

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2014～2016
課題番号：26420688
研究課題名(和文)酸化亜鉛粒子の階層構造を利用したVOCガスセンサ

研究課題名(英文)VOC gas sensor using ZnO hierarchical structures

研究代表者
齋藤 紀子(Saito, Noriko)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20354417

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOC)ガスは、塗料、接着剤など有機溶剤に含まれる物質で、大気汚染が問題とされている現在、高感度なガスセンサが求められている。本研究では、酸化亜鉛粒子の合成作成と、粒子のナノ階層構造の制御、ガスセンサへの応用を検討した。その結果、分散した六角錐ピラミッド型ナノ粒子が、酸化亜鉛のエタノールセンサ感度として最も高い値を示し、高感度のVOCセンサに有用であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Volatile Organic Compounds (VOC) gas sensor using ZnO with hierarchical structures was investigated. ZnO particles were synthesized solvothermally from the solution of zinc acetate and hexamethylenetetramine in ethylene glycol and water. ZnO spherical particles composed of pyramid-shaped crystallites, which were radially aligned along the c-axis, and the broken particles were obtained. We evaluated their gas sensing properties to ethanol gas and demonstrated that the collapse of the spherical particles led to a high sensitivity.

研究分野：セラミックス合成科学

キーワード：センサ 酸化亜鉛

1. 研究開始当初の背景

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds ; VOC) ガスは、塗料、接着剤、ガソリン、シンナーなどに含まれるトルエン、キシレン、などが代表的な物質で、光化学スモッグを引き起こす原因物質の1つとされている。大気汚染が問題とされ、高感度なVOCガスセンサが求められている。

半導体式ガスセンサには、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化タングステンなどの半導体セラミックスが広く使われている。その中でも酸化亜鉛は、溶液法または気相法によって様々な形状の粒子や膜が作られ、ナノ構造体および階層構造の構築が注目されている。

センサ感度向上のためには、表面制御が重要と考えられており、粒子膜の微構造制御技術開発、貴金属触媒の効果的な付与、それらのガスセンサ特性に及ぼす効果のメカニズムの理解が求められている。

2. 研究の目的

酸化亜鉛粒子膜の微構造制御と貴金属触媒の効果的な付与によるガスセンサ特性の向上と、そのメカニズムの理解を目的として、c(+)面を表面に向け規則的に凝集したピラミッド型粒子で構成された内部階層構造を有する球状酸化亜鉛粉末の合成とキャラクタリゼーション、およびそのVOCガスセンサの応用について検討した。

3. 研究の方法

新規水熱合成法により、c(+)面を表面に向け規則的に凝集したピラミッド型粒子で構成された球状酸化亜鉛粒子を合成した。酸化亜鉛粒子の析出には、エチレングリコールを溶媒に加えた水熱法を用いた。酢酸亜鉛、ヘキサメチレンテトラミンを水とエチレングリコールの混合溶媒に溶解し、加圧容器に入れて、恒温装置にて加熱し、沈殿物を回収した。

合成した酸化亜鉛粉末は、細孔径分布測定、SEM、TEMなどの手法でキャラクタリゼーションを行った。貴金属ナノ粒子の付着も検討した。酸化亜鉛粒子の内部構造効果と貴金属ナノ粒子の付着効果によるセンサ感度の向上を目指した。

基板上に酸化亜鉛粒子を製膜する条件として、基板上的ディップコーティングおよびスクリーンプリントの方法を検討した。多孔性セラミックス薄膜は、微構造観察、赤外分光などの手法で評価した。

製膜した酸化亜鉛薄膜に電極を付け、センサデバイスを作製した。作製したデバイスのガス導入時の抵抗測定を行い、酸化亜鉛粒子膜の合成と、ガスセンシング感度との関係性を調べた。

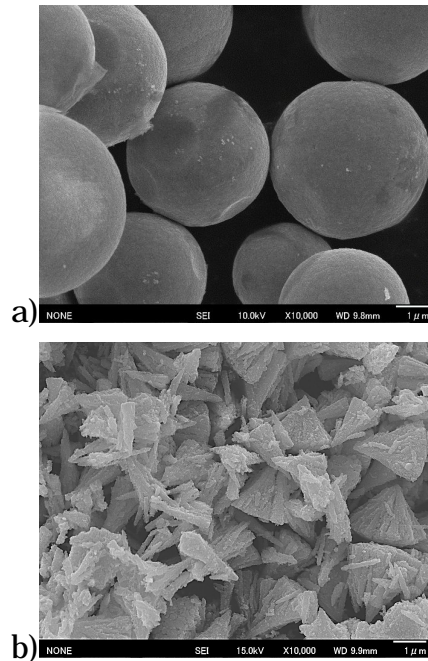


図1 SEM photographs of (a) spherical and (b) broken ZnO particles.

4. 研究成果

粒子の合成条件を変えて酸化亜鉛粒子の形状を変化させることで、センサ特性を向上させることが分かった。分散した六角錐ピラミッド型ナノ粒子が、酸化亜鉛のエタノールセンサ感度として最も高い値を示し、高感度のVOCセンサに有用であることを見出した。

エチレングリコール(EG)とヘキサメチレンテトラミン(HMT)を用い、無水酢酸亜鉛から95°Cで作る酸化亜鉛球状粒子の合成においては、EGと水の分量比が重量であった。HMT水溶液は温度を上げると加水分解して、水溶液のpHを上昇させるので、亜鉛イオンの加水分解を促進してより低温で酸化亜鉛が合成できる。87.5-95 vol%-EG溶媒中で合成した場合には、球状の酸化亜鉛粉末が得られた。EGが0-50 vol%の場合には六角柱状の酸化亜鉛粒子が得られ、98 vol%-EGの溶媒中では沈殿は生じなかった。

反応時間によって、球状粒子から、円錐状およびくさび状粒子(図1)に分解することが分かった。これによって、球状粒子が階層構造を持つことが明らかになった。最少単位は30-100 nmのピラミッド状の粒子であり、この大きさはXRDの結果から求めたサイズにほぼ一致した。第2段階は、くさび状粒子であり、第3段階でミクロンサイズの球状粒子となっている。また、制限視野回折から、c軸が放射方向になるように構成粒子が配向していることがわかった。

また条件を変えることで、分散した六角錐ピラミッド型ナノ粒子の作製に成功した。この酸化亜鉛粒子は、TEM、CBEDを用いた解析により、(0001)面を底面に持つ、六角錐ピ

ラミッド型の、分散した粒子であり、新規形状であることが分かった。

この粒子を用いて高感度のエタノールセンサを作ること成功した。作動温度 350 で、エタノール 50-ppm に対して、感度 10,000 の値が得られ、酸化亜鉛のエタノールセンサ感度として最も高い値であることがわかった。

これまで半導体ガスセンサには、センサ感度が高い酸化スズが主に用いられてきた。本研究により、酸化亜鉛のエタノールセンサで酸化スズを超える数値を得ており、酸化亜鉛の可能性が広がってきた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 14 件)

Y. Adachi, K. Watanabe, N. Saito, I. Sakaguchi, T. Suzuki, “Gas sensing properties of c-axis-oriented Al-incorporated ZnO films epitaxially grown on (11-20) sapphire substrates using pulsed laser deposition” J. Ceram. Soc. Jpn. 124, 668-672 (2016) 査読有.

K. Watanabe, I. Sakaguchi, M. Hashiguchi, N. Saito, E. Ross, H. Haneda, T. Ohsawa, N. Ohashi : “Isotope tracer investigation and ab-initio simulation of anisotropic hydrogen transport and possible multi-hydrogen centers in tin dioxide” J. Appl. Phys. 119, 225704 (2016) 査読有.

I. Sakaguchi, N. Saito, K. Watanabe, Y. Adachi, T. Suzuki: “Evaluation of sensor property for hydrogen and ethanol of zinc-doped tin-dioxide thin films fabricated by rf sputtering” J. Ceram. Soc. Jpn. 124, 714-716 (2016) 査読有.

T. G. Truong, N. Saito, 他 (12 人中 5 番目) “Visible tunable lighting system based on polymer composites embedding ZnO and metallic clusters: from colloids to thin films” Sci. Tech. Adv. Mat. 17 (2016) 443-453 査読有.

N. Saito, Y. Wada, P. Lemoine, S. Cordier, F. Grasset, T. Ohsawa, N. Saito, J. Cross, N. Ohashi: “Theoretical and experimental determination of the crystal structures of cesium- molybdenum chloride” Jpn. J. Appl. Phys. 55, 075502 (2016) 査読有.

N. Saito, K. Matsumoto, K. Watanabe, M. Hashiguchi, I. Sakaguchi, H. Haneda: “Microscopic and Isotope Tracer Study on the Growth of Spherical ZnO Particles in Water-Ethylene Glycol Solvent” Cryst. Growth Des. 15 (2015) 2609-2619 査読有.

S. Cordier, N. Saito 他 (10 人中 9 番目) “Inorganic Molybdenum Octahedral Nanosized Cluster Units Versatile

Functional Building Block for Nanoarchitectonics” J. Inorg. Organomet. Polym. Mater 25 (2015) 189-204 査読有.

鈴木洋介, 加美謙一郎, 渡邊賢, 渡辺明男, 齋藤紀子, 大西剛, 高田和典, 須藤良介, 今西誠之, Transparent cubic garnet-type solid electrolyte of Al₂O₃-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂, Solid State Ionics, 278, 172-176, (2015) 査読有.

N. Saito, K. Matsumoto, K. Watanabe, T. Aubert, F. Grasset, I. Sakaguchi, H. Haneda: “Solvothermal Synthesis of ZnO Spherical Particles and VOC Sensor Application,” J. Ceram. Soc. Jpn. 122 (2014) 488-491 査読有.

N. Saito, K. Watanabe, T. Aubert, F. Grasset, I. Sakaguchi, H. Haneda: “Annealing Effect on Microstructure of ZnO Nano-Particulate Films and VOC Gas Sensing Property,” J. Ceram. Soc. Jpn. 122 (2014) 267-270 査読有.

増田佳丈, 齋藤紀子, 白幡直人, 河本邦仁 “自然に学ぶセラミックスプロセッシング”、セラミックス、49 (2014) 356-360 査読有.

T. Suzuki, Y. Adachi, N. Saito, M. Hashiguchi, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Hishita : “Surface segregation of W doped in ZnO thin films,” Surf. Sci. 625 (2014) 1-6 査読有.

齋藤紀子 “階層構造を持つ酸化亜鉛粉体の合成” 粉体および粉末冶金 61 (2014) 443-447 査読有.

Y. Adachi, N. Saito, M. Hashiguchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, N. Ohashi, S. Hishita: “Electrical and optical properties of W-doped ZnO films grown on(11-20) sapphire substrates using pulsed laser deposition,” J. Ceram. Soc. Jpn. 122 (2014) 908-913 査読有.

[学会発表](計 14 件)

齋藤紀子、酸化亜鉛粒子のソルボサーマル合成とガスセンサへの応用、第 34 回 IEEE CPMT Society, 東京大学(東京都), 2016/12/2.

安達裕、齋藤紀子他、エピタキシャル ZnO 薄膜のガスセンシング特性, The 9th International Workshop on ZnO and Related Material, 台北(台湾), 2016/11/1.

坂口勲、齋藤紀子他、タングステン添加酸化亜鉛薄膜の水素とエタノールガスのセンサ特性, 第 36 回エレクトロセラミック研究討論会、富士通勤労会館(神奈川県川崎市) 2016/10/13.

安達裕、齋藤紀子他、酸化亜鉛薄膜ガスセンサ特性の結晶面依存性, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟コン

ベンションセンター（新潟県新潟市）
2016/9/14.

齋藤紀子、ソルボサーマル法により合成した酸化亜鉛粒子のガスセンサ特性、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、広島大学（広島県西条市）、2016/9/9.

安達裕、齋藤紀子他、不純物添加が ZnO 薄膜のガスセンシング特性に及ぼす影響、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、広島大学（広島県西条市）2016/9/9.

坂口勲、齋藤紀子他、W 添加酸化亜鉛と Zn 添加酸化スズ薄膜のセンサ特性、日本セラミックス協会年会、早稲田大学（東京都）、2016/3/14.

齋藤紀子、Solvothelmal Synthesis of ZnO Particles and Gas Sensor Application, The 6th NIMS-UR1-CNRS-SG workshop、アクロス福岡（福岡県福岡市）2016/10/27.

安達裕、齋藤紀子他、Al 添加酸化亜鉛薄膜のガスセンサ特性、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、富山大学（富山県富山市）、2015/9/16.

安達裕、齋藤紀子他、酸化亜鉛薄膜のガスセンサ特性、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）、2015/9/13.

坂口勲、齋藤紀子他、RF スパッタリング法による亜鉛添加酸化スズ薄膜の水素、エタノールガスセンサ特性評価、第 35 回エレクトロセラミックス研究討論会、東京工業大学（東京都）2015/10/22.

齋藤紀子、水溶液プロセスによる酸化亜鉛粒子の合成とナノ構造、ナノ粒子・構造応用研究会 第 8 回公開講演会、日本化学会館（東京都）2014/3/4.

齋藤紀子、エチレングリコール溶媒中での酸化亜鉛ナノ粒子の単結晶基板上配向析出、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島大学（鹿児島県鹿児島市）2014/9/9.

坂口勲、齋藤紀子他、2 次イオン質量分析法による酸化物水素センサに向けた水素検出技術と問題点、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島大学（鹿児島県鹿児島市）、2014/9/9.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：酸化亜鉛粒子、その製造方法およびそれを用いたガスセンサ

発明者：齋藤紀子、羽田肇、坂口勲、渡邊賢、島ノ江憲剛

権利者：物質・材料研究機構、九州大学

種類：特許

番号：特許願 2016-165767 号
出願年月日：平成 28 年 8 月 26 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/publicity/nimsnow/vol16/201605.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 紀子 (SAITO, Noriko)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20354417

(3) 連携研究者

坂口 勲 (SAKAGUCHI, Isao)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：20343866

安達 裕 (ADACHI, Yutaka)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：30354418

渡邊 賢 (WATANABE, Ken)

九州大学・総合理工学研究科・准教授

研究者番号：90552480

羽田 肇 (HANEDA, Hajime)

物質・材料研究機構・経営企画部門経営戦略室・調査役

研究者番号：70354420