

Mist CVD 法による ZnO 薄膜の作製とメチレンブルーの光触媒特性評価

宇野 詩織 (光・エネルギー研究室)

(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 研究背景

工業廃水に含まれる染料が環境や人体に影響を与えるとして重要な問題となっている。この問題を解決する方法の一つとされているのが光触媒による染料の分解である [1]。光触媒材料には、安価でナノ構造形成が容易な酸化亜鉛 (ZnO) を選定した。モデル汚染物質にフェノチアジン系色素のメチレンブルー (MB) を用い、光触媒特性を調べる。ZnO 薄膜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、こ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低コストで大面積に応用可能な MistCVD 法に着目した。本研究では、MistCVD 法で作製した ZnO 薄膜の成膜条件を系統的に検討し、MB 分解効率が最も高い条件を探索することを目的とする。

2. 実験内容

ZnO 薄膜は表 1 に示す条件で作製した。比較因子として膜厚、表面積、結晶性 (熱処理・AZO バッファ層)、初期濃度を設定した。

表 1 MistCVD 法を用いた ZnO 薄膜の成膜条件

溶質	溶媒	モル濃度 [mol/L]	成膜温度 [°C]	運搬ガス流量 [L/min]	希釈ガス流量 [L/min]
アセチルアセトン 亜鉛 (一水和物)	メタノール 超純水	0.04	400	N ₂ 2.5	N ₂ 4.5

作製した薄膜の構造特性は XRD と SEM により評価した。光触媒特性は MB 水溶液 (6.8 μM、20 mL) を使用し紫外光を 12 時間照射した。照射前後の吸光度を波長 663 nm で測定し、MB 分解率により光触媒性能を評価した。

3. 実験結果・考察

3.1 膜厚依存性

ZnO 薄膜の膜厚 200、450、および 830 nm の試料を比較した。その結果、膜厚の増大に伴って光分解効果も向上することを確認した。

3.2 表面積依存性

図 1 に酸化亜鉛ナノロッドと 200 nm 薄膜の XRD 2θ パターンを示す。両試料で (002) 面の回折ピークを示し、c 軸配向を確認できた。ナノロッド試料でピーク強度は強く、FWHM は薄膜の 0.230° から 0.188° へ減少し、ナノロッドは薄膜に比べて高い結晶性を有することが確認できた。

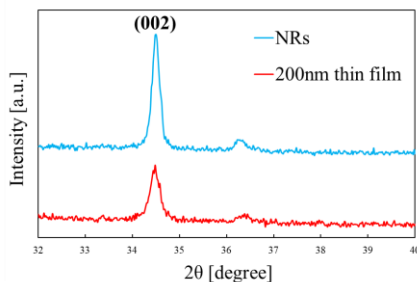
図 1 酸化亜鉛ナノロッドと薄膜の XRD 2θ パターン

図 2 に SEM 像を示す。表面図より CBD 法による六方柱状の酸化亜鉛ナノロッドが均一な密度で形成されたことが確認できた。断面図より基板に対して垂直方向のナノロッドの成長傾向を観察した。

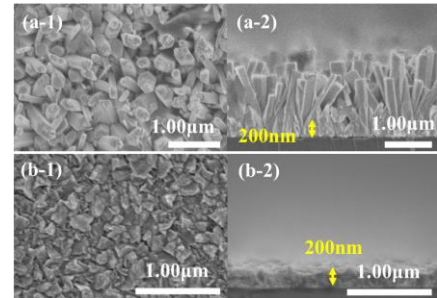


図 2 酸化亜鉛ナノロッドと薄膜の SEM 像 ((a)ナノロッド(b)薄膜(1)表面(2)断面)

3.3 結晶性依存性

AZO バッファ層の導入と RTA 熱処理により ZnO 薄膜の結晶性が向上することを XRD において確認した。RTA500°C 処理した試料において光分解効果が向上することを確認した。

3.4 亜鉛前駆体モル濃度依存性

溶液モル濃度を 0.04 mol/L から 0.08 mol/L へ変更したところ、XRD 測定結果より (002) ピークの FWHM 値が 0.211° から 0.188° へ減少し、結晶子サイズ増大が確認され、モル濃度の増加に伴い結晶性が向上することが示された。一方で、光分解効果には有意な影響を与えないことも確認された。

図 3 に反応前後の MB 水溶液とその吸光度スペクトルを示す。全ての条件において光分解効果を確認できた。反応効率は膜厚 830 nm 試料で 43.50%、ナノロッド試料で 55.41%、RTA500°C 試料で 51.64%、初期濃度 0.04 M 試料で 41.38% となり、ナノロッド試料が最も高い値を示した。実験前後の MB 水溶液には明瞭な差が認められ、退色が確認できた。

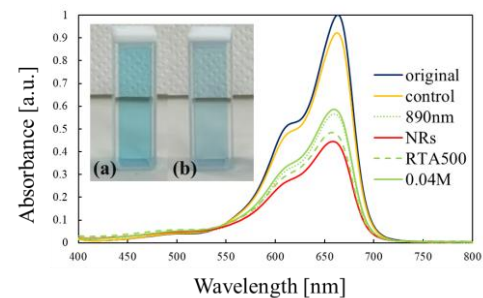


図 3 MB 水溶液(a)実験前(b)実験後と吸光度スペクトル

4. 結論

MistCVD 法により作製した ZnO 薄膜について、膜厚、表面積制御 (ナノロッド化)、結晶性制御 (RTA、AZO バッファ層)、前駆体濃度について系統的に比較検討を行った。その結果、MistCVD 法における各種成膜条件の違いが触媒効率に影響を与えることが明らかとなった。特に、本研究で検討したすべての成膜条件の中で、比表面積の大きいナノロッド構造が MB に対して最も高い光分解効率に寄与することが明らかとなった。

参考文献

- [1] A. A. Miad, S. P. Saikat, M. K. Alam, M. S. Hossain, N. M. Bahadur and S. Ahmed, "Metal oxide-based photocatalysts for the efficient degradation of organic pollutants for a sustainable environment: a review," *Nanoscale Advances*, p. 4781–4803, June 2024.