

## 1. 緒言

ZnO は紫外光応答型光触媒の一つであり、それを多孔質薄膜化することで応用展開されている。簡便な成膜方法として単分散多孔質粒子を塗布する手法がある。しかし、一般に単分散粒子を合成するために多段階工程を要する。本研究では、研究室独自のソルボサーマル反応<sup>[1]</sup>を基に、単分散 ZnO 多孔体の新規一段階合成法の確立および薄膜光触媒への応用を目的とした。更に、ZnO 多孔体の光電変換効率の向上を目指して異種金属との複合化を検討し、その光触媒能を評価したので合わせて報告する。

## 2. 実験方法・結果

Bis(2,4-pentanedionato) zinc(II)と添加剤の methanol 溶液を耐圧容器に封入し、ソルボサーマル処理を行った。その後、耐圧容器を氷水で急速冷却し、反応を停止した。反応混合物を遠心分離した後、得られた固体を methanol で洗浄し、白色粉末を得た。得られた粉末の形状を SEM によって評価した。各種添加剤を検討した結果、acetylacetonate を添加剤として用いた場合、粒径約 200 nm の ZnO 多孔体を得られた。更に、反応条件の最適化により、平均粒径  $120 \pm 30$  nm の単分散 ZnO 多孔体を得られたので、これを用いて薄膜化方法を検討した。各種分散溶液に分散した単分散 ZnO 多孔体を  $0.50 \text{ cm}^2$  のシリコンウエハー上にドロップキャストし、得られた薄膜の均一性・分散性を SEM で評価した。その結果、分散溶液として 1-butanol を用い室温乾燥することで、ZnO 多孔体がシリコンウエハー表面を均一に覆うことができた。この条件で得られた ZnO 多孔体薄膜の光触媒能を光電極反応によって評価した。5.0 mg の ZnO 多孔体を 1.0 mL の 1-butanol に分散した溶液を調製し、その溶液  $10 \mu\text{L}$  を  $0.50 \text{ cm}^2$  の ITO ガラス上にドロップキャストした。得られた薄膜付 ITO ガラスを  $200^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成し、光電極とした。光電極を 50 mmol/L の KCl と 50 mmol/L の triethanolamine を含む水溶液に浸し、紫外光照射下の電流値を測定した。その結果、凝集した市販 ZnO ナノ粒子に比べ、単分散 ZnO 多孔体は良好な光触媒活性を示した (Figure 2)。

次に、得られた単分散 ZnO 多孔体の光電変換効率の向上を目指し、銅酸化物との複合化を検討した。copper(II) nitrate、bis(2,4-pentanedionato) zinc(II)、styren glycol、pyridine、及び 1-propanol からなる前駆体溶液を同様にソルボサーマル処理することで、 $\text{CuO}_x$  がナノスケールで均一に複合した単分散  $\text{CuO}_x\text{-ZnO}$  多孔体を得た。得られた粒子の光触媒能を光電極反応によって評価した。その結果、 $\text{CuO}_x$  を複合することで光触媒活性が大きく向上した (Fig. 2)。

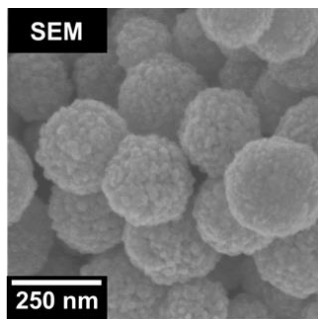


Fig. 1. 単分散 ZnO の SEM 画像.

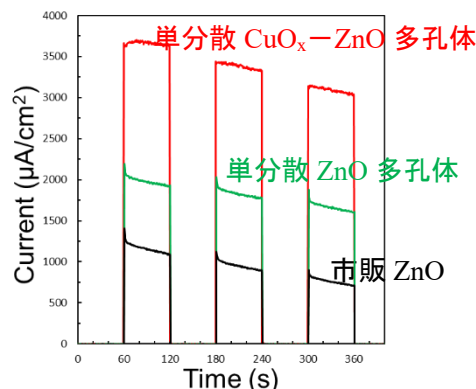


Fig. 2. 各試料の光電流値比較.