

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：奨励研究

研究期間：2019

課題番号：19H00282

研究課題名：マイクロバブルを反応場とする中空セラミックス微粒子の合成とガスセンサーへの応用

研究代表者

志田 賢二 (SHIDA, Kenji)

熊本大学・工学部・技術専門職員

交付決定額（研究期間全体）（直接経費）：440,000 円

研究成果の概要：本研究では民生用の各種ガスセンサー材料である二酸化スズに着目し、そのセンサーの高性能化（超小型集積、高感度、高応答速度、ガス選択性）に向けた二酸化スズ微粒子の合成方法の確立、形態制御および、ガスセンサー特性の評価を行う事を目的として研究を遂行した。蒸留水中に微小な気泡を分散させたマイクロバブル水の中で塩化スズ（IV）5 水和物とアンモニア水を反応させることにより中空微粒子と思われる酸化スズ微粒子の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液相中に分散した微小な気体粒子であるマイクロバブルは排水・汚水の浄化や洗浄ノズルへの応用など実用化が進んでいる。通常の気泡は水中を急激に上昇して水面で破裂し消滅するのに対し、マイクロバブルは水中でゆっくりと上昇しながら徐々に縮小し、ナノサイズの気泡となった後に消滅する特異的な性質を有している。本研究ではマイクロバブルの特異的な性質に着目し、中和沈殿法をマイクロバブル水中で行う簡便な方法で中空酸化スズ微粒子を合成した。反応系が簡素であることからスケールアップが容易で工業的にも実用的な合成方法を見出すことができた。

研究分野：材料化学

キーワード：マイクロバブル セラミックス微粒子 ガスセンサー

## 1. 研究の目的

本研究では水中で特異な性質を示すマイクロバブルを含有するマイクロバブル水を反応溶媒として用い、塩化スズとアンモニアによる中和沈殿反応を行った。まずはマイクロバブル中で目的とする酸化スズが得られる条件を探索し、次いで合成物の各種評価を行う事を目的とした。

## 2. 研究成果

研究は（1）マイクロバブル水の調整および（2）微粒子の合成と評価について実施し以下の成果を得た。

## (1) マイクロバブル水の調整

水質浄化や各種洗浄用に用いられてきたマイクロバブル発生装置にて吸気量や循環容器のサイズを検討し合成実験用のマイクロバブル水を得る事が出来た。実際には図1に示すようにポリ容器中に10Lの精製水を満たし、旋回流方式のマイクロバブル発生装置を10分間運転し反応に用いるマイクロバブル水（MB）を調製した。

## (2) 微粒子の合成と評価

様々な実験条件を試みたが、代表的な合成条件ではマイクロバブル水 100 ml に 0.01 mol となる量の塩化スズ（IV）5 水和物を溶解し、そこへ 0.04 mol のアンモ



図1 マイクロバブル発生装置

ニア水を滴下し白色沈殿を得た。白色沈殿は遠心分離にて沈降・回収した。沈殿物はエタノールを加えて分散・遠心分離を繰り返し洗浄の後、80℃で一昼夜乾燥させて粉末を得た。この粉末について、電子顕微鏡観察（SEM）、X線回折（XRD）、熱分析（TG-DTA）を実施し微粒子の形態および組成を調べた。

SEM観察から、粒子はおよそ100 nm程度の一次粒子が凝集し、数 $\sim 10\mu\text{m}$ の二次粒子を形成している様子が観察された。この粒子の一部は直径 $5\mu\text{m}$ ほどの球状をしており、マイクロバブルをテンプレートとし生成した中空微粒子と考えられる（図2）。X線回折の結果、白色粉末は非晶質特有のブロードなハローを示したが空气中1000℃、1時間の熱処理でルチル構造を有する二酸化スズ単相の回折ピークが観測された。

X線回折パターンより求めた格子定数はMBありでは $a=0.47373\text{ nm}$ 、 $b=0.47373\text{ nm}$ 、 $c=3.1860\text{ nm}$ 、MBなしでは $a=0.47367\text{ nm}$ 、 $b=0.47367\text{ nm}$ 、 $c=0.31860\text{ nm}$ であった。Williamson-Hall法により求めた結晶子サイズは28.5nm（MBあり）、28.1nm（MBなし）であり一次粒子の構造パラメータには優位な差は無く、微粒子の構造はMBの存在により凝集状態が変化する事により決定すると推測された。

図3に示すTG-DTAスペクトルによるとマイクロバブル水を用いずに合成した試料では250℃付近、350℃付近に発熱ピークを伴う重量減少が観測されたが、一方でマイクロバブル水を用いて合成した試料では発熱ピークは観測されていない。この発熱ピークは未反応の原料物質に由来するものと考えられ、マイクロバブル水には反応を速やかに進行させる効果もあると推測される。得られた微粒子のより詳細な構造観察および電極を作製し電気的特性（センサー特性）の評価を試みたが、残念ながら研究期間中にその詳細を明らかにすることはできなかった。

本研究ではこれまでに報告の無い、マイクロバブルを反応場とした機能性セラミックス微粒子の合成方法を確立する事ができた。本合成方法は二酸化スズのみならず様々な種類の微粒子合成に応用が可能であると考えられる。本採択課題で得られた知見を基に研究は継続中であり成果がまとまり次第、適宜発表を行う予定である。

### 3. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計0件）  
〔学会発表〕（計0件）  
〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）  
○取得状況（計0件）

### 4. 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名：松田 元秀

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

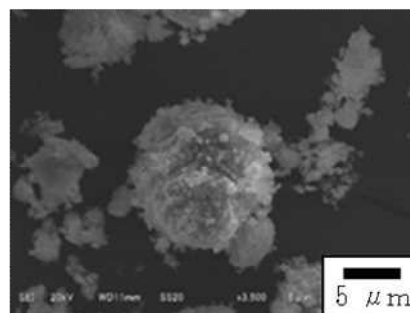


図2 微粒子のSEM像

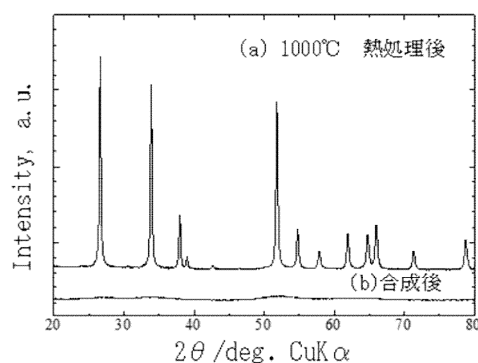


図3 X線回折パターン

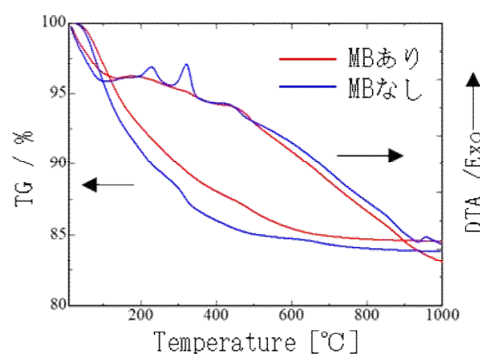


図4 熱分析結果（TG-DTA）