

# 修士論文

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

---

## 報告者

学籍番号: 1245062

氏名: 松本 卓

---

## 指導教員

李 朝陽 教授

---

令和 4 年 2 月 18 日

高知工科大学大学院工学研究科

基盤工学専攻電子・光工学コース

## 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	光触媒	1
1.1.2	酸化亜鉛の光触媒反応	1
1.1.3	酸化亜鉛の特性	3
1.2	研究目的	4
第 2 章	実験方法及び評価装置	4
2.1	酸化亜鉛薄膜とナノ構造合成法	4
2.1.1	ミスト CVD 法	4
2.1.2	CBD 法	5
2.2	評価装置	6
2.2.1	電子間力顕微鏡 (AFM)	6
2.2.2	走査電子顕微鏡 (SEM)	7
2.2.3	X 線回折装置 (XRD)	7
2.2.4	分光光度計	8
第 3 章	Mist CVD 法による酸化亜鉛薄膜の溶液濃度とガス依存性分析	9
3.1	実験内容	9
3.2	溶液濃度依存性分析 (ガス : Air)	10
3.2.1	構造特性評価 (AFM)	10
3.2.2	構造特性評価 (SEM)	11
3.2.3	構造特性評価 (XRD)	12
3.2.4	光学特性評価 (透過率)	12
3.3	溶液濃度依存性分析 (ガス : 窒素)	13
3.3.1	構造特性評価 (AFM)	13
3.3.2	構造特性評価 (SEM)	14
3.3.3	構造特性評価 (XRD)	15
3.3.4	光学特性評価 (透過率)	15
3.4	結果のまとめ	16
3.4	考察	16

第 4 章	Mist CVD 法による酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析	17
4.1	実験内容	17
4.2	膜厚依存性分析	17
4.2.1	構造特性評価 (AFM)	17
4.2.2	構造特性評価 (SEM)	19
4.2.3	構造特性評価 (XRD)	20
4.2.4	光学特性評価 (透過率)	20
4.3	結果のまとめ	21
4.3	考察	21
第 5 章	酸化亜鉛ナノロッドのコアシェル構造の合成と特性評価	22
5.1	実験内容	22
5.2	酸化亜鉛コーティング時間依存性分析	23
5.2.1	構造特性評価 (SEM)	23
5.2.2	構造特性評価 (XRD)	25
5.2.3	光学特性評価 (透過率)	25
5.3	コアシェル構造の特性評価	26
5.3.1	TiO <sub>2</sub> /ZnO ナノロッドコアシェル構造の特性評価	26
5.3.2	AZO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の特性評価	27
5.3.3	コアシェル構造の光学特性評価比較	27
5.4	結果のまとめ	28
5.5	考察	28
第 6 章	光触媒効果の評価	29
6.1	実験内容	29
6.2	酸化亜鉛薄膜の光分解効果の評価	29
6.3	ZnO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の光分解効果の評価	30
6.4	コアシェル構造の光分解効果の評価	31
6.	まとめ	32
第 7 章	結論	33
参考文献		35

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 光触媒

触媒とは、自身は変化する事なく化学反応に影響を与える物質であり、一般的には化学反応を早める物質のことを指す。触媒は化学反応に必要な活性化エネルギーを下げる作用があり、反応効率を良くすることで化学反応を早くすることができる。また、触媒により反応を進行させるためには、反応物が触媒に接触する必要がある。つまり、触媒の表面積を大きくすることが触媒性能向上に有効である。[1]

光触媒とは、光を吸収し、そのエネルギーを用いて触媒反応を起こす触媒のことであり、典型的な光触媒は半導体である。光触媒は光化学反応を起こす金属錯体など（分子触媒という）が溶解している均一系触媒によるものと、個体の光触媒表面で触媒反応が起きる不均一系触媒に大別される。[2]光触媒は、強い酸化分解力と超親水性の特性を有することから抗菌・抗ウイルス、防汚、防曇など様々な用途に用いられている。実用化が進んでいるのは酸化物半導体である酸化チタンと酸化タングステン光触媒だけで、一般的に広く用いられているのは酸化チタン（半導体光触媒）である。用途としては、ビルの外壁などに塗布され、光触媒反応による酸化分解作用によるセルフクリーニングに利用されたり、病院内などの内装に用いて抗菌材として利用されたりとあらゆる場所に利用され、その経済効果は年間数百億円にまで及ぶ。[2]また、近年では、光触媒の原理を利用して人工的に光合成を模倣する人工光合成型の光触媒の研究も盛んに行われ将来のエネルギー問題を解決する可能性が期待されている技術である。[2,3]

酸化物半導体の中でも、近年、酸化亜鉛は酸化チタンと同程度のバンドギャップ  $3.37\text{eV}$ （室温）があり、透明性が高く、超親水性、高い酸化還元力を有し、低コストという特徴から光触媒への応用が期待されており本研究の研究対象に用いた。

#### 1.1.2 酸化亜鉛の光触媒反応

酸化亜鉛（半導体光触媒）表面で起こる反応について説明していく。図 1.1.2-1 に酸化亜鉛光触媒の原理図を示す。まず、反応は酸化亜鉛表面に光が当たることで始まる。光が酸化亜鉛に吸収されると伝導帯で電子 ( $e^-$ ) が生成され、価電子帯で正孔 ( $h^+$ ) が生成される。一般の物質では、電子と正孔はすぐに再結合するが、酸化亜鉛のような光触媒ではそれぞれがマイクロ秒単位で残留する。

この間に励起された電子が空気中の酸素に移動するため、正孔と電子が再結合する割合が低下する。このキャリア同士の再結合の割合は、光触媒反応の効率に大きな影響を与える。次に、価電子帯では生成された正孔と水が反応（酸化反応）することで、ヒドロキシラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）が生成される。伝導帯では電子と酸素が反応（還元反応）し、スーパーオキシドアニオン（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）が生成する。光触媒表面で起こる酸化還元反応で生成されたスーパーオキシドアニオンとヒドロキシラジカルはラジカル基といい、原子状酸素を基本とし電子や水素と結びついて活性酸素と称され、塩素やオゾンよりも強い酸化力を有し、有機物を酸化分解することができる。[1,3]

抗菌・抗ウイルスの原理は、光触媒反応で生じた活性酸素が有機物で構成されている細菌の細胞膜やウイルスの殻などを酸化分解することで細菌やウイルスを死滅させるからである。ここで、インフルエンザウイルスを例に上げる。インフルエンザウイルスの表面にはヘマグルチニン（HA）というタンパク質があり、それが細胞に吸着することで感染する。しかし、光触媒反応の酸化分解効果により HA タンパク質に変性が起きタンパク質の構造が変化するため細胞に吸着できなくなる。これによりウイルスを不活性化させることができ、更に、ウイルスの膜構造を破壊し中にある遺伝情報である核酸（RNA）にまで損傷を与え、最終的に水と二酸化炭素にまで分解することで抗ウイルス効果を発揮する。[3]

図 1.1.2-2 に酸化亜鉛の暗所での抗菌原理図を示す。酸化亜鉛は暗所中でもヒドロキシラジカルを生成する事が報告されており[4]、酸化亜鉛表面に存在する亜鉛イオンとヒドロキシラジカルが有機物でできた細胞膜やウイルスの膜を酸化分解し、最終的に二酸化炭素と水にまで分解する事で暗所中でも抗菌・抗ウイルス効果を発揮する。

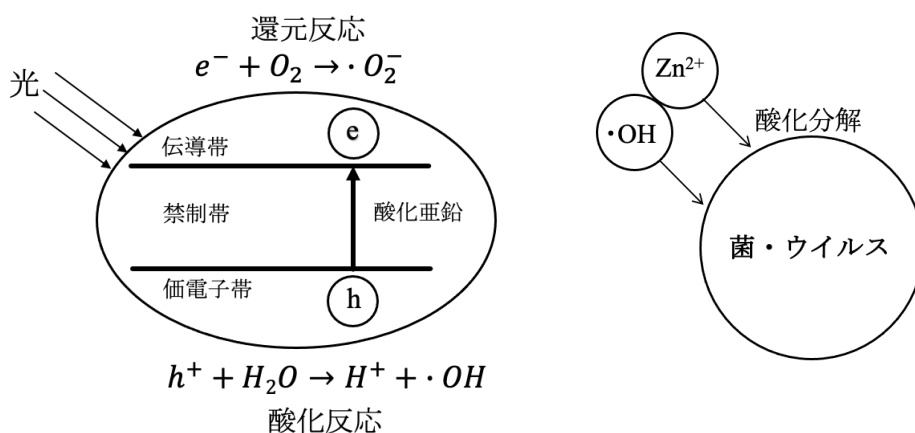


図 1.1.2-1 酸化亜鉛の光触媒原理図

図 1.1.2-2 暗所での抗菌原理図

### 1.1.3 酸化亜鉛の特性

表 1.1.3 に酸化亜鉛の基本特性、図 1.1.3 に酸化亜鉛の結晶構造の図を示す。

酸化亜鉛 (ZnO) は、亜鉛イオン ( $Zn^{2+}$ ) と酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) がイオン結合してできたイオン結晶で、六方晶系に属するウルツ鉱型構造の結晶である。六方晶ウルツ鉱構造とは、化学式の M と X (M: 陽イオンの原子、X: 陰イオンの原子) それぞれの原子が交互に積み重なり、互いが互いの周りに 4 個ずつ配位した 4 配位の構造である。

酸化亜鉛は II-VI 族化合物半導体の中でもイオン結合性が強く、直接遷移型であり、バンドギャップが 3.37eV と非常に大きい。また、有効ボア半径が 1.4nm で励起子結合エネルギーが 60meV と高く、室温(30meV)でも安定した励起子状態を持っているといえる。このバンドギャップの大きさから紫外線領域(波長 380nm 以下)において電子励起機構に基づく大きな吸収帯を持つため、紫外線を遮蔽する。可視光領域 (380nm~780nm 程度) においては高透過性 (80%以上) を持つ事で透明となる。[5]更に、酸化亜鉛は光触媒反応を示し、亜鉛イオンは銀イオンや銅イオンと同様に抗菌イオンと言われ、暗所中でも抗菌効果を示す。[6]しかし、酸化亜鉛は光励起により生じた正孔の酸化力により水相中に溶解してしまうため、水中での使用には課題がある。[7]

表 1.1.3 酸化亜鉛の基本特性

化学式	ZnO
化学式量 ( $g \cdot mol^{-1}$ )	81.39
融点 ( $^{\circ}C$ )	1975 (加圧下)
真密度 ( $g \cdot cm^{-3}$ )	5.5~5.7
硬度 (モース)	4~5
屈折率	1.9~2.0
溶解度 ( $g/100 g \cdot H_2O$ )	$3 \sim 5 \times 10^{-4}$ ( $25^{\circ}C$ )
熱容量 ( $J/K \cdot mol$ )	40.3 ( $0^{\circ}C$ )
熱伝導度 ( $W/m \cdot K$ )	25.2 ( $93^{\circ}C$ )
結晶構造	六方晶ウルツ型構造

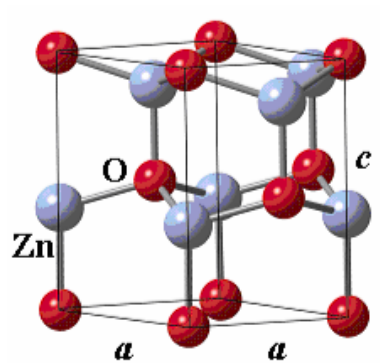


図 1.1.3 酸化亜鉛の結晶構造[8]

## 1.2 研究目的

現在、酸化チタンが広く光触媒として利用されている。しかし、酸化チタンは基板上にナノ構造を合成するのが難しい、大面積化が難しい、暗所では抗菌効果を示さないといった課題がある。一方、酸化亜鉛はナノ構造の合成が容易で大面積化しやすく、暗所で抗菌・抗ウイルス効果があると報告されている。また、光触媒効果は光触媒材料の結晶性と表面積が大きくなるにつれ大きくなると報告されている。[9]

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。

## 第2章 実験方法及び評価装置

### 2.1 酸化亜鉛ナノ構造合成法

#### 2.1.1 Mist CVD 法

Mist CVD 法とは、1.溶液を噴霧し、2.キャリアガスによって反応チャンバーに送り、3.熱した基板に成膜を行うというプロセスからなる手法で、特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構成が可能であり、プラズマ等の高エネルギー付与が不要で危険な揮発性ガスなども使用しないため安全で低コストで省エネルギーな成膜法である。まず、溶液を噴霧する方法として超音波を用いる。本研究で用いた装置の噴霧方法は溶液に対して 2.4MHz の超音波を与えて溶液を霧状にする方法である。その原理として、超音波の振動エネルギーを液体に与えると、液面や液内部に周波数固有のキャピラリ波（毛細表面波）やキャビテーション（空洞現象）が発生し、液面に無数の毛細表面波ができる。このとき液の表面張力よりもその振幅が大きくなると、溶液の分裂が起こり、液体が噴霧する[10]といった原理である。Mist CVD 法には様々な方式があるが本研究では大面積な薄膜成膜に適しているファインチャンネル方式を用いた。ファインチャンネル(Fine channel)方式は、成膜効率を上げるため、溶液ミストの基板への押しつけ効果を狙い基板上の反応空間を狭く設計した構造を持つ成膜手法である。

その構造内部を図 2.1.1 に示す。これは峽差二平板構造と言い、本研究におけるファインチャンネル方式では、成膜空間を 1 mm 程度空けた峽差二平板構造を有する成膜装置を用いた。噴霧された溶液ミストがミスト整流部で整流され細かい反応炉に導入される。基板上にくるとき溶液ミストは、整流部で整流された後急激に狭くなった反応空間に導入されるため、流体の圧力降下によってその運動エネルギーが減少し、速度を失ったミストは重力により基板へ落下する。このため原料の基板への押しつけ効果が期待できる。

また、反応炉での溶液ミストの加熱の際、反応空間が大きいと溶液ミストは加熱されにくいですが、峡差二平板構造に導入された溶液ミストは反応空間が小さいため効率よく加熱されすぐに反応温度に達する。そのため ファインチャネル構造は高い反応効率も達成できる優れた構造である。

本研究では、400°Cに加熱したガラス基板上に酸化亜鉛をガスや溶液の濃度、膜厚を変化させ成膜を行い、ガス依存性分析、溶液濃度依存性分析、膜厚依存性分析についての研究を行なった。

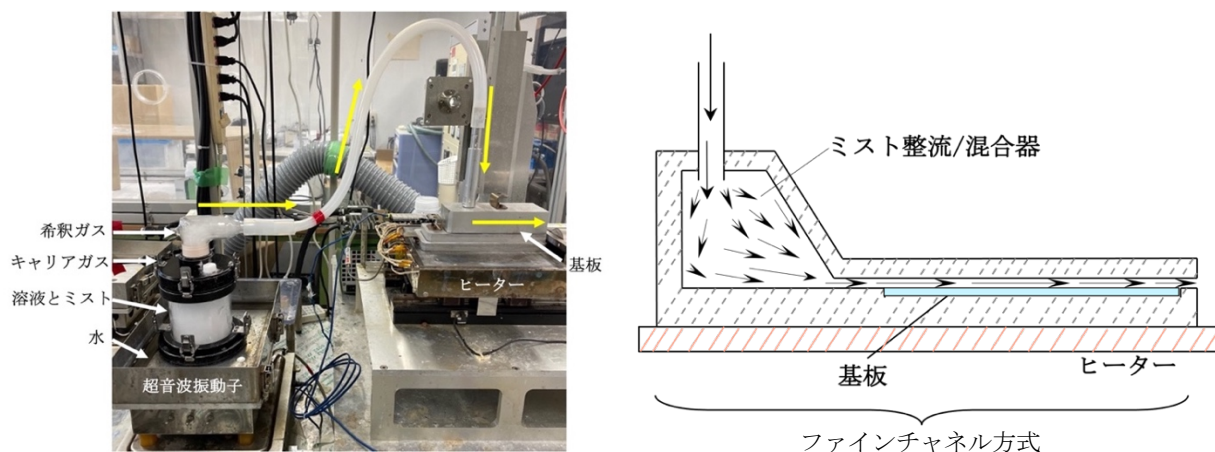


図 2.1.1 装置図とファインチャネル方式の構造

### 2.1.2 CBD 法

CBD(Chemical bath Depositon)法は、高価な成膜装置を使用しないため、安価かつ簡単に薄膜やナノ材料を成膜できる成膜法の一つである。また、大面積で成膜する事も可能である。CBD 法は、図 2.1.2 に示すように、加熱ユニットと反応ユニットで構成されている。加熱ユニットは、水または他の溶液を特定の温度で加熱し溶液の反応を促進するために使用する。反応ユニットは、化学反応に強く依存する薄膜またはナノ材料の成膜に使用する。CBD 法の主な利点は、装置とプロセスが簡易で、低温でナノ構造を合成できる点である。[14]

本研究では、スパッタリングした AZO 基板を溶液に浸すことで AZO 基板上に酸化亜鉛ナノロッドを成長させた。図 2.1.2 に CBD 法の模式図を示す。



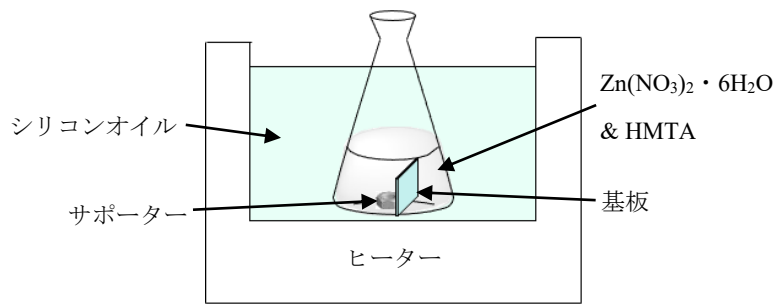


図 2.1.2 CBD 法模式図

## 2.2 評価装置

### 2.2.1 原子間力顕微鏡 (AFM)

図 2.2.4 に AFM の原理図と装置図を示す。原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) は探針と試料に作用する原子間力を検出する顕微鏡である。AFM 探針は、片持ちバネ (カンチレバー) の先端に取り付けられており、この探針と試料表面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離 (Z) をフィードバック制御しながら水平 (X、Y) に走査することで、表面形状を画像化している [15]。

本研究では、試料表面の表面構造、表面粗さ、表面積を測定するために用いた。

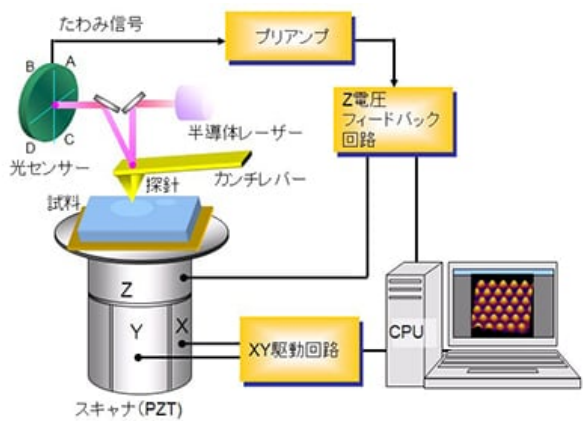


図 2.2.4 AFM の原理図 [14] と装置図

(Cypher-VRS Video-Rate AFM Asylum Research, OXFORD Instrument)

### 2.2.2 走査型電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡(FE-SEM)は電子銃から電子線を絞って電子ビームを試料に当て、試料から放出される二次電子・反射電子・X線などを検出することで、試料表面の構造を観察することができる装置である。波長の短い電子線を利用しており、ナノサイズの構造を観察することができる。また、焦点のあった立体的な情報を広範囲に渡って得ることが出来るため観察物の外見を把握しやすいというメリットを持つ。しかしその反面、観察物の内部の情報はほとんど得ることが出来ないという点がある。

反射電子は試料を構成している原子に当たり跳ね返された電子であり、反射電子の数は原子番号や結晶方位に依存している。そのため、試料表面の組成分布を反映する役割を担っている。[16]

本研究では SEM を試料の表面・断面構造、試料表面の組成分布を取得するために用いた。図 2.2.1 は本研究で使用した FE-SEM 図である。



図 2.2.1 装置図

(FE-SEM, SU-8020, Hitachi, Tokyo, Japan)

### 2.2.2 X線回折法 (XRD)

原子が規則正しく配列している物質に、原子の間隔と同程度の波長(0.5Å~3Å)の X 線が入射するとそれぞれの原子に所属する電子の集合体より X 線が散乱され、干渉しあい、特定の方向で強め合う現象の事を X 線回折という。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{式 1})$$

式 1 はブラッグの式という。ここで  $d$  は格子面間隔、 $\theta$  はブラッグ角、 $2\theta$  は回折角 (入射 X 線方向と回折 X 線方向とのなす角) である。

第一格子面で散乱される X 線と、第二格子面で散乱される X 線の行路差は一般に  $2d\sin\theta$  になる。この行路差が入射 X 線の波長( $\lambda$ )の整数( $n$ )倍のとき山と山が重なり合い強め合う。つまり、(式 1) を満たす方向でのみ回折 X 線が観測される。既知波長  $\lambda$  の入射 X 線を物質に入射し、回折角  $2\theta$  とその X 線強度を測定することによって、X 線回折パターンを得ることができ、非破壊的に結晶性や結晶構造、相組成などのデータを得ることができる。[17]

結晶性とは物質を構成する原子や分子がどれだけ規則正しく整列しているかの程度の事を言い、結晶性が良いほど規則正しく整列している事を指す。

本研究では、酸化亜鉛薄膜や酸化亜鉛ナノロッドの結晶構造分析を行うために用いた。



図 2.2.2 XRD 装置(Rigaku Smart Lab)

### 2. 2. 3 分光光度計 (Spectrophotometer)

使用した分光光度計の画像を図 2.2.3 に示す。分光光度計は光を利用した分析装置であり、溶液試料における定量分析や光の波長ごとの吸光度をプロットした吸収スペクトル、固体試料における透過スペクトル及び反射スペクトルを測定する事が可能である。分光光度計の測定原理は、まず、光源からの光を回折格子により単色光に分光し装置に設置した試料に入射する。この時の光の強度を  $I_0$  とする。そして、試料を透過した光の強度( $I$ )を検出器で検出する。検出結果を透過率もしくは吸光度に演算したものが結果として表示される。透過率を算出する(式 2)、吸光度  $A$  と試料濃度  $c$  の関係を表す(式 3)を示す。[18]

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (\text{式 2})$$

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon c l \quad (\text{式 3})$$

本研究では酸化亜鉛薄膜、酸化亜鉛ナノロッドの透過率を測定するために用いた。また、光分解効果測定の実験において、実験前後のメチルレッド水溶液の透過率を測定し、透過率の実験結果と（式3）を用いて吸収度を求め光分解効果の測定を行うために用いた。



図 2.2.3 分光光度計(Hitachi U-4100)

### 第3章 Mist CVD 法による酸化亜鉛薄膜の溶液濃度、ガス依存性分析

#### 3.1 実験内容

第3章では、ガラス基板上に Mist CVD 法で溶液のモル濃度（0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05mol/L）とガス（窒素、Air）を変化させ酸化亜鉛 100nm 成膜し、ガラス基板上における酸化亜鉛の溶液濃度とガス依存性分析について研究を行なった。全ての濃度で成膜レートは 13nm/min であった。試料に対して構造特性と光学特性の評価を行った。構造特性の評価には AFM、SEM、XRD を用いて評価を行い、光学特性は分光光度計を用いて評価を行った。表 3.1.1 に酸化亜鉛薄膜の成膜条件を示す。

表 3.1.1 酸化亜鉛薄膜の成膜条件

溶質	Acetylacetonate zinc, 1-hydrate
溶媒	Methanol:H <sub>2</sub> O = 9:1
モル濃度(mol/L)	0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05
キャリアガス、流量(L/min)	N <sub>2</sub> or Air, 2.5
希釈ガス、流量(L/min)	N <sub>2</sub> or Air, 4.5
成膜温度(°C)	400

## 3.2 溶液濃度依存性分析結果 (ガス : Air)

### 3.2.1 構造特性評価 (AFM)

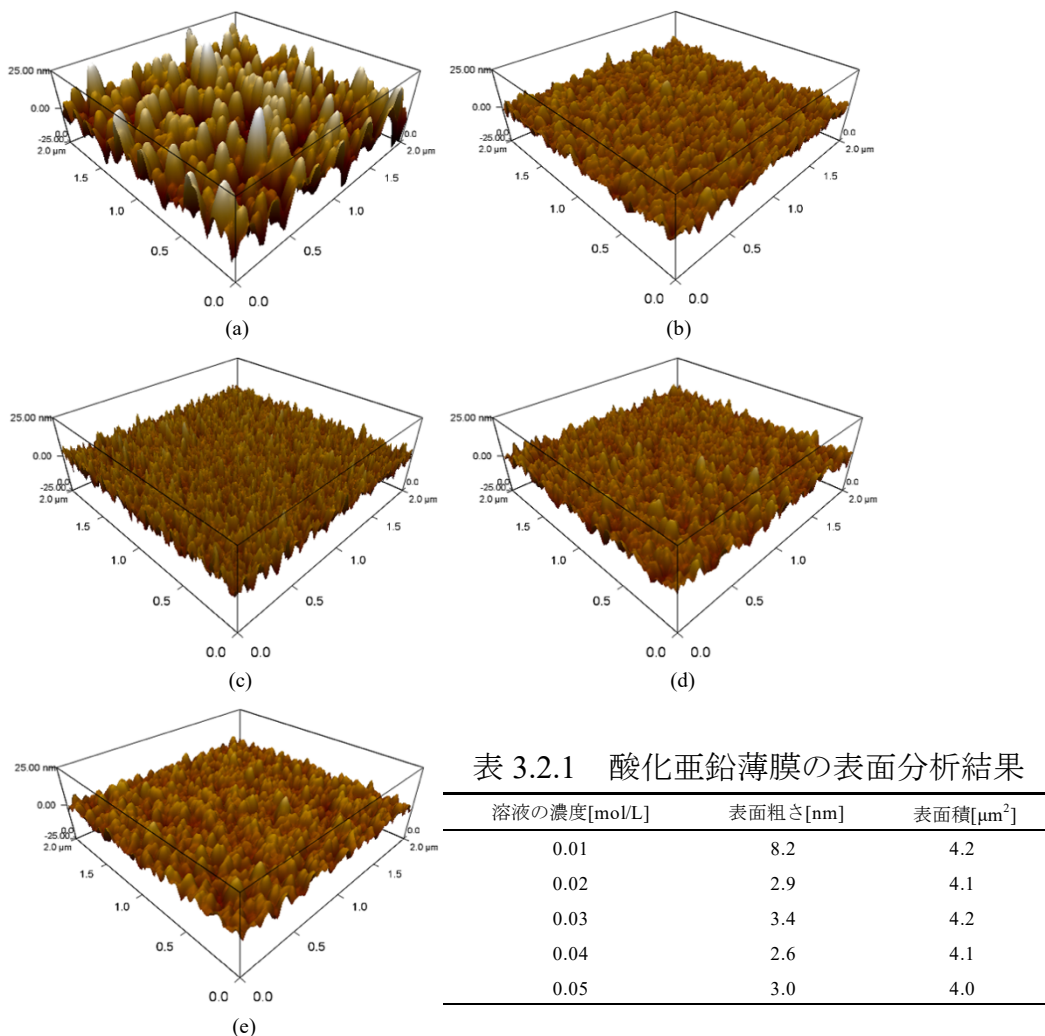


図 3.2.1 酸化亜鉛薄膜の AFM 像

(a) 0.01mol/L (b) 0.02mol/L (c) 0.03mol/L (d) 0.04mol/L (e) 0.05mol/L

図 3.2.1 に酸化亜鉛薄膜の AFM 像、表 3.2.1 に酸化亜鉛薄膜の表面分析結果の表を示す。測定範囲は  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  であり、表面積は AFM の測定結果を参考にした。図 3.2.1 より全ての条件で均一な薄膜が成膜できた。表 3.2.1 より、溶液濃度が大きくなるにつれ表面粗さが小さくなる傾向にあった。溶液濃度 0.01mol/L で表面粗さが 8.2nm と最も大きくなり、溶液濃度 0.04mol/L で 2.6nm と最も小さくなった。表面積は、溶液濃度 0.01mol/L、0.03mol/L が  $4.2 \mu\text{m}^2$  と最も大きく、溶液濃度 0.05mol/L が  $4 \mu\text{m}^2$  と最も小さくなった。

### 3.2.2 構造特性評価 (SEM)

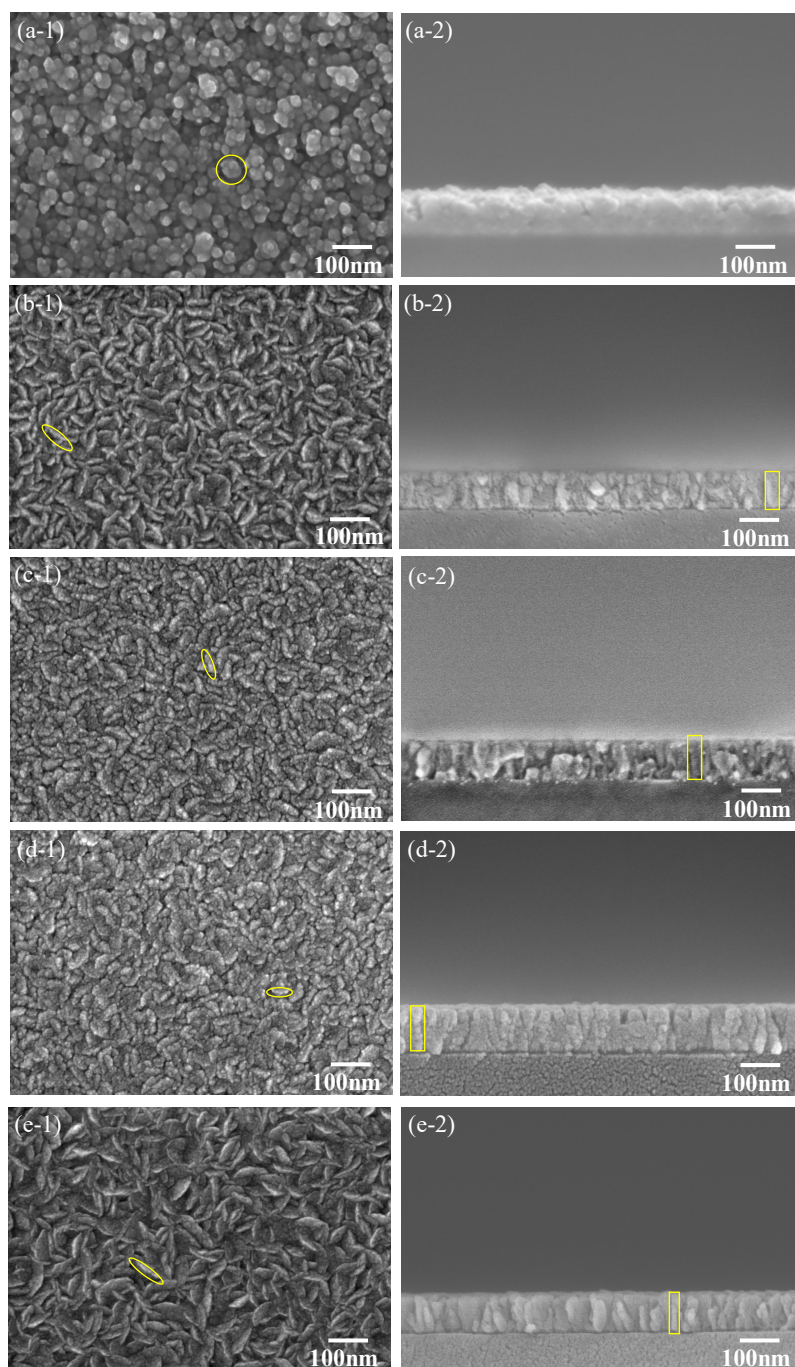


図 3.2.2 酸化亜鉛薄膜の SEM 像

(1)表面図(2)断面図(a)0.01mol/L(b)0.02mol/L(c)0.03mol/L(d)0.04mol/L(e)0.05mol/L

図 3.2.2 に酸化亜鉛薄膜の(1)表面図(2)断面図の SEM 像を示す。図 3.2.2 の表面図より全ての条件で均一な薄膜が成膜できた。溶液濃度の違いにより表面形

態が変化した。溶液濃度 0.01mol/L の表面は直径 50nm 程度の丸形粒子が集まったような形態をしていた。溶液濃度 0.02mol/L から 0.05mol/L では 80nm～100nm 程度の針状の構造が観測でき 0.05mol/L が最も針状の構造の長さが大きかった。図 3.2.2 の断面図より溶液濃度が大きくなるにつれ酸化亜鉛の柱状構造が確認できるようになった。

### 3.2.3 構造特性評価 (XRD)

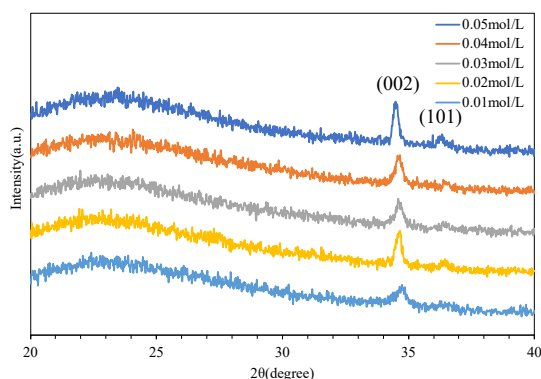


図 3.2.3 酸化亜鉛薄膜の XRD の 2θ パターン

図 3.2.3 に酸化亜鉛薄膜の XRD の 2θ パターンのグラフを示す。図 3.2.3 より二つのピークが観測できこのピークは酸化亜鉛の格子面(002), (101)のピークに一致した。(002)ピーク強度が最も強く、C 軸配向性の良い結晶であることが確認できた。最も回折 X 線強度が大きかったのは溶液濃度 0.02mol/L のサンプルで最も小さかったのは 0.03mol/L のサンプルであった。溶液濃度 0.03mol/L から 0.05mol/L では回折 X 線強度も大きくなる傾向にあった。

### 3.2.4 光学特性評価 (透過率測定)

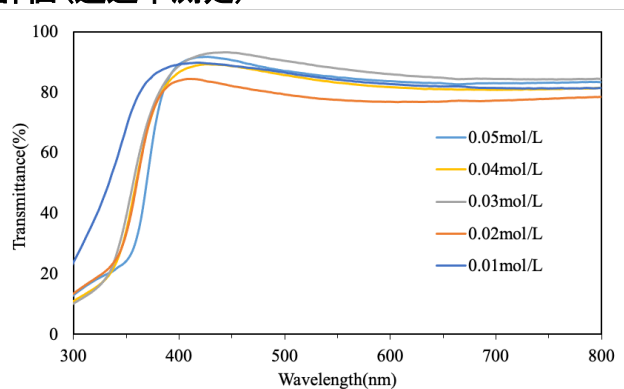


図 3.2.4 酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果

図 3.2.4 に酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果を示す。図 3.2.4 より、可視光の範囲で透過率が 79%以上と高い透過率を示した。

### 3.3 溶液濃度依存性分析結果 (ガス : 窒素)

#### 3.3.1 構造特性評価 (AFM)

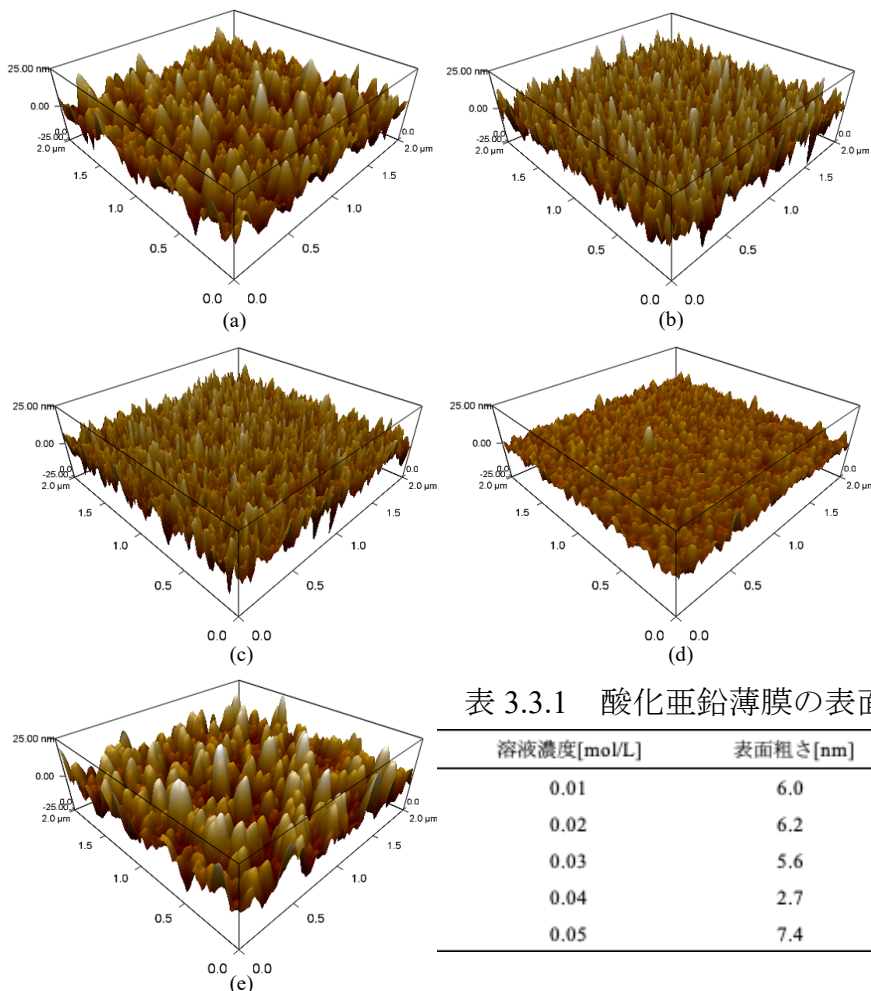


表 3.3.1 酸化亜鉛薄膜の表面分析結果

溶液濃度[mol/L]	表面粗さ[nm]	表面積[ $\mu\text{m}^2$ ]
0.01	6.0	4.1
0.02	6.2	4.3
0.03	5.6	4.3
0.04	2.7	4.1
0.05	7.4	4.1

図 3.3.1 酸化亜鉛薄膜の AFM 像

(a) 0.01mol/L (b) 0.02mol/L (c) 0.03mol/L (d) 0.04mol/L (e) 0.05mol/L

図 3.3.1 に酸化亜鉛薄膜の AFM 像、表 3.3.1 に酸化亜鉛薄膜の表面分析結果の表を示す。測定範囲は  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  であり、表面積は AFM の測定結果を参考にした。図 3.3.1 より全ての条件で均一な薄膜を成膜できた。表 3.3.1 より、溶液濃度が大きくなるにつれ表面粗さが小さくなる傾向にあった。溶液濃度 0.05mol/L で表面粗さが 7.4nm と最も大きくなり、溶液濃度 0.04mol/L で表面粗さが 2.7nm と最も小さくなった。表面積は、溶液濃度 0.02mol/L、0.03mol/L が  $4.3 \mu\text{m}^2$  と最も



大きく、他は  $4.1\mu\text{m}^2$  となった。

### 3.3.2 構造特性評価 (SEM)

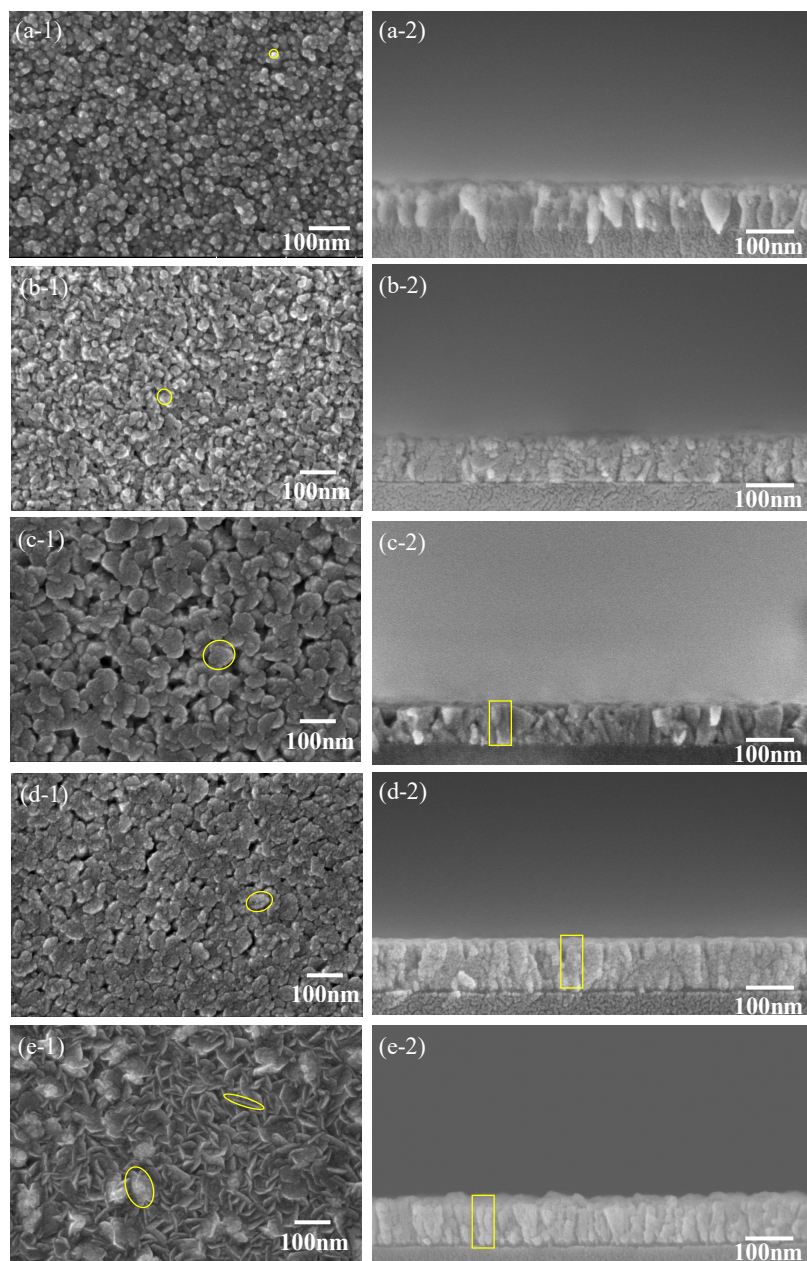


図 3.3.2 酸化亜鉛薄膜の SEM 像

(1)表面図(2)断面図(a)0.01mol/L(b)0.02mol/L(c)0.03mol/L(d)0.04mol/L(e)0.05mol/L

図 3.3.2 に酸化亜鉛薄膜の(1)表面図(2)断面図の SEM 像を示す。図 3.3.2 の表面図より溶液濃度の違いにより表面形態が変化した。

溶液濃度が 0.01mol/L から 0.04mol/L まで増加するにつれて表面の形態が、小さな丸形粒子の集まり（粒子直径：20nm 程度）から、次第に粒子のサイズが大きくなる（粒子直径：100nm 程度）なり、隣り合う粒子と結合し、より密で平坦な構造に変化した。溶液濃度 0.05mol/L では酸化亜鉛ナノシート構造と大きな粒子が入り混じり合う形態となった。図 3.3.2 の断面図より溶液濃度が大きくなるにつれて酸化亜鉛の柱状構造が確認できた。

### 3.3.3 構造特性評価 (XRD)

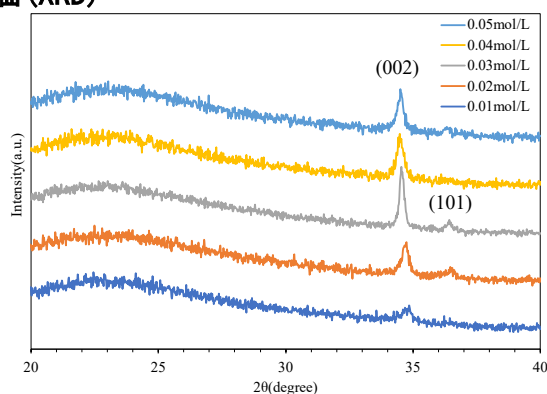


図 3.3.3 酸化亜鉛薄膜の XRD の 2θ パターン

図 3.3.3 に酸化亜鉛薄膜の XRD の 2θ パターンのグラフを示す。図 3.3.3 より二つのピークが観測できこのピークは酸化亜鉛の格子面(002), (101)のピークに一致した。(002)ピーク強度が最も強く、C 軸配向性の良い結晶であることが確認できた。ガスに Air を用いた時と比較して(002)ピーク強度が向上し、鋭くなったため、ガスに窒素を用いた方が全体的に酸化亜鉛薄膜の結晶性が良くなったと考える。回折 X 線強度は、溶液濃度 0.02mol/L で最も小さく、溶液濃度が大きくなるにつれて大きくなり 0.04mol/L で最も大きくなった。溶液濃度 0.05mol/L になると回折 X 線強度が小さくなった。このことから溶液濃度 0.04mol/L の結晶性が最も良かった事が確認できた。

### 3.3.4 光学特性評価 (透過率測定)

図 3.3.4 に酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果を示す。図 3.3.4 より、可視光の範囲で透過率が 84%以上と高い透過率を示した。

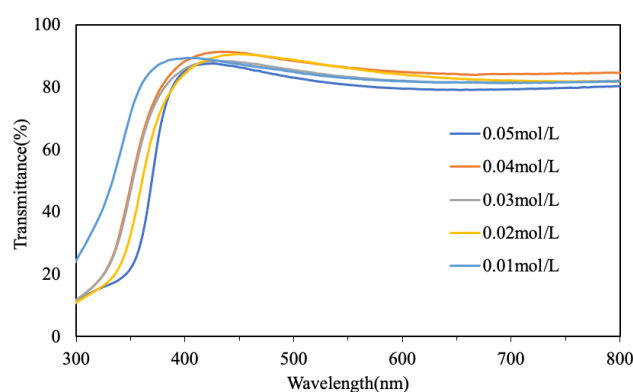


図 3.3.4 酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果

### 3.5 結果のまとめ

ガスに Air を用いた時は、全ての条件で均一な酸化亜鉛薄膜を成膜できた。溶液濃度が大きくなるにつれ表面粗さが小さくなる傾向にあり。また、溶液濃度が増加すると表面形態が変化した。全ての条件で(002)ピーク強度が最も強く、C 軸配向性の良い結晶であることが確認できた。溶液濃度 0.05mol/L が最も結晶性が良かった。可視光領域で 79%以上と高い透過率を示した。

ガスに窒素を使用した時は、全ての条件で均一な酸化亜鉛薄膜を成膜できた。溶液濃度が大きくなるにつれ表面粗さが小さくなる傾向にあった。また、溶液濃度が増加すると表面形態が変化した。全ての条件で(002)ピーク強度が最も強く、(002)面に強く配向した結晶であることが確認できた。全体的に Air を用いた時よりも結晶性が良くなっていることが確認できた。溶液濃度 0.04mol/L が最も結晶性が良かった。可視光領域で 80%と高い透過率を示した。従って、ガスに窒素を使用し、溶液濃度が 0.04mol/L の時に最も結晶性が良かったことから、成膜条件は、ガスに窒素を使用し、溶液濃度 0.04mol/L が最も良いと考えられる。

### 3.6 考察

どちらのガスでも溶液濃度が大きいほど結晶性が良くなることについて考察する。これはミスト中に含まれる溶質の量が関係していると考えられる。成膜される時に溶液濃度が小さいとミスト中に含まれる溶質の量が少なくなり、結晶を作るときに材料が少なくなり結晶が十分に成長できない事が原因であり、溶液濃度が大きいとミスト中の溶質の量が多くなり十分に結晶が成長するので結晶性が良くなると思われる。

## 第4章 Mist CVD 法による酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析

### 4.1 実験内容

第4章では、ガラス基板上に Mist CVD 法を用いて酸化亜鉛薄膜を溶液のモル濃度 0.04mol/L、ガスに窒素を用いて、膜厚を（100nm, 200nm, 300nm, 400nm, 500nm）と変化させ成膜し、ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析について研究を行なった。成膜レートは 13nm/min であった。試料に対して3章と同様に構造特性と光学特性の評価を行った。表 4.1.1 に Mist CVD 法の成膜条件を示す。

表 4.1.1 Mist CVD 法の成膜条件。

溶質	Acetylacetonate zinc, 1-hydrate
溶媒	Methanol:H <sub>2</sub> O = 9:1
モル濃度(mol/L)	0.04
キャリアガス、流量(L/min)	N <sub>2</sub> , 2.5
希釈ガス、流量(L/min)	N <sub>2</sub> , 4.5
成膜温度(°C)	400

### 4.2 膜厚依存性分析結果

#### 4.2.1 構造特性評価 (AFM)

図 4.2.1 に酸化亜鉛薄膜の AFM 像、表 4.2.1 に酸化亜鉛薄膜の表面分析結果の表を示す。測定範囲は 2×2(μm<sup>2</sup>)である。図 4.2.1 より、膜厚が大きくなるにつれ表面が粗くなっているのが確認できた。表 4.2.1 より、膜厚 100nm の時表面粗さが 5.063nm と最も小さく、膜厚が大きくなるにつれ大きくなり、膜厚 500nm の時表面粗さが 25.53nm と最も大きくなった。表面積も同様に膜厚が大きくなるにつれ大きくなり 100nm の時表面積 4.2μm<sup>2</sup> で最も小さく膜厚 500nm の時 5.1μm<sup>2</sup> で最も大きかった。

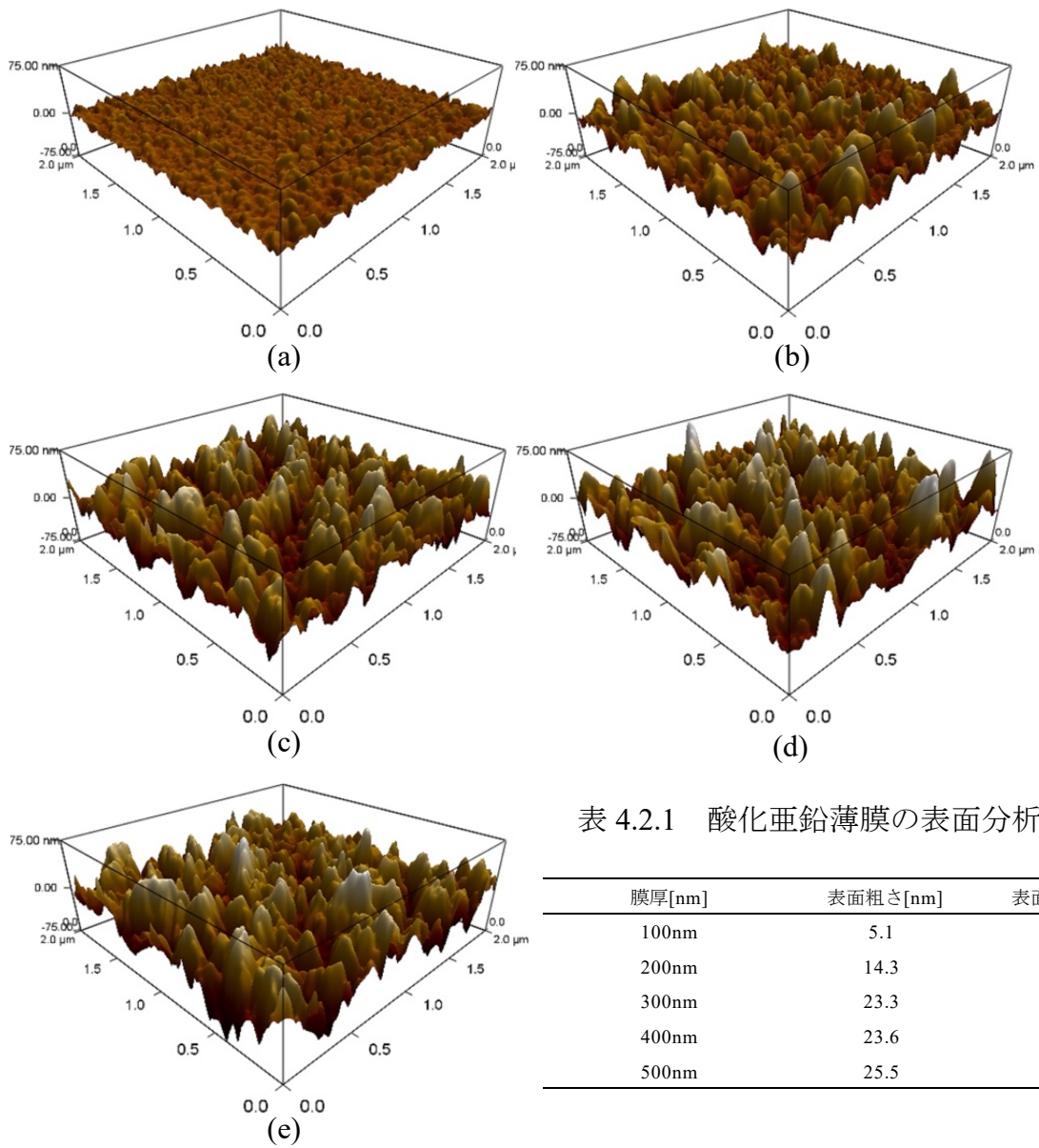


表 4.2.1 酸化亜鉛薄膜の表面分析結果

膜厚[nm]	表面粗さ[nm]	表面積[ $\mu\text{m}^2$ ]
100nm	5.1	4.2
200nm	14.3	4.6
300nm	23.3	5.0
400nm	23.6	5.0
500nm	25.5	5.1

図 4.2.1 酸化亜鉛薄膜の AFM 像  
 (a) 100nm (b) 200nm (c) 300nm (d) 400nm (e) 500nm

#### 4.2.2 構造特性評価 (SEM)

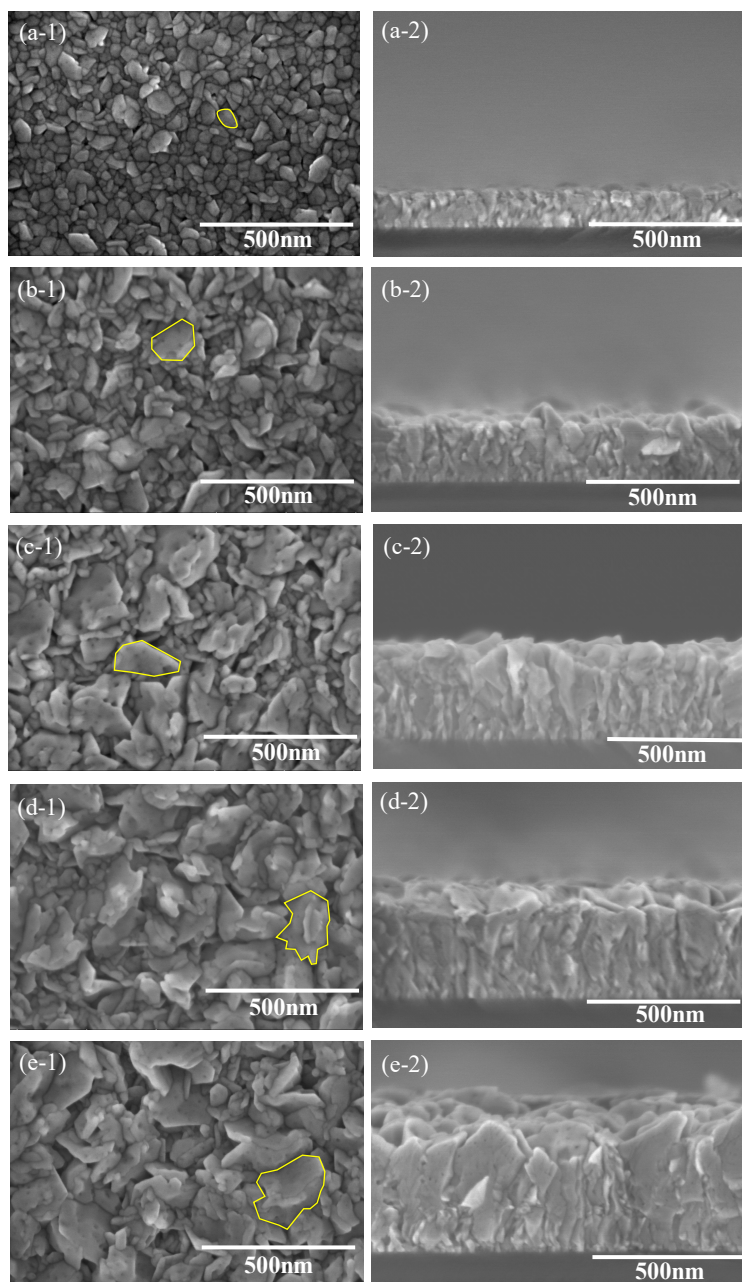


図 4.2.2 酸化亜鉛薄膜の SEM 像

(1)表面図 (2)断面図 (a) 100nm(b) 200nm (c) 300nm (d) 400nm (e) 500nm

図 4.2.2 に酸化亜鉛薄膜の(1)表面図(2)断面図の SEM 像を示す。図 4.2.2 表面図より、膜厚 100nm の時粒子サイズが 50nm であり膜厚が大きくなるにつれ粒子サイズが大きくなり膜厚 500nm で粒子サイズが 250nm になった。断面図より、100nm-500nm の酸化亜鉛薄膜を成膜できた。

### 4.2.3 構造特性評価 (XRD)

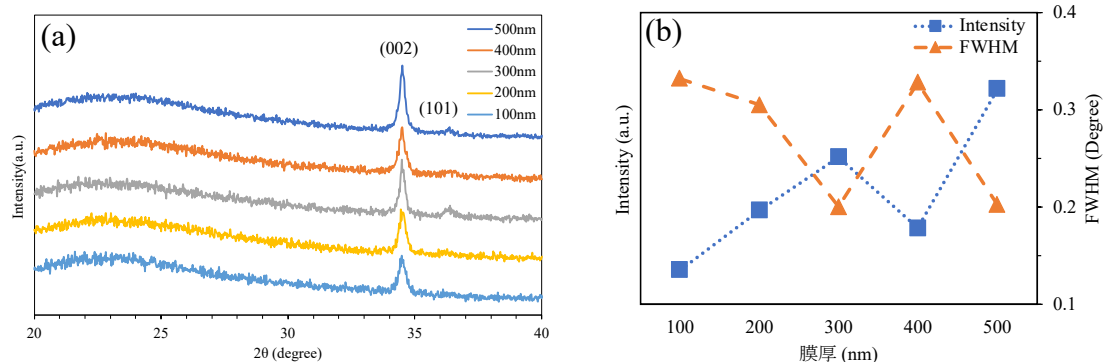


図 4.2.3 酸化亜鉛薄膜の結果  
((a)2θ パターン (b)ピーク強度と FWHM の関係)

図 4.2.3 に酸化亜鉛薄膜の XRD の 2θ パターンのグラフを示す。図 4.2.3(a)より二つのピークが観測できこのピークは酸化亜鉛の格子面(002), (101)のピークに一致した。(002)ピーク強度が最も強く、C 軸配向性の良い結晶であることが確認できた。図 4.2.3(b)膜厚が大きくなるにつれ回折 X 線強度が大きくなり FWHM が小さくなる傾向にあった。このことから、酸化亜鉛の膜厚が大きくなるにつれ結晶性が良くなり膜厚 500nm が最も結晶性が良くなった。

### 4.2.4 光学特性評価 (透過率測定)

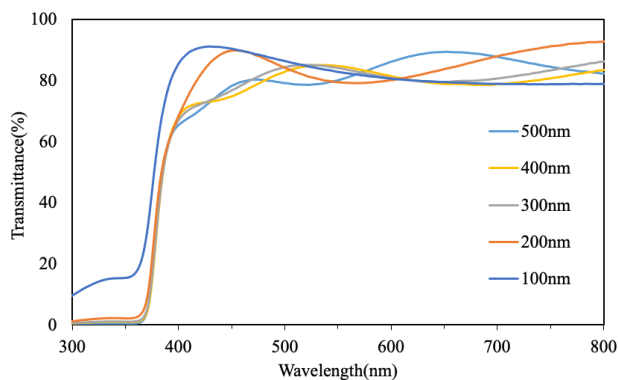


図 4.2.4 酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果

図 4.2.4 に酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果を示す。図 4.2.4 より、可視光の範囲で透過率が 78%以上と高い透過率を示した。

### 4.3 結果のまとめ

酸化亜鉛薄膜の膜厚が大きくなるにつれ膜厚 500nm が最も表面粗さと、表面積が大きくなり膜厚 500nm で表面粗さ 25.53nm、表面積  $5.1\mu\text{m}^2$  と最も大きくなった。XRD の測定結果より全ての膜厚で(002)ピーク強度が最も強く、C 軸配向性の良い結晶であることが確認できた。また、膜厚が大きくなるにつれ回折 X 線強度が良くなり FWHM の値が小さくなる傾向にあり膜厚 500nm が最も結晶性が良くなったと考える。透過率は膜厚を大きくしても下がらず、可視光領域で 78%以上と高い値になった。

### 4.4 考察

膜厚が大きくなる事で結晶性が良くなる事について考察する。ガラス基板上に初めに成膜される酸化亜鉛はガラス基板との界面の整合性が合わず、結晶性の良くない薄膜が形成される。しかし、次第に酸化亜鉛薄膜上に膜が形成されるため界面の整合性が合い結晶性が良くなるので、膜厚が大きくなるにつれ結晶性が良くなっていくと考える。



## 第5章 酸化亜鉛ナノロッドのコアシェル構造の合成と特性評価

### 5.1 実験内容

第5章では、RFマグネトロンスパッタリング法 (ANELVA E-200S) でガラス基板上に AZO を 300nm 成膜し、次に AZO 基板の上に CBD 法で酸化亜鉛ナノロッドを 5 時間成長させ、酸化亜鉛ナノロッドに Mist CVD 法で酸化亜鉛を (5, 10, 15, 20min) 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なった。なお、酸化亜鉛のコーティングは第4章の成膜条件と同じにし、ガスは Air を用いた。表 5.1-1 に RF マグネトロンスパッタリング法の条件、表 5.1-2 に CBD 法の条件を示す。

表 5.1-1 RF マグネトロンスパッタリング法の実験条件

薄膜	膜厚 (nm)	Arガス (sccm)	温度 (°C)	圧力 (Pa)	出力 (W)	WD (mm)
AZO	300	30	180	1	80	80

表 5.1-2 CBD 法の実験条件

基板	時間(h)	温度(°C)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O(mol/L)	HMTA(mol/L)	モル比	溶液濃度 (wt%)
AZO/Glass	5h	95	0.025	0.0125	2 : 1	40

次に、酸化亜鉛ナノロッドに酸化亜鉛、AZO、酸化チタンを 5 分間コーティングし、構造特性、光学特性の評価を行った。表 5.1-3 に AZO コーティング条件、表 5.1-4 に酸化チタンコーティング条件を示す。酸化亜鉛コーティング条件はコーティング時間依存性分析の酸化亜鉛コーティング条件と同じにした。

表 5.1-3 AZO コーティング条件

溶質	Acetylacetonate zinc, 1-hydrate, Aluminum acetylacetonate
溶媒	Methanol:H <sub>2</sub> O = 9:1
Alドーピング濃度(wt%)	2
モル濃度 (mol/L)	0.04
キャリアガス、流量 (L/min)	Air, 2.5
希釈ガス、流量 (L/min)	Air, 4.5
成膜温度 (°C)	400

表 5.1-4 酸化チタンコーティング条件

溶質	Titanium tetraisopropoxide (TTIP)
溶媒	Methanol
モル濃度(mol/L)	0.2
キャリアガス、流量(L/min)	Air, 2.5
希釈ガス、流量(L/min)	Air, 4.5
成膜温度(°C)	400

## 5.2 酸化亜鉛コーティング時間依存性分析

### 5.2.1 構造特性評価 (SEM)

図 5.2.1 に酸化亜鉛コーティングした酸化亜鉛ナノロッドの(1)表面図(2)断面図の SEM 像を示す。図 5.2.1 の表面図より、六方晶ウルツ鉱構造の六角形が観測できた。また、コーティング時間が長くなるにつれて酸化亜鉛ナノロッドの直径が、コーティングを行っていない時の直径 100nm から、20 分間コーティングを行なった後は直径 350nm と 150nm 大きくなった。図 5.2.1 の断面図より、酸化亜鉛ナノロッドが基板に対して垂直に成長していることが確認できた。酸化亜鉛を 5 分間コーティングした後はナノロッドの側面に凹凸が確認でき、ナノロッドの幅が大きくなった。10 分間コーティングを行なった後は、凹凸が更に大きくなりナノロッドの幅も更に大きくなり、表面積が大きくなったと考える。15 分間コーティングを行なった後は、ナノロッドの側面よりもナノロッドの上面への成長が確認でき、20 分間コーティングした後は、隣り合うナノロッドが結合しているのが確認できた。このことよりコーティング時間が長くなるにつれナノロッド間の隙間が小さくなり、溶液のミストが隙間に入りにくくなることで上面への成長が著しくなったと考える。コーティング時間が 10 分間までは 100nm 程度の隙間が多く確認できたが、15 分間ではそのような隙間が減少し、20 分間ではほとんど確認できた。

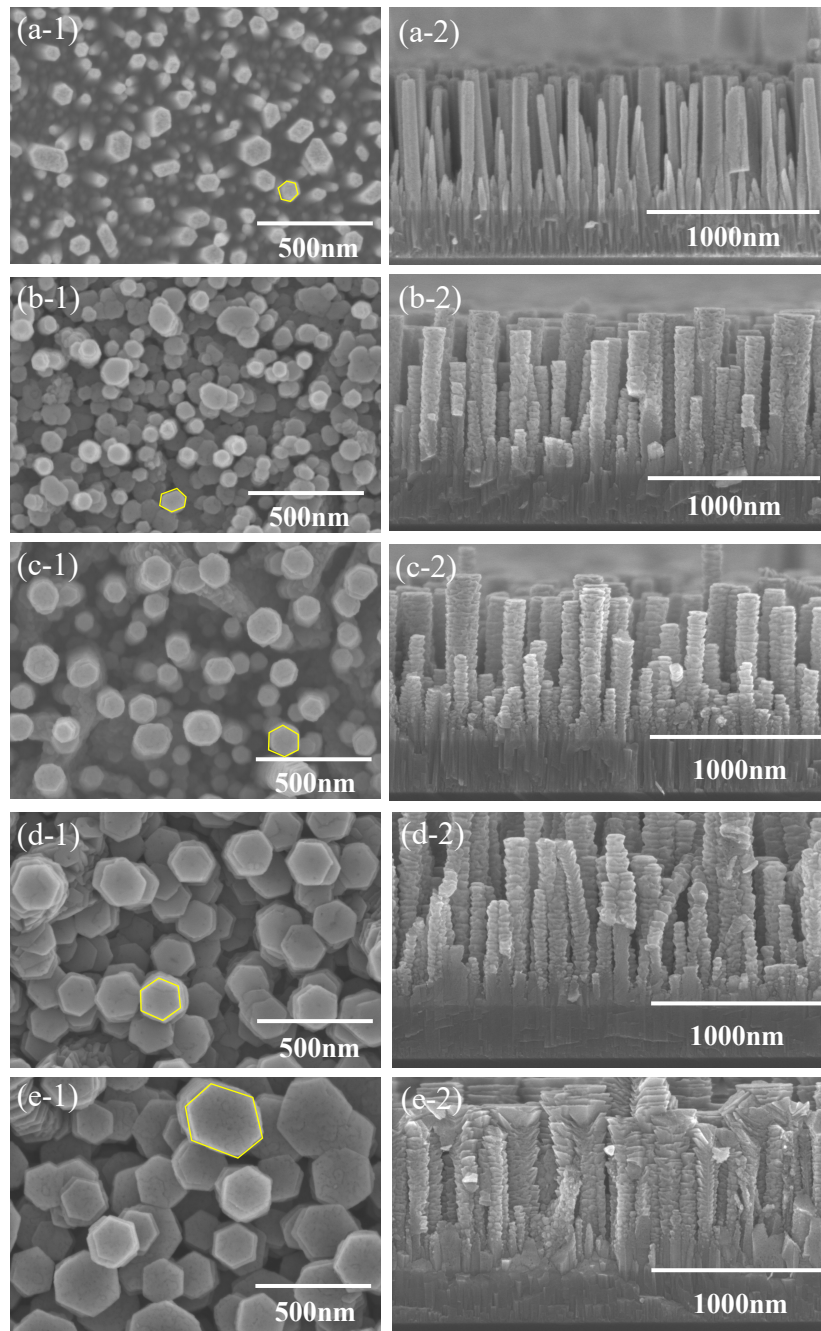


図 5.2.1 ZnO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の SEM 像  
 (1) 表面図 (2)断面図 (a) 0min (b) 5min (c) 10min (d) 15min (e) 20min

### 5.2.2 構造特性評価 (XRD)

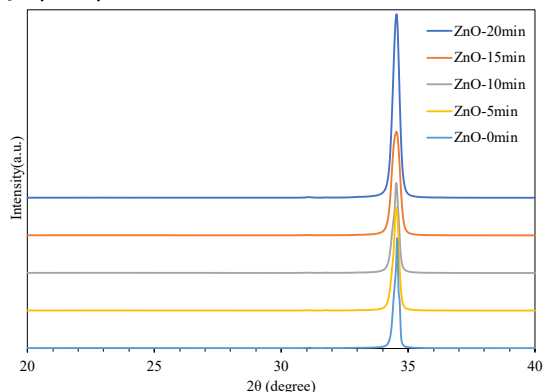


図 5.2.2 ZnO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の XRD の 2θ パターン

図 5.2.2 に ZnO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の XRD の 2θ パターンのグラフを示す。図 5.2.2 より成膜時間によらず格子面(002)ピークが観測できた。このことから、C 軸配向性の良い結晶であることが確認でき、これは SEM の断面図の結果と一致する。コーティング時間が長くなるにつれ回折 X 線強度が大きくなる傾向にあった。コーティングを行っていない状態が最もピーク強度が小さく、20 分間コーティングを行なった状態が最もピーク強度が大きくなった。以上の結果から 20 分間コーティングを行なった試料が最も結晶性が良かった。

### 5.2.3 光学特性評価 (透過率測定結果)

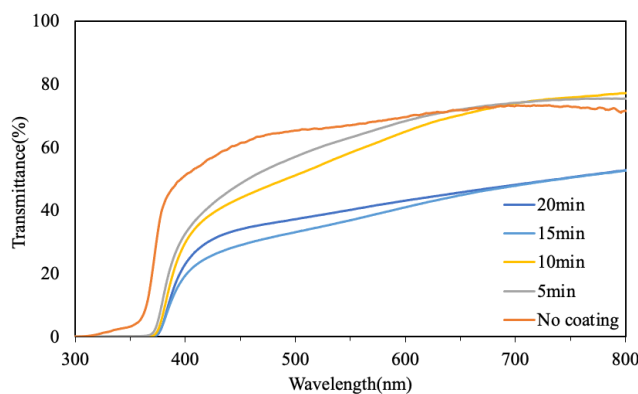


図 5.2.3 ZnO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の透過率測定結果

図 5.2.3 に ZnO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の透過率測定の結果を示す。図 5.2.3 よりコーティング時間が長くなるにつれて波長 500nm の透過率がおおよそ 65%から 33%まで低下した。これは、コーティングする事で酸化亜鉛の量が増加し、光がより反射、散乱されたからだと考える。

### 5.3 コアシェル構造の特性評価

#### 5.3.1 AZO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の構造特性評価 (SEM, EDS, XRD)

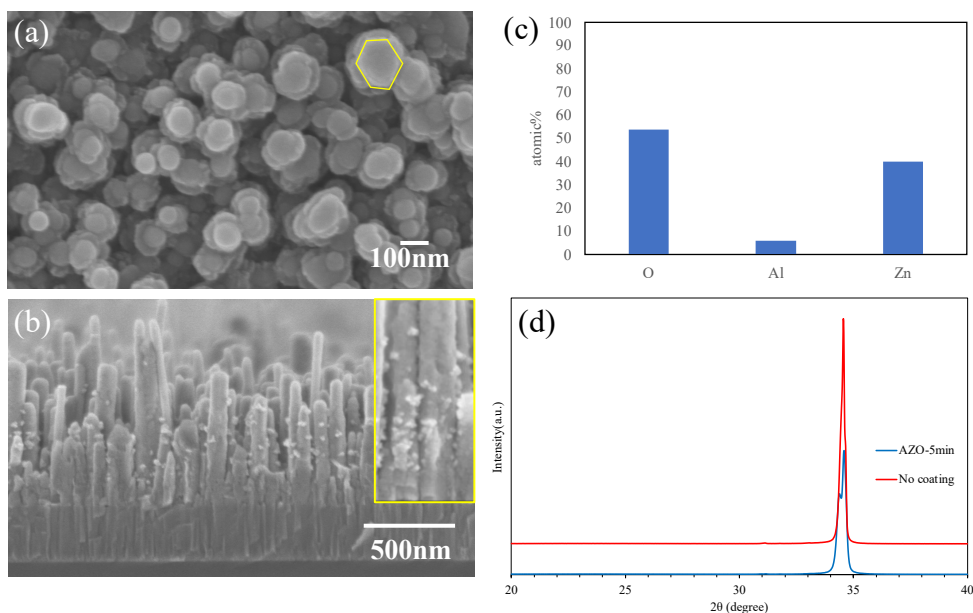


図 5.3.1 AZO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の構造評価  
(a)表面図 (b)断面図 (c) EDS 測定結果 (d) XRD の 2θ パターン

図 5.3.1 に AZO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の SEM 像、EDS 測定結果、XRD の 2θ パターンの結果を示す。図 5.3.1(a)より六方晶ウルツ鉱構造の六角形が確認できた。また、100nm 以上の隙間が確認できた。図 5.3.1(b)より酸化亜鉛ナノロッドの側面に小さな凹凸と粒状の粒子が確認でき AZO がコーティングされているのが確認できた。図 5.3.1(c)は酸素元素、アルミニウム元素、亜鉛元素の割合を示している。図 5.3.1(c)よりアルミニウム元素の存在が確認でき、酸化亜鉛ナノロッドに AZO がコーティングされていることが確認できた。図 5.3.1(d)より、酸化亜鉛の格子面(002)ピークが観測できた。この結果からもナノロッド表面に AZO がコーティングされているのが確認できた。コーティングを行っていない時より(002)ピーク強度が小さくなった。これは酸化亜鉛ナノロッドの表面に AZO がコーティングされたからだと考える。

### 5.3.2 TiO<sub>2</sub>/ZnO ナノロッドコアシェル構造の構造特性評価 (XRD, EDS, XRD)

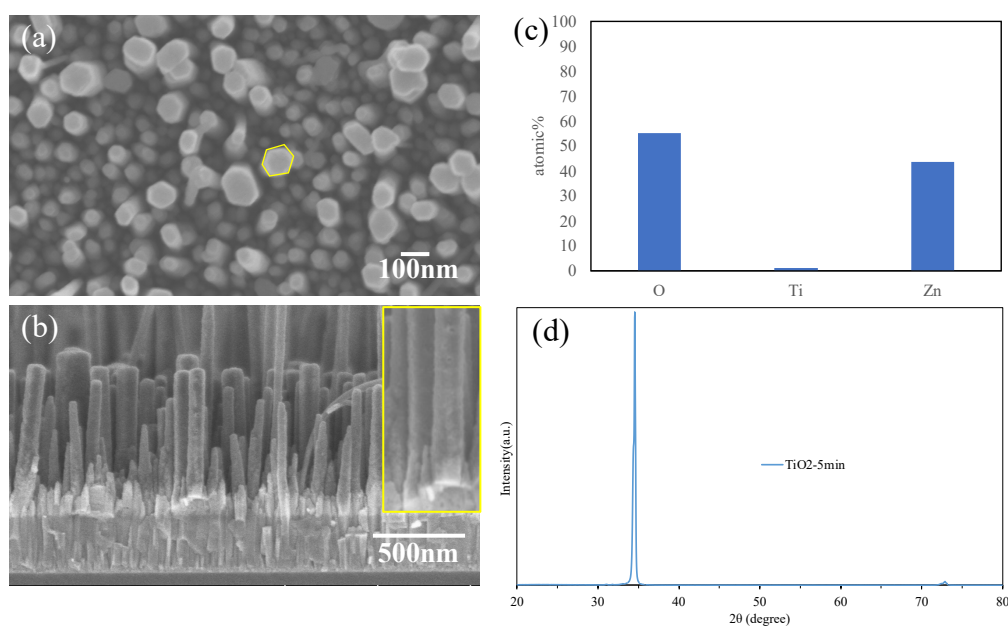


図 5.3.2 TiO<sub>2</sub>/ZnO ナノロッドコアシェル構造の構造評価  
(a)表面図 (b)断面図 (c) EDS 測定結果 (d) XRD の 2θ パターン

図 5.3.2 に TiO<sub>2</sub>/ZnO ナノロッドコアシェル構造の SEM 像、EDS 測定結果、XRD の 2θ パターンの結果を示す。図 5.3.2(a)より六方晶ウルツ鉱構造の六角形が確認できた。また、100nm 以上の隙間が確認できた。図 5.3.2(b)より酸化亜鉛ナノロッドの側面に小さな凹凸が確認でき酸化チタンが薄くコーティングされているのが確認できた。図 5.3.2(c)は EDS の結果で、酸素元素、チタン元素、亜鉛元素の割合を示している。図 5.3.2(c)よりチタン元素が少し存在している事が確認でき、酸化亜鉛ナノロッドに酸化チタンがコーティングされていることが確認できた。図 5.3.2(d)より、酸化亜鉛の格子面(002)ピークが確認できたが、酸化チタン特有のピークが確認できなかった。これは、成膜された酸化チタンの層が薄いことが原因であると考えられる。

### 5.3.3 コアシェル構造の光学特性評価 (透過率測定)

図 5.3.3 にコアシェル構造の透過率測定結果を示す。図 5.3.3 より酸化チタンと AZO をコーティングした酸化亜鉛ナノロッドの透過率は可視光領域で 70% 以上あり、コーティングしていない酸化亜鉛ナノロッドより透過率が高くなった。酸化亜鉛をコーティングしたナノロッドは低波長側の透過率が小さくなった。

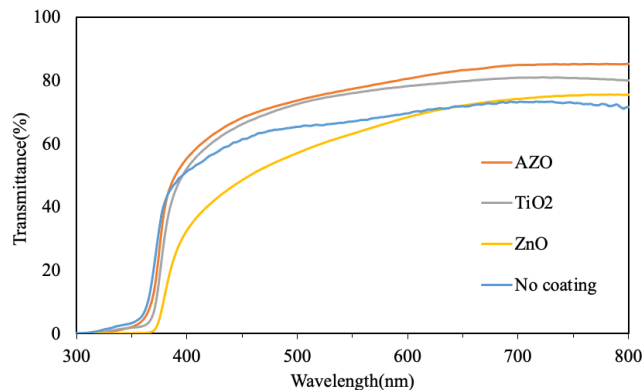


図 5.3.3 コアシェル構造の透過率測定結果

#### 5.4 結果のまとめ

酸化亜鉛コーティング時間依存性分析の結果から、酸化亜鉛ナノロッドに酸化亜鉛がコーティングされていることが確認でき、コーティング時間が長くなるにつれ酸化亜鉛ナノロッドの直径が大きくなった。しかし、コーティング時間が長くなるにつれ 100nm 程度の間隙が減少した。コーティング時間を長くするにつれ結晶性が良くなる傾向にあったが、透過率は減少した。

TiO<sub>2</sub>、AZO コーティングした ZnO ナノロッドコアシェル構造の構造特性評価の SEM と XRD の結果から酸化チタンと AZO が酸化亜鉛ナノロッドにコーティングされているのが確認できた。コアシェル構造の(002)ピーク強度を比較すると、酸化亜鉛をコーティングすると最もピーク強度が大きくなり、次にコーティングしていないナノロッドのピーク強度が大きくなった。3 番目に AZO コーティングのピーク強度が大きくなり、酸化チタンコーティングが最もピーク強度が小さくなった。酸化亜鉛をコーティングした場合はコーティングしていない時より透過率が低くなったが、酸化チタンと AZO をコーティングすると透過率が向上した。

#### 5.5 考察

コーティングしたナノロッドのピーク強度が小さくなった事について考察する。酸化亜鉛をコーティングするとピーク強度が少し小さくなったのは、酸化亜鉛薄膜のピーク強度が 3.4 章の結果から分かるように酸化亜鉛ナノロッドよりも小さく、それが影響したからだと考える。AZO の(002)のピーク位置は酸化亜鉛の(002)ピーク位置と少し異なるために酸化亜鉛をコーティングした時よりもピーク強度が小さくなったのだと考える。酸化チタンは酸化亜鉛の(002)ピーク位置にピークが存在しないため、それが影響し最もピーク強度が小さくなったのだと考える。

## 第 6 章 光触媒効果の評価

### 6.1 実験内容

第 6 章では、光触媒反応を示すか評価するために光分解効果の評価を行なった。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 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) のメチルレッド(MR)水溶液を作り、光が当たらないように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。

### 6.2 酸化亜鉛薄膜の光分解効果の評価

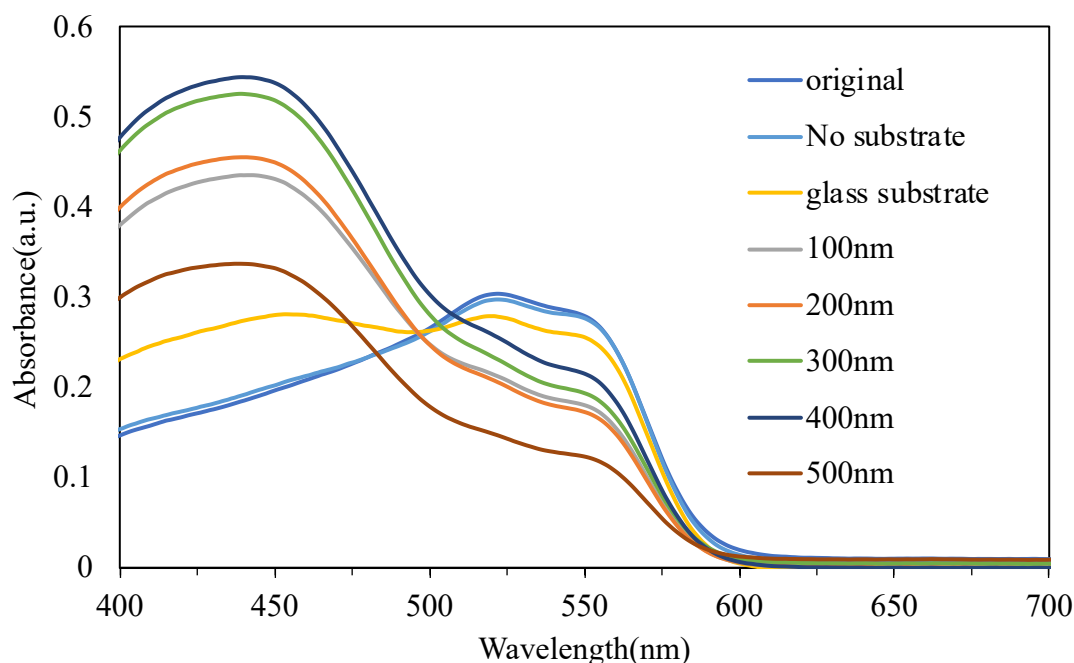


図 6.2 酸化亜鉛薄膜による MR 水溶液の光分解効果測定結果

図 6.2 に Mist CVD 法による酸化亜鉛薄膜の MR 水溶液の光分解効果測定結果を示す。図 6.2 より original は光分解前の MR 水溶液の吸光度を表しており、520nm で最も高い吸光度を示し、MR 水溶液の赤色と一致する。実験前の MR 水溶液と比較すると、光分解が進むにつれ吸光度は低下する。溶液の吸光度はランベルト-ベールの法則から求める事ができる。[19] (式 4)

$$A = Kbc \quad (\text{式 4})$$



この式の  $A$  は吸光度、 $K$  は比例定数、 $b$  は標準セルの光路長、 $c$  は標準セル内の溶液のモル濃度を表している。この式は、吸光度  $A$  は溶液の厚さ  $b$  (標準セルの光路長) 溶液の濃度  $c$  に比例することを示している。本研究では標準セル ( $b$  : 一定) を用いたため吸光度は濃度の一次関数となっている。[20]  
また、一次反応の時間と濃度の関係は

$$\ln C - \ln C_0 = \ln \left( \frac{c}{c_0} \right) = kt \quad (\text{式 5})$$

と表すことができる。[21,22]ここで  $k$  は反応速度定数、 $t$  は反応時間を示している。(式 5) を変形すると

$$k = \frac{\ln \left( \frac{c}{c_0} \right)}{t} \quad (\text{式 6})$$

となる。

図 6.2 より基板を入れない状態では光分解効果が確認できなかった。このことから、紫外線による MR の直接的な分解はなかった事が確認できた。しかし、ガラス基板だけを入れた状態ではわずかに光分解の効果が見られ、実験中にガラス基板が蛍光していた。酸化亜鉛薄膜による光分解効果が確認できた。酸化亜鉛薄膜の試料は 480nm から 620nm の範囲で、光分解前の MR 水溶液の吸光度と比較すると吸光度が全ての試料で下がっていることから光分解効果があることが確認できた。また、酸化亜鉛の膜厚が 100nm から 200nm になると吸光度が小さくなった。このこと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り、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。最も光分解効果が大きかった膜厚 500nm の反応速度定数  $k(t=300)$  を求めると  $0.00236 \text{ min}^{-1}$  であった。

反応効率  $E$  を以下の式から求めると、

$$E = \left( \frac{c_0 - c}{c_0} \right) \times 100 \quad (\text{式 7})$$

51%であった。

### 6.3 ZnO/ZnO ナノロッドコアシェル構造の光分解効果の評価

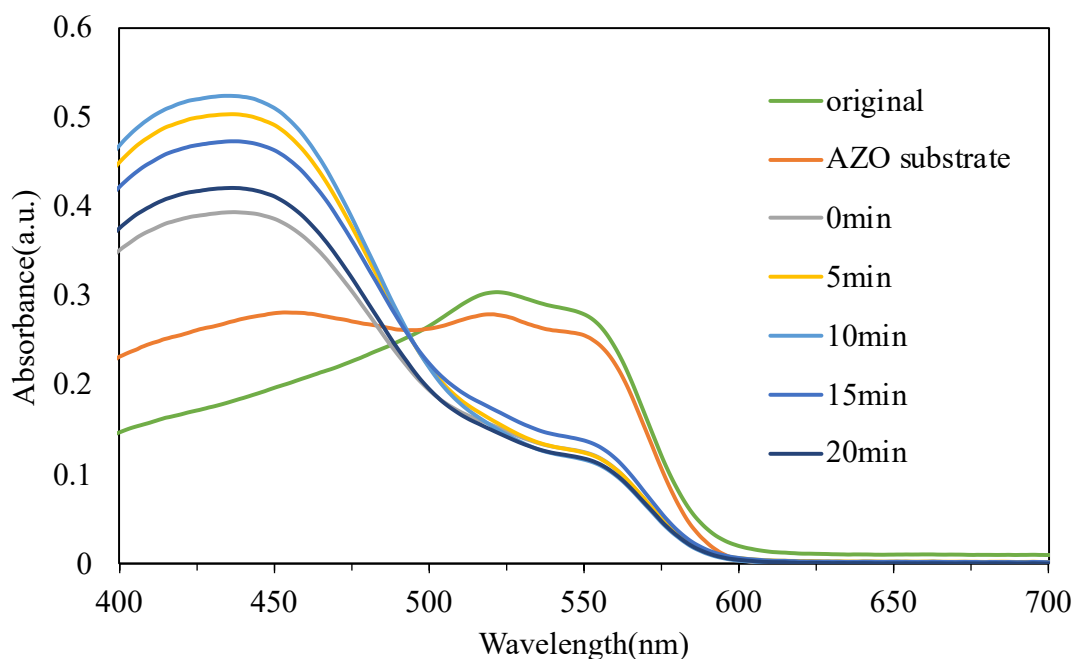


図 6.3 酸化亜鉛コアシェル構造による MR 水溶液の光分解効果測定結果

図 6.3 に酸化亜鉛コアシェル構造の MR 水溶液の光分解効果測定結果を示す。図 6.3 より AZO 基板だけを入れた状態ではわずかに光分解効果が確認できた。これは、AZO に酸化亜鉛が含まれているからだと考える。ナノロッドコアシェル構造では、490nm から 700nm の範囲で、光分解前の MR 水溶液の吸光度と比較すると吸光度が全ての試料で下がっていることから光分解効果があることが確認できた。コーティング時間が 5 分から 15 分ではコーティングの効果があまり見られなかった。20 分コーティングすることで光分解効果が最も良くなった。これは(002)ピーク強度がコーティングしていないナノロッドの 3 倍ほどの大きさになり、表面積も大きくなったからだと考える。6.2 の結果と比較して、酸化亜鉛コーティングしたナノロッドは全体的に酸化亜鉛薄膜の試料よりも高い光分解効果を示した。20 分間コーティングした試料の反応速度定数  $k$  は  $0.00234 \text{ min}^{-1}$  であった。また、反応効率は 50% であった。

#### 6.4 コアシェル構造の光分解効果の評価

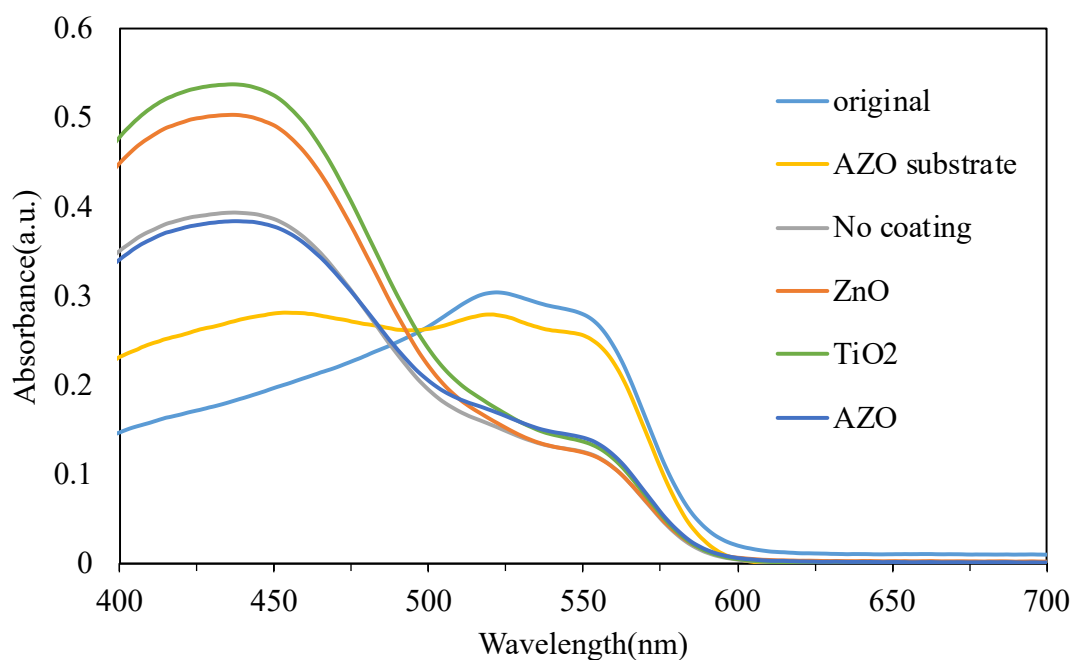


図 6.4 コアシェル構造による MR 水溶液の光分解効果測定結果

図 6.4 にコアシェル構造による MR 水溶液の光分解効果測定結果を示す。図 6.4 より 490nm から 700nm の範囲で、光分解前の MR 水溶液の吸光度と比較すると吸光度が全ての試料で下がっていることから光分解効果があることが確認できた。コーティングしていないナノロッドが最も光分解効果が大きく、次に酸化亜鉛コーティングしたナノロッド、その次に AZO コーティングしたナノロッド、最後に酸化チタンコーティングしたナノロッドの順に光分解効果が小さくなった。コーティングする事で光分解効果が小さくなったのは、コーティング時間が短いことで表面積の変化がなく、結晶性が低下したからだと考える。ノーコーティングの反応速度定数は  $0.00222 \text{ min}^{-1}$  であり、反応効率は 49%であった。

## 6.5 まとめ

酸化亜鉛薄膜による光分解効果が確認できた。酸化亜鉛薄膜を用いて光分解効果の評価を行った際、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。これは、表面積と結晶性が良くなった事に起因すると考える。500nmの試料の反応速度定数  $k$  は  $0.00236 \text{ min}^{-1}$  で反応効率は 51%であった。

酸化亜鉛ナノロッドによる光分解効果が確認できた。酸化亜鉛ナノロッドに酸化亜鉛を、コーティング時間を変えコーティングを行った試料の評価は、コーティング時間 20 分が最も光分解効果があった。結晶性が良く、表面積の大きさが大きくなると光分解効果が大きくなる事が確認できた。全体的に酸化亜鉛薄膜よりも大きな光分解効果を示した。20 分間コーティングした試料の反応速度定数  $k$  は  $0.00234 \text{ min}^{-1}$  で反応効率は 50%であった。

全てのコアシェル構造で光分解効果が確認できた。酸化亜鉛ナノロッドに異なる物質をコーティングした試料の評価では、コーティングしていないナノロッドが最も光分解効果が大きく、次に酸化亜鉛コーティングしたナノロッド、その次に AZO コーティングしたナノロッド、最後に酸化チタンコーティングしたナノロッドの順に光分解効果が最も小さくなった。コーティングする事で光分解効果が小さくなったのは、コーティング時間が短いことで表面積の変化がなく、結晶性が低下したからだと考える。ノーコーティングの試料の反応速度定数  $k$  は  $0.00222 \text{ min}^{-1}$  で反応効率は 49%であった。全ての光分解効果の評価で結晶性と表面積が大きくなると光分解効果が大きくなる事が確認できた。

## 第7章

### 結論

本論文は、酸化亜鉛の持つ特性を生かし光触媒に応用するための研究を行ったものである。具体的な方法は、(3章) Mist CVD 法を用いた酸化亜鉛薄膜のガス・溶液濃度依存性分析 (4章) Mist CVD 法を用いた酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析 (5章) 酸化亜鉛をコーティングした酸化亜鉛ナノロッドのコーティング時間依存性分析 (6章) 光分解効果の評価である。本章では本論文の内容をまとめる。

### 3章

3章では、Mist CVD 法を用いてガス依存性、溶液濃度依存性について研究を行った。その結果、ガスに窒素を使用した方が Air を使用するより全体的に結晶性が良くなることが確認できた。また、ガスに窒素を使用して溶液濃度が 0.04mol/L の時に最も結晶性が良く、酸化亜鉛薄膜を成膜する最適な条件であることがわかった。

### 4章

4章では、ガスに窒素、溶液濃度 0.04mol/L の条件で酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性について研究を行った。膜厚を大きくすることで表面粗さと表面積が大きくなった。また、膜厚が大きくなるにつれ結晶性が良くなる傾向にあった。透過率に関しても、膜厚を大きくしても大きく値が下がる事がなく、可視光領域で 75% 以上と高い透過率を示した。

### 5章

5章では、コアシェル構造について研究を行った。その中で、酸化亜鉛のコーティング時間依存性分析についての研究、酸化チタン・AZO コアシェル構造の構造特性評価、コアシェル構造の光学特性評価の研究を行った。コーティング時間依存性分析の結果から、コーティング時間を長くする事で結晶性が良くなる事が確認できた。最も結晶性が良かったのは成膜時間が 5 分の時であった。酸化チタン・AZO コアシェル構造の構造特性評価の結果から、酸化チタンと AZO が酸化亜鉛ナノロッドにコーティングされているのが確認できた。また、ナノロッドに酸化亜鉛をコーティングすることで(002)ピーク強度がコーティングしていない時より大きくなり、酸化チタン、AZO をコーティングすることでコーティングしていない時よりピーク強度が小さくなった。コアシェル構造の光学特性評価の結果から、酸化亜鉛をコーティングした場合はコーティングしていない時より透過率が低くなったが、酸化チタンと AZO をコーティングすると透過率が向上した。

## 6章

6章では、光触媒反応の効果を評価するために光分解効果の評価を行った。全ての試料で光分解効果が確認できた。酸化亜鉛薄膜を用いた光分解効果の評価では、膜厚が大きくなるに光分解効果が大きくなる傾向にあった。これは、表面積と結晶性が良くなった事に起因すると考える。酸化亜鉛ナノロッドにコーティング時間を変え酸化亜鉛をコーティングした試料の評価では、全体的に酸化亜鉛薄膜よりも大きな光分解効果を示した。酸化亜鉛薄膜より酸化亜鉛ナノロッドの光分解効果が大きくなったことから表面積と結晶性が大きくなることで光分解効果が大きくなる事が確認できた。

酸化亜鉛ナノロッドに酸化亜鉛・酸化チタン・AZOをMist CVD法で5分間コーティングした試料の評価の結果から、コーティングしていないナノロッドの光分解効果が最も大きくなり、次に酸化亜鉛をコーティングしたナノロッド、その次にAZOをコーティングしたナノロッド、最後に酸化チタンをコーティングしたナノロッドの順番となった。これは、酸化亜鉛、AZO、酸化チタンをコーティングしても表面積の変化がほとんどなく(002)ピーク強度が小さくなったからだと考える。

本論文において6章の結果より酸化亜鉛薄膜では波長480nmから620nm、酸化亜鉛ナノロッドコアシェル構造では波長490nmから700nmの範囲で光分解効果がある事が確認できた。酸化亜鉛ナノロッドの方が酸化亜鉛薄膜よりも光分解効果が大きい事がわかり、将来の光触媒材料への応用への知見の一つとなった。しかし、大きな光分解効果を示す波長域が小さいといった課題や、光を照射した環境や暗所で実際にどれだけ抗菌効果を示すのか研究を行う必要があるなど実用化する為乗り越えるべき課題はまだある。健康で健やかな社会の実現のためにも今後の研究の進捗に期待したい。

## 参考文献

- [1] 正橋 直哉：「光触媒酸化チタンの基礎と応用」
- [2] 久富隆史ら：「エネルギー変換型光触媒」：共立出版
- [3] 藤嶋 昭：「第一人者が明かす光触媒の全て」
- [4] 堺化学工業株式会社 無機材料営業部：「酸化亜鉛～抗菌・抗ウイルス効果のご紹介～」
- [5] 八百隆文ら：「ZnO 系の最新技術と応用」：シーエムシー出版
- [6] 松 永 是：化 学 と 生 物, 22, 754 (1984)
- [7] 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡辺俊也：光触媒のしくみ, 日本実業出版社 (2002) pp.134-135.
- [8] 高知工科大学総合研究所マテリアルデザインセンター：「酸化亜鉛物語 | ZnO-高知工科大学 酸化亜鉛プロジェクト」
- [9] 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
- [10]川原村 敏幸：ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究
- [11] B. Cao, W. Cai. From ZnO nanorods to nanoplates: chemical bath deposition growth and surfacerelated emissions. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 680-685.
- [12] HITACHI: 「原子間力顕微鏡」  
[https://www.hitachi-hightech.com/jp/science/technical/tech/microscopes/spm/principle/b\\_2\\_afm.html](https://www.hitachi-hightech.com/jp/science/technical/tech/microscopes/spm/principle/b_2_afm.html)
- [13] JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会：「走査電子顕微鏡(S E M)の原理と応用」
- [14] JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会：「X線回折装置の原理と応用」
- [15] 株式会社 日立ハイテクサイエンス 分光光度計基礎講座  
<http://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/ana/uv/basic/>
- [16] X. Wu, Z. Zhang, C. Xia, B. Chen, X. Jin, Z. Huang, Y.-G. Liu, M. Fang, X. Min. Magnetically recoverable Ni@C composites: The synthesis by carbonization and adsorption for Fe<sup>3+</sup>. *J. Alloys Compd.* 718 (2017) 15-21.
- [17] 釜谷 美則：「入門講座 “はかる”ための基礎知識 吸光光度法」
- [18] 小木 修：「微分方程式で理解する反応速度論」
- [19] Wai, H.S.; Li, C. Effect of Aluminum Doping Ratios on the Properties of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films Deposited by Mist Chemical Vapor Deposition Method Applying for Photocatalysis. *Nanomaterials* 2022, 12, 195.