

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410242

研究課題名(和文) 半導体性ピラー化層状化合物薄膜の合成と選択的ガスセンサへの応用

研究課題名(英文) Preparation of thin films of semi-conductive pillared layered materials for selective gas sensors

研究代表者

松尾 吉晃 (Matsuo, Yoshiaki)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20275308

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：アルキルトリクロロシランでシリル化した層状化合物へ長鎖のアルキルアミンを添加して得た層間化合物を有機溶媒中に分散させ、これをキャストすることで薄膜を作製、さらにシリル化後、熱もしくは光還元することでピラー化炭素もしくはピラー化チタン酸薄膜を得ることに成功した。このうちピラー化炭素薄膜は導電性が高く、細孔中にガスが吸着した際の抵抗変化により、室温下でガス検知を行うセンサとして機能した。シリル化剤の種類や反応時間等を変化させることで、ピラー間隔、ピラー密度や層間距離を制御することができ、サイズの小さな分子のみやアセトンにのみ応答するものを得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Thin films of semi-conducting pillared layered materials were successfully prepared from the thermal or photo reduction of layered materials silylated with octyltrichlorosilane and then with silylating reagents containing methyl or 3-aminopropyl groups. This method was available for the preparation of pillared carbons or layered titanates. It was possible to size-selectively detect organic vapors even at room temperature using pillared carbon film with high conductivity. By using various silylating reagents under different reaction conditions, the density of pillars, the distance between them and the interlayer spacings of pillared carbon were widely controlled. Selective detection of acetone molecules in the presence of water vapor was also achieved when pillared carbon prepared from the silylated graphite oxide reacted with dimethyldichlorosilane.

研究分野：工業物理化学

キーワード：ピラー化層状化合物 ガスセンサ 薄膜

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの微小空間では分子やイオンの分離や貯蔵・選択的反応、配向制御などの機能が発現する。固体中へこのようなナノメートルサイズで分子サイズに適合する空間を作り出すことを指向した研究には、メソポーラス材料、ゼオライト、「従来型」のピラー化層状化合物、配位高分子などの合成するものがあり、それぞれ分野において国内外で活発に研究がおこなわれてきた。一方、申請者らはこれまでに、シリル化した酸化黒鉛の熱分解によって、炭素層間がシルセスキオキサン類のピラーによって架橋された図1のような構造をもつピラー化炭素の合成に成功し、種々の検討を行ってきた。例えば極性有機分子の挿入挙動から、ピラー間の隙間が $0.36 < w < 0.4 \text{ nm}$ という非常に精密に制御されていること、また有機分子の挿入に伴って大きな層間距離変化を示すことからピラー化炭素は非常に柔軟な構造を持っていることを見出している (Chem. Commun, 47, 4009-4011 (2011))。さらに、ピラー化炭素を薄膜化することにも成功し (Carbon, 50, 5340-5350 (2012))、これを細孔の入口を通過できる有機分子に曝した時にのみ大きな抵抗変化が観測されたことから、この材料がサイズ選択的なガスセンサとして機能することもわかった。

一方、近年の CO_x 、 NO_x 、 SO_x 及び揮発性有機化合物 (VOC) など、環境汚染ガスの大気中への拡散のさらなる低減が望まれているが、これを実現するための要素技術として、排出されるガス濃度のその場計測の高精度化が必須である。このような小型ガスセンサには、比表面積の大きな半導体上へのガス吸着によるコンダクタンス変化によるものがすでに商品化されているが、同様な吸着性を示す他のガスが共存する場合この影響を受けてしまい、複数のガスを同時に排出する環境下でのガス検知は困難であった。そこで、カーボンナノチューブによるものや圧電材料、イオン伝導体を用いるものなど様々なものが検討されている。しかしながら、依然として選択性は充分とは言えないのが現状であり、このような特性をもったガスセンサの出現が望まれていた。

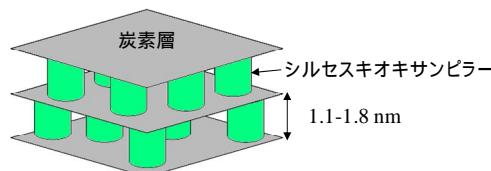


図1 ピラー化炭素の構造

2. 研究の目的

シリル化した半導体性の層状化合物薄膜の熱分解によって、シルセスキオキサン架橋型の多孔質なピラー化層状化合物薄膜を作製し、選択的応答性ガスセンサへの応用をはかる。ホスト材料を変えることによるピラー

間隔の制御、ピラー前駆体を変えることによるピラーの長さ、太さ、性質の制御を行い、 CO_x 、 NO_x 、 SO_x 及び揮発性有機化合物など種々のガスに対して選択的に応答するセンサを実現することを目的とした。

3. 研究の方法

種々の程度還元した酸化黒鉛に加え層状チタン酸、層状ニオブ酸など層面上のヒドロキシル基の分布状態の異なる層状半導体をホストとし、これらを様々なシリル化剤を用いてシリル化した後に焼成することで、ピラー間隔、ピラー太さ、長さおよび性質の高度に制御された層間架橋型のマイクロ孔性ピラー化層状化合物を得る。得られた材料を薄膜化するとともにこれに対して、ガス吸着に伴う抵抗変化測定を測定することによって、選択的ガスセンサとしての可能性を探った。

4. 研究成果

4.1 ピラー間隔の異なるピラー化層状化合物薄膜の作製とサイズ選択的ガス検知特性

オクチルトリクロロシランでシリル化した酸化黒鉛に n-ヘキサデシルアミンを添加し、クロロホルム/シクロヘキサン溶液に分散させ、これをキャストすることで薄膜を作製し、さらに3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APS) と種々の時間反応させた。これらに、超高压水銀ランプによって紫外光を照射して還元することによって、シリル化剤含有量の異なるピラー化炭素薄膜を作製した。APS との反応前のシリル化酸化黒鉛薄膜に紫外光を照射した場合には、X線回折ピークは $2\theta = 10.9^\circ$ に観測され、これから計算される層間距離は 0.81 nm で従来のものよりも小さいピラー化炭素薄膜が得られたことがわかった。一方、APS と反応させると光還元後の X線回折ピークは 7.8° 付近に見られるようになり層間距離は 1.14 nm に増加した。図2の(A)~(C)にこれらの薄膜をビニレンカーボネート (VC)、アセトニトリル (AN)、オゾン、水素の各ガスに曝した際の抵抗の時間変化を示す。なお、APS と反応させなかったものから得た試料はどのガスに曝しても抵抗変化はなかった。(A)に示すように APS と 1.5 時間反応させたものから得た試料はすべてのガスに対して抵抗変化が見られた。さらに反応時間が長くしたものから得た試料になると、まず、(B)に示すように最もサイズの大きなビニレンカーボネートへの応答が見られなくなり、続いて (C) ではこれよりも幾分小さいアセトニトリルに曝した際の抵抗変化が見られなくなった。APS との反応によって層間距離が大きくなったことを考えると、APS との反応によりピラー化炭素層間への入り口サイズが大きくなって、ガスが層間に挿入できるようになるが、反応時間が長くなるとピラー密度が大きくなり、大きな分子は層間に入りにくくなってゆくと、この

ような挙動を示したと考えられる。

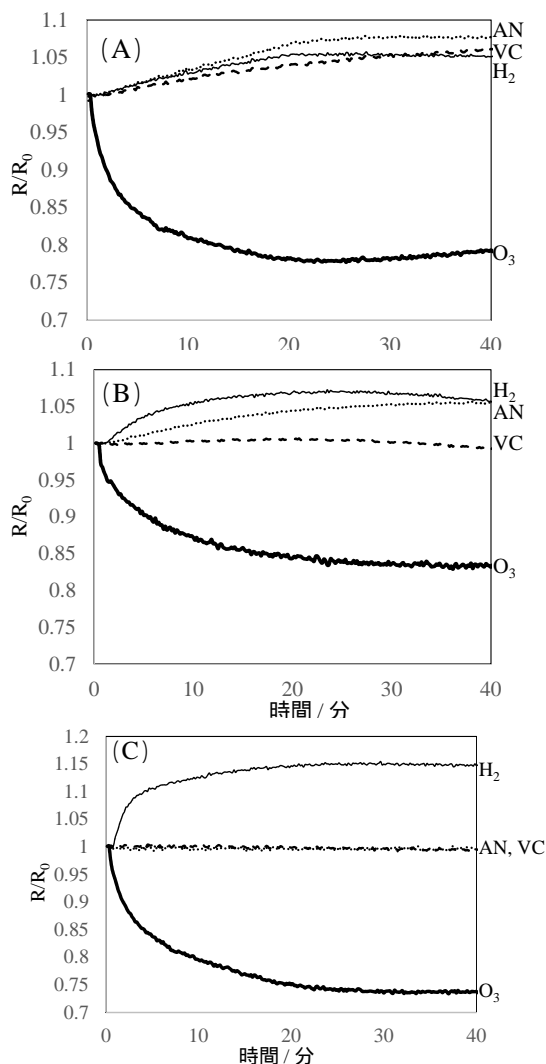


図2 APS と (A) :1.5、(B):3、(C):6 時間反応させたシリル化 GO より得られたピラー化炭素薄膜を種々の分子のガスに曝したときの抵抗の時間変化

4.2 メチル基を含むピラー化層状化合物薄膜の作製と選択的ガス検知特性

上記の検討では、サイズ選択的にガス検知が可能であったが、呼気中に含まれ病気診断の指標となるアセトンのような有機分子を検知する際には、共存する水分子等サイズの小さな分子に対しても同時に応答してしまうという欠点があった。そこでここでは、4.1 で得られたシリル化層状化合物薄膜を不活性雰囲気下でメチルトリクロロシランもしくはジメチルジクロロシランと反応させたのちに真空下 500 で熱還元することで、メチル基を含むピラー化層状化合物の作製を試みた。

メチルトリクロロシランでシリル化した GO からピラー化炭素の合成が可能であったが、この試料では、サイズ選択性は発現したものの、疎水性はそれほど高くなく、水に

対する選択性は見られなかった。一方、一分子中に2つのメチル基を含むジメチルジクロロシランでシリル化した GO から得た試料では、図3に示すように、水やサイズの比較的類似したエタノールの蒸気に曝した場合にはほとんど抵抗変化が見られないのに対し、アセトンに曝した場合のみ大きく抵抗が変化した。これは、ピラー中により多くのメチル基が導入されることで、疎水性が向上し、アセトンに対する選択性が向上したことを示唆している。

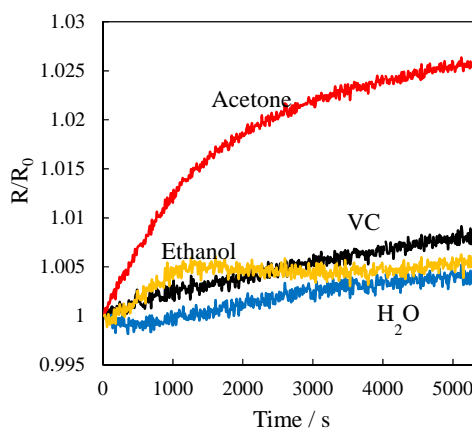


図3 ジメチルジクロロシランと反応させたシリル化した GO から得たピラー化炭素薄膜を種々の有機分子に曝した際の抵抗の時間変化

4.3 まとめ

シリル化層状化合物を薄膜化した後にさらにシリル化を行い、その後熱還元を行う方法で、ピラー化層状化合物を合成することに成功した。この方法は、ピラー化炭素に加えピラー化層状チタン酸の合成にも適用可能であった。これらの材料中のピラー密度、間隔および層間の性質はシリル化時に用いるシリル化剤の種類や反応条件等によって制御可能であり、ガスセンサとして用いた場合、サイズ選択性や、疎水性分子に対する選択的応答性を発現させることができた。感度や、応答速度等を改善していく必要があるものの、この材料は、例えば、呼気中のアセトン分子を選択的に検知する病気診断用のガスセンサ等としての応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

松尾吉晃、還元化酸化グラフェンを用いたガスセンサ、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター 第9号、査読無 (2015) 2-7.

(http://photolowd.chemistry.or.jp/index.files/NewsLet_9_2015.pdf)

Y. Matsuo, K. Iwasa, T. Mimura, Y. Tachibana, Preparation of pillared carbon thin films from the reduction of silylated graphite oxide by UV light irradiation and their size selective electrical response

to various molecules, Carbon, 査読有 75 (2014) 271-276.

[doi:10.1016/j.carbon.2014.04.001](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.001)

松尾吉晃, グラフェンナノシートを利用したガスセンサ, 化学工業, 査読無 65 (2014) 95-99

〔学会発表〕(計 12 件)

荒木優伸、松尾吉晃、ピラー化層状化合物薄膜の作製とガスセンサへの応用、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 27 日、同志社大学 (京都府京田辺市)

荒木優伸、松尾吉晃、メチル基を含むピラー化炭素薄膜の作製とガスセンサ特性、第 42 回炭素材料学会年会 2015 年 12 月 2 日、関西大学 (大阪府吹田市)

荒木優伸、松尾吉晃、疎水性ピラーを含むピラー化炭素薄膜の合成とガスセンサ特性、低次元系光機能材料研究会第 4 回サマセミナー、2015 年 9 月 25 日、休暇村志賀島 (福岡県福岡市)

荒木優伸、松尾吉晃、ピラー化炭素薄膜のガスセンサ特性に及ぼす水の影響、酸化グラフェンシンポジウム、2015 年 6 月 26 日、熊本大学 (熊本県熊本市)

荒木優伸、松尾吉晃、ピラー化炭素薄膜中のピラー密度制御とガスセンサ特性、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15 日、横浜国立大学 (神奈川県横浜市)

松尾吉晃、層間距離制御した炭素材料の合成と電気化学デバイスへの応用、名古屋コンファレンス、2014 年 12 月 12 日、名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)

荒木優伸、松尾吉晃、ピラー化炭素薄膜のガスセンサ特性に及ぼす水の影響、第 41 回炭素材料学会年会要旨集、2014 年 12 月 8 日、大野城まどかぴあ (福岡県大野城市)

松尾吉晃、分子の大きさを見分けてガスを検知する新型センサの開発、兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2014 年 9 月 24 日、姫路商工会議所 (兵庫県姫路市)

松尾吉晃、ピラー化炭素薄膜の作製とサイズ選択的ガスセンシング、島根大学研究機構戦略的研究推進センター「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクトキックオフ講演会」、2014 年 7 月 25 日 (島根県松江市)

橘 裕志、松尾吉晃、ピラー化炭素薄膜によるサイズ選択的ガスセンシング、第 81 回電気化学会春季大会、2014 年 3 月 31 日、関西大学 (大阪府吹田市)

松尾吉晃、グラフェンを「作る・測る・使う」技術開発の将来「架橋型グラフェンの電池活物質とガスセンサへの応用」2014 年 3 月 14 日、岡山大学 (岡山県岡山市)

松尾吉晃、ピラー化炭素薄膜の作製とサイズ選択的ガスセンシング、第 1 回酸化グラフェンシンポジウム、2013 年 8 月 6 日、熊本大学 (熊本県熊本市)

〔図書〕(計 1 件)

松尾吉晃、S&T 出版、『グラフェン・コンポジット』(2014) 161-170.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group11/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松尾吉晃 (MATSUO, Yoshiaki)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20275308