(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2018-30768
(P2018-30768A)
(43)公開日　平成30年3月1日(2018.3.1)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01G 9/02	***(2006.01)***	C01G	9/02	A	2G046
G01N 27/12	***(2006.01)***	C01G	9/02	B	4G047
		G01N	27/12	M	
		G01N	27/12	C	

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 15 頁）

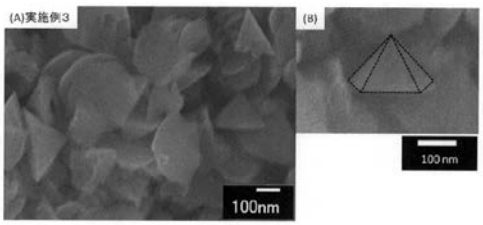
(21)出願番号　特願2016-165767 (P2016-165767)
(22)出願日　平成28年8月26日 (2016.8.26)

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(71)出願人　504145342
国立大学法人九州大学
福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号
(74)代理人　100093230
弁理士　西澤　利夫
(72)発明者　齋藤　紀子
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　羽田　肇
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】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

(57)【要約】
【課題】　有害ガスに対するセンサ感度に優れた酸化亜鉛粒子、その製造方法およびそれを用いたガスセンサを提供すること。
【解決手段】　本発明による酸化亜鉛粒子は、六角錐の形状を有し、六角錐の底面は（０００１）面であり、六角錐の側面のそれぞれは｛１－１０－１｝面である。本発明による酸化亜鉛粒子の製造方法は、亜鉛塩と第３級アミンとを、ポリオールと水との混合溶媒に溶解させるステップと、溶解させるステップで得られた混合溶液を、８０℃以上１５０℃以下の温度範囲で加熱し、撹拌するステップとを包含する。
【選択図】　図５



【特許請求の範囲】
【請求項１】
六角錐の形状を有し、
前記六角錐の底面は、（０００１）面であり、
前記六角錐の側面のそれぞれは、｛１－１０－１｝面である、酸化亜鉛粒子。
【請求項２】
前記六角錐の稜の長さは、５ｎｍ以上２００ｎｍ以下の範囲である、請求項１に記載の酸化亜鉛粒子。
【請求項３】
前記六角錐の稜の長さは、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲である、請求項２に記載の酸化亜鉛粒子。
【請求項４】
前記六角錐の稜の長さは、１５ｎｍ以上３５ｎｍ以下の範囲である、請求項３に記載の酸化亜鉛粒子。
【請求項５】
$５ｍ^{2}$／ｇ以上$１２０ｍ^{2}$／ｇ以下の範囲の比表面積を有する、請求項１に記載の酸化亜鉛粒子。
【請求項６】
$１５ｍ^{2}$／ｇ以上$８０ｍ^{2}$／ｇ以下の範囲の比表面積を有する、請求項５に記載の酸化亜鉛粒子。
【請求項７】
亜鉛塩と第３級アミンとを、ポリオールと水との混合溶媒に溶解させるステップと、
前記溶解させるステップで得られた混合溶液を、８０℃以上１５０℃以下の温度範囲で加熱し、撹拌するステップと
を包含する、請求項１に記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。
【請求項８】
撹拌するステップで得られた析出物の酸化亜鉛粒子を熱処理するステップをさらに包含する、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記熱処理するステップは、大気中、３００℃以上６００℃以下の温度範囲で前記酸化亜鉛粒子を熱処理する、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記亜鉛塩は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、クエン酸亜鉛、および、２－オキソグルタル酸亜鉛からなる群から選択される、請求項７に記載の方法。
【請求項１１】
第３級アミンは、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、および、トリエタノールアミンからなる群から選択される、請求項７に記載の方法。
【請求項１２】
前記ポリオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、および、プロピレングリコールからなる群から選択される、請求項７に記載の方法。
【請求項１３】
前記ポリオールと前記水との体積比は、７５：２５～９８：２の範囲である、請求項７に記載の方法。
【請求項１４】
前記亜鉛塩と前記第３級アミンとのモル比は、１：２～５：１の範囲である、請求項７に記載の方法。
【請求項１５】
前記加熱し、撹拌するステップは、手動による撹拌、スターラ、プロペラおよび振とう

機からなる群から選択される手法で行われる、請求項７に記載の方法。
【請求項１６】
前記加熱し、撹拌するステップは、１時間以上２４時間以下の間行う、請求項７に記載の方法。
【請求項１７】
基板上に一対の電極と、前記一対の電極間に感応層とを備えるガスセンサであって、
前記感応層は、請求項１～６のいずれかに記載の酸化亜鉛粒子からなる、ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、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に関する。
【背景技術】
【０００２】
酸化亜鉛を用いてエタノール含有ガスを検知するガスセンサが研究されている（例えば、非特許文献１を参照）。しかしながら、非特許文献１によれば、酸化亜鉛の有害ガスに対するセンサ感度は低く、酸化亜鉛単独使用による実用には至っていない。
【０００３】
一方、水熱合成法を用いて酸化亜鉛粒子の合成が報告されている（例えば、特許文献１、非特許文献２）。特許文献１および非特許文献２によれば、酢酸亜鉛、ヘキサメチレンテトラミンおよびエチレングリコール水溶液を用いて、クサビ形状の結晶体粒子が凝集した凝集粒子が得られる。また、反応時間によっては、その形状が変化することが記載されている。これらの酸化亜鉛粒子もまた、センサ感度が十分でないことが分かっている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特許第５２７３６６５号公報
【非特許文献】
【０００５】
【非特許文献１】Ｌ．Ｚｈａｎｇら，Ｓｅｎｓｏｒｓ ａｎｄ Ａｃｔｕａｔｏｒｓ Ｂ，１６１，２０９－２１５，２０１２
【非特許文献２】Ｎ．Ｓａｉｔｏら，Ｃｒｙｓｔ．Ｇｒｏｗｔｈ Ｄｅｓ．，２０１５，１５，２６０９－２６１９
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の課題は、有害ガスに対するセンサ感度に優れた酸化亜鉛粒子、その製造方法およびそれを用いたガスセンサを提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の酸化亜鉛粒子は、六角錐の形状を有し、前記六角錐の底面は、（０００１）面であり、前記六角錐の側面のそれぞれは、｛１－１０－１｝面であり、これにより上記課題を解決する。
前記六角錐の稜の長さは、５ｎｍ以上２００ｎｍ以下の範囲であってもよい。
前記六角錐の稜の長さは、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲であってもよい。
前記六角錐の稜の長さは、１５ｎｍ以上３５ｎｍ以下の範囲であってもよい。
５m^2／ｇ以上１２０m^2／ｇ以下の範囲の比表面積を有してもよい。
１５m^2／ｇ以上８０m^2／ｇ以下の範囲の比表面積を有してもよい。
本発明の酸化亜鉛粒子の製造方法は、亜鉛塩と第３級アミンとを、ポリオールと水との混合溶媒に溶解させるステップと、前記溶解させるステップで得られた混合溶液を、８０

℃以上１５０℃以下の温度範囲で加熱し、撹拌するステップとを包含し、これにより上記課題を解決する。

撹拌するステップで得られた析出物の酸化亜鉛粒子を熱処理するステップをさらに包含してもよい。

前記熱処理するステップは、大気中、３００℃以上６００℃以下の温度範囲で前記酸化亜鉛粒子を熱処理してもよい。

前記亜鉛塩は、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、クエン酸亜鉛、および、２－オキソグルタル酸亜鉛からなる群から選択されてもよい。

第３級アミンは、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、および、トリエタノールアミンからなる群から選択されてもよい。

前記ポリオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、および、プロピレングリコールからなる群から選択されてもよい。

前記ポリオールと前記水との体積比は、７５：２５～９８：２の範囲であってもよい。

前記亜鉛塩と前記第３級アミンとのモル比は、１：２～５：１の範囲であってもよい。

前記加熱し、撹拌するステップは、手動による撹拌、スターラ、プロペラおよび振とう機からなる群から選択される手法で行われてもよい。

前記加熱し、撹拌するステップは、１時間以上２４時間以下の間行ってもよい。

本発明のガスセンサは、基板上に一対の電極と、前記一対の電極間に感応層とを備え、前記感応層は、上述の酸化亜鉛粒子からなり、上記課題を解決する。

【発明の効果】

【０００８】

本発明による酸化亜鉛粒子は、底面は（０００１）面であり、側面のそれぞれは｛１－１０－１｝面である六角錐の形状を有する。これらの面は、いずれも、極性面であり、表面エネルギーが高い。このようにすべての面が極性面であるため、エタノール、水素、メタン、一酸化炭素、アセトン、過酸化水素、イソブレンに代表される還元性有害ガスに対する感度が向上し得る。このような酸化亜鉛粒子をガスセンサに用いれば、極めて微量な有害ガスであっても高い感度で検出できるので有利である。

【０００９】

本発明による製造方法は、亜鉛塩と第３級アミンとがポリオールと水との混合溶媒に溶解した混合溶液を所定の温度範囲で加熱し、撹拌するだけで、上述の表面エネルギーが高く製造が困難とされる酸化亜鉛粒子を極めて高い収率で得ることができる。また、特別の装置を不要とするため、汎用性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本発明の酸化亜鉛粒子を模式的に示す図

【図２】本発明の酸化亜鉛粒子を製造するステップを示すフローチャート

【図３】本発明のガスセンサを示す模式図

【図４】実施例１の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図

【図５】実施例３の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図

【図６】比較例４および比較例５の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図

【図７】実施例６の熱処理後の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図

【図８】実施例３の酸化亜鉛粒子の結晶面を特定する方法を示す模式図

【図９】実施例１および比較例４のガスセンサのセンサ感度（R_{air}/R_{gas}）の温度依存性を示す図

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

【００１２】

（実施の形態１）

実施の形態１では、本発明の酸化亜鉛粒子およびその製造方法について詳述する。

【００１３】

図１は、本発明の酸化亜鉛粒子を模式的に示す図である。

【００１４】

本発明の酸化亜鉛粒子１００は、六角錐の形状を有する。酸化亜鉛粒子１００の結晶構造は六方晶であり、その底面１１０は、（０００１）面であり、そのいずれの側面１２０も、｛１－１０－１｝面である。ここで、－１とは、１の上にバーをつけて表示する場合もある。また、側面１２０は、いずれの面も等価であるため、｛１－１０－１｝は、｛（１－１０－１）、（－１１０－１）、（０－１１－１）、（０１－１－１）、（１０－１－１）、（－１０－１－１）｝の等価な面を示す。これら（０００１）面および｛１－１０－１｝面は、酸化亜鉛において極性面であり、表面エネルギーが高い。本願発明者らは、酸化亜鉛粒子１００のすべて面を上述のような極性面を有するように六角錐の形状にすることにより、還元性有害ガス（以降では単に有害ガスと称する）に対する感度が向上することを見出した。

【００１５】

なお、酸化亜鉛粒子１００の各面の面指数は、例えば、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）の制限視野回折パターン、ＴＥＭの格子像による格子間距離、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）あるいはＴＥＭによる形状観察等により求めることができる。具体的な算出の例示は実施例に詳述する。

【００１６】

本発明の酸化亜鉛粒子１００は、好ましくは、六角錐の稜Ｌの長さが、５ｎｍ以上２００ｎｍ以下の範囲を満たす。これにより、有害ガスの感度を向上させることができる。より好ましくは、六角錐の稜Ｌの長さは、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲を満たす。これにより、有害ガスの感度をさらに向上させることができる。さらに好ましくは、六角錐の稜Ｌの長さは、１５ｎｍ以上３５ｎｍ以下の範囲を満たす。これにより、酸化亜鉛粒子１００の大きさが均一となるので、極めて高い有害ガスの感度を達成できる。なお、酸化亜鉛粒子１００の六角錐の稜Ｌの長さは、走査型電子顕微鏡等の電子顕微鏡により少なくとも１００個の粒子を観察し、その稜の長さを測定して求めることができる。

【００１７】

本発明の酸化亜鉛粒子１００は、粉末状の集合体として使用されるが、その場合、好ましくは、５m^2／ｇ以上１２０m^2／ｇ以下の範囲の比表面積を有する。本発明の酸化亜鉛粒子１００が上述の比表面積を有する粉末状の集合体である場合、分散性に優れるので、このような酸化亜鉛粒子１００をガスセンサの感応層に用いれば、有害ガスの感度を向上させることができる。より好ましくは、１５m^2／ｇ以上８０m^2／ｇ以下の範囲の比表面積を有し、これにより、有害ガスの感度をさらに向上させることができる。さらに好ましくは、４５m^2／ｇ以上６５m^2／ｇ以下の範囲の比表面積を有し、これにより、極めて高い有害ガスの感度を達成できる。

【００１８】

図１では、分かり易さのために、酸化亜鉛粒子が明瞭な六角錐の形状を有するように示したが、上述の面方位が確認されれば、明瞭な六角錐でなくてもよく、先端や角が丸くなっていても問題はない。

【００１９】

次に、本発明の酸化亜鉛粒子１００の製造方法について説明する。

図２は、本発明の酸化亜鉛粒子を製造するステップを示すフローチャートである。

【００２０】

ステップＳ２１０：亜鉛塩と第３級アミンとを、ポリオールと水との混合溶媒に溶解させる。これにより、後述する加熱・撹拌により本発明の酸化亜鉛粒子を得ることができる。ここで、水はイオン交換水、蒸留水、超純水のいずれであってもよい。

【００２１】

亜鉛塩は、亜鉛を含有する水溶性の塩であれば特に制限はないが、具体的には、酢酸亜

鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、クエン酸亜鉛、および、２－オキソグルタル酸亜鉛からなる群から選択される。これらの亜鉛塩は、入手が容易であるので、好ましい。

【００２２】

第３級アミンは、好ましくは、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、および、トリエタノールアミンからなる群から選択される。これらの第３級アミンを用いれば、上述の亜鉛塩と良好に反応する。中でも、ヘキサメチレンテトラミンは反応性に優れ、取扱いおよび入手が容易であるため好ましい。

【００２３】

さらに、亜鉛塩と第３級アミンとのモル比（亜鉛塩：第３級アミン）は、好ましくは、１：５～５：１の範囲に調整される。モル比が上記範囲を外れると、酸化亜鉛が生成しない場合がある。より好ましくは、モル比は、１：５～２：１の範囲に調整される。これにより、酸化亜鉛粒子が確実に生成する。さらに好ましくは、モル比は、１：０．８～１．２：１の範囲に調整される。これにより、高収率で酸化亜鉛粒子が生成する。

【００２４】

ポリオールは、２以上のヒドロキシル基を有する多価アルコールを意図しており、水に可溶であり、亜鉛塩および第３級アミンを溶解するものであれば制限はないが、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、および、プロピレングリコールからなる群から選択される。これらのポリオールであれば、得られる酸化亜鉛粒子の大きさを制御できるので好ましい。

【００２５】

さらに、ポリオールと水との体積比（ポリオール：水）は、７５：２５～９８：２の範囲に調整される。体積比がこの範囲を外れると、亜鉛塩および第３級アミンが溶解しない、あるいは、酸化亜鉛が生成しない場合がある。より好ましくは、体積比は、８５：１５～９５：５の範囲に調整される。これにより、酸化亜鉛粒子が確実に生成する。

【００２６】

ステップＳ２２０：ステップＳ２１０で得られた混合溶液を、８０℃以上１５０℃以下の温度範囲で加熱し、撹拌する。これにより、本発明の酸化亜鉛粒子が得られる。８０℃を下回ると、反応が十分に進まない場合がある。１５０℃を超えると、均一な酸化亜鉛粒子が得られない場合がある。本願発明者らは、撹拌を行うことにより、表面エネルギーが高く製造が困難とされる上述の酸化亜鉛粒子が得られることを見出した。

【００２７】

撹拌は、混合溶液が撹拌されれば特に制限はないが、具体的には、手動による撹拌、スターラ、プロペラおよび振とう機からなる群から選択される手法で行われる。撹拌の条件は、調整された混合溶液の量、用いる撹拌の種類によって異なる。

【００２８】

好ましくは、加熱温度は、８５℃以上１２５℃以下の範囲である。これにより、サイズが均一な本発明の酸化亜鉛粒子が得られる。さらに好ましくは、加熱温度は、８５℃以上９５℃以下の範囲である。これにより、サイズ（図１のＬ）が１５ｎｍ以上３５ｎｍ以下の酸化亜鉛粒子が得られ、高いセンサ感度が達成される。

【００２９】

加熱および撹拌の時間は、好ましくは、１時間以上２４時間以下の範囲である。本発明では、わずか１時間の加熱・撹拌であっても、本発明の酸化亜鉛粒子を得ることができる。２４時間を超えて加熱・撹拌を行っても、これ以上反応は進まない。より好ましくは、加熱および撹拌は、２時間以上１０時間以下の範囲である。これにより、本発明の酸化亜鉛粒子を確実に得ることができる。さらに好ましくは、加熱および撹拌は、２時間以上５時間以下の範囲である。これにより、短時間に高収率で本発明の酸化亜鉛粒子を得ることができる。

【００３０】

ステップＳ２２０に続いて、析出物として得られた酸化亜鉛粒子を熱処理してもよい。

これにより、副生成物や残留する溶媒が除去される。このような熱処理後の酸化亜鉛粒子を用いて、ガスセンサの感応層を製造すれば、より均質な感応層となり、さらにセンサ感度に優れる。熱処理条件は、好ましくは、大気中、３００℃以上６００℃以下の温度範囲で行われる。温度範囲が、３００℃未満では、熱処理の効果が得られない場合がある。熱処理温度が６００℃を超えると、酸化亜鉛粒子が粒成長するため、センサ感度が低下し得る。熱処理時間に特に制限はないが、例示的には、３０分以上１０時間以下の範囲である。熱処理時間が３０分より短いと熱処理の効果が得られない場合がある。熱処理時間が１０時間を超えても、効果が変わらないため、非効率である。

【００３１】

以上説明してきたように、本願発明者らは、亜鉛塩と第３級アミンとがポリオールと水との混合溶媒に溶解した混合溶液を所定の温度範囲で加熱し、撹拌するだけで、上述の表面エネルギーが高く製造が困難とされる酸化亜鉛粒子を極めて高い収率で得ることができることを見出した。また、本発明の製造方法は、特別の装置を不要とするため、汎用性に優れる。

【００３２】

（実施の形態２）

実施の形態２では、実施の形態１で説明した酸化亜鉛粒子１００を用いたガスセンサについて詳述する。

図３は、本発明のガスセンサを示す模式図である。

【００３３】

本発明のガスセンサ３００は、少なくとも、基板３１０上に一対の電極３２０を有し、一対の電極３２０間に感応層３３０を備える。基板３１０は、絶縁性基板であれば特に制限はないが、アルミナ基板、ガラス基板、シリコン基板、プラスチック基板、ポリカーボネート基板等がある。例えば、基板３１０が導電性を有するシリコン基板である場合、基板表面を熱酸化等の酸化処理し、酸化膜（SiO_2）を形成すればよい。また、３００℃～４００℃程度の高温下で使用されるため、基板３１０は耐熱性を有することが望ましい。このようなことから、基板３１０は、好ましくは、ガラス基板、アルミナ基板等である。

【００３４】

一対の電極３２０は、導電性を有するものであれば特に制限はないが、具体的には、金、白金、パラジウム、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、チタニウム、クロム、スズ、モリブデン、インジウム、および、これらの合金からなる金属からなる。なお、一対の電極３２０は、物理的気相成長法、化学的気相成長法など既存の成膜技術により形成される。

【００３５】

感応層３３０は、実施の形態１で説明した本発明の酸化亜鉛粒子１００を含有する。感応層３３０は、酸化亜鉛粒子１００単体からなってもよいし、これに加えて、感度を向上させるために、Ｐｄ、Ｐｔ等の金属ナノ粒子やWO_3、$LaCoO_3$等の金属酸化物ナノ粒子を含んでもよい。また、感応層３３０の粒子は、６００℃以下で加熱したものを用いてもよい。６００℃を超えて加熱すると粒成長が起きるため、センサ感度が低下する。なお、感応層３３０は、酸化亜鉛粒子１００を水または有機溶媒に分散させ、これを一対の電極３２０が形成された基板３１０上に付与すればよい。有機溶媒は、例示的には、エタノール、エチレングリコール、α－テルピネオールである。付与は、塗布、ドロップキャスト、スプレー、浸漬、スピンコート、スクリーン印刷などによって行われる。好ましくは、付与後に溶媒を除去するために、加熱が行われる。感応層３３０は、５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲の厚さを有する。これにより、センサ感度が高まる。

【００３６】

本発明のガスセンサ３００は、基板３１０の感応層３３０とは反対側にヒータ３４０を備えてもよい。これにより、感応層３３０の温度を制御し、高温での動作を可能にするため、高いセンサ感度を発揮するため好ましい。特に、感応層３３０を構成する酸化亜鉛粒

子１００は、３００℃以上３８０℃以下の温度範囲において、高いセンサ感度を発揮する。より好ましくは、ヒータ３４０は、３３０℃以上３７０℃以下の温度範囲に感応層３３０を制御し、さらに高いセンサ感度を発揮する。ヒータ３４０は、感応層３３０の温度を制御できれば特に制限はないが、例示的には白金、タンタル、タングステン等の耐酸化性の高い高融点材料からなる金属膜であり、通電した際に昇温可能である。このようなヒータ３４０もまた、物理的気相成長法、化学的気相成長法など既存の成膜技術により形成される。

【００３７】

本発明のガスセンサ３００の動作を簡単に説明する。ここでは、ヒータ３４０が感応層３３０を温度３５０℃に制御するものとする。本発明のガスセンサ３００は、有害ガスを含有しない気体中では、ガスセンサ３００の感応層３３０を構成する酸化亜鉛粒子１００が気体中の酸素を吸着するため、電気が流れにくい状態にある（高抵抗状態）。このため、感応層３３０が高抵抗状態を示すとき、ガスセンサ３００は有害ガスが存在しないことを検知する。なお、酸化亜鉛粒子１００は、表面全体が極性面であり、表面全体に酸素を吸着し、高い絶縁性を示す。

【００３８】

一方、本発明のガスセンサは、有害ガスを含有する気体中では、感応層３３０を構成する酸化亜鉛粒子１００は、表面に吸着した酸素が有害ガスと反応して取り去られ、酸化亜鉛粒子中の電子が自由になり、電気が流れやすい状態になる（低抵抗状態）。このため、感応層３３０が低抵抗状態を示すとき、ガスセンサ３００は有害ガスが存在することを検知する。ここで、酸化亜鉛粒子１００は、表面全体が極性面であり、１ｐｐｍ程度の極めて低濃度の有害ガスに対しても、高抵抗状態と低抵抗状態との差異が大きくなるため、高いセンサ感度を発揮できる。

【００３９】

次に、具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【実施例】

【００４０】

［実施例１］

実施例１では、本発明の酸化亜鉛粒子を合成し、ガスセンサを製造した。

【００４１】

詳細には、亜鉛塩として無水酢亜鉛（２．２０２ｇ、０．０１２ｍｏｌ）と第３級アミンとしてヘキサメチレンテトラミン（ＨＭＴ）（１．６８２ｇ、０．０１２ｍｏｌ）とを、ポリオールとしてエチレングリコール（ＥＧ）（３５ｍｌ）と水（５ｍｌ）との混合溶媒に溶解させた（図２のステップＳ２１０）。混合溶液において、亜鉛塩と第３級アミンとのモル比は、１：１であった。エチレングリコールと水との体積比は、８７．５：１２．５であった。混合溶液は、無色透明であった。この混合溶液をテフロン（登録商標）製加圧分解容器に入れ、９０℃で加熱し、３時間撹拌した（図２のステップＳ２２０）。撹拌には、マグネチックスターラを用いた。撹拌により、混合溶液は懸濁し、析出物の生成を確認した。析出物を濾過し、エタノールで数回洗浄後、室温で乾燥させた。

【００４２】

得られた析出物を粉末Ｘ線回折により同定した。得られたＸＲＤパターンのすべての回折ピークは、ＪＣＰＤＳカード番号：３６－１４５１に良好に一致し、それ以外の不純物を示す回折ピークはなかった。このことから、得られた生成物は、酸化亜鉛であることを同定した。

【００４３】

次に、得られた酸化亜鉛粒子を超高分解能電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ、日立製作所製、Ｓ－５０００）により観察した。結果を図４に示す。ＳＥＭ観察から酸化亜鉛粒子の形状および大きさを測定した。得られた酸化亜鉛粒子について窒素ガス吸着法によりＢＥＴの式を用いて比表面積を求めた。これらの結果を表２に示す。

【００４４】
次に、得られた酸化亜鉛粒子を用いてガスセンサを製造した。エチレングリコールに分散させ（濃度１００ｇ／Ｌ）、これを金の櫛形電極（１００μｍピッチ）を配線したガラス基板上に塗布し、感応層を形成した。櫛形電極と反対側のガラス基板上にヒータとして白金をスパッタリングにより形成した。これを４００℃で加熱し、エチレングリコールなどを除去し、ガスセンサ３００（図３）を得た。得られたガスセンサを用いて、加熱温度１５０℃～４００℃まで５０℃刻みで変化させた場合のエタノール含有空気（エタノール量：５０ｐｐｍ）に対するセンサ感度を調べた。結果を図９および表３に示す。
【００４５】
［実施例２］
実施例２は、エチレングリコール（３４．８ｍｌ）と水（５．２ｍｌ）との混合溶媒が異なる以外は、実施例１と同様にして、本発明の酸化亜鉛粒子を合成し、ガスセンサを製造した。ここでも得られた生成物は、粉末Ｘ線回折により酸化亜鉛であることが同定された。得られた酸化亜鉛粒子をＦＥ－ＳＥＭにより観察し、形状および大きさを測定した。実施例１と同様に、得られた酸化亜鉛粒子の比表面積を求めた。結果を表２に示す。実施例１と同様に、ガスセンサのセンサ感度を調べた。結果を表３に示す。
【００４６】
［実施例３］
実施例３は、エチレングリコール（３８ｍｌ）と水（２ｍｌ）との混合溶媒、加熱温度（１２０℃）および加熱時間（４時間）が異なる以外は、実施例１と同様にして、本発明の酸化亜鉛粒子を合成し、ガスセンサを製造した。ここでも得られた生成物は、粉末Ｘ線回折により酸化亜鉛であることが同定された。得られた酸化亜鉛粒子をＦＥ－ＳＥＭにより観察し、形状および大きさを測定した。実施例１と同様に、得られた酸化亜鉛粒子の比表面積を求めた。結果を図５および表２に示す。図５および透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ、日本電子株式会社製、ＪＥＭ－２１００Ｆ）による制限視野電子回折（ＣＢＥＤ）像を用いて、酸化亜鉛粒子の結晶面を求めた。結果を図８に示す。実施例１と同様に、ガスセンサのセンサ感度を調べた。結果を表３に示す。
【００４７】
［比較例４］
比較例４は、非特許文献２と同様であるが、撹拌を行わない以外は、実施例１と同様にして、酸化亜鉛粒子を合成し、ガスセンサを製造した。ここでも得られた生成物は、粉末Ｘ線回折により酸化亜鉛であることが同定された。得られた酸化亜鉛粒子をＦＥ－ＳＥＭにより観察し、形状および大きさを測定した。実施例１と同様に、得られた酸化亜鉛粒子の比表面積を求めた。結果を図６および表２に示す。実施例１と同様に、ガスセンサのセンサ感度を調べた。結果を図９および表３に示す。
【００４８】
［比較例５］
比較例５は、加熱温度（１２０℃）、加熱時間（１２時間）とし、撹拌を行わなかった以外は比較例４と同様であった。ここでも得られた生成物は、粉末Ｘ線回折により酸化亜鉛であることが同定された。得られた酸化亜鉛粒子をＦＥ－ＳＥＭにより観察し、形状および大きさを測定した。実施例１と同様に、得られた酸化亜鉛粒子の比表面積を求めた。結果を図６および表２に示す。実施例１と同様に、ガスセンサのセンサ感度を調べた。結果を表３に示す。
【００４９】
［実施例６］
実施例６では、実施例１で合成した酸化亜鉛粒子を熱処理し、これを用いてガスセンサを製造した。熱処理条件は、空気中、４００℃で２時間であった。熱処理後の酸化亜鉛粒子についてＦＥ－ＳＥＭにより観察した。結果を図７に示す。実施例１と同様にしてガスセンサを製造し、センサ感度を調べた。結果を表３に示す。
【００５０】

簡単のため、以上の実施例／比較例１～６の実験条件を表１に示し、結果を表術する。

【００５１】

【表１】

	酢酸亜鉛 (mol)	HMT(mol)	EG(ml)	水 (ml)	EG:水（体積比）	加熱温度 (℃)	加熱時間 (h)	撹拌の有無	熱処理の有無
実施例1	0.012	0.012	35	5	87.5:12.5	90	3	あり	なし
実施例2	0.012	0.012	34.8	5.2	87:13	90	3	あり	なし
実施例3	0.012	0.012	38	2	95:5	120	4	あり	なし
比較例4	0.012	0.012	35	5	87.5:12.5	90	3	なし	なし
比較例5	0.012	0.012	35	5	87.5:12.5	120	12	なし	なし
実施例6	0.012	0.012	35	5	87.5:12.5	90	3	あり	あり

表1:実施例／比較例1～6の実験条件の一覧

- -

【００５２】

図４は、実施例１の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図である。

図５は、実施例３の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図である。

図６は、比較例４および比較例５の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図である。

図７は、実施例６の熱処理後の酸化亜鉛粒子のＳＥＭ像を示す図である。

【００５３】

図４および図５によれば、実施例１および実施例３の酸化亜鉛粒子は、六角錐の形状を有していた。分かり易さのために、図５（Ｂ）に六角錐の形状を点線で示す。図示しないが、実施例２の酸化亜鉛粒子も六角錐の形状を有していることを確認した。一方、図６（Ａ）によれば、比較例４の酸化亜鉛粒子は、完全な球体であり、非特許文献２の結果に整合した。図６（Ｂ）によれば、比較例５の酸化亜鉛粒子の形状は、球体と形状がはっきりしない錐体との混在でった。また、図７から、熱処理後の酸化亜鉛粒子も、熱処理前の六角錐の形状を維持していることを確認した。

【００５４】

【表２】

	酸化亜鉛粒子の形状	大きさL	比表面積(m^2/g)
実施例1	六角錐	30nm	50
実施例2	六角錐	20nm	61
実施例3	六角錐	100nm	11
比較例4	球体	3μm	0.9
比較例5	球体と一部錐体	ー	4

表2:実施例／比較例1～5の酸化亜鉛粒子の形状評価
＊ーは未実施を示す。

【００５５】

表２に、実施例／比較例１～５の酸化亜鉛粒子の形状評価についてまとめる。実施例１～３については、ＳＥＭ像から酸化亜鉛粒子１００個に対して、大きさＬ（図１）を測定した。比較例４については、ＳＥＭ像から球体の酸化亜鉛粒子１００個に対して、粒径（直径）を測定した。比較例５については、酸化亜鉛粒子の形状が複数混在しているため、

大きさの測定を実施しなかった。熱処理後の実施例６の酸化亜鉛粒子の形状等は、実施例１のそれと実質的に変化は見られなかった。

【００５６】

表２の粒子の大きさに着目すると、実施例１～３の酸化亜鉛粒子は、５ｎｍ以上２００ｎｍ以下、詳細には、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の稜Ｌ（図１）の長さを有する六角錐の形状を有することが分かった。比較例４の酸化亜鉛粒子は、直径３μｍの球体であり、本発明の酸化亜鉛粒子と比較して、大きさも形状も全く異なることが分かった。さらに、表２の粒子の比表面積に着目すると、実施例１～３の酸化亜鉛粒子からなる粉末状の集合体の場合、５ｍ^2／ｇ以上１２０ｍ^2／ｇ以下の範囲の比表面積を有し、比較例４および５の酸化亜鉛粒子と比較して、極めて分散性に優れることが分かった。

【００５７】

図８は、実施例３の酸化亜鉛粒子の結晶面を特定する方法を示す模式図である。

【００５８】

図８（Ａ）は、図５（Ａ）と同一である。ここでは、２つの六角錐の形状を有する酸化亜鉛粒子７１０と７２０とに着目した。酸化亜鉛粒子７１０および７２０の底面（図１の１１０）のＴＥＭのＣＢＥＤ像から（０００１）面が特定された。

【００５９】

次いで、側面（図１の１２０）の結晶面を特定の結晶面に仮定して、仮定した結晶面から得られる形状が、酸化亜鉛粒子７１０および７２０の形状と合っているかを検討した。ここでは、側面の結晶面を｛１－１０－１｝面と仮定した。

【００６０】

図８（Ｂ）は、側面の結晶面を｛１－１０－１｝面と仮定した場合の、六角錐の断面を模式的に示す。この場合、六角錐の断面は二等辺三角形となり、底辺の長さは、酸化亜鉛のａ軸の２倍（６．５Å）に相当し、高さは、酸化亜鉛のｃ軸（５．２０７Å）に相当し、頂角は６４度であり、等角は５８度となった。

【００６１】

図８（Ｃ）は、酸化亜鉛粒子７１０を模式的に示し、側面の各角度を算出したところ、頂角が６１．４度であり、等角が５９．３度の二等辺三角形であった。同様に、図８（Ｄ）は、酸化亜鉛粒子７２０を模式的に示し、側面の各角度を算出したところ、頂角が５８．４度であり、等角が６０．８度の二等辺三角形であった。

【００６２】

図８（Ｂ）と、図８（Ｃ）および図８（Ｄ）とを比較すると、いずれも二等辺三角形であり、その角度は、計算や測定上の誤差を考慮しても、良好な一致を示した。このことから、図８（Ｂ）の仮定（すなわち、側面の結晶面が｛１－１０－１｝面である）は正しいことが分かった。したがって、本発明の酸化亜鉛粒子７１０および７２０は、底面が（０００１）面であり、側面が｛１－１０－１｝面である六角錐の形状を有することが確認された。図示しないが、実施例１および実施例２の酸化亜鉛粒子、ならびに、実施例６の熱処理後の酸化亜鉛粒子も、実施例３の酸化亜鉛粒子と同様に六角錐の形状を有しており、実施例３と同様にして、実施例３の酸化亜鉛粒子と同じ面方位あることを確認した。

【００６３】

図９は、実施例１および比較例４のガスセンサのセンサ感度（R_{air}／R_{gas}）の温度依存性を示す図である。

【００６４】

センサ感度は、エタノール含有気体（エタノール量：５０ｐｐｍ）中で加熱温度１５０℃～４００℃まで５０℃刻みで変化させた場合のガスセンサの抵抗率（R_{gas}）に対する、大気中で加熱温度１５０℃～４００℃まで５０℃刻みで変化させた場合のガスセンサの抵抗率（R_{air}）の比とする。図９によれば、実施例１のガスセンサのセンサ感度は、比較例４のそれよりも、すべての温度で高いセンサ感度を示したが、３００℃以上３８０℃以下の温度範囲でさらに高いセンサ感度を示し、なかでも３５０℃でもっとも高いセンサ感度を示した。

【００６５】
【表３】

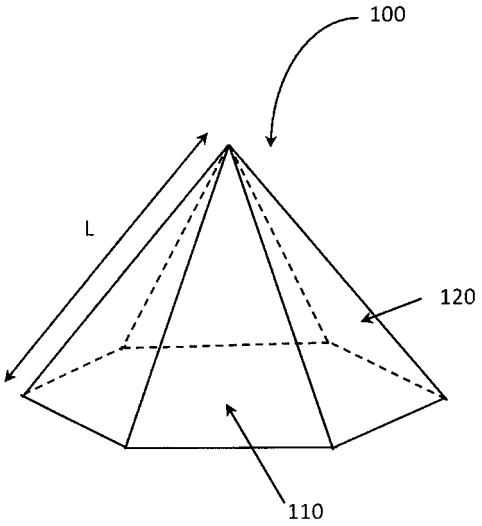
	センサ感度(R_{air}/R_{gas})
実施例1	1800
実施例2	2500
実施例3	1400
比較例4	88
比較例5	300
実施例6	9800

表3：実施例／比較例1～6のガスセンサによる50ppmエタノール含有ガス、温度350℃におけるセンサ感度（大気時の抵抗率／エタノール含有ガス時の抵抗率）の一覧

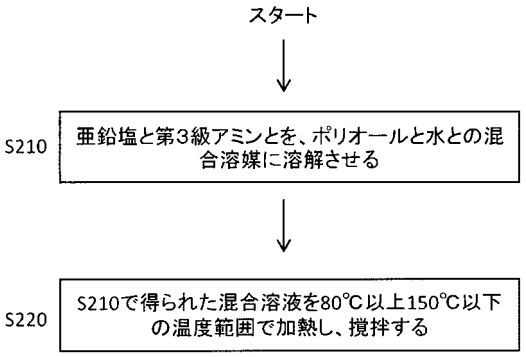
【００６６】
表３には、実施例／比較例１～６のガスセンサの３５０℃におけるセンサ感度（大気時の抵抗率／エタノール５０ｐｐｍ含有ガス時の抵抗率）を示す。実施例１～３のガスセンサは、比較例４および５のガスセンサに比べて、顕著に高いセンサ感度を有することが分かった。また、実施例１および２のガスセンサのセンサ感度が、実施例３のそれよりもさらに優れていることから、六角錐の稜の長さが１５ｎｍ以上３５ｎｍ以下の範囲を満たし、かつ、４５m^2／ｇ以上６５m^2／ｇ以下の範囲の比表面積を有する酸化亜鉛粒子をガスセンサに用いることが、好ましいことが示された。
【００６７】
なお、実施例１～３のガスセンサのセンサ感度は、非特許文献１の図６（ｂ）に示される酸化亜鉛を使ったガスセンサのセンサ感度（エタノール量：５０ｐｐｍで約１００）と比較しても、１０倍以上の高感度であり、本発明の酸化亜鉛粒子を用いてガスセンサは、極めて低濃度（例えば、１ｐｐｍ程度）の有害ガスであっても検知することができることが示唆される。
【００６８】
さらに注目すべきは、熱処理後の酸化亜鉛粒子を用いた実施例６のガスセンサのセンサ感度は、熱処理前の酸化亜鉛粒子を用いた実施例１のそれに比べて、劇的に向上した。このことから、大気中、３００℃以上６００℃以下の温度範囲での熱処理は、センサ感度の向上に有効であることが示された。
【産業上の利用可能性】
【００６９】
上述してきたように、本発明の酸化亜鉛粒子はすべての面が極性面であるため、還元性有害ガスに対する感度が高い。また、本発明の酸化亜鉛粒子の製造方法は、特別な装置を不要とし、汎用性に極めて優れている。このような酸化亜鉛粒子は還元性有害ガスを検出するガスセンサに好適である。
【符号の説明】
【００７０】
１００　酸化亜鉛粒子
１１０　底面

１２０　側面
３００　ガスセンサ
３１０　基板
３２０　一対の電極
３３０　感応層
３４０　ヒータ

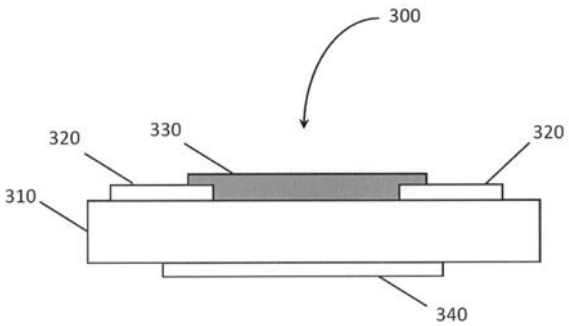
【図１】



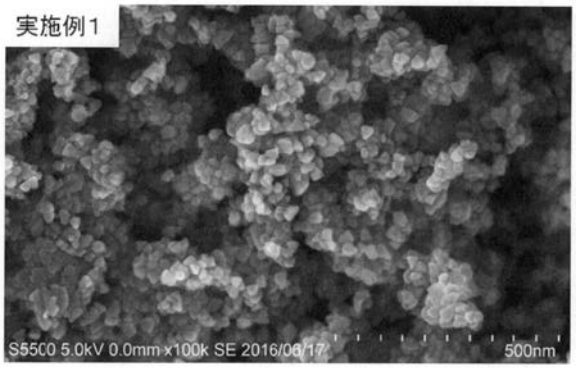
【図２】



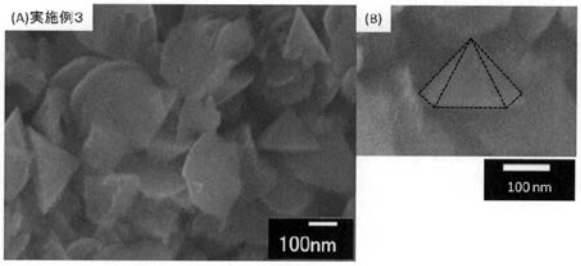
【図３】



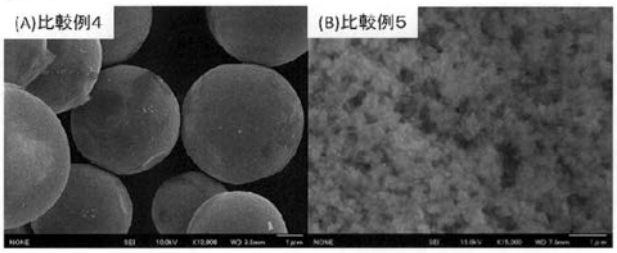
【図４】



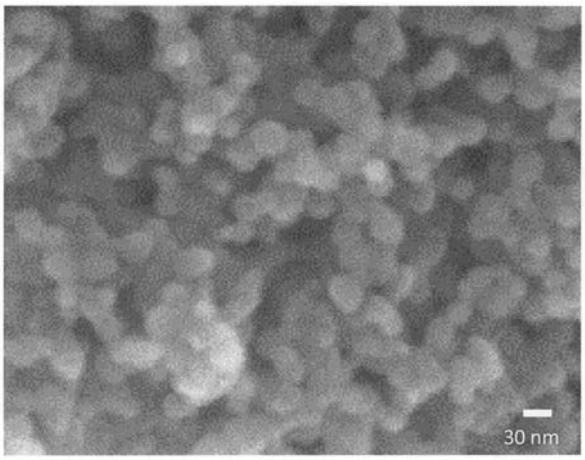
【図５】



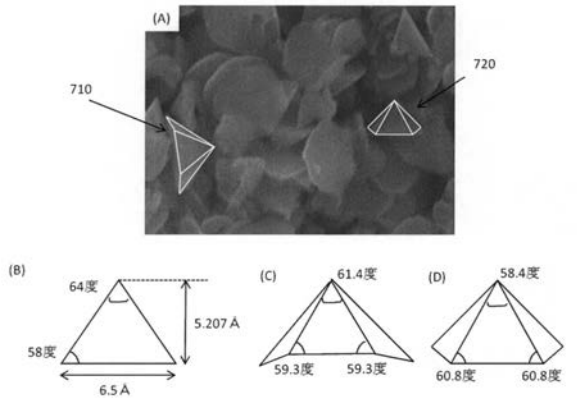
【図６】



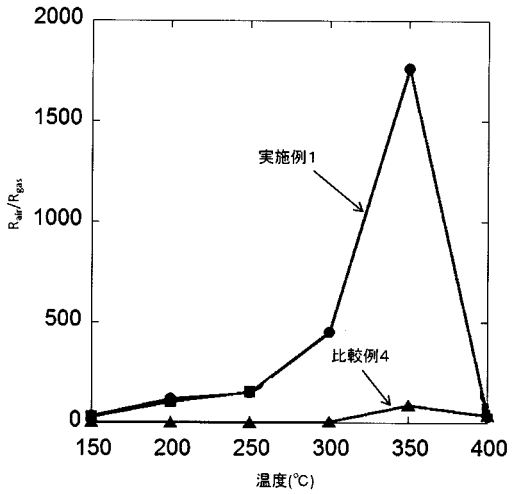
【図７】



【図８】



【図９】



フロントページの続き

(72)発明者　坂口　勲
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　渡邉　賢
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　島ノ江　憲剛
福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号　国立大学法人九州大学内

Ｆターム(参考) 2G046 AA24　EA01　EA18　EA20　FB02　FC01　FE48
4G047 AA02　AB02　AC03　AD04