
貴金属ナノ構造体と酸化スズ高次構造体の
ヘテロ接合による超高感度ガスセンサの開発

(課題番号 18550077)

平成18年度～19年度科学研究費補助金(基盤研究(C))

研究成果報告書

平成20年3月

研究代表者 酒井 剛
宮崎大学工学部 准教授

はしがき

この報告書は、平成 18 年度～19 年度の 2 年間、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)(1) (課題番号 18550077) により、「貴金属ナノ構造体と酸化スズ高次構造体のヘテロ接合による超高感度ガスセンサの開発」について行った研究成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者 酒井 剛 (宮崎大学工学部准教授)
研究分担者 木島 剛 (宮崎大学工学部教授)

研究経費

平成 18 年度	2, 7 0 0 千円
平成 19 年度	9 0 0 千円
計	3, 6 0 0 千円

研究発表

学会誌等

- 1) Synthesis of Polycrystalline Spherical SnO₂ Microparticles via Hydrothermal Treatment in the Presence of Mixed Surfactants
Go Sakai, Tomoe Nakatani, Takumi Yoshimura, Masafumi Uota, Tsuyoshi Kijima
Chemistry Letters, Vol. 34, No. 10, 1364-1365 (2005).
- 2) Synthesis of Nanogroove-Network Structured Platinum Nanosheets and Their Carbon-supported Forms by Mixed Surfactant-Templating Approach
Go Sakai, Takumi Yoshimura, Shusaku Isohata, Masafumi Uota, Hideya Kawasaki, Takeshi Kuwahara, Daisuke Fujikawa, Tsuyoshi Kijima
Advanced Materials, 19, 237-241 (2007).
- 3) Long-Chain Alcohol Induced Phase Transition in Lyotropic Mixed Polyoxyethylene-type Surfactant Liquid-Crystals
Tsuyoshi Kijima, Yuki Nishida, Daisuke Fujikawa, Masafumi Uota, Takumi Yoshimura, Go Sakai
Journal of Molecular Liquids, 133, 54-60 (2007).
- 4) Effect of Electron Irradiation on Nanogroove-Networked Single-crystalline and Dendritic Polycrystalline Platinum Nanosheets Prepared from Lyotropic Surfactant Liquid-Crystal Templates
T. Yoshimura, M. Uota, T. Kuwahara, D. Fujikawa, H. Kawasaki, G. Sakai, T. Kijima,
Materials Research Bulletin, in press.

口頭・ポスター発表

- 1) 暮らしの中のナノテクノロジー～化学センサーと燃料電池を例として～（依頼講演）
酒井 剛
宮崎大学工学部テクノ祭、特別講演（2004.10）宮崎市
- 2) 複合界面活性剤鑄型法による Pt 担持カーボンの合成と評価
磯畑周作、吉村巧己、魚田将史、酒井 剛、木島 剛
日本化学会西日本大会 2004（2004.10）大分大学
- 3) Fabrication of nanostructured platinum and polymers and their applicability to energy conversion processes
Tsuyoshi Kijima, Takumi Yoshimura, Daisuke Fujikawa, Masafumi Uota, Go Sakai
ISEN 2004 (2004.10)台湾
- 4) 固/液界面ナノ構造集合体を反応場として形成される白金ナノ材料
川崎英也、魚田将史、吉村巧己、藤川大輔、酒井 剛、木島 剛
日本化学会第 85 春季年会（2005.3.27）神奈川大学

- 5) 界面活性剤存在下での水熱処理による真球状酸化スズマイクロ粒子の合成
中谷智絵、吉村巧己、真崎貴則、酒井 剛、木島 剛
日本化学会第 85 春季年会 (2005.3.27) 神奈川大学
- 6) 複合鑄型法によるスポンジ状白金ナノ構造体の合成と特性
吉村巧己、魚田将史、藤川大輔、桑原健志、川崎英也、酒井 剛、木島 剛
日本化学会第 85 春季年会 (2005.3.27) 神奈川大学
- 7) 三元複合界面活性剤を鑄型とする白金ナノ構造体の合成
桑原健志、藤川大輔、魚田将史、吉村巧己、酒井 剛、木島 剛
日本化学会第 85 春季年会 (2005.3.27) 神奈川大学
- 8) スポンジ状白金のカーボンへの担持と電気化学特性
酒井 剛、磯畑周作、桑原健志、吉村巧己、魚田将史、木島 剛
電気化学会第 72 回大会 (2005.4.3) 熊本大学
- 9) 複合鑄型法によるスポンジ状白金ナノシート担持カーボンの合成と電気化学特性
酒井 剛、磯畑周作、吉村巧己、桑原健志、魚田将史、木島 剛
第 42 回化学関連支部合同九州大会 (2005.7.2) 北九州国際会議場
- 10) 逆ミセル法による白金および白金—イリジウム合金微粒子担持カーボンの合成と特性評価
酒井 剛、花 大輔、磯畑周作、小野正樹、山本伸司、木島 剛
第 42 回化学関連支部合同九州大会 (2005.7.2) 北九州国際会議場
- 11) ナノサイズ水酸化ニッケルウィスカーから成る二次粒子の合成
和田 翼、酒井 剛、木島 剛
第 42 回化学関連支部合同九州大会 (2005.7.2) 北九州国際会議場
- 12) 真球状酸化スズマイクロ粒子の合成
中谷智絵、真崎貴則、吉村巧己、酒井 剛、木島 剛
第 42 回化学関連支部合同九州大会 (2005.7.2) 北九州国際会議場
- 13) 界面活性剤共存下での水熱処理による酸化亜鉛微粒子の合成と形態制御
酒井 剛、外村 翼、和田 翼、木島 剛
第 42 回化学関連支部合同九州大会 (2005.7.2) 北九州国際会議場
- 14) 二種類の界面活性剤を鑄型とするドット状白金ナノ構造体の合成
村上博規、吉村巧己、魚田将史、酒井 剛、木島 剛
第 42 回化学関連支部合同九州大会 (2005.7.2) 北九州国際会議場
- 15) 複合界面活性剤液晶を反応場とする NaBH_4 による H_2PtCl_6 の還元機構
上田泰斗、吉村巧己、魚田将史、酒井 剛、木島 剛
第 42 回化学関連支部合同九州大会 (2005.7.2) 北九州国際会議場

- 16) 複合鋳型法による貴金属ナノ構造体の合成と燃料電池用電極触媒への応用 (依頼講演)
酒井 剛
第 9 回みやざき産学公連携セミナー (2005.8.18) 喜重会館 (宮崎県日向市)
- 17) 固液界面吸着ミセルをテンプレートとして形成される単結晶質白金ナノシート
川崎英也、魚田将史、吉村巧己、酒井 剛、安中雅彦、木島 剛
第 58 回コロイドおよび界面化学討論会 (2005.9) 宇都宮大学他
- 18) 室温で生じる HOPG 上での白金ナノシートの表面融解及び融合 —AFM による直接観察—
川崎英也、酒井 剛、木島 剛
第 58 回コロイドおよび界面化学討論会 (2005.9) 宇都宮大学他
- 19) Oxygen reduction properties of spongy platinum nanosheets loaded carbon
Go Sakai, Shusaku Isohata, Takumi Yoshimura, Takeshi Kuwahara, Masafumi Uota, Hideya Kawasaki, Tsuyoshi Kijima
18th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan & The 1st Oceania Ceramic Federation (AOCF) Conference (2005.9)
- 20) 真球状酸化スズマイクロ粒子の導電性制御とガスセンサへの応用
酒井 剛、中谷智絵、真崎貴則、木島 剛
日本セラミックス協会 第 18 回秋季シンポジウム (2005.9) 大阪府立大学
- 21) 貴金属ナノ構造体の合成と燃料電池用電極材料への応用
酒井 剛、木島 剛
第 16 回産学交流ユースフォーラム (2005.10) 熊本大学
- 22) ナノ構造制御した白金系電極触媒の燃料電池への応用および半導体ガスセンサ用新規マイクロ構造体材料の開発
酒井 剛、木島 剛
新産業創出研究会技術シーズ発表会、第 2 回みやざき TLO セミナー (2005.12.2) 宮崎県企業局県電ホール
- 23) Synthesis and electrochemical properties of carbon-supported spongy platinum nanosheets from mixed-surfactant liquid crystal templates
Go Sakai, Shusaku Isohata, Takeshi Kuwahara, Takumi Yoshimura, Masafumi Uota, Hideya Kawasaki, Tsuyoshi Kijima
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005) (2005.12) Honolulu, USA.
- 24) Synthesis of spherical SnO₂ micro-particles via hydrothermal treatment in the presence of mixed surfactants
Tomoe Nakatani, Go Sakai, Takumi Yoshimura, Tsuyoshi Kijima
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005) (2005.12) Honolulu, USA

- 25) Synthesis and characterization of spongy platinum nanosheets from lyotropic mixed surfactant liquid-crystal templates
Takumi Yoshimura, Masafumi Uota, Daisuke Fujikawa, Takeshi Kuwahara, Hideya Kawasaki, Yasuto Kamida, Go Sakai, Tsuyoshi Kijima
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005) (2005.12) Honolulu, USA
- 26) Nanostructurally controlled synthesis of platinum using lyotropic mixed surfactant liquid-crystal templates
Tsuyoshi Kijima, Takumi Yoshimura, Masafumi Uota, Daisuke Fujikawa, Takeshi Kuwahara, Yasuto Kamida, Hideya Kawasaki, Go Sakai
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005) (2005.12) Honolulu, USA
- 27) Preparation of nanogroove-structured Pt loaded carbons and their applicability as cathode electrode of polymer electrolyte fuel cell
Go Sakai, Tsuyoshi Kijima
International Symposium toward environmentally harmonized energy conversion (Miyazaki) (2006.1)
- 28) 複合鑄型法による白金ナノグループ担持カーボンの合成と酸素還元活性
酒井 剛、吉村巧己、魚田将史、川崎英也、桑原健志、藤川大輔、木島 剛
日本化学会第 86 春季年会 (2006.3) 日本大学、千葉県
- 29) 複合鑄型法による白金ナノグループの合成と生成過程
吉村巧己、魚田将史、川崎英也、桑原健志、藤川大輔、酒井 剛、木島 剛
日本化学会第 86 春季年会 (2006.3) 日本大学、千葉県
- 30) ナノサイズ水酸化ニッケル板状結晶の合成と電気化学特性
酒井 剛、和田 翼、木島 剛
第 43 回 化学関連支部合同九州大会 (2006.7) 北九州
- 31) 複合鑄型法による白金イリジウム合金担持カーボンの合成と酸素還元活性
酒井 剛、清水紀勝、吉村巧己、藤川大輔、魚田将史、川崎英也、木島 剛
第 43 回 化学関連支部合同九州大会 (2006.7) 北九州
- 32) グループ状白金担持カーボンにおける高酸素還元活性の発現機構
今井春幸、吉村巧己、藤川大輔、魚田将史、川崎英也、酒井 剛、木島 剛
第 43 回 化学関連支部合同九州大会 (2006.7) 北九州
- 33) HOPG/水溶液界面における半円筒ミセルを反応場として生成する白金ナノ粒子の一次元自己集合体
川崎英也、魚田将史、吉村巧己、酒井 剛、荒川隆一、木島 剛
第 59 回コロイドおよび界面化学討論会 (2006.9) 北海道

- 34) HOPG/水溶液界面における白金イオン複合体自己組織化ナノファイバーの形成と還元による白金ナノ粒子の生成
川崎英也、魚田将史、吉村巧己、酒井 剛、荒川隆一、木島 剛
第 59 回コロイドおよび界面化学討論会 (2006.9) 北海道
- 35) 燃料電池用白金ナノグループ触媒の特性評価：電子線照射による熱安定性の検討
吉村巧己、魚田将史、桑原健志、藤川大輔、川崎英也、酒井 剛、木島 剛
日本化学会第 87 春季年会 (2007.3) 関西大学
- 36) 水素化ホウ素ナトリウムを用いた逆均一還元法による Pt/C の調製と酸素還元活性
酒井 剛、今井春幸、木島 剛
電気化学会第 74 回大会 (2007.3) 東京理科大学
- 37) Mixed -Surfactant- Templated Synthesis of Nanogroove-Network Structured Platinum Nanosheets and Their Electrochemical Characterization
T. Kijima, T. Yoshimura, G. Sakai, S. Isohata, M. Uota, H. Kawasaki, D. Fujikawa
MRS Spring Meeting (2007.4) Sun Francisco
- 38) Effect of Electron Irradiation on Nanogroove-networked Single Crystalline and Dendritic Polycrystalline Platinum Nanosheets
M. Uota, T. Yoshimura, T. Kuwahara, D. Fujikawa, H. Kawasaki, G. Sakai, T. Kijima
MRS Spring Meeting (2007.4) Sun Francisco
- 39) 白金塩含有液晶/カーボン混合物からの Pt ナノ構造体担持カーボンの合成と評価
林 祐一、魚田将史、酒井 剛、木島 剛
第 44 回化学関連支部合同九州大会 (2007.7) 北九州国際会議場
- 40) 急速還元法による Pt-Ir 系合金担持カーボンの合成と燃料電池用カソードへの適用
今井春幸、岸下哲平、酒井 剛、木島 剛
第 44 回化学関連支部合同九州大会 (2007.7) 北九州国際会議場
- 41) 急速沈殿法による高比表面積水酸化ニッケルの調製と正極材料への応用
藤田幸二、宮崎 誠、酒井 剛、木島 剛
第 44 回化学関連支部合同九州大会 (2007.7) 北九州国際会議場
- 42) 急速加水分解による高比表面積水酸化ニッケルの合成と評価
酒井 剛、宮崎 誠、木島 剛
日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム (2007.9) 名古屋工業大学
- 43) 燃料電池、二次電池、ガスセンサに適用可能なナノ材料の創製と評価 (依頼講演)
酒井 剛、木島 剛
プラズマ核融合学会 九州・沖縄・山口支部 第 11 回支部大会 (2007.12) 宮崎公立大学

特許出願

- 1) 【発明の名称】 「結晶質ナノ一次粒子からなる真球状酸化スズマイクロ二次粒子及びその製造方法」
【出願番号】 特願 2004-253107
【発明者】 酒井 剛、木島 剛
【出願人】 国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信

- 2) 【発明の名称】 「スポンジ状白金ナノシートをカーボンに担持せしめてなる白金—カーボン複合体とその製造方法」
【出願番号】 特願 2005-037405
【発明者】 木島 剛、酒井 剛
【出願人】 国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信

- 3) 【発明の名称】 「スポンジ状白金ナノシートをカーボンに担持せしめてなる白金—カーボン複合体とその製造方法」
【出願番号】 外国出願 (PCT) : 出願番号 : PCT/JP2006/301924
【発明者】 木島 剛、酒井 剛
【出願人】 国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信

- 4) 【発明の名称】 「白金架橋ナノワイヤ粒子担持カーボン及びその製造方法」
【出願番号】 特願 2007-037200
【発明者】 木島 剛、酒井 剛、林 祐一、魚田将史
【出願人】 国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信

- 5) 【発明の名称】 「ナノホールを有するシート状白金ナノ粒子及びその製造法」
【出願番号】 特願 2007-230284
【発明者】 木島 剛、酒井 剛、長友 優
【出願人】 国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信

研究成果概要

研究背景と目的

本研究では、二種類の界面活性剤を鋳型とする複合鋳型法により得られる貴金属ナノ構造体と界面活性剤を鋳型とするナノ構造体の合成法を基に開発したマイクロレベル酸化スズ高次構造体を組み合わせてヘテロ接合を構築することによって超高感度ガスセンサの開発を試みた。これまで、研究代表者らのグループは、二種類のノニオン性界面活性剤 $C_{12}EO_9$ と Tween60 を用いて塩化白金酸を還元すれば、白金ナノグループなどの貴金属ナノ構造体が合成できることを報告している。また、二種類のノニオン性界面活性剤 $C_{12}EO_9$ と Tween60 の存在下で四塩化スズ水溶液を水熱処理し、得られた前駆体を焼成することにより直径約 $1\mu\text{m}$ の真球状酸化スズ粒子が得られることを見出した。これらの貴金属ナノ構造体を用いれば、被検ガスとの反応性（相互作用）を増加させ得るし、新規な機能の発現も期待できる。また、酸化スズ高次構造体を用いれば、センサ素子内部への被検ガスの拡散性を向上でき、高感度なセンサの開発が可能になると考えられる。以下に、本研究で行った内容を概説する。

半導体ガスセンサは、ガスと酸化物半導体の吸着酸素との反応によって酸化物粒子間の粒界ポテンシャルが変化することによる検知素子全体の電気抵抗変化を計測してガスを検知するデバイスである。このセンサは家庭用ガス漏れ警報機の普及に見られるように防災用としては優れている。しかしながら、近年、環境やアメニティの観点から、各種環境汚染ガス、揮発性有機化合物 (VOCs)、有機ガス、においなどのセンサ計測の重要性が高まっており、半導体ガスセンサの飛躍的な感度の向上が望まれている。

しかしながら、半導体ガスセンサの高感度化に関する科学的な見地からの満足な提案はなされていない。これに対し我々は、これまでの研究で蓄積したデータと知識から、ppb～数 ppm レベルで存在するガスの計測には、以下の3点を設計指針としてセンサ材料およびセンサ構造の設計を考える必要があることを指摘している。

半導体ガスセンサのガス感度の向上には

- (1) 酸化物粒子表面に貴金属などの活性の高い成分を分散すると電子的あるいは化学的な機構により感度が飛躍的に向上する増感効果
- (2) 酸化スズ粒子径と空間電荷層の厚みの比が2以下になると感度が急上昇する酸化物一次粒子径効果が重要であることが知られていた。しかし、最近、申請者は第三の効果として
- (3) ガスが多孔質感応体の隅々まで拡散するような高次構造にすれば感度が

格段に向上する感応体利用率の有用性を明らかにしてきた(文献 1, 2)。

これまで我々は、半導体ガスセンサのベース材料である酸化スズの一次粒子径をナノレベルで制御できることを報告している(文献 3)。すなわち、上記(2)の酸化物一次粒子径の効果による高感度化には、直径 6nm 以下の酸化スズコロイド粒子を用いることができる。実際、ナノレベルの酸化スズコロイド粒子が分散したゾルを用いて薄膜型センサを構築し、 H_2 に対して非常に高い感度が得られることを明らかにしている(文献 4)。

また、我々は、界面活性剤を鋳型とするナノ構造体の合成とその応用に関する研究を推進しており、これまで、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、および銀(Ag)の外径 6 nm、内径 3 nm の貴金属ナノチューブが合成できることを報告している(文献 5)。さらに、最近では、固体表面に界面活性剤を導入して二次元反応場として利用することにより、白金ナノシートが合成できることや、グループ状の白金ナノシートが得られることなどを報告している(文献 6)。すなわち、高感度化の指針である(1)の増感剤による高感度化は、我々が有する貴金属ナノ構造体の合成に関する独自技術を用いることができる。

最近見出された(3)の感応体有効利用による高感度化には、クヌーセン拡散に支配されない 50 nm 以上の細孔を感応体内に導入する必要がある。特に、におい成分などの比較的分子量の大きなガスに対する感度を飛躍的に向上するには、上記(1)および(2)では達成できず、(3)の高次構造制御がなされて始めて可能になる。申請者らは、界面活性剤を鋳型として酸化スズのマイクロロッドが合成できることをこれまでに報告している(文献 7)が、最近、ある条件で水熱処理すれば高い収率で真球状の酸化スズマイクロ粒子が得られることを見出した(文献 8, 9)。得られるマイクロ粒子は、1~2 μ m の直径をもち、クヌーセン拡散に支配されないポアを導入することができる。すなわち、申請者がこれまでの知見を基に考えているガス拡散性を制御するのに適した材料である。

以上のように、現在までに明らかにされている半導体ガスセンサの高感度化の指針を全て満たすには、貴金属増感剤のナノ構造制御、酸化物半導体の一次粒子径制御、および半導体酸化物感応体の高次構造制御をそれぞれ最適化する必要がある。すなわち、本研究では、貴金属ナノ構造体/酸化スズナノ粒子/酸化スズマイクロ粒子三相ヘテロ界面の最適化による超高感度半導体ガスセンサの構築を目的とした。

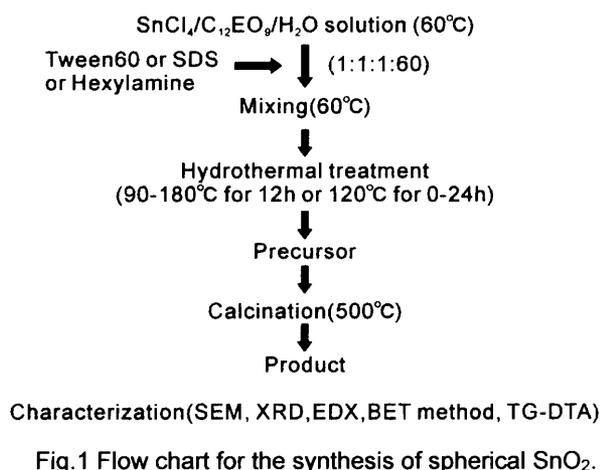
1. 緒言

酸化スズ(SnO_2)は、透明導電性電極、色素増感型太陽電池、半導体ガスセンサなどに用いられる機能性材料の 1 つであり、酸化スズを用いたデバイスの特性は、その粒子形状や粒子の大きさに依存することが知られている。特に半導体ガスセンサでは、 SnO_2 の一次粒子径が空間電荷層の厚みの 2 倍よりも小さくなった場合に急激に感度が高くなる物理的な効果だけでなく、被検ガスが SnO_2 粒子間を拡散しながら反応するため、一次および二次粒子間に形成される細孔がガス感度に大きく影響することが指摘されている^{1,2)}。すなわち、匂いや環境汚染ガスのような比較的分子量が大きい被検ガスを高感度に検知するには、二次粒子間の細孔を大きくして、ガスが拡散しやすいマイクロレベルでの高次構造を形成する必要がある。これまで、水熱処理や還流操作によってナノロッド^{10, 11}やナノワイヤー^{12, 13}、ナノリボン¹⁴、ナノフラワー¹⁵などの SnO_2 ナノ構造体が合成されているが、マイクロレベルまで粒子形状および大きさを制御した例はほとんどない。これに対して当研究室では、2 種類の界面活性剤からなる液晶を鋳型として酸化スズのマイクロロッドが合成できることを報告している⁷⁾。そこで本研究では、当研究室で行っている界面活性剤を鋳型とするナノ構造体の合成法に、水熱処理を組み合わせる真球状マイクロ粒子の合成条件を確立し⁹⁾、1000 ppm H_2 ガスに対する応答特性について検討した。

2. 実験

2.1 ノニオン性界面活性剤を用いた酸化スズ粒子の合成

Fig.1 に本研究で行った典型的な酸化スズの合成方法を示す。四塩化スズ(SnCl_4)水溶液に、ノナエチレングリコールドデシルエーテル(C_{12}EO_9)を加え 60 °C で均一な溶液にした後に、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(Tween60)を加えて攪拌し、仕込みモル比 SnCl_4 : C_{12}EO_9 : Tween60: H_2O =1:1:1:60 の溶液を調製した。その溶液をテフロン性内筒からなる容器(容積 50 ml)に移し、種々の温度(90 °C ~180 °C)で所定時間(0~24 時間)水熱処理を行った。また界面活性剤の添加効果を調べるため、 C_{12}EO_9 と Tween60 のモル比を 0 ~5 に変えた試料や、各々の界面活性剤を単一で添加した試料も同様な手順で合成した。水熱処理後の前駆体は、そのまま磁性るつばに移して主に 500 °C で焼成し最



終生成物を得た。得られた試料は XRD 測定、SEM 観察、比表面積測定、EDX、TG-DTA 測定、 H_2 ガスに対する応答特性により評価した。

2.2 イオン性界面活性剤を用いた酸化スズ粒子の合成

Tween60 の代わりにドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いた仕込みモル比 $SnCl_4:C_{12}EO_9:SDS:H_2O=1:1:1:60$ 試料や、ヘキシルアミンを単一で用いた仕込みモル比 $SnCl_4:ヘキシルアミン:H_2O=1:x(x=2, 5, 10):60$ 試料を調製し、Fig.1 と同様な操作により最終生成物を得た。

2.3 センサ素子の作成と評価

前項で得られた球状粒子の形態を持つ試料と粘性液体(α テルピネオール:水:エチルセルロース=1: 0.1: 0.01)を混ぜ合わせてペースト状にし、くし型金電極付きのアルミナ基板(9×13 mm)に塗布して乾燥させ、センサ装置にセットした。次いで、500 °Cで5時間焼成後、回路全体に5.0 Vの電圧をかけ、合成空気を100 cm³/minで10分間流通後、200~1000 ppmの水素を10分間流通し、再び空気を10分間流通させ、基準抵抗にかかる電圧変化から素子の抵抗値変化を評価した。

3.結果及び考察

3.1 $C_{12}EO_9$ /Tween60 系試料による真球状酸化スズマイクロ粒子の合成と評価

3.1.1 水熱処理温度の影響

まず、種々の温度で水熱処理(12時間)した後に500 °Cで焼成して得た酸化スズのSEM観察を行った。その結果 Fig.2 に示すように、水熱処理温度が90 °Cと低い場合には数百 nm の粒子がランダムに凝集した粉体を得られるのに対し、120 °Cでは直径1~2 μ m の真球状酸化スズ粒子が得られることを見出した。また、150 °Cでも一部真球状酸化スズ粒子が確認できたが、大部分は無定形であった。さらに、180 °Cでは、全くマイクロ粒子が得られなかった。これまで、室温条件下あるいは焼成前の状態で粒子形状を制御した報告はいくつかあるが、本研究のように500 °Cで焼成した後にマイクロレベルで比較的均一な

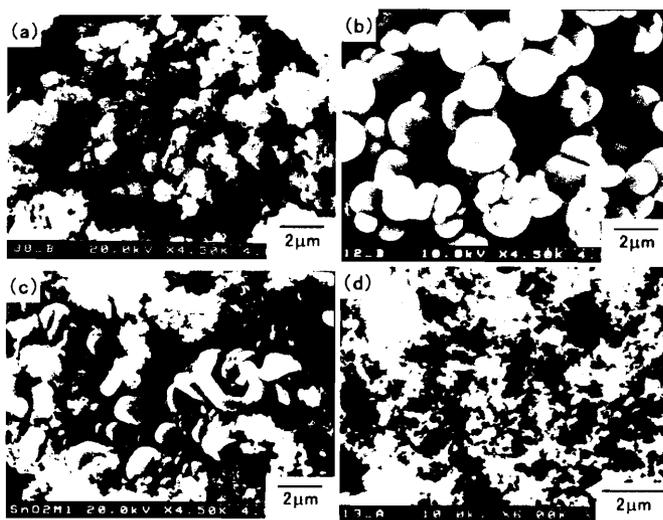


Fig.2 SEM images of final products calcined at 500°C after hydrothermal treatment at (a)90°C, (b)120°C, (c)150°C, and (d)180°C for 12h, respectively.

形状が得られた例はこれまでほとんどない。そこで、真球状酸化スズの合成条件を確立するため、水熱処理時間、焼成温度、界面活性剤の添加効果などについてさらに検討を行った。

3.1.2 水熱処理時間の影響

水熱処理時間を 0~24h の範囲で検討した結果、水熱処理時間が短い場合には数百 nm の粒子がランダムに凝集した粉体得られ、その形状は水熱処理時間の増加とともに 12h までは徐々に真球状に近づくことがわかった。また、水熱処理を行わない場合には、角張った粒子がランダムに凝集していたことから、本真球状マイクロ粒子の合成には水熱処理が不可欠であることがわかった。一方、水熱処理時間を 12h よりも長くした場合には真球状粒子は見られなかったことから、最適処理時間は 12h 程度であることがわかった。さらに、XRD パターン(Fig.3)より見積もられる結晶子径は、水熱処理 12h で最も小さく、12h 以上では大きくなることがわかった。

3.1.3 焼成温度の影響

120 °C で 12 時間水熱処理し、種々の温度(200 °C~500 °C)で焼成したところ、200 °C では界面活性剤が残存しているため、粒子が繋がった連結体だが、300 °C 以上では比較的分散したマイクロ粒子が得られることがわかった。また、焼成温度の上昇と共に結晶子径も増大した。

3.1.4 界面活性剤の添加効果

Fig.4 に典型的な合成法で得られた真球状酸化スズと界面活性剤を添加しないで合成した結果を比較して示す。このように、界面活性剤を添加しなく

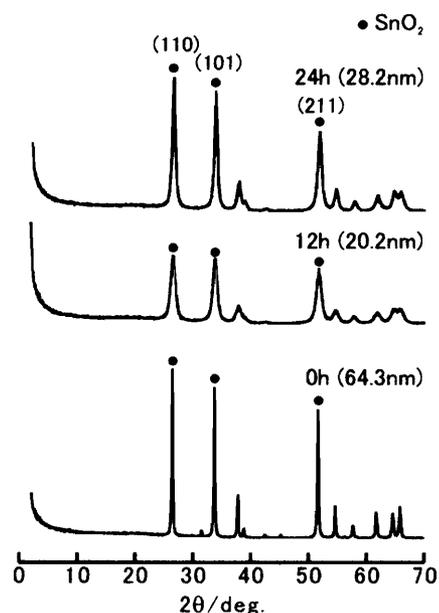


Fig.3 XRD patterns for the final products derived from hydrothermally treated precursors at 120°C

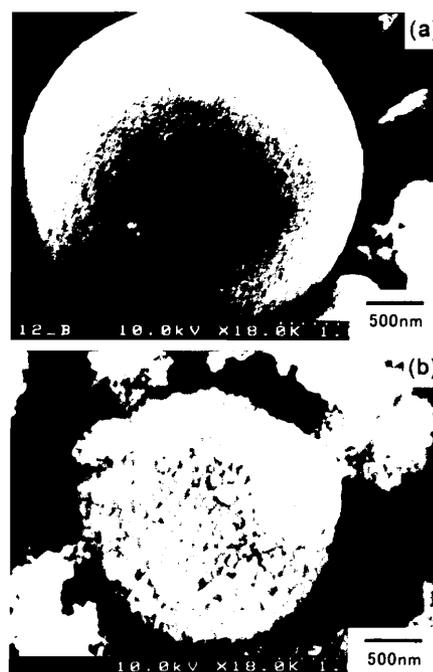


Fig.4 SEM images of final products derived from hydrothermally treated precursors in the presence of surfactants (a) and in the absence of surfactants (b).

ても、適当な条件で水熱処理すれば球状に近い粒子が得られることがわかったが、その表面状態は界面活性剤添加系と比べて明らかに粗く、両者の間にはXRDパターンより見積もられる結晶子径や比表面積および細孔径分布に差があることが示唆された。

界面活性剤添加試料における水熱処理後の前駆体は、非常に粘性のある液体であるため評価が難しいが、XRDパターンよりSnO₂に帰属されるブロードなピークが認められたため、

水熱処理により加水分解が促進され、一部SnO₂として固相が生成したと考えられる。また前駆体の形態を観察するため、水とエタノールで洗浄後、乾燥した試料をSEMにより調べたところ、一部球状粒子は観察されたが、均一な球状粒子は認められなかった。このことから、Fig.2(b)のように高収率でほぼ均一な真球状マイクロ粒子を合成するには、水熱処理と焼成の二段階を経る必要があることがわかった。すなわち球状粒子の生成機構としては、水熱容器中でSnCl₄が加水分解してSnO₂の一次粒子を生成し、粒子同士が凝集して不完全な球状粒子を形成する第一段階と、焼成過程で界面活性剤が液化して燃焼除去される間に表面エネルギーを最小にするように滑らかな球状形態を形成する第二段階の2つのプロセスから成ると考えられる。さらに、界面活性剤添加試料では、一次粒子の周りを界面活性剤が取り囲んでいるため粒子の成長が抑制され、無添加試料に比べて結晶子径が小さく、二次粒子の表面も滑らかになったものと推察される。よって、界面活性剤はナノレベルの形態制御だけでなく、マイクロレベルの形態制御にも大きく影響していると考えられる。また、Tween60のみを添加した系においてもC₁₂EO₉/Tween60複合系(Fig.4(a))に似た球状粒子が観察できることがわかった。これは、C₁₂EO₉とTween60の粘性を比べるとTween60の粘度が高く、焼成段階で経由する液状化した状態がC₁₂EO₉/Tween60複合系とほぼ同様であるためと考えられる。以上の結果から、粘性の高い界面活性剤を用いることで、加水分解により生成した一次粒子あるいは微粒子の拡散・凝集をある程度制限するとともに表面エネルギーを最小にするように形態が球状となり、さらに焼成段階においては、SnO₂の固相を含む界面活性剤の液状化の過程を経ることでSnO₂粒子の凝集を妨ぎながら焼成が進む結果、表面が滑らかな真球状SnO₂が分散した状態で生成したものと考えられる。

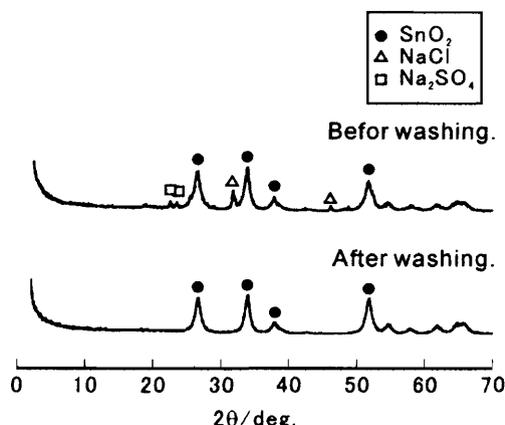


Fig.5 XRD patterns of final products derived from SnCl₄/C₁₂EO₉/SDS/H₂O system before and after the washing process.

実際、炭素鎖長が異なる Tween20, 40, 60, 80 をそれぞれ単独で用いた場合にも大きさが異なる球状粒子が得られることを確認しており、界面活性剤が液状化する温度とそのときの粘性が球状粒子の大きさと表面平滑度を決定すると考えられる。

界面活性剤無添加系で得られた球状粒子については、水熱処理中に密閉して存在する水の粘度が大きくなることによると考えられる。

3.2 イオン性界面活性剤を用いた試料の合成と評価

ノニオン性界面活性剤の代わりにアニオン性界面活性剤を用いた場合($\text{SnCl}_4/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{SDS}/\text{H}_2\text{O}$ 系)について検討を行った。用いたイオン性界面活性剤の粘性は Tween60 よりも低いが、 Sn^{4+} との静電的な作用が期待される。Fig.6 に SEM 観察結果を示す。このように、直径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の巨大な球状粒子や粒子の割れた形態が得られることがわかった。ただし、XRD パターンより SnO_2 以外にスズ源の Cl^- と SDS 中の Na^+ が結合して生じた NaCl や Na_2SO_4 に帰属されるピークが認められ(Fig.5)、EDX 測定からも Na と S が検出された。そのため、温水で数回洗浄したところ NaCl は除去されたが、微量の S が残存することがわかった。これは、粒子表面に付着していた NaCl は洗浄により除去されるが、粒子中に入っている S は除去されにくいと考えられる。しかしながら、これらの粒子形態は洗浄後も洗浄前とほぼ同様な形態を保持しており、比表面積値は $18.8\ \text{m}^2/\text{g}$ から $62.7\ \text{m}^2/\text{g}$ に増大することがわかった。

同様に、イオン性界面活性剤を用いた $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}/$ ヘキシルアミン系試料では、ヘキシルアミンの添加量によって形態に変化が見られることがわかった (Fig.7)。ヘキシルアミンを添加した系でも SDS 系と同様に大きな二次粒子が得られ、粒子の割れた形態が多数認められた。これは、イオン性界面活性剤により加水分解速度が低下したことと、それらを取り囲んだまま焼成時の熱分解によってガス化した複合的な効果によるものと考えられ、直径約 $1\ \mu\text{m}$ の球状粒子を内包したまま直径数 μm ～

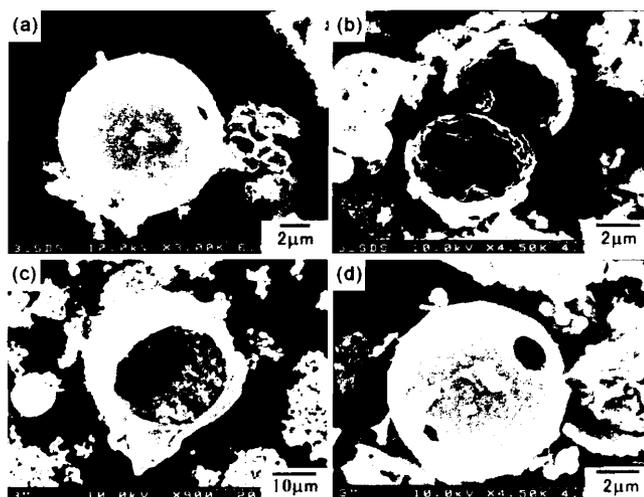


Fig.6 SEM images of as-calcined powders (a),(b) derived from $\text{SnCl}_4/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{SDS}/\text{H}_2\text{O}$ system as well as their washed ones (c), (d).



Fig.7 SEM images of the final products derived from SnCl_4 /hexylamine/ H_2O systems at molar ratio of (a)1:2:60, (b)1:5:60, and (c)1:10:60.

数十 μm の巨大な粒子が割れたり、中心部が空洞になった切断面が観察されたものと思われる。また、焼成後試料の色が黒色であったため、TG-DTA測定を行ったところ、500 $^{\circ}\text{C}$ 付近で5.0 wt%の重量減少と発熱ピークを示したことから、ヘキシルアミンの炭化したカーボンが残存していると推測される。

3.3 水素ガスに対する応答特性評価

本研究で得られた真球状マイクロ粒子を用いて200~1000 ppm H_2 ガスに対する応答特性を調べたところ、いずれも可逆的で速い応答回復特性を示し、水素濃度の増加と共に感度も増加することがわかった(Fig.8)。市販の酸化スズと本研究で得られた球状粒子を持つ試料のセンサ感度を比較すると、ほとんどの試料が市販の SnO_2 より高い感度を示したが、ヘキシルアミン単一添加試料(Fig.7(a))のみ低い感度を示した。これは、ヘキシルアミン系試料の一次粒子(結晶子径)が大きいことと、不純物として残存しているカーボンの影響と考えられる。また、真球状マイクロ粒子から成る C_{12}EO_9 /Tween60複合系試料(Fig.4(a))をセンサ素子に用いた場合に、最も高い感度を示し、市販 SnO_2 の約4倍の感度を示すことがわかった(Fig.9)。さらに、本センサの1000 ppm H_2 に対する応答を連続で試験したところ、初期の特性とほぼ同じ応答が10回以上得られることがわかった。 C_{12}EO_9 /Tween60系試料で最も高い H_2 感度が得られたのは、この系で得られたマイクロ粒子の一次粒子径(結晶子径)が小さく、相対的に一次粒子内を占める空間電荷層の厚みが

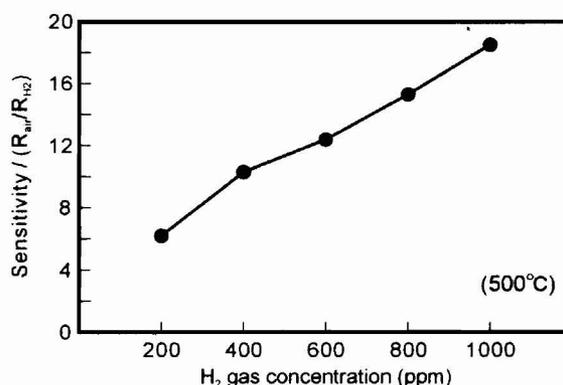


Fig.8 Dependence of the sensor responses (sensitivities) of the spherical SnO_2 microparticles derived from SnCl_4 / C_{12}EO_9 /Tween60/ H_2O system on H_2 gas concentration.

増加するため大きな抵抗変化が得られたものと考えられる。

4. 結論

- 1) 水熱処理と焼成を組み合わせた新規な合成法により直径 1~2 μm の真球状酸化スズマイクロ粒子が合成できた。
- 2) 真球状マイクロ粒子の形成には、最適な水熱処理温度と時間が存在することを見出した。
- 3) 真球状酸化スズマイクロ粒子の生成機構としては、界面活性剤を含む高粘性液体中で四塩化スズが加水分解するプロセスと燃焼過程で界面活性剤が燃焼除去される間に焼結が進むプロセスの2段階から成ると考えられる。
- 4) 界面活性剤を添加しなくても球状に近い粒子は得られるが、その表面は粗く一次粒子径や比表面積値に差が見られた。また、イオン性界面活性剤を用いた場合、ノニオン性界面活性剤を用いた場合に比べて大きな球状粒子が得られた。
- 5) 本研究によって得られた球状粒子のセンサ感度は、ノニオン性界面活性剤複合試料($\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60$ 系)で市販 SnO_2 の約 4 倍の感度を示した。

参考文献

- 1) **Go Sakai**, Nam Seok Baik, Norio Miura, Noboru Yamazoe, "Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles -Dependence of CO and H_2 response on film thickness-", *Sensors and Actuators B*, **77**, 116-121 (2001).
- 2) **Go Sakai**, Naoki Matsunaga, Kengo Shimanoe, Noboru Yamazoe, "Theory of Gas-diffusion Controlled Sensitivity for Thin Film Semiconductor Gas Sensor" *Sensors and Actuators B*, **80**, 125-131 (2001).
- 3) Nam seok Baik, **Go Sakai**, Norio Miura, Noboru Yamazoe, "Preparation of Stabilized Nano-size Tin-Oxide Particles by Hydrothermal Treatment", *Journal of the American Ceramic Society*, **83** (12), 2983-2987 (2000).

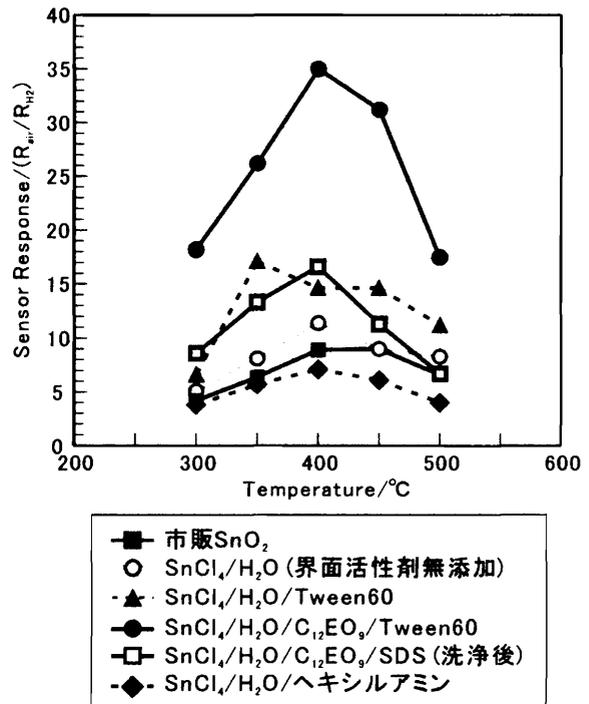


Fig.9 Dependence of the sensor responses (sensitivities) of the spherical SnO_2 micro-

- 4) N. S. Baik, **G. Sakai**, N. Miura, N. Yamazoe, "Hydrothermally treated sol solution of tin oxide for thin-film gas sensor", *Sensors and Actuators B*, **63**, 74-79 (2000).
- 5) **T. Kijima**, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri, S. Uoyama, "Noble-metal nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed-Surfactant Liquid-Crystal Templates," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 228-232 (2004).
- 6) H. Kawasaki, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, **G. Sakai**, M. Annaka, and **T. Kijima**, "Single-crystalline platinum nanosheets from nonionic surfactant 2-D self-assemblies at solid / aqueous solution interfaces", *Langmuir*, in press.
- 7) **T. Kijima**, T. Ikeda, M. Yada M. Machida,"Synthesis of AgBr and SnO₂ microwires induced by mixed surfactant nematic liquid crystalline phases," *Langmuir*, **18**, 6453-6457 (2002).
- 8) **酒井 剛、木島 剛**、特願 2004-253107 "結晶質ナノ一次粒子からなる真球状酸化スズマイクロ二次粒子およびその製造方法" 2004年8月31日出願
- 9) **Go Sakai**, Tomoe Nakatani, Takumi Yoshimura, Masafumi Uota, **Tsuyoshi Kijima**, "Synthesis of Polycrystalline Spherical SnO₂ Microparticles via Hydrothermal Treatment in the Presence of Mixed Surfactants", *Chemistry Letters*, **Vol. 34**, No. 10, 1364-1365 (2005).
- 10) B. Cheng, J. M. Russell, W. Shi, L. Zhang, and E. T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5972 (2004).
- 11) D.-F. Zhang, L.-D. Sun, J.-L. Yin, and C.-H. Yan, *Adv. Mater.*, **15**, 1022 (2003).
- 12) Y. Wang, X. Jiang, and Y. Xia, *J. Am Chem. Soc.*, **125**, 16176 (2003).
- 13) J. Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Physics Lett.*, **372**, 758 (2003).
- 14) C. Ye, X. Fang, Y. Wang, T. Xie, A. Zhao, and E. T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5972 (2004).
- 15) A. Chen, X. Peng, K. Koczkur, and B. Miller, *Chem. Commun.*, **2004**, 1964.