐候試験を行っていない柿渋めっき表面の定性分析範囲画像(2500倍)

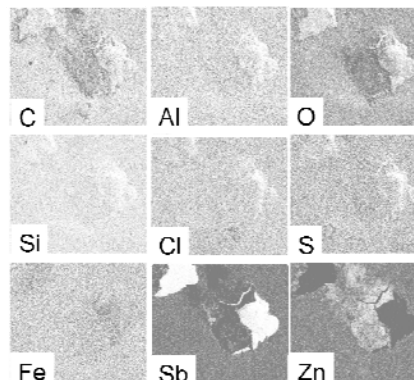


Fig. 5 FE-SEM, EDX 検出器による促進耐候試験を行っていない柿渋めっき表面の定性分析結果 (上段左:炭素, 上段中:アルミニウム, 上段右:酸素, 中段左:ケイ素, 中段中:塩素, 中段右:硫黄, 下段左:鉄, 下段中:アンチモン, 下段右:亜鉛)

Fig. 4, Fig. 5よりアルミニウム, ケイ素, 塩素, 硫黄の分布は柿渋めっきの剥離の有無に関わらず一様に弱く検出されたことがわかる。測定結果において重要なのは炭素, 酸素, 鉄, アンチモン, 亜鉛である。酸素, 炭素の強度はアンチモンや亜鉛と比較すると全体的に弱く検出されたが, 弱く検出された部位の形状が柿渋めっきの剥離している部位の形状と一致していることから酸素, 炭素は柿渋めっき中のタンニン酸や没食子酸, 没食子酸亜鉛由来であると考えられる。アンチモンは柿渋めっき処理溶液に添加されている重金属の一種である。柿渋めっき皮膜に覆われている部位において強く検出され, 柿渋めっき皮膜が剥離している部位では検出がみられなか

った。亜鉛の定性分析結果は、アンチモンとは逆に柿渋めっき被膜に覆われている部位では弱く検出され、柿渋めっき皮膜が剥離している部位では強く検出された。検出された亜鉛は亜鉛めっき由来の亜鉛である。鉄は僅かではあるが、柿渋めっきが剥離した範囲において強く検出されている。つまり柿渋めっきが剥離したことで、素地である鉄が検出されたと考えた。この結果から、柿渋めっき表面に観測された剥離は亜鉛めっき表面まで達していることが示された。

次に、柿渋めっき表面において白錆状物質が現れている箇所と現れていない箇所においての元素の半定量分析をFE-SEMとEDX検出器を組み合わせを行い、各元素の存在量を比較した。測定によって明らかになった地点ごとの質量濃度および原子数濃度を表1に示した。

表1より、白錆状物質が析出している地点と白錆状物質が析出していない地点で大きな差が見られるのは炭素、酸素、亜鉛、アンチモンである。炭素、酸素は白錆状物質が存在している点で存在量、原子数濃度が高い。白錆状物質の成分として、柿渋に含まれる没食子酸と亜鉛による没食子酸亜鉛が挙げられる。亜鉛は白錆状物質が析出している箇所で、アンチモンは析出していない箇所で多く検出されていることがわかる。柿渋めっき処理溶液にアンチモンが添加されているためと考えられる。以上の結果より柿渋めっき板の溶出液には亜鉛が検出される可能性が見受けられる。

表1 柿渋めっき表面の半定量分析

元素	地点1 (白錆状物質あり)		地点2 (白錆状物質なし)	
	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
C	14.77	39.34	8.03	29.85
O	14.26	28.51	8.59	23.98
Al	0.03	0.04	0.08	0.13
Si	0.04	0.05	0.13	0.21
S	0.15	0.15	0.16	0.22
Cl	0.09	0.08	0.09	0.12
Fe	1.79	1.03	0.85	0.68
Zn	56.1	27.45	46.42	31.73
Sb	12.75	3.35	35.66	13.09
トータル	100	100	100	100

3.2.2. SEMによるめっき表面の観察結果

SEMによる促進耐候試験を行っていない柿渋めっき表面の起伏を見るため、試料におけるある範囲、縦 360 μm×横 480 μmを測定した結果をFig. 6に示した。Fig. 6は測定結果を斜め上から見下ろすように出力したSEM画像である。

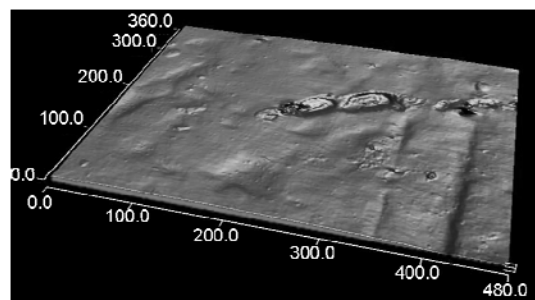


Fig. 6 柿渋めっきの剥離が見られる部位周辺のSEMによる観察結果(250倍, 俯瞰図)

Fig. 6より、柿渋めっきには剥離が存在することがわかる。亜鉛めっき表面の起伏が発生した理由は2つ考えられる。1つ目はめっき処理を行う試料そのものの表面に既に起伏が存在した。2つ目は亜鉛めっき処理を行ったところ、表面に起伏が発生した。以上2つのどちらか、または両方により亜鉛めっき表面に起伏が発生したのではないかと推測した。剥離部位2箇所の厚みは周囲と比較して共に3 μm～5 μm薄くなっていた。剥離の深さが同程度であることから、3 μmから5 μmが柿渋めっき皮膜の厚みと推測した。最も深い地点では亜鉛めっき表面が露出している可能性がある。また、亜鉛めっき表面を観察したところ、亜鉛めっき表面は全体的に不均一であった。中には水平方向に50 μm移動した際に最大で25 μmに達する起伏が存在した。この結果は亜鉛めっきの起伏により、柿渋めっきの膜厚が極度に薄くなっている地点の存在を示唆している。促進耐候試験時など、柿渋めっきに物理的または化学的負荷がかかった場合には膜厚が薄い箇所を起点とした劣化・剥離の進行が予期される。

3.3. 溶出試験結果

3.3.1. 柿渋めっき板の溶出試験結果

促進耐候試験を行った柿渋めっき板の溶出液に含まれる亜鉛の定量分析を行ったところ13 ppm (=1.99×10⁻⁴ M)となった。亜鉛の溶出は亜鉛めっき表面の不均一性に起因するものと考えた。また、ICP-AESを用いて定性分析を行ったところ、亜鉛の

ほかにマンガンが 0.013 ppm 検出された。

3. 4. 海洋性発光微生物発光阻害試験結果

3. 4. 1. めっき素材および溶出液の毒性試験結果

ROTAS®中の *V. fischeri* に対する各めっき素材(塩化亜鉛, クロム酸イオン, 没食子酸, タンニン酸)の毒性試験結果および柿渋めっき板の溶出液の毒性試験結果を溶出液に含まれていた亜鉛の定量分析結果により, 横軸を亜鉛濃度に変換したものを Fig. 7 に示した。横軸は各試料の濃度 M, 縦軸は *V. fischeri* の発光率 % とした。

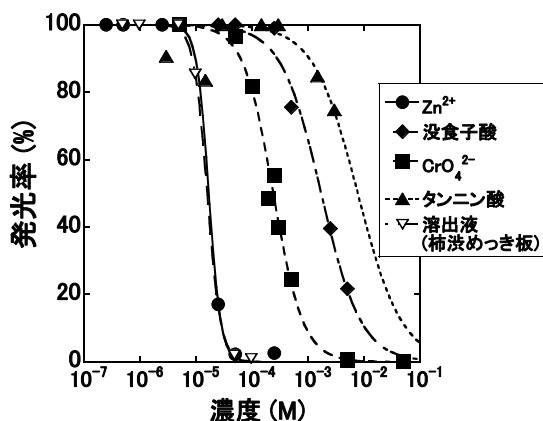


Fig. 7 *V. fischeri* に対する各めっき素材 (塩化亜鉛, クロム酸イオン, 没食子酸, タンニン酸) の毒性試験結果

Fig. 7より, 塩化亜鉛, クロム酸イオン, 没食子酸, タンニン酸の順番に, 低い濃度から発光率の低下が始まっていることがわかる。したがって, 柿渋めっきの素材である柿渋に含まれるタンニン酸, 没食子酸の *V. fischeri* に対する毒性は亜鉛めっき素材である塩化亜鉛, 6 価クロメート素材であるクロム酸と比較して小さいという結果が得られた。柿渋の素材であるタンニン酸と没食子酸にも毒性の違いがあるが, 分子量の違いによる差ではないかと考えた。没食子酸の分子量は 170, タンニン酸の分子量は没食子酸のおよそ 10 倍となる 1701 である。この分子量の違いによって生じた吸収のしやすさの差により毒性に差が生まれたと推測した。また, 亜鉛濃度で整理した柿渋めっき板溶出液の毒性は亜鉛の単体毒性試験結果と良く一致していることがわかる。

TU から算出した亜鉛の寄与率は 93.4 % となった。この結果は柿渋めっき板の溶出液の毒性の 9 割以上が亜鉛によるものであることを示している。また, 塩化マンガン単体の 50% 発光阻害濃度は 0.50 M である。これを用いて算出したマンガンの寄与率

は $3.9 \times 10^{-6} \%$ となった。したがって, 柿渋めっき板の溶出液の毒性原因物質は溶出した亜鉛であるといえる。溶出液の毒性が亜鉛で整理できたことから, 柿渋めっき処理溶液に添加されていた重金属は柿渋めっき処理を行った際に皮膜中において錯体や金属として安定し, 溶出量が抑えられていると考えられる。

4. 結論

本論文では 6 価クロメート代替技術である柿渋めっき表面に析出した白錆状物質の同定および柿渋めっき皮膜の安定性の評価を目的として機器分析, 溶出試験, 毒性試験を行った。XRD 分析により, 柿渋めっき表面に析出した白錆状物質は Simonkolleite だけでは説明がつかない有機亜鉛化合物の存在が示唆された。FT-IR 分析では没食子酸亜鉛といった有機金属が含まれているという結果が確認された。したがって, 柿渋めっき表面に析出する白錆状物質は Simonkolleite や酸化亜鉛だけではなく, 没食子酸亜鉛などの有機金属が存在していると考えられる。また, SEM および FE-SEM によるめっき表面の分析結果から, 下地である亜鉛めっきの不均一性による柿渋めっきの劣化・剥離の発生, 白錆状物質の成分の 1 つとして有機金属の存在が示唆された。溶出試験より, 溶出液中に検出された亜鉛は, 下地である亜鉛めっき表面の不均一性に起因する柿渋めっきの剥離により露出した亜鉛めっき表面または表面に析出した Simonkolleite や酸化亜鉛から溶出したものと考えた。毒性試験では, 柿渋は 6 価クロムや亜鉛よりも生態系への影響が小さいことが示された。また, 柿渋めっき板の溶出液の毒性試験結果を TU により整理し, 寄与率を算出したところ, 溶出液中の亜鉛の寄与率が 93.4 % となった。つまり, 柿渋めっき処理溶液に添加された重金属は柿渋めっき皮膜中で錯体や金属結晶など周辺環境への影響が少ない安定な形態を取っていると考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部はアートビーム(有)および日立化成工業(株)の支援により実施した。

「引用文献」

- [1] JIS K 5600-7-1 Testing methods for paints - part7: Long period performance of film - Section1 : Resistance to neutral spray (1999)
- [2] 環境省 製品中の有害物質に起因する環境負

- 荷の低減方策に関する調査検討報告書 平成 17 年 7 月
- [3] Ying Gong, Xiaoling Liu, Li Huang, Wuyong Chen, Stabilization of chromium: An alternative to make safe leathers, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 540-544 (2010)
- [4] Osamu Watanabe, Takashi Uematsu, Masakazu Suzuki, Takahiro Utsugi and Izumi Takahashi, Zinc Surface Reformed with Natural Polyhydric Phenols and its Interface Structure, *Kobunshi Ronbunshu* 63, 633-640 (2006)
- [5] Bourg A. C. M., Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility, In: Salomons W., Förstner U., Mader P. (Eds.), *Heavy Metals. Problems and Solutions*, 19-31 (1995)
- [6] Lata Koshy, Tim Jones and Kelly BeruBe, Bioreactivity of municipal solid waste landfill leachates—Hormesis and DNA damage, *Water Research*, 42, 2177 – 2183 (2008)
- [7] JIS K 5600-7-1 Testing methods for paints – part7: Long period performance of film – Section1 : Resistance to neutral spray (1999)
- [8] Osamu Watanabe, Takashi Uematsu, Masakazu Suzuki, Takahiro Utsugi and Izumi Takahashi, Zinc Surface Reformed with Natural Polyhydric Phenols and its Interface Structure, *Kobunshi Ronbunshu* 63 (2006) 633-640
- [9] Hidekazu Tanaka, Akiko Fujioka, Aya Futoyu, Kazuhiko Kandori and Tatsuo Ishikawa, Synthesis characterization of layered zinc hydroxychlorides, *J. Solid State Chemistry*, 180, 2061-2066 (2007)