

メチルレッドの光分解に向けた MistCVD 法による高性能 ZnO 光触媒薄膜の合成と評価

Synthesis of high performance ZnO thin films by mist chemical vapor deposition applying for photocatalytic degradation of methyl red dye

1265046 寺倉 大貴 (光・エネルギー研究室)
(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 背景と目的

工業廃水に含まれる染料が人体に影響を与えるとして重要な問題となっている。この問題を解決すべく、最適な方法の1つとされているのが光触媒による染料の分解である。近年、ZnO による光触媒が、紫外線だけでなく可視光によって効果を発揮することが確認され、さらに暗所下においても抗菌効果を有すと報告された[1,2]。また、光触媒の作製にはスパッタ法や PLD 法などが適用されるが、それらにはコストがかかるという問題がある。そこで他の方法に対して比較的lowコストで大面積に応用可能な MistCVD 法を適用しようと考えた。本研究では ZnO による光触媒薄膜を合成し、人体に有害なアゾ染料であるメチルレッド(MR)の分解を試みた。

本研究の目的は、MistCVD 法で ZnO の光触媒薄膜を合成し、その膜厚依存性分析と成膜温度依存性分析、基板依存性分析を行うこと、またそれらを用いて MR を分解して光触媒特性の評価を行うこととした。

2. 実験方法

MistCVD 法を用いてガラス基板上に ZnO を 400℃で 100nm~500nm 成膜した。これらの ZnO 薄膜を用いて膜厚依存性分析を行った。次に成膜温度を 400℃から 150℃へと低温にし、ガラス基板上に ZnO を 300nm 成膜した。これらの ZnO 薄膜を用いて成膜温度依存性分析を行った。さらに、成膜温度を 150℃に固定して PEN、Al、紙基板に対して ZnO を 1280s 成膜し、これらの ZnO 薄膜を用いて基板依存性分析を行った。

以上の ZnO 光触媒薄膜を用いて MR の光分解を行った。分解方法には光劣化を用い、光触媒特性の評価を行った。H₂O70mL を用いて MR(C₁₅H₁₅N₃O₂)を 1×10⁻⁴[mol/L]に希釈し、その溶液に各 ZnO 薄膜を室温で 5 時間浸した。これを UV 照射下で行い、実験前と実験後の MR 溶液の吸光度から光触媒特性を評価した。

3. 実験結果・考察

3.1 ガラス基板上の ZnO 薄膜の膜厚依存性分析

図 1 はガラス基板上に成膜した 100nm と 500nm の ZnO 薄膜の AFM 像である。図 1 から ZnO 薄膜の膜厚が 100nm から 500nm と大きくなるにつれて表面粗さが 4.96nm から 24.79nm に大きくなったことが確認できた。またそれとともに、表面積は 25.1μm²から 27.5μm²に増加した。

成膜した薄膜はすべて光触媒効果を有しており、それを用いて MR の分解に成功した。最も MR を分解したのは 500nm 成膜した薄膜で、その反応効率は 62.21%であった。これは、薄膜の表面積が最も大きかったからであると考えられる。

3.2 ガラス基板上の ZnO 薄膜の成膜温度依存性分析

図 2 はガラス基板上に 150℃~400℃で成膜した ZnO 薄膜の XRD の 2θ パターンである。図 2 より、150℃と 200℃で成膜した ZnO 薄膜から ZnO の結晶面(002)ピークが確認できた。このことから、200℃以下の低温での成膜は結晶面(0001)方向に成長させることができた。

図 3 は 150℃~400℃で成膜した ZnO 薄膜を用いて行った光劣化後の MR 水溶液の吸光度スペクトルである。成膜した薄膜はすべて光触媒効果を有しており、それを用いて MR の分解に成功した。最も MR を分解したのは 200℃で成膜した薄膜で、その反応効率は 54.97%であった。これは、低温での成

膜が光触媒活性を促す六方晶の結晶面(0001)方向に良く成長しているからであると考えられる。

3.3 各基板と各基板上の ZnO 薄膜の基板依存性分析

図 4 は AZO/PEN 基板上に成膜した ZnO 薄膜の光劣化後の MR 水溶液の吸光度スペクトルである。

図 4 から、PEN 基板に成膜した ZnO 薄膜が光触媒効果を有することが確認でき、それを用いて MR を分解できた。また、その反応効率を基板に対して 21.29%から 50.95%に向上させることに成功した。これは、基板の AZO 層の結晶軸方位である結晶面(0001)方向に ZnO が成長したためと考えられる。

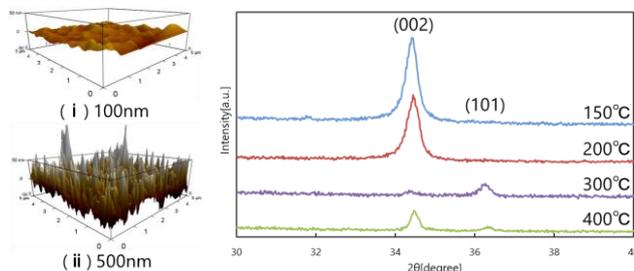


図 1. ZnO(100nm, 500nm)/Glass の AFM 像(左)

図 2. ZnO(150℃~400℃)/Glass の XRD 2θ パターン(右)

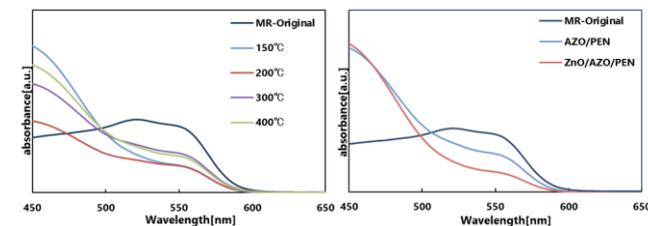


図 3. ZnO/Glass の光劣化後の MR 溶液の吸光度 (左)

図 4. ZnO/AZO/PEN の光劣化後の MR 溶液の吸光度 (右)

4. 結論

MistCVD 法によって ZnO 薄膜を成膜し、膜厚が増加すると表面積が大きくなるということがわかった。また成膜温度が 200℃以下の低温で ZnO を成長させることや、すでに結晶面(0001)方向に成長している AZO 層を基板にすることで、光触媒活性に深い関連のある結晶面(0001)方向への成長が可能であることがわかった。これらの ZnO 光触媒薄膜はすべて光触媒効果を有していることが確認できた。その最大反応効率はガラス基板上に ZnO を 500nm 成膜した薄膜で、62.21%であった。

以上のことから、MistCVD 法を用いて ZnO を成長させる際には、200℃のような低温で結晶面(0001)方向への成長を促進させつつ、高膜厚な薄膜を成膜することで、大面積かつ結晶性の良い薄膜が成膜でき、高性能な ZnO 光触媒薄膜が作製できると考えられる。

参考文献

- [1] 澤井淳, “防菌防黴分野で用いられるナノマテリアル,” 日本防菌防黴学会誌, vol.41, no.5, pp.249-254, March 2013.
- [2] 日本バルカー工業株式会社, 米田哲也, 市川泰央, “酸化亜鉛を含む抗菌材料, 特開 2013-209362, October 2013.