

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4803443号
(P4803443)

(45) 発行日 平成23年10月26日(2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl. F I
C O I G 9/02 (2006.01) C O I G 9/02 A

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-263562 (P2006-263562)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成18年9月27日 (2006. 9. 27)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2008-81363 (P2008-81363A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成20年4月10日 (2008. 4. 10)	(74) 代理人	100102004
審査請求日	平成20年4月21日 (2008. 4. 21)		弁理士 須藤 政彦
		(72) 発明者	増田 佳丈
			愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ
			洞2266番地の98 独立行政法人産業
			技術総合研究所中部センター内
		(72) 発明者	加藤 一実
			愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ
			洞2266番地の98 独立行政法人産業
			技術総合研究所中部センター内
		審査官	横山 敏志
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛粒子ならびに酸化亜鉛粒子膜及びそれらの作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛含有溶液からの酸化亜鉛結晶の析出を制御して多針体形状に結晶成長させた多針体酸化亜鉛粒子であって、

該粒子は、その中心部分から針状結晶が成長している多針体形状を有し、粒子サイズ1 - 5 μm の粒子を含み、該多針体粒子を構成する針状結晶は、更に細かい針状結晶の集積体であることを特徴とする酸化亜鉛粒子。

【請求項2】

亜鉛含有溶液からの酸化亜鉛結晶の析出を制御して多針体形状に結晶成長させた多針体酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有薄膜からなる酸化亜鉛複合材料であって、

該粒子は、その中心部分から針状結晶が成長している多針体形状を有し、該多針体粒子を構成する針状結晶は、より細かい針状結晶の集積体であり、該亜鉛含有薄膜は10 - 50 nmの膜厚、1 - 10 μmの幅を有し、界面に隙間を持たずに粒子と密に結合していることを特徴とする酸化亜鉛複合材料。

【請求項3】

請求項1に記載の酸化亜鉛粒子を作製する方法であって、亜鉛含有溶液からの酸化亜鉛結晶の析出及び結晶成長を制御して、多針体形状に結晶成長させて、上記酸化亜鉛粒子を作製することを特徴とする酸化亜鉛粒子の作製方法。

【請求項4】

請求項1に記載の酸化亜鉛複合材料を作製する方法であって、亜鉛含有溶液からの酸化

亜鉛結晶の析出及び結晶成長を制御して、多針体形状に結晶成長させて、上記酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有薄膜からなる複合材料を作製することを特徴とする当該複合材料の作製方法。

【請求項 5】

亜鉛含有溶液の過飽和度を制御することにより酸化亜鉛結晶の析出を制御する、請求項 3 又は 4 記載の方法。

【請求項 6】

亜鉛含有溶液の過飽和度を制御することにより酸化亜鉛結晶粒子及び / 又は亜鉛含有薄膜の形態を制御する、請求項 3 又は 4 記載の方法。

【請求項 7】

亜鉛含有溶液の過飽和度を高めることにより酸化亜鉛結晶の異方性結晶の析出を制御する、請求項 5 又は 6 記載の方法。

【請求項 8】

亜鉛含有溶液の過飽和度を低下させることにより酸化亜鉛結晶の結晶成長の抑制を制御する、請求項 5 又は 6 記載の方法。

【請求項 9】

亜鉛含有溶液の過飽和度を低下させることにより亜鉛含有薄膜の析出を制御する、請求項 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化亜鉛粒子ならびに酸化亜鉛粒子膜及びそれらの作製方法に関するものであり、更に詳しくは、本発明は、ガスセンサーや色素増感型太陽電池等として利用できる高比表面積酸化亜鉛粒子ならびに酸化亜鉛粒子膜及びそれらの作製方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化亜鉛 (ZnO) は、CO、NH₃、NO₂、H₂S、H₂、エタノール、SF₆、C₄H₁₀、ガソリンなどの各種ガスセンサーや、色素増感型太陽電池向けのデバイス材料として注目を集めている。これらのデバイスにおける感度は、基材物質の比表面積に大きく依存するため、高比表面積を有する酸化亜鉛粒子 (ZnO 粒子) や酸化亜鉛粒子膜 (ZnO 膜) の開発が求められている。

【0003】

最近、酸化亜鉛粒子の形態制御により高比表面積酸化亜鉛粒子膜を形成しようとする試みが、例えば、下記の先行技術文献 (非特許文献 1 や非特許文献 2) に見られるように、幾つか提案されている。センサーや太陽電池に関するこれらの研究例において、六角柱状 ZnO のロッドやワイヤーが報告されている。これらは、ZnO が六方晶の結晶構造を有するため、過飽和度の低い条件において、六角柱状に結晶成長しやすいことに起因している。

【0004】

また、酸化亜鉛粒子及び膜に関しては、先行技術として、例えば、酸化亜鉛等の光触媒を担持するための無機多孔質体であって、当該無機多孔質体の気孔部分の 80% 以上が孔径 50 μm 以上であり、平均気孔径が 120 μm 以上で、気孔率が 46% 以上の無機多孔質体 (特許文献 1) が提案されている。しかし、これらの無機多孔質体と比べて、酸化亜鉛粒子をデバイス材料として適用する場合、微小細孔化による高比表面積化が必要とされる。

【0005】

また、太陽電池に用いるための酸化亜鉛膜の形成方法として、酸化亜鉛膜を水溶液から電析にて導電性基体上に形成する方法 (特許文献 2) が提案されているが、この種の電析析出による酸化亜鉛膜の形成方法では、緻密な膜が形成され、高比表面積化は実現されて

10

20

30

40

50

いない。

【 0 0 0 6 】

更に、色素増感太陽電池基体用の多孔質酸化亜鉛薄膜を形成する際に、亜鉛塩を含む電解液に予めテンプレート化合物を混合してカソード電析を行い、該テンプレート化合物が内部表面に吸着する酸化亜鉛薄膜を基板に形成させる方法（特許文献3）が提案されている。しかし、この種方法では、導電性基板、アンカー基を有するテンプレート化合物等が必要であり、酸化亜鉛薄膜も更なる高比表面積化が必要とされる。

【 0 0 0 7 】

このように、従来、デバイス材料としての酸化亜鉛粒子及び膜に関する技術が種々研究されているが、酸化亜鉛の六方晶の結晶構造由来の六角柱状粒子及びその類似形態粒子では、高比表面積の実現が困難であった。デバイス特性向上の観点からは、必要な特性に合わせてZnOの結晶成長を制御する、より戦略的な形態デザイン、及び形態制御が必要となってくる。六角柱状形態から、更に比表面積を向上させるためには、多針体化や、粒子表面の凹凸構造化などが必要となってくる。また、センサー等として利用する場合、導電率及び機械的強度も要求されるが、酸化亜鉛ワイヤー膜等では、十分な機械的強度が得られなかった。また、粒径数十ナノメートル以下等の微小酸化亜鉛粒子膜では、粒界が多く、十分な導電率が得られなかった。

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】特開2006-75684号公報

【特許文献2】特開2000-199097号公報

【特許文献3】特開2004-6235号公報

【非特許文献1】M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. D. Yang, Nature Materials 2005, 4, 455

【非特許文献2】Y. Masuda, N. Kinoshita, F. Sato, K. Koumoto, Crystal Growth & Design 2006, 6, 75

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、デバイス材料として好適に使用することができる高比表面積を有する酸化亜鉛粒子ならびに酸化亜鉛粒子膜を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、酸化亜鉛結晶の結晶成長を制御することにより多針体形状を有する高比表面積の酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有膜を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、デバイス材料として有用な、高比表面積を有する酸化亜鉛粒子ならびに酸化亜鉛粒子膜を提供すること、及びそれらの作製方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 亜鉛含有溶液からの酸化亜鉛結晶の析出を制御して多針体形状に結晶成長させた多針体酸化亜鉛粒子であって、

該粒子は、その中心部分から針状結晶が成長している多針体形状を有し、粒子サイズ1 - 5 μm の粒子を含み、該多針体粒子を構成する針状結晶は、更に細かい針状結晶の集積体であることを特徴とする酸化亜鉛粒子。

(2) 亜鉛含有溶液からの酸化亜鉛結晶の析出を制御して多針体形状に結晶成長させた多針体酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有薄膜からなる酸化亜鉛複合材料であって、

該粒子は、その中心部分から針状結晶が成長している多針体形状を有し、該多針体粒子を構成する針状結晶は、より細かい針状結晶の集積体であり、該亜鉛含有薄膜は10 - 50 nmの膜厚、1 - 10 μm の幅を有し、界面に隙間を持たずに粒子と密に結合していることを特徴とする酸化亜鉛複合材料。

(3) 前記(1)に記載の酸化亜鉛粒子を作製する方法であって、亜鉛含有溶液からの酸

10

20

30

40

50

化亜鉛結晶の析出及び結晶成長を制御して、多針体形状に結晶成長させて、上記酸化亜鉛粒子を作製することを特徴とする酸化亜鉛粒子の作製方法。

(4) 前記(1)に記載の酸化亜鉛複合材料を作製する方法であって、亜鉛含有溶液からの酸化亜鉛結晶の析出及び結晶成長を制御して、多針体形状に結晶成長させて、上記酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有薄膜からなる複合材料を作製することを特徴とする当該複合材料の作製方法。

(5) 亜鉛含有溶液の過飽和度を制御することにより酸化亜鉛結晶の析出を制御する、前記(3)又は(4)記載の方法。

(6) 亜鉛含有溶液の過飽和度を制御することにより酸化亜鉛結晶粒子及び/又は亜鉛含有薄膜の形態を制御する、前記(3)又は(4)記載の方法。

(7) 亜鉛含有溶液の過飽和度を高めることにより酸化亜鉛結晶の異方性結晶の析出を制御する、前記(5)又は(6)記載の方法。

(8) 亜鉛含有溶液の過飽和度を低下させることにより酸化亜鉛結晶の結晶成長の抑制を制御する、前記(5)又は(6)記載の方法。

(9) 亜鉛含有溶液の過飽和度を低下させることにより亜鉛含有薄膜の析出を制御する、前記(4)記載の方法。

【0011】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、酸化亜鉛粒子であって、多針体形状に結晶成長させて、六角柱状粒子と比べて、高比表面積にしたこと、を特徴とするものである。また、本発明は、酸化亜鉛複合材料であって、多針体形状に結晶成長させて、六角柱状粒子と比べて、高比表面積にした酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有薄膜からなること、を特徴とするものである。

【0012】

また、本発明は、上記酸化亜鉛粒子の作製方法であって、酸化亜鉛結晶の結晶成長を制御して、多針体形状に結晶成長させて、六角柱状粒子と比べて、高比表面積にした酸化亜鉛粒子を作製すること、を特徴とするものである。また、本発明は、上記複合材料の作製方法であって、酸化亜鉛結晶の結晶成長を制御して、多針体形状に結晶成長させて、六角柱状粒子と比べて、高比表面積にした酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有薄膜からなる複合材料を作製すること、を特徴とするものである。

【0013】

本発明では、酸化亜鉛結晶の結晶成長を制御して、多針体形状に結晶成長させるが、ここで、多針体とは、6本以上の針状粒子の片端が集合した粒子を意味する。本発明では、多針体形状に結晶成長させ、粒子表面を凹凸構造化することにより、比表面積を向上させることができる。酸化亜鉛粒子は、六角柱状に結晶成長することが知られているが、酸化亜鉛結晶の結晶形態は、出発原料の亜鉛含有溶液の過飽和度によって変化する。本発明では、六角柱状の酸化亜鉛が析出する条件を低過飽和度とし、六角柱状以外の酸化亜鉛が析出する条件を高過飽和度とする。

【0014】

酸化亜鉛結晶とは、六方晶系結晶(ウルツ鉱型構造)の亜鉛：酸素 = 1 : 1の組成を持つ物質を指す。アモルファス酸化亜鉛(非晶質酸化亜鉛)とは、特定の結晶構造を持たない不定形の構造を有し、亜鉛：酸素 = 1 : 1の組成を持つ物質を指す。本明細書中で、酸化亜鉛と記載されている場合、酸化亜鉛結晶、アモルファス酸化亜鉛、及び、それらの複合体を指す。酸化亜鉛結晶とは、酸化亜鉛単結晶及び酸化亜鉛多結晶の両方を指す。

【0015】

“高過飽和度”と、“結晶成長を速めること”と、“多針体への成長”の関係については、低過飽和度の条件下では、結晶成長が遅いため、酸化亜鉛の持つ六方晶の結晶構造を反映して、六角柱状粒子が生成する。これに対し、結晶成長を速めることにより、多針体形状へ結晶成長させることができる。結晶成長を速めるために、高過飽和度の条件において結晶成長させる。また、十分に結晶成長すると、針状粒子の形態が六角柱状になるが、その成長途中で成長を止めることにより、針状粒子の表面に凹凸構造を有する粒子を形成

10

20

30

40

50

させることができる。途中で成長を止める方法として、針状粒子が六角柱状に成長しきる前に、反応系から取り出す（水溶液から粒子を取り出す）方法、あるいは、溶液の過飽和度を下げて、結晶成長速度を下げる方法、が例示される。

【0016】

“亜鉛含有薄膜”については、亜鉛含有薄膜（薄膜シート）は、ZnO結晶、アモルファスZnO、あるいは、水酸化亜鉛などが挙げられる。例えば、500 1時間、大気中での加熱により、亜鉛含有薄膜は、粒子、及びそれらが部分的につながった粒子膜となる。この粒子は、酸化亜鉛結晶であると考えられる。そのため、加熱前の“薄膜シート”中には、亜鉛が含まれている（有機成分のみからなる薄膜ではない）と考えられる。また、亜鉛以外の金属イオンは、この反応系には含まれていない。

10

【0017】

これらより、薄膜シートは、酸化亜鉛結晶、アモルファス酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物の可能性もある。薄膜が酸化亜鉛結晶であった場合、加熱前後で相転移を伴わないため、形態を保持する可能性が高く、これを踏まえると、加熱前の薄膜シートは、酸化亜鉛結晶ではないと考えることもできるが、後記する本実施例で作製された薄膜シートは、厚さが数十nmという薄さのため、加熱により結晶成長及び焼結が進み、薄膜シート構造を保持できず、粒子へと形態が変化した可能性もある。そのため、加熱前の薄膜シートが酸化亜鉛結晶の可能性も有る。尚、酸化亜鉛は、シュウ酸亜鉛の400 での熱分解により合成されるため、実施例における500、1時間の大気加熱により、アモルファス酸化亜鉛や水酸化亜鉛などの亜鉛含有物質は、酸化亜鉛結晶に、十分相転移するものと考えられる。

20

【0018】

本発明は、過飽和度の制御により酸化亜鉛粒子及び酸化亜鉛粒子膜の形態を制御することを最も主要な特徴とする。高過飽和度での結晶成長により、酸化亜鉛結晶構造由来の六角柱状から大きく形態を変化させ、多針体粒子を合成することができる。これら結晶成長における過飽和度の制御により、高比表面積を有する酸化亜鉛粒子を合成することができる。また、急激な過飽和度の低下あるいは反応系からの取り出しにより結晶成長を終了させることにより、表面に微細な凹凸構造を有する酸化亜鉛粒子を合成することができる。

【0019】

本発明では、低過飽和度での浸漬により亜鉛含有薄膜を析出させることができる。また、この亜鉛含有薄膜により、酸化亜鉛粒子同士及び粒子と基板間を結合することができる。また、この亜鉛含有薄膜により、酸化亜鉛粒子膜の機械的強度を増加させることができる。更に、この亜鉛含有薄膜により、酸化亜鉛粒子膜の導電率及び比表面積を増加させることができる。

30

【0020】

亜鉛含有溶液には、実施例に記載した硝酸亜鉛水溶液の他、酢酸亜鉛水溶液等の亜鉛含有水溶液を用いることができる。また、酸化亜鉛が析出する反応系であれば、有機溶液等の、非水溶液反応系も用いることができる。酸化亜鉛が析出する反応系であれば、水熱反応等も用いることができる。更に、酸化亜鉛が析出する反応系であれば、気相系、固相系等も用いることができる。その際には、原料濃度、温度等の調整による過飽和度の制御を行うことができる。

40

【0021】

後記する実施例に記載したように、硝酸亜鉛を原料として用いた際には、エチレンジアミンに代えて、アンモニア、尿素、それらの代替物等を用いることができる。また、エチレンジアミン等を添加せず、温度や原料濃度、pHを変化させて、過飽和度を制御することもできる。温度も、原料濃度、添加剤、pH等に合わせて、水溶液の凝固点以上、かつ沸点以下（およそ0 - 99）の範囲に設定することができる。本発明では、ガラス基板以外に、金属、セラミックス、ポリマー等の、反応溶液中で溶解しない種々の基板を用いることができる。また、平板状基板以外に、粒子基材、繊維基材、複雑形状基材等も用い

50

ることができる。

【0022】

次に、本発明の方法における結晶成長の条件について説明する。温度については、60での実施例に加え、室温でも行うことが可能であるが、室温では、結晶成長の速度が遅く、例えば、1日置いても溶液は透明なままで、酸化亜鉛粒子は生成しないが、長時間かければ、酸化亜鉛は析出し、また、原料濃度やエチレンジアミン濃度やpHを変化させれば、室温でも酸化亜鉛が数時間で析出する。

【0023】

エチレンジアミン濃度については、エチレンジアミン濃度は、実施例の15mMに加え、30mM、45mMも行うことが可能である。15mMと30mMは、ともに酸化亜鉛粒子の生成によって溶液は白濁するが、45mMでは、1日置いても溶液は透明なままで、酸化亜鉛粒子は生成しないが、温度や原料濃度やpHを変化させれば、45mMでも酸化亜鉛が数時間で析出する。ここで、硝酸亜鉛6水和物の“15mM”、エチレンジアミンの“15mM”の濃度は、調製した後の水溶液中における、それぞれの物質のモル濃度(mol/L)である。

【0024】

本発明において、亜鉛含有溶液の濃度は、例えば、5~40mM、pHは、6~10が好適である。しかし、これらに制限されるものではなく、析出条件(原料、温度、析出時間等)を調整することで酸化亜鉛が析出する条件に適宜設定することができる。本発明の多針体形状に結晶成長させた酸化亜鉛粒子は、図1に示されるように、多針体(multi-needle)形状に結晶成長させることによって、粒界が減少し(図中、(c)(d))、レリーフ構造(relief structure)に結晶成長し(図中、(e))、更に、薄膜に結晶成長し(図中、(f))、それによって、高導電性、高比表面積、高強度になり、デバイス材料として高い有用性を有する。

【0025】

本発明の多針体形状の粒子は、粒子サイズが1~5μm程度であり、当該多針体形状の粒子を構成する針状結晶は、細かい針状結晶の集積体から構成されており、針状結晶の側面は、ひだの集積体で覆われている。針状結晶の先端は、丸みを帯びてとがった形状をしており、多くの凹凸を有している。その先端部分には、六角形結晶が多く見られ、針状結晶の長手方向がc軸方向であり、c軸方向へ優先的に結晶成長している。

【0026】

また、酸化亜鉛粒子膜は、多針体形状の酸化亜鉛粒子が互いに薄膜で結合した形態を有し、薄膜は、10~50nmの膜厚、1~10μmの幅を有しており、界面の隔間を持たず、粒子と蜜に結合している。この粒子と薄膜の結合により、粒子膜の機械的強度は増加し、薄膜は、比表面積及び導電率の向上に寄与している。当該粒子膜は、直径数nmから10μm程度の連続した開気孔を有している。また、多針体形状の粒子は、c軸方向に優先的に異方成長している。この薄膜は、加熱処理により、酸化亜鉛粒子及び多孔体の酸化亜鉛粒子膜へと形態が変化する。

【発明の効果】

【0027】

本発明により、次のような効果が奏される。

(1)本発明の酸化亜鉛粒子は、多針体形状を有しており、更に、多針体粒子表面に微細な凹凸構造を有していることから、六角柱状粒子等に比べて、高い比表面積を得ることができるという利点がある。

(2)また、本発明の酸化亜鉛粒子は、粒径数十ナノメートル以下等の酸化亜鉛粒子に比べ、大きな粒径であることから、粒子膜を形成した際に、少ない粒界で所定の厚さの粒子膜を形成でき、粒界による導電率の低下を減少させることができる(図1)。

(3)酸化亜鉛粒子及び亜鉛含有薄膜からなる複合材料においては、多針体形状粒子により高い比表面積を得ることができる。

(4)亜鉛含有薄膜により多針体粒子同士及び粒子と基板を結合させていることから、高

10

20

30

40

50

い機械的強度を得ることができる。

(5) 亜鉛含有薄膜は、導電率の向上及び比表面積の向上にも寄与している。

(6) 低温での結晶 ZnO 粒子及び粒子膜を合成することができるため、低耐熱性であるポリマーフィルムや紙等へも ZnO コーティングが可能である。

(7) 本発明の酸化亜鉛粒子を用いることにより、太陽電池やセンサーにおいては、フレキシブル化や軽量化、低コスト化も可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【実施例1】

【0029】

(1) 表面に凹凸構造を有する多針体酸化亜鉛粒子の作製

硝酸亜鉛6水和物(15mM)を60の蒸留水に溶解し、ZnOを析出させるために、エチレンジアミン(15mM)を溶液に加えた。ガラス基板を溶液中に傾けて浸漬し、溶液を60で80分間、無攪拌にて保持した。エチレンジアミン添加直後に、溶液は、白濁した。この反応系において、エチレンジアミンは、重要な役割を担っており、エチレンジアミンの添加により、ZnOが溶液内で均一核を生成し、ZnO粒子が生成して、溶液が白濁した。その後、ZnO粒子はゆっくりと沈降して基板上に堆積し、更に、結晶成長を続けた。均一核を生成した粒子の沈降により、80分後には、溶液は、薄い白色になった。反応初期1時間程度においては、溶液内は高い過飽和度を有しており、その後、溶液の色の変化とともに、過飽和度も低下した。

【0030】

(2) 評価

80分間浸漬後、ZnO粒子の堆積した基板をSEM及びXRDにて評価した。粒子は、その中心部分から多くの針状結晶が成長した多針体形状を有していた(図2-4)。これらの粒子は、非特許文献2に記載されている2つの大きな針状結晶と数個の小さな針状結晶からなる多針体粒子に比べて、より多くの針状結晶を有している。また、この粒子の粒子サイズは1-5µm程度であり、非特許文献2による多針体粒子に比べて、より大きなものであった。

【0031】

多針体粒子を構成する針状結晶は、更に、細い針状結晶の集積体であった。そのため、針状結晶の側面は、ひだの集積体で覆われていた。また、針状結晶の先端は丸みを帯びてとがった形状をしており、多くの凹凸を有していた。その先端部分では、綺麗な六角形結晶が多く見られており、ZnOの高い結晶性と、c軸の方向を示している。六角形結晶は、六角柱状結晶の端面であることから、針状結晶の長手方向がc軸方向であることが分かった。SEMにより見られたc軸方向への優先的な結晶成長は、XRD(図5)における0002回折線の高い強度と矛盾しない(図2-4)。

【実施例2】

【0032】

(1) 表面に多針体酸化亜鉛粒子と亜鉛含有薄膜からなる複合材料の作製

硝酸亜鉛6水和物(15mM)及びエチレンジアミン(15mM)を含む60の溶液中に、ガラス基板を溶液中に傾けて浸漬し、water bathを用いて、溶液を60で6時間、無攪拌にて保持した。更に、water bathによる加熱を停止させて、自然冷却により42時間保持した。エチレンジアミン添加直後に、溶液は白濁し、6時間後には、透明になった。6時間後には、反応容器の底部は、白色沈殿で覆われた。溶液中の過飽和度は、反応初期の1時間程度は非常に高く、その後、溶液の色の変化とともに低下した。

【0033】

(2) 評価

作製されたZnO粒子膜は、多針体ZnO粒子が互いに薄膜で結合された形態を示して

10

20

30

40

50

いた(図6-8)。多針体粒子の形態は、80分間浸漬させた粒子とほぼ同様であり、共に高い比表面積を有していた。薄膜は、10-50nmの膜厚、1-10 μ mの幅を有しており、界面に隙間を持たずに粒子と密に結合していた。この粒子と薄膜の結合により、粒子膜の機械的強度は増加している。更に、薄膜は、比表面積及び導電率の向上にも寄与している。

【0034】

この粒子膜は、直径数nmから10 μ m程度の連続した開気孔を有していた。粒子膜のXRDパターンからは、ZnOのみの回折線が観察された(図9)。回折線は、非常にシャープであり、ZnOの高い結晶性を示している。0002回折線の高い強度は、多針体粒子がc軸方向に優先的に異方成長して、(0002)面の積層を増加させたことに起因していると考えられる。

10

【0035】

ZnO析出反応初期80分間の結晶成長により、白濁溶液中において、表面に微細構造を有する多針体ZnO粒子が生成した。反応初期では、イオン濃度が高いことから、過飽和度が高く、速い結晶成長速度が実現された。その後、ZnO粒子が沈降して、反応容器底部を白く覆うと共に、溶液は透明へと変化した。ZnOの結晶成長により溶液中のイオンが消費され、溶液中のイオン濃度は急速に減少する。多針体粒子の生成の後、透明な低過飽和度溶液中において、薄膜が成長した。その結果、以上の2ステップ成長法により、多針体粒子と薄膜からなるZnO粒子膜を合成することができた。

【0036】

20

薄膜は、500、1時間、大気中での加熱処理により、粒子及び粒子膜へと変化した。薄膜は、数十nmという薄さ及び/又は相転移により、その薄膜構造を維持せず、粒子及び粒子膜へと形態が変化した。XRDの評価を考慮すると、薄膜は、結晶ZnO、アモルファスZnOあるいは水酸化亜鉛等のZn含有薄膜であり、加熱処理によりZnO粒子及び多孔体のZnO粒子膜へと変化したものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0037】

以上詳述したように、本発明は、酸化亜鉛粒子ならびに酸化亜鉛粒子膜及びそれらの作製方法に係るものであり、本発明により、多針体形状に結晶成長させた高比表面積の酸化亜鉛粒子あるいは該酸化亜鉛粒子と亜鉛含有薄膜からなる複合材料を作製し、提供することができる。本発明の高比表面積酸化亜鉛粒子又はその複合材料は、高比表面積であることを必要とするセンサーや色素増感型太陽電池等の用途に利用できる。また、光触媒効果も比表面積に依存することから、本発明の高比表面積酸化亜鉛粒子の形態制御技術は、光触媒材料の形態制御技術としても適用できる。更に、本発明の酸化亜鉛粒子は、商品特性に応じて、様々な形態の粒子が必要となる化粧品等の用途にも適用できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】酸化亜鉛粒子及び酸化亜鉛粒子膜の形態制御の概念を示した説明図である。

【図2】実施例1の方法で作製された酸化亜鉛粒子のSEMによる二次電子像写真である。

40

【図3】実施例1の方法で作製された酸化亜鉛粒子のSEMによる二次電子像写真である。

【図4】実施例1の方法で作製された酸化亜鉛粒子のSEMによる二次電子像写真である。

【図5】実施例1の方法で作製された酸化亜鉛粒子のX線回折パターンである。

【図6】実施例2の方法で作製された酸化亜鉛粒子膜のSEMによる二次電子像写真である。

【図7】実施例2の方法で作製された酸化亜鉛粒子膜のSEMによる二次電子像写真である。

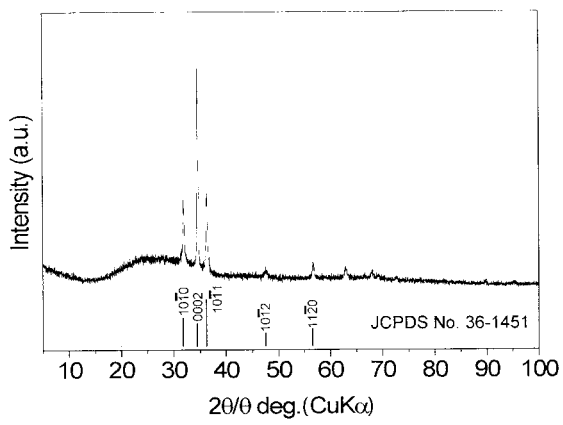
【図8】実施例2の方法で作製された酸化亜鉛粒子膜のSEMによる二次電子像写真であ

50

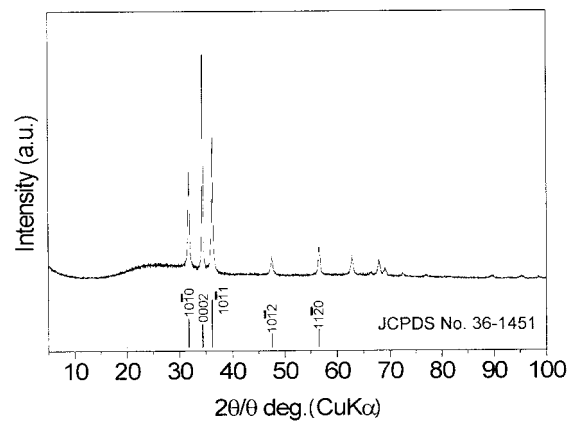
る。

【図9】実施例2の方法で作製された酸化亜鉛粒子のX線回折パターンである。

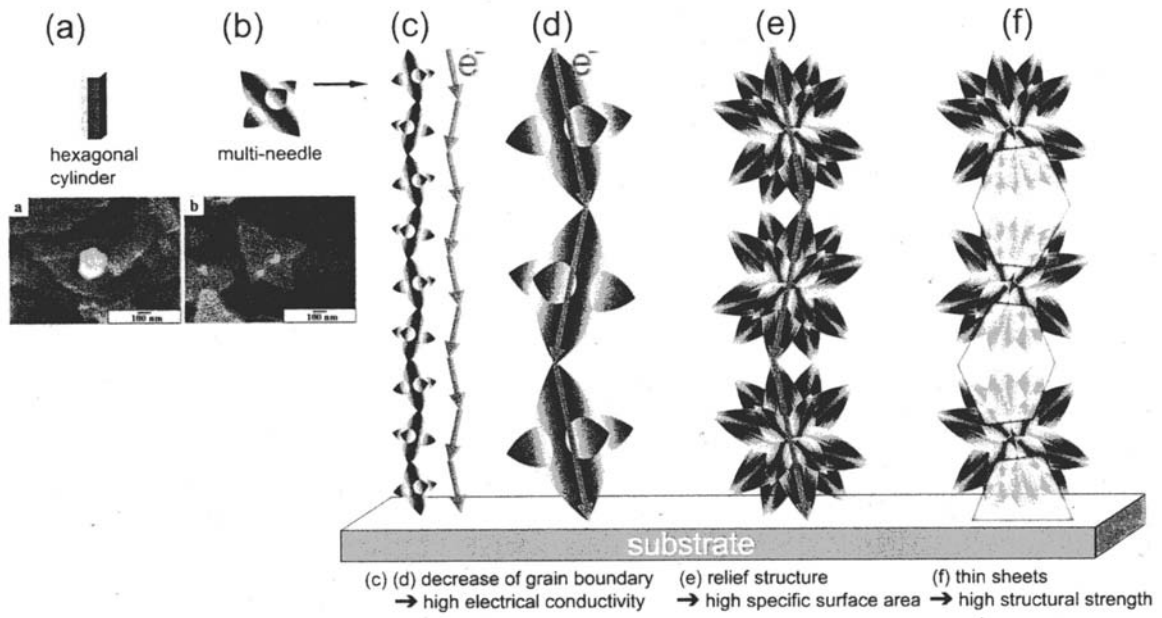
【図5】



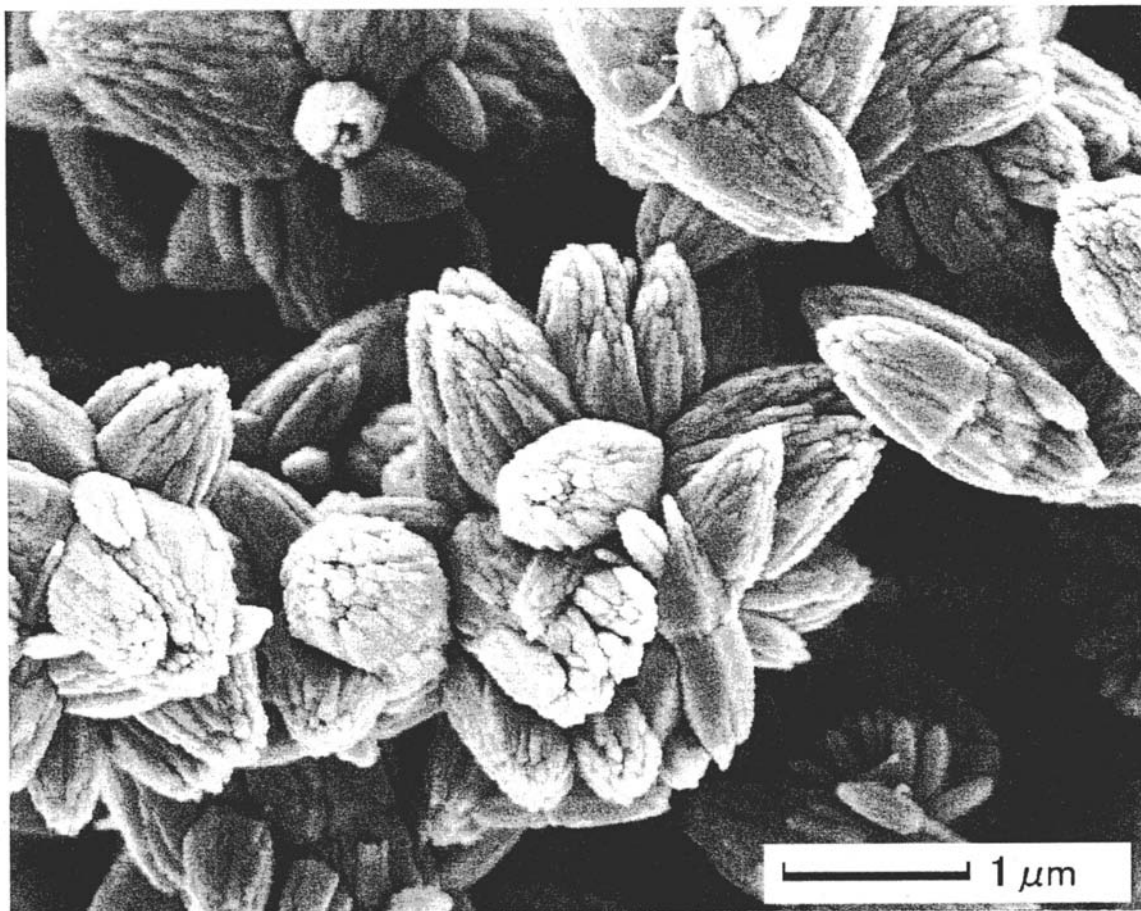
【図9】



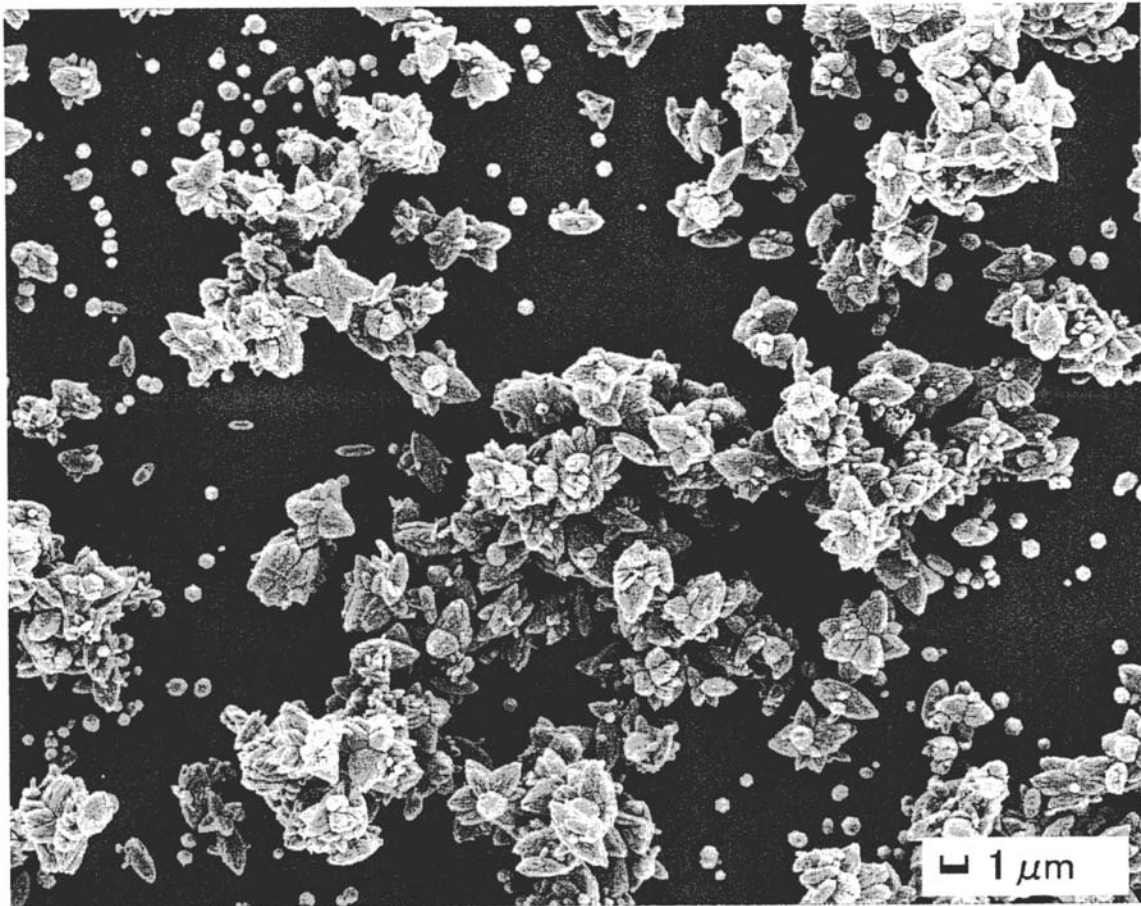
【 図 1 】



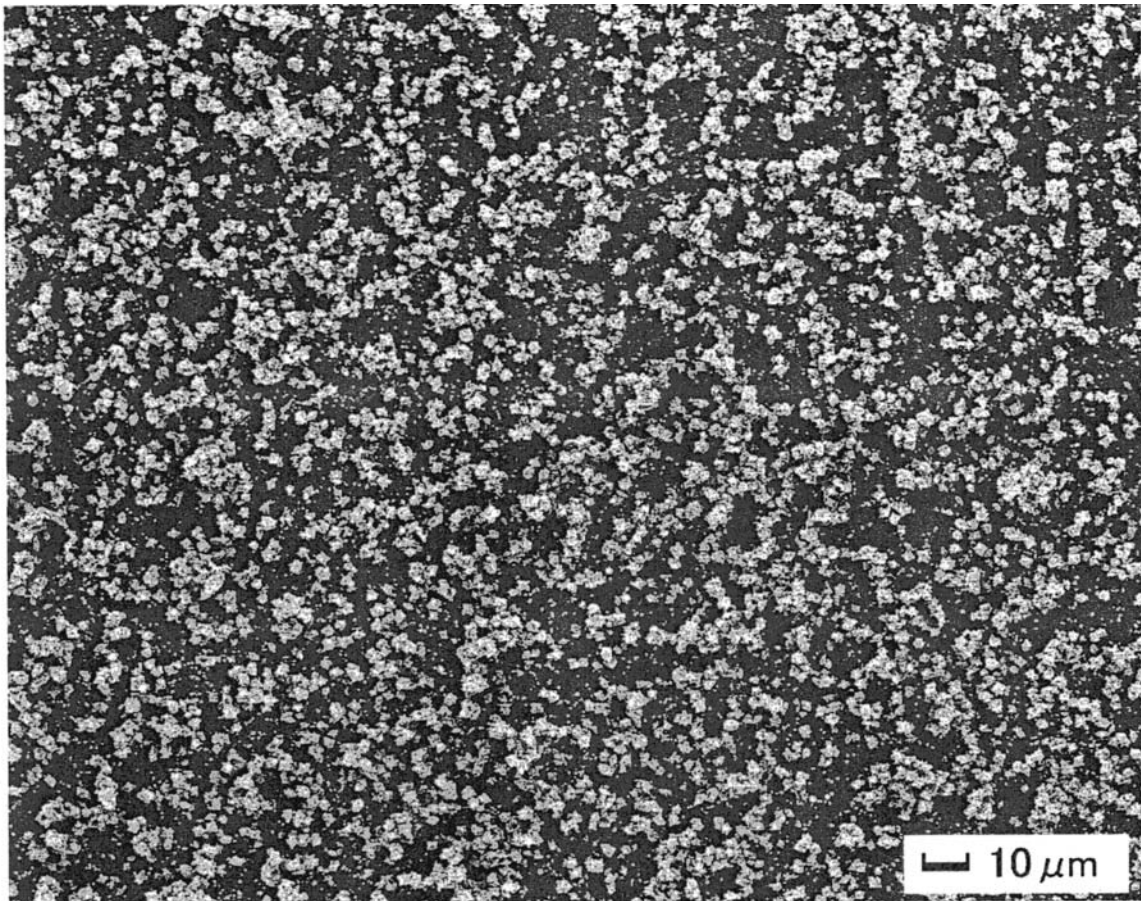
【 図 2 】



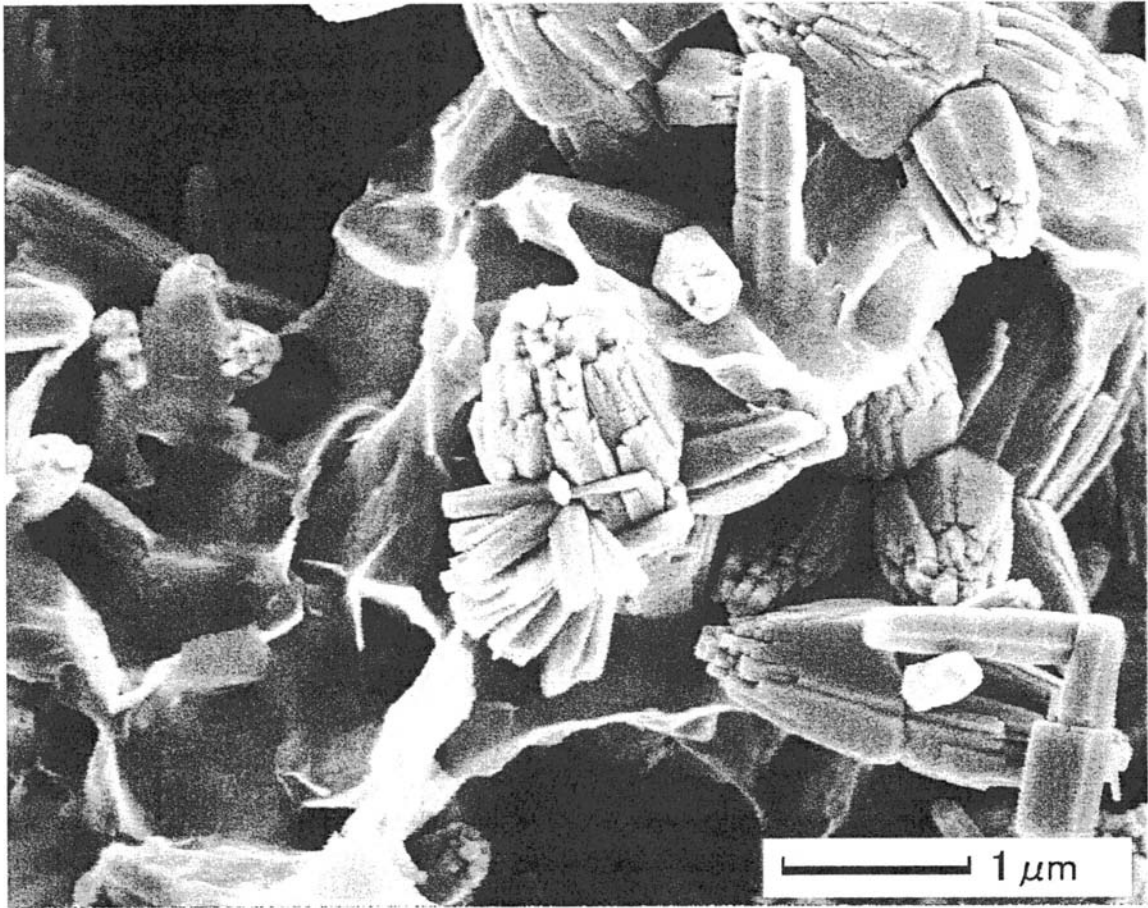
【 図 3 】



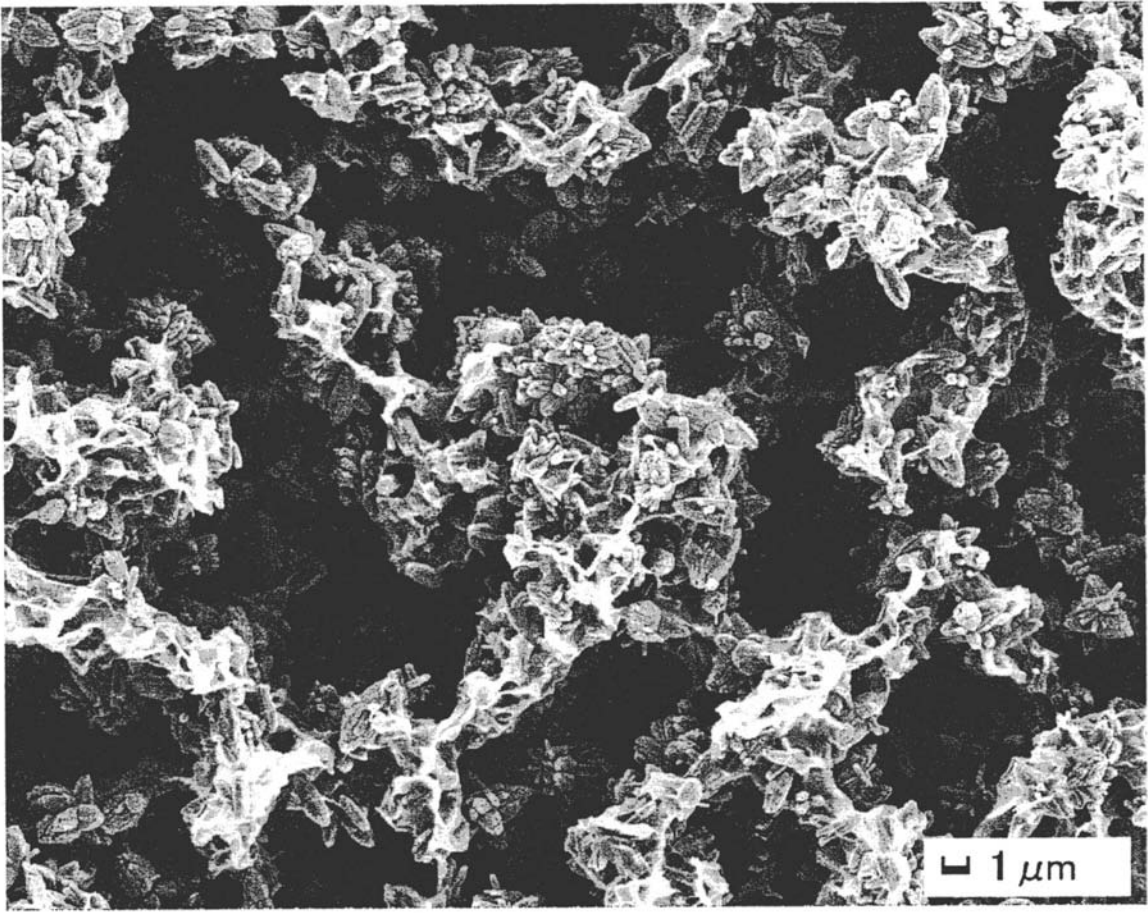
【 図 4 】



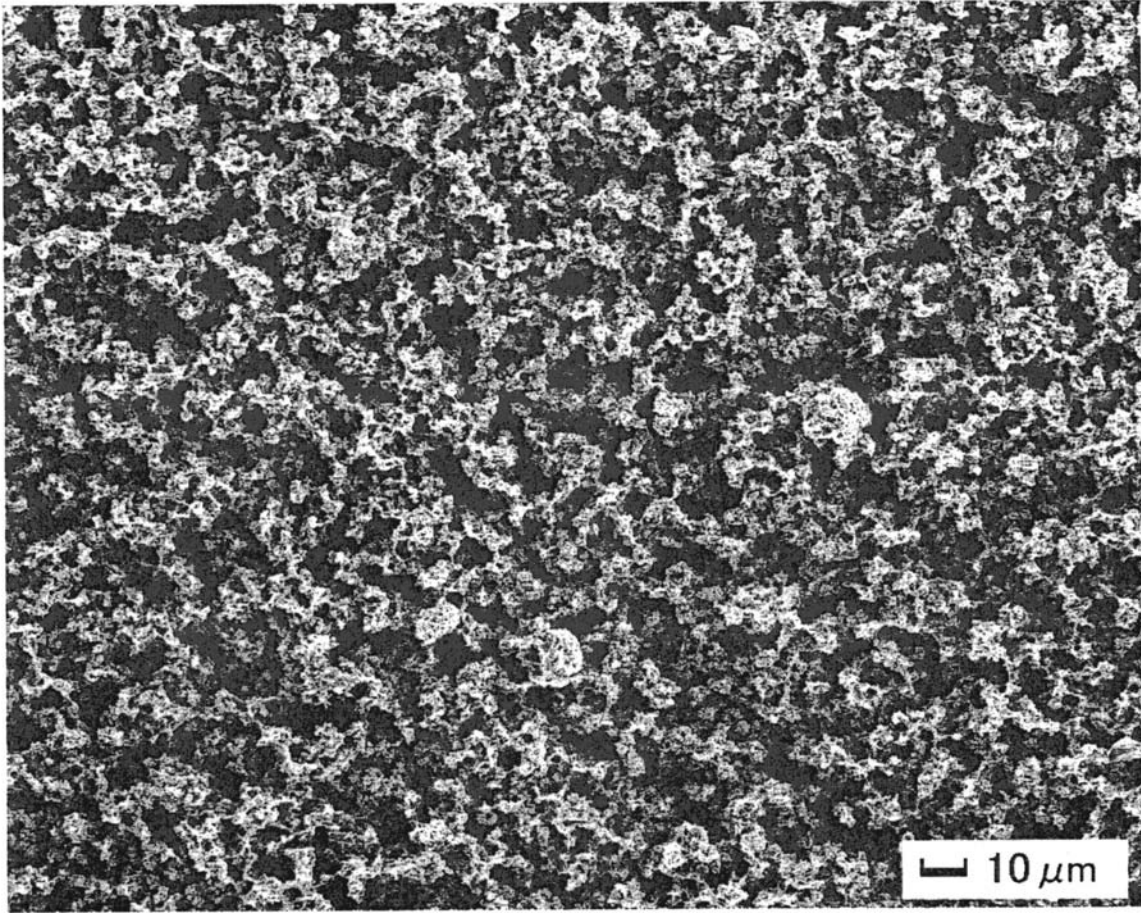
【図 6】



【図7】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-268368(JP,A)
特開2000-199097(JP,A)
特開2004-006235(JP,A)
特開2006-075684(JP,A)
増田 佳丈 ほか, Site-selective deposition and morphology control of UV- and visible-light-emitting ZnO crystals, セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, 2006年 1月 9日, 44th, 第456~457ページ
増田 佳丈, ZnO粒子の液相パターンニングの実現, 金属, 2006年 3月 1日, 第76巻, 第3号, 第3ページ

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G1/00-23/08

C30B29/62

WPI