# ミスト CVD 法による酸化亜鉛の合成とその光触媒効果の評価

Synthesis of Zinc Oxide by Mist CVD Method and Evaluation of Its Photocatalytic Effect

1245062　松本　卓（光･エネルギー研究室）
（指導教員　李　朝陽　教授）

## 1. はじめに

現在、光触媒には主に酸化チタンが用いられ様々な応用がなされている。[1]しかし、酸化チタンはナノ構造の合成や大面積化が難しく、暗所で抗菌性を示さないといった課題もある。一方で酸化亜鉛はナノ構造の合成が容易で大面積化し易く、暗所で抗菌性を示すという報告がある。 [2]また、光触媒効果は試料の結晶性が良く表面積が大きくなると大きくなるといった特性がある。[3]そこで本研究では、酸化亜鉛を光触媒材料として応用するために、Mist CVD 法で結晶性が良く表面積が大きな酸化亜鉛ナノ構造を合成し、光触媒効果を評価する事を目的とした。

## 2. 実験内容

表 1.成膜条件

| コーティング物質 | ZnO | AZO | $TiO_2$ |
|---|---|---|---|
| 溶液 | Acetylacetone zinc, 1-hydrate | Acetylacetone zinc, 1-hydrate, Aluminum acetylacetonate | Titanium tetraisopropoxide (TTIP) |
| 溶媒 | Methanol:$H_2O$ = 9:1 | Methanol:$H_2O$ = 9:1 | Methanol |
| モル濃度 (mol/L) | 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 | 0.04 | 0.2 |
| キャリアガス、流量 (L/min) | Air or $N_2$, 2.5 | Air, 2.5 | Air, 2.5 |
| 希釈ガス、流量 (L/min) | Air or $N_2$, 4.5 | Air 4.5 | Air, 4.5 |
| 成膜温度 (℃) | 400 | 400 | 400 |

実験① 表 1 に示す条件でガス(Air or $N_2$)と溶液濃度を変化させ Mist CVD 法で酸化亜鉛薄膜を 100nm 成膜し、ガス･溶液濃度依存性分析について研究を行った。次に、ガスを窒素、溶液濃度を 0.04mol/L にし膜厚を 100, 200, 300, 400, 500nm と変化させ膜厚依存性について研究を行った。

実験②AZO(300nm)の基板上に酸化亜鉛ナノロッドを 5 時間成長させ､Mist CVD 法を用いて表 1 の条件でガスを Air、溶液濃度 0.04mol/L で酸化亜鉛を 5, 10, 15, 20 分間コーティングし、コーティング時間依存性について研究を行った。次に、同様に酸化亜鉛、AZO、酸化チタンを 5 分間コーティングし構造特性、光学特性評価を行った。

実験③光分解反応の実験はビーカーを用いて室温で行なった。まず、モル濃度($1\times10^{-5}$mol/L)のメチルレッド(MR)水溶液を作り、アルミホイルでカバーし 30 分間かき混ぜた。次に、試料を一つずつメチルレッド水溶液に浸し紫外線(254nm)を 5 時間照射した。実験後の水溶液の透過率を測定し、透過率のデータから吸光度を求め、光分解効果の評価を行なった 。

## 3. 実験結果

結果①図 1)に実験①の XRD の 2θ パターンの図を示す。図 1 よりすべての薄膜では(101)ピークより(002)ピーク強度が強く、(002)面に強く配向した結晶であることが確認できた。膜厚が大きくなるにつれ(002)ピーク強度が大きくなり C 軸配向性が良くなる傾向にあった。膜厚 500nm の酸化亜鉛薄膜が最も結晶性が良くなった事が確認できた。

結果②図 2)に実験②の AZO/ZnO コアシェルナノロッド構造の評価の結果を示す。図 2(a)より六方晶ウルツ鉱構造の六角形が確認できた。また、ナノロッドの直径がコーティングしていない状態の 100nm 程度から AZO をコーティングすると 150nm 程度になった。図 2(b)よりナノロッドの表面に小さな粒子が確認できた。 EDS の結果より、アルミニウムの元素が含まれている事が確認でき､ナノロッドの表面に AZO がコーティングされているのが確認できた。

結果③図 3)に酸化亜鉛薄膜の光分解効果測定の結果を示す。図 3(a)より 480nm から 620nm の範囲で、光分解効果があることが確認できた。図 3(b)より酸化亜鉛の膜厚が 100nm から 200nm になると光分解後の MR 水溶液の濃度が低下した。これは光分解効果が大きくなっていることを示している。酸化亜鉛の膜厚が 200nm から 400nm になるにつれ光分解効果が小さくなったが、膜厚が 500nm の時最も高い光分解効果を示した。膜厚が大きくなるにつれ光分解効果が大きくなる傾向にあった。

結果③図 4)にコアシェル構造の光分解効果測定結果を示す。図 4(a)より 490nm から 700nm の範囲で、光分解効果があることが確認できた。図 4(b)よりコーティングしていない酸化亜鉛ナノロッドが最も光分解効果が大きく、酸化亜鉛、AZO、酸化チタンの順に光分解効果が小さくなった。

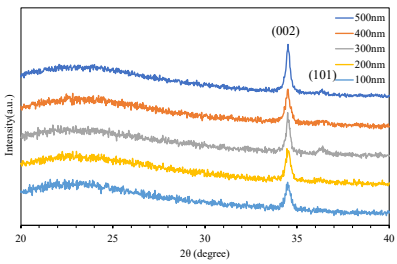


図 1 XRD の 2θ パターン

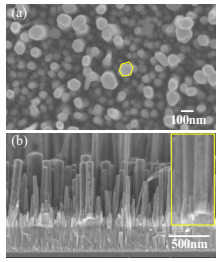


図 2 AZO コアシェル構造の SEM 像
(a)表面図 (b)断面図

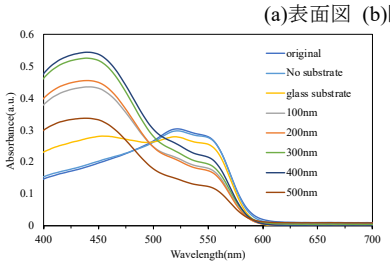


図 3 酸化亜鉛薄膜の光分解効果測定結果

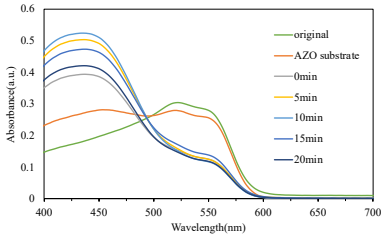


図 4 コアシェル構造の光分解効果測定結果

## 4. まとめ

Mist CVD 法で酸化亜鉛薄膜を作成できた。膜厚が大きくなるにつれ結晶性と表面積が大きくなり、光触媒効果が大きくなった。これは結晶性が良く表面積が大きくなったからだと考える。酸化亜鉛ナノロッドに Mist CVD 法で AZO をコーティングする事ができた。すべての AZO, $TiO_2$ , ZnO のコアシェル構造で光分解効果を確認できた。薄膜より ZnO ナノロッドコアシェル構造の光分解効果が大きくなった。これは、酸化亜鉛薄膜より表面積が大きく、結晶性がよかったからだと考える。膜厚 500nm が最も光分解効果が高かった。

## 5. 参考文献

[1] 藤嶋 昭：「第一人者が明かす光触媒の全て」
[2] 松 永 是：化 学 と生 物, 22, 754 (1984)
[3] 高津 淑人：粒子特性の制御が酸化亜鉛の光触媒活性に及ぼす影響