

酸化亜鉛系薄膜とナノロッドの合成及び光触媒効果の評価

1230015 生田 智也 (エネルギー・光研究室)

(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 目的

現在、酸化チタンが広く光触媒材料として利用されているが、酸化チタンは、紫外線照射の少ない暗所では抗菌効果を示さないといった課題がある。しかし近年、暗所でも抗菌効果と光触媒効果を有する酸化亜鉛が代替材料として期待されている。[1]本研究の目的は、①低温プロセスで大きな表面積、良質な結晶性、高透過率な酸化亜鉛系薄膜とナノロッドの最適な合成条件の検討を行う。②光分解効果の確認と原理を解明する。

2. 研究内容・方法

まず、高周波スパッタリング法を用いて3種類の酸化亜鉛系薄膜(ZnO、GZO(Ga:wt5%)、AZO(Al:wt5%))を500nm成膜した。成膜後、構造特性と光学特性の分析と評価、光分解効果の確認を行った。次に化学浴析法(CBD法)でGZO薄膜上にZnOナノロッドを合成した。合成条件は95°CのHMTAと硝酸亜鉛六水和物と超純水を混ぜた溶液濃度60%の水溶液を用い、合成時間を2.5時間刻みで、2.5時間~12.5時間を変化させた。合成後5つ試料の構造特性と光学特性と光分解効果の分析と評価を行った。酸化亜鉛系薄膜とナノロッドの光分解効果は、実験前のメチルレッド(MR)水溶液の吸光度と、試料を浸したMR水溶液に暗所で紫外線254nmを5時間照射した後の水溶液の吸光度を比較し光分解効果の評価した。

3. 結果・成果

3.1 酸化亜鉛系薄膜の基板依存性

図1に酸化亜鉛系薄膜のXRDの2θパターンを示す。XRDの2θパターンでは、全ての薄膜で酸化亜鉛の格子面(002)面に強い回折ピークを確認することが出来た。3種類の薄膜の透過率は80%以上と高透過率な薄膜であることが確認できた。光分解効果の測定結果では、全ての薄膜において、可視光領域である515nm~620nmの範囲で光触媒の効果を有していた。また、3種類の薄膜の中で、GZO薄膜が最も光分解効果に優れた薄膜基板であることが確認できた。

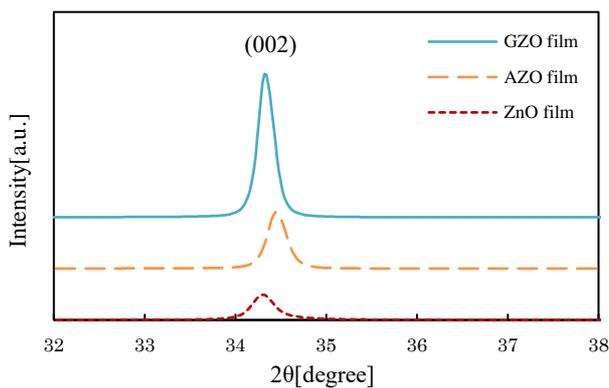


図1.酸化亜鉛系薄膜のXRDの2θパターン

3.2 ナノロッド成長における時間依存性と光触媒効果の評価

図2に各合成時間のZnOナノロッドのSEM像を示す。図2(a)の表面図から、全ての合成時間において酸化亜鉛の結晶構造である六方晶ウルツ鉱構造を確認できた。ナノロッドの直径は合成時間の増加に伴い167nmから258nmに大きくなることが確認できた。図2(b)の断面図から、全ての合成時間においてナノロッドが基板に対して垂直に成長していることを確認した。ナノロッドの長さは、合成時間の増加に伴い650nmから2300nmに長くなることが確認できた。このことから、

ナノロッドの表面積が合成時間の増加に伴い大きくなると考えられる。XRDの結果から、酸化亜鉛の格子面(002)面で強い回折ピークが確認でき、ピーク強度は、合成時間の増加に伴い増加傾向であることが確認できた。透過率は、合成時間の増加に伴い減少傾向であった。これは合成時間の増加に伴いナノロッドの密度が増加したことに起因すると考える。

図3にZnOナノロッドによる光分解効果の結果を示す。MR水溶液の吸光度スペクトルから、全ての試料において実験後の吸光度スペクトルは、実験前のMR水溶液の吸光度スペクトルより可視光領域の510nm~620nmの範囲で低いことが確認できた。これは光分解の効果があることを示し、合成時間の増加に伴い増加傾向であった。最も効果が高い12.5時間での反応速度定数は 0.00153min^{-1} であることが確認できた。

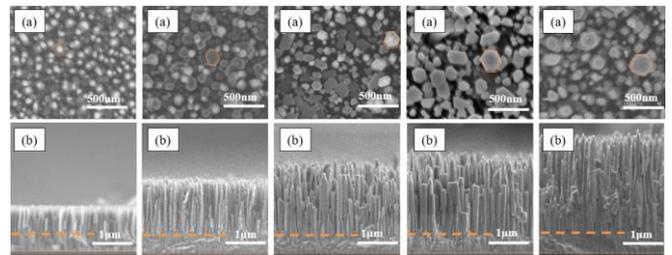
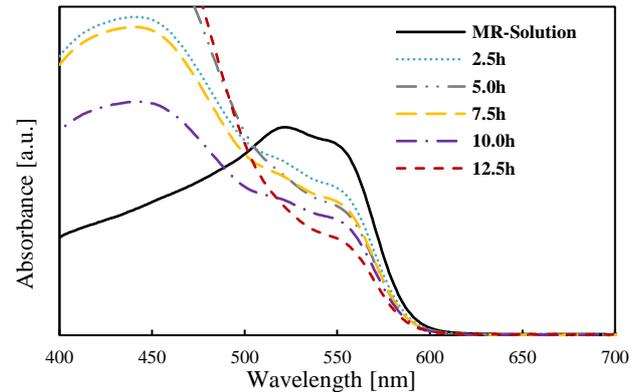
図2.ZnOナノロッドのSEM像(a)表面図(b)断面図
(左から順番: 2.5h,5.0h,7.5h,10.0h,12.5h)

図3. ZnOナノロッドによる光分解効果の吸光度スペクトル

4. 結論

酸化亜鉛系薄膜の基板依存性の評価では、3種類の酸化亜鉛系薄膜が光触媒の効果を有することを確認でき、結晶性の最も良かったGZO薄膜が高い光分解効果を示した。

ZnOナノロッド成長における時間依存性と光触媒効果の評価から、全ての合成時間でナノロッドを合成することが出来た。ナノロッドの配向性は合成時間によらず薄膜に対して垂直でありc軸配向性が高いことを確認した。表面積及び結晶性は、合成時間の増加に伴い良くなることを確認した。透過率は、合成時間の増加に伴い減少傾向であることを確認した。

光分解効果は合成時間の増加に伴い可視光領域の510nm~620nmの範囲で増加傾向にあることを確認し、最も光分解効果が大きい合成時間は、12.5時間の試料であることを確認した。これはナノロッドの長さ及び直径の増加により水溶液に面する表面積が大きくなったことに起因すると考えられる。

参考文献

[1] 山口靖英, 「光触媒皮膜による抗菌作用とその効果」
一般社団法人, 表面技術協会, 表面技術, 50 (3), 256-259, 1999.