

ワイドバンドギャップを有する酸化亜鉛の微細構造制御と
光エネルギー利用に関する研究

2012 年度

上野 慎太郎

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	上野 慎太郎
主 論 文 題 目： ワイドバンドギャップを有する酸化亜鉛の微細構造制御と光エネルギー利用に関する研究				
(内容の要旨) 機能性材料の特性は、その材料の持つ微細構造に強く依存する。よってこれらの材料では、ナノ～マイクロメートルスケールにおいて構造を制御する研究が盛んにおこなわれている。本研究では、溶液法を用いて幅広いバンドギャップを持つ金属氧化物材料の微細構造をデザインし、色素増感太陽電池(DSSC)及び蛍光体への応用展開を目指した。 第1章に、本研究の背景と関連する研究例について概説した。 第2章では、研究に使用した試薬、装置及び分析方法についてまとめた。 第3章では、化学浴析出法において、溶液の過飽和比を制御することで新たな形態を持つ ZnO 膜を作製した。この膜は芽キャベツ状の ZnO 粒子が密に充填された形態を持っており、光捕集及び電子輸送の観点から DSSC に適した構造を持っていた。また、様々な溶液法から得られた異なる微細構造を持つ ZnO 膜を DSSC に応用することで、電池特性の改善には ZnO 電極が電子輸送を効率的におこなえる微細構造とすることが特に重要であるとの知見を得た。 第4章では、ZnO 系 DSSC の光電極において問題とされている再結合の抑制に取り組んだ。再結合サイトとして働く ZnO の表面欠陥を、熱処理時に起こる焼結を利用することによって減少させ、開放電圧(V_{oc})を増加させることに成功した。ただしこの方法では表面積が減少して短絡電流密度(J_{sc})が低下するため変換効率を改善するまでには至らなかった。 第5章では、第4章の結果を受けて、電極のコンポジット化という異なるアプローチで色素増感 ZnO 電極における再結合の抑制を試みた。再結合は ZnO/電解質溶液界面で起こるため、ZnO 電極に対しゾル-ゲル法を用いて SiO ₂ 、Nb ₂ O ₅ 、TiO ₂ 及び ZrO ₂ のナノコーティングをおこない、再結合の抑制を試みた。いずれのコーティング電極においても V_{oc} の増加が認められたが、これはナノコーティング層による再結合抑制効果、或いは電極のフラットバンドポテンシャルのネガティブシフトに起因すると考えられる。またこれらのナノコーティング層は、熱処理の際 ZnO 粒子の成長を抑制することが分かり、熱処理後も高い比表面積を維持した ZnO 電極を作製することができた。これらの再結合抑制効果及び粒成長抑制効果は、コーティング層の厚さや被覆率といった構造に影響を受けるため、コーティング溶液と膜の反応を制御することが重要である。最終的に Nb ₂ O ₅ のナノコーティングによって、コーティング処理をおこなっていない ZnO 電極で 4.6% 程度であった変換効率を、5.2% へと向上させることができた。 第6章では、水溶液プロセスを用いて低温で ZnO 粒子の合成をおこなった。得られた数 μm の ZnO 粒子は、原料の亜鉛塩の種類によって形態が異なり、その光学特性にも違いが見られた。この違いは ZnO 粒子を構成する結晶子のサイズによるもので、吸収端及び発光・励起ピークのブルーシフトが観測された。このように量子サイズ効果が見られたのは、ZnO 粒子がナノサイズの ZnO 結晶子から構成されているという微細構造に起因する。さらに前駆溶液に複数の亜鉛源を用いて、その組成を調整すると核生成速度が制御できることを見出した。これを応用して、サイズ効果により ZnO 粒子の光学特性を連続的に変化させるチューニングが可能であることを示した。 第7章に、結論として各章で得られた内容をまとめ、本研究の成果を要約した。				
				以上

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number 81045876	SURNAME, First name UENO, Shintaro
Title A Study on Microstructural Control of Zinc Oxide Having Wide Band Gap and Its Photoenergy Applications		
Abstract <p>The microstructural design of functional materials is of great interest because their functionalities depend largely on their structures in nano- and micrometer scale. Actually, the microstructure of various kinds of metal oxides can be modified by using solution processes. In this study, structurally controlled metal oxide semiconductors with wide band gaps were synthesized by using a variety of solution methods and applied as photoenergy materials to dye-sensitized solar cells (DSSCs) and phosphors.</p> <p>Chapter 1 summarizes the background and previous studies.</p> <p>Chapter 2 describes information on materials and analytical apparatuses used in this study with explanation of the fundamental principle of the analyses.</p> <p>Chapter 3 describes the morphological control of ZnO films by employing a chemical bath deposition method with controlling a supersaturation ratio. The resultant films consisted of densely-packed sprouts-like ZnO particles and were suitable for the DSSC application.</p> <p>Chapter 4 describes an attempt to suppress a recombination reaction for DSSCs using ZnO electrodes. Recombination could be suppressed due to the reduction of surface states of the ZnO electrodes by sintering, resulting in the enhancement of an open-circuit voltage (V_{oc}) in DSSCs.</p> <p>Chapter 5 describes nano-coating of the ZnO electrodes, which is another approach to suppress the recombination. Four kinds of metal-oxide coatings were adopted and it was demonstrated that these coating layers could work effectively as an energy barrier for the recombination. An additional effect of these nanocoatings was also found to suppress grain growth of the ZnO particles. As a result, the energy conversion efficiency of the DSSC was improved up to 5.2% for the Nb₂O₅-coated ZnO electrode from 4.6% for the uncoated one.</p> <p>Chapter 6 describes a nanostructural control of low-temperature synthesized ZnO particles and their photoluminescent (PL) properties. The particles showed blue shifts of the absorption edge and excitation properties, indicating the appearance of quantum size effects due to the unique nanostructures. The tuning of band structures and PL properties based on their quantum size effects was possible by controlling nucleation kinetics in reaction solutions.</p> <p>Chapter 7 summarizes the results of this study.</p>		

学位論文 博士（工学）

ワイドバンドギャップを有する酸化亜鉛の微細構造制御と
光エネルギー利用に関する研究

2012 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

上野 慎太郎

第1章 緒論.....	1
1.1 溶液からのナノ粒子の合成.....	1
1.2 半導体物性.....	5
1.2.1 半導体物性とバンド構造	
1.2.2 半導体中でのキャリアの生成	
1.2.3 フェルミ準位	
1.2.4 半導体のフラットバンドポテンシャル	
1.2.5 ナノ粒子におけるバンドベンディング	
1.3 太陽電池.....	18
1.3.1 色素増感太陽電池 (DSSCs: Dye-Sensitized Solar Cells)	
1.3.2 色素増感太陽電池の動作メカニズム	
1.3.2.1 光捕集過程	
1.3.2.2 電子注入過程	
1.3.2.3 電子輸送過程	
1.3.3 太陽電池性能の評価	
1.3.3.1 開放電圧 V_{OC} (open-circuit voltage)	
1.3.3.2 短絡電流密度 J_{SC} (short-circuit photocurrent density)	
1.3.3.3 フィルファクター (fill factor)	
1.3.3.4 エネルギー変換効率 (energy conversion efficiency)	
1.3.4 DSSC 電極材料の選択	
1.3.4.1 ZnO と TiO ₂ の物性値の比較	
1.3.5 電極表面へのコーティングによる電池性能改善へのアプローチ	
1.3.6 フラットバンドポテンシャルのネガティブシフトによる V_{OC} の増加	
1.4 半導体型蛍光体.....	44
1.4.1 ZnO の蛍光特性	
1.4.2 ZnO 量子ドットの光学特性	
1.4.3 ZnO の光学特性のチューニング	
1.5 本研究の目的と概要.....	50
第1章 Reference.....	53

第2章 試薬及び装置に関する情報.....	59
2.1 試薬一覧.....	59
2.2 スライドガラス基板, FTO 基板の洗浄.....	60
2.3 使用装置・分析法.....	60
2.3.1 X線回折 (XRD; X-ray diffraction)	
2.3.2 電子顕微鏡観察	
2.3.3 基板のシート抵抗測定	
2.3.4 熱重量/示差熱分析 (TG-DTA; thermo gravimetric/ Differential thermal analysis)	
2.3.5 紫外・可視・近赤外分光分析	
2.3.5.1 吸光度測定	
2.3.5.2 透過率測定	
2.3.5.3 拡散反射率測定	
2.3.6 蛍光分光分析	
2.3.7 X線光電子分光法 (XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)	
2.3.8 赤外線分光分析 (FT-IR; fourier transform infrared spectroscopy)	
2.3.9 Raman 分光分析	
2.3.10 窒素吸着法	
2.3.11 pH 測定	
2.4 太陽電池性能測定.....	67
2.4.1 セルの作製	
2.4.2 <i>J-V</i> 測定	
2.4.3 暗電流-電圧カーブの測定	
2.4.4 IPCE 測定	
2.4.5 色素吸着量測定	
2.4.6 三電極式セルを用いたフラットバンドポテンシャルの測定	
第2章 Reference.....	74
第3章 溶液プロセスを用いた多孔質 ZnO 膜の作製と DSSC 電極への応用.....	77
3.1 CBD 法による LHZA 粒子の作製.....	77
3.2 芽キャベツ状粒子膜の作製とキャラクタリゼーション.....	79
3.2.1 実験方法 (芽キャベツ状 LHZA 膜の作製)	
3.2.2 実験結果及び考察	
3.3 2nd-CBD 法における過飽和比の影響の調査.....	92

3.3.1	実験方法	
3.3.2	実験結果及び考察	
3.4	1st-CBD, 2nd-CBD における亜鉛原子の消費率.....	94
3.5	芽キャベツ状 ZnO 膜のキャラクタリゼーション	96
3.6	芽キャベツ状 ZnO 膜の DSSC への応用	98
3.6.1	実験方法 (芽キャベツ状 ZnO 電極の作製)	
3.6.2	実験結果及び考察	
3.7	微細構造が DSSC の電池性能に及ぼす影響	102
3.7.1	実験方法 (均一沈殿法による ZnO 膜の作製)	
3.7.2	実験方法 (ドクターブレード法による ZnO 膜の作製)	
3.7.3	実験方法 (バッファ層の作製)	
3.7.4	実験結果及び考察	
3.8	結論.....	111
	第 3 章 Reference.....	112
第 4 章	DSSC 光電極における再結合抑制のためのセラミック科学的アプローチ	115
4.1	焼結.....	115
4.2	FTO コートガラス基板の耐熱性.....	119
4.3	LHZA 膜の熱処理温度が電池性能に及ぼす影響.....	120
4.3.1	実験方法	
4.3.2	実験結果及び考察	
4.4	結論.....	127
	第 4 章 Reference.....	127
第 5 章	ナノコーティングによる色素増感太陽電池電極の性能の改善	129
5.1	シリカコーティングによる再結合の抑制	129
5.1.1	Core-Shell 型シリカコーティング ZnO 粒子の作製と評価	
5.1.2	実験方法 (Core-Shell 型シリカコーティング ZnO 粒子の作製)	
5.1.3	実験結果及び考察 (シリカコーティング ZnO 粒子のキャラクタリゼーション)	
5.1.4	浸漬法によるシリカコーティング ZnO 電極の作製	
5.1.5	実験方法 (浸漬法)	
5.1.6	実験結果及び考察 (浸漬法)	
5.1.7	ディップコート法によるシリカコーティング ZnO 電極の作製	

5.1.8	実験方法 (ディップコート法)	
5.1.9	実験結果及び考察 (ディップコート法)	
5.1.10	シリカコーティング電極の熱処理による効果	
5.1.11	実験方法 (シリカコーティング電極の熱処理)	
5.1.12	実験結果及び考察	
5.2	ニオブアコーティングによる再結合の抑制	155
5.2.1	Nb ₂ O ₅ ゲルのキャラクタリゼーション	
5.2.2	実験方法 (ゲルのキャラクタリゼーション)	
5.2.3	実験結果及び考察 (ゲルのキャラクタリゼーション)	
5.2.4	ディップコート法による多孔質 ZnO 膜へのニオブアコーティング	
5.2.5	実験方法 (ディップコート法による多孔質 ZnO 膜へのニオブアコーティング)	
5.2.6	実験結果及び考察	
5.3	TiO ₂ , ZrO ₂ によるコーティング	165
5.3.1	実験方法 (チタニア, ジルコニアコーティング ZnO 電極の作製)	
5.3.2	実験結果及び考察	
5.4	結論	172
	第5章 Reference	174
第6章	水溶液プロセスによる ZnO 粒子の低温合成と蛍光体への応用	177
6.1	星型 ZnO 粒子の合成とキャラクタリゼーション	177
6.1.1	実験方法 (水溶液プロセスによる ZnO 粒子の合成)	
6.1.2	実験結果及び考察	
6.2	カウンターアニオンが ZnO 粒子の微細構造に与える影響	185
6.2.1	実験方法 (各種亜鉛塩水溶液からの ZnO 粒子の合成)	
6.2.2	実験結果及び考察	
6.3	塩の添加による粒子の形態及び光学特性の変化	195
6.3.1	実験方法 (反応溶液への塩化ナトリウムの添加)	
6.3.2	実験結果及び考察	
6.3.3	アニオン・カチオンの微細構造及び光学特性への影響	
6.3.4	実験方法 (アニオンの微細構造及び光学特性への影響)	
6.3.5	実験方法 (カチオンの微細構造及び光学特性への影響)	
6.3.6	実験結果及び考察	
6.4	サイズ効果を利用したバンドチューニング	206

6.4.1 実験方法	
6.4.2 実験結果及び考察	
6.5 結論.....	209
第6章 Reference.....	210
第7章 総括.....	213
7.1 DSSC の微細構造制御について	213
7.2 量子サイズ効果を示す ZnO 粒子の低温合成と蛍光体への応用について	215
本研究に関連した発表.....	217
謝辞.....	221

第 1 章 緒論

我々の身の回りにある電子機器の中には必ず電子回路が存在しており，それらの電子回路には必ず種々の半導体素子が組み込まれている．電子機器は現代社会において根幹をなす必要不可欠なものであるので，社会に対して半導体が貢献するところは量り知れない．このように半導体素子が多くの電子回路に組み込まれているのは，n 型半導体と p 型半導体の接合の組み合わせにより，整流作用，増幅作用，スイッチング作用を示す様々な半導体素子の作製が可能であり，さらにこれらの素子を組み合わせることにより回路に流れる電流をコントロールすることができるためである．さらにこの pn 接合は，エレクトロルミネッセンスや光起電力効果を示し，光エネルギーと電気エネルギーの変換をおこなうこともできる．これらの極めて有用な特性は半導体の持つバンド構造に起因している．また半導体材料が有用であるのは，その電気的特性がドーピングなどにより精密に制御できる点にある．こうした半導体技術の進歩により，世の中は多くの種類の便利な電子機器で溢れているが，その一方でエネルギーの消費量も急激に増加しており，全世界における一次エネルギー消費量はここ 30 年間で約 1.7 倍になっている^[1]．増え続けるエネルギー需要に対し，現在主要なエネルギー供給源となっている化石燃料の埋蔵量には限りがあるため，世界中でエネルギーの枯渇が問題視されている．例えば火力発電や，航空機，自動車などの燃料などに幅広く使われている石油は，2014 年に生産量のピークを迎え，2050 年までに石油資源の 90% が採掘されるという予測もある^[2]．そこで注目されているのが半永久的に枯渇することのない自然エネルギーを利用した発電である．最近では「再生可能エネルギー」や「グリーンエネルギー」といった，枯渇せずかつ発電時に環境汚染の少ないエネルギーが求められているが，この観点から太陽電池に注目が集まっている．現在主流であるシリコン系の太陽電池も n 型半導体と p 型半導体の接合を利用しており，pn 接合界面に形成される空間電荷層により効果的な電荷分離をおこない，高効率で光エネルギーを電気エネルギーへと変換している．今までエネルギーを消費していた半導体が今度はエネルギーを生産する光起電力デバイスとして，社会を支えようとしている．

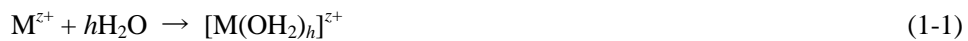
本論文では，ワイドバンドギャップを有する酸化亜鉛膜の色素増感太陽電池電極への応用と，半導体型蛍光体の光学特性の制御に関する研究成果についてまとめる．これら電極膜の作製及び蛍光体粒子の合成には溶液法を用いているので，本章ではまず，熱力学の側面からナノ粒子の析出を支配するパラメータについて解説する．次に半導体の持つ多様な機能の根幹である半導体物性について触れる．それらを踏まえた上で，色素増感太陽電池の研究動向及び半導体型蛍光体の研究例について詳しく見ていく．

1.1 溶液からのナノ粒子の合成

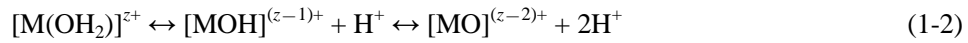
本研究で扱う溶液法の原理は，原料を溶かした溶媒中で化学反応を進行させ，溶液を過

飽和状態とすることで、目的化合物を析出させる方法である。この方法の利点は、溶媒、原料、添加剤等を幅広く選択することが可能で、比較的温和な条件下で生成物を得られることである。これら溶液法は、生成物を核生成・成長反応によって得るボトムアッププロセスであるため、従来のトップダウンプロセスに比べて、特にナノ～マイクロメートルスケールでの微細構造制御に適しており、様々な機能性材料においてナノサイズ化が進められている材料化学の分野において、極めて重要な合成法である。

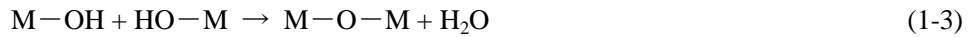
特に金属酸化物の合成においては、原料として金属塩や金属アルコキシドなどが用いられることが多い。例えば水溶液中において、金属イオンは水の配位によって以下のようなアクア錯体を作る。



続いて溶液の pH や金属の電気陰性度などに依存して、金属イオンは様々な加水分解状態をとる。



またリガンドのヒドロキシル基同士の脱水縮合反応により酸化物の生成が起こる。



このように溶液中で酸化物の生成反応が進行し、生成物の濃度が上昇して過飽和な状態になると、過飽和溶液中と飽和溶液中における溶質の化学ポテンシャル差により、結晶化の駆動力が生じ、溶液から結晶の析出が始まる。このとき溶液がどれだけ過飽和な状態にあるかという指標を過飽和比(supersaturation rate) S と呼び、本論文では以下の式で定義する。

$$S = \frac{C}{C_s} \quad (1-4)$$

ここで C は生成物の濃度、 C_s は飽和濃度である。熱力学的に過飽和比 S の大小は核生成速度、核生成数、或いは粒子の析出場所や最終的な粒子の形態を決めるファクターとなる。このように過飽和比 S は合成プロセス全体に渡って反応に寄与するため、これを制御することが溶液法において特に重要となる。

今、溶液から球状の核が均一核生成(homogeneous nucleation)によって析出した状況を想定すると、全体のギブズエネルギー変化 ΔG_r は、

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1-5)$$

と書ける。ここで r は核の半径、 ΔG_v は単位体積あたりの結晶の生成ギブズエネルギー、 γ は表面張力である。ここで(1-5)式、右辺第一項を ΔG_{volume} 、右辺第二項を $\Delta G_{interface}$ とおくと、ギブズエネルギー変化は幼核(embryo)の大きさに対して Fig. 1-1 のように変化し、あるサイズ以上の幼核が出現すると核として安定に存在できることが分かる。このときの核の半径を臨界核半径 r_c と呼び、 ΔG_r は臨界エネルギー ΔG_c をとる。言い換えれば臨界エネルギーは均一核生成に対するエネルギー障壁である。ここで ΔG_c は(1-5)式の関数の極大であることから r_c を求めると、

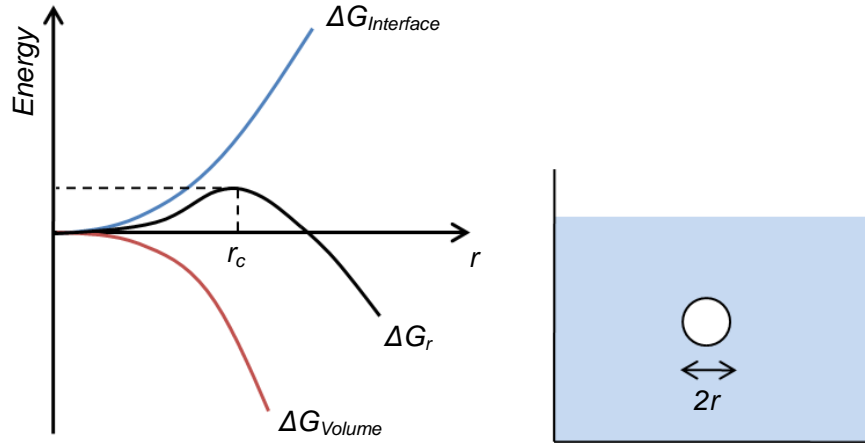


Fig. 1-1 The relationship between the radius and the free energy of embryo under the homogeneous nucleation condition.

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (1-6)$$

さらにこのときの臨界エネルギー ΔG_c は,

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (1-7)$$

となる。また ΔG_v と過飽和比 S の間には以下の関係がある。

$$\Delta G_v = -RTV_m^{-1} \ln S \quad (1-8)$$

ここで R は気体定数, T は絶対温度, V_m はモル体積である。そして(1-7)式及び(1-8)式から以下の(1-9)式が導かれる。

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(RV_m^{-1} \ln S^{-1})^2} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (1-9)$$

この(1-9)式は過飽和比 S の増加が ΔG_c の減少に繋がることを示しており, 溶液が高過飽和な状態において均一核生成が起こりやすくなることを意味している。また核生成速度 R_c は以下の(1-10)式に示すような関係がある。

$$R_c \propto \exp(-\Delta G_c / kT) \quad (1-10)$$

ここで k はボルツマン定数, T は絶対温度である。すなわち臨界エネルギー ΔG_c の低下は核生成速度の増加に繋がる。

一方で, 不均一核生成(heterogeneous nucleation)は容器の壁面, 基板の表面, 溶液中に存在する不純物の表面などに起こる核生成であり, 界面エネルギーの減少により臨界エネルギーが均一核生成の場合より小さくなる(Fig. 1-2a)。不均一核生成に関する臨界エネルギー ΔG_c^* は接触角 θ を用いて以下のように表わされる。

$$\Delta G_c^* = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \Delta G_c = f(\theta) \cdot \Delta G_c \quad (1-11)$$

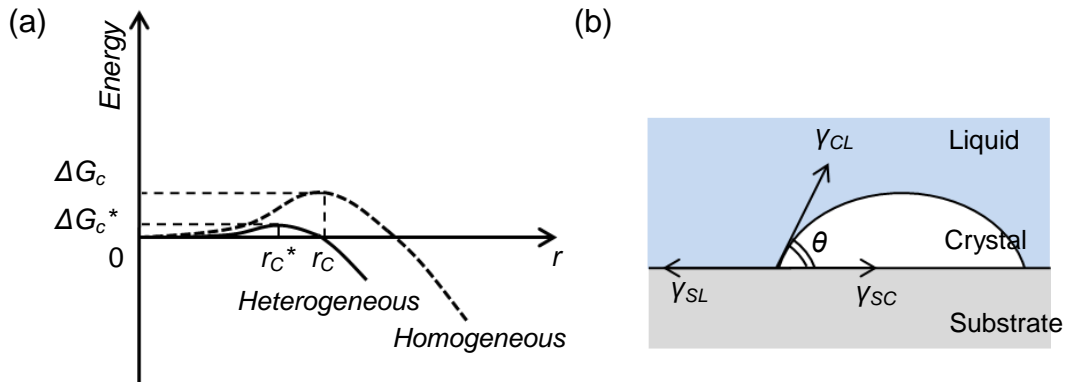


Fig. 1-2 (a) The relationship between the radius and the free energy of embryo under the heterogeneous nucleation condition. (b) The heterogeneous nucleation occurring on the substrate.

接触角 θ は, Fig. 1-2b に示すように基板/液相, 基板/結晶, 結晶/液相界面における表面張力 γ_{SL} , γ_{SC} , γ_{CL} の釣り合いで決まる角度で, 一般に基板と結晶の親和性が高いと, $\theta < \pi/2$ [rad] となる. このとき $f(\theta)$ は $0 \leq \theta \leq \pi$ の範囲において必ず $0 \leq f(\theta) \leq 1$ であるので, $\Delta G_c^* \leq \Delta G_c$ が成り立つ. すなわち過飽和比が十分に小さな領域では不均一核生成の方が支配的となる^[3]. 従って溶液法により基板に対して優先的に結晶を析出させるには, 溶液を低過飽和な状態に保ち, 均一核生成に関する臨界エネルギー ΔG_c を低下させないようにすればよい. 逆に溶液を高過飽和な状態にすれば, 均一核生成に関する臨界エネルギー ΔG_c が低下し, 均一核生成が優先的に起こるようになるため, 溶液バルク中において粒子が得られるようになる.

Fig. 1-3 に溶解度曲線と溶液の状態を示す. 例えば A の状態の溶液があり, 反応によって溶質濃度が増加し, 飽和曲線を超えて状態 B 及び状態 C に移行する場合を考える(系の温度は一定とする). 状態 B 及び状態 C はどちらも過飽和な状態であるが, 状態 C の方がより高過飽和な状態にあり, 均一核生成に関する臨界エネルギー ΔG_c が著しく低下し均一核生成が

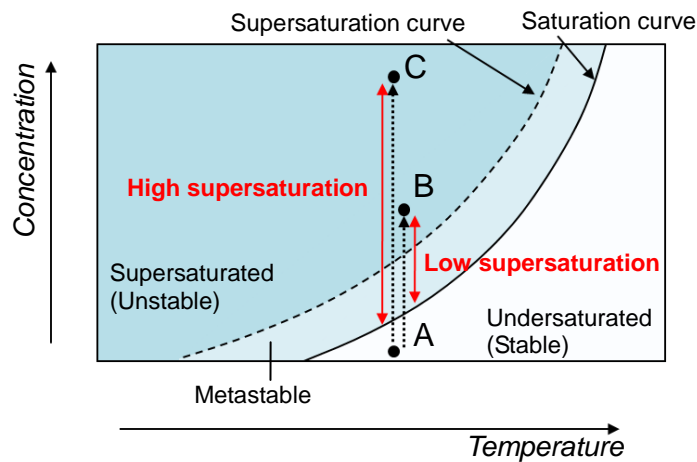


Fig. 1-3 Saturation and supersaturation curves and states of chemical solution.

優先的に起こる。一方状態 B では、比較的低過飽和な状態にあるため、均一核生成は起こらず、不均一核生成が優先的に起こる。Fig. 1-3 で飽和曲線と過飽和曲線に囲まれた領域は準安定領域であり、ここでは実質的な核生成は起こらず、結晶成長のみが優先的に起こる^[4]。今回は温度一定と仮定して説明をおこなったが、Fig. 1-3 から明らかな通り、飽和溶解度は系の温度に依存するので、温度をコントロールすることによって溶液の過飽和状態を制御することも可能である。

1.2 半導体物性^[5-13]

半導体がエレクトロニクスにおいて必要不可欠な材料であり、多くの電子機器に使用されていることは最初に述べたが、半導体の電気化学的な利用に関する研究の歴史は比較的浅く、明確な論文の初出は 1955 年である。初期の研究は、半導体を不活性電極として応用することを目指しており、その後の 15 年間で多くの研究者が半導体電極に関する研究の基礎を築いた。このとき研究対象となったのは、Si, Ge の IV 族半導体と ZnO, GaAs, GaP, CdS などの化合物半導体である。従って本研究で扱う ZnO の半導体としての物性は、研究初期から関心を持たれていたことが分かる^[5]。この研究初期において、半導体電極は以下のような性質を持つと考えられていた。(i)2つのエネルギーバンドがバンドギャップにより隔てられており、一方のバンドで電荷の移動が起こる。(ii)電解質よりも低いキャリア密度を持っている。(iii)光吸収によって電子が価電子帯から伝導帯へと励起され、様々な光学的効果を示す。(ii)は必ずしも一般的ではないが、その他は現在でも広く知られている半導体の基本的な性質と合致している。

これら半導体電極のエネルギーデバイスへの応用は、1971~1972 年にかけて藤嶋、本多らが TiO₂ と白金電極を電解液に浸漬し、TiO₂ 側に光を照射すると電気化学的な反応が起こるといふ本多-藤嶋効果^[14]の発見に端を発し、この研究成果はその後の光触媒や湿式太陽電池等の光電気化学デバイスの発展に大きく貢献した^[15]。本項では半導体における光電気化学反応の根幹である半導体物性に焦点を当て、その詳細について説明する。

1.2.1 半導体物性とバンド構造

半導体とは電気をある程度通す物質の総称であり、電気伝導率 σ においては $10^{-6} < \sigma < 10^2$ S/cm 程度、比抵抗表示 ρ では $10^6 > \rho > 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の物質が半導体と呼ばれるが、文献によってその定義域は様々である^[16-18]。このとき電気伝導率 σ は物質中のキャリア密度 n とキャリアの移動度 μ によって決定される^[16, 18, 19]。

$$\sigma = ne\mu \quad (1-12)$$

ここで e は電気素量であり、 1.60×10^{-19} C である。金属などの導体では物質中のキャリア数が非常に多いが、移動度が温度の上昇に従って減少するため、電気伝導率は温度の上昇とともに低下する性質がある。一方半導体では、キャリア数は導体に比べて少ないが、温度の上昇とともに価電子帯から伝導帯への熱励起によってキャリア数が増加し、この効果が

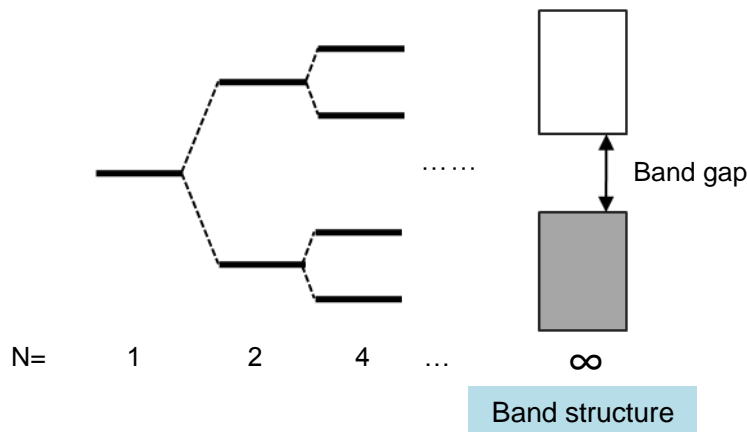


Fig. 1-4 Band formation based on the molecular orbital theory.

キャリア移動度の減少よりも顕著であるため、半導体の電気伝導率は温度とともに増加する性質がある。

これらの物質の電氣的性質の違いは、バンド理論により説明することができる。以下では半導体、金属、絶縁体のバンド構造についてそれぞれ簡単にまとめる。

半導体はそれを構成する原子同士が連続的に結合しており、それらは主に共有結合で繋がっている。このときそれぞれの原子の原子軌道(AO)は隣接する原子の AO と重なりあって、2つの原子に非局在化する分子軌道(MO)である結合性軌道と反結合性軌道が形成される。これらを固体全体に拡張すると、ある固体結晶を構成する N 個の原子に所属する N 個の AO は、互いに重なり合うことで N 個の MO を形成し結晶全体に非局在化する。このとき分子軌道論に基づくエネルギー準位の分裂により、各分子軌道同士のエネルギー差は減少し、 N が十分に大きいとき各エネルギー準位はさらに接近し連続的と見なせるようになる (Fig. 1-4)。このとき形成される連続的なエネルギー準位をバンドと呼び、結合性軌道由来の電子が詰まったバンドを価電子帯(valence band)、反結合性軌道由来の電子の詰まっていないバンドを伝導帯(conduction band)と呼ぶ。また半導体や絶縁体においては、それぞれのバンド間にエネルギー準位の存在しないギャップが生じる。これは禁制帯、もしくはバンドギャップ(band gap)と呼ばれ、電子はそのギャップに相当するエネルギー状態を取ることができない (Fig. 1-5b)。

一方、金属のバンド構造は Fig. 1-5a のように描ける。金属の場合は、電子がバンドを部分的に占有するため、半導体に見られるようなバンドギャップは存在せず、価電子帯から伝導帯までが連続的になる。従って電子の一部は結晶全体に非局在化し自由に動き回ることができる状態にあり、これが自由電子と呼ばれ金属の良好な電気伝導性に寄与している。

絶縁体のバンド構造は Fig. 1-5c に示すように、伝導帯と価電子帯が大きなバンドギャップによって隔てられているのが特徴である。従ってほとんどの電子は価電子帯に存在しており電気伝導性が失われている^[5, 18, 20]。

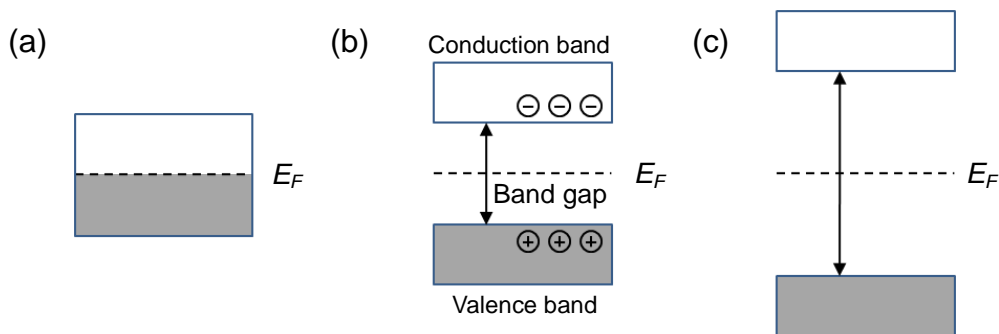


Fig. 1-5 Band structures of (a) the metal, (b) the semiconductor, and (c) the insulator.

このように理想的な半導体のバンド構造においては、バンド間にエネルギー状態は存在しないが、実際の半導体のバンドギャップ中には、格子欠陥によって形成される欠陥準位や、異種金属などをドーピングすることによって形成されるドナー準位やアクセプター準位などが存在し、電氣的、光学的な性質に変化をもたらしている。

1.2.2 半導体中でのキャリアの生成

第1章の冒頭で、半導体の電氣的物性は精密に制御できるということを述べたが、具体的には、半導体中のキャリアの種類やキャリア数のコントロールがおこなわれている。半導体中にキャリアを生み出す方法としては、(i)熱励起、(ii)ドーピング、(iii)光励起が挙げられる。(i)に関しては、半導体を持つ熱エネルギーによって電子が価電子帯から伝導帯へと励起する(Fig. 1-6a)。こうして生成したキャリアはそれぞれのエネルギーバンド中を移動し、電気伝導などに寄与する。ここで電子のキャリア密度 $[n]$ とホールキャリア密度 $[p]$ の間には以下の関係がある^[5]。

$$[n][p] = N_c N_v \exp(-E_g / kT) \quad (1-13)$$

N_c , N_v はそれぞれ伝導帯、価電子帯中の有効状態密度であり、 E_g は半導体のバンドギャップエネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。真性半導体においてキャリアが熱励起のみによって生み出される時は常に同数の電子とホールが生成するので $[n] = [p]$ が

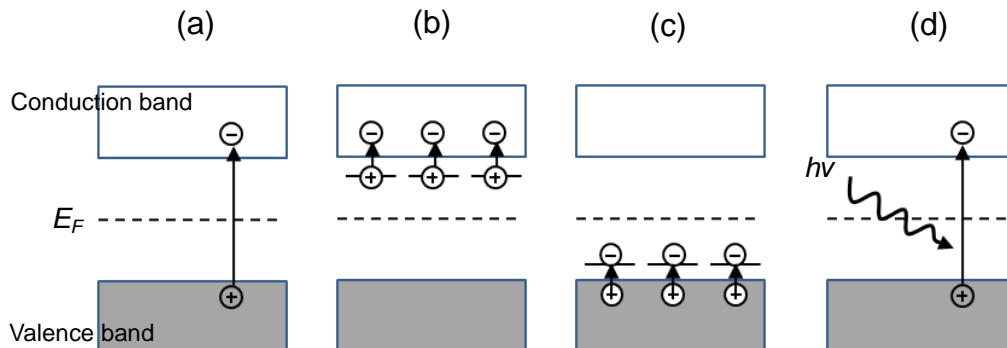


Fig. 1-6 Various charge carrier generation mechanisms in the semiconductor; (a) thermal generation, (b) donor doping, (c) acceptor doping, and (d) photoexcitation.

成り立つ。また一定温度下において、(1-13)式からバンドギャップが大きい物質ほど、キャリア密度が低くなり絶縁体となることが分かる。例えば温度が室温程度(25 °C)のときは、バンドギャップが 0.5 eV 以上になると絶縁体化してしまう。しかしこのようにワイドバンドギャップを持つ物質でも(ii)ドーピングによって電気伝導率を向上させることが可能である。ドーパント(dopant)は最初中性であるが、結晶中にドーピングされることで母体と電子の授受をおこない自身は帯電する。このときドーパントには2種類存在し、Fig. 1-6bのように電子をキャリアとして放出する種をドナー(donor)と呼び、Fig. 1-6cのように電子を価電子帯から受け取って、価電子帯に正孔(hole)を作る種をアクセプター(acceptor)と呼ぶ。このときドナー準位は伝導帯よりも数 10~100 meV 程度エネルギーの低いところに、アクセプター準位は価電子帯から数 10~100 meV 程度エネルギーが高いところにそれぞれ位置し、電子が比較的低いエネルギーで熱励起してキャリアを生じる^[5, 18, 21]。このとき主要キャリアの種類によって半導体は2つに分けられ、電子を主要なキャリアとするものを n 型半導体(n-type semiconductor)、ホールを主要なキャリアとするものを p 型半導体(p-type semiconductor)と呼ぶ。またこのように不純物をドーピングした半導体を外因性半導体と呼ぶ^[17]。

これに対して、ある種の化合物では生成した時点で非化学量論組成となり、これら最初から内在する欠陥によって n 型もしくは p 型になる場合がある。例えば ZnO は酸素欠陥(V_O)や格子間亜鉛(Zn_i)が存在するために n 型半導体になるとされている。この場合も外因性半導体と同じくバンドギャップ中に Fig. 1-6b のようなドナー性の欠陥準位が存在し電子の放出をおこなう^[22-24]。

最後に(iii)光励起であるが、バンドギャップエネルギー E_g よりも大きなエネルギーを持つ光が半導体に照射されると、価電子帯の電子がそのエネルギーを受け取って伝導帯へと励起される(Fig. 1-6d)。このとき励起するのに必要な光の波長 λ_{ex} [nm]は、

$$\lambda_{ex} [\text{nm}] = \frac{hc}{E_g [\text{eV}]} \approx \frac{1240}{E_g [\text{eV}]} \quad (1-14)$$

で表わされる。ここで h はプランク定数、 c は光速である。すなわちバンドギャップが大きい物質ほど、電子の励起に短波長の光、すなわちエネルギーの高い光を必要とすることが分かる。このようにして励起された電子と価電子帯に残ったホールはいずれ再結合してしまうが、これらを空間的に引き離す(電荷分離)することができれば、電子とホールを外部で利用することができる、すなわち太陽電池に応用することができる。

こうした光励起による電子遷移を考える際は、エネルギー保存則と運動量保存則の両方を考慮しなくてはならない。Fig. 1-7a に示した $E-k$ 空間において価電子帯の極大と、伝導帯の極小が同じ波数の位置に存在する半導体は直接遷移型(direct transition)と呼ばれ、Fig. 1-7b のように価電子帯の極大と、伝導帯の極小が異なる波数の位置にあるときは間接遷移型(indirect transition)と呼ばれるが、入射した光子からエネルギーを受け取った電子の運動量はほぼ変化しないため、同じ波数の位置に価電子帯と伝導帯の極値がある直接遷移型は効率よく光を吸収(電子遷移)できる。ところが間接遷移型半導体ではバンドギャップとほぼ同じ

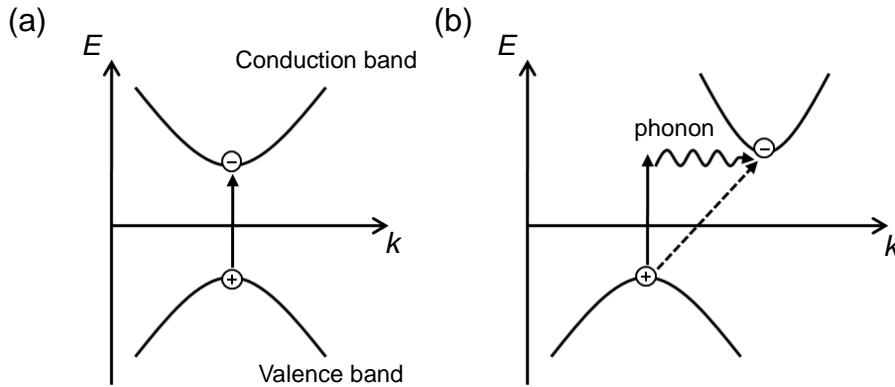


Fig. 1-7 The energy diagrams of the (a) direct band gap transition and (b) indirect band gap transition.

エネルギーを持つ光が入射したとき，電子遷移を起こすためには電子の運動量を変化させる必要がある．従って間接遷移型半導体における電子遷移にはフォノン(phonon)の介入が必要である．この違いから半導体が直接遷移型か間接遷移型かによって光吸収特性に大きな差が生じる．これら直接遷移型，間接遷移型の半導体の吸収係数 α は吸収端近傍において以下の式でそれぞれ表わすことができる^[5, 25]．

$$\text{直接遷移型} \quad \alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (1-15)$$

$$\text{間接遷移型} \quad \alpha = \frac{A'(h\nu - E_g \mp E_{ph})^2}{h\nu} \quad (1-16)$$

ここで A は結合状態密度や平均振動子強度などにより決定される定数であり， A' は同じく結合状態密度や振動子強度，そしてフォノンのエネルギー分布によって決定される定数である．また ν は入射光の波数， E_{ph} はフォノンのエネルギーである．バンドギャップエネルギー近傍のエネルギーを持つ光に対する吸収係数は直接遷移型の方が大きくなるため，薄膜で効率よく光を吸収し利用するためには，直接遷移型半導体の方が有利である^[5]．なお直接遷移型半導体としては ZnO や TiO_2 などの酸化物半導体，間接遷移型半導体では Si や GaP などが例として挙げられる^[26]．

1.2.3 フェルミ準位

フェルミ準位(Fermi level)もしくはフェルミエネルギー(Fermi energy)は半導体の電子物性を理解する上で非常に重要なファクターである．フェルミ準位は固体中の電子の電気化学的ポテンシャルを意味しており，フェルミエネルギーの高いところから低いところに向けて電子が移動する．最終的に接触した物質同士が平衡状態にあるとき個々のフェルミエネルギーは等しくなる．このフェルミエネルギーは外部から電圧をかけることによってコン

トロールすることができるが、これは半導体の電気的特性を外部から操作することができることを示しており、エレクトロニクスを支える極めて重要な性質の一つである。

またフェルミエネルギーは半導体中のキャリアの分布から定義することができる。あるエネルギー状態を持つ電子の数はそのエネルギーの状態数と電子占有率の積で表わされる。真性半導体の場合、エネルギー E を持つ準位における負のキャリア(電子)の占有率 $f(E)$ は以下のフェルミ-ディラック分布(Fermi-Dirac distribution)に従うことが知られている^[18]。

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (1-17)$$

この E_F がフェルミエネルギーであり、電子の占有率 $f(E)$ が $1/2$ となるようなエネルギーがフェルミエネルギーに相当する。実際に(1-17)式に $E = E_F$ を代入すれば占有確率は温度によらず常に $1/2$ となる。金属の場合、 $T = 0$ において電子によって占有されている準位と空の準位の境界がフェルミエネルギーとなり、 $T > 0$ では E_F の位置は変わらないが電子の占有率変化が Fig. 1-8a のような曲線となる。これは一部の電子が熱励起されることによって、 $E > E_F$ の空の準位に移ることを示している。真性半導体の場合は、バンドギャップの中央に E_F を持つため、 $T = 0$ において価電子帯の占有率は 1 で、伝導帯の占有率は 0 である。一方 $T > 0$ の場合、占有率はやはり Fig. 1-8b のような曲線になる。

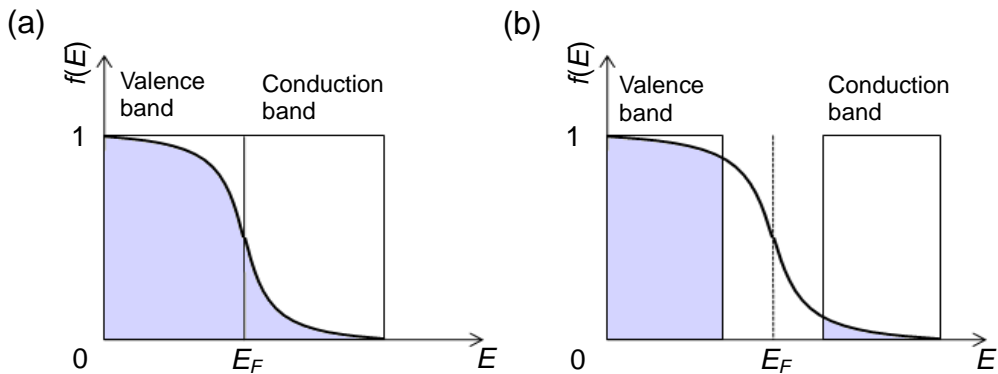


Fig. 1-8 Fermi-Dirac distribution in the (a) metal and (b) semiconductor ($T > 0$).

ところが n 型や p 型といった半導体ではドナーやアクセプターの影響でキャリアの分布が偏っているため、電子の占有率はフェルミ-ディラック分布に厳密に従わなくなる。しかし n 型、p 型半導体に関してもフェルミ-ディラック分布が当てはまると仮定すると、実際の電子分布を反映するように E_F の代わりに E_F^* を定めることができる。このフェルミエネルギーはドナーやアクセプターの効果を反映させた便宜的なもので、この E_F^* を擬フェルミエネルギー(quasi-Fermi energy)と呼んで E_F とは区別する。n 型半導体の E_F^* は伝導帯下端準位とほぼ同じレベルに位置し、p 型半導体の E_F^* は価電子帯の上端準位とほぼ同じレベルに位置するとされている^[5]。

1.2.4 半導体のフラットバンドポテンシャル

前項で電気化学において重要な意味を持つフェルミエネルギーについて述べてきたが、もうひとつフラットバンドポテンシャル V_{fb} (flat-band potential)というファクターが存在し、やはり電気化学の分野で、特に半導体と電解液が接触するような系において重要な値である。以降ではn型の半導体を電解液中に浸漬した場合を考えていく。

電解液中には酸化体と還元体が存在しており、以下のような関係を持つとする。



この電解液の持つ、いわば溶液の”フェルミ準位”とも呼ぶべきポテンシャルはネルンストポテンシャル(Nernst potential: V_{redox})と呼ばれ、以下のように定義される。

$$V_{redox} = V^0 - (RT/nF) \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (1-19)$$

$$E_{redox} = eV_{redox} \quad (1-20)$$

ここで R は気体定数、 F はファラデー定数であり、 $[\text{Ox}]$ 、 $[\text{Red}]$ はそれぞれ電解液中の酸化体の濃度と還元体の濃度を示しており、 n は1分子あたりの酸化還元反応で移動する電子の個数、 e は電気素量、 V^0 は標準状態でのポテンシャルである。 E_{redox} は、電位を表わす V_{redox} をエネルギー次元で表記したものであり、単位は eV である。

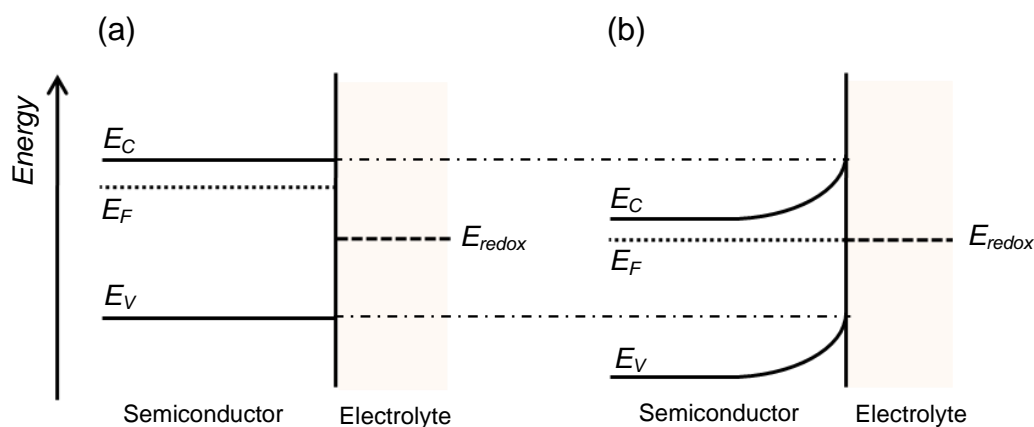


Fig. 1-9 Band structures of semiconductor (a) before and (b) after contact.

半導体と金属を接触させると、半導体から金属へと電子が移動し界面に Schottky 型のポテンシャル障壁を形成する。これと同じように半導体が電解液と接触し、n型半導体の電子が一部電解液中の酸化種に移動するとバンドに曲がりが生じる。その様子を Fig. 1-9 に図示する。ここで価電子帯上端のエネルギーを E_V 、伝導帯下端のエネルギーを E_C とする。Fig. 1-9b に示すように、半導体、電解液の接触後は、半導体のフェルミレベルが溶液のポテンシャルと一致する($E_F = E_{redox}$)まで動くが、このとき半導体表面のバンド準位はそのまま動かない(band pinning)。このときの曲がりバンドベンディング(band bending)と呼び、その大

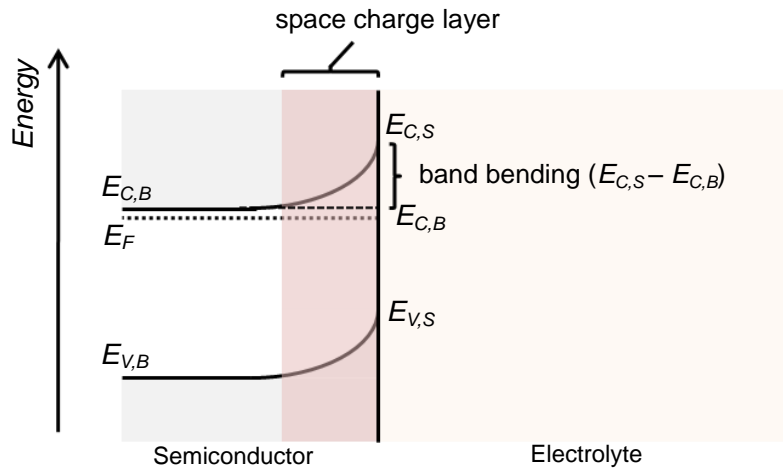


Fig. 1-10 Band bending at the semiconductor/electrolyte interface.

きさは Fig. 1-10 に示すように、半導体表面における伝導帯下端準位 $E_{C,S}$ とバルクにおける伝導帯下端準位 $E_{C,B}$ の差(半導体表面における価電子帯下端準位 $E_{V,S}$ とバルクにおける伝導帯下端準位 $E_{V,B}$ の差)で表わされる。またバンドベンディングが起こると半導体側には空間電荷層(space charge layer)という、キャリアの分布が半導体のバルクとは異なる領域が形成される。実際は電子の移動する方向や量によって様々な状態が考えられるが(Fig. 1-11)^[27]、以降は Fig. 1-10 や Fig. 1-11c に示すような欠乏層(depletion layer)が形成する場合を例に挙げて話を進める。

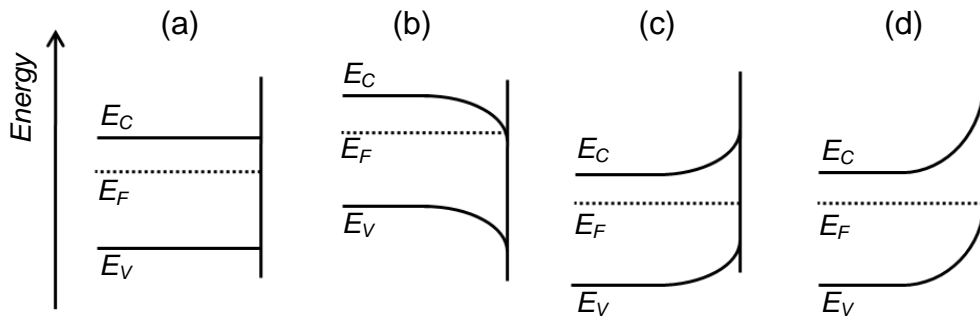


Fig. 1-11 Space charge layer formation at the n-type semiconductor/electrolyte interface; (a) flat-band situation, (b) accumulation layer, (c) depletion layer, and (d) inversion layer.

いま半導体/電解液界面に欠乏層が形成されている状態を想定し、これに外部から電位を印加したときのバンド構造の変化について考える。1. 2. 3 でも触れたが外部から電位を印加することはそれぞれの電極のフェルミレベルを変化させることと同義である。このフェルミレベルの変化(電位の変化)は、それぞれの界面(例えば作用電極/半導体、半導体/電解液、電解液/参照電極界面)にかかってくる。この場合作用電極/半導体、電解液/参照電極でのポテンシャル降下はほぼ無視できると考えられるので、半導体/電解液界面にほぼ全てのポテ

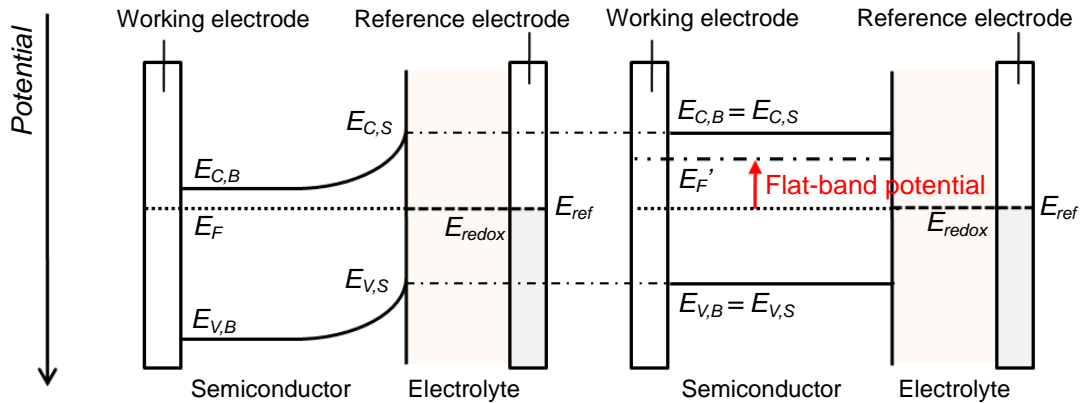


Fig. 1-12 The band bending and the flat-band state.

ンシャルがかかることになる。ただし半導体と電解液が均等にポテンシャル変化を受けるのではなく、キャリア濃度の低い方がより大きな影響を受けることになる^[5]。典型的なドーブされた半導体のキャリア数($10^{15} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)は典型的な電解液中のイオン濃度(10^{20} cm^{-3} : 0.1 M の 1 価の塩において)よりも低いため、外部から電圧を印加することによって起こるポテンシャル変化は、半導体側のバンドベンディングの大きさを変化させることと一致する。

フラットバンドポテンシャル V_{fb} は、与えられた半導体-電解液に固有のポテンシャルで、半導体表面とバルクの電位を等しくするために、すなわちキャリアの蓄積も不足も起こらずフラットな状態にするために必要な外部からのポテンシャルである(Fig. 1-12)。式で書くと以下のようなになる。

$$E_{C,S} - E_{C,B} = e(V - V_{fb}) \quad (1-21)$$

ここで e は電気素量、 V は外部から印加するバイアスである。Fig. 1-13 に示したように印加電位が $V > V_{fb}$ ではバンドは正の曲がりとなり、 $V < V_{fb}$ ではバンドの曲がり方は負になる。

ここで価電子帯や伝導帯の準位はエネルギーの尺度で表示されているので、これらを電

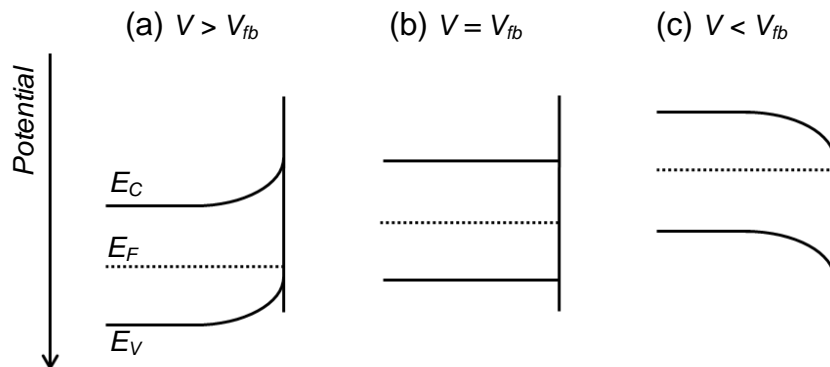


Fig. 1-13 Change of the band structure with the various biases, (a) $V > V_{fb}$, (b) $V = V_{fb}$, and (c) $V < V_{fb}$.

気化学的なポテンシャルによって記述し直すと以下のようになる。

$$V_{c,s} = V_{fb} - (E_{c,b} - E_F) / e \quad (1-22)$$

$$V_{v,s} = V_{c,s} + E_{bg} / e \quad (1-23)$$

このことからフラットバンドポテンシャル V_{fb} はバンドがフラットな状態におけるフェルミエネルギーに一致し, そのときの E_F を電気化学ポテンシャルの尺度(参照電極に対する電位)で記述したものであることが分かる。また n 型半導体では $E_{c,b} \approx E_F^*$ であることから, (1-22) 式, (1-23) 式より $V_{c,s} \approx V_{fb}$, p 型半導体なら $E_{v,b} \approx E_F^*$ より $V_{v,s} \approx V_{fb}$ である。

次にこの V_{fb} を支配する因子について考える。まず V_{fb} は電解液の組成に依存することが知られており, イオン種の半導体表面への吸着・脱着平衡と関係がある。実際に Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} などのカチオンの吸着や^[28], 溶媒の種類, 組成によって V_{fb} がシフトするという報告がある^[29]。水溶液系の場合は半導体表面におけるプロトンの吸脱着平衡が関与し, フラットバンドポテンシャルは溶液の pH とゼータ電位ゼロ点 pzzp(point of zero zeta potential)に依存する^[5, 30, 31]。

$$V_{fb} = V_{fb,pzzp} - (2.3RT / F)(\text{pH} - \text{pzzp}) \quad (1-24)$$

pzzp とは半導体のゼータ電位が 0 V になる pH であり, pzzp 自体は半導体の作製方法や測定法にも影響を受けるが, 物質により大体の値が決まっている。ゼータ電位ゼロ点は等電点 (IEP: iso-electric point) とも呼ばれる。さらにフラットバンドポテンシャルは半導体の電子親和力 EA(electron affinity)とも関係がある。電子親和力とは原子に電子を 1 つ与えてアニオンにするのに必要なエネルギーで, これと V_{fb} の関係を式にすると以下のようになる^[32, 33]。

$$\text{EA} = E_0 + qV_{fb} - \Delta E \quad (1-25)$$

ここで E_0 は参照電極電位のエネルギーである。この関係はエネルギーダイアグラムで表わすと Fig. 1-14 のようになっている。 E_{vac} は真空準位であり無限遠で電子が持つエネルギーに相当し, ΔE は $E_{c,b}$ と E_{fb} の差, EA は無限遠から電子を半導体中に与えるエネルギーなので図示した通りになる。 ΔE によって多少ずれは生じるが V_{fb} と電子親和力との間には比例関係が見られる。またこれに前述の pH による変化も考慮して, EA と V_{fb} の関係を以下の(1-26) 式のように表わすこともできる^[33]。ここで ΔpH は(1-24)式の右辺第二項に相当すると考えればよい。

$$\text{EA} = E_0 + qV_{fb} - \Delta E + \Delta\text{pH} \quad (1-26)$$

またフラットバンドポテンシャルは半導体のバンドギャップ E_g 及び半導体の電気陰性度 χ (electron negativity)に関係しているとの報告もあり^[34], 以下の式が提案されている。

$$V_{fb} = 0.619\chi - \frac{1}{2}E_g - 1.79 \quad (1-27)$$

Table 1-1 及び Table 1-2 には金属酸化物の電気陰性度 χ , 電子親和力 EA, フラットバンドポテンシャル, pzzp を記載した^[33]。ここで Table 1-1 に示す金属酸化物の電気陰性度 $\chi(\text{M}_x\text{O}_y)$ は Mulliken の定義による原子の電気陰性度 χ を用いて, 以下の式から算出されている。

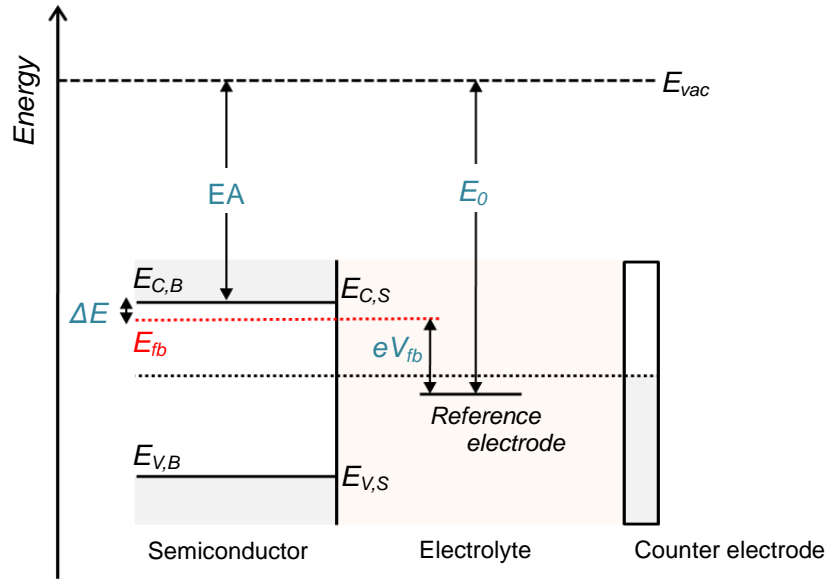


Fig. 1-14 Energy diagram of semiconductor-liquid electrolyte system at flat-band state.

Table 1-1 Calculated electronegativity and electron affinity and measured flat-band potential and point of zero zeta potential for several metal oxides. ^[33]

compound	χ [eV]	EA [eV]	V_{fb} [V vs. SCE]	pzzp (pH)
WO ₃	6.53	5.18	-0.20	0.4
SiO ₂ (a)	6.46	-	-	2.0
Ta ₂ O ₅	6.38	4.08	-1.44	2.9
SnO ₂	6.24	4.49	-0.82	4.3
ZrO ₂	5.92	3.42	-2.04	6.7
Fe ₂ O ₃	5.88	4.71	-0.32	8.6
TiO ₂	5.83	4.33	-0.90	5.8
HgO	5.81	4.57	-	7.3
CuO	5.8	-	-	9.5
Fe ₃ O ₄	5.77	-	-	6.5
ZnO	5.75	4.15	-1.09	8.8
NiO	5.74	3.89	-	10.3
FeTiO ₃	5.72	4.30	-0.59	6.3
Cr ₂ O ₃	5.66	4.80	-	8.1
CdO	5.55	4.55	-0.22	11.6
Al ₂ O ₃	5.35	-	-	9.2
Ag ₂ O	5.29	4.69	-	11.2
MgO	5.27	1.42	-	12.4
SrTiO ₃	5.27	3.71	-1.19	8.6
BaTiO ₃	5.19	3.60	-1.22	9.9

$$\chi(M_xO_y) = [\chi^x(M) + \chi^y(O)]^{\frac{1}{x+y}} \quad (1-28)$$

ここで $\chi(M)$ は金属酸化物を構成する金属の電気陰性度、 $\chi(O)$ は酸素の電気陰性度である。またこれを基に、電子親和力 EA は以下の(1-29)式から算出される。

$$EA(M_xO_y) = \chi(M_xO_y) - E_{bg} / 2 = [\chi^x(M) + \chi^y(O)]^{\frac{1}{x+y}} - E_{bg} / 2 \quad (1-29)$$

Table 1-1 のデータを基に、各種金属酸化物の電子親和力とフラットバンドポテンシャルの関係をプロットしたものを Fig. 1-15 に、Table 1-2 のデータを基に、各種金属酸化物のバンドギャップとフラットバンドポテンシャルの関係をプロットしたものを Fig. 1-16 に示す。ここに示した金属酸化物においては、フラットバンドポテンシャルと電子親和力及びバンドギャップの間には強い相関が見られ、(1-26)、(1-27)式に示す関係が確かめられている。

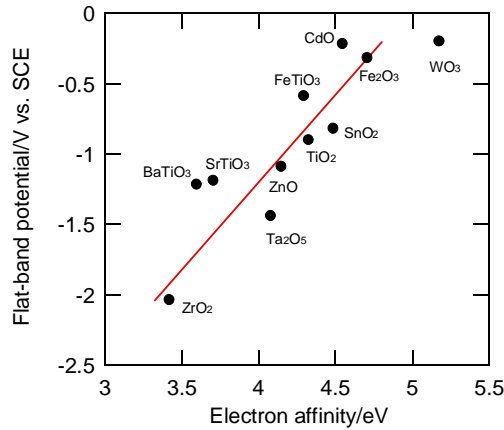


Fig. 1-15 The relationship between flat-band potential and electron affinity ^[33].

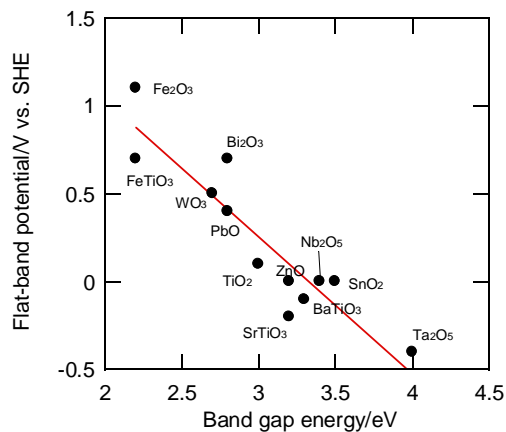


Fig. 1-16 The relationship between flat-band potential and band gap ^[35].

Table 1-2 Band gap and flat-band potential for oxide anodes in water photoelectrolysis cells. [35]

compound	E_g [eV]	V_{fb} [V vs. SHE] pH = 14
Ta ₂ O ₅	4.0	-0.4
SnO ₂	3.5	0
Nb ₂ O ₅	3.4	0
BaTiO ₃	3.3	-0.1
SrTiO ₃	3.2	-0.2
ZnO	3.2	0
TiO ₂	3.0	+0.1
PbO	2.8	+0.4
Bi ₂ O ₃	2.8	+0.7
WO ₃	2.7	+0.5
Fe ₂ O ₃	2.2	+0.7
FeTiO ₃	2.2	+1.1

1.2.5 ナノ粒子におけるバンドベンディング

1.2.4でも述べた通り，半導体におけるバンドベンディングとは，半導体/金属界面や半導体/電解質溶液界面において電子の授受がおこなわれる，或いは電位が印加されることによって半導体側に空間電荷層が形成され，バンドに曲がりが生じる現象である．このとき空間電荷層はある程度の厚みを持つので，十分に大きな粒径を持つ粒子とナノ粒子では，バンド構造が異なってくる．十分に大きな粒子における空間電荷層の厚さ L_{SC} は(1-30)式で見積もられる．

$$L_{SC} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon \phi_{SC}}{eN_0}} \quad (1-30)$$

ここで ϕ_{SC} は空間電荷層を形成するポテンシャル低下を表わし， N_0 はキャリア密度， ε_0 は真空中の誘電率， ε は比誘電率， e は電気素量である．バンドベンディングによるポテンシャルの低下を見積もるためには Poisson-Boltzmann 方程式を解く必要があり解は以下のようになる^[36]．

$$\phi = \left(\frac{eN_0}{6\varepsilon_0\varepsilon} \right) (r - a + L_{SC})^2 \left(1 + \frac{2(a - L_{SC})}{r} \right) \quad (1-31)$$

ここで r は変数で，粒子中心からの距離を表わす．Fig. 1-17aのように粒子半径 a が空間電荷層の厚さより大きい ($a > L_{SC}$) 場合，粒子のバルクにおけるポテンシャル低下 ϕ_0 は，以下の(1-32)式によって表わされる．

$$\phi_0 = \frac{L_{SC}^2 eN_0}{6\varepsilon_0\varepsilon} \quad (1-32)$$

一方，粒径が空間電荷層の厚さよりも十分に小さいナノ粒子 ($a < \sqrt{3} L_{SC}$) の場合 (Fig. 1-17b) には，粒子内全体が空間電荷層に入り，粒子中心のポテンシャル低下 ϕ_0 は(1-33)式に

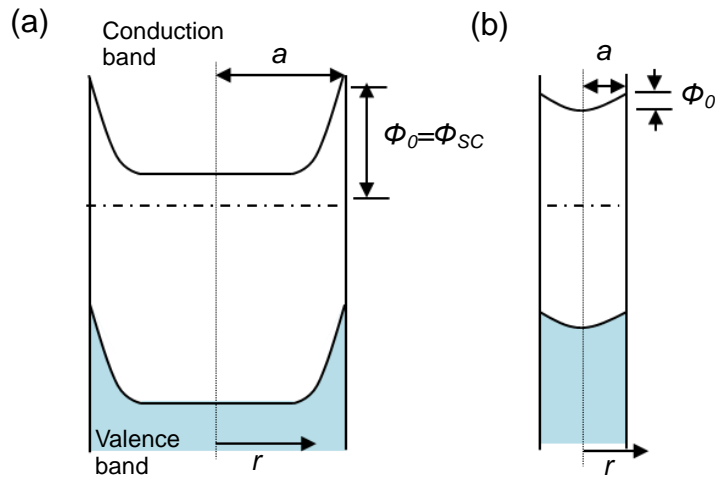


Fig. 1-17 Space charge layer formation in (a) large, and (b) small semiconductor particles in equilibrium with a solution redox system ^[25].

よって計算できる.

$$\phi_0 = \frac{a^2 e N_0}{6 \epsilon_0 \epsilon} \quad (1-33)$$

粒子半径 a が 10 nm, キャリア密度 N_0 が 10^{17} cm^{-3} と仮定すると, anatase 型の TiO_2 ナノ粒子では $\phi_0 \approx 2 \text{ mV}$, ZnO では $\phi_0 \approx 20 \text{ mV}$ となる. この場合, バンドベンディングにより半導体バルクと表面に生じるエネルギー差は, 室温における熱エネルギー 26 meV よりも小さく, 電子移動に対してこのベンディングはほぼ無視できるレベルとなる^[25].

1.3 太陽電池

近年, 石炭や石油などの化石燃料の大量消費により, 地球温暖化や環境汚染, また化石燃料自体の枯渇が世界規模で問題として取り上げられている. 特に後者のエネルギー不足は, 人類にとって莫大なエネルギーを消費する現在の生活水準を維持する上で深刻な問題であり, 早急に解決しなくてはならない. エネルギーの消費が年々増加の一途をたどるこの現状を打開するためには, エネルギー消費を少なくする低消費電力技術以外に, 積極的に代替エネルギーの開発をおこなう必要がある.

そこで注目を集めているのが太陽光エネルギーである. 太陽は年間で $1.15 \times 10^{34} \text{ J}$ 程度のエネルギーを発しており^[37], そのうち地球に降り注ぐ太陽エネルギーは実に $3 \times 10^{24} \text{ J/year}$ にも達する. これは実に人類が年間に消費するエネルギー量の 10^4 倍というエネルギーである. 従ってこのエネルギーの内たった 0.1% を利用することができれば, 全てのエネルギーを賄うことができる^[38].

太陽光エネルギーを利用した発電には何種類かあるが, 中でも現在一番注目されているのが太陽電池である. 太陽電池にはいくつかの利点があるが, まず事実上無尽蔵に降り注ぐ太陽光をエネルギー源としているため, 燃料が不要であるということが挙げられる. ま

た発電の過程で発生する CO₂ はゼロで他の汚染物質も出さないため、環境面から見てもクリーンなデバイスである。ただし太陽電池による発電は他のエネルギーデバイスとは違い、夜間の発電ができない、発電量が天候に左右される、など安定な電力供給という点で問題を抱えている。従って太陽電池の発展はもちろん、昼間に発電して得られたエネルギーを夜間利用するために、蓄電池などの周辺技術の開発も同時におこなう必要がある。現在までに研究されている主な太陽電池を列挙すると、結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、色素増感太陽電池、量子ドット太陽電池、CIGS(Copper indium gallium diselenide)系太陽電池、HIT(Heterojunction with intrinsic thin-layer)太陽電池など、発電メカニズムも使用される材料も多岐に渡っている。これら太陽電池の変換効率の最高値を取りまとめたデータは”Progress in Photovoltaics”という雑誌に掲載されている。そのうち2011年11月までに報告されている小面積セルの最高変換効率及び各ファクターについて Table 1-3 にまとめた^[39]。

Table 1-3 Confirmed terrestrial cell efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000 W/m²) at 25 °C^[39].

Classification	Conversion efficiency η [%]	Measurement area A [cm ²]	Open-circuit voltage V_{oc} [V]	Short-circuit photocurrent density J_{sc} [mA/cm ²]	Fill factor ff [-]	
Silicon	Crystalline Si	25.0±0.5	4.00	0.706	42.7	0.828
	Multicrystalline Si	20.4±0.5	1.002	0.664	38.0	0.809
	Thin-film Si	19.1±0.4	3.983	0.650	37.8	0.776
	Amorphous Si	10.1±0.3	1.036	0.886	16.75	0.670
	Nanocrystalline Si	10.1±0.2	1.199	0.539	24.4	0.766
III-V cells	Thin-film GaAs	28.3±0.8	0.9944	1.107	29.47	0.867
	Polycrystalline GaAs	18.4±0.5	4.011	0.994	23.2	0.797
	Single-crystalline InP	22.1±0.7	4.02	0.878	29.5	0.854
Thin film chalcogenide	CIGS	19.6±0.6	0.996	0.713	34.8	0.792
	CdTe	16.7±0.5	1.032	0.845	26.1	0.755
Multijunction	GaInP/GaAs/Ge	34.1±1.2	30.17	2.691	14.7	0.860
	Thin-film a-Si/nc-Si/nc-Si	12.4±0.7	1.050	1.936	8.96	0.715
	Thin-film a-Si/nc-Si	12.3±0.3	0.962	1.365	12.93	0.694
	Dye-sensitized	11.0±0.3	1.007	0.714	21.93	0.703
	Organic polymer	10.0±0.3	1.021	0.899	16.75	0.661

これらはあくまで小面積セルの数値であり、大面積のモジュールにすると一般的に電池性能は低下する。現状で太陽電池の効率は結晶シリコン太陽電池のモジュールの場合 19%程度で、性能は高いが生産コストの面で不利である。これはシリコン系太陽電池が高純度なシリコン結晶を使用し、製造過程で真空などを必要とするためである。また材料である高純度シリコンは半導体産業と競合するため、将来的には材料供給の点において問題を抱えるかもしれない。また化合物半導体も比較的高効率であるが同様に高純度・高真空を必要とする。CIGS系太陽電池では In を含むものが多く、材料である In が希少で高コストで

あるという弱点がある。コストパフォーマンスを考えると、国の補助や電力会社の買電価格面での協力がなければ、太陽電池の一般家庭への普及は難しい。消費者の立場からすれば、太陽電池の価格、その設置コストなどを売電などによって回収可能であることが望まれる。すなわち現在の電気料金よりも安い発電コストであることが望まれるため太陽電池自体のコストを下げるのが専らの課題である。その点、色素増感太陽電池(DSSC: dye-sensitized solar cell)は電極材料に酸化物半導体を使用した、比較的安価に作製できる次世代の太陽電池として注目を集めている。本研究ではこの色素増感太陽電池をメインに取り上げ、デバイス改良のための様々なエンジニアリングをおこなっている。以下でこの DSSC について詳しく見ていくこととする。

1.3.1 色素増感太陽電池 (DSSCs: dye-sensitized solar cells)

DSSC は読んで字の如く色素を利用した太陽電池で、色素を選択することで様々なカラーリングのセルが作製できるので、デザイン性に富んだ太陽電池パネルを作ることができる。また基板材にフレキシブルなプラスチックを用いてセルを作製すれば、曲面や外壁など様々な空間に設置が可能である。最近では 2009 年に入って、Sony が照明のインテリアとして応用した色素増感太陽電池”HANA-AKARI”を発表しており、DSSC は実用化へ向けて大きく動き出している。

色素で増感した半導体電極に関する研究がはじめて報告されたのは 1968 年のことであった^[40]。初期の DSSC は半導体単結晶電極と対極を色素溶液中に浸し、光を導入することによって起電力を得ていた。やがて 1976 年に大阪大学の坪井、松村らが多孔質 ZnO 電極を用いることでその性能を飛躍的に向上させることに成功した^[41]。1980 年には 562 nm の単色入射光に対して 2.5 %の変換効率を記録している^[42]。その後も色素の改良と電極材料の探索によって効率は徐々に伸びていき、スイス連邦工科大学ローザンヌ校(EPFL)の Grätzel らのグループが多孔質 TiO₂ 膜と Ru 色素を用いて、1991 年には変換効率 7.9%^[43]、1993 年には変換効率 10.0%^[44]をそれぞれ報告した。これを機に DSSC は一気に実用化への期待が高まった。その後も 2001 年には 10.4%^[45]、2004 年には 11.04%^[46]の変換効率を Grätzel らが報告しているが、最近では伸びが止まっている。そして 2008 年 4 月に EPFL の保有する Grätzel セルの基本特許が期間を満了し企業も積極的に研究開発を進めている状況である。また最近では、2009 年に SHARP が小面積セルにおいて変換効率 11.0%を達成している^[47]。

しかし DSSC は実用化に際して多くの課題も同時に持ち合わせている。特に耐久性の面では電解質に液相を、色素には金属-有機錯体あるいは完全な有機物を用いているため、長期使用に関して電解質溶液の液漏れ、揮発、色素の脱着、劣化などが問題となる。NEDO の長期的な太陽技術に関する指針として 2004 年に PV2030 が発表され^[48]、2009 年には一部見直しを含め 2050 年までを視野に入れた PV2030+が発表された^[49]。その中には色素増感太陽電池の指針として、電解質溶液の固体化など耐用年数を延ばすことが課題として挙げられている。

1.3.2 色素増感太陽電池の動作メカニズム

一般的な n 型の色素増感太陽電池(DSSC)は Fig. 1-18 のような構造を持っている。このセルの構成は, Grätzel らが 1991 年に *Nature* で発表したことから Grätzel セルとも呼ばれる^[43]。セルはアノード, 電解質溶液, カソード部に大きく分けることができ, 起電力の発生箇所に応じて n 型の DSSC, p 型の DSSC, 及びタンデム型の DSSC に大別される。以降本論文で取り扱うのは n 型の DSSC であり, アノードが起電力を発生させるポイントとなる。n 型 DSSC のフォトアノード(photoanode)は通常, 透明導電性ガラス基板(FTO(fluorine-doped tin oxide)や ITO(indium tin oxide)基板), n 型酸化物半導体, 増感色素からなっており, 光吸収による電子の発生や電子輸送に携わる。電解質溶液はカソードからアノードへの電荷輸送を担い, カソードにはしばしば Pt 電極や Pt をコートした FTO などの基板が用いられる。本研究ではフォトアノードの基板として, FTO をコートしたガラス基板(FTO 基板)を用いており, n 型酸化物半導体には ZnO, 増感色素には Ru(II)錯体である N719 を用いている。またセルを作製する際には, アノードとカソードの間にポリエステル製のスペーサーを挟んで, そこに電解質溶液を注入している。詳しいセル作製方法は第 2 章に記載してある。

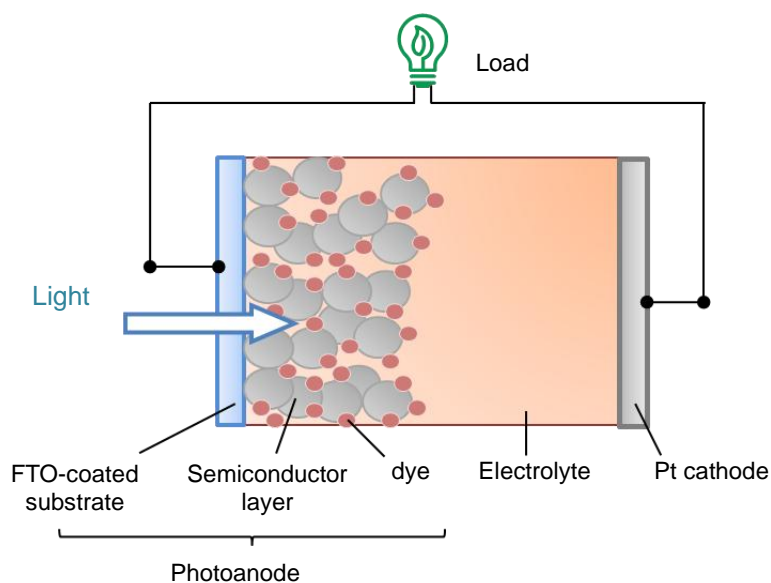


Fig. 1-18 The general composition of DSSC (Grätzel cell).

次に Grätzel セルを例にとって DSSC の動作メカニズムの概要について説明する。DSSC のエネルギーダイヤグラムと電子の移動経路を Fig. 1-19 に示した。太陽電池の動作の起点は光エネルギーの吸収により電荷分離が起こることであり, DSSC では半導体/色素界面にて電荷分離がおこなわれていると考えることができる。透明導電性ガラスを通過した光は酸化物半導体表面に吸着した色素によって吸収され, 色素内で電子遷移が起こり, 色素は基底状態(S^0)から励起状態(S^*)になる。励起された電子は速やかに酸化物半導体の伝導帯へと注入され, 色素は酸化状態(S^+)へと移行する。注入された電子は, トラップ・デトラップ

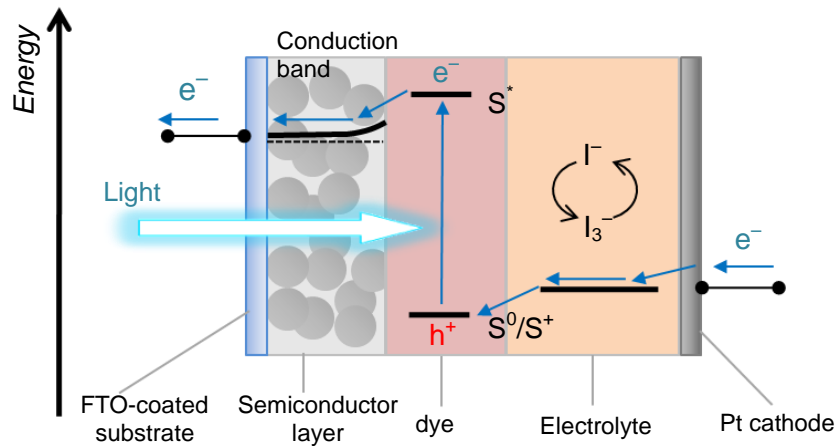


Fig. 1-19 The energy diagram of DSSCs and the electron transfer pathway.

を繰り返しながら透明導電性基板まで拡散していき、FTO 基板から外部回路へと取り出される。こうして取りだされた電子は外部回路で利用することができる。取り出された電子は電気的な仕事をした後、Pt 電極表面上で起こる電解質溶液中の酸化体の還元反応に使われ、電荷はイオンの拡散によって電解質溶液中を運ばれる。最後に酸化状態の色素を還元することで色素は基底状態へと戻り、DSSC は光照射前と同じニュートラルな状態に戻る。これが DSSC における電子の 1 サイクルであるが、実際にはこれが連続的に複数の箇所でも起こり、種々の現象は複雑化している。それぞれのプロセスを以降で詳しく述べていく。

1.3.2.1 光捕集過程

全ての太陽電池は太陽光の吸収が動作の起点となっており、DSSC で光吸収を担っているのは増感色素である。吸収の対象となる地表に入射する太陽光のスペクトルを Fig. 1-20 に示す。太陽光は幅広い波長の光を含んでいて、この内できるだけ多くの太陽光を取り入れ色素に効率よく吸収させることが重要である。

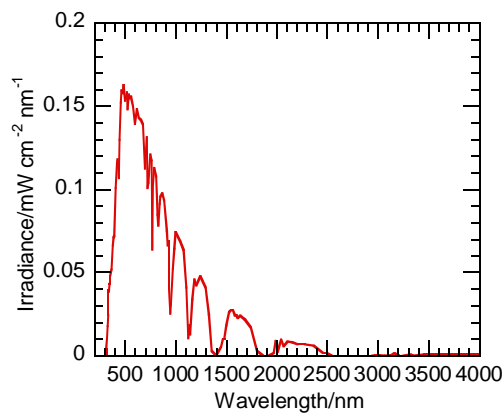


Fig. 1-20 An irradiance spectrum of the standard sunlight (JIS C 8912); AM-1.5, 100 mW/cm².

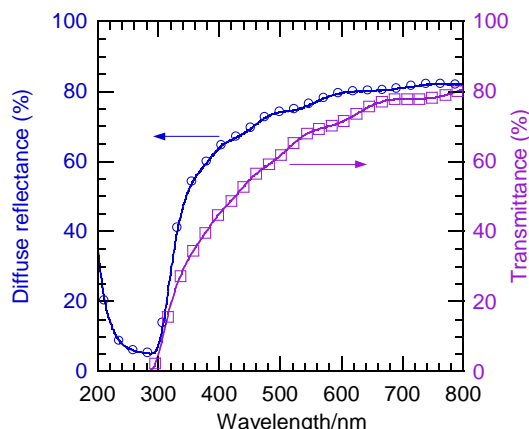


Fig. 1-21 Diffuse reflectance and transmittance spectra of the FTO coated glass substrate.

まず光がセルに入射すると透明導電性ガラスによって反射や吸収が起こる。本研究に用いた FTO コート基板(10 Ω/□, Nippon Sheet Glass)の拡散反射スペクトルと透過率スペクトルの測定結果を併せて Fig. 1-21 に示す。可視光領域での透過率は 50~80%程度であり, 20~50%の光が失われている。全波長領域に渡ってガラスによる反射が 10%程度あり, 残りの損失はガラス層と FTO 層による吸収, 反射, 散乱だと考えられる。特に波長が 400 nm 以下の領域では拡散反射率の低下が見られており, 300 nm 以下の領域では 90%以上が損失している。これは FTO 層の SnO₂ 及び基板のガラスによるバンド吸収である。SnO₂ はバンドギャップ 3.8 eV を持つので F ドープの影響を無視すれば 326 nm 付近に吸収端を持つことになりこれは実験結果とほぼ一致する。300 nm 以下の波長領域の光は地表での太陽光スペクトルにほとんど含まれないため, この領域における基板の吸収は地上で利用する太陽電池にとって大きな問題にならない。しかし 300 nm 以上の領域においてもセル内に取り込まれる光は透明導電性基板を通過する時点で既に減衰しており, これを防ぐためには反射防止コーティングを施すなどの対策が必要である

セル内に光が侵入した後も色素を担持している酸化物半導体による光吸収がある。例え

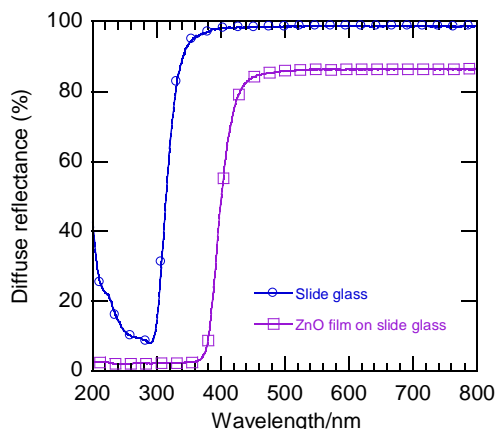


Fig. 1-22 Diffuse reflectance spectra of the slide glass and ZnO film fabricated on slide glass.

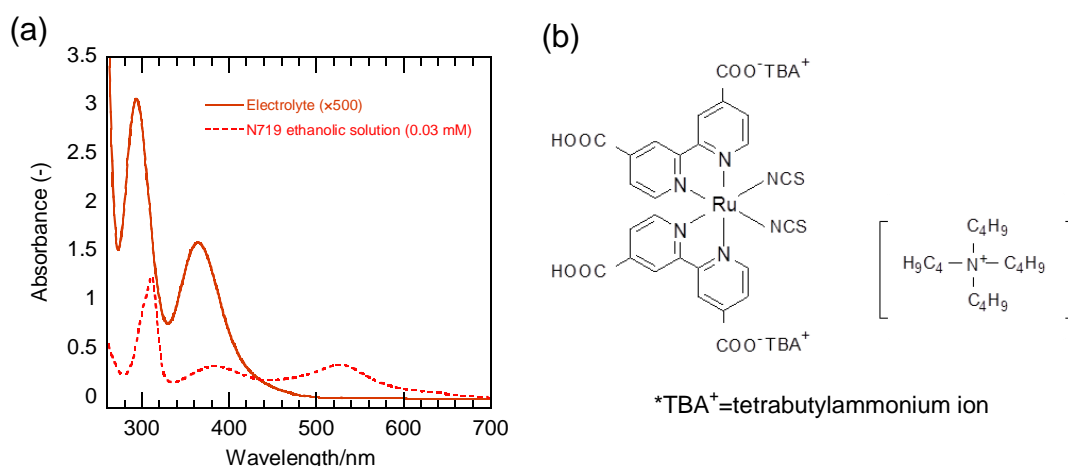


Fig. 1-23 (a) Absorption spectra of the N719 dye (in ethanol) and diluted electrolyte containing I^-/I_3^- redox couple ($\times 500$). (b) Molecular structure of N719.

ば ZnO(バンドギャップ 3.37 eV)の吸収を例にとってみると、400 nm 以下の波長領域では ZnO によるバンド吸収が見られる(Fig. 1-22)。半導体が光を吸収すると(i)非輻射遷移で熱に変わる、(ii)輻射遷移で蛍光として放出される、或いは(iii)電荷分離され電子が外部へと取り出される、のいずれかが起こる。(ii)の機構では、この蛍光が再び色素に吸収されれば発電へと寄与する可能性があるが、(i)の非輻射遷移はエネルギーロスとなる。

さらに DSSC の多孔質半導体膜には電解質溶液が浸透しており、電解質溶液による光吸収も起こる。本研究ではヨウ素レドックスカップルを含む電解質溶液を用いているが、ヨウ素の光吸収によってこの電解液は濃い黄色に着色している。Fig. 1-23a に 500 倍に薄めた電解液の吸収スペクトルと、濃度 0.03 mM の N719 色素(構造を Fig. 1-23b に示す)エタノール溶液の吸収スペクトルを併せて示してある。電解液の吸収は 310, 390 nm 付近の N719 の吸収ピークとやや重なっていることが分かる。400 nm 以下の領域では ZnO による吸収もあるので、実際にヨウ素レドックスカップルを用いた ZnO 系 DSSC の場合色素が利用できる太陽光は 400 nm 以上の波長領域に限られる。ただし電解質溶液の中には透明なものもあるので、それを用いれば色素が利用できる光を増加させることができる。カラフルな太陽電池を作製する場合にも電解質溶液も透明なものが望ましいが、透明でヨウ素レドックス系に匹敵する性能を示す電解質溶液についての報告はなく、ここにも多くの課題が残されている。

次に増感色素に到達した光と色素の吸収について見ていく。色素の吸光度 A は入射した光の強度と吸収されず透過してくる光の強度の比を常用対数表示したもので、

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (1-34)$$

で表わされる。今 0.03 mM の N719 エタノール溶液による吸光スペクトルを Fig. 1-24 に例として示した。この吸光度 A は Lambert-Beer の法則から、吸収長 l [cm], モル濃度 c [mol/l]

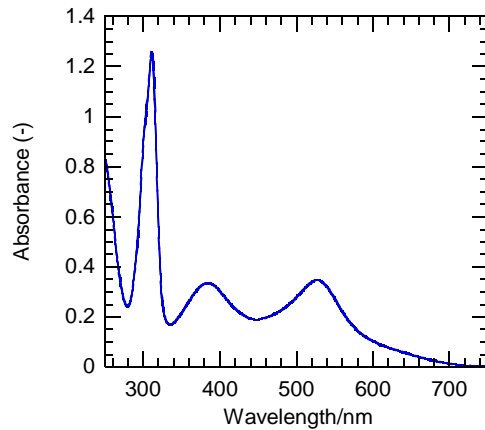


Fig. 1-24 An absorption spectrum of the N719 ethanolic solution (0.03 mM).

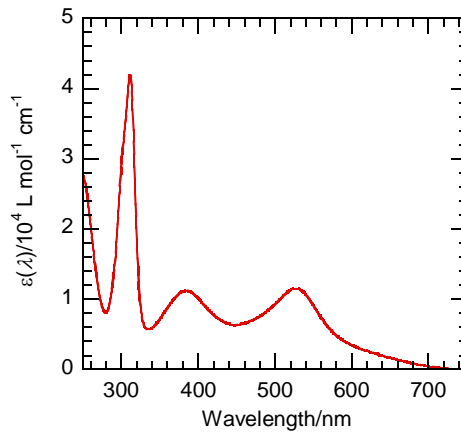


Fig. 1-25 Molar absorbance coefficient spectrum of the N719 ethanolic solution.

とモル吸光係数 $\varepsilon(\lambda)$ [$\text{mol}\cdot\text{cm}$]に対して以下の関係を持つ。

$$A = \varepsilon(\lambda) \times c \times l \times 10^3 \quad (1-35)$$

モル吸光係数 $\varepsilon(\lambda)$ は色素の吸収特性に依存し、Fig. 1-24 の吸光スペクトルから(1-35)式を用いて $\varepsilon(\lambda)$ を算出すると (l は石英セルの長さで 1 cm) Fig. 1-25 のようになる。これから入射光を 90% 吸収するのに必要な膜厚を検討する。まず半導体層や電解液による光の吸収・散乱はなく、光は色素の吸着した膜を垂直に直進し、色素は膜を構成する酸化物半導体粒子の表面にある一定の密度で吸着している状況を仮定する^[38]。またエタノール溶液中と膜に吸着した状態で吸光特性が変わらないとする。このとき(1-35)式のモル濃度は色素の膜内での存在密度で置き換えられるので、 c は半導体の膜構造や色素の吸着状態に依存することになる。粒径 20 nm の TiO_2 から構成される厚さ 10 μm の膜は 1 cm^3 当たりに換算すると約 10^6 cm^2 の表面積を持ち、この膜に吸着している色素の密度は $2 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ となることが報告されているので^[38]、このケースを例に計算を進める。このとき 90% の光を吸収(吸光度 $A = 1$) するために必要な吸収長 l を求めると Fig. 1-26 のようになる。吸収ピークの波長における光

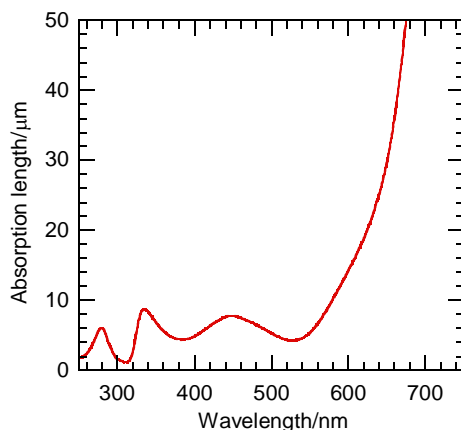


Fig. 1-26 The required absorption length for sufficient absorption ($A = 1$) against wavelength.

では $5 \mu\text{m}$ 以下の膜厚でおおむね全ての光を吸収できる。また 600 nm 以下の波長領域の光は約 $10 \mu\text{m}$ の膜厚があればほぼ全て吸収可能なのに対して、 600 nm を超えると数十 μm の膜厚を必要とする。長波長の光を効率よく利用するためには膜厚を厚くするか、長波長領域で吸光度の高い色素に交換するか、もしくは粒径数百 nm の粒子を光散乱層として加え光を散乱させることで光路長を延ばすなどの方法が考えられる。

また光捕集効率は Light-harvesting efficiency: $LHE(\lambda)$ によって評価され、以下の式で定義される[50].

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\alpha d} \quad (1-36)$$

ここで $\alpha = \epsilon(\lambda) \times c \times 10^3$ であり、 d は膜厚である。先ほどの $\epsilon(\lambda)$ と c をこれに適用したとき、その膜厚が $1 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ のときの $LHE(\lambda)$ を Fig. 1-27 に示す。このとき $5 \mu\text{m}$ で吸収ピーク付近における入射光は 90% 以上吸収可能であることを示している。

以上で見てきた通り光捕集効率は色素の吸光特性(モル吸光係数)及び色素の吸着量や膜の構造に依存していることが分かる。実際の系では FTO 基板, 半導体, 電解液による吸収・

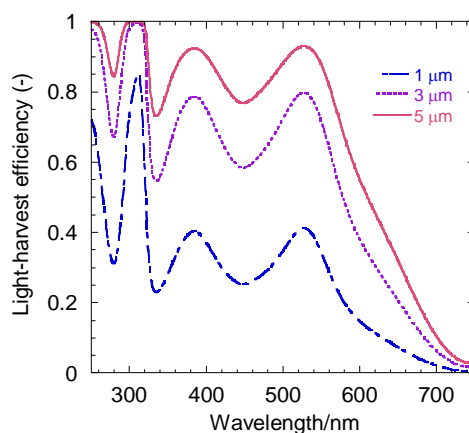


Fig. 1-27 LHE spectra of the N719/ TiO_2 films with various film thicknesses.

散乱の影響が入ってくるので $LHE(\lambda)$ は単純に Fig. 1-27 のようにはならない。しかし積極的に光の散乱を利用すれば光捕集効率を増加させることも可能である。

1.3.2.2 電子注入過程

DSSC の電極において色素が太陽光を吸収することで励起された電子は、速やかに半導体層へと注入されることで電荷分離が起こる。この際、電子注入効率 ϕ_{inj} は重要なファクターであり、色素から半導体への電子の移動効率を表わしている。多くの Ru(II) 色素においては Ru からリガンドの π^* 軌道へと MLCT(metal-to-ligand charge transfer) によって効果的に電子とホール電荷分離を促しており、半導体層への電子注入効率を高めている。励起した色素から半導体の伝導帯への電子の移動過程は、色素の輻射遷移、非輻射遷移による失活過程と競合状態にあり、それぞれの速度定数を用いて以下のように表わされる^[51]。

$$\phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_{deact}} \quad (1-37)$$

ここで k_{inj} は電子注入速度定数であり、 k_{deact} は注入以外の電子移動を総合した速度定数である。Fig.1-28 にそれぞれの過程における電子移動に要する時間のオーダーを示した。一般に N3 や N719 などの Ru(II) 色素から TiO_2 の伝導帯への電子注入は非常に速く、ps から数百 fs 以内におこることが数多く報告されている^[25, 51-53]。また同様に N719 から ZnO への電子注入も数百 fs オーダー以内に起こることが報告されている^[55]。電子移動速度 k_{inj} はフェルミの黄金律(Fermi golden rule)より

$$k_{inj} = \frac{2\pi}{h} |V|^2 \rho \quad (1-38)$$

と表わせる。ここで h はプランク定数、 $|V|$ は電子カップリングであり、色素の電子が励起した状態(始状態)と色素の電子が半導体へと注入された状態(終状態)の(状態当たりの)相互作用を表わしている。 ρ は終状態密度である。 ρ が十分に大きければ、 $|V|^2$ は ρ^{-1} に比例するよう

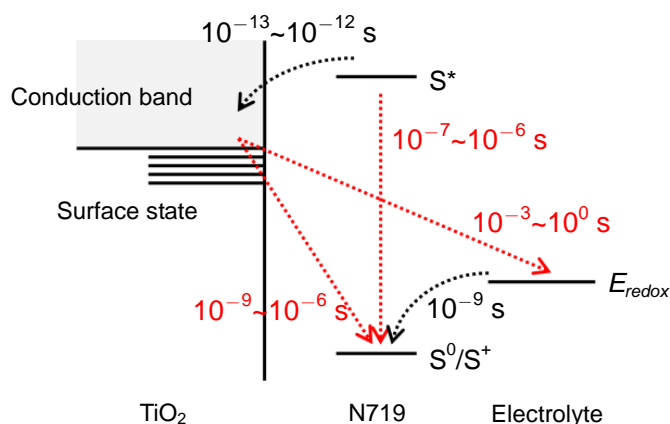


Fig. 1-28 The time scales of each electron transfer process.

になり、 k_{inj} は ρ に依らなくなる^[54]。またドナーとアクセプターの距離に対して指数関数的に減少する^[55]。実際に速い電子注入が起こる系においては高い $|V|$ を伴っており、TiO₂と色素のカップリングの代表的な値は水中において[Ru(bpy)₃]₂で0.04 cm⁻¹、[Ru(dcbpy)₃]で0.3 cm⁻¹、coumarin-343で100 cm⁻¹、[Ru(dcbpy)₂(NCS)₂]で130 cm⁻¹である^[52]。カルボキシル基が色素の吸着を強固なものにしており、励起色素の π^* 軌道とTiO₂の空の3d軌道との電子カップリングを高めているとの報告もある^[52, 56]。

色素から半導体への電子注入は、色素の励起状態と伝導帯中での電子のポテンシャル差^[57]、或いは半導体層中の状態数が色素の状態数に比べ非常に大きく、エントロピー的に有利であることにより起こるとされている^[58]。一般に色素の励起準位S*よりも高いフラットバンドエネルギーを持つ酸化物、例えばAl₂O₃やZrO₂などへの電子移動は起こらないということが知られており、この点から電子注入過程では、半導体のフラットバンドポテンシャルが非常に重要な因子となることが示唆される。

色素の励起寿命は数十 ns オーダーであり^[45, 52]、失活過程は電子注入に比べ10⁴~10⁵倍の時間を要する。さらに電解液中の還元体による色素のホールの還元も ns オーダーで、色素の失活時間よりも短い時間で起こるため色素内の再結合による失活はほとんど起こらないと考えられる。またTiO₂から酸化色素S⁺への電子移動も ns~ μ s と電子注入に比べて遅く、電解液への電子移動も ms~s と遅い。これらの事実は色素/半導体界面における電子移動には十分な整流性があり、高効率で電子移動がおこなわれることを示している。Ru(II)色素とTiO₂ 或いは ZnO の系で、ほぼ 100%に近い電子注入効率が得られているという報告もある。

この電子移動速度は色素の耐久性にも関わってくる。もし色素から半導体膜への電子移動が色素のエネルギー緩和よりも遅ければ、色素にエネルギーが残ることになり、これが基底状態に戻る際の熱や他の物質との間で副反応が生じるなどして、色素の破壊が起こる可能性がある。TiO₂ と N719 について電子注入速度定数 $k_{inj} = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、色素分子内緩和の速度定数 $k_f < 10^5 \text{ s}^{-1}$ という値を用いると、この緩和が起こる比率は 10⁻⁸ オーダーであり、色素に破壊が起こらず機能する期間は少なくとも 20 年間と見積もられ、これは 10⁸ 回励起、酸化、還元のコイルを繰り返すことに相当する^[59]。

1.3.2.3 電子輸送過程

電子輸送は、電子がどの方向にも等しく移動する可能性があるランダムウォーク(random walk)機構で起こると考えられている。半導体中には十分な電場が形成されないためドリフト電流は流れず、拡散電流が流れることになる。また半導体中の電子はトラップサイトによってトラップされたり、放出されたりを繰り返すトラップ・デトラップが同時に起こるため、電子輸送過程においては半導体中に存在する欠陥濃度や欠陥準位の分布なども重要なファクターとなり得る。

この電子輸送を経て透明導電性基板に辿り着いた電子が、光電流として外部回路に取り出される。このとき色素から半導体へと注入された電子のうち、どれだけの電子が外部回

路に取り出せるかという比率を電子捕集効率 η_{coll} (charge collection efficiency)と呼ぶ。この電子輸送過程で問題として浮上するのが再結合(charge recombination)であり、本研究でもこの点において改善を試みている。再結合は半導体の伝導帯中の電子が、外部に取り出される前に酸化色素或いは電解質溶液中の酸化体により奪われる現象であり、エネルギー損失に繋がる。ただし前者の酸化色素は比較的速く還元されるため、再結合の主要因は後者の電解液中の酸化体との反応であると推察される^[44, 60, 61]。ヨウ素レドックスカップルを用いている場合はトリヨウ素イオン(I_3^-)が酸化体であり、再結合反応は以下のように表わされる。



ここで e_{cb}^- は伝導帯中の電子である。半導体膜中に電子が滞在する時間が長いほど再結合の機会が増えるため、電子の拡散長や電子移動度(electron mobility)が重要であり、特に導電パスの長さを決める膜厚は非常に重要なファクターである。電子の拡散長 L_n は、

$$L_n = \sqrt{D_e \tau_r} \quad (1-40)$$

で表わされる。 D_e は電子拡散係数、 τ_r は電子寿命である。従って膜厚が電子の拡散長を超えると電子はトラップされ再結合される確率が高まる^[51]。しかし 1. 3. 2. 1 で見たように、色素が太陽光の十分な吸収をおこなうためには、膜厚は十数 μm 以上の厚さを持つことが必要であり、ここにジレンマが生じている。つまり膜厚には最適値が存在することになり、これらを考慮すると電極の膜厚 d は $l \leq d \leq L_n$ の範囲にあることが望ましい。ただし電子が移動する距離=膜厚ではなく、電子の移動度も結晶方位によって異なるので、実際には粒子の形態を含め半導体膜の膜構造が重要な因子となる。

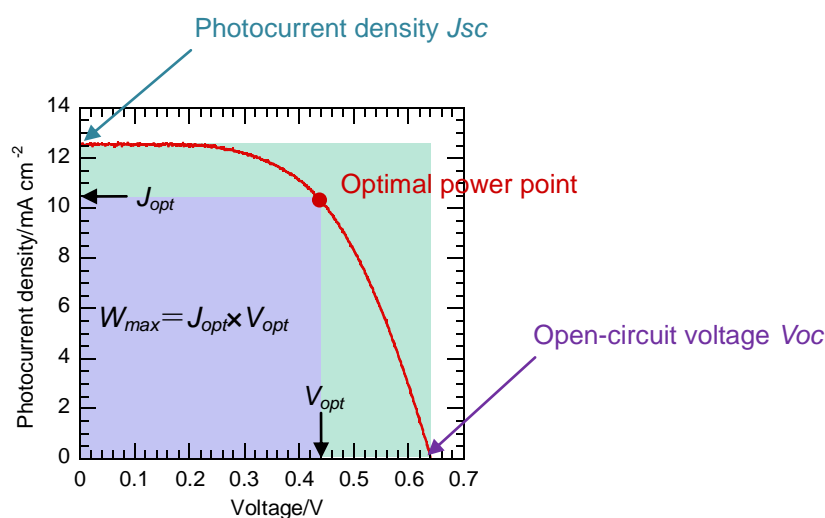


Fig. 1-29 Typical J - V curve.

1.3.3 太陽電池性能の評価

太陽電池の評価は通常セルへの印加電圧を走査した際に応答する光電流密度(光電流)をプロットした J - V カーブ(I - V カーブ)が用いられる. Fig. 1-29 に典型的な J - V カーブを示すが, ここで x 切片, y 切片はそれぞれ開放電圧, 短絡電流密度と呼ばれる. またセルには最適動作点(optimal power point)があり(このときの電圧を V_{opt} , 電流密度を J_{opt} と表わす), この点においてセルの出力は最大値の W_{max} となる. 以下に太陽電池の性能を評価するのに用いられる各ファクターについて述べる.

1.3.3.1 開放電圧 V_{OC} (open-circuit voltage)

開放電圧(V_{OC})は太陽電池が開回路状態にあるときセルの両端に発生する電位差である. 外部回路を電流が流れないので, セル内部では電子注入による電流と再結合電流が平衡状態にあると考えられる. このときの理論的な V_{OC} は半導体中のフラットバンド準位 E_{fb} (伝導帯下端準位準位 E_{CB} が用いられることもある), または擬フェルミ準位 E_F^* とヨウ素レドックスカップルの持つエネルギー準位との差で表わされる(Fig. 1-30). 1.2.4 で説明した通りフラットバンド準位と擬フェルミ準位は必ずしも一致しない. フェルミ準位は外部からのバイアスや光照射の有無によって容易に変化するので, ここでは基準としてフラットバンド準位を採用し話を進める.

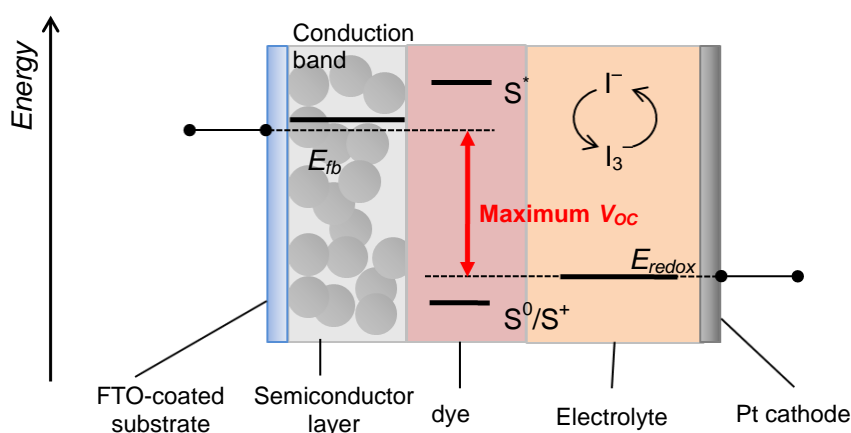


Fig. 1-30 The theoretical V_{OC} for the DSSC.

従って V_{OC} を増加させるにはフラットバンド準位(或いは伝導帯下端準位)の高い半導体を選択すること, あるいはエネルギー準位の低いレドックスカップルを含む電解質溶液を用いることなどが挙げられる. 実際に N3 色素と種々の酸化物半導体を用いてフラットバンドポテンシャルと V_{OC} の間には強い相関関係が見られる(Fig. 1-31)^[62]. ZrO_2 のフラットバンドポテンシャルは, N3 色素の励起状態のポテンシャル -0.66 V (vs. NHE, アセトニトリル中) よりもネガティブな位置に存在するため, 色素から半導体層への電子注入が起こらず V_{OC} が観測できなくなっている. 従って DSSC を機能させるには, 色素の励起準位及び電解質

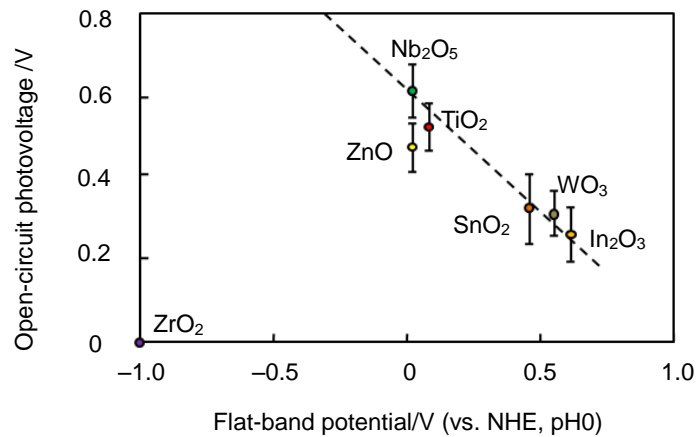


Fig. 1-31 The relationship between V_{OC} and V_{fb} for the various semiconductor electrodes in DSSCs. [62]

溶液のレドックス準位と用いる半導体材料の持つバンド準位を見比べ、吟味する必要がある。いくつかの代表的な酸化半導体のバンドの位置^[25, 27]を Fig. 1-32 に示す。

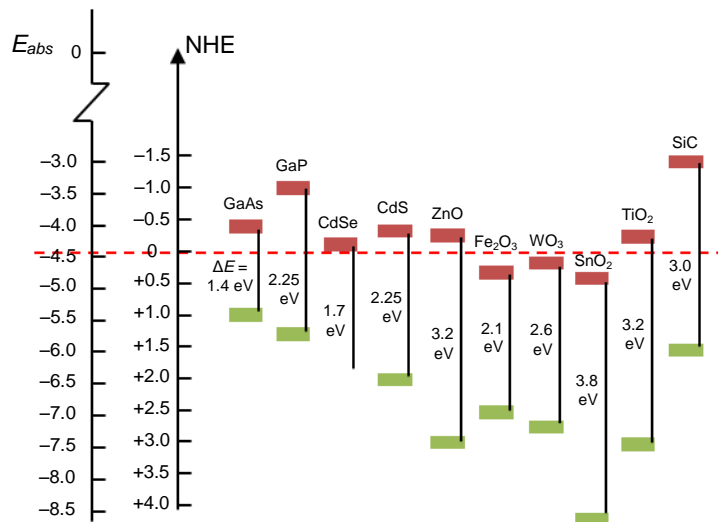


Fig. 1-32 Band positions of several semiconductors in contact with aqueous electrolyte at pH 1. The lower edge of the conduction band (red color) and upper edge of the valence band (green color) are presented along with the band gap in electron volts. [27]

また電解液についてもヨウ素レドックスカップル($V(I^-/I_3^-) = +0.53 \text{ V (vs. NHE)}$)に対してよりポジティブなポテンシャルを持つ、臭素レドックスカップル($V(Br^-/Br_3^-) = +1.09 \text{ V (vs. NHE)}$)を用いた DSSC では、実際に V_{OC} の増加が確認されている^[63, 64]。

例えば TiO_2 -ヨウ素レドックスカップル系の DSSC の理論開放電圧は、 0.9 V とされている^[65]。しかし実際にはこれよりも小さな V_{OC} しか観測することはできない。これは酸化半導体の表面欠陥や、色素や電解質溶液中の添加物が吸着することによって、フォトアノードのフラットバンドポテンシャルがシフトするためだと考えられる。また V_{OC} を左右す

る現象として 1. 3. 2. 3 で述べた再結合反応が挙げられる．再結合速度を考慮した開放電圧 V_{OC} の理論式として次式が提唱されている．

$$V_{OC} = \frac{kT}{qu\alpha} \ln \left(\frac{AI_0}{n_0^{u\alpha} k_b c_{OX}^m} \right) \quad (1-41)$$

ここで k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, q : 電荷, u : 電子に関する反応次数, α : 電子輸送係数, A : 入射光子数と吸収光子数の比, I_0 : 入射光子流束, n_0 : 暗条件下での伝導帯電子密度, k_b : 再結合反応速度定数, c_{OX} : 電解液中の酸化体の濃度, m : 酸化体に関する反応次数である．暗条件下で n 型半導体のフェルミレベルは電解液のポテンシャルと等しく, $E_F^* = E_{redox}$, また $E_{fb} \approx E_C$ であるから, n_0 は電子の占有確率 $f(E)$ と状態密度関数 $D_e(E)$ から以下の式で見積もられる．

$$\begin{aligned} n_0 &= \int_{E_C}^{\infty} f(E) D_e(E) dE \approx \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} (m_e^*)^3 \exp \frac{E_F^*}{kT} \int_{E_C}^{\infty} \sqrt{E - E_C} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dE \\ &= N_C \exp \left[(E_F^* - E_C) / kT \right] = N_C \exp \left[(E_{redox} - E_{fb}) / kT \right] \end{aligned} \quad (1-42)$$

ここで N_C は伝導帯の実効状態密度 (effective density of states) と呼ばれる値である．(1-41) 式と (1-42) 式を用いて, (1-43) 式が導かれる．

$$\begin{aligned} V_{OC} &= \frac{kT}{qu\alpha} \ln \left(\frac{AI_0}{\left[N_C \exp \left\{ (E_{redox} - E_{fb}) / kT \right\} \right]^{u\alpha} k_b c_{OX}^m} \right) \\ &= \frac{kT}{qu\alpha} \left[\ln \frac{AI_0}{N_C^{u\alpha} k_b c_{OX}^m} - u\alpha \frac{E_{redox} - E_{fb}}{kT} \right] \\ &= \frac{E_{fb} - E_{redox}}{q} + \frac{kT}{qu\alpha} \ln \frac{AI_0}{N_C^{u\alpha} k_b c_{OX}^m} \end{aligned} \quad (1-43)$$

(1-43) 式の第 1 項は半導体と電解液の組成の組み合わせによって決定され, 第 2 項は V_{OC} が入射光子流束や再結合反応速度定数, 電解液中の酸化体濃度によって変化することが分かる．この(1-43)式から再結合速度定数 k_b が増加すると V_{OC} が低下する関係があることが分かるので, 再結合の抑制も V_{OC} を向上させるための有効な手段であると言える．

1. 3. 3. 2 短絡電流密度 J_{SC} (short-circuit photocurrent density)

J_{SC} はセルから取り出せる最大光電流密度に相当し, 外部回路での抵抗がゼロ (短絡状態) でセルから取り出せる電流密度である． J_{SC} は入射光中の光子流が色素によって電子流に変換され, 半導体中を拡散して外部へと取り出せた電子の流れが電流となる．従って J_{SC} は以下のように表わすことができる．

$$J_{SC} = \int qF(\lambda)[1 - r(\lambda)]IPCE(\lambda)d\lambda \quad (1-44)$$

ここで q は電荷, $F(\lambda)$ は波長 λ における入射光流束密度, $r(\lambda)$ は透明導電性基板, 半導体層, 電解液における光吸収や反射による入射光損失である．IPCE (injected photon-to-current

conversion efficiency)とは色素に到達した入射光がどれだけの割合で外部回路に電流として取り出せるかというファクターで、以下のように表わすことができる。

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda)\phi_{inj}\eta_{coll} \quad (1-45)$$

従って J_{SC} は光捕集効率，電子注入効率，電子捕集効率が，すなわち 1.3.2.1~1.3.2.3 までの過程が深く関係してくる。実際には色素の特性，半導体膜の膜構造などが因子となり，再結合による電流の損失も電子捕集効率の低下として反映される。

色素が吸収できる光の波長範囲や吸光度が重要となってくるのは言うまでもないが，具体的にどれだけの影響があるかを検討する。基準太陽光 JIS C 8912(Fig. 1-20)に含まれる波長ごとの光子流速密度の分布は Fig. 1-33 のように計算され，Fig. 1-34 は太陽光スペクトルの波長 300 nm から波長 λ までの範囲に含まれる光子を 100% 電子に変換し外部に取り出した場合に観測される理論短絡電流密度を示したものである(すなわち $LHE(\lambda) = 1, \phi_{inj} = 1, \eta_{coll}$

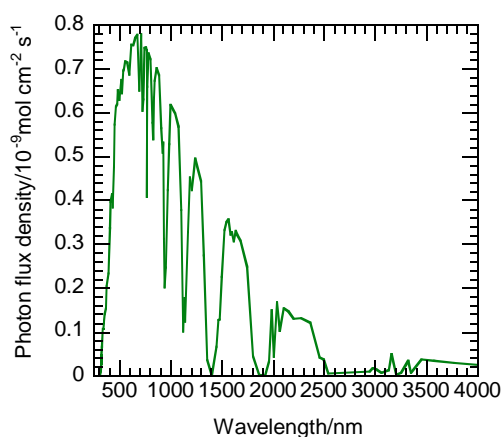


Fig. 1-33 Photon flux density of the standard sunlight (JIS C 8912).

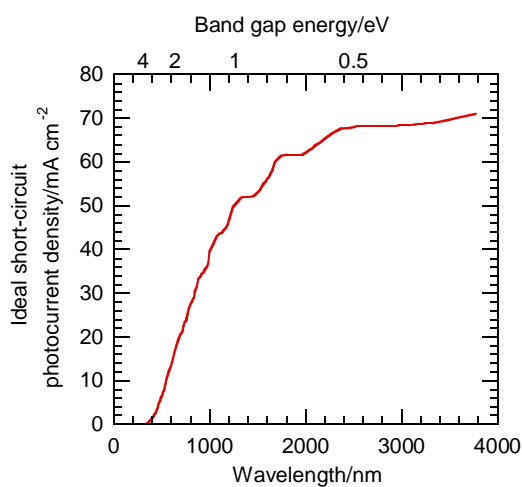


Fig. 1-34 Ideal J_{SC} generated from the standard sunlight (JIS C 8912).

= 1 を仮定している). なおここでは $r(\lambda)$ も無視して計算をおこなっている. N719 は HOMO と LUMO のエネルギー差が約 1.7 eV あり, 最大で 730 nm までの光を吸収できる. N719 が波長 730 nm までの太陽光全てを利用できるとすると, 理論短絡電流密度は約 22 mA/cm² である. しかし 900 nm (1.38 eV) までの光を利用できる色素を用いれば約 35 mA/cm², 1000 nm (1.24 eV) まで利用できる色素ならば 40 mA/cm² の理論短絡電流密度が得られることになる. 従って長波長領域の光を利用できる増感色素が開発されれば, DSSC の変換効率は大きく改善される.

1.3.3.3 フィルファクター (fill factor)

形状因子とも呼ばれ, J - V カーブの形状を表わす因子である. (1-46)式によって表わされる.

$$ff = \frac{V_{opt} \times J_{opt}}{V_{OC} \times J_{SC}} \quad (1-46)$$

ここで V_{opt} と J_{opt} は最適動作点での電圧及び電流密度である. この様にフィルファクターは電圧や電流といった他の電池性能因子が関与してくるため単独で扱うのは困難である. しかし DSSC のモデリングによる解析から, ff に影響を及ぼす因子が幾つか挙げられているので, それについて説明する.

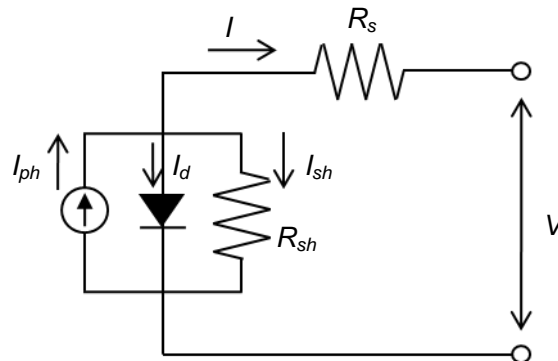


Fig. 1-35 An equivalent circuit using a one-diode model.

動作時(光照射時)における太陽電池に対応する最も単純な等価回路が one-diode モデルである. Fig. 1-35 に示すこの等価回路は, 起電力発生部及び1つのダイオードと2つの抵抗によって構成されており, このとき再結合方向の電子移動に対する抵抗に相当するのが shunt 抵抗 R_{sh} である. 一方 series 抵抗 R_s は半導体層, 透明導電性基板, 外部回路, 対極, 電解液における抵抗を統合したものであり, 光起電力が生じることで起こる, 順方向への電荷輸送に対し抵抗として働く. このモデルにおいて, 外部回路に取り出される電流 I は以下のよう表わされる^[66, 67].

$$I = I_{ph} - I_0 \left\{ \exp \left(q \frac{V + IR_s}{nkT} \right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (1-47)$$

ここで I_0 はダイオード飽和電流, n は理想係数(ideality factor)である. 理想係数とは理想的な pn 接合ダイオードからの挙動のずれを修正するための係数である. これを見ると I - V 特性が R_{sh} や R_s に依存することが分かる. ややモデルは変わるが, ff は shunt 抵抗がない場合のフィルファクター ff_0 を用いて以下のように表わせる.

$$ff = ff_0 \left(1 - \frac{1}{r_{sh}} \right) \quad (1-48)$$

さらに series 抵抗がない場合のフィルファクター ff_0' を用いて同様に,

$$ff = ff_0' (1 - r_s) \quad (1-49)$$

という関係がある. r_{sh} 及び r_s は shunt 抵抗及び series 抵抗を回路の固有抵抗によって割った値である. このとき R_{sh} は $10^3 \Omega$ オーダーであり, (1-48)式では逆数の形で入っているため, その大きさ ff に対して影響はわずかである(1%以下). それに対して R_s は数~数十 Ω であり, r_s は 0.1 程度となるため, ff を改善する余地は R_s にあり, これを低下させることが ff の増加に繋がる^[66, 68].

1.3.3.4 エネルギー変換効率 (energy conversion efficiency)

太陽電池の性能評価の指標として最も重要であり, かつ多くの太陽電池研究の主眼となっているのがエネルギー変換効率(以降単に変換効率)である. 変換効率とは, セルに入射してくる太陽光エネルギーとセルから出力される電気エネルギーを比で表わした値である. すなわち,

$$\eta = \frac{\text{太陽電池から取り出される電気エネルギー}}{\text{入射太陽光エネルギー}} \times 100 [\%] \quad (1-50)$$

と定義される. ここで問題となるのが入射太陽光エネルギーのスペクトルや外部抵抗が変化すれば, 全く同じセルであっても変換効率が異なってくることである. そこで国際電気規格標準化委員会 IEC TC-82 (International Electrical Committee, Technical Committee-82)では, 地上用太陽電池については, 太陽放射の空気質量通過条件が AM-1.5, 強度 100 mW/cm^2 の太陽光を基準として, 負荷条件を変化させた場合の最大電気出力との比を百分率で表わし

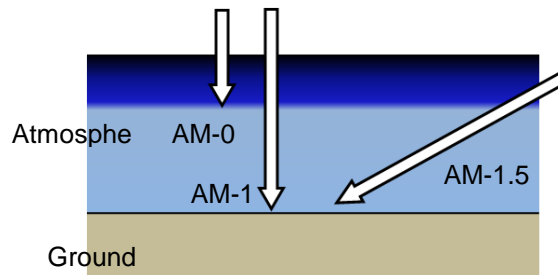


Fig. 1-36 The scheme of the AM-0, AM-1, and AM-1.5 spectra of the sunlight.

たものを公称効率(nominal efficiency)と定義している^[69]。この測定条件下で測定された効率が一般に論文や製品カタログで変換効率として記載されている値であり、以降変換効率と表記を統一する。なおここでいう AM(air mass)-1.5 とは、地表に垂直に到達する太陽光が通過した大気の 1.5 倍の距離を通過した際に観測される太陽光スペクトルである(Fig. 1-36)。AM-1 なら地表に垂直に到達した太陽光のスペクトル、AM-0 は大気圏に入る前の太陽光スペクトルである。

変換効率 η は、電池性能に関する各ファクターを用いて以下のように表わされる。

$$\eta = \frac{V_{opt} \times J_{opt}}{E} = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times ff}{E} \quad (1-51)$$

ここで E はセルの単位面積あたりに入射してくる太陽光エネルギーであり、単位は[J/cm²]である。従って太陽電池の性能を改善するためには、これまでに挙げてきたいずれかの、或いは複数のファクターを増加させることで達成できる。

ここで関心事となるのが、太陽電池は最高で何%の変換効率が得られるか、ということであり、これを理論限界効率(theoretical limit efficiency)と呼ぶ。正確には、半導体材料の光吸収スペクトルから得られる最大の J_{SC} を用いて、太陽光とのスペクトル整合がこの材料の光吸収スペクトルのみによって決まると仮定し、算出された変換効率である。従来のシリコン系太陽電池に関して、この理論限界効率は 30%程度であると言われている^[69]。一方、DSSC においては、TiO₂ と Ru(II)色素を用いた系に関して、ヨウ素レドックスカップルを電解質として用いると、最高理論電圧は $V_{OC,max} = 0.9$ V 程度となる。これに対応する可視光から赤外光を効率よく吸収できる色素を用いた場合、色素の吸収波長レンジは 390~1380 nm 程度となり、約 50 mA/cm² の J_{SC} が得られるとしている。また ff を 0.8 と仮定し、ガラス基板による反射などのロスを考慮すると、DSSC における最大理論効率は約 32.5%となる。ただしこれは色素から半導体層への電子注入が、エネルギー差 0 の下でもスムーズにおこなわれるなど多くの仮定を含むため、あくまで目安としての値であることを強調しておく。改めて現在の DSSC の最高変換効率を確認してみると約 11%程度であり、理論変換効率には到底及ばない出力しか得られておらず、発電過程でかなりのロスが生じていることが分かる。

1.3.4 DSSC 電極材料の選択

DSSC 電極には、TiO₂, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, SrTiO₃ などの半導体材料が単独で、もしくは複合的に組み合わせられて用いられる。DSSC のフォトアノードとしてふさわしい材料は、電極自体が色素の吸収領域である可視光を吸収しない(ワイドバンドギャップを持つ)こと、そして色素の励起準位 S^* 準位よりもポジティブなフラットバンドポテンシャルを持つ(電子注入が効率的に起こる)ことがまず挙げられる。さらに電子輸送の観点から、キャリア濃度が高く、キャリア移動度の大きい材料が望ましい。現在の DSSC の研究では TiO₂ が高い変換効率を示す電極材料として注目を集めており、広く用いられている。その一方で、ZnO は TiO₂ と類似のバンド構造を持ち、光学的・電気的性質において多くの類似点があるが、

TiO₂系 DSSC と ZnO 系 DSSC の電池性能には大きな差が生じている^[70, 71]. 以下では ZnO と TiO₂ の物性について比較をおこない、電極材料としての ZnO の可能性を探る.

1.3.4.1 ZnO と TiO₂ の物性値の比較

DSSC にしばしば用いられる ZnO(wurtzite)と TiO₂(anatase)の結晶構造や光学的性質を以下の Table 1-4 にまとめた. これらのデータを見ると TiO₂ と ZnO ではバンド構造に一部類似点

Table 1-4 Comparison between the characteristics of ZnO and TiO₂.

	Zinc Oxide (ZnO)		Titanium Oxide (TiO ₂)	
	Wurtzite (Hexagonal)		Anatase (Tetragonal)	
Crystal structure	Wurtzite (Hexagonal)		Anatase (Tetragonal)	
Lattice parameter	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
	3.2496	5.2065	3.78	9.49
Band gap [eV]	3.37		3.1	
Flat-band potential V_{fb} [Vvs. SCE] ^{[5][30]}	-0.24-0.057pH		-0.15-0.059pH ^a	
Density [g/cm ³]	5.67		3.849	
Relative permittivity [-]	8.15		48	
Refractive index [-] ^[72]	1.9~2.0		2.554 (E//c,n _D)	
			2.493 (E⊥c,589nm)	
Effective electron mass m_e^* ^[30]	0.24 m_e		5.6 m_e	
Electron density [cm ⁻³] ^[73]	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷		10 ¹⁴ ~10 ¹⁶	
Electron mobility [cm ² /V·s] ^[74]	10 ²		10 ⁻⁵	

^aThe average value in ref. [2].

が見られる. 例えば TiO₂ と ZnO のバンドギャップは同程度で, Table 1-1, 1-2 を併せて見ると, やや ZnO の V_{fb} の方がネガティブであるが, 両者の V_{fb} はほぼ同じ位置にあることが分かる. このことから色素から ZnO 中の伝導帯への電子注入は, TiO₂ と同様に高効率で起こることが期待され, 実際にどちらのケースでも Ru(II)色素から半導体への電子移動は数百 fs~数 ps 以内に起こることが確かめられている

しかし根本的な違いも数多く存在し, バンド構造に関して言えば伝導帯を構成する軌道が ZnO と TiO₂ では異なっている. TiO₂ の伝導帯は 3d 軌道由来であり大きな状態密度を持つが, ZnO の伝導帯は 4s, 4p 軌道から構成されており状態密度が小さくなっている. またそれに関連して伝導帯中の電子の有効質量にも大きな違いが現われている. 電子の有効質量は移動度に関係する. またこの伝導帯を構成する軌道の空間的な広がり, 色素と半導体の電子カップリングに影響を与える.

これら物性のうち ZnO に対してよりアドバンテージとして働くものが幾つか挙げられる. 電子移動度を見ると ZnO の方が TiO₂ の 10⁷ 倍というオーダーで高くなっており, ZnO 系の DSSC の方が優れた電池性能を示す可能性も十分に考えられる. また V_{fb} は ZnO の方がネガティブなので, セルの V_{oc} も TiO₂ 系 DSSC よりも高い値を示すことが期待される^[33, 35, 62].

ここに記載したもの以外にも ZnO と TiO₂ の相違点は数多くある. 酸や塩基などに対する

化学的な安定性は TiO_2 の方が高い。これに対し、化学的安定性の低い ZnO 電極においては、N3 や N719 などの酸性色素と Zn^{2+} イオンが錯体を作り、膜内に凝集するといった現象が報告されている。このとき色素と Zn^{2+} イオンの凝集体は光を吸収するものの、 ZnO への電子注入が起こらないので発電には寄与しない^[55, 74-76]。このように ZnO 系 DSSC には電極の化学的安定性、さらに長期安定性についての問題がある。

これらの金属酸化物半導体により構成される DSSC のフォトアノードが果たす役割は多く、(i)色素の担持、(ii)光の散乱、(iii)電子輸送などを主に担っている。またこれらのフォトアノードの微細構造には、電解液の拡散スペースの確保や色素を吸着するための高比表面積化も求められる。膜構造が各動作過程において重要な役割を果たし、電池性能に影響を及ぼすことは 1.3 で述べた通りであるが、これは電極の膜構造を最適化することで電池性能が大幅に改善される可能性があることを示唆している。 ZnO は数多くの形態制御例が報告されており、これまでにナノロッド^[77-81]、ナノワイヤー、ナノフラワー、ナノシート、ナノリング^[82]などがウェットプロセスによって作製されている。これ以外にも六角台形^[83]や階層構造を持つ複雑な形態についても複数報告されている^[84, 85]。これは ZnO を機能性材料やデバイスに応用するにあたり大きなアドバンテージとなる。また今後の動向として、有機物のホールコンダクターやゲル電解質などを用いてセルの固体化が進められることが予想されるが、 TiO_2 の強力な光触媒活性はこれらの有機物にダメージを与える可能性がある。その点 ZnO は光触媒活性が低いことから、酸化等に弱い有機物を選択することもできる。現時点で、変換効率という点においては TiO_2 の方が電極材料として優れているが、 ZnO にも今後活躍の場が残されていると言える。

ZnO 系の DSSC は 2006 年に最高変換効率 4.1%が報告されたが^[71]、その性能は TiO_2 系 DSSC と比較すると大きな差が生じており^[38]、 V_{oc} 、 J_{sc} 、 ff は、いずれも TiO_2 に比べ大きく下回っていた。しかし 2008 年にドクターブレード法で作製した ZnO 系 DSSC が変換効率 6.58%を記録し、その J_{sc} は 18 mA/cm^2 と TiO_2 に匹敵するレベルに改善され ZnO 系 DSSC が TiO_2 と同等の性能を示す可能性が出てきた^[86]。しかし現状では依然として ZnO 光電極と TiO_2 光電極の V_{oc} には大きな差が生じており、この原因の一つとして、 ZnO 粒子表面における再結合反応が挙げられる。そこで本論文ではこの再結合を抑制することによって ZnO 系 DSSC の V_{oc} の改善を試みた。

1.3.5 電極表面へのコーティングによる電池性能改善へのアプローチ

先に述べた電子の再結合問題の解決策として、電極への適切な物質のコーティングが提案されている。(1-43)式はしばしば簡略化されて以下のように書かれる。

$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} k_b [I_3^-]} \right) \quad (1-52)$$

ここで k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 e は電気素量、 I_{inj} は入射光束、 n_{cb} は伝導帯における電子密度、 k_b は再結合速度定数、 $[I_3^-]$ は電解液中の酸化体の濃度を示す。これを見ると、

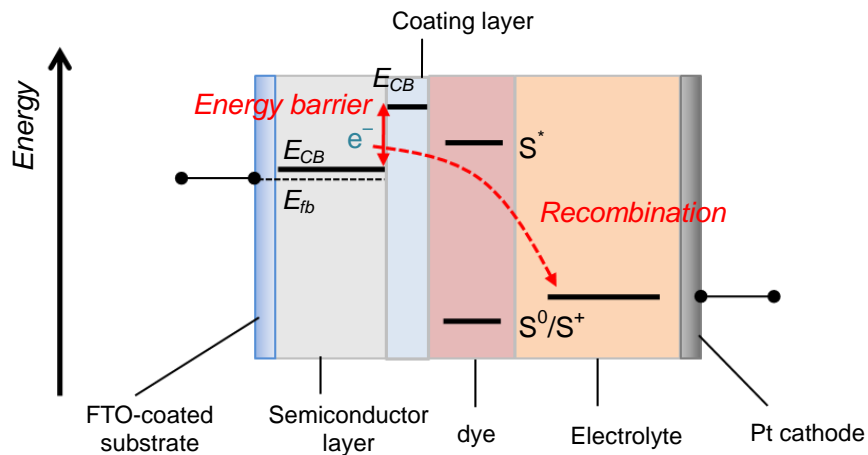


Fig. 1-37 A scheme of the suppression of recombination by the energy barrier at the interface.

再結合速度定数 k_b の低下が V_{oc} の増加に繋がることが分かり、従って再結合の抑制が ZnO 系 DSSC の電池性能を向上させる上で有効なアプローチであると言える。この再結合が起こるのは半導体/電解液界面であるので、その界面に再結合方向への電子移動が起こりづらくなるようなエネルギー障壁を設ければよい(Fig. 1-37)。すなわち ZnO 表面に再結合に対してエネルギー障壁として働く物質(伝導帯下端準位が電極に用いる酸化物半導体よりもネガティブな物質)をコーティングする方法が有効だと考えられる。この条件からフラットバンドポテンシャルの高い半導体や絶縁体がコーティング層として採用されている。Fig. 1-37 に示した通り、コーティング層と半導体層の界面に伝導帯準位の差からエネルギー障壁が界面において形成され、これが再結合反応速度を低減させる。これは模式図で界面を直線で表現しているが、実際の DSSC の電極は半導体粒子が 3D ネットワークを形成しているため、コーティング層でその表面を覆うためには Fig. 1-38 のような Core-Shell の構造を持つ電極を作製すればよい。実際にコーティング材料として、 TiO_2 には ZnO, CaCO_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 , MgO, SrTiO_3 などのコーティングが検討されており、一部は V_{oc} をはじめとする電池特性の改善を達成している。しかし詳細にコーティング層の存在を電子顕微鏡で

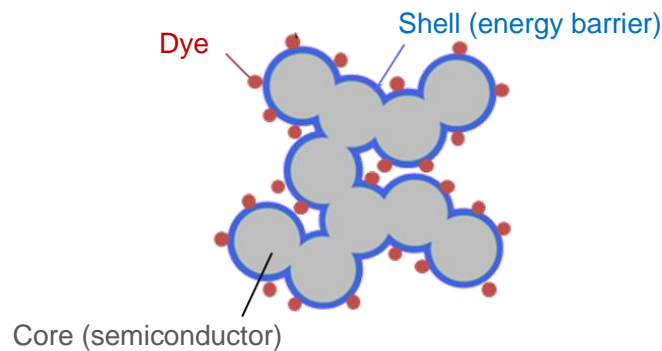


Fig. 1-38 A core-shell structure of the coated electrode.

Table 1-5 Solar cell performance of the various coating electrodes in DSSCs*.

Electrode	Coating layer	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]	Ref.
TiO ₂	CaCO ₃	0.845 (Δ 3.6%)	12.41 (Δ 9.1%)	0.758 (Δ 2.3%)	7.9 (Δ 14.5%)	[87]
	Nb ₂ O ₅	0.730 (Δ 10.4%)	11.4 (Δ 11.8%)	0.565 (Δ 10.8%)	4.97 (Δ 37.3%)	[88]
	SrTiO ₃	0.708 (Δ 8.9%)	10.2 (∇ 2.9%)	0.584 (Δ 9.0%)	4.39 (Δ 15.2%)	[89]
	SiO ₂	0.710 (∇ 3.4%)	10.6 (Δ 16.5%)	0.581 (Δ 5.4%)	4.4 (Δ 18.9%)	
	Al ₂ O ₃	0.760 (Δ 3.4%)	12.1 (Δ 33.0%)	0.611 (Δ 10.9%)	5.6 (Δ 51.4%)	[90]
	ZrO ₂	0.675 (∇ 8.2%)	9.1 (0%)	59.5 (Δ 8.0%)	3.6 (∇ 2.7%)	
	Nb ₂ O ₅	– (Δ 10.4%)	– (Δ 11.8%)	– (Δ 10.8%)	– (Δ 37.3%)	
	ZnO	– (Δ 15.3%)	– (∇ 3.1%)	– (Δ 3.2%)	– (Δ 15.4%)	
	SrTiO ₃	– (Δ 8.9%)	– (∇ 2.9%)	– (Δ 9.0%)	– (Δ 15.2%)	[91]
	Al ₂ O ₃	– (Δ 5.4%)	– (∇ 3.2%)	– (Δ 13.2%)	– (Δ 15.5%)	
	ZrO ₂	– (Δ 4.5%)	– (∇ 21.2%)	– (Δ 8.5%)	– (∇ 10.6%)	
	SnO ₂	– (∇ 12.9%)	– (∇ 35.3%)	– (∇ 2.9%)	– (∇ 45.3%)	
	MgO	0.510 (Δ 18.6%)	8.74 (Δ 4.3%)	0.54 (Δ 10.2%)	2.90 (Δ 36.2%)	[92]
	MgO	0.72 (Δ 12.5%)	11.7 (Δ 14.7%)	0.535 (Δ 13.1%)	4.5 (Δ 45.2%)	[93]
	MgO	0.705 (Δ 47.8%)	15.6 (∇ 4.9%)	0.65 (Δ 38.3%)	7.2 (Δ 94.6%)	[94]
	Al ₂ O ₃	0.740 (Δ 5.7%)	10.0 (∇ 22.5%)	0.70 (Δ 6.1%)	5.2 (∇ 11.9%)	
	MgO	0.800 (Δ 14.3%)	7.0 (∇ 45.7%)	0.72 (Δ 9.1%)	4.0 (∇ 32.2%)	[95]
Y ₂ O ₃	0.770 (Δ 10.0%)	6.8 (∇ 47.3%)	0.75 (Δ 13.6%)	3.9 (∇ 33.9%)		
ZnO	SiO ₂	0.686 (∇ 1.2%)	12.10 (Δ 1086%)	0.63 (∇ 13.7%)	5.2 (Δ 900%)	[96]
	Al ₂ O ₃	0.675 (∇ 3.8%)	7.6 (Δ 17.4%)	0.409 (∇ 2.1%)	2.1 (Δ 10.5%)	[97]
	Al ₂ O ₃	0.625 (Δ 89.4%)	13 (Δ 44.4%)	0.4 (0%)	3.2 (Δ 167%)	[98]
	MgO	0.654 (Δ 98.2%)	15.4 (Δ 23.2%)	0.65 (Δ 109.7%)	6.5 (Δ 400%)	[99]
	MgO	0.758 (Δ 95.4%)	14.21 (Δ 32.3%)	0.670 (Δ 59.9%)	7.21 (Δ 314%)	[100]
SnO ₂	MgO	0.654 (Δ 23.2%)	15.4 (Δ 98.2%)	0.596 (Δ 89.0%)	6.0 (Δ 362%)	[97]
	ZnO	0.600 (Δ 12.0%)	14.0 (Δ 81.8%)	0.583 (Δ 85.1%)	4.9 (Δ 277%)	
	Al ₂ O ₃	0.637 (Δ 93.0%)	7.0 (∇ 41.7%)	0.58 (Δ 81.3%)	2.6 (Δ 100%)	
	MgO	0.725 (Δ 120%)	15.1 (Δ 25.8%)	0.65 (Δ 103%)	7.1 (Δ 446%)	[94]
	ZnO	0.665 (Δ 102%)	16.9 (Δ 40.8%)	0.58 (Δ 81.3%)	6.5 (Δ 400%)	
	ZrO ₂	0.550 (Δ 14.6%)	12.9 (Δ 102%)	0.47 (Δ 17.5%)	3.4 (Δ 183%)	
	Y ₂ O ₃	0.610 (Δ 27.1%)	13.8 (Δ 116%)	0.59 (Δ 47.5%)	4.9 (Δ 308%)	
	Sc ₂ O ₃	0.610 (Δ 27.1%)	11.0 (Δ 71.9%)	0.61 (Δ 52.5%)	4.2 (Δ 250%)	
	La ₂ O ₃	0.510 (Δ 6.3%)	14.0 (Δ 119%)	0.46 (Δ 15.0%)	3.3 (Δ 175%)	[95]
	Sm ₂ O ₃	0.530 (Δ 10.4%)	14.0 (Δ 119%)	0.49 (Δ 22.5%)	3.6 (Δ 200%)	
Nd ₂ O ₃	0.520 (Δ 8.3%)	13.1 (Δ 105%)	0.48 (Δ 20.0%)	3.2 (Δ 167%)		
Ga ₂ O ₃	0.580 (Δ 20.8%)	11.3 (Δ 76.6%)	0.49 (Δ 22.5%)	3.3 (Δ 175%)		

* The values in brackets are increase-decrease rates for coating electrodes compared to the reference (uncoated) electrodes. The symbol (Δ) means the enhancement and the symbol (∇) means the deterioration.

確認し、そのコーティング層の構造と電池性能の関係について深く言及している報告はない。また同様に ZnO 膜に SiO₂, Al₂O₃ などのコーティングがなされた報告があり、いずれも V_{oc}や変換効率の向上が見られるが、具体的にコーティング層に関するどのようなファクターが電池性能にどのような影響を及ぼすのか、その詳細は不明である。Table 1-5 にこれまで研究されたコーティング電極の組み合わせと電池性能の変化をまとめた。これからも分かるように ZnO 系の電極へのコーティングについては報告例が少ない。

なお絶縁体を電極にコーティングした場合、通常なら色素の励起準位 S*よりもはるかにネガティブな伝導帯下端準位が存在する絶縁体へは電子移動が起こらないことが知られている。従って半導体表面を絶縁体で Core-Shell 型のコーティングをおこなってしまうと、起電力が発生しないことになる。しかし絶縁体によってコーティングされた DSSC 電極は実際に動作しており、この説明として多くの論文で見られるのがトンネル効果(tunnel effect)である。トンネル効果とは電子などの量子が自身の持つポテンシャルよりも大きなエネルギー障壁を通り抜ける現象である。例えば Fig. 1-39a のように弾んでいるボールがその高さよりも高い壁に囲まれているとする。古典力学によると、このボールが壁を越えて外に出ることは絶対に起こらない。ところが Fig. 1-39b のように電子がより高いポテンシャルの障壁で囲まれていたとしても、電子はある確率で壁の外で観測される。これは電子が粒子としての性質以外に、波としての性質を持っていることに起因する。電子の存在確率は波動関数 Ψ の二乗によって表わされることから、 $\Psi \neq 0$ である空間においてはどこでも電子を $|\Psi|^2$ 確率で観測することができる。この波動関数の境界での連続性から、Fig. 1-39b に示したエネルギー障壁において波動関数が急にゼロになることはなく、また障壁の外でも波動関数

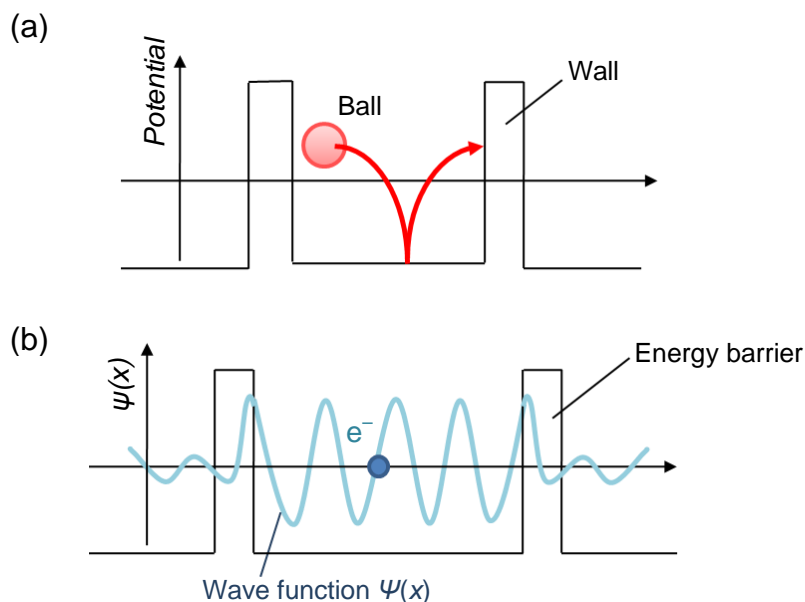


Fig. 1-39 The behavior of the confined substance in (a) the classical dynamics system and (b) the quantum mechanics.

はゼロにならない。すなわち障壁の外でも電子が観測されることになり、このとき電子がエネルギー障壁を通り抜けるかのように移動することからトンネル効果と呼ばれる。なおこのトンネル効果が起こる確率はポテンシャル障壁の厚さに対して指数関数的に減少するため、この場合のコーティング層は十分に薄い必要がある^[95, 101, 102]。

仮にエネルギー障壁を半導体/電解液界面に形成したとしても半導体層から電解液へとトンネル効果によって電子が移動することもあり得る。トンネル効果が起こる確率は、エネルギー障壁の大きさとともに減少するので、色素→半導体方向と半導体→電解液方向のエネルギー障壁の大きさが異なる場合、再結合方向の電子移動を相対的に抑制することが可能である。これを速度論的再結合抑制という。

1.3.6 フラットバンドポテンシャルのネガティブシフトによる V_{oc} の増加

DSSC においてコーティング電極系での V_{oc} の増加は、コーティング層が再結合に対してエネルギー障壁として働き、再結合速度を低下させる(再結合速度定数を減少させる)機構が提唱されているが、これ以外にコーティング層と酸化半導体の電子親和力や等電点の差に応じて、コーティング層/金属酸化半導体界面において分極が生じる、或いはコーティング層-金属酸化半導体間でプロトンの授受がおこなわれることで分極が生じ、酸化半導体のフラットバンドポテンシャルをネガティブシフトさせる機構が知られている。

この機構については、半導体/金属接合において、半導体表面に有機分子を化学吸着させ、半導体/有機分子/金属の接合とすると、有機分子の持つ双極子モーメントに依存して半導体/金属界面におけるショットキー障壁の高さが変化するという現象に基づいた説明がなされている^[103, 104]。半導体表面に極性を持った有機分子が吸着することで双極子層が形成される、或いはこれら有機分子から放出されたプロトンが半導体表面に吸着し、半導体表面にて双極子層が形成されると、半導体中のバンドベンディングの大きさが変化する。ここで双極子の向きが半導体表面から外側へと向かっている場合、バンドベンディングは大きくなる。これは双極子層との静電相互作用によって半導体表面により多くの正電荷が蓄積されるためだと考えられる。

Diamant らは TiO_2 膜に様々な金属酸化物を Core-Shell コーティングした DSSC 電極の V_{oc} の増減は、コーティング材料と TiO_2 の電子親和力の大小関係、或いはコーティング材料と TiO_2 の等電点(或いは電荷ゼロ点)の大小関係と相関性があるとしている^[92]。もし $\text{TiO}_2(\text{Core})$ より電子親和力の低いコーティング材料を用いると、Shell が相対的に正に帯電し、フラットバンドポテンシャルがネガティブシフトすることで V_{oc} が増加する。先のバンドベンディングと関連付けて考えると、Core となる半導体に比べ電子親和力の低いコーティング材料を用いた場合、暗所においてセルは Fig. 1-40a のような平衡状態をとっていると考えられる。半導体/コーティング層界面では双極子が半導体→コーティング層の向きで生じ、半導体表面により多くの正電荷が蓄積されることでバンドベンディングが大きくなる。反対に Core となる半導体に比べ電子親和力の高いコーティング材料を用いた場合、セルは Fig.

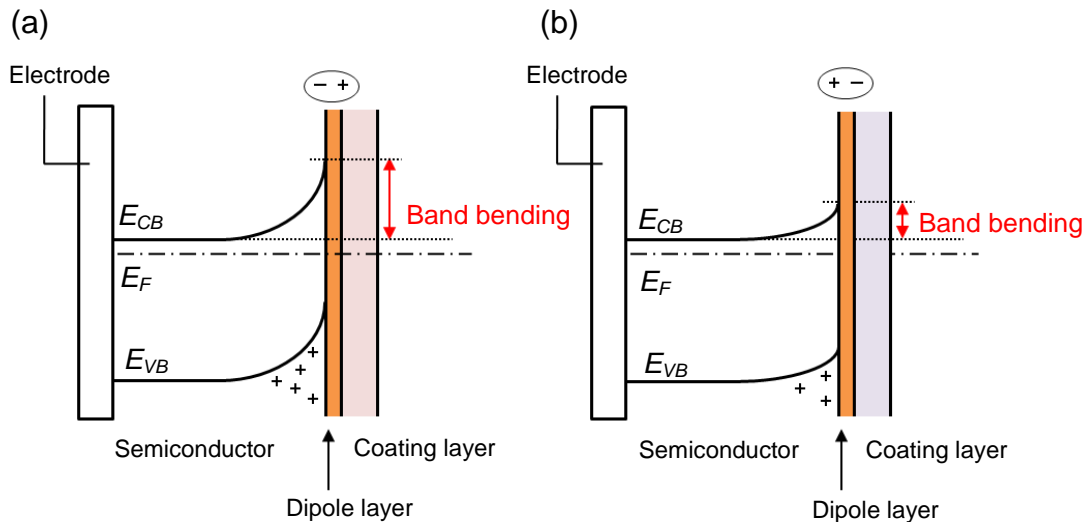


Fig. 1-40 Band structures of the semiconductor coated by (a) the coating layer with the lower electron affinity (with the higher IEP) and (b) the coating layer with the higher electron affinity (with the lower IEP).

1-40b のような平衡状態にあると考えられ、双極子の向きが逆になるためバンドベンディングは小さくなる。このときフラットバンドポテンシャルは、Fig. 1-40a の電子親和力の低いコーティング材料を用いた場合の方がネガティブになるのが分かる。Fig. 1-40a の状態にある場合、(1-43)式の右辺第1項、 E_{pb} が増加することになるので、 V_{oc} が増加する。

また $\text{TiO}_2(\text{Core})$ より IEP の高いコーティング材料を用いると、それぞれの酸化物表面に存在するプロトンの授受がおこなわれ、Shell が相対的に正に帯電するため双極子が生じる。この場合、双極子の向きを考えると、セルは Fig. 1-40a のように大きくバンドベンディングした状態にあると考えられるのでやはり V_{oc} が増加する。フラットバンドポテンシャルをネガティブシフトさせる機構による V_{oc} の改善は $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[90], $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ ^[89] などの系で報告されている。この機構の特徴としては V_{pb} がネガティブシフトすることで V_{oc} が増加する代わりに、色素の励起状態 S^* と半導体中の伝導帯下端準位のエネルギー差が小さくなるため、電子注入速度が犠牲になり J_{sc} が減少すると言われている。

Core-Shell 型のコーティングをおこなった電極において、エネルギー障壁の形成による再結合の抑制機構と、フラットバンドポテンシャルをネガティブシフトさせる機構のどちらが V_{oc} の増加に寄与しているのかを区別するのは難しい。両者を区別方法として外部から電圧を印加しながら分光法によって、伝導帯中の電子の蓄積をモニターする方法が提案されている^[89]。もし蓄積があれば、コーティング層がエネルギー障壁を形成していることになり、 V_{oc} の増加は再結合速度を低下させる機構によるものだと判断できる。本研究で扱うコーティング層はシリカ、ニオブ、チタニア、ジルコニアの4種類であり、それぞれの電子親和力 EA 及び IEP を Table 1-6 にまとめる。

Table 1-6 The electron affinity (EA) and the isoelectric point (IEP) of ZnO and coating materials.

Material	EA [eV] ^a	IEP [-]
ZnO	4.15	9.2 ^b
SiO ₂	-	1.8 ^b
Nb ₂ O ₅	-	4.1 ^c
TiO ₂	4.33	4.7 ^b
ZrO ₂	3.42	7.9 ^d

^a These values are from ref. [33].

^b These values are from ref. [105].

^c This value is from ref. [106].

^d This value is from ref. [107].

電子親和力に関してはジルコニアの方が ZnO よりも低くなっており、ジルコニアコーティングによりフラットバンドポテンシャルがネガティブシフトする可能性がある。しかしシリカとニオブアについてはデータがないため、包括的な議論が困難である。一方で 4 種類のコーティング材料はいずれも ZnO に比べ IEP は低くなっていることから ZnO/コーティング層界面においてフラットバンドがネガティブシフトするような双極子層が形成されることはないと考えられる。Diamant らは、 V_{oc} と IEP の相関性が V_{oc} と電子親和力の相関性よりも高いことから、プロトンの授受による機構の方が有力だとしており^[92]、これを考慮すると本研究で取り扱う ZnO とコーティング材料の組み合わせにおいて、フラットバンドポテンシャルをネガティブシフトさせる機構による V_{oc} の増加については期待できないため、第 5 章においてこの機構による V_{oc} の増加については議論しないこととする。

1.4 半導体型蛍光体^[26]

半導体の重要な応用の一つに、レーザー、ダイオード、蛍光体などの発光材料が挙げられる。半導体からの発光は電子とホールが再結合することによって得られる。伝導帯にある自由電子と価電子帯にある自由正孔が再結合することによって得られるバンド間の直接再結合による発光以外にも、電子と正孔がクーロン力で結びついた励起子を構成し、励起子の消滅に伴う発光や、ドナーやアクセプターに捕縛された電子や正孔が再結合することによる発光など様々な発光過程が存在する。これらの発光過程についていくつか例を Fig. 1-41 に示す。Fig. 1-41a は自由電子と自由正孔の再結合、Fig. 1-41b は自由電子とアクセプターに捕縛された正孔の再結合、Fig. 1-41c は自由正孔とドナーに捕縛された電子の再結合、Fig. 1-41d はドナーに捕縛された電子とアクセプターに捕縛された正孔の再結合(ドナー-アクセプター対発光)、Fig. 1-41e は自由励起子からの発光である。本項ではこれらの発光過程のうち、(1)自由励起子、(2)束縛励起子からの発光について以降に述べる

自由励起子はクーロン力で結びついた自由電子と自由正孔から構成され、半導体中を自由に移動できる状態にある。自由励起子は正孔の有効質量が電子の有効質量よりも十分に

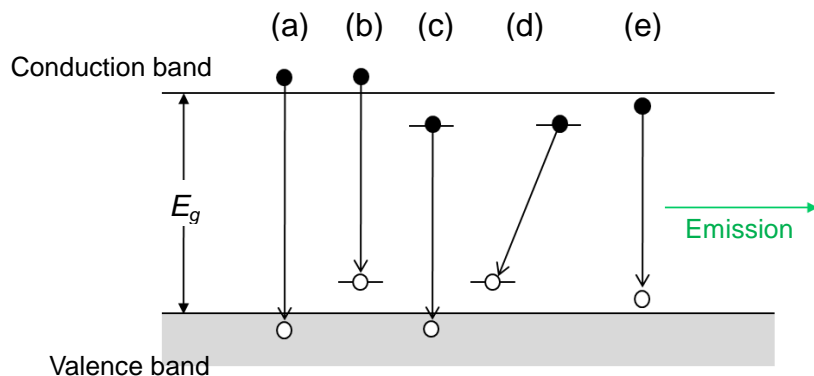


Fig. 1-41 A schematic energy diagram showing various mechanisms of emissions from a semiconductor; the recombination between (a) a free electron and a free hole, (b) a free electron and a hole trapped on an acceptor level, (c) an electron trapped on a donor level and a free hole, (d) an electron trapped on a donor level and a hole trapped on an acceptor level (the donor-acceptor pair recombination), and (e) the free exciton emission.

重いと仮定すると、水素原子様モデルとして取り扱うことができる。このとき自由励起子の持つエネルギー E_{ex} は、励起子の重心の運動量を P 、波数を K とすると、(1-53)式のように書ける。

$$E_{ex} = E_g - G_{ex} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} = E_g - G_{ex} + \frac{P^2}{2(m_e + m_h)} \quad (1-53)$$

ここで E_g は半導体のエネルギーギャップ、 G_{ex} は励起子の結合エネルギー、 \hbar はディラック定数、 m_e 、 m_h はそれぞれ電子及び正孔の質量である。いま半導体に光が入射し、バンド端吸収が起こった場合を考えると、生成する自由電子と自由正孔の持つエネルギーはバンドギャップエネルギーに相当する E_g であり、これは(1-53)式の右辺第一項にあたる。自由電子と自由正孔がクーロン力によって結びつき励起子になると、電子と正孔の結合エネルギー(静電エネルギー)分エネルギーが減少する。これが(1-53)式の右辺第二項に相当し、励起子の持つエネルギーが G_{ex} 分減少していることが分かる。この結合エネルギー G_{ex} は多くのII-VI半導体及びIII-V半導体において20 meV以下となるため、通常励起子は室温下で熱エネルギーによって解消される。本研究で扱うZnO蛍光体では、この励起子結合エネルギーが約60 meVと大きく、室温下でも励起子が安定に存在できるという利点がある。

この自由励起子を構成している電子と正孔が再結合することにより発光が生じるが、運動量の保存則を考慮すると、このような自由励起子による発光は直接遷移型の半導体において観測されやすく、間接遷移型半導体では観測されにくい。半導体の光吸収の項でも述べたが、直接遷移型半導体では $E-k$ 空間において伝導帯の極小と価電子帯の極大が同じ波数の位置に存在しており、一方の間接遷移型半導体は異なる波数の位置に存在している。電子遷移が起こった後の状態を考えると、光の吸収、放出(発光)により電子の運動量はほぼ変化しない、すなわち波数がほとんど変化しないため、伝導帯の極小と価電子帯の極大が同

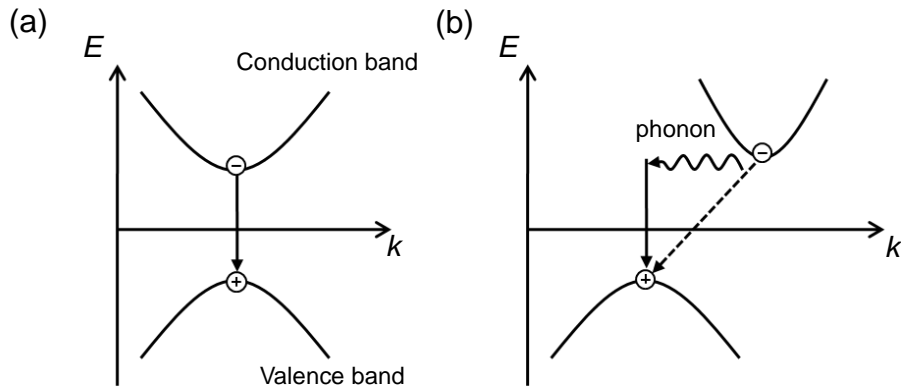


Fig. 1-42 The energy diagrams of the (a) direct band gap transition and (b) indirect band gap transition for emissions.

じ波数の位置に存在する直接遷移型半導体において運動量の保存則が成立しやすく，遷移確率が高くなる．間接遷移型半導体においては発光に際してフォノンが関与することが必要になるので，その遷移確率は小さくなり一般に発光しにくい(Fig. 1-42).

また自由励起子の発光は，励起子の運動エネルギーがほぼゼロの場合に起こると言える．従って自由励起子の電子-正孔対の再結合により放出される発光線のエネルギー $h\nu_{ex}$ は次式で与えられる．

$$E_{ex} = h\nu_{ex} = E_g - G_{ex} \quad (1-54)$$

一方，束縛励起子においては，励起子がドナー或いはアクセプターと静電的に相互作用することで，不純物サイト或いは欠陥近傍に局在している．このような束縛励起子はその重心の運動による運動量を持たないので，光の放出の際に運動量保存則を満たしやすく，比較的強い発光を示す．実際の半導体結晶中は，多くの不純物や格子欠陥を含んでいるため，励起子はこれらの欠陥に捕らえられた後に発光すると考えられる．これら束縛励起子の電子-正孔対の再結合により放出される発光線のエネルギー $h\nu_{ex}$ は，(1-54)式で表わされるエネルギーとは，ドナーやアクセプターとの相互作用の分だけ異なる．従って束縛励起子からの発光は半導体中のドナーやアクセプターの種類や不純物準位を反映する．

1.4.1 ZnO の蛍光特性

ZnO は直接遷移型半導体であり，高い励起子結合エネルギーを持つことから蛍光体材料としても注目を集めている．ZnO からの発光は大きく2つに分けることができる．1つは励起子の再結合から生じる紫外発光であり，ZnO では約 60 meV の高い励起子結合エネルギーを持つため，室温下においても高効率でこの紫外発光を得ることができる．そのため室温紫外レーザー^[108, 109]や UV フォトダイオード^[110]などへの応用がなされている．もう1つは様々な内因性欠陥から生じる可視発光であり，この発光を利用した応用としては，低電圧

蛍光デバイスである電界放出ディスプレイ^[111, 112], 青色発光ダイオード^[113, 114]などが挙げられる。

後者の ZnO の可視発光は, 欠陥準位を介した電子と正孔の再結合によるもので, 欠陥の種類によって紫~赤色まで様々な可視発光を示すことが分かっている. 以下の Table 1-7 には ZnO が示す典型的な発光色(発光波長)と, 発光に関与すると考えられている欠陥の種類についてまとめた. このように ZnO はドーピングをおこなわなくても, 自身の持つ内因性の欠陥から様々な波長の発光を示すことが分かる. しかし同じ発光色に対して異なる発光過程が提唱されているなど未解明な部分が多く, それぞれの発光に関与する欠陥の特定には至っていない. ただしある程度経験的な知見は存在し, 例えば緑の発光と黄色の発光は同時に観測されず, それぞれ酸素分圧の低い条件, 高い条件において成長させた ZnO から得られや

Table 1-7 Luminescent properties and possible luminescent mechanisms of ZnO.

Emission color	Emission-peak center	Corresponding defects or transition	Preparation method	Reference
green	510 nm	$V_o^* - V.B.$	ZnO powder annealed in forming gas	[115]
orange	605 nm	O_i^-	ZnO Nanowire array prepared by a solution method	[116]
green	-	$C.B. - V_o^*$	ZnO thin films deposited at various temperatures and p_{O_2} .	[117]
yellow	-	$C.B. - O_i^-$		
green	~530 nm	Interstitial zinc	Pressed ZnO powder annealed in moist and dry air	[118]
yellow	~570 nm	Interstitial oxygen		
green~yellow	540~590 nm	$C.B. - V_o^{**}$	Suspension of ZnO nanocrystals prepared by solution method	[119]
green	520 nm	$C.B. - O_{Zn}$	ZnO films deposited by dc reactive sputtering	[120]
blue	430 nm	$Zn_i - V.B.$	ZnO films deposited on Si substrates by RF actively sputtering	[121]
green	500 nm	$C.B. - V_o^*$	ZnO particles synthesized by a polyol method and annealed at various temperatures and atmospheres	[122]
yellow	530 nm	$C.B. - O_i^-$		
yellow	565 nm	<i>near</i> $C.B. - V_{Zn}$ complex	ZnO films deposited on sapphire by a molecular beam epitaxy	[123]
yellow	580 nm	Interstitial zinc	ZnO nanorod array prepared by a solution method	[124]
violet	410 nm	$Zn_i - V.B.$	ZnO nanoneedle arrays deposited on Si substrates by an electrochemical deposition	[125]
green	560 nm	$Zn_i / C.B. - V_o$		
violet	400 nm	$C.B. - V_{Zn}$	ZnO films grown on Si(100) by a rf magnetron sputtering	[126]
red	650 nm	Interstitial zinc	ZnO particles prepared by a solution method and heating	[127]
red	~700 nm	$C.B. - V_o^* / O_i^-$	ZnO films on fused quartz substrates prepared by a glycol-based Pechini method and annealing	[128]

すいこと^[129], 或いは紫色の発光はしばしば黄色発光とともに得られ, 酸素過剰雰囲気中で成長させた ZnO に良く見られることなどが知られている^[130]. また ZnO のバンド構造について第一原理計算等から理論計算がおこなわれており, その結果から得られたそれぞれの欠陥の生成エネルギーや欠陥準位の位置から, 発光過程の推定もなされている^[131].

いずれにせよ ZnO の可視発光は内因性の欠陥が寄与しているため, その発光特性は ZnO の作製履歴に強く依存する. 上述の通り, ZnO の成長をおこなう際の酸素分圧や, 或いは ZnO の熱処理をおこなう際の酸素分圧は, 発光特性に大きな影響を及ぼす. また水溶液プロセスによって作製した ZnO 粒子は, しばしば黄色~赤橙色の発光を示す^[130]. さらに一部の可視発光には除去不能な不純物(例えば Cu)が関与している可能性も指摘されており, ZnO の発光特性の制御には, 合成条件, 熱処理条件等の精密なコントロールが要求される.

1.4.2 ZnO 量子ドットの光学特性

近年, ナノサイズ半導体結晶が示す, 自身のサイズに強く依存した特性が注目を集めており, 基礎研究及び技術的応用が進められている. 特にナノサイズ半導体コロイド粒子は, 適切なプロセッシングによってサイズの制御, サイズ分布の制御が可能であり, 実際に高い結晶性を持つ半導体コロイド粒子が, 単分散で得られている.

一般に半導体結晶のサイズを数 nm まで小さくしていくと, 量子サイズ効果が発現するようになり, サイズの減少に伴って伝導帯及び価電子帯の状態密度関数が変化し, バンドギャップエネルギーの連続的な増加が観測される. Brus は十分にサイズの小さな半導体結晶における励起電子状態についてのモデルを提唱しており, バンドギャップエネルギー $E_{(\text{gap,dot})}$ [eV] と結晶子サイズの関係は(1-55)式で表わせるとしている^[132].

$$E_{(\text{gap,dot})} = E_{(\text{gap,bulk})} + \frac{h^2}{8eR^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (1-55)$$

ここで $E_{(\text{gap,bulk})}$ [eV] はバルクの半導体結晶(サイズが十分に大きい半導体結晶)が持つバンドギャップエネルギーであり, R , h , e はそれぞれ結晶子径, プランク定数, 電気素量である. ϵ_0 は真空中の誘電率, ϵ は半導体結晶の比誘電率である. m_e^* と m_h^* は電子と正孔の有効質量である. (1-55)式の右辺第2項が閉じ込め効果の寄与を, 右辺第3項が電子とホールに働くクーロン相互作用による寄与をそれぞれ表わしており, このモデルでは通常第3項は無視できる. (1-55)式を基に ZnO ナノ結晶について計算をおこなうと, Fig. 1-43a のように結晶子サイズの減少とともにバンドギャップが単調に増加する曲線が得られる. ここで ZnO について, バルクの半導体結晶の持つバンドギャップ $E_{(\text{gap,bulk})} = 3.3$ eV, 比誘電率は $\epsilon = 3.7$, 電子と正孔の有効質量はそれぞれ $0.24m_e$, $0.45m_e$ を用いた^[132]. また(1-55)式を基にして, 量子サイズ効果による伝導帯下端準位の変化(ΔE_C)及び価電子帯上端準位の変化(ΔE_V)の絶対値を次式で表わすことができる^[132, 133].

$$|\Delta E_C| = \frac{h^2}{8m_e^* e R^2} - \frac{0.9e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (1-56)$$

$$|\Delta E_v| = \frac{h^2}{8m_h^*eR^2} - \frac{0.9e}{4\pi\epsilon\epsilon_0R} \quad (1-57)$$

(1-56), (1-57)式を基に ZnO について伝導帯下端準位と価電子帯上端準位のサイズ効果による変化をバルクでの価電子帯上端準位を $E = 0$ eV と定めて Fig. 1-43b に示す. ここで ZnO バルク結晶のバンドギャップは $E_{(\text{gap,bulk})} = 3.3$ eV, 比誘電率は $\epsilon = 3.7$, 電子と正孔の有効質量はそれぞれ $0.24m_e$, $0.45m_e$ を用いた. このように電子と正孔の有効質量が異なる場合は, サイズ効果による伝導帯下端準位と価電子帯上端準位の変化量に差が生じることが分かる.

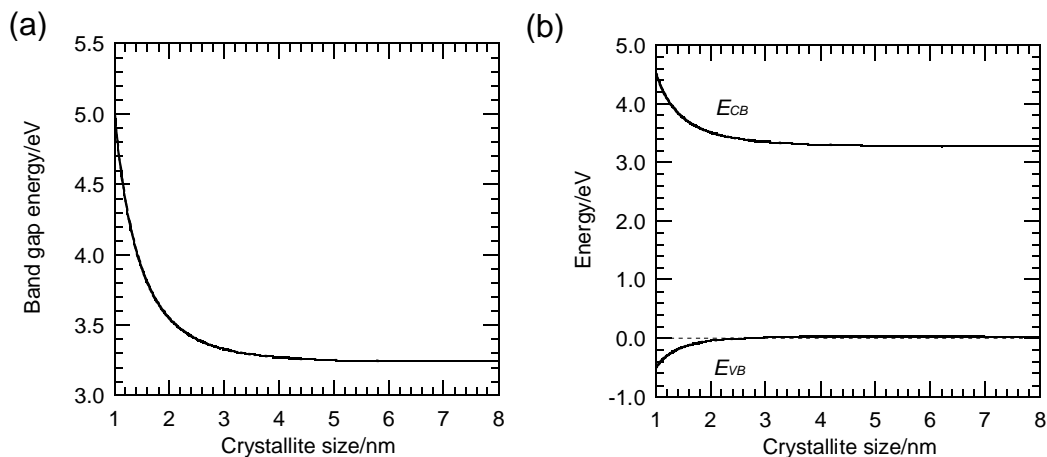


Fig. 1-43 (a) The variation of the calculated band gap energy and (b) the variation of the calculated band-edge energies of ZnO nanocrystallites by the effective-mass approximation with the crystallite size.

このようなサイズ効果を利用して, ZnSe, CdS, CdO, CdSe, CdTe, PbS, PbSe などの半導体から可視~近赤外の広い波長範囲の発光を得ることができる^[134]. またこれらの量子ドット半導体を Core-Shell 構造にすることで発光効率を向上させたり, 耐久性を向上させる研究や, 有機配位子によって量子ドット表面を修飾することにより, 溶媒への量子ドットの分散性を制御したり, 特定の部位に選択的に量子ドットが吸着するようにしてバイオイメージングなどへの応用がなされている.

ZnO についても, 溶液プロセスによって ZnO ナノコロイド粒子の合成がおこなわれており, コロイド粒子径に依存してバンド端吸収や紫外発光のブルーシフトが観測される[135]. ZnO についても他の量子ドット蛍光体と同様に, シリカでコーティングするなどして化学的, 熱的安定性を高める或いは発光効率を改善する研究や, ハンドリングを容易にするため, 基板上に ZnO 量子ドットを生成させるなどの試みがなされている.

1.4.3 ZnO の光学特性のチューニング

半導体型蛍光体の利点の一つは, 発光ピーク波長や励起ピーク波長といった発光特性がバンド構造に強く依存しており, バンド構造を制御することにより発光特性の改変が可能であることにある. バンド構造を制御する手法として, ドーピングによるバンドチューニ

ングや、1.4.2で述べたように量子サイズ効果を利用したサイズ制御によるバンドチューニングなどが挙げられ、多くの研究がなされている。これらの手法によって、半導体のバンドギャップを連続的に変化させることで、発光特性のチューニングが可能である。

ZnO については Mg ドープによるバンドチューニングが研究されており、0~30 at% の Mg をドープした際、バンドギャップが 3.3 eV から約 4 eV まで連続的に変化させることができる^[136, 137]。またここで Ohtomo らは、Mg ドープ ZnO のバンドギャップの増加に伴い、光吸収特性及び励起子の再結合による紫外発光のブルーシフトを確認しており、バンドチューニングによって発光特性のチューニングが可能であることを示している^[136]。これ以外には、Bergman らがゾルーゲル法によって 0~26 at% の Mg をドープした ZnO 粒子膜をシリコンウェハ上に作製したところ、励起子の再結合による紫外発光が最大 0.24 eV ブルーシフトしたことを報告しており^[138]、Suzuki らはパルスレーザーアブレーションによって 5~11 nm のサイズの ZnO 量子ドットを作製し、サイズ効果によって ZnO の紫外発光が 3.32 eV (11 nm) から 3.51 eV (5 nm) まで連続的に変化することを報告している^[139]。

ZnO の紫外発光を扱ったチューニングの研究例に比べ、ZnO の可視発光のチューニングについての研究例及び ZnO 粒子サイズと、光吸収特性、励起特性、発光特性などの一連の光学特性との関係を扱った研究例は非常に少なく、量子サイズ効果が関与する ZnO の可視発光特性については未解明な部分が多い。

1.5 本研究の目的と概要

以上の背景より、半導体材料のナノメートル~マイクロメートルスケールにおける微細構造は、自身の光物性や電気特性に大きな影響を及ぼすことが知られており、その微細構造を作り上げるプロセッシングは材料化学において最も重要視されねばならない事柄の一つである。これを踏まえ、本研究では各種光エネルギー変換アプリケーションに対し、適切な微細構造を有する ZnO の合成を目的としている。具体的には溶液プロセスにおける核生成、結晶成長の制御、或いは加水分解反応、縮合反応を含むゾルーゲル反応の制御により微細構造のデザインを試みている。

第 3 章では、溶液中で起こる亜鉛塩の加水分解、縮合反応を含む層状水酸化亜鉛化合物の生成反応を一定温度にて進行させた後に、反応温度を変化させることで水酸化亜鉛化合物の過飽和比を制御し、最終的に基板上に生成する膜の形態のコントロールをおこなった。また複数の溶液プロセスを用いて異なる微細構造を有する ZnO 膜を基板上に作製し、色素増感太陽電池の光電極に応用することで、このデバイスに適した膜の微細構造をデザインするために必要なプロセッシングについての指針を示すことを目的とした。

第 4 章と第 5 章では、色素増感太陽電池における問題点の一つである再結合の抑制を主題として掲げ、それぞれ異なるアプローチにより再結合の抑制及び V_{oc} をはじめとする電池性能の改善を試みている。第 4 章ではナノ構造膜における焼結現象を制御するという古典的なセラミック科学的アプローチによって、膜の微細構造の改善をおこない再結合の抑制

に取り組んだ。そして第 5 章では、第 4 章の結果を踏まえ、ZnO 膜に対し種々の金属酸化物によるナノコーティングをおこなうことで無機コンポジット電極を作製し、再結合が起こる ZnO/電解質溶液界面にエネルギー障壁を形成することで再結合を抑制することを目的とした。ここでは厚さ数 nm の金属酸化物ナノコーティング層を半導体粒子膜表面に生成させる方法を確立し、ナノコーティング層の厚さや被覆率といったコーティング層の構造制御、そして最終的にコーティング電極の微細構造及び電子構造の最適化をおこなうことで、セルの電池特性の改善を試みた。

第 6 章ではシンプルな水溶液プロセスを用いて、低温にて複雑な階層構造を持つ ZnO 粒子の作製をおこない、生成した粒子の光学特性と微細構造の関係について調査をおこなった。この結果を基に、反応溶液中に存在するカチオン種やアニオン種の濃度と組成を変化させることで、生成物のナノ構造制御をおこなうとともに、光吸収特性や蛍光特性といった光学特性の制御を目指した。最終的には水溶液中での加水分解反応、縮合反応をコントロールすることで、ZnO 粒子の蛍光特性のチューニングを目標として研究をおこなった。

以下に各章の概要をまとめる。

第 3 章 溶液プロセスを用いた多孔質 ZnO 膜の作製

DSSC のフォトアノードに用いられる酸化物半導体膜は色素の担持、電子の輸送などを担っているため、DSSC の電池特性はこの膜の微細構造に大きく依存する。先行研究において DSSC の電極に適した、高い比表面積を有する花弁状の多孔質 ZnO 膜が、化学浴析出法により予め作製した花弁状の層状水酸化酢酸亜鉛(LHZA)膜を焼成することで得られている。本研究ではこの既存の方法に連なる新たな化学浴析出法を考案した。これは花弁状 LHZA 膜の作製に用いた使用済みの溶液を反応溶液として用いる方法で、この溶液に新しく基板を浸漬することで芽キャベツ状の LHZA 粒子が充填された膜が生成した。これを焼成することで、花弁状 ZnO 膜に比べ粒子がより高い密度で充填された芽キャベツ状 ZnO 膜を得ることができた。この芽キャベツ状 ZnO 膜は十数 μm の膜厚で高い光捕集効率を示すため、電子輸送効率も改善され、エネルギー変換効率も 4.6% から 5.1% へと向上した。この研究から色素増感 ZnO 電極において、より高密度に充填された電子輸送を効率的におこなうことができる微細構造を有する ZnO 膜を作り込むことが、セルの高効率化に繋がることの指針を得た。

第 4 章 ZnO 電極における再結合抑制のためのセラミック科学的アプローチ

色素増感 ZnO 電極において、開放電圧 V_{oc} を低下させる要因となる再結合を抑制するため、ZnO 粒子表面に存在する再結合サイトの一部除去を試みた。前駆膜である LHZA 膜の熱処理温度を 400~650 $^{\circ}\text{C}$ と変化させ、膜を構成する ZnO 粒子同士の焼結を促進させた。熱処理温度が高いほど粒成長が進行し、ZnO 膜を構成する粒子サイズは大きくなる。これに伴って ZnO 膜の表面積が減少することで再結合サイト(表面欠陥)も減少した。熱処理温度

が高くなるにつれ、電子が再結合を起こす頻度が減少するため、熱処理温度に対してセルの V_{oc} の単調増加が見られた。しかしこのアプローチでは ZnO 膜の表面積が減少するため、色素吸着量が犠牲となり、変換効率の改善には至らなかった。従って電極が高い比表面積を維持したまま再結合を抑制する方法が必要となる。

第 5 章 ナノコーティングによる色素増感太陽電池電極の性能の改善

第 4 章では膜の比表面積の減少が、電池性能の改善という点において大きな問題となった。色素増感 ZnO 電極において V_{oc} の低下要因となる再結合を抑制するため、ZnO/電解質溶液界面における再結合に対しエネルギー障壁として働くと考えられるシリカ、ニオブア、チタニア、ジルコニアを ZnO 粒子表面にナノコーティングし、再結合の抑制を試みた。目的のコーティング層に対応する各種金属アルコキシド溶液を用いて、多孔質 ZnO 膜をディップコーティングすることにより、厚さ数 nm 以下のナノコーティング層を ZnO 粒子表面に形成することに成功した。このコーティング層の厚さや被覆率は、コーティングに用いる溶液の濃度やコーティング時間により制御することが可能である。こうして作製したコーティング ZnO 電極を用いたセルでは、再結合の抑制によると考えられる暗電流の減少が確認され、またセルの V_{oc} が増加した。ここでシリカ、ニオブア、ジルコニアコーティング層はその電子構造を考慮すると、再結合に対してエネルギー障壁として働くことが期待されるが、これ以外にもコーティング層が形成することによるフラットバンドポテンシャルのシフトや、ZnO の表面欠陥に対するパッシベーション効果による再結合抑制機構も V_{oc} の増加に寄与している可能性がある。またこれらのナノコーティング層には ZnO 表面における物質移動を抑制し、熱処理中の ZnO 粒子の粒成長を抑制する効果も確認された。シリカ及びニオブアコーティング ZnO 電極は熱処理後も高い比表面積を維持していたのに対し、チタニア、ジルコニアコーティングにおいては、コーティング溶液の濃度が低い条件で、被覆率が低下することで ZnO 粒子の粒成長が起これ、比表面積が減少した。従ってチタニア及びジルコニアコーティング ZnO 電極の場合は、再結合サイトの減少も V_{oc} の増加に寄与していると考えられる。ナノコーティングというアプローチは、電極の高い比表面積を維持したまま再結合の抑制が可能であるため、セルの性能改善に対して効果的である。今回の検討ではニオブアがコーティング材料として優れており、コーティング層の構造を最適化することで最大 5.2% という変換効率を達成した。

第 6 章 水溶液プロセスによる ZnO 粒子の低温合成と蛍光体への応用

種々の亜鉛塩水溶液とアンモニア水溶液を混合し、60 °C で保持することにより数 μm サイズの ZnO 粒子を合成した。この ZnO 粒子は複数の突起が集合した星型の形態を持っており、各突起はナノサイズの組織から成っていることが分かった。また一つの突起内において ZnO ナノ粒子の結晶方位は揃っており、粒子間にポアも見られることから、この突起はポーラスな単結晶様粒子であると言える。この ZnO ナノ粒子のサイズを反映し、ZnO の吸収端、発光・励起ピーク

には量子サイズ効果によるブルーシフトが観測される。溶液に含まれるアニオンの種類と濃度によって、この ZnO ナノ粒子の結晶子径を制御が可能であることを見出し、量子サイズ効果を利用した ZnO 粒子のバンドギャップエネルギー及び発光特性のチューニングをおこなうことに成功した。

References 第1章 緒論

- [1] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2011", Organization for Economic (2011).
- [2] D. Rutledge, *Int. J. Coal Geol.*, 85 (2011) 23-33.
- [3] S. Fujihara, K. Kakiuchi, E. Hosono, *Electrochemistry: New Research.*, Nova Science Publishers, Inc., (2005) 133-157.
- [4] 佐藤清隆 著, “溶液からの結晶成長 構造と形のデザイン”, 共立出版 (2002).
- [5] H. Finklea, *Semiconductor Electrodes Studies in Physical and Theoretical Chemistry* 55, Elsevier Science (1988).
- [6] S. M. Sze, "Semiconductor devices : physics and technology ", Wiley (2002).
- [7] 富澤一隆, 山口憲 著, "半導体デバイス : 動作原理と応用", 丸善 (2003).
- [8] 名取晃子 著, "半導体物性", 培風館 (1995).
- [9] 高橋清 著, "半導体工学 : 半導体物性の基礎", 森北出版 (1993).
- [10] 小長井誠 著, "半導体物性", 培風館 (1992).
- [11] 作道恒太郎 著, "固体物理. 電気伝導・半導体", 裳華房 (1995).
- [12] 御子柴宣夫 著, "半導体の物理", 培風館 (1991).
- [13] 浜口智尋 著, "半導体物理", 朝倉書店 (2001).
- [14] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [15] 荒川裕則 監修, "色素増感太陽電池", シーエムシー出版 (2001)
- [16] 澤田豊 監修, "透明導電膜 II", シーエムシー出版 (2002).
- [17] A. R. West 著, "ウエスト固体化学", 講談社サイエンティフィック (1996).
- [18] 福田豊, 海崎純男, 北川進, 伊藤翼 編, "詳説無機化学", 講談社 (1996).
- [19] 上垣外修己, 神谷信雄 共著, "セラミックスの物理", 内田老鶴圃 (1998).
- [20] 小島憲道, 下井守 編, "現代物性化学の基礎", 講談社サイエンティフィック (2003).
- [21] P. A. Cox 著, “固体の電子構造と化学“, 技報堂出版 (1989).
- [22] D. Wang, J. Zhou, G. Liu, *J. Alloy Compd.*, 481 (2009) 802-805.
- [23] H. R. Kim, S. Kim, C. O. Kim, S. Choi, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 305-308.
- [24] A. Ashrafi, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 071101.
- [25] Hagfeldt A, Grätzel M, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49-68.

- [26] 小林洋志 著, "発光の物理", 朝倉書店 (2000).
- [27] M. Grätzel, *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [28] G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. phys. Chem.*, 97 (1993) 1426-1430.
- [29] B. Enright, G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6195-6200.
- [30] G. Redmond, A. O'Keeffe, C. Burgess, C. MacHale, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 11081-11086.
- [31] G. Rothenberger, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5983-5986.
- [32] M. A. Butler, D. S. Ginley, *Chem. Phys. Lett.*, 47 (1977) 319-321.
- [33] M. A. Butler, D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 228-232.
- [34] 近澤正敏, 田嶋和夫 共著, "界面化学", 丸善株式会社 (2001).
- [35] H. P. Maruska, A. K. Ghosh, *Sol. Energy Mater.*, 1 (1979) 411-429.
- [36] W. J. Albery, P. N. Bartlett, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 315-325.
- [37] 産業技術総合研究所太陽光発電研究センター編著, "トコトンやさしい太陽電池の本", 日刊工業新聞社 (2007).
- [38] M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 6841-6851.
- [39] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20 (2012) 12-20.
- [40] H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 72 (1968) 437-445.
- [41] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature*, 261 (1976) 402-403.
- [42] K. Karin, L. Jan, L. S.-Eric, H. Anders, *Langmuir*, 16 (2006) 4688-4694.
- [43] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737-740.
- [44] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382-6390.
- [45] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 1613-1624.
- [46] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 164 (2004) 3-14.
- [47] N. Koide, R. Yamanaka, H. Katayama, *MRS Proceedings*, 1211 (2009) 1211-R12-02.
- [48] (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー技術開発部 2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030)検討委員会, "2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030)", (2004).
- [49] (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー技術開発部 2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030)に関する見直し検討委員会, "太陽光発電ロードマップ(PV2030+) 概要版" (2009).
- [50] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64 (2000) 115-134.

- [51] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 4146-4154.
- [52] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, 77 (1998) 347-414.
- [53] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 20056-20062.
- [54] L.-H. Guo, S. Mukamel, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 546-547.
- [55] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 5585-5588.
- [56] M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16835-16847.
- [57] M. Hilgendorff, V. Sundström, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10505-10514.
- [58] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles, I. Riess, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 2053-2059.
- [59] M. Grätzel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 14 (2006) 429-442.
- [60] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8141-8155.
- [61] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 2576-2582.
- [62] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3825-3832.
- [63] P. Suri, R. M. Mehra, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 518-524.
- [64] Z. Wang, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22449-22455.
- [65] 柳田祥三, 箕浦秀樹, 錦谷禎範, 早瀬修二, 岡崎正樹, 渡孝則, 内田聡, 宮坂力, 吉川暹, 小柳嗣雄, 松井文雄, 萬雄彦, 荒川裕則 著, "実用化に向けた色素増感太陽電池", エヌ・ティー・エス (2003).
- [66] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, L. Han, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 182 (2006) 296-305.
- [67] M. Murayama, T. Mori, *Thin Solid Films*, 509 (2006) 123-126.
- [68] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 6550-6560.
- [69] 濱川圭弘 著, "フォトニクスシリーズ3 太陽電池", コロナ社 (2004).
- [70] Q. Zhang, T. P. Chou, B. Russo, S. A. Jenekhe, G. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, 18 (2008) 1654-1660.
- [71] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, *J. Photochem. Photobiol. A*, 179 (2006) , 81-86.
- [72] 日本化学会 編, "化学便覧基礎編 改訂3版", 丸善株式会社 (1984).
- [73] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Lui, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 041301.
- [74] T. P. Chou, Q. Zhang, G. Cao, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 18804-18811.
- [75] J. Wu, G. Chen, H. Yang, C. Ku, J. Lai, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 213109.
- [76] H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 22570-2574.

- [77] Y. Lee, T. L. Sounart, J. Liu, E. D. Spörke, B. B. McKenzie, J. W. P. Hsu, J. A. Voigt, *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008) 2036-2040.
- [78] X. Yan, Z. Li, R. Chen, W. Gao, *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008) 2406-2410.
- [79] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 455-459.
- [80] X. Zhou, D. Zhang, Y. Zhu, Y. Shen, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 25734-25739.
- [81] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2575-2591.
- [82] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang, *Science*, 303 (2004) 1348-1351.
- [83] S. S. Kurbanov, G. N. Panin, T. W. Kim, T. W. Kang, *J. Lumin.*, 129 (2009) 1099-1104.
- [84] Z. Lui, X. D. Wen, X. L. Wu, Y. J. Gao, H. T. Chen, J. Zhu, P. K. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 9405-9412.
- [85] D. Zhang, L. Sun, J. Zhang, Z. Yan, C. Yan, *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008) 3609-3615.
- [86] M. Saito, S. Fujihara, *Energy Environ. Sci.*, 1 (2008) 280-283.
- [87] Z. Wang, M. Yanagida, K. Sayama, H. Sugihara, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2912-2916.
- [88] S. G. Chen, S. Chappel, Y. Diamant, A. Zaban, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 4629-4634.
- [89] Y. Diamant, S. G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 1977-1981.
- [90] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 475-482.
- [91] Y. Diamant, S. Chappel, S. G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 1271-1276.
- [92] T. Taguchi, X. Zhang, I. Sutanto, K. Tokuhira, T. N. Rao, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Urugami, A. Fujishima, *Chem. Commun.*, (2003) 2480-2481.
- [93] H. S. Jung, J. Lee, M. Nastasi, *Langmuir*, 21 (2005) 10332-10335.
- [94] K. M. P. Bandaranayake, M. K. I. Senevirathna, P. M. G. M. P. Weligamuwa, K. Tennakone, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 1277-1281.
- [95] A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2930-2935.
- [96] Y. Shin, J. Lee, J. Park, N. Park, *Chem. Lett.*, 36 (2007) 1506-1507.
- [97] K. Tennakone, P. K. M. Bandaranayake, P. V. V. Jayaweera, A. Konno, G. R. R. A. Kumara, *Physica E*, 14 (2002) 190-196.
- [98] G. R. R. A. Kumara, K. Tennakone, V. P. S. Perera, A. Konno, S. Kaneko, M. Okuya, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34 (2001) 868-873.
- [99] K. Tennakone, J. Bandara, P. K. M. Bandaranayake, G. R. R. A. Kumara, A. Konno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) L732-L734.
- [100] M. K. I. Senevirathna, P. K. D. D. P. Pitigala, E. V. A. Premalal, K. Tennakone, G. R. A. Kumara, A. Konno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 544-547.
- [101] P. K. M. Bandaranayake, P. V. V. Jayaweera, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76 (2003)

57-64.

- [102] 阿部光雄, 榎敏明, 海津洋行, 柿沼勝己, 疋田巧, 八嶋建明 著, ”理工系大学 基礎化学”, 講談社サイエンティフィック (1993).
- [103] A. Vilan, A. Shanzer, D. Cahen, *Nature*, 404 (2000) 166-168.
- [104] J. Krüger, U. Bach, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 447-451.
- [105] G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177-198.
- [106] M. Kosmulski, *Langmuir*, 13 (1997) 6315-6320.
- [107] M. Schultz, St. Grimm, W. Burckhardt, *Solid States Ionics*, 63-65 (1993) 18-24.
- [108] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 3270-3272.
- [109] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 292 (2001) 1897-1899.
- [110] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, Y. S. Park, C. J. Youn, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 153504.
- [111] Y. Nakanishi, A. Miyake, H. Kominami, T. Aoki, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.*, 142 (1999) 233-236.
- [112] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 3648-3650.
- [113] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) L643-L645.
- [114] Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, X. W. Fan, Z. K. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 042113.
- [115] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 7983-7990.
- [116] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 3031-3034.
- [117] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 2285-2287.
- [118] M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, *J. Lumin.*, 54 (1992) 35-42.
- [119] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1715-1723.
- [120] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943-945.
- [121] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, X. Liu, *Opt. Mater.*, 26 (2004) 239-242.
- [122] Z. Wang, C. Lin, X. Liu, G. Li, Y. Luo, Z. Quan, H. Xiang, J. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 9469-9476.
- [123] M. A. Reshchikov, J. Q. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, *J. Appl. Phys.*, 103 (2008) 103514.
- [124] E. DelaRosa, S. Sepúlveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo, M. J. Yacamán, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 8489-8495.

- [125] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 161101.
- [126] S. H. Jeong, B. S. Kim, B. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 2625-2627.
- [127] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) 481-485.
- [128] J. H. Cai, G. Ni, G. He, Z. Y. Wu, *Phys. Lett., A*, 372 (2008) 4104-4108.
- [129] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 2287-2294.
- [130] S. S. Kurbanov, G. N. Panin, T. W. Kim, T. W. Kang, *J. Lumin.*, 129 (2009) 1099-1104.
- [131] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 15019-15027.
- [132] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 4403-4409.
- [133] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.*, 90 (2000) 123-128.
- [134] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 435-446.
- [135] L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2826-2833.
- [136] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 2466-2468.
- [137] J. Chen, W. Z. Shen, N. B. Chen, D. J. Qiu, H. Z. Wu, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 15 (2003) L475-L482.
- [138] L. Bergman, J. L. Morrison, X.-B. Chen, J. Huso, H. Hoock, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 023103.
- [139] K. Suzuki, H. Kondo, M. Inoguchi, N. Tanaka, K. Kageyama, H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 223103.

第2章 試薬及び装置に関する情報

本章では実験で使用した試薬及び装置に関する情報と，実験・分析の原理や具体的な手法について述べる．さらに詳細な実験環境や条件等は各章の実験方法の項に記載する．

2.1 試薬一覧

使用した試薬は購入時のまま使用し，精製はおこなっていない．使用した試薬の一覧をTable 2-1に示す．またイオン交換水については純水製造装置オートスチル(WG222, Yamato Scientific)にて，前処理カートリッジ(KU201C, Yamato Scientific)及びイオン交換樹脂カートリッジ(CPC-N, Yamato Scientific)により処理したものを使用している．

Table 2-1 Data of raw materials.

Target	Reagent	Molecular weight/ Formula weight	Manufacturer	Assay
ZnO films	Zinc acetate dihydrate	219.51	Wako	99.9%
	Methanol, (Super)dehydrate	32.04	Wako	99.8%
	Zinc nitrate hexahydrate	297.49	Wako	99.0%
	Urea	60.06	Wako	99.0%
	Formic acid (88.0%)	46.03	Wako	88.0~90.0%
	ZnO (FINEX-50) ($\phi = 20$ nm)	81.39	Sakai Chemical Industry	-
	Ethanol (99.5)	46.07	Kanto Chemical	99.5%
Buffer layer	Acetic acid	60.05	Wako	99.9%
	Methanol	32.04	Wako	99.8%
	2-aminoethanol	61.08	Wako	99.0%
Dye solution	bis(tetrabutylammonium)[cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4-carboxylate-4'-carboxylic acid)-ruthenium(II) (N719)	1188.50	Solaronix	-
	Ethanol, dehydrate (99.5)	46.07	Wako	99.5vol%
Electrolyte	3-Methoxypropionitrile	85.11	Wako	99.0%
	Lithium iodide	133.85	Wako	97.0%
	Iodine	253.80	Kanto Chemical	99.8%
	1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMP II)	269.14	SHIKOKU CHEMICALS	-
	4-tert-butylpyridine	135.21	Lancaser	99.0%
Coating solution	ZnO (ZnO-350)	81.39	Sumitomo Osaka Cement	-
	Tetraethylorthosilicate (TEOS)	208.33	Wako	95.0%
	28% Ammonia solution	NH ₃ = 17.03	Wako	28.0~30.0% (mass/mass)
	Niobium pentaethoxide	318.211	SOEKAWA CHEMICAL	99.9%
	Titanium tetraisopropoxide	284.22	Wako	95.0%

	Reagent	Molecular weight/ Formula weight	Manufacturer	Assay
Coating solution	Zirconium tetra- <i>n</i> -propoxide (23-28% free alcohol)	327.56	STREM chemicals	Zr-20.5%
	Ethanol	46.07	Amakasu Chemical Industries	99%
	1-propanol	60.10	Wako	99.5%
Phosphor	Zinc formate dihydrate	191.45	Alta Aesar	99.0%
	Zinc acetate dihydrate	219.51	Wako	99.9%
	Zinc chloride	136.30	Wako	98.0%
	Zinc nitrate hexahydrate	297.49	Wako	99.0%
	Zinc sulfate heptahydrate	287.58	Wako	99.0%
	28% Ammonia solution	NH ₃ =17.03	Wako	28.0~30.0% (mass/mass)
	Sodium acetate	82.03	Wako	98.5%
Sodium chloride	58.44	Wako	99.5%	
Sodium nitrate	84.99	Kanto Chemical	99.0%	
Lithium chloride	42.39	Wako	99.0%	
Potassium chloride	74.55	Wako	99.5%	
Others	95% Methylated alcohol	-	TAISEI KAGAKU	-
	Acetone	58.08	TAISEI KAGAKU	95vol%
	Sodium hydroxide	40.00	TAISEI KAGAKU	95.0%

2.2 スライドガラス基板, FTO 基板の洗浄

スライドガラス基板(S1111, Matsunami Glass)や FTO コート基板(fluorine-doped tin oxide-coated glass substrate, 10 Ω/□, Nippon Sheet Glass)への金属水酸化物, 或いは金属酸化物の生成(接着)は, $-M-O-M'$ なる化学結合の形式によって達成されると考えられる. しかし基板表面の有機物や粉塵等のコンタミネーションが存在すると, この化学結合の形成が阻害され, 膜と基板の接着が保たれず, 膜の剥離などに繋がる可能性がある^[1]. よってスライドガラス基板, 及び FTO コート基板は予め洗浄処理をおこなったものを実験に使用した. 洗浄は水酸化ナトリウム水溶液に基板を浸漬して, 5 分間以上超音波処理をおこない, イオン交換水で十分に濯ぎをおこなった後, アセトンに浸漬して再び 5 分間以上の超音波処理をすることでおこなった.

2.3 使用装置・分析法

2.3.1 X 線回折 (XRD; X-ray diffraction)

生成物の結晶構造の同定には, X 線回折装置(D8-02 diffractometer, Bruker AXS)を用いて, 2θ - θ 法で測定をおこなった. X 線は出力 40 kV, 40 mA の CuK α 線($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)を用いた. 結晶相の同定は得られたピークを ICDD(International Centre for Diffraction Data)と比較することによりおこなった. また結晶面間隔 d は回折角 θ から Bragg の式を用いて計算できる^[2,3].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

このとき隣接した2つの平行な結晶面間隔が d であり, λ は入射 X 線の波長である. また回折ピークの形状は試料の状態に応じて変化することが知られており, 特に半値幅(FWHM; full width at half maximum)は試料における結晶子サイズや歪みに依存する. ピーク形状に関する情報から Scherrer の式を用いて, Scherrer 径(結晶子サイズ)を見積もることができる. Scherrer 径 D_s は結晶子の形状を球と仮定した場合, の(2-2)式によって表わされる^[4,5].

$$D_s = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-2)$$

ここで λ は測定に用いた X 線の波長($\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), β [rad]は半値幅(FWHM), θ はピークの回折角である. ここでいう Scherrer 径は結晶子径(単結晶とみなせる最大の構成単位のサイズ)を指し, 粒子径には必ずしも対応しない(Fig. 2-1). (hkl)面のピークに関して Scherrer 径を算出した場合, これは(hkl)面に垂直な方向での結晶子サイズを見積もることになる.

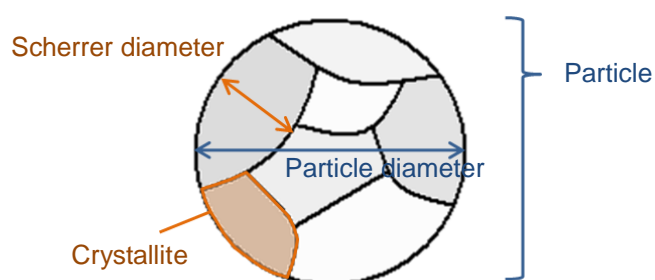


Fig. 2-1 A particle diameter and a Scherrer diameter.

2.3.2 電子顕微鏡観察

膜や粉体の表面微細構造, 断面の構造, 或いは膜厚の観察には電界放射走査型電子顕微鏡(FESEM; field-emission scanning electron microscope; S-4700, Hitach 或いは Sirion, FEI)を用いた. またナノ粒子の形状, 格子像, 制限視野電子線回折像(SAED; selected area electron diffraction)の観察には電界放射透過型電子顕微鏡(FETEM; field-emission transmission electron microscope, Sirion 或いは Tecnai Spirits, FEI)を用いた. 試料調製は, カーボン銅メッシュグリッドに粉体を直接押し付けるか, イオン交換水に試料を分散させた後, カーボン銅メッシュグリッドに分散液を滴下し乾燥させることでおこなった.

2.3.3 基板のシート抵抗測定

FTO や酸化物半導体膜のシート抵抗を測定する際には抵抗率測定器(K-705RS, Kyowariken)を用いて, 四探針法により抵抗の測定をおこなった. シート抵抗を測定する際は測定場所を同一試料内で毎回変えながら複数回の測定をおこない, その平均値をシート抵抗値とした.

2.3.4 熱重量/示差熱分析 (TG-DTA; thermo gravimetric/ differential thermal analysis)

作製した試料の昇温に伴う熱分解挙動及び質量減少を測定するため、示差熱重量同時測定装置(TG-DTA2000S, MAC Science)を用いて熱分析をおこなった。数十 mg の試料を白金皿に載せ、空気を流しながら昇温速度 3 °C/min で測定をおこなった。レファレンスにはアルミナ粒子を用いた。

2.3.5 紫外・可視・近赤外分光分析

試料の紫外・可視・近赤外領域における透過率や拡散反射率、或いは溶液の吸光度を測定する際は分光光度計[U-3300, Hitach(光源に 190~340 nm で重水素ランプ, 340~900 nm ではタングステンヨウ素ランプ使用)或いは V670, JASCO(光源に 190~340 nm で重水素ランプ, 340~2700 nm でハロゲンランプを使用)]を用いた。

2.3.5.1 吸光度測定

吸光度測定には分光光度計(U-3300, Hitach 或いは V670, JASCO)を用いており、測定の際には石英セルを使用した。N719 色素濃度に関する測定の際は、ブランクにエタノール(99.5%, Kanto Chemical)を用いた。波長範囲 250~600 nm をスキャンスピード 300 nm/min 或いは 400 nm/min で測定した。

2.3.5.2 透過率測定

透過率測定の際には、分光光度計(V670, JASCO)を用いて、ベースライン測定及びダーク測定により透過率の補正をおこなった後、試料の測定をおこなった。基板上に作製した膜を測定する際は、膜側から光を入射させて測定をおこなった。原則として波長領域 200~800 nm をスキャンスピード 400 nm/min で測定した。

2.3.5.3 拡散反射率測定

拡散反射率の測定は、分光光度計(V670, JASCO)に積分球ユニット(ISN-723, JASCO)を取り付けておこなった。レファレンスには反射材料(Spectralon[®], Labsphere)を使用した。原則として波長領域 200~800 nm をスキャンスピード 400 nm/min で測定した。なおここで測定した反射率は全反射率(total reflectance)であり、正反射(鏡面反射)と拡散反射を両方検出している。また試料が粉体の場合には、専用の石英ガラスホルダーに試料を充分量充填して測定に用いた。

2.3.6 蛍光分光分析

試料の発光特性(PL; Photoluminescence)を調べる際は、蛍光分光光度計(FP-6500, JASCO)を用いて測定をおこなった。光源にはキセノンランプを使用し、蛍光スペクトル測定の際に、必要に応じて励起光及び励起光の倍音をカットする目的で、検出器側に UV-39 フィル

ターを挿入した。UV-39 フィルターは波長 360 nm 以下の光を完全にカットし、波長 450 nm 以上の光は透過率約 90%で透過させる(Fig. 2-2)。また装置の光学系を Fig. 2-3 に示す。

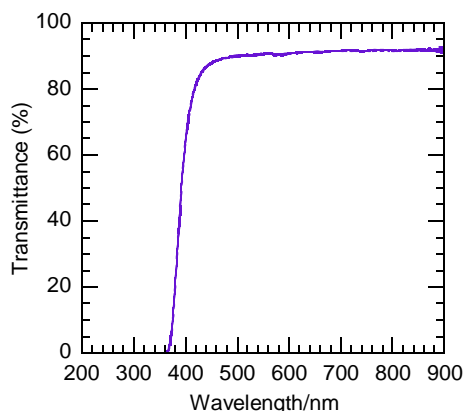


Fig. 2-2 A transmittance spectrum of the UV-39 filter.

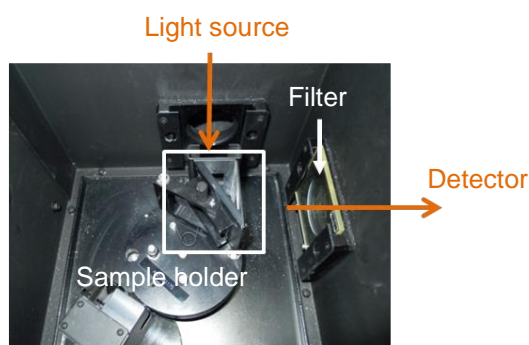


Fig. 2-3 An optical system of fluorophotometer.

2.3.7 X線光電子分光法 (XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)

試料に単色 X 線を入射させると各元素各軌道に対して固有のエネルギーを持った光電子が放出される。XPS では、この試料構成元素の内殻から発生する光電子の運動エネルギー及び光電子量を検出することで、構成元素の定性・定量分析が可能である。光電子の運動エネルギー E_k は、入射する X 線のエネルギーから電子と原子核の結合エネルギー E_b と仕事関数 ϕ を差し引いたものなので、

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2-3)$$

となる。ここで h はプランク定数、 ν は X 線の振動数である。(2-3)式から結合エネルギー E_b を算出し、試料中に含まれる元素の同定が可能である。一方で光電子強度は、装置定数、入射 X 線強度、原子密度、減衰長さ、光イオン化断面積、光電子取り出し角度などに複雑に依存しているため、定量的な分析では構成元素の存在比を解析するのに向いている。なお XPS による分析深さは数 nm であり、試料の極表面分析であることを付け加えておく。

試料が粉体の場合にはそのまま、膜の場合は基板ごとカーボンテープに載せ専用の金属

ホルダーにセットした。X線光電子分光装置(JPS-9000MC 或いは JPS-9000MX, JEOL)を用いて測定をおこなった。また単色 X 線源として出力 10 kV, 10 mA の MgK α 線を用いた。実際の測定では化合物の種類や結合の状態の差異に応じてピークのシフトが観測される。ゆえにこのシフトを相対的に比較するために、試料中に存在するコンタミネーションの炭素 1s ピークを用いて補正をおこなった。このピークが出現するエネルギーは数種の値が報告されているが、ここでは 285.0 eV を補正值とした^[6]。また深さ方向の分析には、Ar スパッタを用いて試料のエッチングをおこなった。

2.3.8 赤外線分光分析 (FT-IR; fourier transform infrared spectroscopy)

作製した試料中の残留有機物や化合物の同定、結合状態を分析する際にはフーリエ変換赤外分光装置(ALPHA, Bruker Optics)を用いた。測定には KBr 法を採用し、試料が膜の場合には基板から削り取った粉体を使用した。試料粉体と臭化カリウム(KBr, Okenshoji)をグライディングにより混合し、プレスによって圧力をかけペレット状に成形した。測定範囲は 4000~375 cm^{-1} 、分析能は 4 cm^{-1} で、バックグラウンドスキャン及び試料のスキャン回数をそれぞれ 16 回に設定し透過モードで測定をおこなった。

FT-IR スペクトルは 1300 cm^{-1} を境に 2 つの領域に分かれており、1300 cm^{-1} 以上の波数領域ではそれぞれの結合の種類に応じた吸収ピークがほぼ一定の範囲内に出現する。これらのピークから結合の種類や存在状態(官能基がイオン化しているかどうか、単量体か二量体かなど)などの情報を知ることができる。波数が 1600 cm^{-1} 以下の領域では、C-C や C-N, C-O など一重結合の伸縮振動や各種官能基の変角振動などのピークが重なって現われる。この領域ではそれぞれの一重結合エネルギー差が小さく、また C-C-C-O など化合物内で繋がって存在する場合には、それぞれの振動が相互に影響を及ぼしやすい状態にある。従って化合物の構造の違いによって、吸収帯のシフトが比較的広い範囲で起こる。一方波数が 1300 cm^{-1} 以下の低波数領域は指紋領域(finger-print region)と呼ばれ、化合物ごとに固有のパターンを示すため有機化合物の同定に用いることもできる^[7-10]。またセラミックスにおいては金属-酸素結合の振動モードがこの領域に出現することが多い。

ここで KBr のみでペレットを作製した場合の FT-IR スペクトルを Fig. 2-4 に示す。3450 cm^{-1} に位置するバンドは O-H 伸縮振動ピークであり、1630 cm^{-1} に現われるピークは H₂O の変角振動である^[11]。これは空気中に含まれる水分の吸着によるものである。3000~2800 cm^{-1} の範囲に現われるピーク、1050 cm^{-1} に現われるピークはそれぞれ C-H 伸縮振動及び変角横揺れに帰属され、これはコンタミネーション由来である。そして 2350 cm^{-1} のピークは二酸化炭素の C=O 伸縮振動によるものである^[7-10]。このように KBr 法では空気中の水分や二酸化炭素の表面吸着による影響を少なからず受けることを念頭に置かなくてはならない。FT-IR 分析においてその結果を定量的に扱うのは困難であるため、本研究では定性的な考察に用いる。

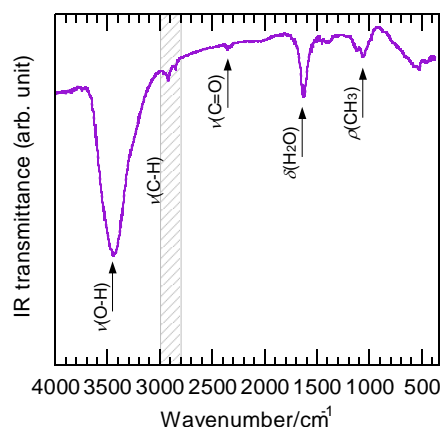


Fig. 2-4 An IR transmittance spectrum of KBr.

2.3.9 Raman 分光分析

Raman 分光法は、試料に単色レーザー光を照射することにより得られる 2 つの散乱光、レイリー(Layleigh)散乱と Raman 散乱のうち後者の散乱光を用いる。Raman 散乱はレイリー散乱に比べ弱く、入射光よりも長波長側、あるいは短波長側にシフトして現われる。これはレーザーから発射された振動数 ν_0 の光子が試料内で遷移を引き起こし、その結果光子は ν_1 のエネルギーを損失あるいは獲得することで、振動数 $\nu_0 \pm \nu_1$ の位置にピークが観測されるようになる。

2.3.8 で述べた赤外線分光分析は官能基などの振動による吸収を測定するものであるが、IR で不活性となる幾つかの振動モードがある。そのうちの一部は Raman 法にて活性となるので、有機物や官能基の同定方法として IR と相補的に用いられることもある。無機固体結晶においては、フォノンや金属-酸素ユニットの振動も Raman 法によって検出できる場合があり、その対称性に応じて Raman ピークがシフトすることが知られている。また結晶性の試料から得られた Raman ピークは、格子歪みや欠陥の影響を受けてブロードになることがあり、この際 Raman ピークのシフトや半値幅から結晶性を議論することができるケースがある^[12-14]。また Raman においても量子サイズ効果によって一次 Raman 散乱ピークがブロードになることが知られている^[15]。Raman 分光分析には Raman 分光装置(STR300-3L, Seki Technotron)を用いた。照射レーザーにはグリーンレーザー($\lambda = 532 \text{ nm}$, 50 mW)を用いた。試料はスライドガラスに載せて平らにならし、分析には試料からの反射光を利用している。

2.3.10 窒素吸着法

窒素吸着法は作製した試料の比表面積や細孔容量分布を調べるために用いた。気体分子の固体表面への物理吸着は様々なモデルが考案されており、窒素吸着測定原理はその吸着モデルに基づいている。固体表面を吸着ガス分子が単分子膜で覆う吸着形式を Langmuir 吸着と呼び、吸着ガスの吸着占有面積が既知であれば吸着量から表面積が算出できる。しか

し実際は試料表面全体を吸着ガスが覆った後も吸着ガスを増やしていくと(相対圧力を上げていくと)ガス分子の上にガス分子が重なって多層吸着することが知られており，試料表面を一層だけ覆う吸着ガスの正確な量を知ることはできない．そこでこの多層吸着をモデル化したのが BET 吸着モデルであり，Burunauer, Emmett, Teller が以下の BET の式を導いた [16, 17]．

$$V/V_m = \frac{C(P/P_0)}{[1-(P/P_0)][1+(C-1)(P/P_0)]} \quad (2-4)$$

ここで V はガス吸着量， P は吸着平衡圧， P_0 は飽和蒸気圧， V_m は単分子吸着量， C は吸着パラメータである．

実際の測定によって得られるのは吸脱着等温線(isotherm)と呼ばれるプロットで，横軸に相対圧(relative pressure；飽和蒸気圧に対する吸着平衡圧)，縦軸には吸着量をとっており，この吸脱着等温線の形状やヒステリシスを解析すれば表面積や細孔径といった情報が得られる．IUPAC によって吸脱着等温線の形状は I 型~VI 型に(Fig. 2-5a)，ヒステリシスの形状は H1 型~H4 型(Fig. 2-5b)に分類されている．I 型の等温線は相対圧が高くなっても吸着量の増加が見られないため，マイクロポア (2 nm 以下の細孔) の存在の可能性を示し，IV 型と V 型は相対圧が高くなると吸着量が急激に増加していることからメソポア (2~50 nm の細孔) の存在の可能性を示している．II 型と III 型は相対圧が高くなると緩やかに吸着量が増加することから，細孔が存在しない，もしくはマクロポア (50 nm 以上の細孔) の存在の可能性を示している．VI 型は稀なタイプで細孔のない平滑な表面への段階的な多分子層吸着

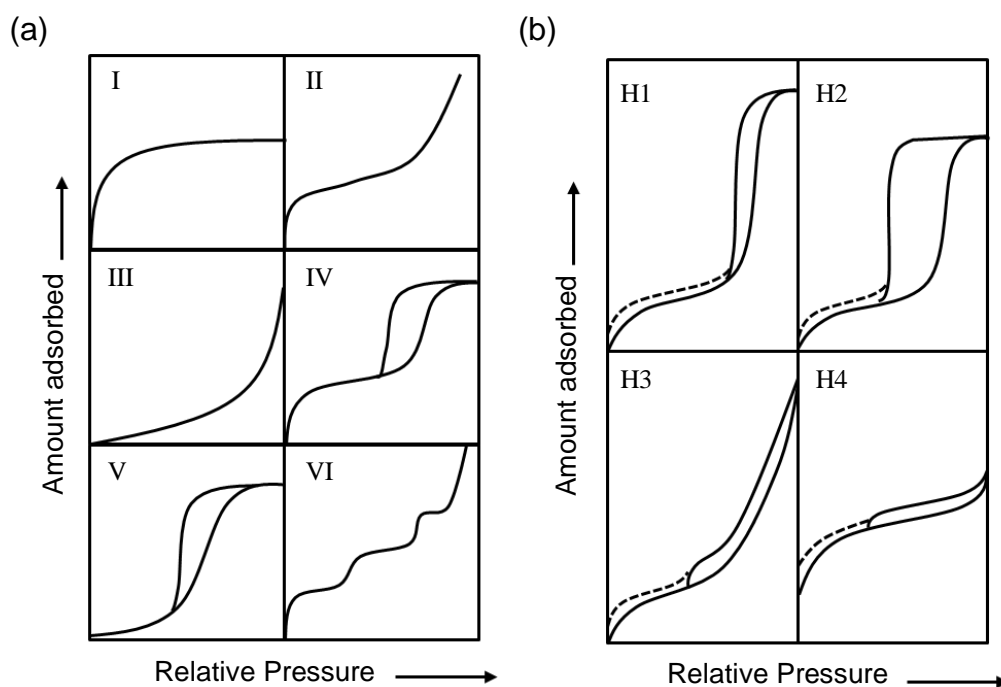


Fig. 2-5 (a) Types of physisorption isotherms and (b) types of hysteresis loops. [17]

を表わしている。III型とV型は相対圧が低い初期状態での吸着量の急激な増加が見られないため、ガス分子と固体表面の相互作用が弱く、比表面積や細孔容量分布の測定には不向きであることが分かる。

一方ヒステリシスパターンについてであるが、H1型は大きさのそろった球状粒子の凝集体の場合に見られるパターンであり、H2型はシリカゲルなどの例で見られるものだが、細孔径や細孔形状を特定するのは困難である。H3型、H4型はスリット型の細孔の存在を示すパターン、ただしH3型は平板上粒子の凝集体などにも見られるパターンであり、H4型はマイクロポアが存在する場合にも見られる。

吸脱着等温線から細孔容量分布をBJH(Barrett-Joyner-Halenda)法によって作成することができる^[18]、細孔の大きさと吸脱着等温線のヒステリシスのパターンによって作成法が変わってくる。マイクロポア(細孔径2 nm以下)の細孔容量分布には脱着等温線を用いるのが一般的であり^[19]、メソポア(細孔径2~50 nm)の測定にはヒステリシスの形により吸着等温線を用いる場合(H2型)^[20]と脱着等温線を用いる場合(H1型)^[19,21]に分かれる。

窒素吸着測定に関しては、窒素吸着式表面積測定装置(Tristar 3000, Shimadzu)を用いておこなった。基板上に膜として得られている試料については、製膜後にガラス基板で削り落して粉体試料としている。測定前に表面に吸着している水を取り除くため、試料を専用のガラス容器に入れて脱気をおこなった。この試料の入ったガラス容器を冷媒である液体窒素に入れ一定温度にして真空排気した後、窒素ガスを断続的に導入することで測定をおこなった。

2.3.11 pH測定

水溶液のpHは、pHメーター(F-51, HORIBA)と温度センサ内蔵型防水厚膜ガラス形電極(9611-10D, HORIBA)を用いて測定をおこなった。

2.4 太陽電池性能測定

2.4.1 セルの作製

太陽電池測定用のセル作製方法を以下に示す。色素吸着をおこなった電極を6 mm×6 mmの面積を残して、残りをスライドガラスで削り取った(Fig. 2-6)。このフォトアノード、ポリエステルフィルムスペーサー(LUMIRROR[®], Toray, 厚さ50, 25 μm)、Pt対極を用いてサンドイッチ型セルを作製した。

作製手順はFig. 2-7のようにPt対極上にスペーサーを置き、電解質溶液を入れ、その上からフォトアノードを重ね、5 mm×5 mmの開口を持つマスクを被せ、全体をクリップで留めて固定した。こうしてセルへの疑似太陽光入射有効面積を5 mm×5 mmに制限した。

電解質溶液は、溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを用い、LiI(0.1 M)、I₂(0.05 M)、DMP II(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)(0.6 M)、4-tert-butylpyridine(1.0 M)を溶解させることで調製した^[22]。

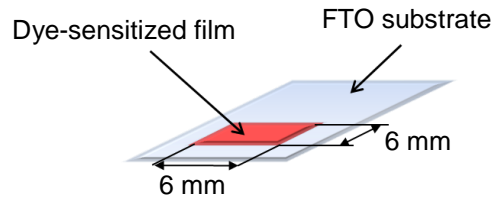


Fig. 2-6 Preparation of the photoanode for assembly of the cell.

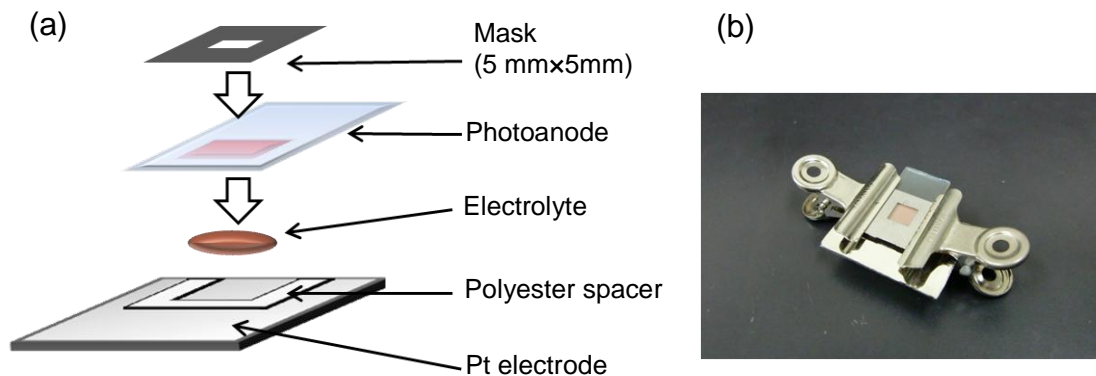


Fig. 2-7 (a) Assembly of the sandwich-type open cell. (b) Finished dye-sensitized solar cell for the J - V measurement.

2.4.2 J - V 測定

測定用の光源には、500 W のキセノンショートアークランプ(UXL-500SX, Ushio)を用いている。基準として JIS 規格で定められている基準太陽光スペクトル(JIS C 8912)は Fig. 2-8a に示すような放射強度分布を持っていて、これに疑似太陽光のスペクトルを近づけるために回折格子型分光放射計(LS100, EKO Instruments)を用いて、キセノンランプの照度やフィルターによる調整をおこなった。照度の測定には照度計(T-10, Konica Minolta)を用いた。

本研究における電池性能測定では、色素が利用できる 400~800 nm の波長領域のスペクトルが最も重要である。この領域の放射照度の区間積分値は JIS 規格の基準太陽光スペクトルでは 53.9 mW/cm^2 であり (Fig. 2-8b), これに近い放射照度を示した 2 つの条件を候補とした。一つは AM1.5 フィルター、水フィルター、赤外線カットフィルター(S76-HA50, Hoya)に通した光を照度 140000 lx となるように調整したもの (55.6 mW/cm^2), もう一方は AM1.5 フィルターのみで照度を 115000 lx としたもの (54.9 mW/cm^2) であり、どちらもこの 400-800 nm の波長範囲において基準太陽光スペクトルに近いスペクトル形状を持っている (Fig. 2-9)。スペクトルの一致という点に関して言えば後者の条件の方がより基準光に近いが、IR 領域での放射照度が強くセルの温度を著しく上昇させてしまう可能性があるため、前者の条件の

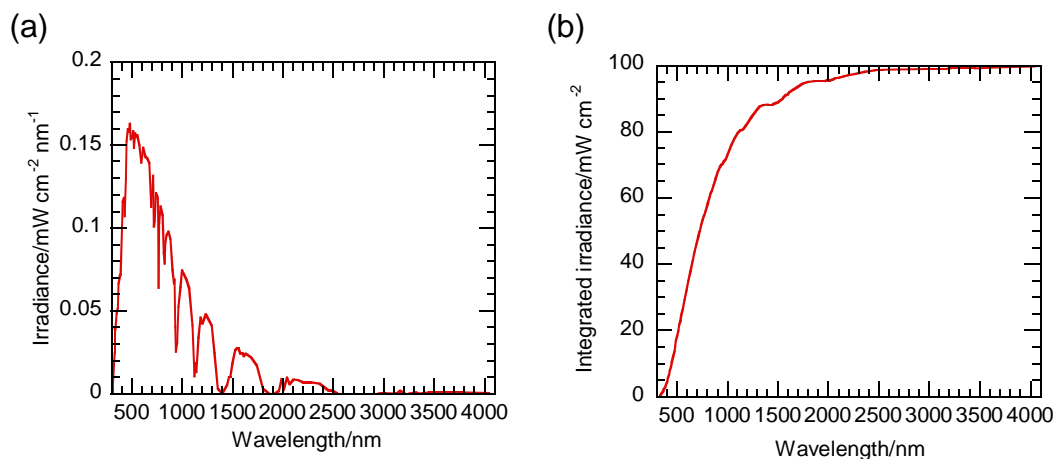


Fig. 2-8 (a) An irradiance spectrum of the JIS C 8912 and (b) an integrated irradiance. For the wavelength region of 400~800 nm, the integrated irradiance of JIS C 8912 is calculated to be 53.9 mW/cm².

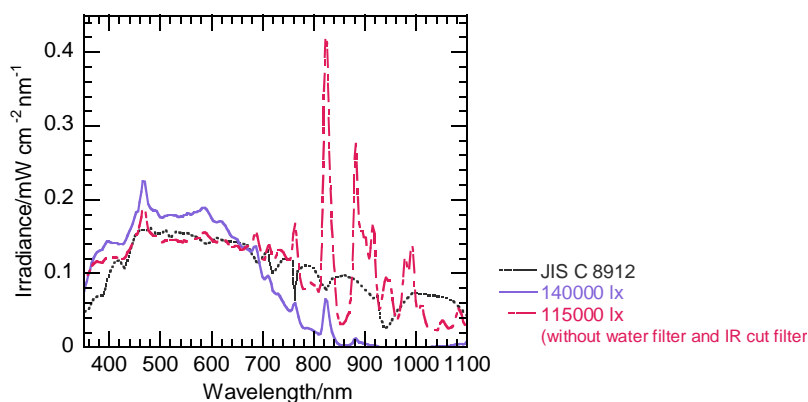


Fig. 2-9 An irradiance spectrum of the JIS C 8912 and spectra with two conditions as candidates for the *J-V* measurement.

疑似太陽光を測定に用いることに決めた。従って Fig. 2-10 に示すような光学系を電池性能測定に使用した。また疑似太陽光の放射照度の経時変化を測定すると、点灯直後は光源であるクセノンショートアークランプの強度が安定しないことが分かった(Fig. 2-11)。従ってこの測定結果からランプの放射照度が安定するまで 10 分間以上ウォームアップをしてから測定をおこなった。

J-V カーブの測定にはポテンシオスタット(HSV-100, HOKUTO DENKO)の端子を、FTO 基板及び Pt 対極にそれぞれ接続し、印加電圧のレンジを試料に応じて+0.750 V ~ -0.100 V 程度に設定し、印加電圧を正→負方向へと走査した。この電位走査は DSSC の起電力に対して逆バイアス→順バイアス方向に相当する。また電位走査速度は速過ぎると、DSSC の応答が追い付かず *J-V* カーブが歪む、走査方向によってカーブに大きな差が生じるなどし、正確な評価ができなくなる恐れがあるので 10 mV/sec で統一した^[23,24]。

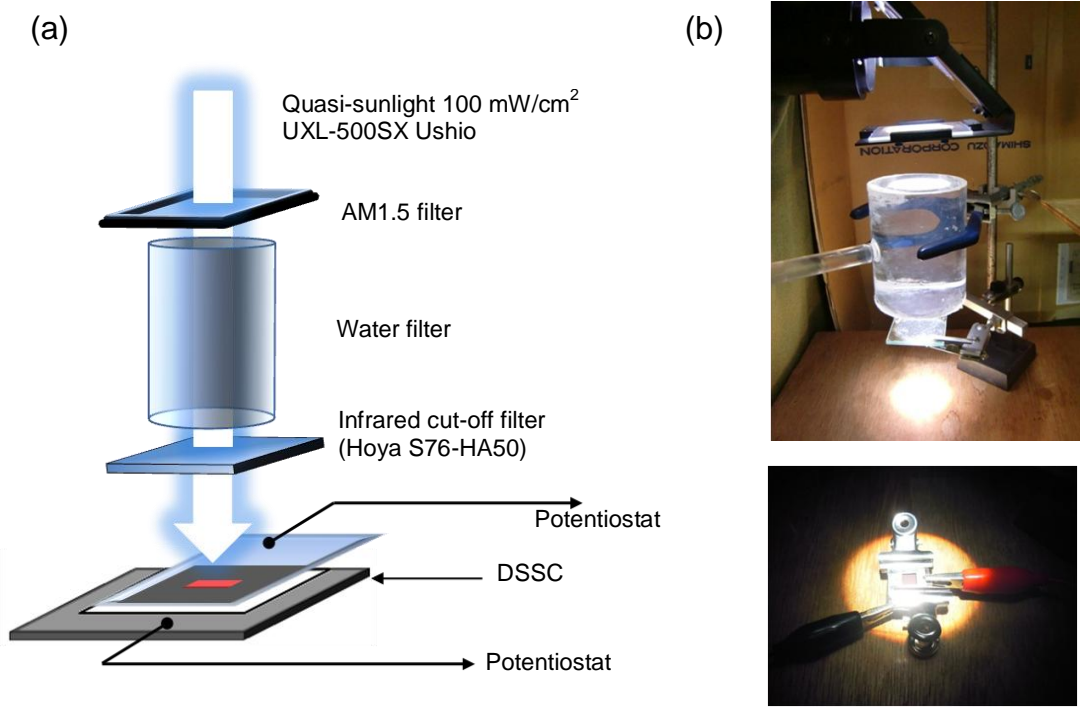


Fig.2-10 (a) An apparatus for the J - V characteristics measurement. (b) A picture of the actual instrument.

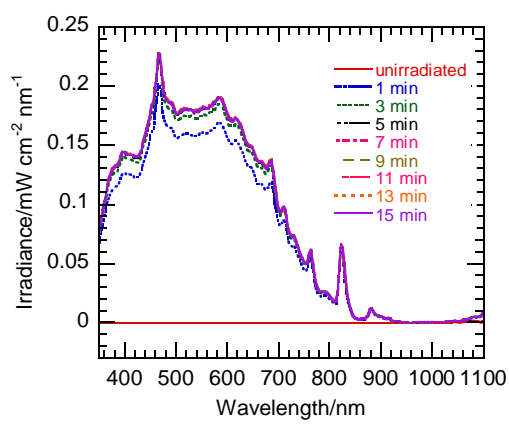


Fig. 2-11 Time dependence of the irradiance spectrum of the solar simulator.

また J - V 特性は測定開始から時間経過とともに少しずつ変化していく．そこで基準となる測定時間を決めるために，CBD 法により作製した ZnO 系 DSSC の J - V 特性の経時変化を測定した(Fig. 2-12)．光照射下にセルを設置した瞬間から J - V 測定を開始する場合を測定時間 0 として，同一のセルにて測定時間 30 分後まで測定をおこなった．フィルファクター，変換効率は測定時間 0 分後から 5 分後で大きく変化しており，一方で開放電圧，短絡電流密度は測定時間 10 分後まで急激な変化を続ける．どのファクターも測定時間 10 分後以降では緩やかに変化するので， J - V 特性の測定時間は光照射下にセルを設置してから 10 分後に統一した．

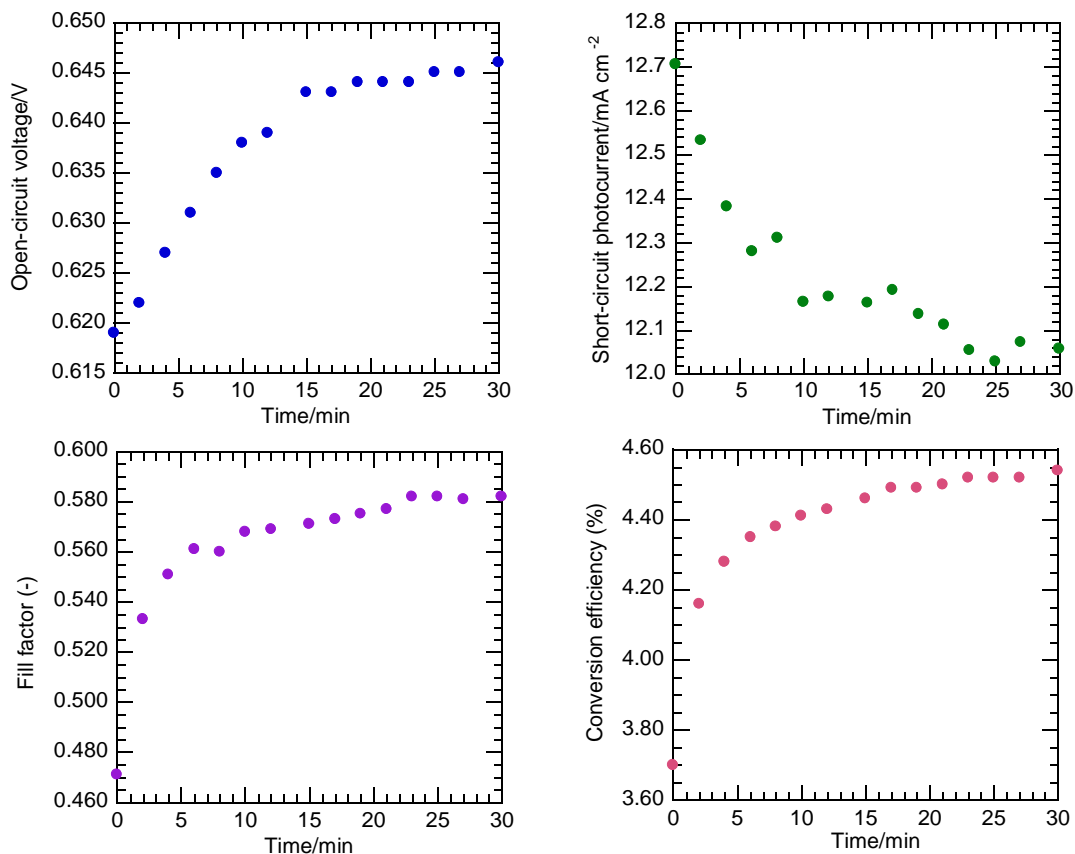


Fig. 2-12 Change of each factor of the solar cell performance with the lapse of time.

2.4.3 暗電流－電圧カーブの測定

J-V カーブは疑似太陽光照射下において光電流－電圧の関係をプロットしたものであるが、各セルに対して暗電流－電圧の関係についても測定をおこなった。測定に用いる装置及び測定方法は2.5.1と同一だが、セル全体をカバーで覆いダークの状態での測定をおこなう。暗電流測定では再結合反応の起こりやすさを見積もることができる(Fig. 2-13)。このときの再結合反応は以下の(2-5)式のように表わすことができる。



暗電流－電圧カーブ測定は電極表面の分子吸着やブロック層などによる再結合抑制効果の評価に利用できるが、伝導帯中のキャリア濃度(ポテンシャル分布)や、 I^- や I_3^- イオンの濃度分布などが光照射時とは異なるために、発電時の再結合電流と厳密には対応しないということに注意が必要である^[25,26]。実際に N719/ZnO 電極で光照射時と遮光時での電流－電圧特性を比較すると(Fig. 2-14)、電流の立ち上がり電位(onset potential)に差が生じており、この結果からも光照射時に流れる光電流が暗電流と発生電流の単純な足し合わせにならないことが分かる^[27]。また暗電流は測定に寄与する有効面積が分からないことから、電流密度[mA/cm²]で評価することは妥当性に欠けると判断し、単に電流[mA]を用いている。ただし、

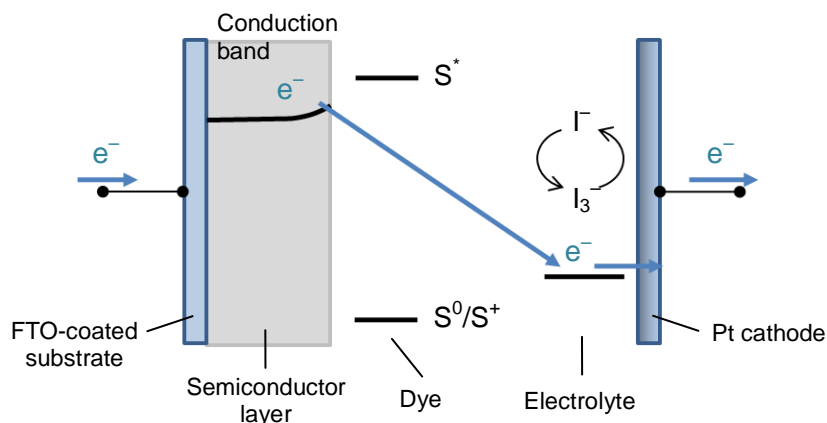


Fig. 2-13 The electron transfer in the dark current-voltage characteristic measurement.

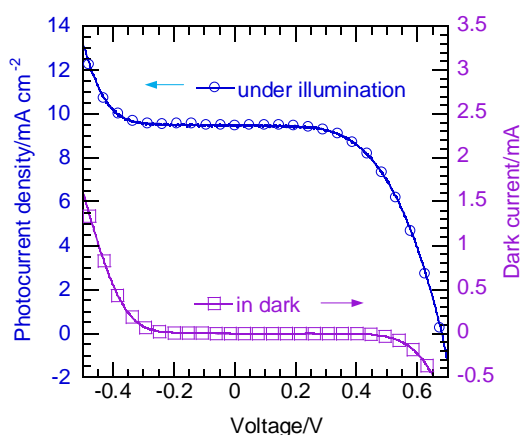


Fig. 2-14 Current-voltage curves under illumination and in the dark.

電極のサイズは $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ に統一しており、スペーサーも同じものを使用しているため、暗電流の相対的な比較が可能である。

2.4.4 IPCE 測定

IPCE は単色入射光に対して、入射光子束のうちどれだけの割合で外部回路へ電流として取り出せるのか、その量子変換効率を表わす値で、(2-6)式によって定義される^[28]。

$$\text{IPCE}(\lambda)[\%] = \frac{1240 \times I_{sc}(\lambda)[\text{mA}]}{\lambda[\text{nm}] \times W(\lambda)[\text{W}/\text{m}^2]} \times 100 \quad (2-6)$$

IPCE 測定の際は、2.4.1 の手順に従ってセル(マスクは使用せず)を作製し、作用スペクトル(IPCE)測定装置(PEC-S20, Peccell Technologies)を用いて測定をおこなった。光源にはキセノンランプを使用し、内蔵のモノクロメーターで分光された単色光を、400~800 nm の波長範囲を 10 nm 刻みで測定した。

2.4.5 色素吸着量測定

色素吸着量測定は電極を色素脱着溶液に浸漬し、脱着後の溶液の吸光度を測定することで、予め作製した検量線に照らし合わせて算出した。水とエタノールの 1:1 (v/v)混合溶媒に、濃度が 0.5 M となるように NaOH を溶解させ、色素脱着溶液を調製した。次に電極膜を 6 mm × 6 mm となるように削り、それ以外の部分をエタノールで丁寧に拭き取ってから 5 mL の色素脱着溶液中に浸漬し、色素を電極から脱着した。この溶液を 1 cm × 1 cm の石英ガラスセルに移し、吸光度を分光光度計(U-3300, Hitachi あるいは V670, JASCO)で測定した。なおブランクにはエタノール(99.5%, Kanto Chemical)を用いた。

検量線は、基準となる 0.3 mM の RuL₂(NCS)₂:2TBA (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid and TBA = tetrabutylammonium; N719, Solaronix)色素を脱水エタノール(99.5%, Wako)に溶解させ色素溶液を調製し、これを 10, 50, 100, 1000 倍に希釈した溶液を 1 cm × 1 cm の石英セルに入れて 310 nm 付近に現われる N719 の吸収ピークの吸光度を濃度に対してプロットした。Fig. 2-15 に実際に計算に用いた検量線を示す。Lambert-Beer の法則に従い、R² 値が 0.999 と直線性のよい検量線が得られていることが分かる。ただしこの測定は 6 mm × 6 mm に電極膜を削る操作や、FTO 基板に吸着した色素の除去操作には最大 15%程度の誤差が見込まれるため、色素吸着量は議論の中では補足的に用いていく。

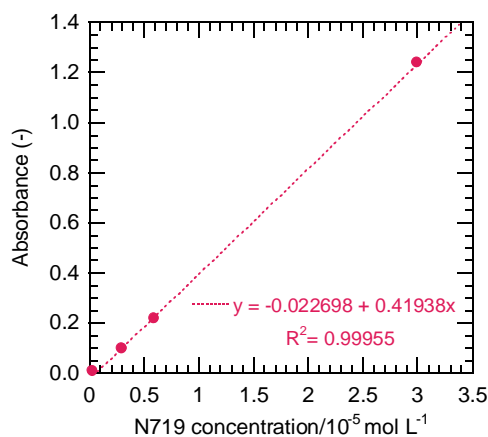


Fig. 2-15 A calibration curve for N719 in ethanolic solutions.

2.4.6 三電極式セルを用いたフラットバンドポテンシャルの測定

実験に用いた多孔質 ZnO 電極のフラットバンドポテンシャルを見積もるために、三電極式のセルを用いてリニアースweepボルタンメトリー(LSV)測定をおこなった。作用極には色素吸着をおこなっていない多孔質 ZnO 電極、或いはコーティング ZnO 電極を、参照極には Ag/Ag⁺電極を、対極には Pt 電極をそれぞれ用いて、ポテンシオスタット(PARSTAT[®], Princeton Applied Research)により 2~3 mV/sec で電位走印をおこなった。電解質溶液には、電池性能評価に用いたものと同じの電解質溶液(LiI (0.1 M), I₂ (0.05 M), DMP II (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide) (0.6 M), 4-tert-butylpyridine (1.0 M)の 3-メトキシプロ

ピオニトリル溶液)を用いた。

References 第2章 試薬及び装置に関する情報

- [1] 作花済夫 監修, "ブルーゲル法応用の展開", シーエムシー出版 (2000).
- [2] B. D. Culity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley; 2nd edition (1978).
- [3] 堂山昌男, 小川恵一, 北田正弘 監修, 早稲田嘉夫, 松原英一郎 著, "X線構造解析", 内田老鶴圃 (1998).
- [4] Y. Du, M.-S. Zhang, J. Hong, Y. Shen, Q. Chen, Z. Yin, *Appl. Phys. A*, 76 (2003) 171-176.
- [5] M. M. Gómez, J. Lu, J. L. Solis, E. Olsson, A. Hagfeldt, C. G. Granqvist, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 8712-8718.
- [6] 日本表面科学会, "X線分析の進捗", 丸善株式会社 (1984).
- [7] 中西香爾, Philippa H. Solomon, 小舘信生 著, "赤外線吸収スペクトル-定性と演習-[定性編]", 南江堂 (1960).
- [8] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh 著, 野村正勝 訳, "有機化学のためのスペクトル解析法", 化学同人 (2000).
- [9] E.プレシュ, T.クレーク, J.ズィブル, W.シモン 著, 中西香爾, 梶原正宏, 堤憲太郎 訳, "有機化合物スペクトルデータ集", 講談社サイエンティフィック (1982).
- [10] R. M. Silverstein, F. X. Webster 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘 訳, "有機化合物のスペクトルによる同定法(第6版)", 東京化学同人 (1999).
- [11] C. Morterra, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 1617-1637.
- [12] K. Shirai, Y. Moriguchi, M. Ichimura, A. Usami, M. Saji, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 2057-2060.
- [13] H. T. Ng, B. Chen, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 2023-2025.
- [14] H. Shen, F. H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.*, 45 (1984) 692-694.
- [15] I. H. Campbell, P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, 58 (1986) 739-741.
- [16] 近澤正敏, 田嶋和夫 共著, "界面化学", 丸善株式会社 (2001).
- [17] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [18] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- [19] V. A. Kreisberg, V. P. Rakcheev, T. V. Antropova, *Glass Phys. Chem.*, 32 (2006) 615-622.
- [20] G. M. Clavier, J. L. Pozzo, H. B.-Laurent, C. Liere, C. Roux, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1725-1730.
- [21] V. A. Kreisberg, V. P. Rakcheev, *J. Porous Mat.*, 12 (2004) 13-22.
- [22] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, *J. Photochem. Photobiol. A*, 179 (2006) 81-86.

- [23] N. Koide, L. Han, *Rev. Sci. Instrum.*, 75 (2004) 2828-2831.
- [24] H. Tian, J. Zhang, X. Wang, T. Yu, Z. Zou, *Measurement*, 44 (2011) 1551-1555.
- [25] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, (2005) 4351–4353.
- [26] Q. Wang, Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 7084-7092.
- [27] A. Imanishi, *Electrochemistry*, 77 (2009) 1043-1049.
- [28] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. H.-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382-6390.

第3章 溶液プロセスを用いた多孔質 ZnO 膜の作製と DSSC 電極への応用

ワイドギャップ半導体膜の DSSC 光電極としての性能は、その膜の微細構造に大きく依存する。より高い性能を示す DSSC 電極を作製するためには、i) 大量の色素を担持できる高い比表面積を持つこと、ii) 電解液が拡散するスペースが膜内に存在すること、iii) 光吸収と電子輸送が効率よくおこなわれる膜厚を持つことなどが条件として挙げられる。先行研究において化学浴析出(CBD)法を用いて作製した前駆膜を焼成することで多孔質な ZnO 膜のナノ構造膜を作製し、DSSC に応用して 4.1% という高い変換効率達成しているが^[1]、本研究ではこの既存の方法に連なる新たな CBD 法を考案し、DSSC 光電極により適した構造を持つ ZnO 膜を作製することに成功した。これは CBD にて一度使用した使用済みの溶液を用いることで高い過飽和状態を作り出し、室温で基板上に芽キャベツ状層状水酸化酢酸亜鉛(LHZA; layered hydroxide zinc acetate)粒子の集合膜を得るというユニークな方法である。本章ではこの使用済みの溶液から作製される膜のキャラクタリゼーションと、電池特性について調査した結果について述べる。また CBD 法以外の方法を用いて作製した色素増感 ZnO 電極についても取り上げ、その微細構造と DSSC の電池性能の関係を包括的に議論する。

3.1 CBD 法による LHZA 粒子の作製

先行研究において、CBD 法により温和な条件下で数十 μm の厚さを持つ LHZA($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)膜がガラス基板上に作製されている^[1-4]。この LHZA は正に帯電した水酸化亜鉛のレイヤー($[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$)間に、水分子や酢酸イオンがインターカレートされており、これらのレイヤーは結晶の c 軸に対して垂直に並んでいる(Fig. 3-1a)。類似の層状水酸化亜鉛化合物に、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ があるが、両者の結晶構造はやや異なっている。前者は $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ レイヤー中の四面体ユニットの一つの頂点(インターカレート層に向けた)を Cl^- イオンが占めるのに対し、後者は四面体

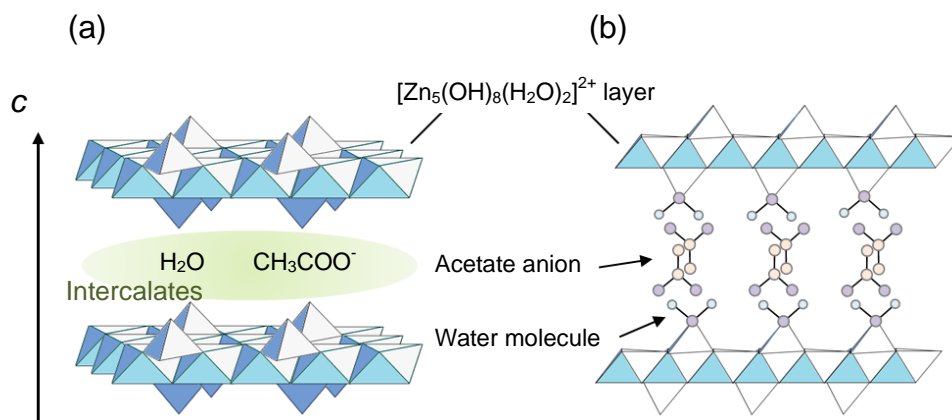


Fig. 3-1 (a, b) The crystal structure of the layered hydroxide zinc acetate (LHZA).

ユニットの一つの頂点を水分子が占め、 NO_3^- イオンがフリーな状態でインターカレートされている^[5-7]。PoulらはLHZAを熱分解した際、カルボキシレート由来のIR吸収帯にシフトがほぼ見られないことから、酢酸イオンはフリーな状態でインターカレート層に存在しており、結晶構造は $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に類似であると結論付けている(Fig. 3-1b)^[5]。層状構造を反映して、LHZAは a 、 b 軸方向に成長しやすく、シート状、もしくはシートの集合した粒子として合成されることが多い。先行研究^[1]と同様の方法で作製したLHZA膜においても、シートが重なり合わさって大きさ約 $5\ \mu\text{m}$ の花弁状(flower-like)ユニットを構成している(Fig. 3-2a)。膜はこの花弁状ユニットによって構成されていて、その膜厚は約 $50\ \mu\text{m}$ である(Fig. 3-2b)。これを焼成すると、LHZAの熱分解、ZnO粒子の焼結が同時に進行し、花弁状の形態を維持したままZnO膜へと変換することができる(Fig. 3-2c)^[1-4]。この様に、LHZAを前駆体として経由することで、特異な形態を持つ厚さ数十 μm のZnO厚膜を作製することができる(Fig. 3-2d)。

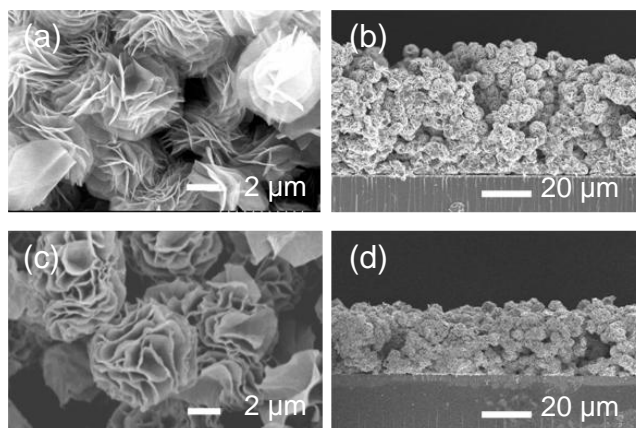


Fig. 3-2 FESEM images of (a) the flower-like LHZA film and (c) the heated flower-like ZnO film. Images (b) and (d) are the cross-section of the films in (a) and (c), respectively.

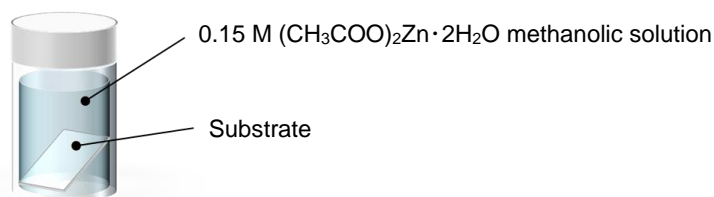
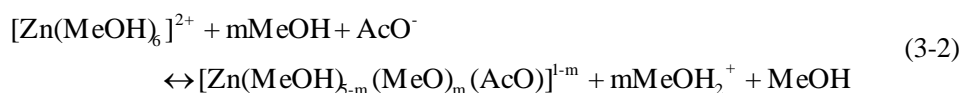


Fig. 3-3 A schematic image of the chemical bath deposition.

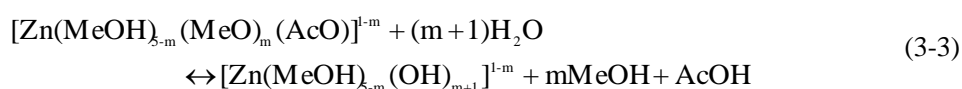
花弁状LHZA膜の作製方法は、Fig. 3-3に示すようにガラス容器を酢酸亜鉛二水和物の脱水メタノール溶液(0.15 M)で満たし、ガラス基板を浸漬する。このガラス容器を密閉し、 $60\ ^\circ\text{C}$ で24時間以上保持することで基板上に膜が得られる。このときの全反応式は(3-1)式のよりに表わされる。



ここで、膜の形成に至る反応プロセスは、(i)錯体化(complexation)、(ii)加水分解(hydrolysis)、(iii)オレーション(olation)、(iv)インターカレーション(intercalation)の 4 つに大別できる。(i)では酢酸亜鉛二水和物が溶解したと同時にメタノールが部分的に溶媒和して錯体を生成する。



ここで Ac はアセチル基(CH₃CO-)を表わす。この錯体に対して酢酸亜鉛二水和物から放出された水が求核的に反応し、MeOH もしくは CH₃COO⁻が脱離することで(ii)加水分解反応が起こる。



次にこの部分的、あるいは完全に加水分解された錯体同士が(iii)オレーション反応(olation)することで水酸化物のネットワークを形成していく。



もし強い塩基性条件下で同様の反応をおこなうと、オキシオレーション反応(oxolation)が起こり、Zn-O-Zn という酸化物ネットワークが形成される^[8]。



そしてオレーションによって水酸化亜鉛レイヤーが形成されると、正電荷を帯びた水酸化亜鉛レイヤーと酢酸イオンの間にクーロン力が働き、(iv)酢酸イオンが秩序立ってインターカレートされ、LHZA の結晶を形成する。先行研究においては、(ii)の過程において水の供給源を原料である酢酸亜鉛二水和物の水和水に限定し、加水分解を緩やかに進め、LHZA の過飽和度が急激に高くないようにしている。こうして LHZA の過飽和度を低く保つことで、不均一核生成が均一核生成よりも優先的に起こるような状態を作り出し、基板上に膜を析出させている^[1-4]。

この花卉状 LHZA 膜を調査する過程で、CBD 法にて使用済みの溶液に新しく基板を浸漬し室温で保持すると、基板上に LHZA の膜が形成されることを発見した^[9]。本章ではこの使用済みの溶液から作製される膜のキャラクターゼーションと、電池特性について調査した結果について述べていく。

3.2 芽キャベツ状粒子膜の作製とキャラクターゼーション

3.2.1 実験方法 (芽キャベツ状 LHZA 膜の作製)

1st-CBD 法

酢酸亜鉛二水和物((CH₃COO)₂Zn·2H₂O, 99.9%, Wako)を脱水メタノール(99.5%, Wako)に溶解させ濃度が 0.15 M の溶液を調製した。これをガラス容器に移し、スライドガラス基板或いは FTO コート基板(10 Ω/□, Nippon Sheet Glass)を容器に立てかけるように浸漬し、アルミ

ブロック恒温槽ドライサーモバス(MG-2200, TOKYO RIKAKIKAI)にて 60 °C で 30 時間保持すると基板の上に LHZA 膜が生成した。これをメタ変性アルコール(95% Methylated alcohol, TAISEI KAGAKU)で洗浄し乾燥させて試料とした。先行研究に基づくこの膜作製方法を以降 1st-CBD 法と呼ぶ^[1-4, 9]。

2nd-CBD 法

1st-CBD 法において、最後に LHZA 膜をガラス容器から取り出した後、速やかに残った使用済みの溶液の上澄みを新しいガラス容器に移し、これを反応溶液として用いて、再び容器に立てかけるように基板を浸漬した。これを密閉して室温下(～20 °C)で長時間保持することで基板上面に膜を得た。この膜作製方法を以降 2nd-CBD 法と呼ぶ^[9]。またこの実験方法のフローチャートを Fig. 3-4 に示す。

いずれの方法においても取り出した後にメタ変性アルコールにて得られた膜を洗浄し、残存する反応溶液を取り除いた。また FTO コート基板を用いる場合には、FTO コート面が浸漬時に上を向くように浸漬をおこなった。どちらの方法でも、基板の両側に膜が生成するが、浸漬時に下側を向いていた面に生成した膜は使用しないので削り取った。

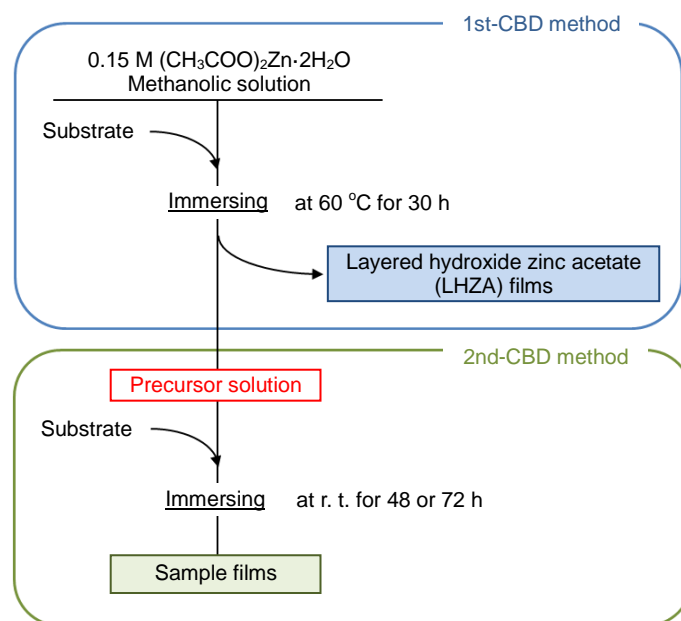


Fig. 3-4 A flow chart showing the 1st- and 2nd-CBD methods.

3.2.2 実験結果及び考察

キャベツ状 LHZA 粒子のキャラクタリゼーション

Fig. 3-5 は 2nd-CBD 法によってガラス基板の上に膜が形成される過程を写真として記録したものである。写真の下に表示した時間は、2nd-CBD プロセスにおいて基板を溶液に浸漬した瞬間からの時間経過を表わしている。経時変化を見ると、2nd-CBD プロセス開始から、30 分間後～1 時間後に溶液全体が白濁し始め、その後析出した粒子がゆっくりと沈降し、

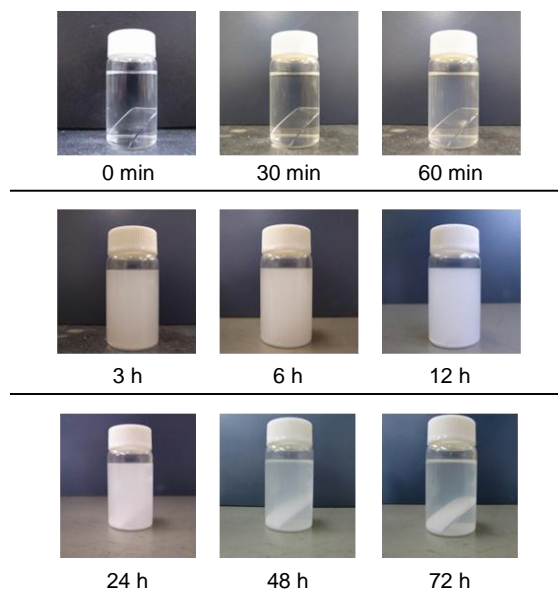


Fig. 3-5 The appearance of the film formation by the 2nd-CBD method.

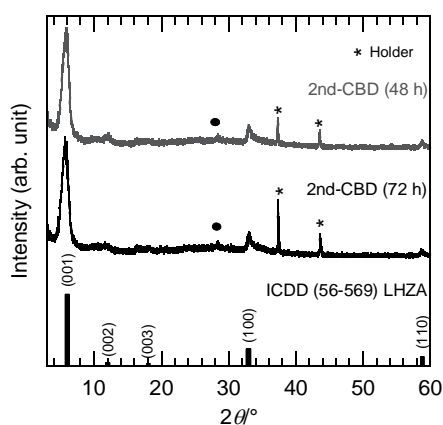


Fig. 3-6 XRD patterns of the films deposited after 48 and 72 h by the 2nd-CBD method. The peaks signed with the symbol (●) have not been identified yet.

24 時間以降になると粒子が沈降することにより、溶液が徐々に澄んでくる様子が観察された。48 時間後には粒子の沈降がさらに進み、ガラス基板上に膜が生成しているのが確認できる。2nd-CBD 開始から 48 時間後、72 時間後に取り出した膜を XRD で分析すると、層状水酸化酢酸亜鉛(LHZA)であることが分かった(Fig. 3-6)。しかし $2\theta = 28.4^\circ$ 付近に LHZA 以外の小さなピークが見られ、この膜は副生成物を含んでいることが分かる。2nd-CBD 法によって作製した LHZA 膜(浸漬時間 48 時間及び 72 時間)を FT-IR により分析すると、IR スペクトルの形状は 1st-CBD 法で作製した花卉状 LHZA 膜のものと一致し、 1570 cm^{-1} 及び 1410 cm^{-1} の位置にカルボキシレート由来の吸収バンドが見られる(Fig. 3-7)^[10]。これらの分析からは XRD の $2\theta = 28.4^\circ$ のピークに対応する結晶相は分からなかったが、系内に存在する化

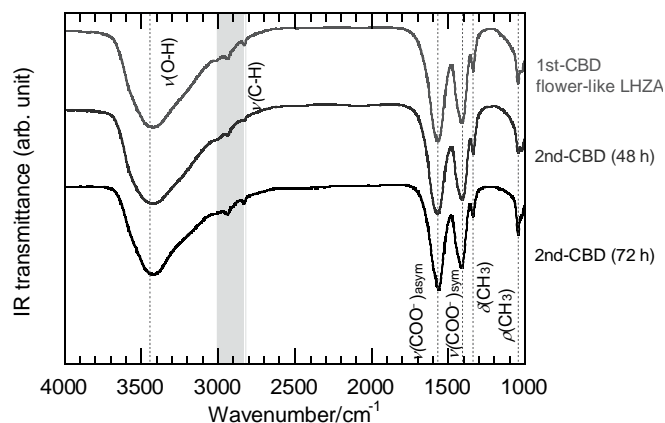


Fig. 3-7 FT-IR spectra of the films fabricated by the 1st- and the 2nd-CBD method.

Table 3-1 Interlamellar distance of LHZA films fabricated by the 1st- and the 2nd-CBD method.

plane	1st-CBD (30 h)		2nd-CBD (48 h)		2nd-CBD (72 h)	
	2θ [°]	d [Å]	2θ [°]	d [Å]	2θ [°]	d [Å]
(100)	33.0	2.7	32.9	2.7	32.92	2.72
(001)	6.3	14.0	5.9	15.0	5.63	15.70
(002)	12.7	7.0	11.9±0.3	7.5±0.2	10.0±1.0	8.0±0.8
(003)	19.0	4.7	17.2±0.9	5.2±0.3	17.2±1.1	5.2±0.3

学種を考慮すると、酢酸亜鉛，或いは水酸化亜鉛の相である可能性が高い。

ここで 1st-CBD 法及び 2nd-CBD 法によって作製した LHZA 膜の(100), (001), (002), (003) 面について XRD 測定から得られた 2θ の測定値と Bragg の式から計算した面間隔 d を Table 3-1 にまとめる。(100)面の面間隔 d に関しては作製方法によらず値がよく一致しているが、(001)面の面間隔 d は、2nd-CBD 法によって作製した LHZA 膜の方が、1st-CBD 法によって作製した LHZA 膜よりも 1~1.7 Å 大きな値となった。(001)面は LHZA のインターカレート

Table 3-2 Differences in the composition and the interlamellar distance of LHZA between preparation conditions. ^[2]

Synthesis method	Composition				(001) interlamellar distance [nm]
	Zn	OH	CH ₃ COO	H ₂ O	
Chimie douce method (ICDD 56-569) ^[10]	5.00	7.90	2.10	1.55	1.468
Anion exchange reaction ^[11]	5.00	8.00	2.00	3.00	1.38
Titration method ^[12]	5	8	2	2	1.34

層の厚さを反映しており、作製方法の違い等から生じる LHZA の組成のずれによって、面間隔が変化することが分かっている (Table 3-2)^[2, 10-12]。これらの報告から(001)面の間隔が増加している LHZA ($Zn_5(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot yH_2O$) は、インターカレートされる水の量が増加している ($y > 1.55$) か、酢酸アニオンの組成比が増加している ($x > 2.1$) と考えられる。ここで酢酸アニオンの組成比は、酢酸アニオンが水分子に比べ大きいいため面間隔への寄与も大きくなっている。従って 1st-CBD 法で作製した花弁状 LHZA に比べ広い(001)面の面間隔を持つ、2nd-CBD 法によって作製した LHZA 膜は、インターカレート層に存在する層間水の量あるいは酢酸アニオンの組成比が増加していることが示唆される。

そこで LHZA に含まれる水や酢酸アニオンの組成比を調べるために TG-DTA による分析をおこなった。Fig. 3-8 に 1st-CBD 法及び 2nd-CBD 法 (浸漬時間 48 時間) によって作製された LHZA 膜の TG-DTA 測定結果を示す。どちらの DTA 曲線にも約 115 °C に吸熱ピークが現われているが、これは水酸化亜鉛が ZnO へ変化することによるものである^[2]。



また 115 °C 以下の温度範囲に見られる質量減少は、吸着水の脱着、LHZA 層間からの水の放出などによるものであり、130~400 °C に渡る広い範囲での質量減少は酢酸の脱離・熱分解によるものであると考えられる。仮に組成が $Zn(OH)_{1.58}(CH_3COO)_{0.42} \cdot 0.31H_2O$ の LHZA (ICDD 56-569) が ZnO へと変化する際の理論質量減少を考えると、130 °C までで 13.4%、

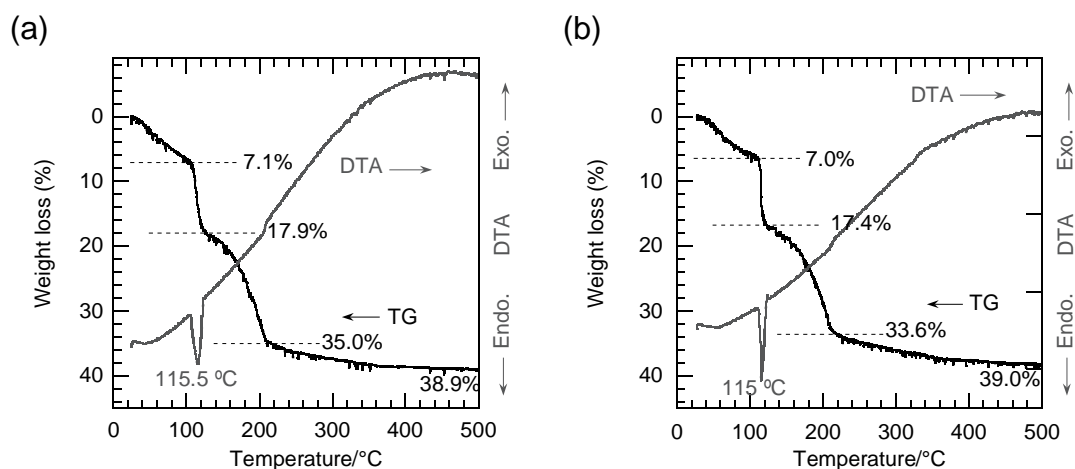


Fig. 3-8 TG-DTA curves of the LHZA films fabricated by (a) the 1st-CBD method and (b) the 2nd-CBD method (immersing time: 48 h).

130~400 °C の範囲で 20.2% の質量減少が見込まれる。しかし実際には、1st-CBD 法、2nd-CBD 法いずれの方法によって作製した LHZA も 130 °C までに 17~18% の質量減少が起こっており、多くの吸着水が存在していた、或いは層間水が多く含まれていたことが推察される。また酢酸アニオンの質量減少 (130~400 °C) は 1st-CBD 法、2nd-CBD 法により作製した LHZA でそれぞれ 21.0%、21.6% である。ここで 100 °C まで質量減少を吸着水の脱離によるものとして、それぞれの結晶の組成を TG 分析の結果から計算すると、1st-CBD 法では

$\text{Zn}(\text{OH})_{1.53}(\text{CH}_3\text{COO})_{0.47} \cdot 0.26\text{H}_2\text{O}$, 2nd-CBD 法では $\text{Zn}(\text{OH})_{1.51}(\text{CH}_3\text{COO})_{0.49} \cdot 0.23\text{H}_2\text{O}$ となり, 確かに 2nd-CBD 法で作製した LHZA の方が結晶中により多くの酢酸アニオンを含むことが示唆される. しかし, TG-DTA 分析による誤差や 2nd-CBD 法によって作製された LHZA に含まれる副生成物等を考慮すると, これは有意な差とは言えない.

わずかではあるが, これら異なる CBD 法によって作製された LHZA の組成の違いは, 前駆溶液中に存在するイオンの存在比が異なることから生じると考えられる. すなわち LHZA の生成全反応は以下の(3-1)式のように書けるので, LHZA の生成反応が進行すると溶液中の酢酸濃度は上昇していくことになる.

2nd-CBD 法では 1st-CBD 法によって LHZA の生成が進行した状態の溶液を使用しているため, 酢酸濃度が高い条件下で LHZA の核生成や結晶成長が起こるため, より多くの酢酸をインターカレートし得るのではないかと考えている. また副生成物の生成にも溶液の組成が関与している可能性がある.

次に 2nd-CBD 法によって作製した膜の表面及び断面を FESEM により観察した(Fig. 3-9). Fig. 3-9a-c は浸漬開始 48 時間後に生成した膜で, Fig. 3-9d-f は 72 時間後のものである. いずれの膜もサブマイクロメートルからマイクロメートルサイズの芽キャベツ状(sprouts-like)のユニットから構成されており, それぞれの芽キャベツ状粒子はシート状の LHZA からなっている. また個々の粒子は完全な球形ではなく潰れた球形であり, くぼんだ 2 つの極(pole)を持っている(Fig. 3-10a). Fig. 3-10b に示すように芽キャベツ状粒子が 2 つの極を結んだ方向に潰れていることを考慮し, その方向を短軸, それに垂直な向きに長軸と定め, 各軸に沿ったサイズを FESEM 画像から測定した. このサイズの計測結果を Table 3-3 にまとめる. 芽キャベツ状粒子のサイズは浸漬時間とともに長軸方向, 短軸方向いずれも大きくなっており, 粒成長が 48 時間以降も進行していることが分かる. また膜厚については浸漬時間 48 時間では $6.2 \sim 8.0 \mu\text{m}$ (Fig. 3-9c), 72 時間では約 $15 \mu\text{m}$ (Fig. 3-9f)であり, 浸漬時間とともに粒子の堆積によって膜厚が増加した.

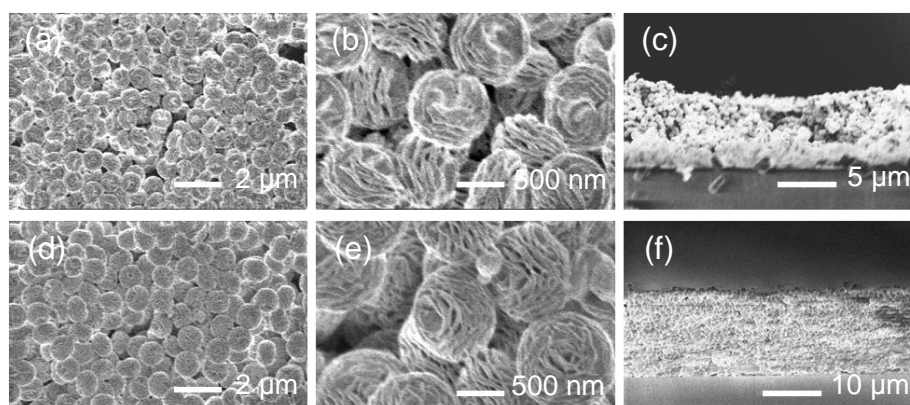


Fig. 3-9 FESEM images of the LHZA films fabricated by the 2nd-CBD method. The top view of the films deposited for 48 h (a, b) and for 72 h (d, e), and FESEM images of the cross-section of the films after depositing (c) for 48 h and (f) for 72 h.

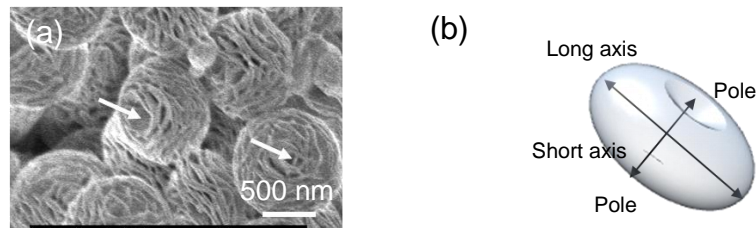


Fig. 3-10 (a) The “poles” formed in the sprouts-like particles indicated by arrows in an FESEM image. (b) A schematic image of a sprouts-like particle having two poles on the opposite sides.

Table 3-3 The particle size of sprouts-like LHZA particles constituting films.

Immersing time	Long axis [nm]	Short axis [nm]	Thickness of the film [μm]
48 h	780~880	≈ 700	6~8
72 h	870~1030	≈ 780	≈ 15

これらの芽キャベツ状粒子を TEM によって観察すると、粒子はサブマイクロサイズの LHZA のシートからなっており (Fig. 3-11), 特に Fig. 3-11c を見るとシート同士が重なるようにして粒子が形成されている様子がよく分かる。粒子中心部はコントラストが明るくなっており、極の部分の厚みが薄くなっていることが分かる。なおこのサブマイクロサイズ LHZA のシートは多結晶体であり、XRD 測定により得られた LHZA の (001) ピークから Scherrer 径を計算すると、2nd-CBD 法において 48 時間保持した膜は 7.6 nm, 72 時間では 7.3 nm である。一方 1st-CBD 法によって作製した LHZA の (001) 面から計算した Scherrer 径は 25.8 nm であり、この場合もシートは多結晶体である。芽キャベツ状粒子は花卉状粒子に比べて、ユニットのサイズ (花卉状 LHZA: 約 5 μm , 芽キャベツ状 LHZA: 約 800 nm~約 1 μm) だけではなく、LHZA の結晶子サイズも小さくなっていることが分かり、成長過程における核生成速度、成長速度に大きな差が生じていたことが推察される。

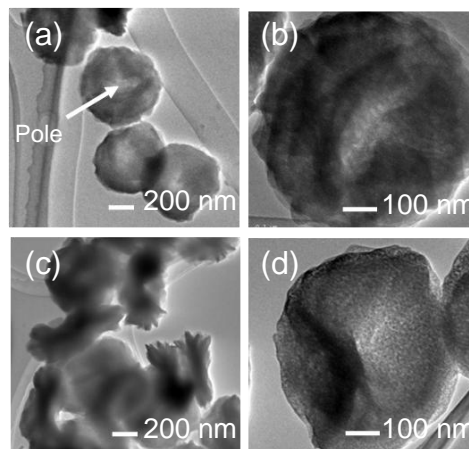


Fig. 3-11 TEM images of the sprouts-like LHZA particles deposited for (a, b) 48 h and (c, d) 72 h.

花卉状粒子及び芽キャベツ状粒子の生成メカニズム

まず 1st-CBD 法について花卉状 LHZA 膜が基板上に生成する様子を観察した。1st-CBD 法において 60 °C で浸漬しているガラス基板を、浸漬開始 18 時間後~30 時間後まで 3 時間ごとに取り出し、95%メタ変性アルコールによって洗浄の後、FESEM によって表面微細構造を観察した(Fig. 3-12)。浸漬時間 18 時間の試料では FTO 表面を細かな粒子が覆っている様子が観察され、LHZA の核生成は 18 時間後には始まっていることが分かる(Fig. 3-12a)。また 21 時間後も同様に LHZA の析出が起こり、基板表面を覆っていく様子が確認できる(Fig. 3-12b)。24 時間後には、花卉状粒子から構成される膜が生成しており、花卉状の構造の形成は 21~24 時間後に起こっていることが分かった(Fig. 3-12c)。なお 24 時間後には膜厚は十数 μm になる。浸漬時間を 27 時間、30 時間とすると、Fig. 3-12d, e に示すように徐々に花卉状のユニットが大きくなり、膜厚も 40 μm 以上まで厚くなる。これは徐々に酢酸亜鉛の加水分解、脱水縮合、インターカレート反応が進行し、LHZA の過飽和度が高くなることで結晶成長が促進されたためだと考えられる。Fig. 3-13a には 1st-CBD(30 時間浸漬)に使用したガラス容器の様子を、Fig. 3-13b には 2nd-CBD 法(48 時間浸漬)に使用したガラス容器の様子を示す。1st-CBD に使用したガラス容器は壁面に厚い膜が析出しており、不均一核生成が膜の生成に大きく関与したことが推察される。ただし不均一核生成のみによって膜が形成され

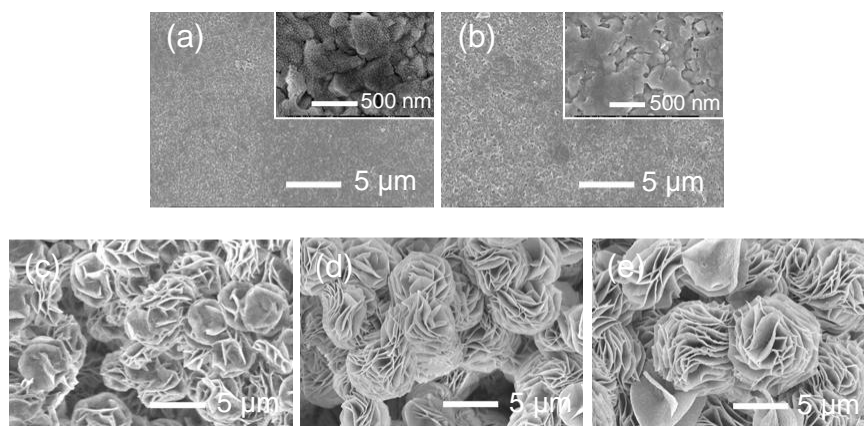


Fig. 3-12 FESEM images of the films fabricated by the 1st-CBD method with the various immersing times; (a) 18 h, (b) 21 h, (c) 24 h, (d) 27 h, and (e) 30 h. The insets indicate the films at high magnification.

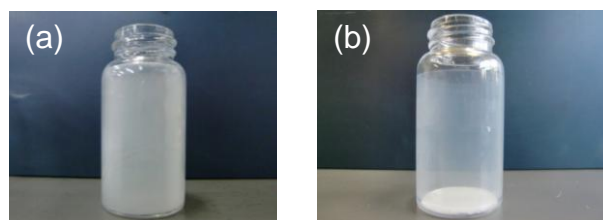


Fig. 3-13 The glass tubes used for the fabrication of the LHZA films by (a) the 1st-CBD and (b) 2nd-CBD method after removing the substrates and solutions.

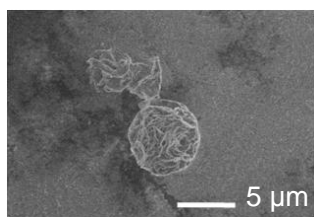


Fig. 3-14 An FESEM image of precipitates in the bulk of the solution kept at 60 °C for 22 h in the 1st-CBD.

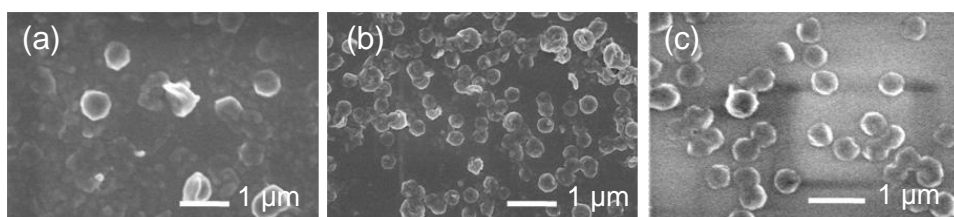


Fig. 3-15 FESEM images of the films, obtained by the 2nd-CBD method, immersed for (a) 15 min and (b) 30 min. (c) An FESEM image of the film deposited on the opposite side of the substrate shown in (b).

るのではなく、溶液バルク中にて均一核生成した LHZA 粒子の沈降による膜形成への寄与は、膜厚が基板の表面が裏面に比べ厚くなっていることから明らかである。数十 μm の膜厚の増加する浸漬時間 21~23 時間では溶液がやや濁っており、このバルク溶液を乾燥させ FESEM によって観察すると、均一核生成によって生成したと考えられる数 μm の花卉状ユニットが観察される(Fig. 3-14)。従って、膜の構造が 21~24 時間後に大きく変化するのは、粒子の生成メカニズムが不均一核生成から均一核生成へと変化したことに対応すると考えられる。

これに対し、2nd-CBD では不均一核生成により壁面に薄い膜が析出しているが(Fig. 3-13b), Fig. 3-5 からも分かるように溶液のバルクから粒子の析出が顕著であるので、主に均一核生成により粒子が生成している。2nd-CBD 法において浸漬開始 30 分間後から 60 分間後には溶液が白濁することを考慮すると、粒子はこの時点で数十~数百 nm サイズの粒子に成長していることが推察される。この成長初期段階を調査するために、2nd-CBD 開始から 15 分間後、30 分間後に取り出した膜を FESEM により観察した。Fig. 3-15a, b に示す FESEM 像を見ると、浸漬 15 分間後と 30 分間後の基板には 500 nm 程度の六角形のプレート状の粒子と、それ以外に 500 nm 以下の小さな粒子の存在も確認できる。30 分後の基板には、浸漬時下側を向いていた基板面にも同様の形態の粒子が見られることから(Fig. 3-15c), バルクで生成した粒子が堆積したのではなく基板に不均一核生成したものだと考えられる。Fig. 3-16 にこの基板の XRD 測定の結果を示す。すると LHZA の(001)面のピークのみが観測され、(100)面や(110)面のピークは見られない。これは LHZA プレートが基板に対して(001)面を平行に向けて配向しており、LHZA プレートの面が結晶の(001)面に対応していることを示し

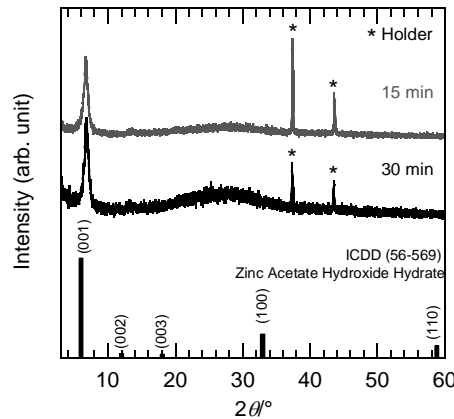


Fig. 3-16 XRD patterns of the films, obtained by the 2nd-CBD method, immersed for 15 min and 30 min.

ている. LHZA の結晶構造を考えると, $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ レイヤーの四面体ユニットの頂点には水が配位しており, (001)面は親水的な表面であると考えられる. 従って親水性溶媒であるメタノール中では, 親水面を広げる $[hko]$ 方向に成長しやすく, またスライドガラスのような親水性表面と LHZA(001)面との界面エネルギーは低くなると予想できる^[4]. 従って LHZA が基板に対してこのような方位関係を持って生成するのは, (001)面を基板に対して平行に向けて核生成が起こるとき界面エネルギーが最も低下し, 核生成に関するエネルギー障壁 ΔG_c^* が小さくなるためであると考えられる. これは(1-11)式を参照すれば, 接触角 θ が低下し ΔG_c^* が減少することに対応する^[13].

$$\Delta G_c^* = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \Delta G_c \quad (1-11)$$

次に 2nd-CBD において浸漬開始から 90, 180, 270 分間後の基板表面の形態, そして溶液のバルクに析出した粒子を遠心分離によって取り分けた試料を FESEM によって観察した (Fig. 3-17). 各 FESEM 画像の下にプレート状粒子の直径の分布を示す. Fig. 3-17a-c の基板上に堆積した膜と Fig. 3-17d-f のバルクで析出した粒子を比較すると, 基板上に堆積した粒子のサイズの方が大きくなる傾向がある. これは成長とともに粒子が重くなり, 沈降速度が上がるため, 溶液の下方に行くほど大きな粒子の割合が大きくなるためである. 従って溶液の下方に設置された基板上に沈降した粒子サイズはバルクに存在している粒子サイズと同程度かそれ以上になる傾向がある. バルクで析出する粒子もプレート状の形態を持っており, 保持時間を長くするほどシートが重なるようにして厚みを増し, 芽キャベツ状の形態に近づいていくことから, 芽キャベツ状粒子は成長初期段階ではプレート状であることが推察される. またこの時点でプレート状粒子には, キャベツ状粒子と同じように極が見られることから, プレートの中心付近はあまり結晶成長が起こらないことが分かる.

2nd-CBD において浸漬開始から 90~270 分後に 基板上に生成した膜の XRD 測定結果を Fig. 3-18 に示す. いずれの膜も LHZA と同定されたが, ここでも(001)面のピークが(100)面

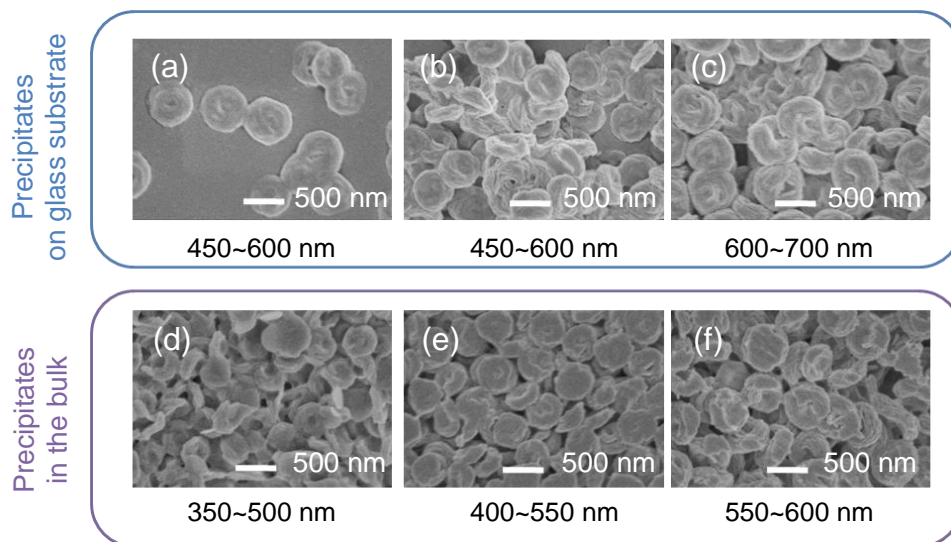


Fig. 3-17 FESEM images of the surface of glass substrates immersed for (a) 90 min, (b) 180 min, and (c) 270 min and the precipitates formed in the bulk of the solutions after (d) 90 min, (e) 180 min, and (f) 270 min in the 2nd-CBD. The size distribution of the particles are indicated below each image.

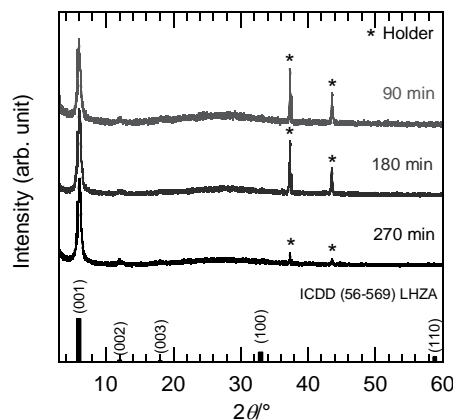


Fig. 3-18 XRD patterns of the films deposited on the glass substrates after immersing for 90, 180, and 270 min in the 2nd-CBD.

や(110)面のピークより相対的に強く現われている。これは粒子がプレート状であるため、基板上に堆積する際、(001)面が基板に対して水平になり易いためである。2nd-CBDにおいて浸漬時間を18~96時間とすると、Fig. 3-19に示すように、18時間後以降では芽キャベツ状の粒子が膜を構成しており、サイズを含め膜の形態は大きく変化しない。

以上のキャラクター化の結果から推察される芽キャベツ状粒子の生成メカニズムをFig. 3-20に示す。2nd-CBDプロセスの初期段階では、Fig. 3-20aに示すような(001)面を広く露出したプレート状粒子(primary plate)が基板上及びバルク中で生成する。このprimary plateは成長とともに徐々にゆらぎの成長、あるいはプレート上への二次核生成によって分岐していく。このときそれぞれのprimary plate付近では核生成によって溶質が消費されるので、バルクに向かって濃度勾配が生じていると考えられる^[14]。この分岐の成長は濃度勾配

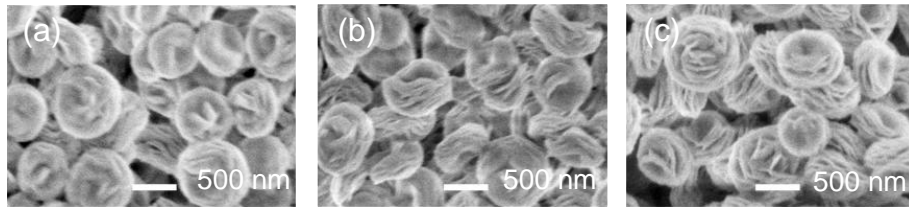


Fig. 3-19 FESEM images of the films deposited by immersing for (a) 18 h, (b) 24h, and (c) 96 h in the 2nd-CBD.

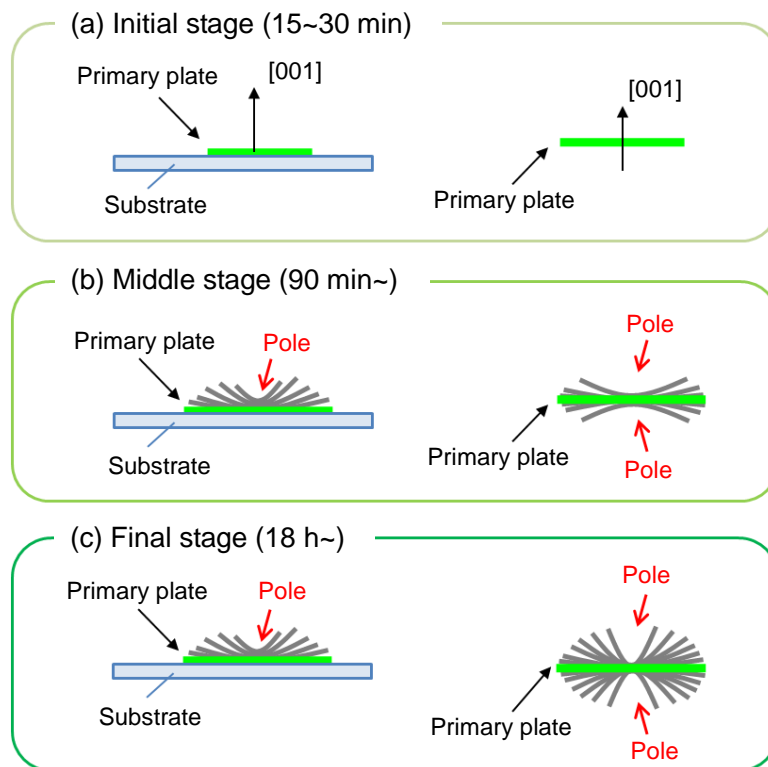


Fig. 3-20 Possible crystal growth mechanisms for the sprouts-like LHZA particles formed on the substrates and in the bulk of the solutions; (a) the initial stage, (b) the middle stage, and (c) the final stage of crystal growth.

に従って起こる物質供給方向に向かうので、バルクに向けて徐々にプレートは曲がっていく。その結果粒子の中心にくぼみが生じるが、ここでは成長速度の小さい LHZA の(001)面が露出しているため、最終的に極としてキャベツ状粒子の両側に残ると考えられる(Fig. 3-20b)。基板上に不均一核生成した primary plate から成長した粒子は、基板に接しているため一方方向にしか成長できず、最終的には半球状の二次粒子となる。一方バルク中で析出した primary plate では両側で成長が起こるので、最終的に潰れた球状の二次粒子、つまり芽キャベツ状粒子が生成する(Fig. 3-20c)。

こうしてバルク中で生成した芽キャベツ状粒子が沈降することによって基板上に膜を形成するが、この膜は傾けた程度では剥がれ落ちない。これは芽キャベツ粒子間には化学結

合が存在することを示唆している。粒子同士は膜形成の段階で凝集しており、周囲を取り囲む粒子と繋がっている。さらに膜の形成初期段階で不均一核生成によって生成した半球状の粒子(Fig. 3-17a)は、バッファ層として基板と膜の接着性の向上に関与すると考えられる。しかし指などで擦ると簡単に膜が破壊され、中には乾燥過程で著しく収縮し、ひび割れや剥離が起こることもあり、強固な膜とは言えない。

こうして室温下においても LHZA の厚膜が得られることが分かったが、1st-CBD 法と 2nd-CBD 法に認められる明確な違いは生成する粒子のサイズであり、それぞれの方法における粒子の生成メカニズムはほぼ同一と考えられ、本質的な差異はない。次にこの生成する粒子のサイズの違いについて、反応溶液の過飽和度の違いに着目し議論していく。

溶液から固体の核が生成する場合、多くの核が生成するほど粒子のサイズは小さくなり易い。すなわち核生成速度が重要なファクターとなるが、これには均一核生成に関するエネルギー障壁 ΔG_c が深く関与すると考えられる。 ΔG_c は以下の(1-9)式のように表わされるので、過飽和比 S が高いほど、絶対温度 T が高いほど ΔG_c は低下し、均一核生成が起こりやすい状況が生まれ、核生成速度が増加すると考えられる^[4, 13]。

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(RV_m^{-1} \ln S^{-1})^2} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (1-9)$$

(1-9)式を基に、Fig. 3-21 に S と T をパラメータとして変化させた際の ΔG_c の変化を 3D グラフにして示す。ここでは $S = 1.01$ (過飽和度 1%)、 $T = 273$ K での ΔG_c を $\Delta G_{c0} = 1$ として、これに対する ΔG_c の相対値を z 軸に表示する。このとき、反応温度を 0 °C から 60 °C に上げることで ΔG_c は約 32% 低下するのに対し、低過飽和領域においては、過飽和比が 1.01 から 1.02 に増加しただけで約 75% 低下する。

2nd-CBD 法において、溶液の温度は 1st-CBD 法の 60 °C から 20 °C 程度まで低下しており、これは ΔG_c の増加に繋がるが、Fig. 3-21 を見ても分かるように、 ΔG_c は絶対温度 T の変化よりも、過飽和比 S の変化に強く影響を受ける。従って均一核生成が起こり易い

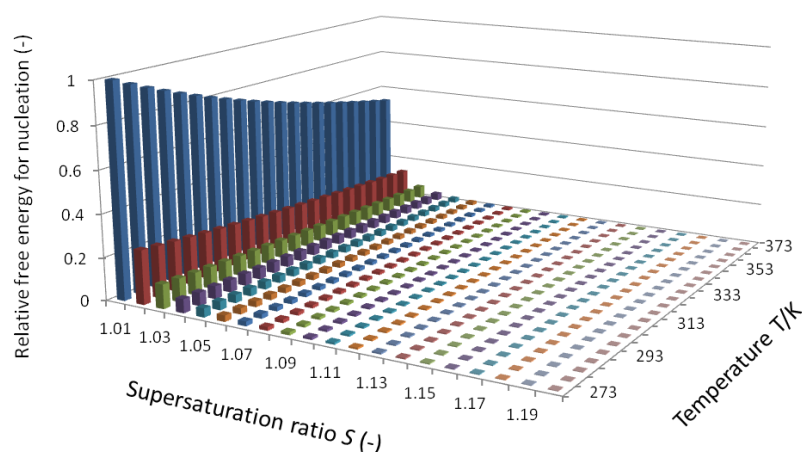


Fig. 3-21 Changes of relative free energy for homogeneous nucleation with variable S and T . The relative free energy is calculated by $\Delta G_c/\Delta G_{c0}$. ΔG_{c0} is defined as 1 at $S = 1.01$, $T = 273$ K.

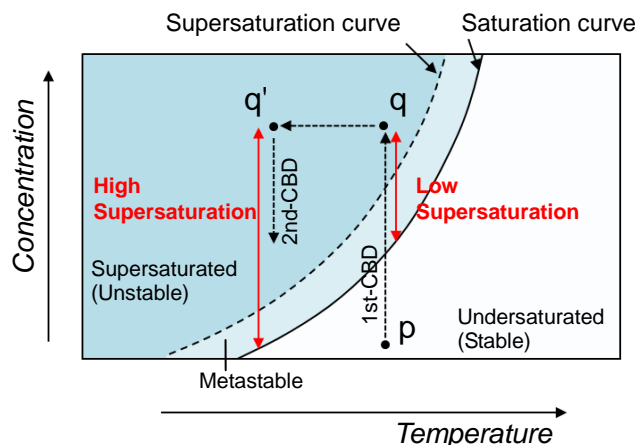


Fig. 3-22 The diagram of the chemical solution states (p; precursor solution for the 1st-CBD, q; solution after 1st-CBD, q'; precursor solution for the 2nd-CBD).

2nd-CBD では、反応溶液中にて高過飽和な状態が実現していたと推察される。

一般に固体の溶媒への溶解度は、温度の減少に伴い減少する傾向がある^[15]。これは飽和濃度 C_S が低下するということであり、溶質濃度 C が一定ならば温度を下げることによって過飽和比 S は相対的に増加する。1st-CBD 及び 2nd-CBD による溶液の状態変化を、溶解度曲線^[16]とともにダイアグラムに示すと、Fig. 3-22 のようになる。1st-CBD において 60°C で反応を開始したとき、Fig. 3-22 の p 点に対応する状態をとっているとする。この溶液を 60°C で保持すると LHZA の生成反応が進行し、LHZA 濃度が上昇する。やがて LHZA の濃度が飽和曲線を超えて膜の析出が始まり、30 時間後の溶液の状態は q の状態へと移行する。系の温度が 60°C の場合は、Fig. 3-22 に示すように比較的low過飽和な状態を保つため、膜の形成には不均一核生成も関与する。ところが 2nd-CBD では、LHZA 濃度は状態 q と等しいまま、系の温度のみが室温へと変化することになる。このとき飽和濃度は系の温度が 60°C のときと比べて低下するため、状態 q は相対的に高過飽和な状態 q' へと移行すると考えられる。ここで重要なのは、溶液を高過飽和な状態とするために LHZA の生成反応を一度高温下で進行させる必要があるということである。最初から室温で溶液を保持しても LHZA の生成反応は進行せず、7 日間経過しても析出は起こらない。

この一連の議論から、1st-CBD 法と 2nd-CBD 法の本質的な違いは溶液の過飽和比にあり、それが膜の生成メカニズムや粒子サイズに影響を与えていると予想される。次にこの仮説が妥当かどうかを確かめるため、2nd-CBD の反応溶液と脱水メタノールとを混合することで過飽和比を直接制御し、粒子のサイズや膜の形成メカニズムの変化を調査した。

3.3 2nd-CBD 法における過飽和比の影響の調査

3.3.1 実験方法

2nd-CBD の前駆溶液として用いている 1st-CBD 使用済み溶液(前駆溶液)に、溶媒である脱

水メタノール(99.5%, Wako)を加え、それぞれ溶質濃度が前駆溶液の 25, 40, 50, 75% になるように希釈した。ここで希釈した前駆溶液をそれぞれ S-25%, S-40%, S-50%, S-75% と呼ぶ。例えば S-50% 溶液は、前駆溶液に対し、同体積の脱水メタノールを加えることで調製した。その後は 3.2.1(浸漬時間 48 時間)と同様の操作で基板上に膜を得た。フローチャートを Fig. 3-23 に示す。

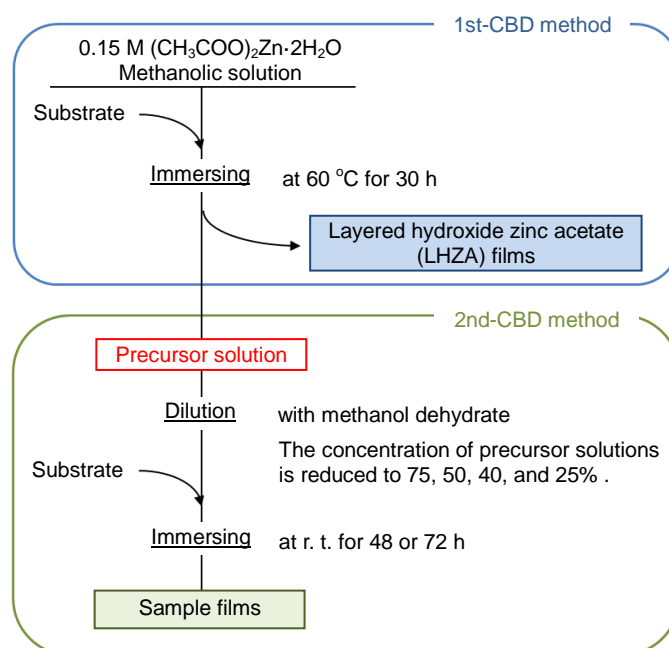


Fig. 3-23 A flow chart showing the preparation of sample films from the 2nd-CBD by using diluted precursor solutions.

3.3.2 実験結果及び考察

過飽和比が膜の形態に与える影響

それぞれの溶液中での粒子の生成過程を観察すると、S-75%溶液では3時間程度で溶液が白濁し始めるのに対し、S-50%, S-40%, S-25%の溶液ではやや濁る程度であった。浸漬開始から48時間後に取り出したそれぞれの膜をXRDで分析すると、LHZAの膜が生成していることが分かる(Fig. 3-24)。またFig. 3-25にそれぞれの膜表面のFESEM像を示す。S-75%溶液から得られた膜(Fig. 3-25a)は、キャベツ状粒子の成長初期に見られる粒子(Fig. 3-17b, c)とよく似た形態をしており、LHZAの過飽和度が低下したことで結晶成長の進行が遅くなったと推察される^[17]。S-50%の溶液を用いた場合、シート状の構造が発達し粒子サイズが大きくなっている(Fig. 3-25b)。これは過飽和度がさらに低下したことで均一核生成速度が低下し、核の数が減少したため一つ一つの粒子が大きくなったと考えられる。さらに溶液濃度を40%とした場合には、プレート状の粒子が基板上に生成した(Fig. 3-25c)。過飽和度が低下することで、系において不均一核生成が有利な低過飽和状態が実現されたことを示している。さ

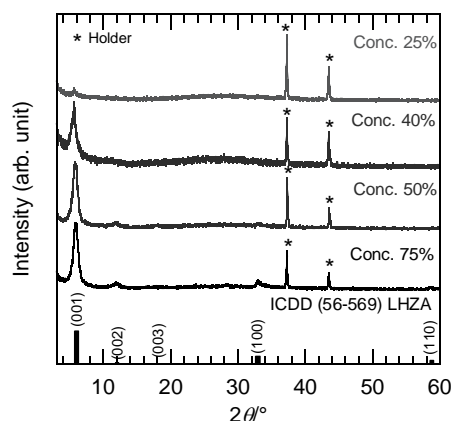


Fig. 3-24 XRD patterns of the films fabricated by the 2nd-CBD method using the diluted precursor solutions; S-75%, S-50%, S-40%, and S-25%.

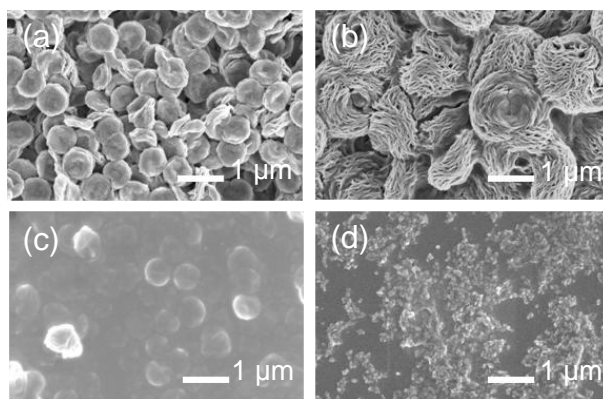


Fig. 3-25 FESEM images of the films fabricated by the 2nd-CBD method using diluted precursor solutions; (a) S-75%, (b) S-50%, (c) S-40%, and (d) S-25%.

らに溶液濃度 25%のものを用いた場合，粒子サイズが 100 nm 以下になり，析出自体あまり起こらなくなる(Fig. 3-25d). 以上の結果から，この系において過飽和比が核生成過程，結晶成長過程に大きな影響を及ぼし，粒子の形態，サイズを変化させることが証明された。

3.4 1st-CBD, 2nd-CBD における亜鉛原子の消費率

2nd-CBD 法の適用によって LHZA の収率がどれだけ増加したかということは，原料の有効利用という観点から重要である．そこで析出を全て LHZA($\text{Zn}(\text{OH})_{1.58}(\text{CH}_3\text{COO})_{0.42} \cdot 0.31\text{H}_2\text{O}$ (式量 122.62 g/mol)と仮定し，前駆溶液中の酢酸亜鉛二水和物に含まれる亜鉛原子の何%が LHZA 膜として回収できるのかを調査した．ここで 1st-CBD 法においては，60 °C，30 時間で浸漬をおこない，2nd-CBD 法においては，室温，72 時間で浸漬をおこなった．各 CBD プロセス終了時に，ガラス基板，ガラス容器への析出量，基板の単位面積あたりの粒子析出量として膜密度 d [g/cm^2]をまとめる．またそれぞれの方法で作製したサンプルを一つずつ取り上げ，膜厚を測定し，基板の単位面積あたりの

Table 3-4 The amount of the precipitates obtained by the 1st- and the 2nd- CBD and the density of the films deposited on the substrates.

Method	Weight of film on substrate ^a [mg]	Weight of precipitates in containers ^b [mg]	Film density d^a [mg/cm ²]	Film density d^{*c} [10 ⁻² mg/cm ² ·μm]
1st-CBD	13.5±1.7	825.1±65.0	4.49±0.38	8.1
2nd-CBD	10.0±1.4	808.1±85.0	3.38±0.50	14.6

^a These values include the LHZA films formed on both sides of the substrates.

^b These values include LHZA deposited on the wall and precipitated on the bottom of the glass containers.

^c These values are calculated for one representative LHZA film formed on the upside of the substrates during immersing.

粒子析出量を膜厚で除して単位膜厚あたりに換算した膜密度 d^* [mg/cm²·μm]を算出したこれらのデータを Table 3-4 にまとめる.

ここで測定に用いた膜は同一条件で作製した膜であっても 10~20%程度のエラーが生じているが, LHZA のガラス基板, ガラス容器への析出量は, いずれも 1st-CBD 法を用いた場合の方が 2nd-CBD 法を用いた場合よりも多いと言える. 各方法で作製した LHZA 膜の膜密度 d [mg/cm²]を比較すると, 1st-CBD によって作製した LHZA 膜は, 2nd-CBD によって作製した LHZA 膜の約 1.3 倍になっている. 単位膜厚あたりに換算した膜密度 d^* [mg/cm²·μm]を算出するために, 2nd-CBD 法により作製した膜厚 17.2 μm の芽キャベツ状 LHZA 膜の膜密度 d は 2.50 mg/cm² であり, 1st-CBD 法で作製した膜厚 46.8 μm の花卉状 LHZA 膜の膜密度 d は 3.80 mg/cm² で, やはり 1st-CBD 法で作製した LHZA 膜の方が基板単位面積あたりの析出量は多くなっていた. しかしこれらの膜に対して, 単位膜厚あたりに換算した膜密度 d^* [mg/cm²·μm]で比較をおこなうと, 2nd-CBD 法で作製した膜は 14.6×10^{-2} mg/cm²·μm, 1st-CBD 法で作製した膜は 8.1×10^{-2} mg/cm²·μm と計算され, 2nd-CBD 法で作製した膜は約 1.8 倍密であることが分かる.

また総析出量から推定される, 溶液中に残存している亜鉛原子の濃度及び各方法における亜鉛の消費率については Table 3-5 にまとめる. すると, 1st-CBD 法で作製した花卉状 LHZA は, 前駆溶液中に存在する亜鉛イオンのうち約 21%を消費するが, 2nd-CBD 法の導入によりさらに 12%程度の亜鉛を利用できるようになったことが分かる.

Table 3-5 The change of the zinc ion concentration and the rate of Zn consumption through the 1st- and the 2nd- CBD.

Method	Zinc ion concentration [mol/dm ³]	Rate of the Zn consumption [%]
1st-CBD (30 h)	0.119±0.002	20.7±0.3
2nd-CBD (72 h)	0.101±0.003	12.0±0.4

3.5 芽キャベツ状 ZnO 膜のキャラクタリゼーション

3.2.1 で 2nd-CBD 法(浸漬時間 48, 72 時間)により作製した芽キャベツ状 LHZA 膜に対し、450 °C で 10 分間の熱処理をおこない、ZnO 膜への変換を試みた。

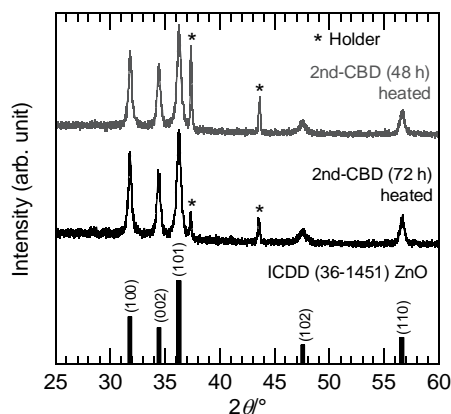


Fig. 3-26 XRD patterns of the sprouts-like LHZA films heated at 450 °C for 10 min.

Fig. 3-26 に焼成後の膜の XRD パターンを、Fig. 3-27 に焼成後の膜の表面構造と断面の FESEM 像をそれぞれ示す。芽キャベツ状粒子膜は熱処理によってウルツ鉱型の ZnO へと変換されており、かつ芽キャベツ状の形態は熱処理後も維持していることが分かった。焼成前の膜(Fig. 3-9)と形態を見比べると、個々の芽キャベツ状粒子は焼成により収縮し、60~80% 程度のサイズになっている。また Fig. 3-27a, d を見ると、ZnO 膜は焼成に伴う膜の収縮により、芽キャベツ状粒子間に大きな隙間ができている様子が観察される。浸漬時間 48 時間の膜では、焼成前に 6.2~8.0 μm だった膜厚が焼成後には 5.6~5.9 μm へと減少し、浸漬時間 72 時間の膜では、焼成前に 15 μm 程度あった膜厚が、焼成後では 9.1~9.8 μm へと減少している。すなわち、膜厚についても焼成に伴って 60~80% 程度の収縮が起こっている。

さらに焼成後の芽キャベツ状 ZnO 粒子を TEM によって観察すると、これらの粒子は粒径

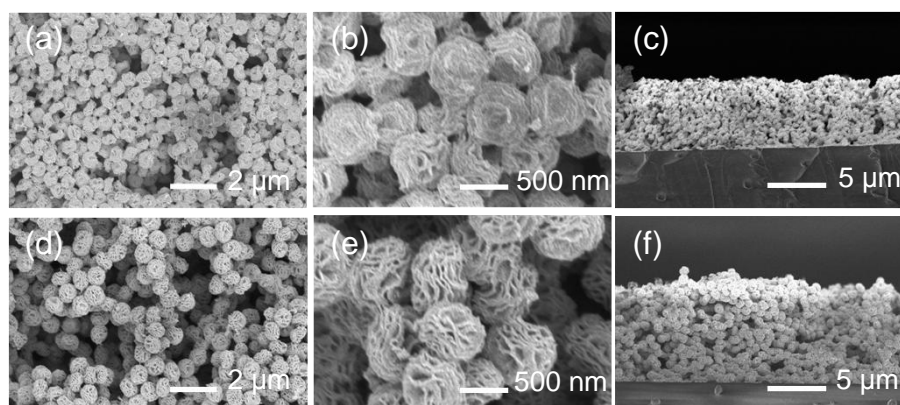


Fig. 3-27 FESEM images of the ZnO films fabricated by the 2nd-CBD method and subsequent heating. The top view of the films obtained after (a, b) 48 h and (d, e) 72 h and FESEM images of the cross-section of the films obtained after (c) 48 h and (f) 72 h.

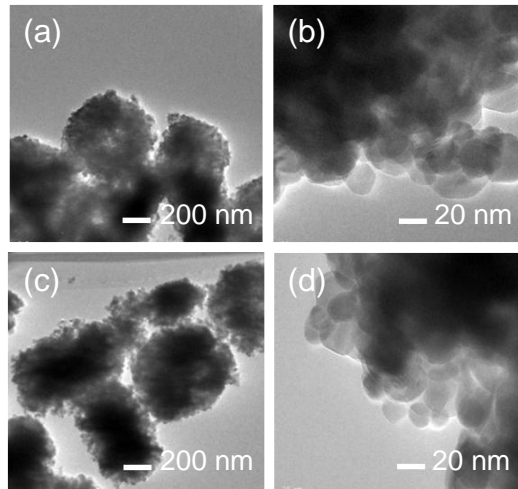


Fig. 3-28 TEM images of the heated sprouts-like LHZA films, which were fabricated by the 2nd-CBD for (a, b) 48 h and (c, d) 72 h.

約 20 nm の ZnO ナノ粒子から構成されていることが分かった(Fig. 3-28). 花卉状 LHZA の熱処理時と同様に、芽キャベツ状粒子においても LHZA のシートが熱処理によって、20 nm 程度の ZnO 粒子へと変化する際大きな収縮を伴うが、同時に焼結が起これることでシートの形状が維持され、芽キャベツ状構造が焼成後も維持されたと考えられる。芽キャベツ状 ZnO 粒子もナノ粒子から構成されているので、高い比表面積を持つことが期待される。そこで 2nd-CBD 法(浸漬時間 72 時間)によって作製した芽キャベツ状 LHZA 膜を、450 °C で 10 分間焼成し、この ZnO 膜を窒素吸着測定によって分析した。Fig. 3-29 に 1st-CBD 法で作製した花卉状 LHZA 膜を 450 °C で 10 分間焼成した ZnO 粒子と 2nd-CBD 法で作製した芽キャベツ状 ZnO 粒子の吸脱着等温線を示す。また脱着等温線を元に、BJH 法により作成した微分細孔容積(dV/dD)分布を Fig. 3-30 に示す。ここで V は細孔容量、 D は細孔径を表わす。Fig.

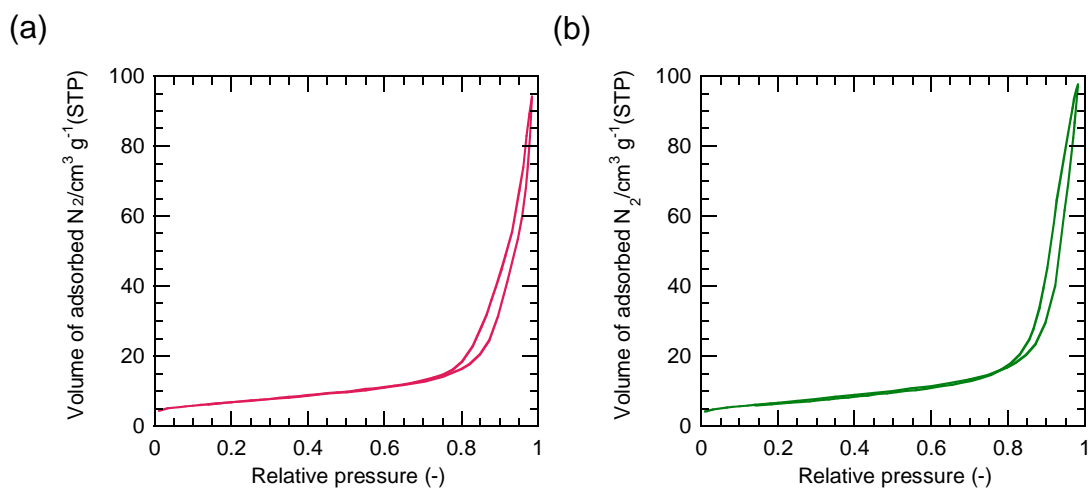


Fig. 3-29 Adsorption-desorption isotherms of (a) the flower-like ZnO film and (b) the sprouts-like ZnO film fabricated by the 1st- and the 2nd-CBD method, respectively.

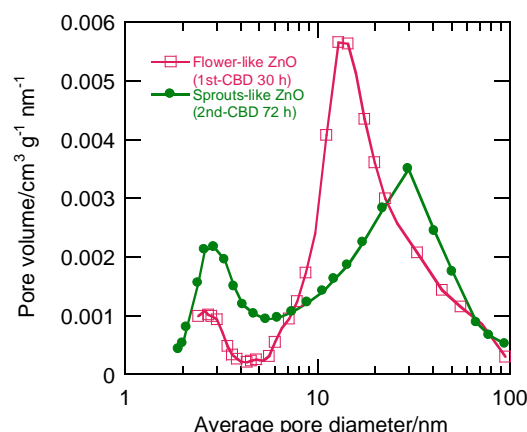


Fig. 3-30 dV/dD pore size distribution of the flower-like ZnO film and the sprouts-like ZnO film calculated by the BJH method (desorption branch).

3-29 の吸脱着等温線を見ると、両者とも相対圧が低い領域ではなだらかに変化し、相対圧が 0.8 を超えると急激な吸着量の増加が見られ、その等温線の形状は IV 型に属す。またヒステリシスが図中で鉛直方向に展開していることから、ヒステリシスパターンは H1 型に属す。この結果は、花卉状、芽キャベツ状いずれの ZnO 膜においても、膜内にメソポアが存在し、球状粒子の凝集体から構成されていることを示している^[18]。Fig. 3-30 の細孔容積分布を比較すると、2~3 nm のメソポアが存在しているのは共通であるが、花卉状粒子が細孔径 10 nm 前後にピークを持つのにに対し、芽キャベツ状粒子は細孔径 20~30 nm を中心にブロードな分布を持っており、細孔構造に違いが見られた。BET 吸着式から算出した芽キャベツ状 ZnO 膜の比表面積は 24.29 m²/g で、これも花卉状 ZnO 膜の値 24.34 m²/g とほぼ同じになった。このことから LHZA を前駆体として焼成により ZnO 粒子へと変換する場合、粒径は焼成条件に依存し、LHZA の作製方法には依らないが、細孔容積分布は前駆体膜の形態にも依存することが分かった。実際に LHZA のわずかな組成ずれや LHZA を構成する結晶子サイズは、焼成後の ZnO 粒子のサイズには無関係である。

焼成によって得られた芽キャベツ状 ZnO 膜は、色素吸着に有利な高い比表面積と、電解質溶液の拡散に有利なマクロポアを粒子間に持ってっており、これは DSSC の電極に適した膜構造だと考えられる。次にこの芽キャベツ状 ZnO 膜の DSSC 電極への応用について述べる。

3.6 芽キャベツ状 ZnO 膜の DSSC への応用

3.6.1 実験方法 (芽キャベツ状 ZnO 電極の作製)

芽キャベツ状 LHZA 膜は 3.2.1 に示した 2nd-CBD 法により作製した。その際、基板には FTO コートガラス基板を用いて、浸漬条件は室温、72 時間とした。また比較として 1st-CBD 法により花卉状 LHZA 膜も作製した。それぞれの方法により作製した LHZA 膜を、450 °C で 10 分間、急熱・急冷条件で熱処理し、花卉状 ZnO 膜、キャベツ状 ZnO 膜をそれぞれ FTO コート基板上に得た。これら膜を色素溶液に 60 °C で 30 分間浸漬することで色素吸着をお

こなった。色素溶液は $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBA}$ ($\text{L} = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid and $\text{TBA} =$ tetrabutylammonium; N719, Solaronix)色素を脱水エタノール(99.5%, Wako)に溶解させ, 0.3 mM に調整したものをを用いた。

3.6.2 実験結果及び考察

芽キャベツ状 ZnO 電極の性能と評価

Fig. 3-31 に色素吸着後の 1st-CBD 法及び 2nd-CBD 法を用いて作製した ZnO 膜の FT-IR スペクトルを示す。また Fig. 3-31 には、実験に使用した N719 の粉体の FT-IR スペクトルも併せて示してある。N719 のスペクトルに着目すると、 2102 cm^{-1} にチオシアネート(NCS)に由来する吸収、 1719 cm^{-1} には N719 の持つカルボキシル基(COOH)の伸縮振動による吸収、 1616 cm^{-1} 及び 1358 cm^{-1} にはそれぞれ、 TBA^+ イオンと結合しているカルボキシレート(COO^-)の非対称伸縮振動と対称伸縮振動による吸収が見られる。また 1541 cm^{-1} には bipyridyl 環の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動による吸収、 1468 cm^{-1} には TBA に由来する吸収がそれぞれ確認できる^[19-23]。次に色素吸着をおこなった花弁状 ZnO 膜と芽キャベツ状 ZnO 膜の FT-IR スペクトルを見ると、どちらも同じ位置に吸収ピークが現われている。これらの吸収ピークは、ZnO 膜に吸着した N719 によるもので、 2110 cm^{-1} 付近に N719 の持つ NCS に由来する吸収、 1620 cm^{-1} 付近にはカルボキシレート(COO^-)の非対称伸縮振動による吸収、 1540 cm^{-1} 付近には bipyridyl 環の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動による吸収、 1470 cm^{-1} 付近には TBA に由来する吸収がそれぞれ確認できる。これらの色素を吸着した ZnO 膜では、N719 において 1719 cm^{-1} の位置に見られたカルボキシル基の伸縮振動による吸収は見られず、 1358 cm^{-1} に見られたカルボキシレート(COO^-)の対称伸縮振動が 1380 cm^{-1} 付近にシフトしている。これはカルボキシル基がプロトン化し、カルボキシレートとなって ZnO へと化学吸着していることを示している。従って色素吸着は ZnO 表面の亜鉛原子に対して、bidentate または bridging によって達成さ

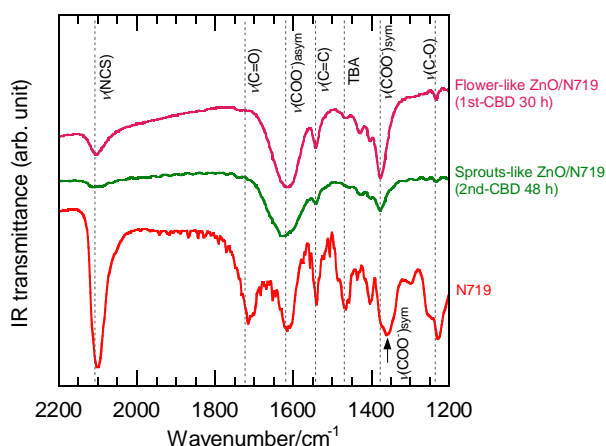


Fig. 3-31 FT-IR spectra of the flower-like and the sprouts-like ZnO films sensitized by N719 and N719 reagent.

れていることが分かる。

Fig. 3-32 に、1st-CBD 法及び 2nd-CBD 法を用いて作製した ZnO 電極の J - V カーブと暗電流-電圧カーブをそれぞれ示す。また太陽電池特性を Table 3-6 にまとめる。

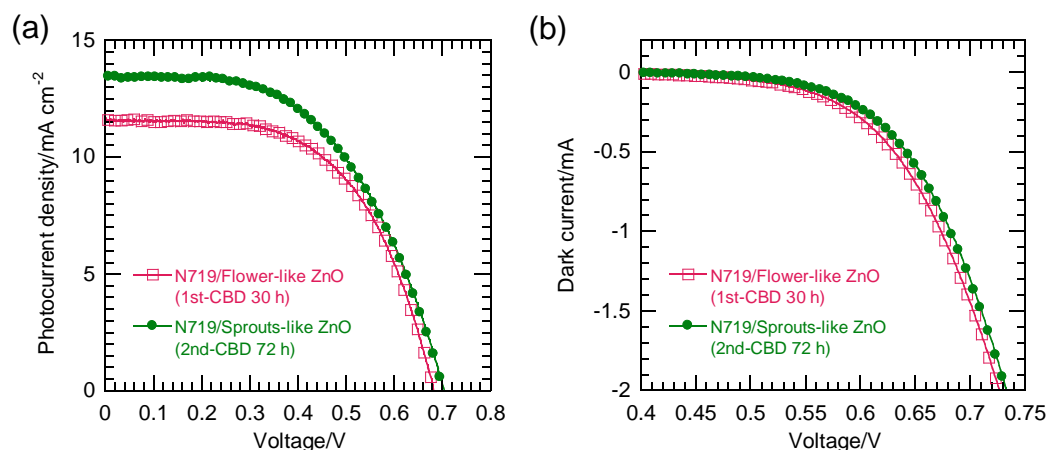


Fig. 3-32 (a) J - V curves and (b) dark current-voltage curves of the flower-like and the sprouts-like ZnO electrodes.

Table 3-6 The cell performance of DSSCs using the flower-like ZnO electrode (1st-CBD) and the sprouts-like ZnO electrode (2nd-CBD).

Method	Thickness [μm]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	ff [-]	η [%]	Dye-adsorption [$10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2$]
1st-CBD	30	0.683	11.59	0.578	4.6	1.08
2nd-CBD (72 h)	15	0.705	13.45	0.534	5.1	1.04

2nd-CBD 法によって作製した芽キャベツ状 ZnO 電極は、1st-CBD 法によって作製した花卉状 ZnO 電極よりも、 V_{oc} 、 J_{sc} がともに増加しており、変換効率は約 0.5% 増加して 5.1% を記録した。ここで着目するのは、芽キャベツ状 ZnO 電極は、膜厚が花卉状 ZnO 電極の約半分になっていることである。一般的に、DSSC 電極の膜厚が薄いと電子輸送距離が短くなるため、電子が欠陥準位にトラップされる、或いは再結合によって電解質中の酸化体に奪われる確率が減り、電子捕集効率が増加する^[24]。単純に膜厚を減少させると、色素の吸着量が減少し光捕集効率の低下を招くが、今回のケースでは膜厚に大きな差が生じているのにも関わらず、色素吸着量はどちらも約 $1.05 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2$ 程度となっている。これは芽キャベツ状 ZnO 膜が花卉状 ZnO 膜に比べ約 1.6 倍密に粒子が充填されていることによって説明できる (Table 3-7)。Table 3-7 には BET 比表面積及びラフネスファクター R (roughness factor) を示した。単にラフネスファクターといった場合は、基板上に作製した膜の面積に対する膜の総表面積の割合を指すが、今回のケースでは膜厚も考慮するため単位膜厚 ($1 \mu\text{m}$) 当たりのラフネスファクター $R' [\mu\text{m}^{-1}]$ を導入し、Table 3-7 にその値を示す。膜の比表面積はほぼ変わらないので、単位膜厚当たりのラフネスファクター R' は、やはり 2nd-CBD により作製した芽

Table 3-7 Density, surface area, and roughness factor of ZnO films fabricated by the 1st- and the 2nd-CBD method and subsequent heating.

Method	Thickness [μm]	Film density d [mg/cm ²]	Film density d^* [mg/cm ² ·μm]	BET surface area [m ² /g]	Roughness factor R [-]	Roughness factor $R'{}^a$ [μm ⁻¹]
1st-CBD	30	2.33	0.078	24.34	567	18.9
2nd-CBD	15	1.86	0.124	24.29	452	30.1

^a The factor indicates the roughness factor per unit thickness.

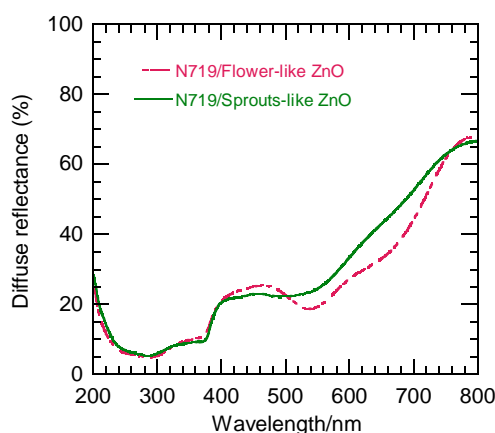


Fig. 3-33 Diffuse reflectance spectra of the flower-like and the sprouts-like ZnO electrodes.

キャベツ状 ZnO 膜の方が約 1.6 倍になっており、これは同じ膜厚の花弁状 ZnO 膜と芽キャベツ状 ZnO 膜がある場合、芽キャベツ状 ZnO 膜の方が約 1.6 倍の色素吸着能を持っていることを示している。

Fig. 3-33 には N719 色素を吸着させた花弁状 ZnO 電極と芽キャベツ状 ZnO 電極の拡散反射スペクトルを示す。ここで拡散反射率の減少は、波長 400 nm 以上では N719 色素の光吸収、波長 400 nm 以下では N719 色素、ZnO、及び FTO の光吸収によるもので、光吸収量が大きいほど拡散反射率は減少する。500 nm 以下の波長領域では拡散反射スペクトルはほぼ一致しており、どちらの電極も同程度の光吸収を示していることが分かるが、500~800 nm の波長範囲では、花弁状 ZnO 電極の方が多くの光を吸収している。長波長領域における N719 色素の吸光度は低いため、この範囲の光を吸収するには長い光路長が必要である。従って、膜厚の厚い花弁状 ZnO 膜は長波長の光を芽キャベツ状 ZnO 膜よりも効果的に散乱し、吸収していることが推察される。実際に IPCE スペクトルを測定し、規格化して比較すると、530~750 nm において花弁状 ZnO 膜が相対的に高い量子変換効率を示していることが分かる (Fig. 3-34)^[25]。

2nd-CBD 法により作製された芽キャベツ状 ZnO 電極は、単位面積・単位膜厚当たりの ZnO 粒子密度が高く、薄い膜厚で多くの光を吸収することができ、かつ膜厚が薄いことから電

子輸送において花卉状 ZnO 電極より有利であったため、変換効率が向上し 5% を超える効率を示したと結論付けられる。

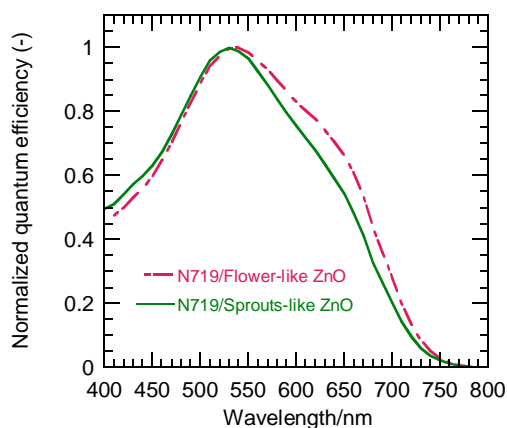


Fig. 3-34 Normalized IPCE spectra of the flower-like and the sprouts-like ZnO electrodes.

3.7 微細構造が DSSC の電池性能に及ぼす影響

これまで扱ってきた CBD 法によって作製した色素増感 ZnO 電極と CBD 法以外の方法(均一沈殿法^[26-31]及びドクターブレード法^[32, 33])で作製した ZnO 電極について、それぞれの膜の微細構造と DSSC 電極の性能の関係を包括的に議論する。また透明導電性基板と電解液界面における再結合を抑制する目的で、導電性基板上にバッファ層として、酸化物半導体の薄膜を作製する研究例が数多くあるので^[34-39]、それぞれの膜に対するバッファ層の効果を検証する。

3.7.1 実験方法 (均一沈殿法による ZnO 膜の作製)

100 mM の硝酸亜鉛六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, Wako)水溶液に尿素(NH_2CONH_2 , 99.0%, Wako)を 1.5 M になるように溶解させた。この溶液を 10 mL 取り出し、1.25 M に調整したギ酸(HCOOH , 88.0~90.0%, Wako)を 600 μL 加え混合した。これに基板を浸漬し(FTO コートガラス基板を用いる場合は、FTO コート面が下を向くように浸漬する)、90 °C にて 4 時間保持することで、基板両面に膜を得た。以降、基板上面は不要なので削り取り、基板の下面に生成した膜を用いた。この膜を水とメタ変性アルコールで洗浄し、乾燥させた後、400 °C まで昇温速度 5 °C/min で昇温し、400 °C に達したら昇温を止め自然冷却することで ZnO 膜を得た。この膜を 0.3 mM に調整した N719 エタノール溶液に 60 °C で 30 分間浸漬することで色素吸着をおこなった。

3.7.2 実験方法 (ドクターブレード法による ZnO 膜の作製)

エタノール(99.5%, KANTO KAGAKU)と水の混合液(体積比 2:1)1.5 mL に酢酸(CH_3COOH , 99.9%, Wako)15 μL を混合し、ZnO 粒子(FINEX-50, Sakai Chemical Industry)0.300 g を加え、

超音波攪拌装置(USS-1, Nippon Seiki)を用いて 30 分間, 超音波処理と同時に攪拌をおこない, LHZA/ZnO ペーストを調製した. このペーストをプラスチックテープ(TAMATO, 厚さ 182 μm)を用いて基板の上に流し型を作り, ガラス板を用いて FTO コート基板に塗り付けた(Fig. 3-35). テープを除去し, この膜を 90 $^{\circ}\text{C}$ にて 15 分間乾燥させ, 450 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間徐熱徐冷条件(昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 自然冷却)で熱処理をおこなった. 熱処理後の膜は 0.3 mM に調整した N719 エタノール溶液に 60 $^{\circ}\text{C}$ で 90 分間浸漬し, 色素吸着をおこなった.

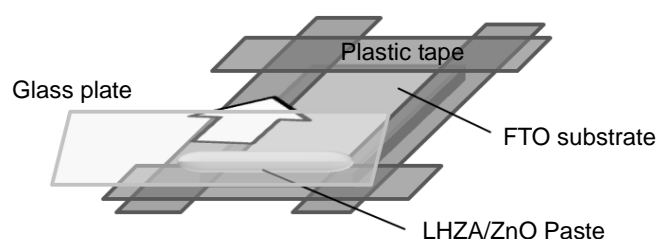


Fig. 3-35 A doctor blade method.

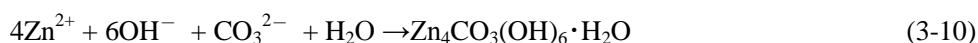
3.7.3 実験方法 (バッファ層の作製)

バッファ層の作製は Ref. [40]を参考に, ゼルーゲル法を用いて作製した. 0.5 M の酢酸亜鉛二水和物($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Wako)をメタノール(99.8%, Wako)に加え, 0.5 M の 2-アミノエタノール(別称モノエタノールアミン: $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, 99.0%, Wako)をさらに添加し溶解させた. ディップコーターを用いて, 引き上げ速度 1.0 mm/sec でこの溶液を FTO コート基板にコーティングし, 室温で乾燥させた. 裏面(ガラス面)の不要な膜を拭き取った後, 500 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間熱処理をおこない, バッファ層を FTO コート面上に作製した. このバッファ層コート基板を用いて, それぞれ 1st-CBD 法, 均一沈殿法, ドクターブレード法により色素増感 ZnO 電極の作製をおこなった.

3.7.4 実験結果及び考察

均一沈殿法により作製した ZnO 膜のキャラクタリゼーション

均一沈殿法により基板の上に作製した膜の焼成前後の XRD パターンを Fig. 3-36 に示す. 基板上に不均一核生成した膜は, 層状水酸化炭酸亜鉛(LHZA; Layered zinc hydroxide carbonate)であり, その組成は $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ である. これは尿素が 90 $^{\circ}\text{C}$ で熱加水分解により OH^- イオン及び CO_3^{2-} イオンを放出するため, LHZA は以下の反応によって生成していると考えられる^[28].



実際に水溶液の pH 変化を見ると(Fig. 3-37), 反応開始から約 1.5 時間で pH は 6 程度まで急激に上昇し, その後は変化が緩やかになる. 膜の生成は 1 時間後から 1.5 時間後(pH 4.8~5.8) に起こっており, 時間とともに膜厚は増加していく. 従って反応時間 2~5 時間では, 尿素の熱加水分解で放出される OH^- イオンが LHZC の生成反応により連続的に消費されるため, pH の上昇が緩やかになっていると考えられる.

90 °C, 4 時間の浸漬により生成した LHZC 膜の XRD パターンを ICDD のパウダーパターンと比較すると, $2\theta = 12.81^\circ, 23.89^\circ$ などにおけるピーク強度が相対的に低い一方で, $2\theta = 27.94^\circ, 30.91^\circ, 32.64^\circ$ などのピークは強度が相対的に高くなっており, 膜が配向していることを示唆している. 実際にこの膜を FESEM により観察すると, シートが集積して密な膜が形成されており, 基板に対してシートは垂直に近い向きで立っている様子が分かる (Fig. 3-38a-c). これを 400 °C で焼成すると LHZC は完全に分解し ZnO へと変化するが, この

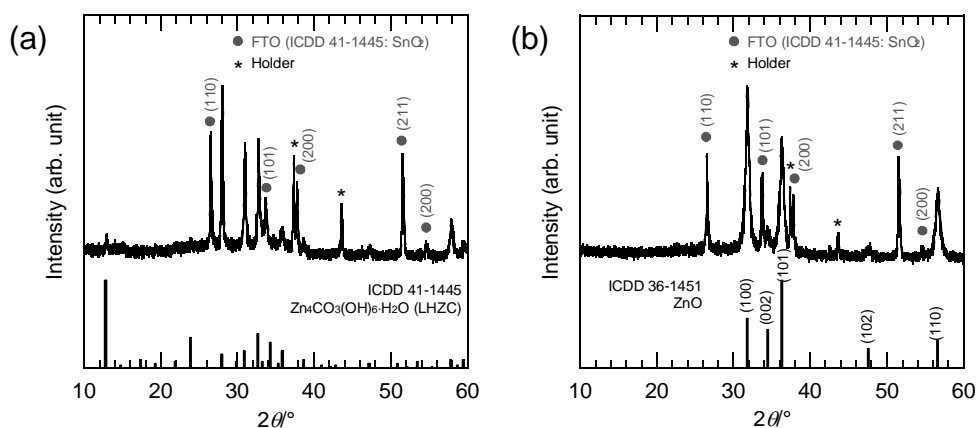


Fig. 3-36 XRD patterns of the films fabricated by the homogeneous precipitation method; (a) before and (b) after heating.

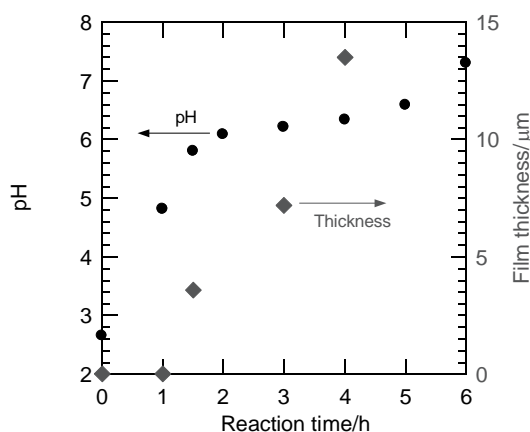


Fig. 3-37 The variation of the pH of the solutions and a film thickness formed on the substrate with a reaction time of homogeneous precipitation.

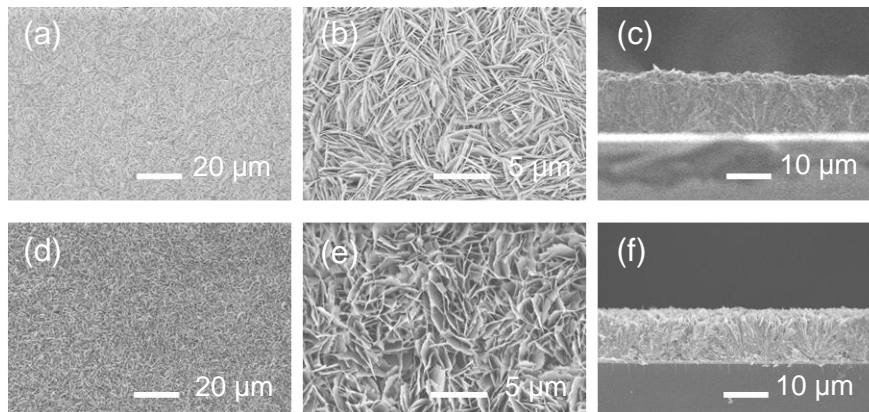


Fig. 3-38 FESEM images of the films fabricated by the homogeneous precipitation method; (a-c) the LHZC film before heating and (d-f) the ZnO film after heating.

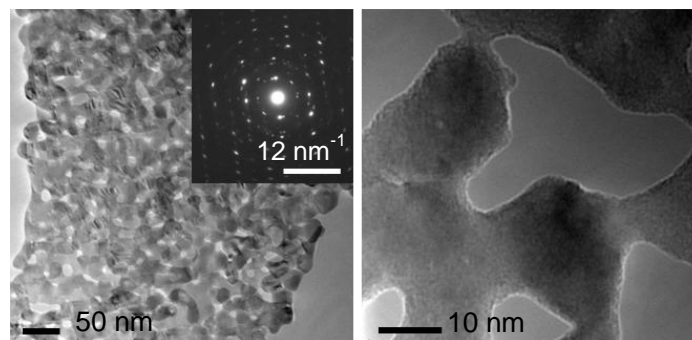


Fig. 3-39 FETEM images of the ZnO film fabricated by the homogeneous precipitation method. An inset image shows an SAED pattern for the ZnO film.

ZnO 膜の XRD パターンも ICDD(36-1451)とは強度比が異なっており、(002)、(101)、(102)面の回折強度が相対的に低下し、(100)面の回折強度が高くなっている(Fig. 3-36b)。これは ZnO が基板に対し垂直方向に a 軸を向けて配向していることを示している。この焼成後の ZnO 膜もシートの構造を維持しており(Fig. 3-38d-f)、これを FETEM で観察すると、シートはナノポーラスで 10 nm 前後のポアが多数存在しており、SAED は単結晶様のスポットパターンを示す(Fig. 3-39)。以上を踏まえると、熱処理による LHZC から ZnO への変換は、LHZA の場合と異なり、単結晶の LHZC ナノシートが topochemical な反応を経て ZnO の単結晶へと変化すると推察される^[41]。

ドクターブレード法により作製した ZnO 膜のキャラクタリゼーション

Fig. 3-40 にドクターブレード法により作製した焼成前後における試料膜の XRD パターンを示す。ペーストを塗布して乾燥させた焼成前の膜は LHZA と ZnO の混相であることが分かり、攪拌中に以下の反応が起こっていたと推察される。

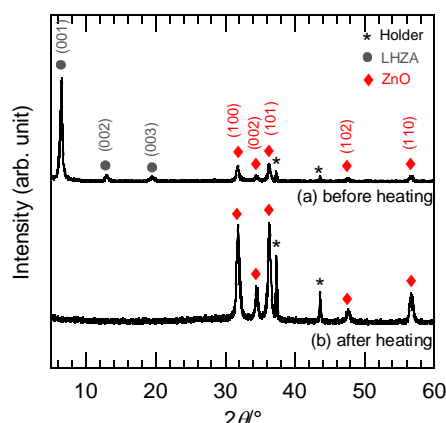


Fig. 3-40 XRD patterns of the films fabricated by the doctor blade method; (a) before heating and (b) after heating.

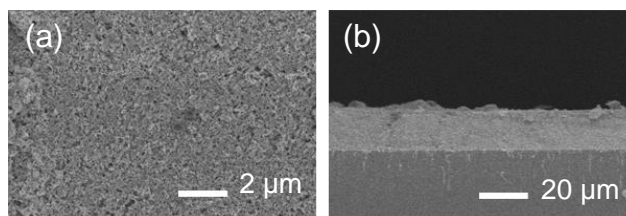
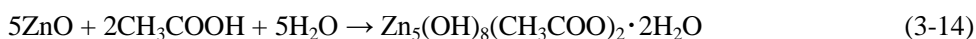


Fig. 3-41 FESEM images of the heated ZnO film fabricated by the doctor blade method.



この膜を TG-DTA により分析すると、約 9.3%の質量減少が見られたことから、この減少分が全て LHZA によるものと仮定すると、LHZA はこの膜に質量比で約 27.8%含まれている。この LHZA の働きについては詳しく分かっていないが、酢酸の入っていないものと比べて製膜後のクラックが減少することを考えると、膜の乾燥に伴い生じる応力を緩和している可能性がある。

焼成後は LHZA が完全に熱分解し、ZnO 単相の膜になる。膜表面は ZnO ナノ粒子が密に充填しており、均質でクラックのない膜が基板上に得られている(Fig. 3-41)。

ZnO 膜の微細構造の比較

均一沈殿法により作製したシート集積 ZnO 膜、ドクターブレード法により作製したナノ粒子膜の細孔構造をそれぞれ窒素吸着測定によって分析した。Fig. 3-42 にそれぞれの試料の吸脱着等温線を示す。また脱着等温線を元に、BJH 法により作成した微分細孔容積(dV/dD)分布を Fig. 3-43 に示す。吸脱着等温線を見ると、いずれの膜も IV 型でヒステリシスは H3 型に属する。これはスリット型のメソポアの存在を示唆している^[18]。微分細孔容積(dV/dD)分布を見ると、均一沈殿法により作製したシート集積 ZnO 膜は 10 nm 前後のポア容量が多くなっており、これは FETEM による観察と合致している。一方でドクターブレード法によ

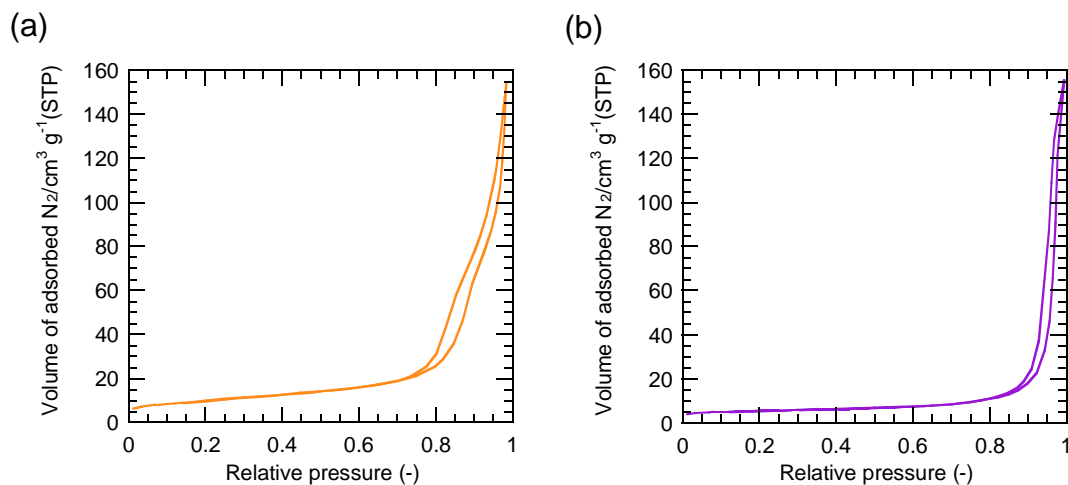


Fig. 3-42 Adsorption-desorption isotherms of (a) the assembled ZnO film and (b) the densely-packed ZnO particle film, which were fabricated by the homogeneous precipitation method and the doctor blade method, respectively.

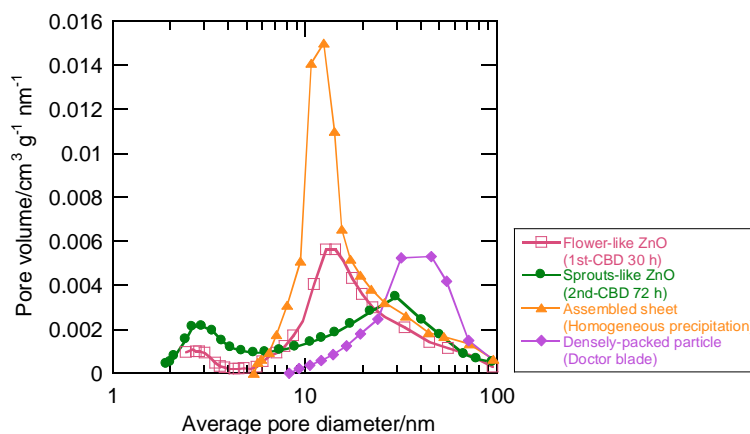


Fig. 3-43 dV/dD pore size distribution of the various ZnO films calculated by the BJH method (desorption branch).

り作製したナノ粒子膜は、細孔径 30 nm を中心にブロードな分布を示している。ドクターブレードによって作製した粒子は、焼成前も主に ZnO ナノ粒子から構成されており、この際 ZnO 粒子間に生じた空間は、低温での熱処理によって大きく変化することはないと考えられる。従ってペーストを塗布した際に生じる様々なサイズのポアがブロードな分布として反映されたと考えられる。このように作製方法によって細孔構造は大きく異なっている。

それぞれの方法で作製した膜に対して、膜厚及び膜密度を計測した。またシート集積 ZnO 膜、ナノ粒子膜の BET 表面積はそれぞれ 36.42, 19.11 m^2/g であり、これを基にラフネスファクター R , R' を計算した結果を Table 3-8 にまとめる。ドクターブレード法によって作製したナノ粒子膜について見ると、マクロポアが存在せずより密な膜になっていることが、高い膜密度に反映されている。単位膜厚当たりのラフネスファクターを比較すると、花卉状の約 2 倍の値を示しており、色素吸着及び電子輸送に有利な膜構造であると予想される。

Table 3-8 Density, surface area, and roughness factor of ZnO films fabricated by the various methods.

Electrode	Thickness [μm]	Film density [mg/cm ²]	Film density [mg/cm ² ·μm]	BET surface area [m ² /g]	Roughness factor <i>R</i> [-]	Roughness factor <i>R'</i> ^a [μm ⁻¹]
Flower-like	30	2.33	0.078	24.34	567	18.9
Sprouts-like	15	1.86	0.124	24.29	452	30.1
Assembled sheet	12	0.74	0.062	36.42	270	22.5
Densely-packed particle	17	3.51	0.206	19.11	671	39.5

^a The factor indicates the roughness factor per unit thickness.

これに対し、シート集積 ZnO 膜は膜密度が一番低くなっており、シート間に存在する大きな隙間が膜密度を低下させていると考えられる。しかし比表面積が他の膜の 1.5~1.8 倍であるため、単位膜厚当たりのラフネスファクターで比較すると花卉状よりも大きな値となる。

DSSC 性能の比較

1st-CBD 法, 2nd-CBD 法, 均一沈殿法, ドクターブレード法により作製したセルの電池性能測定結果を Table 3-9 にまとめる。なおここには 3. 7. 3 にて作製したバッファ層を形成した電極についても結果を併せて示してある。バッファ層を FESEM により観察すると Fig. 3-44a, b のように FTO 表面を数十 nm の粒子が、ほぼ単層で覆っている様子が分かる。膜が薄いため、XRD による結晶相の同定はできなかったが、Fig. 3-44c に示す透過率スペクトルを見ると、380 nm 付近に ZnO によると見られる吸収端があることから、このバッファ層は ZnO であると考えられる。なお、均一沈殿法の反応溶液にバッファ層コート基板を浸漬すると、溶液 pH が低いためバッファ層が溶解する。従ってバッファ層コート FTO 基板に関するデータは、1st-CBD により作製した花卉状 ZnO 膜とドクターブレード法により作製したナノ粒子膜のみについて示す。

また電池性能測定の際、シート集積膜とナノ粒子膜については、再現性良く膜厚 25

Table 3-9 The cell performance of DSSCs using ZnO electrodes with various nanostructures.

Electrode	Thickness [μm]	<i>V</i> _{oc} [V]	<i>J</i> _{sc} [mA/cm ²]	<i>ff</i> [-]	<i>η</i> [%]	Dye-adsorption [10 ⁻⁷ mol/cm ²]
Flower-like ^a	30	0.683	11.59	0.578	4.6	1.08
Sprouts-like ^a	15	0.705	13.45	0.534	5.1	1.04
Assembled sheet ^b	12	0.738	13.06	0.610	5.9	0.99
Densely-packed particle ^b	17	0.693	11.96	0.511	4.6	1.82
Buffer/Flower-like ^a	28	0.665	11.60	0.557	4.3	0.88
Buffer/Densely-packed particle ^b	18	0.680	14.90	0.599	6.1	1.66

^a Cells were assembled with 50 μm-thick spacers.

^b Cells were assembled with 25 μm-thick spacers.

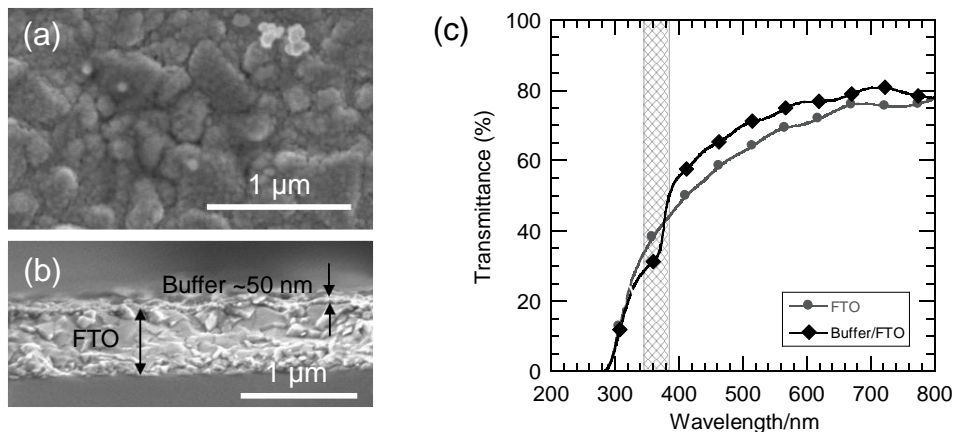


Fig. 3-44 (a) An FESEM image of the buffer layer prepared by a sol-gel method on the FTO substrate. (b) An FESEM image of the cross-section of the buffer layer formed on the FTO layer. (c) Transmittance spectra of the FTO substrate and the buffer/FTO substrate.

μm 以下のZnO膜が作製できるためスペーサーに25 μm の厚さのポリエステルフィルムを用いており、花弁状ZnO膜については膜厚が25 μm 以上になるので50 μm の厚さのポリエステルフィルムを用いた。また芽キャベツ状ZnO膜は膜厚に関して再現性が悪く、膜厚25 μm を超える膜が生成することもあるので50 μm の厚さのポリエステルフィルムを用いた。

これらのセルの*J-V*カーブ及び暗電流-電圧カーブをFig. 3-45に示す。はじめにZnOシート集積膜から作製したセルに着目すると、膜厚が12 μm と花弁状の1/3程度であるにもかかわらず、13.06 mA/cm²と高い*J_{SC}*を示した。色素吸着量を見ると約 1.0×10^{-7} mol/cm²で、花弁状と同程度の量の色素が吸着している。これはTable 3-8に示すようにラフネスファクター*R*から予想される吸着量の約2倍であり、色素吸着挙動も改善している。以降は仮説であるが、均一沈殿法により作製したZnOシートは単結晶的であることから、色素の吸着サイトであるZnが多く存在する面(例えば(0001)面)を相対的に広く露出している可能性がある。さらに膜厚が薄いことと、単結晶的であることから粒界による散乱やトラップを受けにくく、再結合の頻度も低下し、*V_{OC}*、*J_{SC}*や*ff*が改善されたと考えている^[42]。

一方、ドクターブレード法から作製したナノ粒子膜は、膜密度が高く、色素吸着量は他の電極に比べ約1.8倍となっているのにもかかわらず、花弁状ZnO電極と同程度の*J_{SC}*を示しており、特に*ff*の減少が顕著である。*ff*は電極のshunt抵抗(*R_{sh}*)やseries抵抗(*R_s*)などに依存し^[43]、これらの抵抗に透明導電性基板(TCO)/酸化半導体界面、或いはTCO/電解液界面での電子移動が深く関係しているとの報告がある^[34, 44]。そこでZnOとFTOコート基板のコンタクトの改善、或いはFTO上における再結合の抑制効果を期待し、バッファ層をFTOコート基板表面に導入した。

バッファ層の導入により、ナノ粒子膜を用いたDSSCの性能は大幅に向上し、特に*ff*は大きく改善された。これに対し、花弁状ZnO膜はバッファ層を導入してもDSSCの性能に大きな変化が見られない。これは花弁状LHZAがFTOコート基板上に不均一核生成する際

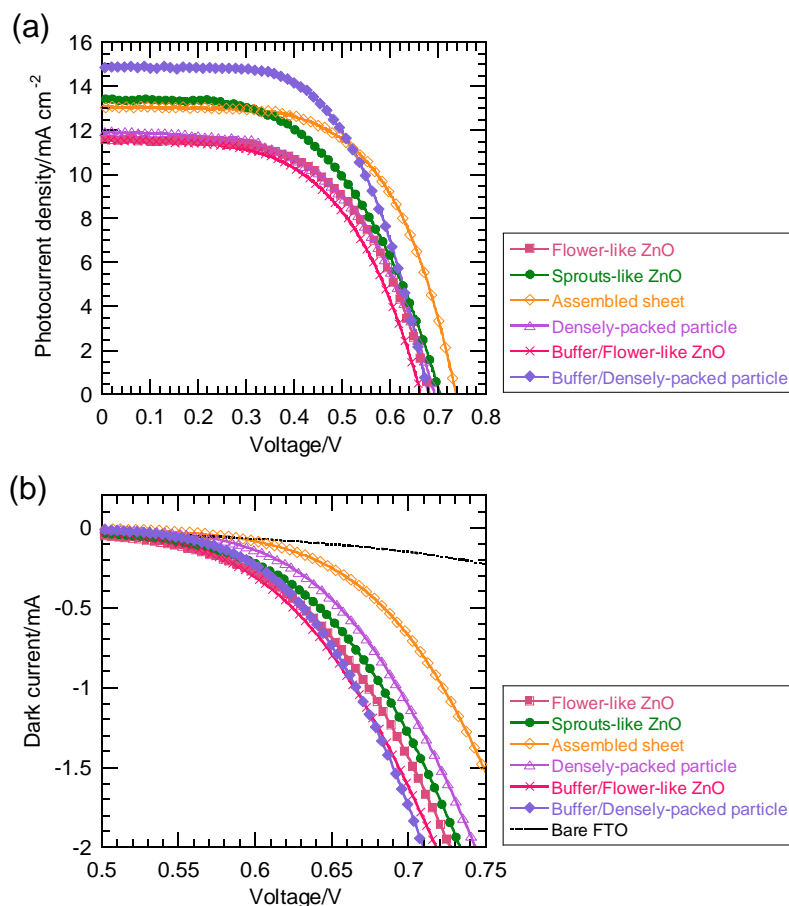


Fig. 3-45 (a) J - V curves and (b) dark current-voltage curves of the various ZnO electrodes with the different nanostructures. The dark current-voltage curve of the bare FTO electrode is also shown in (b).

に、LHZA の粒子が FTO 表面を覆い(Fig. 3-12a, b), これが焼成後に ZnO バッファ層として働くためだと考えられる. ドクターブレード法で作製した膜は、数十 nm の粒子が、言わば載った状態であるため FTO/ZnO 界面に多数の隙間が存在していると予想される. この隙間が焼成後も残ることで、FTO の露出した箇所が多数生じる^[34, 38].

Fig. 3-45b の暗電流-電圧カーブを見ると、バッファ層を導入した電極の方が、同バイアス下で多くの暗電流が流れていることが分かり、この結果からバッファ層は FTO/電解液界面において再結合バリアとして働いているわけではないことが分かる. これは ZnO 膜を付けず、FTO コート基板のみでセルを作製した際に得られる暗電流-電圧カーブを見れば、他の ZnO 光電極に比べ暗電流が低いことから明白である. これらの暗電流は、大部分が ZnO 表面から電解質への電子移動によるものなので、バッファ層には FTO/ZnO 膜界面での電子移動を改善する効果があったことが示唆される. すなわちバッファ層の導入により ZnO と FTO のコンタクトが改善されたことで、光照射時に発生する光電子の捕集効率が改善したことが、ナノ粒子膜を用いた DSSC の性能改善に繋がったと考えられる^[39]. またこのよ

うな TCO/酸化物半導体のコンタクトの改善は series 抵抗の低下に繋がるとされている^[38].

以上を踏まえると、液体電解質を用いた湿式の DSSC において、色素増感 ZnO 電極に適した微細構造をデザインする際の指針として、(i)膜密度(単位面積・単位膜厚当たり)をできるだけ高くし、(ii)比表面積をできるだけ高くし(ラフネスファクター R' を高くし)、(iii)膜厚をできる限り薄くして電子輸送効率を上げ、(iv)粒界のない単結晶的な粒子により膜を形成し、(v)TCO/ZnO 界面に緻密なバッファ層を導入することが挙げられる。従って LHZA 膜をより高密度に基板上に作製し、バッファ層を導入できれば高い変換効率を示す膜が得られると予想される。

3.8 結論

本章では、CBD 法を用いて LHZA 膜を作製した際に出る使用済み溶液を利用し、新たな芽キャベツ状の形態を持つ LHZA 膜の作製をおこなった。この 2nd-CBD 法によって得られる LHZA 膜は、主に均一核生成によって溶液のバルクに析出した LHZA 粒子が沈殿することで形成される。

2nd-CBD 法において室温下で 48 時間あるいは 72 時間保持した膜は、粒径が数百 nm の芽キャベツ状粒子によって構成されており、これら芽キャベツ状粒子は LHZA のシートが初期に生成したプレート状粒子から分岐することで形成されることが FESEM 及び TEM による観察から示唆された。2nd-CBD では、LHZA の生成反応が進行した 60 °C の溶液を前駆溶液として用いており、これを室温程度に下げると LHZA の飽和濃度が減少し、相対的に過飽和比が上昇する。これが均一核生成に要するギブズエネルギーを低下させ均一核生成による粒子の析出が起こりやすい状態が実現される。このように溶液の過飽和比を変化させることで、粒子の析出挙動や形態を制御することができる。

この芽キャベツ状 LHZA 膜は、450 °C、10 分間の熱処理によって、その形態を維持したまま ZnO 膜へと変換することができた。焼成後の芽キャベツ状 ZnO 粒子を TEM によって観察すると粒径 20 nm 程度の ZnO 微粒子から構成されていることが分かった。これを DSSC の電極へと応用したところ、2nd-CBD 法によって浸漬時間 72 時間で作製した ZnO 電極において、花卉状 ZnO 電極の変換効率 4.6%を上回る 5.1%を記録した。この花卉状 ZnO 電極とキャベツ状 ZnO 電極の間には、大きな光吸収特性の変化は見られないことから、膜厚が薄くなることで電子輸送効率が改善され、変換効率の向上に寄与したと考えられる。

CBD 法以外に均一沈殿法及びドクターブレード法によって作製したシート集積 ZnO 電極及びナノ粒子膜についても比較をおこなうと、膜密度が高いほど、光の吸収効率及び電子輸送効率が高くなるため、 J_{SC} が増加する傾向にあることが分かった。またナノ粒子膜は FTO/ZnO 界面において、FTO と ZnO のコンタクトが悪く、電子移動が阻害されている。これの改善には ZnO バッファ層の導入が効果的であり、変換効率は 4.6%から 6.1%に向上した。また花卉状 ZnO 膜では初期に不均一核生成によって FTO 表面を覆う LHZA 膜が、バッファ層の役割を果たしていることが示唆された。

References 第3章 溶液プロセスを用いた多孔質 ZnO 膜の作製と DSSC 電極への応用

- [1] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 179 (2006) 81-86.
- [2] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 71-79.
- [3] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2287-2293.
- [4] S. Fujihara, K. Kakiuchi, E. Hosono, *Electrochemistry: New Research.*, Nova Science Publishers, Inc., (2005) 133-157.
- [5] L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3123-3132.
- [6] W. Stahlin, H. R. Oswald, *Acta Cryst.*, B26 (1970) 860-863.
- [7] S. P. Newman, W. Jones, *J. Solid State Chem.*, 148 (1999) 26-40.
- [8] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3773-3778.
- [9] S. Ueno, S. Fujihara, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) K1-K5.
- [10] M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta*, 38A (1982) 125-131.
- [11] A. Kawai, Y. Sugahara, Y. Park, K. Kuroda, C. Kato, *Ceram. Trans.*, 22 (1991) 75-80.
- [12] H. Morioka, H. Tagaya, J.I. Kadokawa, K. Chiba, *J. Mater. Sci. Lett.*, 18 (1999) 995.
- [13] 砂川一郎 著, "結晶 成長, 形, 完全性", 共立出版 (2003).
- [14] 山口喬, 柳田博明 著, "モダンセラミックサイエンス", 技報堂出版 (1985).
- [15] P. W. Atkins 著, 千葉秀昭・中村亘男訳, "アトキンス物理化学(上)第6版", 東京化学同人 (2001).
- [16] 佐藤清隆 著, "溶液からの結晶成長 構造と形のデザイン", 共立出版 (2002).
- [17] A. Cao, J. Hu, H. Liang, W. Song, L. Wan, X. Gao, S. Xia, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 15858-15863.
- [18] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [19] F. Hirose, K. Kuribayashi, T. Suzuki, Y. Narita, Y. Kimura, M. Niwano, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (2008) A109-A111.
- [20] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 8981-8987.
- [21] F. Hirose, K. Kuribayashi, M. Shikaku, Y. Narita, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) B167-B170.
- [22] C. Pérez León, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8723-8730.
- [23] K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Langmuir*, 16 (2000) 4688-4694.
- [24] Y. Tachibana, K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2527-2535.
- [25] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 1381-1389.
- [26] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, S. Fujihara, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 39 (2006) 63-72.
- [27] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 2091-2094.

- [28] Z. Xingfu, H. Zhaolin, F. Yiqun, C. Su, D. Weiping, X. Nanping, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 11722-11728.
- [29] T. Qiu, W. Chen, S. Yang, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 1001-1006.
- [30] X. Wang, Z. Tian, T. Yu, H. Tian, J. Zhang, S. Yuan, X. Zhang, Z. Li, Z. Zou, *Nanotechnology*, 21 (2010) 065703.
- [31] Y.-H. Lai, C.-Y. Lin, H.-W. Chen, J.-G. Chen, C.-W. Kung, R. Vittal, K.-C. Ho, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 9379-9385.
- [32] M. Saito, S. Fujihara, *Energy Environ. Sci.*, 1 (2008) 280-283.
- [33] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, H. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148 (2002) 57-64.
- [34] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 188 (2007) 120-127.
- [35] J.B. Xia, N. Masaki, K. J. Jiang, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 35 (2006) 252-253.
- [36] B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 1479-1489.
- [37] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, (2005) 4351-4353.
- [38] C. S. Kovash Jr., J. D. Hoefelmeyer, B. A. Logue, *Electrochim. Acta*, 67 (2012) 18-23.
- [39] B. Yoo, K. Kim, D.-K. Lee, M. J. Ko, H. Lee, Y. H. Kim, W. M. Kim, N.-G. Park, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 4392-4398.
- [40] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 306 (1997) 78-85.
- [41] F. A. Sigoli, M. R. Davolos, M. Jafellicci, Jr., *J. Alloys Compd.*, 262-263 (1997) 292-295.
- [42] C.-Y. Lin, Y.-H. Lai, H.-W. Chen, J.-G. Chen, C.-W. Kung, R. Vittala, K.-C. Ho, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3448-3455.
- [43] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, L. Han, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 182 (2006) 296-305.
- [44] W.-W. Xu, L.-H. Hu, X.-D. Luo, P.-S. Liu, S.-Y. Dai, *Chin. Phys. Lett.*, 29 (2012) 018401.

第4章 DSSC 光電極における再結合抑制のためのセラミック科学的アプローチ

緒論において ZnO 系 DSSC の問題点として挙げた電子の再結合においては、酸化物半導体粒子表面に存在する欠陥準位(surface states)が支配的な再結合サイトとして働いているとの報告がある^[1-3]。従ってこの粒子表面に存在する再結合サイトを減少させることで、再結合を抑制することができると考えられる。Zhu らは、異なる平均粒子径を持つ TiO₂ 粒子を用いて電極膜を作製することで、表面積が増加すると再結合電流が増加することを確認している^[4]。ここで再結合サイトを減少させる方法として、ZnO 粒子の結晶性を高めること、或いは ZnO 粒子の総表面積を減少させることが挙げられる。本章では、層状水酸化酢酸亜鉛(LHZA)を熱分解し、ZnO へと変換する際の熱処理温度を 400~650 °C の範囲で変化させ、ZnO 粒子間に起こる焼結現象を制御し、ZnO 一次粒子のサイズ、そして ZnO 粒子の比表面積のコントロールを試みた^[5]。

4.1 焼結

焼結(sintering)とは固体粒子の集合が融点以下での加熱によって、より緻密で強度の大きな多結晶体になる現象である^[6]。焼結中は粒子が表面エネルギーを減少させようと、表面積を減少させるように物質移動が起こるが、そのときの駆動力は粒子の曲面に働く圧力 ΔP によって以下のように表わすことができる^[7]。

$$\Delta P \propto \frac{\gamma}{r} \quad (4-1)$$

ここで γ は粒子の比表面エネルギー、 r は曲率半径である。曲率半径 r は物質側に中心があるとき(凸面)を正、物質側に中心がないとき(凹面)を負とする。このように駆動力は曲率 $1/r$ に比例しており、 ΔP の高い箇所から低い箇所へと物質移動が起こる。従って Fig. 4-1 に示すように、焼結の初期段階では ΔP が高い粒子の凸の表面から、 ΔP が相対的に低い頸部(neck)へと物質が移動し、ネッキングの進行が見られる。表面エネルギーのみを考慮したとき、表面エネルギーが最小となる理想形(最終形)は粒界のない単結晶であるが、現実系では様々な制約により達成は困難である。液相が周囲に存在しない場合、ネッキングが起こる際の物質移動機構は主に以下の3つに大別される。

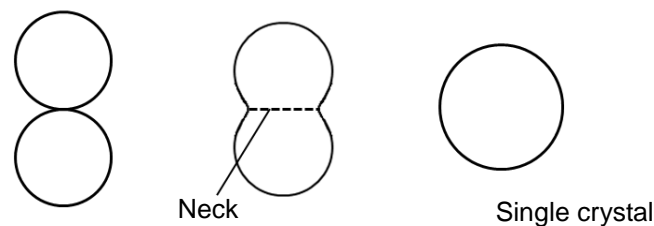


Fig. 4-1 Advance of sintering.

(i) 蒸発－凝縮機構

物質表面が平面の場合と曲面の場合では蒸気圧が異なる。蒸気が理想気体であると仮定すると、曲面上の蒸気圧 P_c と平面の蒸気圧 P_p との間には(4-2)式の関係がある。

$$\ln \frac{P_c}{P_p} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (4-2)$$

このとき曲面と平面における蒸気圧の差 ΔP は以下の(4-3)式で表わすことができる。

$$\Delta P = P_c - P_p = P_p (2\gamma V / rRT) \quad (4-3)$$

(4-2), (4-3)式において, γ は粒子の比表面エネルギー, V は分子容, r は曲率半径, R は気体定数, T は絶対温度である。このように蒸気圧は曲率に依存するので, 凸部と凹部の蒸気圧の差を駆動力として, 蒸気圧の高い凸部から空間を通して凹部を埋めるように物質移動が起こる。

(ii) 流動機構

2つの曲率半径 r_1, r_2 を持つ曲面にかかる圧力 ΔP は,

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4-4)$$

で表わされる。従って曲率半径 $r_1 > 0, r_2 > 0$ である凸部には正圧が, 曲率半径 $r_1 < 0, r_2 < 0$ である凹部には負圧が生じる。この凸部と凹部の間に生じる圧力の勾配から物質移動の駆動力が働き, 粘度が十分に低ければ応力を緩和するように粘性流動が起こる。また結晶性固体では塑性流動が起こる。

(iii) 拡散機構

粒内に存在する空孔は, その位置によって濃度が異なる。この空孔の濃度勾配と逆の方向に物質の拡散による移動が起こる。凹部では空孔濃度が平面に比べ高く, 凸部では空孔濃度が低い。従ってこの空孔濃度の差を駆動力として凸部から凹部へと物質移動が起こる。また転位が存在する場合には, 転位において空孔の吸収による物質移動も起こる。

これらの物質移動をルートも区別して Fig. 4-2 にまとめた。それぞれの物質移動機構ごと

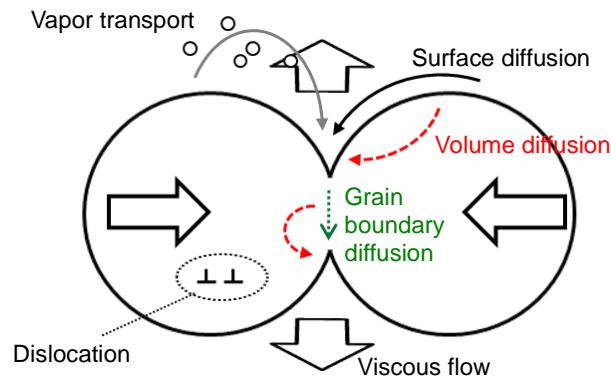


Fig. 4-2 Mass transportation during sintering. [6]

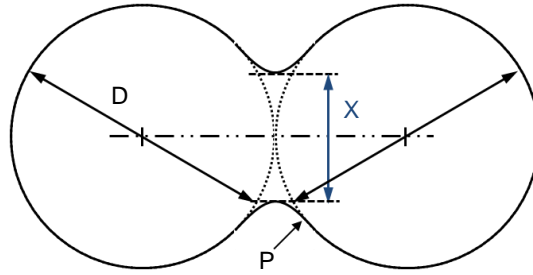


Fig. 4-3 Sintering profile for two spherical particles with a neck diameter of X . The sphere diameter is D and the circular profile of the neck has a radius of P . This simple geometry ignores the grain boundary located between the two spheres. ^[8]

に焼結挙動が異なっており、関係するファクターや焼結速度も異なっていることが知られている。Fig. 4-3 に示した単純な2粒子間の焼結モデルを用いると、焼結初期段階におけるネック径 X と粒径 D の比、 X/D は焼結時間 t と以下のように関係づけられる^[8]。

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = \frac{Bt}{D^m} \quad (4-5)$$

ここで B , n , m は物質移動機構などに依存する値であり、その値を Table 4-1 にまとめる。なおこれらの解析は等温条件下でおこなわれている。

Table 4-1 Initial-stage sintering equation for spheres, $(X/D)^n = Bt/D^m$. ^[8]

Mechanism	n	m	B^a
Viscous flow	2	1	$3\gamma/2\eta$
Plastic flow	2	1	$9\pi\gamma b D_v/kT$
Evaporation-condensation	3	2	$(3P\gamma/\rho^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$
Volume diffusion	5	3	$80D_v\gamma\Omega/kT$
Grain boundary diffusion	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/kT$
Surface diffusion	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/kT$

^a Symbols:

γ = surface energy
 η = viscosity
 b = Burgers vector
 k = Boltzmann's constant
 T = absolute temperature
 ρ = theoretical density
 δ = grain boundary width

D_v = volume diffusivity
 D_s = surface diffusivity
 D_b = grain boundary diffusivity
 P = vapor pressure
 M = molecular weight
 Ω = atomic volume

ここで粘度 η , 蒸気圧 P , 各種拡散係数 D_x は絶対温度に対して指数関数的な関係を持っており、それぞれ以下のように表わされる^[8-9]。

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad (4-6)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (4-7)$$

$$D_x = D_{x,0} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (4-8)$$

これらのデータから、式(4-5)に含まれる B は焼結温度とともに増加していく係数であることが分かる。ネックのサイズ比 X/D は焼結の進行度合いを表わしており、焼結時間を延ばすほど大きくなっていくが、その係数は B であるので、焼結温度が高い方が焼結もより速く進むことになる。ここで注意しなくてはならないのは、実際の焼結は必ずしもここで示された機構のうちの一つのみによって進行しているのではなく、多くの場合複数の機構が同時に起こっている^[10]。

また物質の移動機構によって焼結挙動に差が生じる。例えば蒸発-凝縮機構と表面拡散機構では頸部にもつばら物質が供給されるだけで、接合部から物質が除去されないので収縮が起こらない。これに対して気孔が粒界や転位に粒界拡散や体積拡散で吸い込まれる場合や、応力による流動の場合は収縮が起こる^[6]。

焼結の中期になると粒成長の影響が出てくる。粒成長は粒界をはさむ 2 つの結晶の界面近傍の化学ポテンシャル差が粒界を移動させることで起こる。そのときの 2 つの粒子 A, B の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ は、以下の(4-9)式で表わされる。

$$\Delta\mu = \mu_A - \mu_B = k_0 \gamma_{gb} V / r \quad (4-9)$$

ここで k_0 は 1~3 の定数、 γ_{gb} は粒界エネルギー、 V は原子容、 r は粒子半径である。粒界の移動は曲率が低い方から高い方へと起こり、ある時点で粒子が消滅すると粒子の数が減少するから、その分だけ平均粒径が増加する。焼結初期ではネック形成が十分に進行していないため粒界移動が起こらない。これは頸部が小さい間は粒界面積がそもそも小さく、粒界が頸部にあるときに粒界面積が最小になり、エネルギー的に有利になるためである。このとき等大の粒子間に存在する粒界は平面となり、物質移動の駆動力は働かない。頸部が焼結の進行とともに大きくなる焼結中期~後期では、ネックが互いに衝突し、複数の粒子に囲まれた気孔が見られるようになる。このとき粒界と気孔の交点における界面張力がバランスするように気孔/粒子界面と粒界のなす角が決まる。また気孔が消滅した場所でも、3 つの粒界の交点で粒界の界面張力がバランスし、粒界のなす角が決まる(界面張力に異方性がなければ、粒界同士のなす角は 120° になる)。これらの交点は試料内にランダムに分布するため、交点同士を結ぶ粒界は必然的に曲面になる。このように焼結中期~後期では、ネック同士の相互作用によって粒界面に曲率の差が生じ、凹面と凸面における物質の化学ポテンシャル差が駆動力となって、粒界がその曲率の中心に向かって移動するように物質移動が起こる^[11]。

このように焼結は様々な物質移動過程を含んでおり、熱活性化過程である物質移動は温度が高ければより速くなる。また駆動力自体は曲率や比表面エネルギーに依存し温度による影響は受けないが、焼結温度が高ければ焼結はより速く進行することになる。

ZnO の焼結挙動に関しても詳細に調査がなされており、焼結のメカニズムとして表面拡散、体積拡散、粒界拡散、蒸発・凝集などが起こると考えられている。熱処理温度に応じて支配的な焼結メカニズムは変化するとされ、Stevanovic らは BET 比表面積 $3.95 \text{ m}^2/\text{g}$ の ZnO 粒子に対して調査をおこない、 $662 \text{ }^\circ\text{C}$ を境に、これより低温領域では表面拡散が支配的であり、これより高温領域では体積拡散が支配的になるとしている。実験的に得られたそれぞれの活性化エネルギーは、モデリングの方法にもよるが、表面拡散について $\sim 20 \text{ kJ/mol}$ 、体積拡散について $49\sim 57 \text{ kJ/mol}$ であり、低温領域で表面拡散が支配的になるということをサポートしている^[12]。また別の報告においても $630\sim 680 \text{ }^\circ\text{C}$ において、表面拡散から体積拡散へと支配的な焼結メカニズムの変化が起こるとしている^[13]。さらに焼結により粒子径及び相対密度の急激な変化が起こる温度領域は、ZnO 粒子のサイズに依存することが分かっている。粒径約 25 nm のナノ粒子では約 $400\sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲において相対密度の急激な変化が見られるのに対し^[14]、粒径 100 nm の粒子ではこの温度範囲が $650\sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ となる^[15]。従って粒径 20 nm 程度の ZnO ナノ粒子の焼結を考えると、 $400\sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲において表面拡散及び体積拡散機構は両者ともに焼結に関与し得ることになる。なお蒸発・凝集機構に関しては、ZnO の平衡蒸気圧が $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下において約 10^{-10} Pa であるため、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の温度下では焼結に関与していないと考えられる^[13]。

4.2 FTO コートガラス基板の耐熱性

FTO や ITO 基板といった透明導電性ガラス基板は、熱処理温度による抵抗及び電気伝導度の変化があることが報告されている。Kawashima ら^[16]、Zardetto ら^[17]により報告された FTO、ITO コートガラス基板の線抵抗及びシート抵抗の熱処理温度依存性は、FTO コート基板の場合、熱処理温度 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ までの抵抗はほぼ一定値をとっているのに対して、ITO コート基板では熱処理温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ を境に抵抗値の増加が見られる。これらの透明導電性基板の抵抗は DSSC の性能に大きな影響を及ぼし得る。特に今回は $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上での熱処理をおこなうため、事前に FTO コート基板のシート抵抗の熱処理温度依存性を調査した。FTO コート基板を空气中 $400\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分間急熱・急冷処理し、抵抗率測定器によってシート抵抗の測定をおこなった。その結果を Table 4-2 に示す。ここに記載したデータは 10 回の計測データの平均値をとったものである。

各温度で熱処理したシート抵抗は $9.21\pm 0.25 \text{ } \Omega/\square$ の範囲に分布しており、熱処理温度に関わらずほぼ一定と見なせるので、今後の電池性能に関する議論では熱処理温度による基板のシート抵抗変化は考慮しないことにする。なお $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、10 分間の急熱・急冷処理をおこなうと、FTO コート基板のガラス中に気泡が発生するため、本実験における熱処理温度の上限を $650 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。

Table 4-2 Dependence of the sheet resistance of the FTO coated glass substrate on the heating temperature.

Heating temperature	Sheet resistance [Ω/\square]
Before heating	8.87
400 °C	9.18
450 °C	8.97
500 °C	9.26
550 °C	9.64
600 °C	9.36
650 °C	9.16
700 °C	Damaged

4.3 LHZA 膜の熱処理温度が電池性能に及ぼす影響

4.3.1 実験方法

0.15 M の酢酸亜鉛二水和物($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Wako)を脱水メタノールに溶解させ、ガラス容器へと移した。この溶液に FTO ガラス基板($10 \Omega/\square$, Nippon Sheet Glass)を FTO コート面が上を向くように浸漬しガラス容器を密閉した。この溶液をアルミブロック恒温槽中にて 60°C で 30 時間保持することで、FTO ガラス基板上に膜を得た^[18-20]。この際、基板の両側に膜が生成するが、浸漬時に下側を向いていたガラス面に生成した膜は使用しないので削り取った。この膜をマッフル炉にて $400\sim 650^\circ\text{C}$ で 10 分間の熱処理をおこない、試料膜を得た。

色素吸着条件は、 0.3 mM に調整した N719 脱水エタノール溶液中に試料膜を浸漬し、乾燥機にて 60°C で 30 分間保持した。DSSC の電池性能測定はサンドイッチタイプセルを作製することでおこなった。厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムをスペーサーとして用いて、これを N719/ZnO 膜と Pt 対極で挟み、間に電解質溶液を注入した。電解質溶液は 0.1 M LiI , 50 mM I_2 , $0.6 \text{ M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide}$, $1 \text{ M 4-tert-butylpyridine}$ を 3-methoxypropionitrile に溶解させることで調製した。

4.3.2 実験結果及び考察

各温度で熱処理をおこなった ZnO 膜を電極として用いた場合の、DSSC の電池特性及び各 ZnO 電極の色素吸着量, BET 比表面積を Table 4-3 にまとめる。またそれぞれのセルの $J-V$ カーブを Fig. 4-4a に、暗電流-電圧カーブを Fig. 4-4b に示す。さらに、ここで得られた各ファクターを熱処理温度に対してプロットしたものを Fig. 4-5 に示す。

Table 4-3 Solar cell performance of DSSCs using the ZnO electrodes heated at various temperatures.

Heating Temperature [°C]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]	Dye-adsorption [10 ⁻⁸ mol/cm ²]	BET surface area [m ² /g]
400	0.608	11.82	0.630	4.53	7.55	23.9
450	0.653	12.19	0.573	4.56	6.25	24.3
500	0.689	12.15	0.577	4.83	4.70	7.0
550	0.705	10.80	0.617	4.70	3.32	4.2
600	0.704	8.51	0.560	3.35	1.98	2.8
650	0.725	6.89	0.560	2.80	2.25	1.8

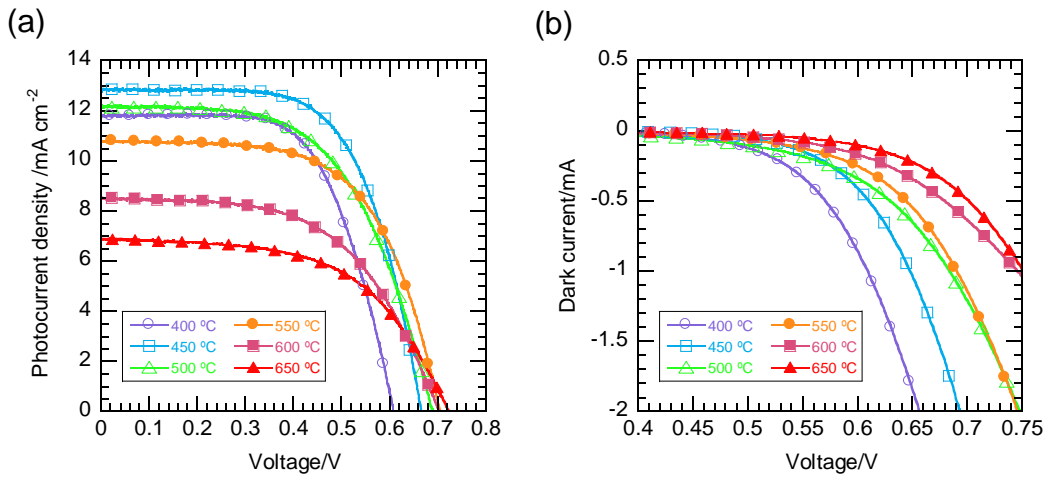


Fig. 4-4 (a) J - V curves and (b) dark current-voltage curves of the ZnO-based DSSCs using the ZnO electrodes heated at various temperatures.

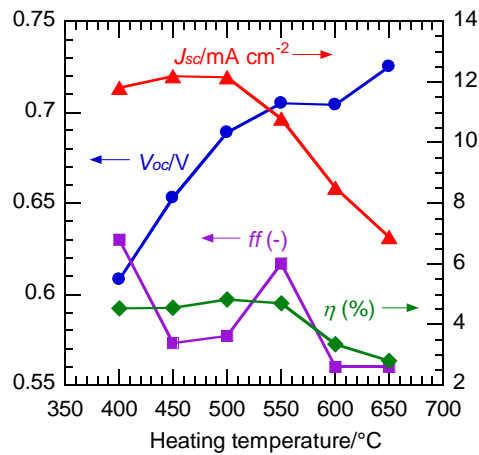


Fig. 4-5 Dependence of each factor of the J - V characteristics on the heating temperature.

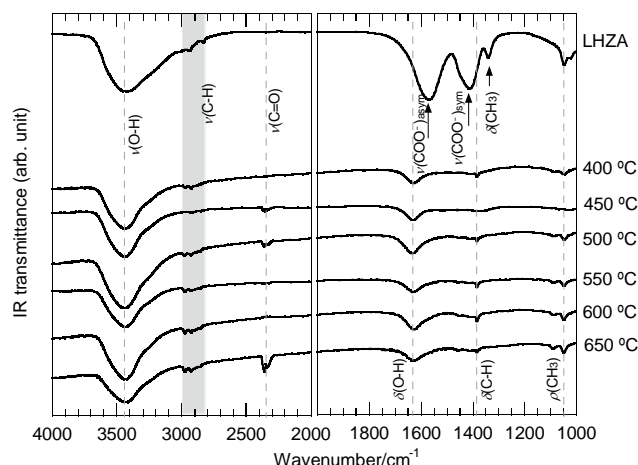


Fig. 4-6 FT-IR spectra of LHZA and the ZnO films heated at various temperatures.

Fig. 4-5 を見ると、熱処理温度とともに V_{oc} は単調に増加し、熱処理温度 650 °C において V_{oc} は最大の 0.725 V を示した。この実験結果は、 V_{oc} において ZnO 系 DSSC が TiO_2 系の DSSC に匹敵する可能性を示唆するものである。また、 V_{oc} を低下させる要因は、高温熱処理によって取り除くことができるという知見を得た。そこで焼成後の ZnO 膜において有機物の残存を調べるため、FT-IR により分析をおこなった。Fig. 4-6 に焼成前の LHZA 膜及び 400~650 °C で焼成した ZnO 膜の FT-IR スペクトルを示す。焼成前後の試料膜を比較すると、LHZA において顕著な、1570, 1415 cm^{-1} のカルボキシレートイオン由来のピーク(それぞれカルボキシレートイオンの非対称伸縮振動, 対称伸縮振動に帰属される^[21-23])が、焼成後の ZnO 膜には見られないことから、400 °C 以上の温度で熱処理をおこなうことで、LHZA 由来の有機物は完全に除去されていることが分かる。なお焼成後の ZnO 膜の FT-IR スペクトルにおいて 3000-2800 cm^{-1} と 1380 cm^{-1} に現われる C-H 結合に関連する振動ピークは、コンタミネーションによるものである。従って熱処理温度に伴う V_{oc} の増加は、ZnO の結晶性や欠陥濃度の変化、或いは焼結による微細構造変化に基づくものと推察され、残存有機物による影響ではない。一方 J_{sc} に着目すると、熱処理温度が 500 °C を超えると減少をはじめ、熱処理温度 650 °C の電極の J_{sc} は 400~500 °C の電極に比べ約 50% の減少が見られる。これは熱処理温度とともに色素吸着量が大幅に減少していることから(Table 4-3)、ZnO 電極の光捕集効率 LHE が低下したことによるものと推察される。実際に、高温で熱処理した膜ほど色素吸着後の電極の色合いは薄くなっており、光吸収が減少していることは見た目にも明らかであった。このことから膜の表面積が熱処理温度増加に伴って、減少していることが推察される。実際に窒素吸着法により熱処理後の ZnO 膜の BET 比表面積を見積もると、熱処理温度 450 °C 以上において、膜の比表面積は熱処理温度に対して単調に減少する傾向が得られている。

次に熱処理温度が ZnO 膜の微細構造に与える影響を FESEM によって観察した(Fig. 4-7)。ZnO 膜のマクロな構造は LHZA の持つ花弁状構造を維持しており、熱処理温度による明確

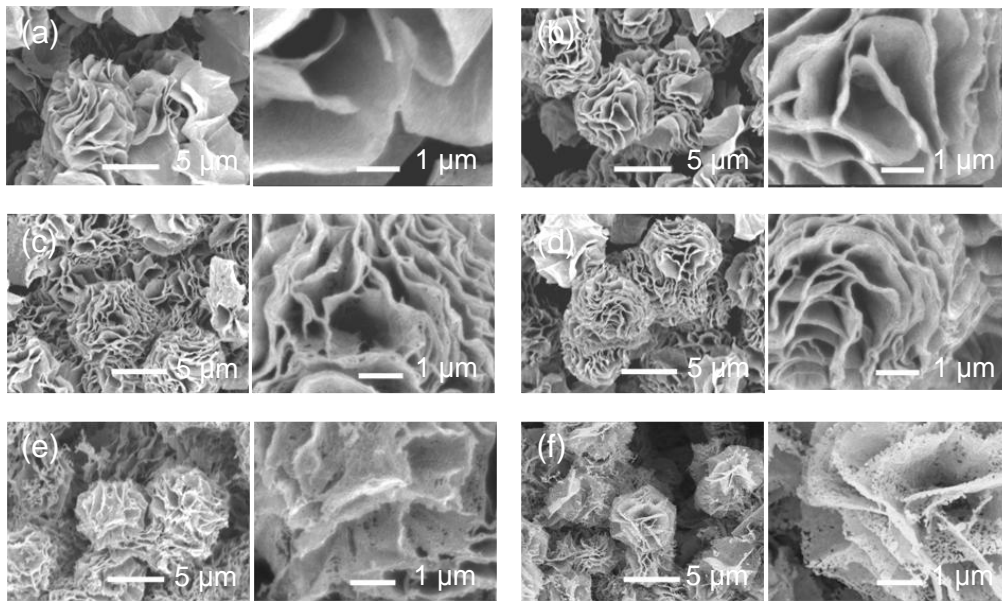


Fig. 4-7 FESEM images of the ZnO films annealed at various temperatures; (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, (e) 600 °C, and (f) 650 °C.

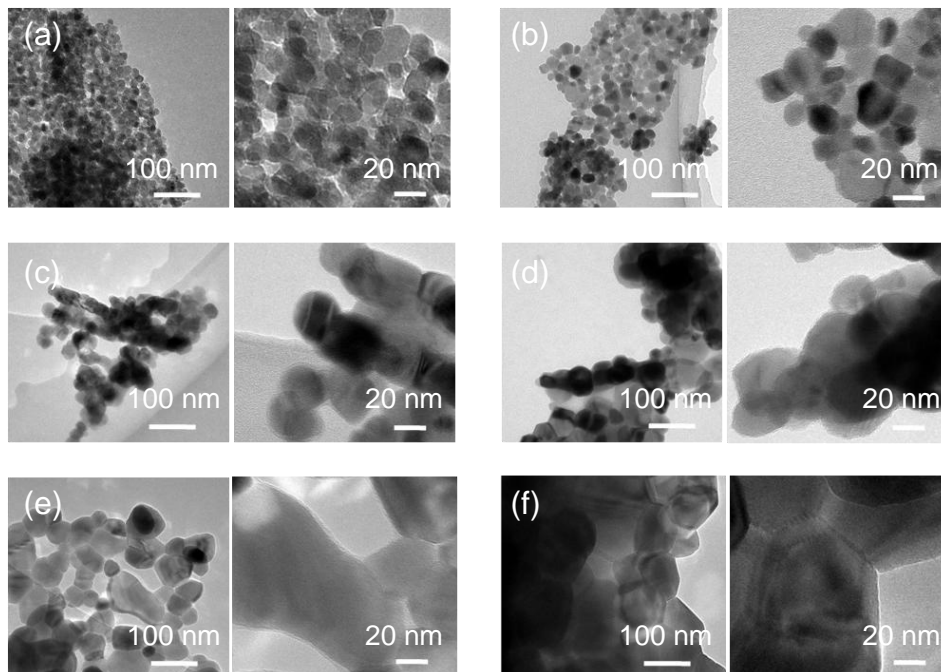


Fig. 4-8 TEM images of the ZnO films annealed at various temperatures; (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, (e) 600 °C, and (f) 650 °C.

な違いは認められない。しかし、拡大像を見ると熱処理温度とともに、花卉状のユニットを構成する ZnO シートにサブマイクロメートルオーダーのポアが見られるようになる。さらに詳細なナノ構造を確認するため TEM を用いて ZnO 粒子を観察すると、熱処理温度とと

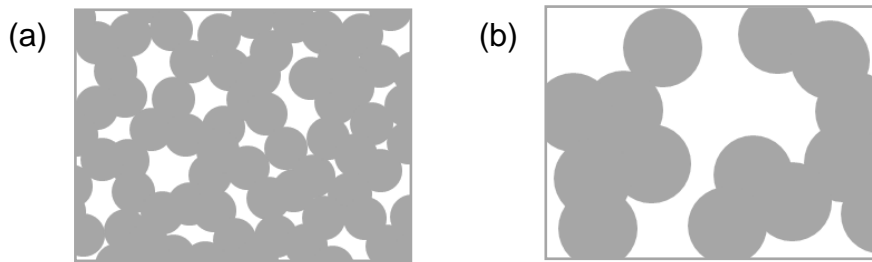


Fig. 4-9 Schematic images of the ZnO films heated at (a) a lower and (b) a higher temperature.

もに個々の ZnO 一次粒子径が増大していることが分かる(Fig. 4-8). 400 °C では 20 nm 以下の粒径を持つ粒子が大半を占めるのに対し, 650 °C では粒径が 50 nm 以上に増大しており, 粒成長とともにネック形成及び緻密化が進行している様子が分かる. FESEM 観察において, 高温熱処理した ZnO シートにサブマイクロメートルオーダーのポアが生じたのは, シートのあらゆる場所で ZnO 粒子同士の焼結が進むことで物質移動が起こり, ポアサイズが増大したためである(Fig. 4-9). 窒素吸着測定から得られた脱着等温線を元に, BJH 法により作成した微分細孔容積(dV/dD)分布を Fig. 4-10 に示すが(ここで V は細孔容量, D は細孔径を表わす), やはり熱処理温度が増加するとともにナノポアの微分細孔容積の減少と, 細孔径の増加が見られる.

なお XRD の(100), (002), (101), (102), (110)ピークの半値幅から以下の Scherrer の式を用いて Scherrer 径 D_s を算出した^[24, 25].

$$D_s = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-2)$$

ここで λ は測定に用いた X 線の波長($\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), β は半値幅(FWHM), θ はピークの回折角である. Scherrer 径と熱処理温度の関係(Fig. 4-11)を見ても, 高温での熱処理により ZnO 粒子が粒成長していることが確かめられる. 4.1 で述べた通り, 高温での熱処理は物質移動

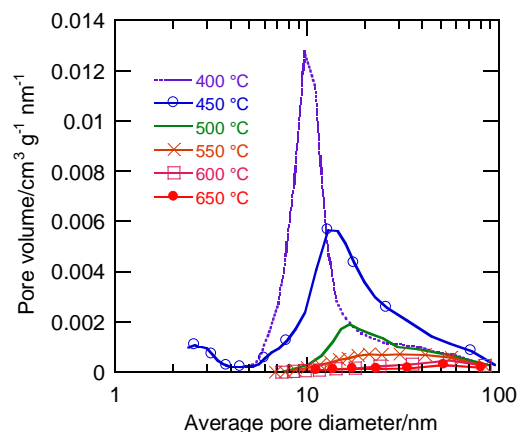


Fig. 4-10 dV/dD pore size distribution of the heated films calculated by the BJH method (desorption branch).

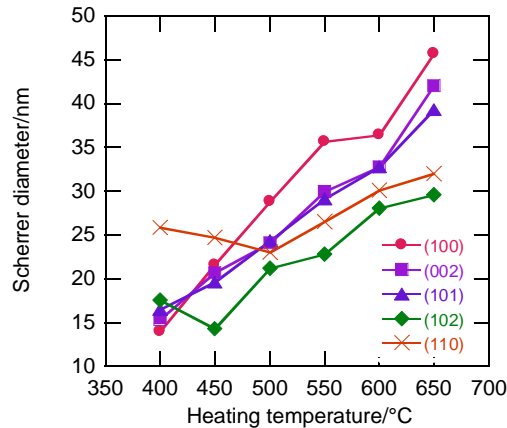


Fig. 4-11 Dependence of the Scherrer diameter calculated for each plane on the heating temperature.

速度を増加させ、体積拡散機構などによる緻密化も進行しやすくなり、粒成長やネッキングを促進しているものと考えられる。

ここで ZnO の粒成長による電池特性への影響を考える。まず色素吸着量の低下に関しては、ZnO の粒径が増加したことで比表面積が減少したことが原因である。また緻密化の進行により粒界面積が増加することも表面積の低下に寄与している。V_{oc} の増加については、(1-51)式から考えると再結合の抑制が関与していると考えられる^[26]。

$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} k_b [I_3^-]} \right) \quad (1-51)$$

ちなみに膜厚に関して、450 °C で焼成した ZnO 膜と 650 °C で焼成した ZnO 膜の破断面を FESEM で観察したところ、膜厚にはほぼ差がないことから電子の輸送距離はどちらもほぼ等しい(Fig. 4-12)。すなわち今回の熱処理温度の増加に伴う V_{oc} の増加は、再結合サイトの数が減少していることを示唆している。再結合は表面の欠陥準位を經由して起こると考えられており、従って粒子表面近傍には多くの再結合サイトが分布している。焼結が進むと粒成長や緻密化によって粒子の総表面積が減少するので、再結合サイトの数も同時に減少し、再結合速度が低下したと推察される。また粒界及び粒子内部に存在する欠陥も、電子輸送過程で電子をトラップし、電子の拡散距離を減少させるため、間接的に再結合に寄与

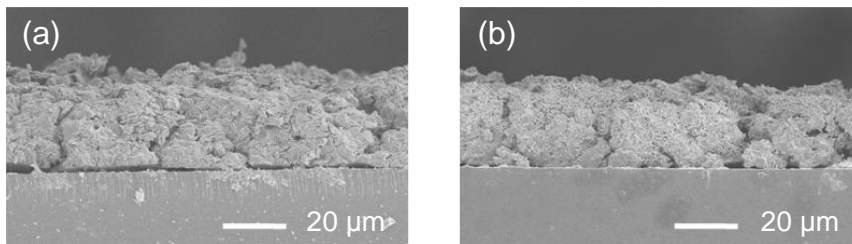


Fig. 4-12 FESEM images of the cross-section of the ZnO films heated at (a) 450 °C and (b) 650 °C.

していると考えられる。焼結による再結合サイト除去による効果は Fig. 4-4 (b)の暗電流－電圧特性にも現われている。高温で熱処理した電極ほど同バイアス下での暗電流が減少しており、再結合速度が減少していることが分かる。

また電子輸送に関して半導体の作る三次元ネットワークを導線と捉えると、ネックサイズの拡大は導線の断面積を広げることに相当する。よって ZnO 粒子間のネック部が成長することで、電気抵抗の減少が期待される。そして高温の熱処理によって欠陥が除去されれば、これも膜の電気抵抗の低下に寄与すると考えられる。目安として、異なる温度で焼成をおこなったポーラス ZnO 膜のシート抵抗を Table 4-4 に示す。ポーラスな膜を測定しているため、このシート抵抗はあくまで参考であるが、熱処理温度とともに低下する傾向があり、このシート抵抗の減少が電子輸送効率の改善に寄与している可能性がある。

Table 4-4 Dependence of the sheet resistance of the ZnO film on the heating temperature.

Heating temperature	Sheet resistance [Ω/\square]
400 °C	1604.8
450 °C	851.8
500 °C	282.1
550 °C	245.7
600 °C	230.5
650 °C	231.8

これらの膜から削り取った ZnO の粉体について PL 測定をおこなうと Fig. 4-13 に示すようなスペクトルが得られる。ここでは、基板から削り取った LHZA の粉体を 750, 850 °C で 10 分間焼成した試料についてもスペクトルも併せて示す。いずれの膜も PL 強度は低く、肉眼で可視光発光を確認することはできなかった。しかし、焼成温度が 650 °C になると、波長 370 nm 付近に紫外発光を示す肩 (Fig. 4-13 中に矢印で示す)が見え始め、焼成温度を 750, 850 °C と高くするにつれ、ZnO のバンド端発光である紫外発光ピークを確認することができるようになる。この紫外発光は結晶性の良好な ZnO に見られる発光である^[27]。このように焼成温度を高くすることは ZnO の結晶性の向上に効果的な方法と言える。結晶性が高くなると電子輸送がスムーズになり再結合確率が低下する。これも V_{oc} の増加に寄与している可能性がある。

以上のように DSSC 電極を構成する ZnO 粒子の粒径を熱処理温度によって制御し、再結合サイトを減少させることで V_{oc} を改善することができたが、この方法では必然的に色素吸着量が減少するため J_{sc} の減少は避けられない。また変換効率に関しては、 V_{oc} の増加よりも J_{sc} の減少の寄与が大きく、熱処理温度の増加とともに減少するため、焼成プロセスの検討のみによる DSSC の性能の改善は困難である。従って、 J_{sc} を維持したまま V_{oc} を改善する方法を検討せねばならない。

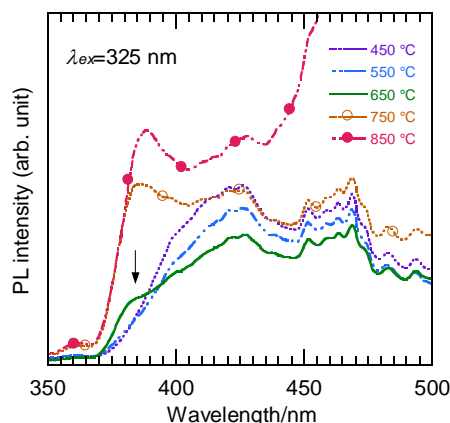


Fig. 4-13 PL spectra of the ZnO particles prepared by heating LHZA at various temperatures.

4.4 結論

本章で用いている ZnO 電極は, CBD 法によって作製した LHZA 膜を熱処理することで得ている. このときの焼成温度が太陽電池性能に与える影響について調査した. 熱処理温度の違いは焼結の進行に大きな影響を与え, 高温なほど個々の粒成長が進みサイズが増大する. 粒径の増大は比表面積の減少に繋がり, 色素吸着量の減少, 光電流の減少を招くが, V_{oc} は逆に増加する傾向にある. これは粒成長による全表面積の減少に伴い, 表面欠陥等の再結合サイトも減少することで再結合が抑制されたことが原因であると考えられる. また高温での熱処理は ZnO 粒子同士のネッキングも促進し, 電子のパスが広がり電池の内部抵抗が軽減されたことも要因として挙げられる.

400 °C, 10 分間の熱処理では, 膜を構成する ZnO 粒子の粒径は 20 nm 以下のものが大半であったのに対し, 650 °C, 10 分間の熱処理をおこなったものでは各 ZnO 粒子が 50 nm 以上に成長し, V_{oc} は 0.608 V(熱処理温度 400 °C)から 0.725 V(熱処理温度 650 °C)まで増加した. しかし J_{sc} の減少が著しく, 変換効率はトータルで減少傾向となった.

References 第 4 章 DSSC 光電極における再結合抑制のためのセラミック科学的アプローチ

- [1] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8141-8155.
- [2] F. F.-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem C*, 111 (2007) 6550-6560.
- [3] J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 8774-8782.
- [4] K. Zhu, N. Kopidakis, N. R. Neale, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 25174-25180.

- [5] S. Ueno, S. Fujihara, *Key Engin. Mater.*, 445 (2010) 117-120.
- [6] 山口喬, 柳田博明, ”モダンセラミックサイエンス”, 技報堂出版 (1985).
- [7] 上垣外修己, 神谷信雄共著, ”セラミックスの物理”, 内田老鶴圃 (1998).
- [8] R. M. German, “SINTERING THEORY AND PRACTICE”, John Wiley & Sons, Inc. (1996).
- [9] M. N. Rahaman, “CERAMIC PROCESSING AND SINTERING SECOND EDITION”, Marcel Dekker, Inc., (2003).
- [10] 柳田博明 著, ”セラミックスの科学”, 技報堂出版 (1981).
- [11] 水谷惟恭 著, “セラミックプロセッシング”, 技報堂出版 (1985).
- [12] S. Stevanovic, V. Zeljkovic, N. Obradovic, N. Labus, *Sci. Sinter.*, 39 (2007) 259-265.
- [13] N. Obradovic, S. Stevanovic, V. Zeljkovic, M. M. Ristic, *Powder Metall. Metal Ceram.*, 48 (2009) 182-185.
- [14] A. P. Hynes, R. H. Doremus, R. W. Siegel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 1979-1987.
- [15] M.-Y. Chu, M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 1217-1225.
- [16] T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tanabe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 164 (2004) 199-202.
- [17] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, *J. Polym. Sci. B: Polym Phys*, 49 (2011) 638-648.
- [18] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 179 (2006) 81-86.
- [19] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 71-79.
- [20] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2287-2293.
- [21] M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta A*, 38 (1982) 125-131.
- [22] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 71-79.
- [23] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227-250.
- [24] Y. Du, M.-S. Zhang, J. Hong, Y. Shen, Q. Chen, Z. Yin, *Appl. Phys. A*, 76 (2003) 171-176.
- [25] M. M. Gómez, J. Lu, J. L. Solis, E. Olsson, A. Hagfeldt, C. G. Granqvist, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 8712-8718.
- [26] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382-6390.
- [27] K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding, W. K. Ge, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 20865-20871.

第5章 ナノコーティングによる色素増感太陽電池電極の性能の改善

緒論でも述べたとおり DSSC における開放電圧(V_{OC})は、基本的に電極に用いる酸化半導体の伝導帯下端準位 E_{CB} (或いはフラットバンドポテンシャル)と電解質溶液のポテンシャルの差によってその最大値が決まる。しかし ZnO と TiO_2 の電子構造は、 E_{CB} を含め非常に似ているにも関わらず、ZnO 電極を用いた DSSC から得られる V_{OC} は TiO_2 電極を用いた DSSC から得られる V_{OC} に比べ低いレベルになっている。この原因として考えられるのが、ZnO/電解質溶液界面において、ZnO の伝導帯中の電子が電解質溶液中の酸化体によって奪われる再結合反応である。この再結合速度定数 k_b と実際に測定される V_{OC} の関係は以下の(1-52)式のように表わされる^[1]。

$$V_{OC} = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} k_b [I_3^-]} \right) \quad (1-52)$$

ここで k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 e は電気素量、 I_{inj} は注入電子の電子束、 n_{cb} は伝導帯における電子密度、 $[I_3^-]$ は電解液中の酸化体の濃度を示す。(1-52)式から、再結合速度定数 k_b が減少すれば V_{OC} が増加することが分かる。すなわち再結合速度を低下させる(再結合を抑制する)ことで、 V_{OC} の改善が可能である。再結合を抑制する方法としては、(i)再結合サイトの数を減少させること、(ii)伝導体中の電子を素早く外部に取り出し、再結合確率を減少させること、(iii) ZnO/電解質溶液界面に再結合方向の電子移動に対してエネルギー障壁を構築することなどが挙げられる。第4章では(i)の方法により再結合の抑制を試みており、実際に V_{OC} の増加が確認されたが、同時に膜の表面積が減少するため、色素吸着量の低下、そして変換効率の低下に繋がった。また(ii)の方法では、ロッドやワイヤーなど粒界の少ない構造を持った ZnO アレイを用いてその効果が確認されているが^[2]、これらの一次元構造体はやはり比表面積が低いことから高い変換効率が期待できない。そこで本章では再結合問題を解決すべく、(iii)のアプローチ、すなわち電極へのナノコーティングによって再結合の抑制を試みた。具体的には、 SiO_2 (シリカ)、 Nb_2O_5 (ニオブニア)、 TiO_2 (チタニア)、 ZrO_2 (ジルコニア)をコーティング材料として選択し、三次元の複雑な微細構造を有する多孔質 ZnO 膜を対象としてゾルーゲル反応によるナノコーティングをおこなった。以降はそれぞれのコーティング層の構造について調査するとともに、これらのナノコーティング層が DSSC の電池特性に与える影響について議論する。

5.1 シリカコーティングによる再結合の抑制

ZnO 光電極において問題となる再結合に対し、シリカによる ZnO 電極へのナノコーティングは有効な方法だと考えられる。シリカの伝導帯下端ポテンシャル V_{CB} は -4.48 V (vs. SCE)であり、ZnO のフラットバンドポテンシャルに比べかなりネガティブである^[3]。よっ

て ZnO の伝導帯から電解質への再結合方向の電子移動に対してシリカ層はエネルギー障壁として働くことが期待される。実際にシリカコーティングによって TiO₂ や ZnO 電極を用いた DSSC の性能が改善されたという報告もある^[3,4]。しかし ZnO にシリカをナノコーティングした電極について、コーティング層の構造がセルの性能に及ぼす影響について詳細な調査はなされていない。本項ではまず Core(ZnO)-Shell(SiO₂)粒子の作製をおこない、シリカコーティング層の構造制御について述べていく。その後シリカコーティング ZnO 膜を DSSC の電極へと応用し、シリカ層の構造と電池性能との関係について考察していく。

5.1.1 Core-Shell 型シリカコーティング ZnO 粒子の作製と評価

まず 20 nm 程度の粒径を持つ ZnO ナノ粒子に対してシリカナノコーティングを試みた。ゾルゲル法による、シリコンアルコキシドを原料としたシリカ粒子及び膜の作製は詳細に調査がおこなわれているので^[5-7]、これらを参考にオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を Si 源として用い、加水分解、脱水縮合を進めることで、ZnO ナノ粒子の表面にシリカのナノコーティング膜を生成させることを目的とした。

5.1.2 実験方法 (Core-Shell 型シリカコーティング ZnO 粒子の作製)

コーティング溶液は、TEOS((C₂H₅O)₄Si, 95.0%, Wako), アンモニア水(28% mass/mass, Wako) の比率を変えて水に添加し、超音波攪拌機(USS-1, Nippon Seiki)を用いて超音波処理と同時に攪拌を5分間おこなうことで調製した。TEOS は水とは混ざりあわないが、この処理によって水と TEOS を強制的に混合し反応させている。この溶液に粒径約 20 nm の ZnO 粒子(ZnO-350, Sumitomo Osaka Cement)を加え、1.5~24 時間攪拌をおこなうことでシリカコーティング ZnO 粒子を作製した。このシリカコーティング ZnO 粒子を遠心分離機によって分離した後、95%メタノール変性アルコール(95% Methylated alcohol, TAISEI KAGAKU)とイオン交換水の混合媒(v/v ≈ 1)により洗浄し、再び遠心分離機により分離をおこなうという操作を3回繰り返した。得られた粉体は 60 °C で十分に乾燥をおこなった。Table 5-1 に実験条件をまとめる。Method I において Core-Shell 粒子の作製が可能かどうかを確認し、Method II においてシリカコーティング層の構造のコーティング時間依存性を、Method III においてシリカコーティング層の構造が TEOS/水混合比によりどう変化するかをそれぞれ調査した。

Table 5-1 Experimental conditions for the fabrication of core (ZnO)-shell (SiO₂) particles.

	ZnO [g]	Coating solution			Coating period [h]
		Water [mL]	TEOS/water ratio (v/v)	Aqueous ammonia [μL]	
Method I	0.40	20	0.1	500	24
Method II	0.50	25	0.1	625	1.5 / 3 / 6
Method III	0.50	25	0.004/0.01/0.02	625	1.5

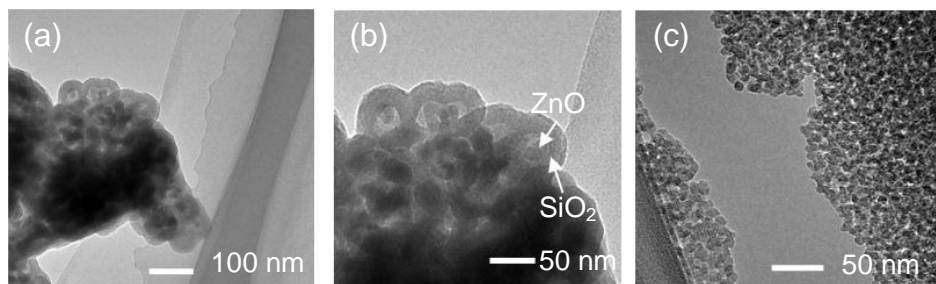


Fig. 5-1 (a, b) TEM images of the ZnO/SiO₂ core-shell particles fabricated by *Method I*. (c) The region where the silica nano-particles assemble.

5.1.3 実験結果及び考察 (シリカコーティング ZnO 粒子のキャラクタリゼーション)

まず *Method I* で得られた粉体の TEM 像を Fig. 5-1 に示す. Fig. 5-1a, b を見ると約 20 nm の粒子の周りに厚いコーティング層が存在しており, 均一に Core-Shell 型粒子が得られていることが分かる. この Core-Shell 型粒子の Core に相当する粒子は, 実験に用いた ZnO 粒子にサイズが近いため, ZnO であると考えられる(Fig. 5-1b). この Core-Shell 型粒子群に対して TEM のエネルギー分散型 X 線(EDX; energy dispersive X-ray)分析をおこない, 算出された粒子の組成を Table 5-2 に示す. 定量分析結果によると Zn が 17 at%, Si が 20 at% とほぼ同

Table 5-2 The composition of the core-shell type particles calculated from the EDX measurement.

Element	Weight [%]	Atomic [%]
O	37.3	62.8
Si	20.6	19.8
Zn	42.1	17.4

量含まれていることが分かる. 従ってこの粒子は Fig. 5-2 のスキームのように, ZnO 粒子の周りを厚いシリカ層が覆っていると考えられる. この Shell がシリカであるということを確認するために, この Core-Shell 型粒子を 500 °C で 1 時間熱処理をおこなった試料と, 0.1 M の塩酸中で 30 分間攪拌をおこなった試料について TEM 観察をおこなった(Fig. 5-3). 熱処理や酸処理によってコーティング層の形状に変化は見られなかったことから, 粒子の周りを

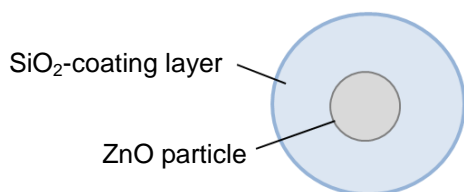


Fig. 5-2 Schematic image of the ZnO/SiO₂ core-shell particle fabricated by *Method I*.

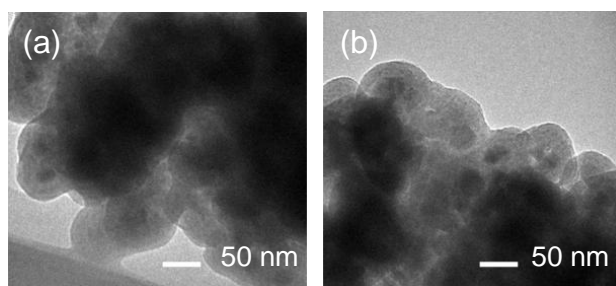


Fig. 5-3 TEM images of the ZnO/SiO₂ core-shell particles; (a) after heating at 500 °C for 1 h and (b) after the HCl treatment.

Table 5-3 The composition of the Core-Shell type particles after the HCl treatment calculated from the EDX measurement.

Element	Weight [%]	Atomic [%]
O	38.8	64.3
Si	20.2	19.1
Zn	41.0	16.6

覆っているのは溶媒や亜鉛化合物ではなく、耐酸性のあるシリカである。Table 5-3 には塩酸処理後の Core-Shell 型粒子に対して、EDX による定量分析をおこなった結果を示す。Table 5-2 と見比べると、塩酸処理によって Zn/Si の原子数比が大きく変化していないことから、ZnO が塩酸に溶けることなく残存していることが分かる。このことからシリカコーティング層が ZnO 粒子を完全に被覆していることが分かり、Method I において Core-Shell 型コーティング粒子の作製、及び ZnO 粒子への耐酸性の付与を達成した。Method I に使用した ZnO は約 5 mmol、TEOS は約 8.7 mmol で、EDX の定量分析結果と照らし合わせると、添加した TEOS に含まれる Si の約 70 at% がシリカ層の形成に使用されたことになる。また残りの

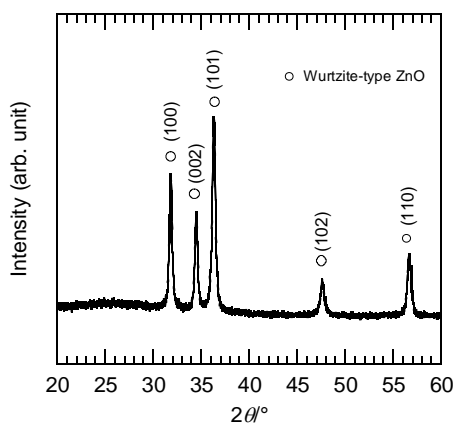
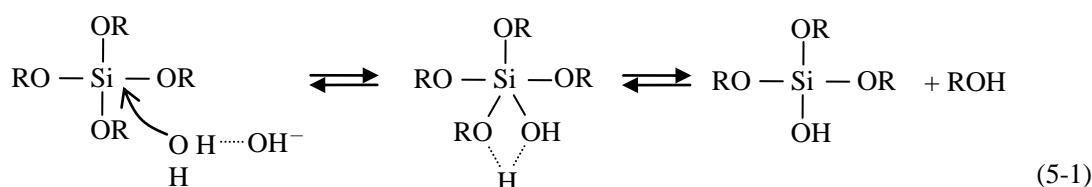


Fig. 5-4 XRD pattern of the ZnO/SiO₂ core-shell particles fabricated by Method I.

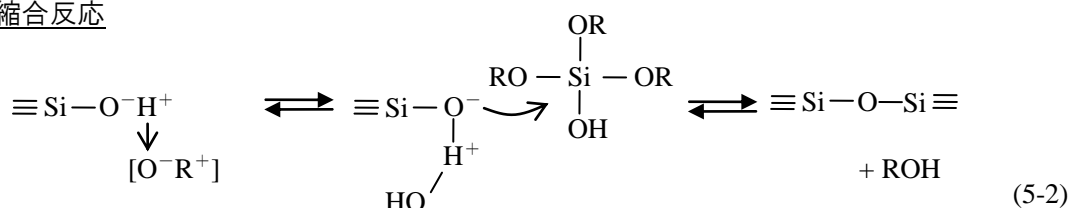
TEOS の一部はシリカナノ粒子の生成によって消費されており、シリカナノ粒子が凝集している様子も見られた(Fig. 5-1c).

この Core-Shell 型 ZnO/SiO₂ 粒子の XRD 測定をおこなうと、Fig. 5-4 に示すように ZnO のピークのみが検出されることから、コーティングによって ZnO 自身に変化し他の化合物を作るということはない。すなわち溶液中では塩基性条件下における TEOS の加水分解、そして縮合反応のみが起こりシリカのゲルネットワークが生成していることになる。この反応に関して様々な反応式が提唱されているが、塩基から放出された水酸化物イオンが間接的に水分子の分極を誘発するか、もしくは自身が直接求核試薬として作用し、TEOS のエトキシ基を OH 基で置換する機構が知られている。その後 OH 基を持ったケイ酸塩同士が脱水縮合反応により、Si-O-Si ネットワークを作る。以下にその代表的な反応式を示す^[7]。

加水分解



縮合反応



塩基性条件下においては、TEOS の複数のエトキシ基が OH 基に置換されるため、脱水縮合によって三次元ネットワークを持つゲルが得られやすくなる^[8, 9]。従って塩基性条件下でシリカのゾルーゲル反応を進めることで、粒子を完全に被覆するような緻密なネットワーク構造が得やすくなる。シリカ層がコーティングという形で ZnO 粒子表面に形成されるのは、ZnO 粒子表面で優先的にシリカの縮合反応が起こるためだと推察される。電気陰性度を考えると、Zn は 1.66、Si は 1.74、O は 3.50 なので、Zn-O の結合が Si-O の結合より分極していることになる。塩基性条件下では S_N2 反応によって縮合反応が起こるため、中心金属の部分電荷が重要な因子となり、より正に分極している Zn に対して縮合反応が起こりやすくなっていると考えられる。

シリカ層の形成が(5-1)、(5-2)式で表わされる反応に基づいているとすると、シリカ層の厚さに影響を与え得る因子として、(i)コーティング時間(攪拌時間)、(ii)TEOS 添加量が挙げられる。そこで実際にこれらの因子がシリカコーティング層の構造にどう影響するのかを、Table 5-1 に示した Method II と Method III の実験により検証した。

Method II を用いて作製したコーティング粒子の TEM 像を Fig. 5-5 に示す。このときのシ

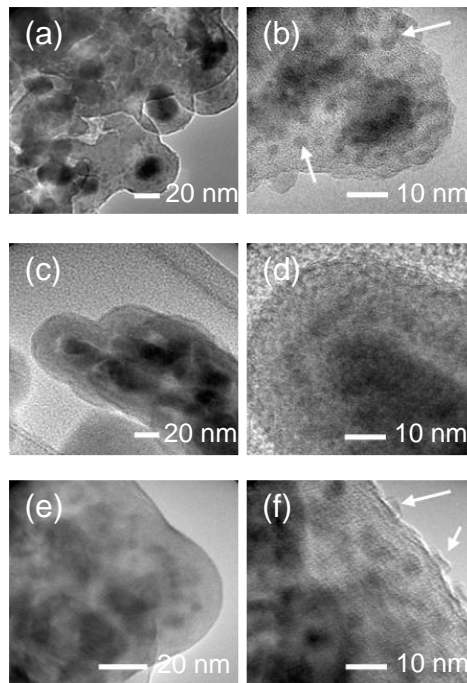


Fig. 5-5 FETEM images of the silica-coated ZnO particles fabricated by *Method II*; the amount of TEOS was fixed at 2500 μL and the coating period was varied among (a, b) 1.5 h, (c, d) 3.0 h, and (e, f) 6.0 h.

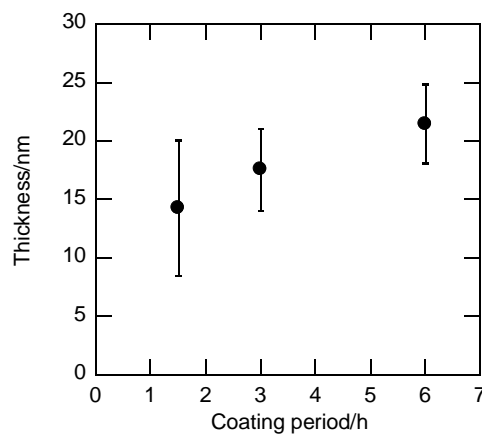


Fig. 5-6 The relationship between the thickness of the silica layer and the coating period (the TEOS/water volume ratio was 0.1).

リカコーティング層の厚さを TEM 像から 10 箇所程度選んで測定し、その平均値をコーティング膜厚と定め、コーティング時間に対してプロットした(Fig. 5-6)。TEM 観察結果から、コーティング時間 24 時間未満でも Core-Shell 型のシリカコーティング層が形成されており、1.5~6.0 時間では厚さが攪拌時間とともに増加していることが分かる。コーティング開始から 1.5 時間でコーティング層の厚さは約 14 nm まで増加し、さらに 6 時間後のコーティング

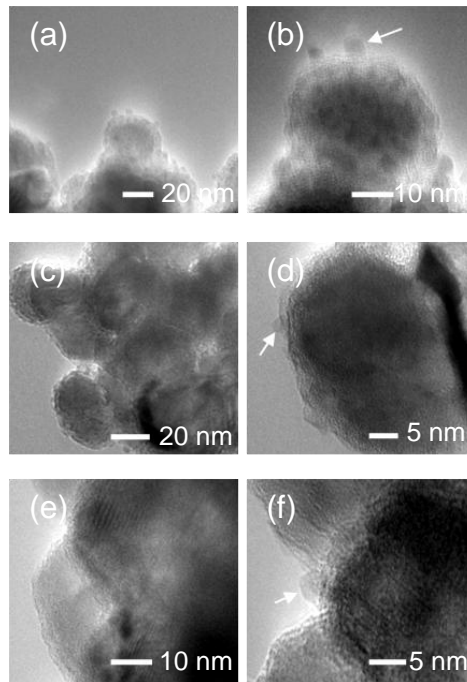


Fig. 5-7 FETEM images of the silica-coated ZnO particles fabricated by *Method III*; the coating period was fixed at 1.5 and the TEOS/water volume ratio was varied among (a, b) 0.02, (c, d) 0.01, and (e, f) 0.004.

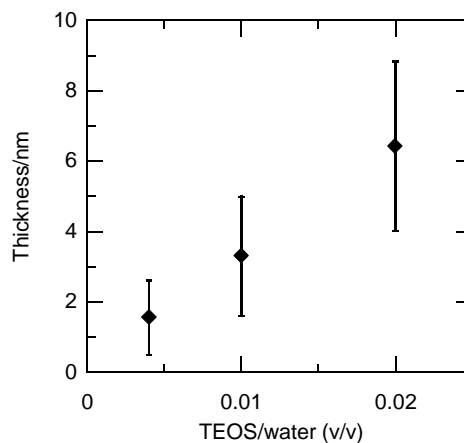


Fig. 5-8 The relationship between the thickness of the silica layer and the TEOS/water volume ratio (the coating period was 1.5 h).

厚は 21.5 nm で、24 時間後のコーティング厚(21.7 nm)とほぼ同程度になっている。これらの実験結果から、シリカコーティング層の形成は 6 時間後にはほぼ終了していると考えられる。また攪拌時間を 1.5 時間よりも短くすれば、厚さ数 nm のシリカコーティング層が ZnO 粒子表面に生成すると予想される。Fig. 5-5b, f の矢印部を見ると、シリカコーティング層の表面に 5 nm 以下の微小な粒子が存在しているが、これはコーティング溶液中で生成したシリカナノ粒子(Fig. 5-1c)が付着したと考えられる。

次に Method III を用いて作製したサンプルの TEM 像を Fig. 5-7 に示す. この実験でも Core-Shell 型シリカコーティング ZnO 粒子が生成していることが分かる. また TEOS/水の混合比に対してコーティング厚変化をプロットすると Fig. 5-8 のようになり, TEOS/水の混合比が増加するとともにコーティングの厚さが増加することが分かる. Method III においても 5 nm 程度のシリカと見られる粒子が付着しているのが分かる(Fig. 5-7b, d, f 矢印部). この Method III において, TEOS/水混合比が 0.004 のとき, 3 nm 未満の厚さのナノコーティング層が ZnO 粒子表面に形成された.

5.1.4 浸漬法によるシリカコーティング ZnO 電極の作製

5.1.3 で見てきたように, TEOS, アンモニア水溶液, 水からなるコーティング溶液を用いて, ZnO ナノ粒子表面に対しシリカ層をコーティングすることができる. また生成するシリカコーティング層の厚さはコーティング時間及び TEOS の溶媒に対する混合比に依存しており, 溶液の組成や反応時間をコントロールすることで, コーティング層の膜厚を制御することができる. 次にこのシリカコーティング溶液を用いて, 浸漬法及びディップコート法によって多孔質 ZnO 膜に対してシリカコーティングをおこない, 生成したシリカコーティング層が DSSC の電池性能に与える影響を調査した. まずは浸漬法によるシリカコーティング電極の作製をおこない, DSSC の性能評価をおこなった.

5.1.5 実験方法 (浸漬法)

コーティングターゲットとして用いる多孔質 ZnO 膜の作製

コーティングターゲットとなる多孔質 ZnO 膜は, 第 3 章にある 1st-CBD 法により作製した. 酢酸亜鉛二水和物($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Wako)を脱水メタノール(99.5%, Wako)に溶解させ, 濃度 0.15 M の溶液を調製した. これをガラス容器に移し, FTO コート基板(10 Ω/\square , Nippon Sheet Glass)を FTO コート面が上を向くように浸漬し, アルミブロック恒温槽(MG-2200, TOKYO RIKAKIKAI)にて 60 °C で 30 時間保持すると基板上に LHZA 膜が生成した. これを 95%メタノール変性アルコールで洗浄した後, 450 °C で 10 分間, 急熱急冷条件で熱処理をおこなうことで多孔質 ZnO 膜を基板上に得た. この方法では基板の両側に膜が得られるが, 浸漬時に下側を向いていた面に生成した膜は使用しないので削り取った. 以降の実験ではこの条件で作製した ZnO 膜をコーティングターゲットとして用いている.

シリカコーティング溶液の調製

シリカは絶縁体であるため, シリカコーティング層が厚すぎると色素から ZnO への電子注入効率が著しく低下し, J_{sc} の減少を招くことが予想される. 従って DSSC 電極への応用を考える場合は, コーティング層をできる限り薄くする必要がある. Fig. 5-6 及び Fig. 5-8 に示されたコーティング時間, TEOS/水混合比と, 生成するシリカコーティングの厚さの関係から, コーティング時間 90 分間未満, TEOS/水混合比 0.004 以下でコーティング条件の

検討をおこなった。そこで今回使用するコーティング溶液組成は TEOS を 0~80 μL , アンモニア水(28% mass/mass)を 500 μL , イオン交換水を 20 mL とし, これらを混合し超音波処理と同時に攪拌を 5 分間おこなうことで調製した。Table 5-4 に実験で使用したコーティング溶液の組成をまとめる。ここで調製したコーティング溶液を以後 S-0~S-80 溶液と呼ぶ。

Table 5-4 The composition of the coating solutions.

Solution	Water [mL]	TEOS [μL]	NH_3 (aq) [μL]
S-0	20	0	500
S-20	20	20	500
S-40	20	40	500
S-80	20	80	500

シリカコーティング(浸漬法)

S-0~S-80 のコーティング溶液に多孔質 ZnO 膜を室温にて浸漬することでコーティングをおこなった。コーティング時間は 30 分間に固定し, コーティング処理後の ZnO 膜は 95% メタノール変性アルコールと水の混合溶液(v/v \approx 1)で洗浄することで, 未反応のコーティング溶液を取り除いた。この膜を乾燥させた後, 0.3 mM に調整した N719 エタノール溶液に 60 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間浸漬し, 色素吸着をおこなった。この浸漬法において S-0, S-20, S-40, S-80 のコーティング溶液によりコーティング処理をおこなった電極を, それぞれ I-0, I-20, I-40, I-80 電極と呼ぶことにする。

セルの組み立ては第 2 章, 2.4.1 項の記載に従い, 色素吸着をおこなった電極をポリエステルフィルムスペーサー(LUMIRROR[®], Toray, 厚さ 50 μm), Pt 対極を用いてサンドイッチ型セルを作製した。以降の実験は特に断りがない限り全てこの方法でセルを作製している。

5.1.6 実験結果及び考察 (浸漬法)

浸漬法により形成されるシリカコーティング層の構造

浸漬法によってシリカコーティング層が形成されているかどうかを調査するため, XPS による分析をおこなった。Si 2p 領域におけるそれぞれの膜の XPS スペクトルを見ると(Fig. 5-9), I-40 と I-80 膜のスペクトルには 102 eV の位置にシリカもしくはシリケート由来の Si 2p のピーク^[10]が見られる。I-0 はシリカ源がコーティング溶液に入っていないためピークは観測されないが, I-20 の膜からも Si 2p 電子由来のピークは見られなかった。

次にこれらのコーティング膜について FT-IR による分析をおこなった。Fig. 5-10 にそれぞれの膜の FT-IR スペクトルを示す。I-20, I-40, I-80 の膜についてはいずれも 1020 cm^{-1} 付近に吸収バンドが見られており, TEOS の混合比が比較的多いコーティング溶液を用いた

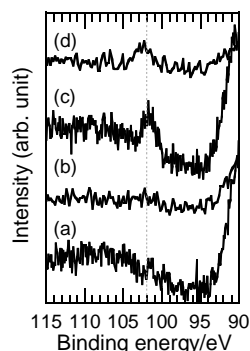


Fig. 5-9 XPS spectra in the Si 2p region for (a) the uncoated film of I-0 and the coated films of (b) I-20, (c) I-40, and (d) I-80.

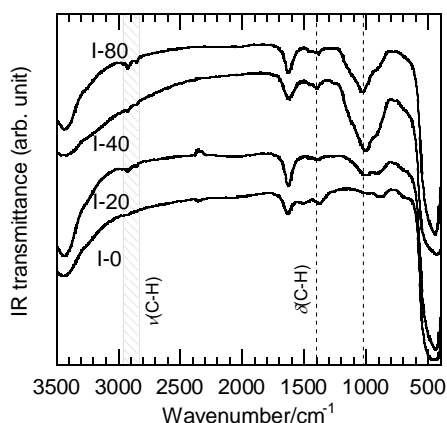


Fig. 5-10 FT-IR spectra of the silica-coated ZnO films prepared by the immersing method; I-0, I-20, I-40, and I-80.

I-40, I-80 の膜においては、この吸収が強くなっている。これはシリカ層の未反応のエトキシシ基に含まれる C-O の伸縮振動が^[11]、または Si-O-Si の横光学モード(TO モード: Transverse optical mode)であり^[12-14]、いずれもシリカが膜中に存在することを示している。また 2850~2950 cm⁻¹ の範囲に C-H 伸縮振動に関する吸収ピーク、1400 cm⁻¹ 付近に C-H 非対称変角振動に関するピークが見られることから、シリカ層に TEOS 由来の未反応のエトキシシ基が残存していると考えられる。I-0 についても、1380 cm⁻¹ 付近に C-H 変角振動に帰属されるピークが観測されるが、これは全ての試料に共通して見られるのでコンタミネーションによるものだと考えられる。XPS 及び FT-IR による分析から、I-20, I-40, I-80 の膜中にはシリカ層が存在していることが分かった。

次に FETEM によりシリカコーティング ZnO 膜の微細構造の観察を試みた。Fig. 5-11a, b に示す I-0 及び I-20 の ZnO 粒子の TEM 像からコーティング層を確認することはできないが、Fig. 5-11c, d に示す I-40 と I-80 のコーティング ZnO 膜において、ZnO 粒子表面にそれぞれ膜厚 1~3 nm, 3~5 nm 程度のシリカ層が生成している様子が観察された。

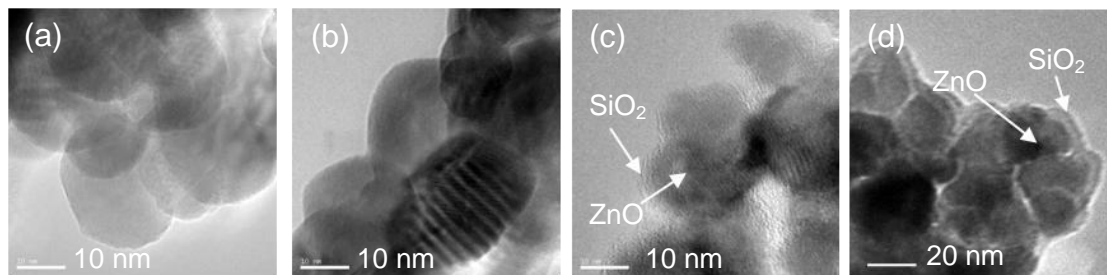


Fig. 5-11 FETEM images of the silica-coated ZnO films; (a) I-0, (b) I-20, (c) I-40, and (d) I-80.

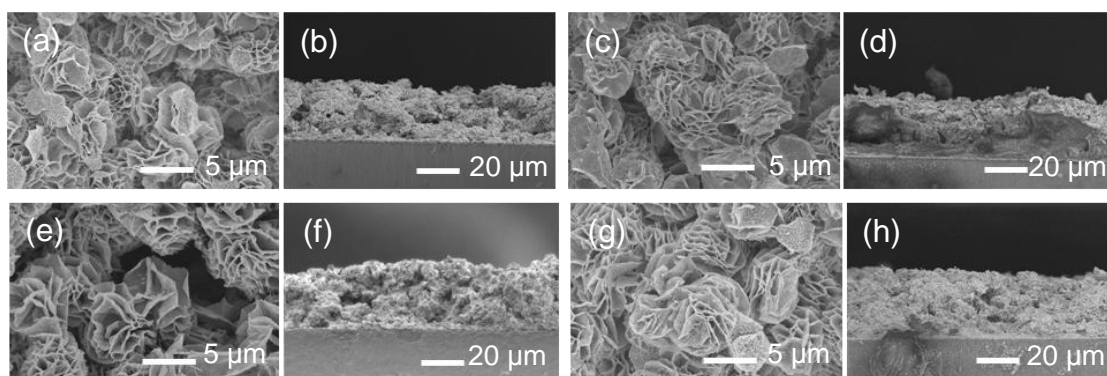


Fig. 5-12 FESEM images of the silica-coated ZnO films; (a, b) I-0, (c, d) I-20, (e, f) I-40, and (g, h) I-80.

コーティング後の膜の FESEM 像を Fig. 5-12 に示す. コーティング前後において膜の形態及び膜厚に大きな変化はなく, ZnO 膜の溶解などは起こっていない. 浸漬法によって, 複雑な三次元ネットワークを有する ZnO 膜に対して膜の構造を破壊することなく, Core-Shell 型のシリカ層をコーティングすることができた.

シリカコーティング ZnO 光電極の電池性能

Fig. 5-13 に I-0~I-80 電極の J - V カーブ及び暗電流-電圧カーブを示す. また J - V 測定から得られたコーティング電極を用いた DSSC の電池性能を Table 5-5 にまとめる. ここには比較のため, コーティング処理をしていない多孔質 ZnO 膜に色素吸着(60 °C, 30 分間)をおこなった電極(uncoated 電極)の性能についても示してある.

まず色素吸着量に着目すると, I-0~I-80 電極の色素吸着量は uncoated 電極の 1.6~1.8 倍となっているが, これは最適な色素吸着時間に差があり, シリカコーティング ZnO 電極に対してより長時間の色素吸着をおこなっているためである.

I-20, I-40 の電極においてコーティング処理による V_{oc} の増加が確認された. これに対し, TEOS を含んでいない S-0 溶液に浸漬した I-0 電極の V_{oc} はコーティング処理を全くおこなっていない uncoated 電極の V_{oc} とほぼ変わらない. また色素吸着量が TEOS/水混合比とともに徐々に減少していくのに対し J_{sc} は急激に減少しており, I-80 電極ではほぼ光電流が流

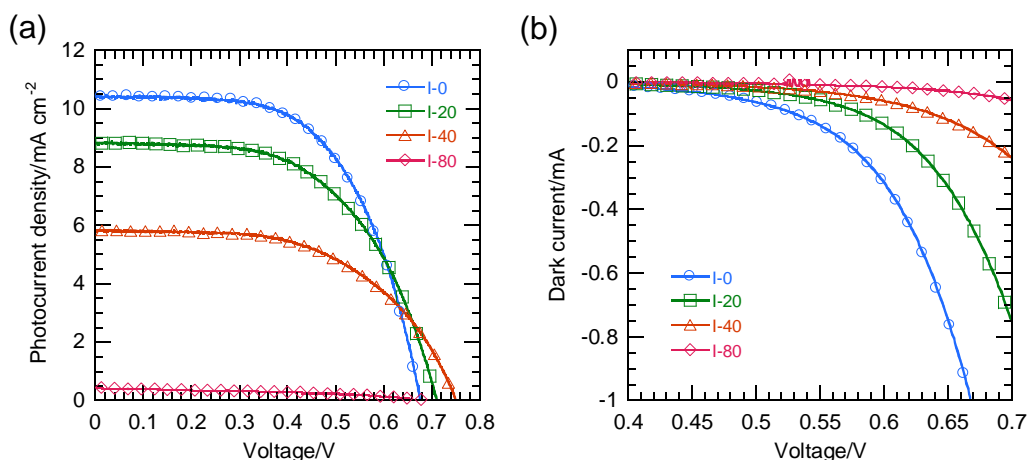


Fig. 5-13 (a) J - V curves and (b) dark current-voltage curves of the cells using the silica-coated ZnO electrodes prepared by the immersing method.

Table 5-5 The performance of the cells using the silica-coated ZnO electrodes prepared by the immersing method.

Electrodes	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]	Dye-adsorption [10 ⁻⁷ mol/cm ²]
uncoated	0.683	11.59	0.578	4.58	1.08
I-0	0.676	10.43	0.596	4.20	1.81
I-20	0.711	8.84	0.563	3.54	1.80
I-40	0.751	5.82	0.557	2.44	1.70
I-80	0.690	0.44	0.393	0.12	1.63

れない。この結果から、形成されるシリカコーティング層が厚くなることで、色素から ZnO への電子注入効率が低下していること示唆される。これはシリカの E_{CB} が -0.20 eV (vs. E_{VAC}) で N719 色素の励起準位 S^* の -3.85 eV (vs. E_{VAC}) に比べ非常に高いため、コーティング層が色素から ZnO 電極への電子注入を妨害するためである。I-80 の電極には 3~5 nm のシリカコーティング層が ZnO 粒子表面に生成しているが(Fig. 5-11d)、このように数 nm 程度のシリカ層が存在することでほぼ電子注入は起こらなくなる。これは Si-O の距離(約 $1.6 \text{ \AA}^{[15]}$)を参考にすると、Si-O 結合数十個分の厚みであり、色素と ZnO の間にその程度のシリカ層が存在するだけで電子移動は著しく妨げられることになる。 J_{sc} から判断して、シリカコーティング ZnO 電極では、注入電子の電子束 I_{inj} が低下していると考えられる。I-80 電極の V_{oc} が I-40 電極よりも減少しているのは、この I_{inj} の低下に起因すると推察される。Fig. 5-13b の暗電流-電圧カーブを見ると、コーティング溶液の TEOS/水混合比が増加するとともに、同バイアス下における暗電流が減少している。これは再結合がシリカコーティング層によって抑制されているためで、ZnO/電解質溶液界面においてシリカコーティング層が再結

合を抑制するエネルギー障壁として働いていることを示唆している。

一方で ZnO 電極のコーティングによる V_{oc} の変化は、フォトアノードのフラットバンドポテンシャル V_{fb} のシフトに起因するとも考えられる。なぜなら理論的なセルの最大開放電圧は、フォトアノードの V_{fb} と電解質溶液のネルンストポテンシャルの電位差に相当するためである (Fig. 1-30)。すなわち ZnO の V_{fb} がシリカコーティング処理によってネガティブにシフトすることで、 V_{oc} が増加した可能性も考えられる。この V_{fb} のシフトによる V_{oc} の増加についての考察は、5.1.12 で述べる。

いずれにせよ $J-V$ 測定の結果から、浸漬法によって ZnO 粒子表面に生成したシリカ層が再結合を抑制し、 V_{oc} を増加させることが分かった。今回のケースでは第 4 章で述べた、ZnO の比表面積を減少させることで表面再結合サイトを減少させ、再結合を抑制する機構とは明らかに異なる。シリカコーティングは V_{oc} を低下させる再結合に対して有効な手段であることが示されたが、変換効率を改善するためには、シリカコーティング層による電子注入効率の低下をできるだけ抑える必要がある。

そこで問題となるのはシリカの被覆率である。I-20 電極においてシリカコーティング層を TEM により観察することができない一方で、XPS や FT-IR による分析及び電池特性の変化からシリカコーティング層は確かに膜内に存在していることが示されている。従って全ての ZnO 表面がシリカで覆われているわけではなく、コーティングは部分的におこなわれていると考えられる。これには、(i)TEOS の加水分解反応速度、或いは縮合速度が遅く、原料のごく一部しか ZnO 表面に化学吸着できない、(ii)吸着サイトとして働くと考えられる ZnO の表面 OH 基などの密度が結晶面ごとに異なっており、吸着サイトが少ない面が存在する、(iii)結晶面ごとにチャージが異なっており、吸着種に対して静電反発を起こす面がある、などが要因として挙げられるが、詳細は分かっていない。Table 5-5 に示すように色素吸着量が TEOS/水の混合比に対して減少するのは、シリカ層の被覆率が上昇し、ZnO の露出面積が減少したため、色素が吸着しづらくなったためだと考えられる。N719 の化学吸着はカルボキシレートが金属原子に対して、キレートすることによって達成されるが^[16-20]、シリカの等電点(IEP)は 1.8 と低く^[21]、エタノール溶液中においても負に帯電していると推察されるのでカルボキシレートと静電反発し、色素吸着が起こりづらくなったと考えられる。さらに言えば、シリカコーティングによる再結合抑制効果は、このように部分的なコーティングであっても効果が期待できることになる。また数 nm のシリカ層によって著しく電子移動が妨げられる状況を考えて、コーティング電極における電子移動の主な機構として唱えられてきたトンネル効果による電子注入機構には大きな疑問が残る。トンネル効果の頻度はエネルギー障壁の厚さ x に対して、 e^{-x} 倍になることが知られており^[22-24]、Kay らはトンネル効果による電子注入に対して、最適な絶縁体コーティング膜の厚さはオングストロームオーダーであるとしている^[25]。以上を踏まえると、これらの絶縁体コーティング電極においては、実際はコーティング層に被覆されていない、酸化物半導体が外部に露出し直接色素と結合している領域から電子注入が起こっていると考えている。

シリカコーティング電極の耐久性

ZnO は両性酸化物で酸にも塩基にも溶解する。また光腐食(photo corrosion)性があり、紫外～可視光を照射することで、接触している溶媒に溶解、もしくは反応し劣化するなど^[26]、化学的耐久性の低い材料である。Core-Shell 型のシリカコーティング層はこれら電極の劣化を防ぎ、化学的耐久性を改善する効果も期待することができる。そこで長期間に渡る電池特性変化を調査し、シリカコーティング ZnO 電極の耐久性を評価した。

電解液の揮発・漏出を防ぐため、セル作製にはポリエステルフィルムスペーサー(LUMIRROR[®])の代わりに、基板との密着性の高いパラフィルム(RARAFILM "M", Pechiney Plastic Packaging, 厚さ約 120 μm)を用いて、セル全体をクリップで挟んで封止した。耐久性の評価は 10 日間に渡って測定をおこなったが、揮発によって電解液が無くなることはなかった。またセルは測定時のみ疑似太陽光に当て、それ以外は暗所にて保管した。

Table5-6 にシリカコーティング ZnO 電極(I-40), 及び比較用にシリカコーティング処理をしていない uncoated 電極の電池特性の変化を示す。またそれぞれの太陽電池特性因子の経時変化を Fig. 5-14 に示す。ここで縦軸の Rate of change は時間 0 min における測定値を基準として、その測定値からの変化率を表わしている。電池特性因子の経時変化を見ると、uncoated 電極及び I-40 電極はどちらも時間とともに V_{oc} がゆるやかに増加し、 J_{sc} は減少する。また ff は大きく増加し、 η は緩やかに増加している。変換効率は 10 日後の時点で 10~30% 向上しており、これには ff の増加が最も寄与している。どちらの電極も最初の数十分間で ff が急激に増加し、それ以降はゆるやかに増加する。測定開始直後の ff の急激な増加は、測定開始から数十分間でセルに起こる変化を考えると、多孔質膜へ電解液が浸透すること起因すると推察される。また 10 日後の J_{sc} は I-40 電極の方が -20%, uncoated 電極が -10% と I-40 電極の方が減少している。これは多くの論文で指摘されているが、電解液中での色素の脱着が原因であると考えられる。特に N719 色素を吸着しにくいシリカでコーティング

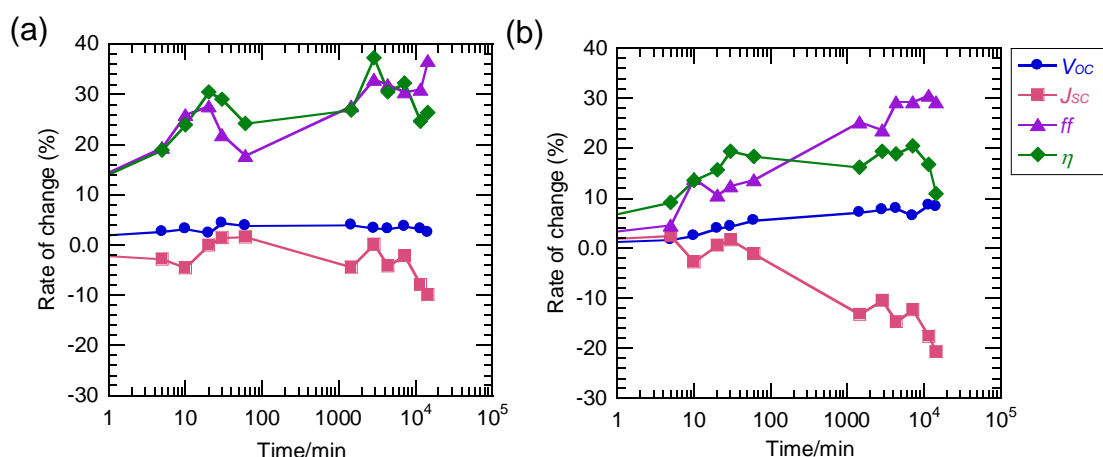


Fig. 5-14 The change of characteristics values of the solar cells with time; (a) the uncoated ZnO electrode and (b) the silica-coated ZnO electrode (I-40).

Table 5-6 Change of the J - V characteristics of the silica-coated ZnO electrode and the uncoated ZnO electrode over the long term.

	time	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]
uncoated	0 min	0.680	10.21	0.397	2.76
	5 min	0.698	9.92	0.474	3.28
	10 min	0.702	9.75	0.500	3.42
	20 min	0.696	10.21	0.507	3.60
	30 min	0.710	10.36	0.484	3.56
	1 h	0.706	10.37	0.468	3.43
	1 day	0.707	9.76	0.507	3.50
	2 day	0.703	10.22	0.528	3.79
	3 day	0.702	9.79	0.524	3.60
	5 day	0.705	10.00	0.518	3.65
	8 day	0.702	9.41	0.520	3.44
	10 day	0.697	9.21	0.543	3.49
Silica-coated ZnO (I-40)	0 min	0.721	5.94	0.431	1.85
	5 min	0.733	6.09	0.451	2.02
	10 min	0.739	5.78	0.491	2.10
	20 min	0.750	5.98	0.477	2.14
	30 min	0.753	6.04	0.485	2.21
	1 h	0.761	5.88	0.490	2.19
	1 day	0.773	5.16	0.540	2.15
	2 day	0.777	5.32	0.533	2.21
	3 day	0.779	5.07	0.557	2.20
	5 day	0.768	5.21	0.557	2.23
	8 day	0.783	4.90	0.563	2.16
	10 day	0.781	4.71	0.557	2.05

した電極においては、より脱着が起こり易いと考えられる。また V_{oc} の変化に関しては、10 日後の時点で I-40 電極において約 10% 増加し、uncoated 電極では約 5% 増加した。I-40 電極では、10 日後の時点で $V_{oc} = 0.78$ V という TiO_2 に匹敵するレベルの高い V_{oc} が得られている。従ってシリカコーティングにより V_{oc} についての耐久性が向上した。今回の耐久性評価において、uncoated 電極、I-40 電極は、10 日後も変換効率が低下することなく、動作を確認することができた。しかし J_{sc} に大幅な減少傾向が見られるので、今後は色素の脱着を防ぐ対策が必要である。

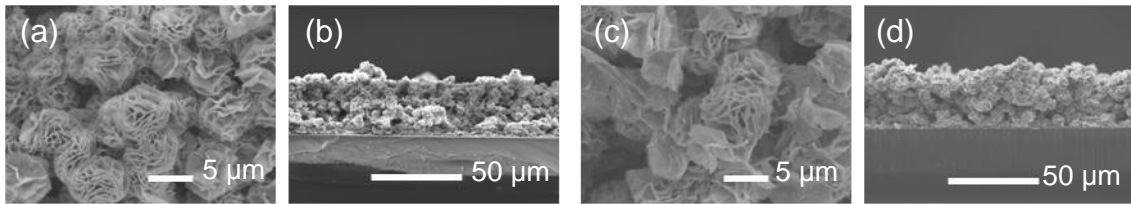


Fig. 5-15 FESEM images of (a) the uncoated ZnO electrode and (b) the I-40 electrode, and FESEM images of the cross-section of (c) the uncoated ZnO electrode and (d) the I-40 electrode after the endurance examination.

また電解質溶液に 10 日間浸漬した膜をエタノールで洗浄し、FESEM によって観察した (Fig. 5-15). この FESEM 像を見る限り 10 日間の測定期間内では、シリカコーティング処理の有無に関わらず膜の表面形態及び膜厚に変化はないことが分かる. またこれらの電極を FT-IR によって分析した結果を Fig. 5-16 に示す. uncoated 電極, I-40 電極膜に対して化学吸着している N719 色素は 10 日後も同じ位置に吸収ピークが現われている. これらの吸収ピークは ZnO 膜に吸着した N719 によるもので, 2110 cm^{-1} 付近に N719 の持つ NCS に由来する吸収, 1620 cm^{-1} 付近及び 1380 cm^{-1} 付近にはカルボキシレート (COO^-) の非対称伸縮振動, 対称伸縮振動による吸収, 1540 cm^{-1} 付近には bipyridyl 環の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動による吸収, 1470 cm^{-1} 付近には TBA に由来する吸収がそれぞれ確認できる^[16-20]. 従って N719 は長期間に渡って電解質溶液に浸漬した場合も, 各電極に対して bidentate 或いは bridging によって酸化物に結合しており, ZnO に結合している N719 に関して劣化等は見られない.

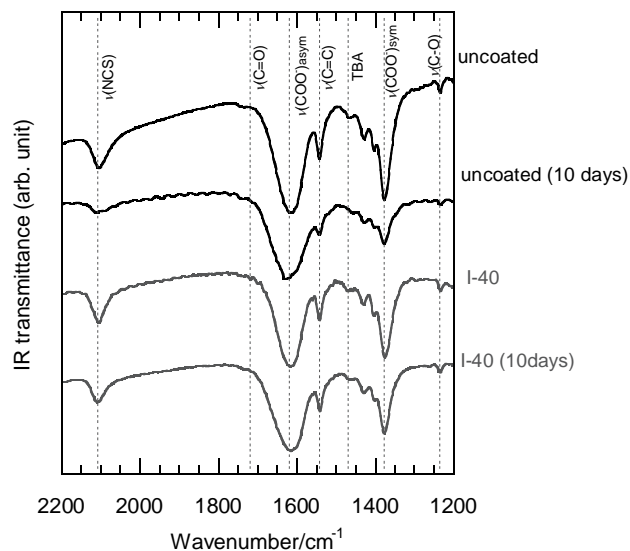


Fig. 5-16 FT-IR spectra of the uncoated and the I-40 electrodes before and after the endurance examination.

5.1.7 ディップコート法によるシリカコーティング ZnO 電極の作製

5.1.5では浸漬法を用いて ZnO 電極へのシリカコーティングをおこなったが、シリカ層による再結合の抑制効果から V_{oc} が増加する一方で、 J_{sc} が大きく低下するという結果が得られた。これはシリカコーティング層が厚く、再結合のみならず色素から半導体への電子注入もシリカ層によって妨害されたためだと推察される。このようにシリカ層の膜厚、あるいは被覆率といった因子が電池性能に大きく関与するため、コーティング膜の構造をより精密にコントロールする必要がある。そこで均質な薄膜を得るのに適したディップコート法を採用し、コーティング溶液の組成を調整することで、ZnO 膜に形成されるシリカコーティング層の構造制御を試みた。またディップコート法により得られたシリカコーティング ZnO 膜を DSSC へと応用し、浸漬法により得られたシリカコーティング ZnO 電極との電池性能と比較し、シリカコーティング層の構造と電池性能との関係についてより詳細に調査をおこなう。

5.1.8 実験方法 (ディップコート法)

コーティング溶液には Table 5-4 に示す S-0, S-20, S-40, S-80 の溶液を用いた。溶液組成はイオン交換水 : 20 mL, TEOS : 0~80 μ L, アンモニア水(28% mass/mass, Wako) : 500 μ L である。これらのコーティング溶液にディップコーター(MS215, ASUMI GIKEN)を用いて多孔質 ZnO 膜を浸漬し、速やかに 0.10 mm/sec の速度で引き上げた。コーティング後の膜は、95% メタノール変性アルコールとイオン交換水の混合溶液(v/v \approx 1)を用いて洗浄し、未反応のコーティング溶液を除去した。この膜を乾燥させた後、0.3 mM に調整した N719 エタノール溶液に 60 $^{\circ}$ C で 30 分間浸漬し、色素吸着をおこなった。ディップコート法を用いて S-0, S-20, S-40, S-80 のコーティング溶液によりコーティング処理をおこなった電極を、それぞれ D-0, D-20, D-40, D-80 電極と呼ぶことにする。

5.1.9 実験結果及び考察 (ディップコート法)

ディップコート法により形成されるシリカコーティング層の構造

まず D-0~D-80 膜に対してシリカ層の存在を確かめるため XPS による分析をおこなった。Fig. 5-17 に各シリカコーティング ZnO 膜の XPS スペクトルを示す。D-40, D-80 の膜の Si 2p 領域における XPS スペクトルには、102~103 eV 位置にシリカもしくはシリケートにおける Si 2p 電子由来のピーク^[10]がわずかに見られる。このことから少なくとも D-40, D-80 膜にはシリカコーティング層が存在しているが、D-20 膜に関して、シリカ層が存在しているかどうかは XPS による結果からは判断できない。そこで FT-IR によるシリカ層の検出を試みた。Fig. 5-18 にそれぞれのシリカコーティング ZnO 膜の FT-IR スペクトルを示す。この D-40, D-80 の膜のスペクトルにおいて 1020 cm^{-1} 付近に見られるピークは、シリカ層に含まれる未反応のエトキシ基による C-O の伸縮振動^[11]、或いは Si-O-Si の TO モード^[12-14]による吸収と一致する。いずれの場合も、D-40, D-80 の膜中に TEOS から生成するシリカ層が

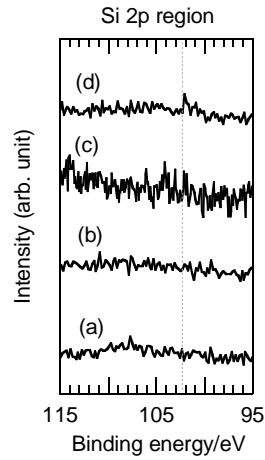


Fig. 5-17 XPS spectra in the Si 2p region for (a) the uncoated film of D-0 and the coated films of (b) D-20, (c) D-40, and (d) D-80.

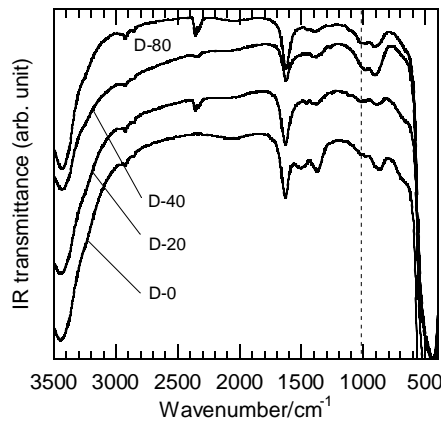


Fig. 5-18 FT-IR spectra of the silica-coated ZnO films prepared by the dip-coating method; D-0, D-20, D-40, and D-80.

存在することが示唆される。D-20 膜の FT-IR スペクトルを見ると、やはり 1020 cm^{-1} 付近にピークがわずかに見られるが、D-40 や D-80 に比べピークは非常に小さい。これらの結果から、全てのシリカコーティング膜、D-20~D-80 においてシリカ層の存在が確認されたが、D-20 膜に存在するシリカは D-40 や D-80 膜に比べ微量であると言える。

次にこれらのシリカコーティング ZnO 膜について FETEM によるシリカ層の観察を試みた。Fig. 5-19 に uncoated 膜及び D-40 膜の FETEM 像を示す。D-40 膜では 1 nm 以下の薄い層が ZnO 粒子表面の一部に確認され、部分的にシリカ層によってコーティングされている様子が分かる。他の D-20, D-80 の膜においてはシリカコーティング層の存在は確認できなかったが、存在するシリカ層が非常に薄く観察が困難であったか、もしくはシリカ層の形成が部分的で、被覆率が低かったと推察される。

ディップコート法におけるシリカ層の形成には、(1)ZnO 表面に存在する OH 基とシラノー

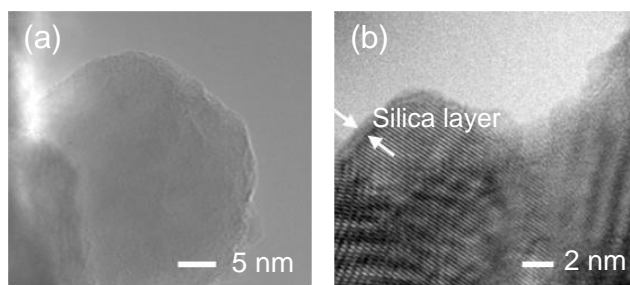


Fig. 5-19 FETEM images of (a) the uncoated ZnO film and (b) the D-40 film.

ル基の脱水縮合反応による化学的な吸着と、(2)ZnO 膜に物理吸着した TEOS 或いはその誘導体の物理吸着がともに関与していると考えられる。ここで物理吸着した TEOS 及び誘導体は、空気中の水分、或いは洗浄で使用する水によって加水分解し、ZnO または既に生成しているシリカ層と脱水縮合することで、コーティング層の形成に寄与する。

また FESEM によりこれらのコーティング膜の表面構造及び膜厚を観察した結果を Fig. 5-20 に示す。ディップコート法によるコーティング処理後も ZnO 膜の形態及び膜厚には大きな変化が見られず、花卉状の構造も維持されていることが分かる。

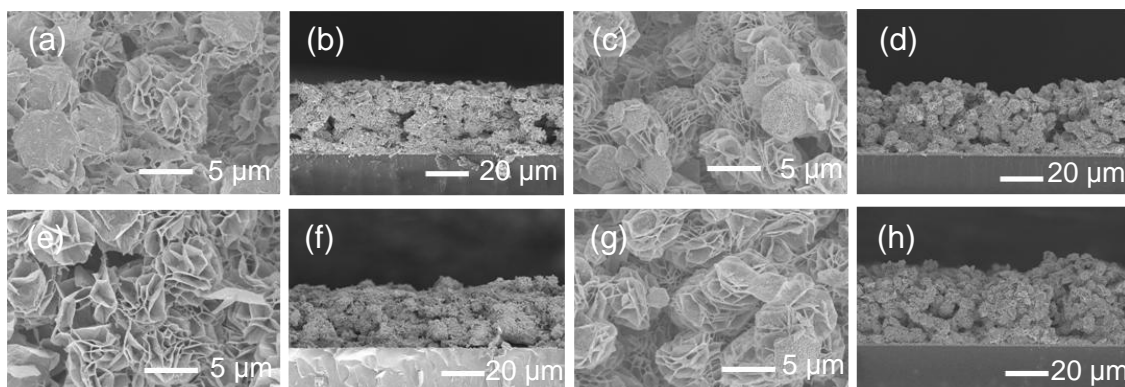


Fig. 5-20 FESEM images of the silica-coated ZnO films; (a, b) D-0, (c, d) D-20, (e, f) D-40, and (g, h) D-80.

シリカコーティング ZnO 光電極の電池性能

Fig. 5-21 に D-0~D-80 電極の J - V カーブ及び暗電流-電圧カーブを示す。また J - V 測定から得られたコーティング電極の電池性能を Table 5-7 にまとめる。ここには比較のため、多孔質 ZnO 膜にコーティング処理をせず色素を吸着させた uncoated 電極の性能についても示してある。Table 5-7 を見ると、D-0 及び D-20 電極には V_{oc} の増加が見られなかった。これに対して D-40、D-80 の電極については V_{oc} がそれぞれ 0.726、0.724 V まで増加しており、Fig. 5-21b の暗電流-電圧カーブを見ると、D-40、D-80 電極では再結合が抑制され、同バイアス下での暗電流が D-0 と D-20 に比べ大きく減少している。従って D-40 及び D-80 電極においてはシリカコーティング層が ZnO 表面に生成し、再結合に対してエネルギー障壁とし

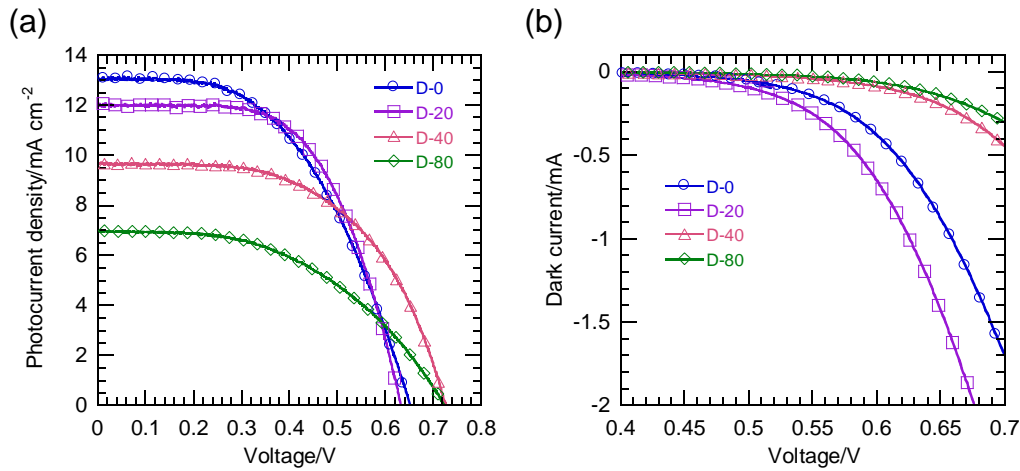


Fig. 5-21 (a) J - V curves and (b) dark current-voltage curves of the cells using the silica-coated ZnO electrodes which were coated with the solutions containing various amounts of TEOS by the dip-coating method.

Table 5-7 The performance of the cells using the silica-coated ZnO electrodes prepared by the dip-coating method.

Sample	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]	Dye-adsorption [10 ⁻⁷ mol/cm ²]
uncoated	0.683	11.59	0.578	4.58	1.08
D-0	0.653	13.03	0.507	4.31	1.17
D-20	0.632	12.00	0.598	4.54	1.03
D-40	0.726	9.67	0.562	3.95	0.97
D-80	0.724	6.96	0.487	2.46	1.04

で働いていたことを示している。しかし D-20 電極では再結合抑制による効果が見られないことから、形成したシリカコーティング層が微量で、膜の大部分において ZnO が表面に露出していたためであると考えられる。

一方 J_{sc} に注目すると、シリカコーティング層による再結合抑制効果が得られた D-40、D-80 電極は浸漬法により作製した電極(I-40 や I-80)に比べ高い J_{sc} を維持しており、ディップコーティング法によって形成されるシリカコーティング層の構造が、浸漬法で形成されるそれとは大きく異なっていることを示唆している。しかし uncoated 電極の J_{sc} に比べ、これらのシリカコーティング ZnO 電極の J_{sc} は 20%~35%程度減少するため、最終的に変換効率は低下した。

浸漬法とディップコート法の違い

以上の結果からコーティング方法の違いが形成するシリカコーティング層の構造にもた

らす影響について考える。ZnO 膜自体の厚さや表面形態については、どちらの方法によってコーティングをおこなっても大きな変化はないことから、 V_{oc} の増加をはじめとする電池特性の変化はシリカコーティング層の構造の差に起因していると考えられる。どちらの方法でも、ZnO 電極に対して再結合抑制効果を持つようなシリカコーティング層の形成が達成されているが、浸漬法では大きな J_{sc} の減少を伴っていた。一方でディップコート法では J_{sc} が比較的高いレベルで維持されていた。この結果から浸漬法とディップコート法によって形成されるシリカコーティング層の構造の差は、色素から ZnO 電極中への電子注入効率に影響していると考えられる。ここでいう構造の差とは、コーティング層の厚さや被覆率の差であり、浸漬法ではコーティング層が厚く、被覆率が高いため、多くの ZnO/電解質溶液界面において再結合抑制効果が得られるので V_{oc} の増加分は浸漬法の方が大きくなる^[27]。現に XPS, TEM, FT-IR の分析結果がその事実を裏付けており、浸漬法においてはより多くのシリカ層の存在が示唆され、より厚いコーティング層が形成されることが分かっている。一方のディップコート法によって形成されるシリカコーティング層は薄く、被覆率が低い。従って電極表面は ZnO が露出した領域が浸漬法によって作製したコーティング電極に比べて多く、より多くの色素が直接 ZnO に結合しているため、 J_{sc} が比較的高くなったと考えられる。

浸漬法とディップコート法の本質的な差異はコーティング時間である。浸漬法では 30 分間 TEOS を含んだコーティング溶液に電極が接触しているが、ディップコーティングにおいては電極とコーティング溶液が接触するのは 4 分以下であり、それぞれの方法においてコーティング溶液中の TEOS のゾルーゲル反応の進行には大きな差が生じると考えられる。これは Fig. 5-6 に示すコーティング層の厚さとコーティング時間の関係からも明らかである。従ってシリカのような絶縁体をコーティングする場合は、薄く、‘まばらな’構造を持つコーティング層を形成する方がよく、そのためにはコーティング溶液組成、コーティング時間を検討し、原料である金属塩、或いは金属アルコキシドのゾルーゲル反応を制御する必要がある。

5.1.10 シリカコーティング電極の熱処理による効果

これまではシリカコーティング処理をおこなった後、乾燥のみおこなって電極へと応用していたが、この際シリカ層には TEOS 由来のエトキシ基や未反応のシラノール基が数多く残っており、これらの未反応部が電子移動や色素吸着を阻害している可能性もある。そこでディップコート法によりシリカをコーティングした ZnO 膜を熱処理し、これらの未反応部を取り除くことで、電池性能にどのような変化があるかを確かめた。

5.1.11 実験方法 (シリカコーティング電極の熱処理)

コーティングターゲットにはこれまで同様、CBD 法によって作製した多孔質 ZnO 膜を用いた。またコーティング方法にはディップコート法を選択した。コーティング溶液には Table

5-4 に示す S-40 の溶液を用いた。すなわち溶液組成はイオン交換水 : 20 mL, TEOS : 40 μ L, アンモニア水(28% mass/mass, Wako) : 500 μ L である。この S-40 コーティング溶液にディップコーターを用いて多孔質 ZnO 膜を浸漬し, 速やかに 0.10 mm/sec の速度で引き上げた。コーティング後の膜は, 95% メタノール変性アルコールとイオン交換水の混合溶液(v/v \approx 1)を用いて洗浄し, 未反応のコーティング溶液を除去した。膜を乾燥させた後, 400~600 $^{\circ}$ C で 10 分の熱処理をおこなった。ここで得られた 400~600 $^{\circ}$ C で熱処理をおこなったシリカコーティング ZnO 膜をそれぞれ Si-400, Si-500, Si-600 膜と呼ぶ。

これらのコーティング膜を DSSC に応用する際には, これらの膜を 0.3 mM に調整した N719 エタノール溶液に 60 $^{\circ}$ C で 30 分間浸漬し, 色素吸着をおこなった。

5.1.12 実験結果及び考察

シリカコーティング層のキャラクタリゼーション

S-40 コーティング溶液を用いてディップコート法によりシリカ層が生成することは 5. 1. 10 で確認済みであるが, 熱処理後の膜についても XPS による分析をおこなった。Fig. 5-22 に Si-400~Si-600 の Si 2p 領域の XPS スペクトル及び Zn 2p 領域の XPS スペクトルを示す。

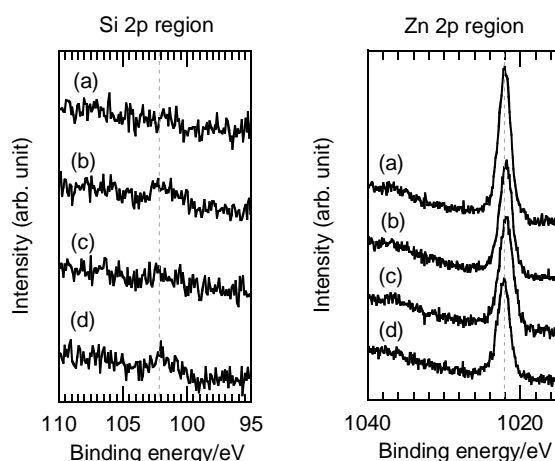


Fig. 5-22 XPS spectra in the Si 2p and the Zn 2p regions for (a) the uncoated film and the coated films of (b) Si-400, (c) Si-500, and (d) Si-600.

シリカコーティング処理をおこなった膜の Si 2p 領域の XPS スペクトルにおいて, 102 eV の位置にシリカもしくはシリケート由来の Si 2p のピーク^[10]が見られることから, Si-400~Si-600 の膜内にシリカ層の存在が確認された。また Zn 2p 領域の XPS スペクトルを見ると, 1022 eV の位置に Zn 2p_{3/2} 電子由来のピークが見られ, いずれの電極においてもピークシフトは見られなかった。また XRD からは ZnO の回折ピークのみが検出されていることから, ZnO とシリカは化合物を作ることなく, 400~600 $^{\circ}$ C の熱処理後もコーティング膜内に独立して存在していると考えられる。

次に未反応のエトキシ基, 或いはシラノール基が熱処理によって除去されたかを FT-IR に

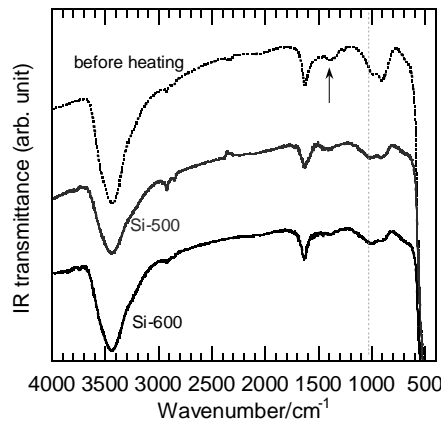


Fig. 5-23 FT-IR spectra of the silica-coated ZnO films prepared by the dip-coating method before and after heating.

より確認した。Fig. 5-23 に熱処理前の膜(D-40), Si-500, Si-600 の膜の FT-IR スペクトルを示す。熱処理前の膜において 1400 cm^{-1} 付近に現われている C-H 非対称変角振動に帰属されるピークが、熱処理後の Si-500 と Si-600 においてほとんど見られず、 1020 cm^{-1} 付近に見られる未反応のエトキシ基に含まれる C-O の伸縮振動^[11], もしくは Si-O-Si の TO モード^[12-14]による吸収ピークが、熱処理後は小さくなっていることが確認できる。従って 1020 cm^{-1} に現われるピークはこの両方の吸収が関与しており、熱処理によってエトキシ基が熱分解することで、C-O 伸縮振動による吸収が無くなるため、Si-500 及び Si-600 ではピークの減少が見られたと考えられる。

次に FETEM によりシリカコーティング層の観察を試みた。Fig. 5-24 に示す FETEM 像では、厚さ数 nm のシリカ層が ZnO 粒子表面を覆っている様子が分かる。このようにシリカコーティング層は ZnO 粒子表面にコーティングされていることが分かったが、FETEM の観察において ZnO 粒子表面にシリカ層が確認できない領域も存在していたため、コーティングは部分的であり、完全に ZnO 粒子を覆っている訳ではない。Si-400~Si-600 のコーティング ZnO 膜の表面構造を FESEM により観察すると、コーティング処理及び熱処理をおこなっ

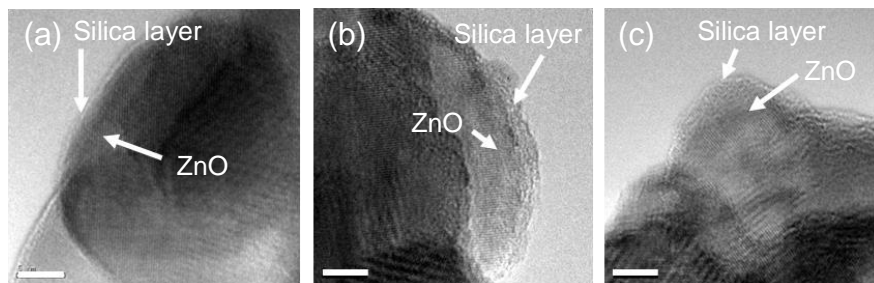


Fig. 5-24 FETEM images of the silica-coated ZnO films prepared by the dip-coating method after heating; (a) Si-400, (b) Si-500, and (c) Si-600.

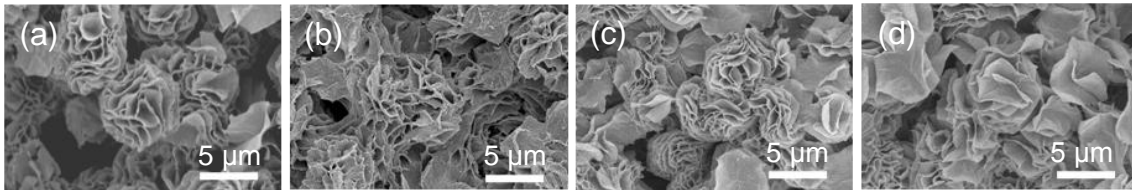


Fig. 5-25 FESEM images of (a) the uncoated ZnO film and the silica-coated ZnO films prepared by the dip-coating method after heating, (b) Si-400, (c) Si-500, and (d) Si-600.

た後もコーティングターゲットとして用いた多孔質 ZnO 膜に見られる花卉状構造が維持されていることが分かった(Fig. 5-25). また ZnO 膜の膜厚にも大きな変化は見られなかった. 塩基性のコーティング溶液を用いているので, 多少の溶解が起こる可能性はあるが, シリカコーティング層が ZnO 表面をすぐに覆うため, コーティングされた箇所からはそれ以上の溶解は起こらなくなる. すなわちシリカ層は ZnO 膜の化学的耐性の向上にも寄与している.

シリカコーティング ZnO 膜の熱処理が電池性能に及ぼす影響

J - V カーブ及び暗電流-電圧カーブを Fig. 5-26 に示す. また J - V 測定から得られた各電極の電池特性を Table 5-8 にまとめる. ここには比較のため, コーティング処理をおこなっていない ZnO 膜(uncoated 膜)に同条件で色素吸着をおこなった電極のデータも示す.

シリカコーティングをおこなった Si-400, Si-500, Si-600 の電極で V_{oc} の増加が確認され, いずれもコーティングをおこなっていない ZnO 電極より 40 mV 程度高い値を示した. Fig. 5-26b の暗電流-電圧カーブを見ると, コーティングをおこなっていない ZnO 電極に比べて, Si-400~Si-600 の電極における暗電流は同バイアス下で小さくなっており, これは ZnO 中か

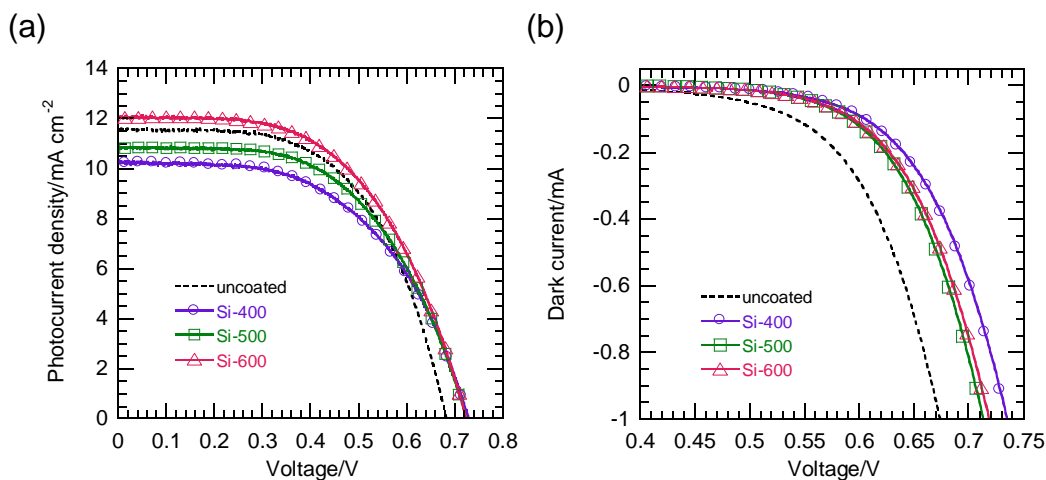


Fig. 5-26 (a) J - V curves and (b) dark current-voltage curves of the cells using the uncoated ZnO film and the silica-coated ZnO films prepared by the dip-coating method after heating.

Table 5-8 The performance of the cells using the silica-coated ZnO films prepared by the dip-coating method after heating.

Sample	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]	Dye-adsorption [10 ⁻⁷ mol/cm ²]
Uncoated	0.683	11.59	0.578	4.57	1.08
Si-400	0.729	10.28	0.541	4.05	0.86
Si-500	0.725	10.87	0.557	4.39	0.88
Si-600	0.724	12.05	0.550	4.80	0.89

ら電解質溶液への電子移動が減少していることを示しているので、シリカのナノコーティング層が再結合に対してエネルギー障壁として働き再結合を抑制していることが示唆される。

一方、シリカコーティングによる ZnO 電極の V_{fb} のネガティブシフトも、セルの V_{oc} を増加させる要因として挙げられるので、三極式セルを用いてコーティング処理前後における ZnO 電極(uncoated 電極, Si-600 電極)の V_{fb} の測定を試みた。なおこの電気化学測定には、色素吸着をおこなっていない ZnO 電極を用いた。参照電極に Ag/Ag⁺電極を用いて、リニアースweepボルタンメトリー(LSV)測定をおこなった結果を Fig. 5-27 に示す。Fig. 5-27 において V_{fb} は電流の立ち上がるポテンシャルに相当し、uncoated ZnO 及び Si-600 電極の V_{fb} はどちらもおよそ -0.40 V (vs. Ag/Ag⁺)である。従ってシリカによるコーティング処理は電極の V_{fb} には影響を与えておらず、 V_{oc} の増加は主にシリカコーティング層による再結合の抑制によるものと考えられる。

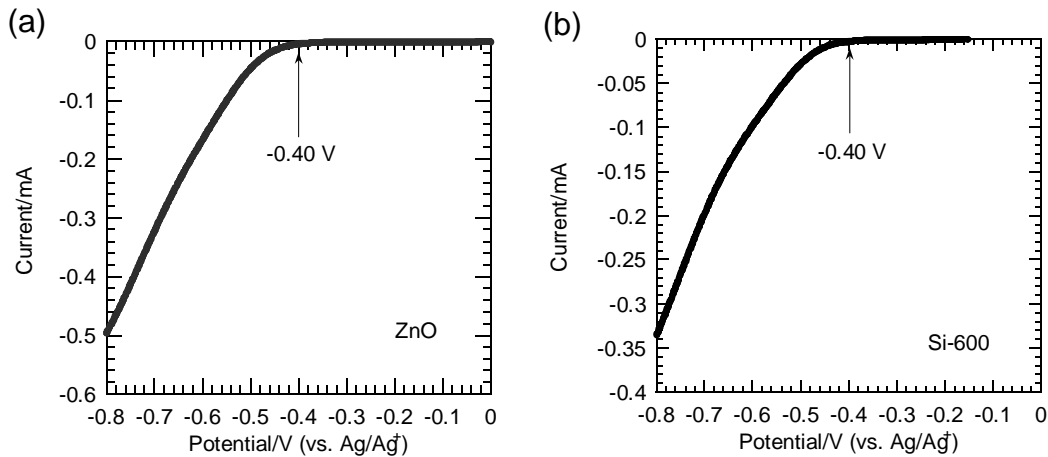


Fig. 5-27 Current-potential (vs. Ag/Ag⁺) curves for (a) the ZnO electrode and (b) the Si-600 electrode.

またシリカコーティングには再結合抑制以外の効果もあることが分かった。Fig. 5-28 にコーティングをおこなっていない uncoated 膜、コーティング処理をおこなわず 600 °C、

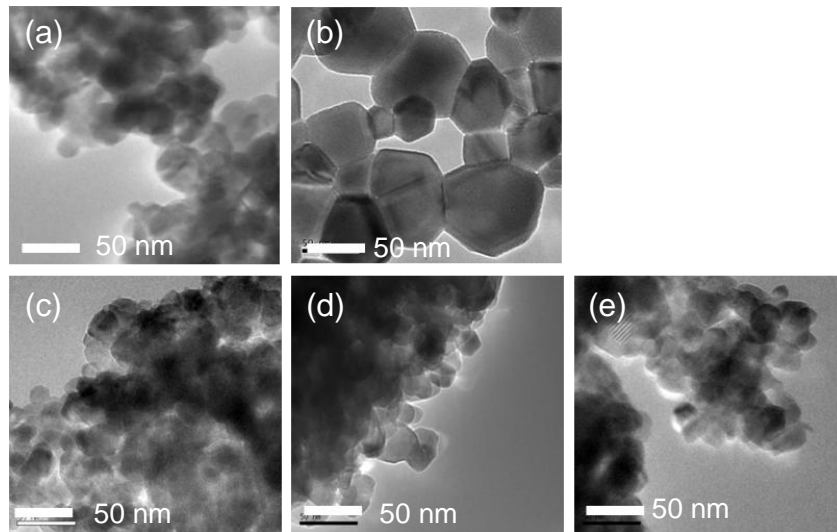


Fig. 5-28 FETEM images of (a) the uncoated ZnO film, (b) the uncoated/heated ZnO film, and the silica-coated ZnO films after heating, (c) Si-400, (d) Si-500, and (e) Si-600.

10 分間の熱処理のみをおこなった膜(uncoated/heated), Si-400~Si-600 の膜の低倍率の TEM 像をそれぞれ示す. するとコーティングをおこなわず熱処理した uncoated/heated 膜を構成する ZnO 粒子は粒成長により 100 nm 程度まで粒子サイズが大きくなっているのに対し, コーティングをおこなった Si-400~Si-600 の膜では熱処理後も uncoated 膜の ZnO 粒子とほぼ変わらない約 20 nm の ZnO 粒子から構成されていることが分かった. 従ってシリカナノコーティング層は ZnO の粒成長を抑制する効果があり, これはシリカコーティング層が ZnO 粒子の表面に存在することで, 粒成長に關与する物質移動を妨害しているためであると考えられる(Fig. 5-29).

次にこれら焼成後の Si-400~Si-600 電極の性能を, 焼成前の D-40 電極(5. 1. 9 参照)と比較すると, V_{oc} は熱処理の有無に関わらず同程度であるのに対して, J_{sc} は焼成後の Si-400~Si-600 電極の方が大きくなっている. 焼成によってコーティング層内に残存してい

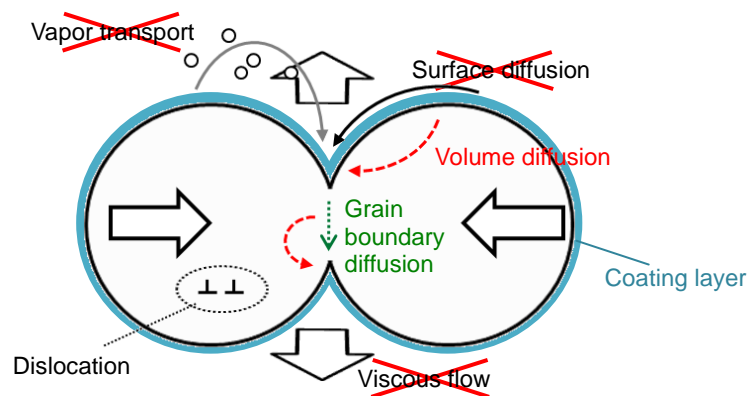


Fig. 5-29 Possible mechanisms of the suppression of grain growth by the coating layer. Mass transportation is disturbed by the substance located at the particle surface.

たエトキシ基を除去したことで、トンネル効果による電子注入効率が増加した可能性もあるが、高温で焼成するほど J_{SC} が増加していることを説明できない。従って、シリカコーティング電極を焼成することにより、部分的に ZnO 粒子同士のネッキングが促進される、或いは粒子内の欠陥が減少することで電子輸送が効率的におこなわれるようになり、電子収集効率が改善したことが、焼成による J_{SC} 増加の主要因であると考えられる。

5.2 ニオビアコーティングによる再結合の抑制

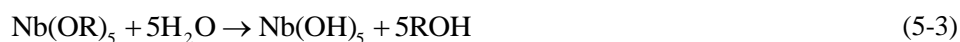
5.1 項で ZnO 電極を Core-Shell 型のシリカコーティングにより覆うことで、シリカコーティング層の再結合抑制効果による V_{OC} の増加が確認でき、酸化物のナノコーティングというアプローチが ZnO 系 DSSC の電池性能の改善に有効であることが分かった。適したコーティング層の構造についてもいくつかの指針が得られたが、シリカの絶縁体という性質と、 E_{CB} が N719 色素の励起準位 S^* に比べ高いエネルギーに位置するために、色素からの電子注入も妨害し、セルの J_{SC} の大幅な低下に繋がった。そこで 5.2 項では、コーティング材料に n 型半導体であるニオビア (Nb_2O_5) を選択し、ニオビアコーティング ZnO 電極の作製を試みた。

ニオブは 4d 遷移金属元素であり、同時に価数も 2~5 価をとり得る多価の元素である。従って様々な化学量論的組成を持つ酸化物 (Nb_xO_y) が存在する。また Nb_2O_5 に限ってもとり得る構造が多彩であり、少なくとも 12 種類の異なる構造が知られている。バンドギャップは 3.2~4.0 eV のワイドギャップ半導体であり、電気的な物性も非化学量論組成をとるため、絶縁体~半導体まで広範囲で変化する^[28]。この Nb_2O_5 は単体で色素増感太陽電池の電極として用いられた例もあり^[29, 30]、変換効率は N3 色素を用いた場合で約 2% を記録している^[31]。この Ref. [31] の文献中で、 Nb_2O_5 電極を用いた DSSC の V_{OC} は、ZnO や TiO_2 電極の V_{OC} よりも大きな値となっており、この結果は Nb_2O_5 のフラットバンドポテンシャルが ZnO や TiO_2 に比べネガティブであることを示唆している。 Nb_2O_5 の E_{CB} は論文によってそれぞれ報告されている値が異なっている^[32-34]、総合すると Nb_2O_5 の E_{CB} は ZnO の E_{CB} に比べ 100~300 meV 程度高い位置にあると考えられる (~ -4.15 eV (vs. E_{VAC}))。このとき Nb_2O_5 の E_{CB} は N719 の励起準位 S^* (-3.85 eV (vs. E_{VAC})) よりもエネルギー的に低い準位であり、色素からの電子注入を大きく阻害することなく、再結合抑制効果が得られると考えられる。

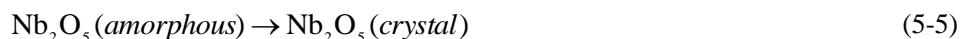
5.2.1 Nb_2O_5 ゲルのキャラクターゼーション

ニオビアコーティングをおこなう上で注意すべきことは、最終的に形成されるニオビアコーティング層が、シリカの場合とは異なり結晶性の酸化物であるということである。従ってこれまでシリカコーティングにおいておこなってきた、コーティング層の構造制御以外に、コーティング層の結晶化、或いはコーティング層の結晶相についても考慮しなくてはならない。これ以降ではニオブのアルコキシドをコーティング層の前駆体として用いて、ディップコート法により多孔質 ZnO 膜へのニオビアコーティングを試みる。このときの原

料ニオブアルコキシドの加水分解反応および縮合反応は、以下の反応式に従って起こると考えられる^[35].



さらにゲルの結晶化を意識すると、



のように書ける. 上述の通りニオブには多くの結晶構造が存在し, 熱処理温度によっても構造が変化することが知られている^[28]. 従ってまずはニオブアルコキシドを出発原料としたコーティング層がとり得るニオブ化合物の結晶相の調査が必要である. そこでコーティング溶液に水を加え, 強制加水分解して作製したゲルを用いて, キャラクタリゼーションをおこなった.

5.2.2 実験方法 (ゲルのキャラクタリゼーション)

ニオブペンタエトキシド($\text{Nb(OC}_2\text{H}_5)_5$, 99.9%, SOEKAWA CHEMICAL)を無水エタノールに混合し, 30 mM の溶液 10 mL を調製し, これにイオン交換水を約 10 mL 加えて静置することでゲルを得た. このゲルを 90 °C で乾燥させ白色の粉体を得た. この粉体を 500~700 °C で 10 分間の熱処理をおこなうことで, 生成するニオブの結晶相について調べた.

5.2.3 実験結果及び考察 (ゲルのキャラクタリゼーション)

熱処理前の粉体及び各温度で熱処理をおこなった粉体の XRD パターンを Fig. 5-30 に示す. 熱処理前の粉体はアモルファスであり, 600 °C 以上の熱処理によって TT 相(擬六方晶)の

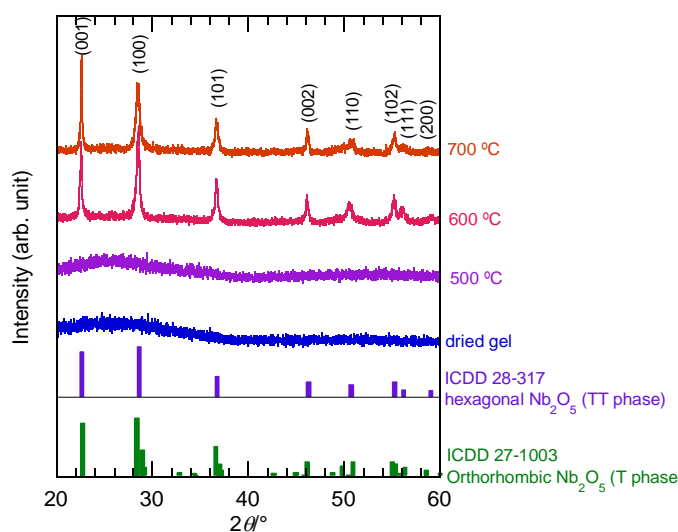


Fig. 5-30 XRD patterns of the as-prepared and heated niobium oxide gels.

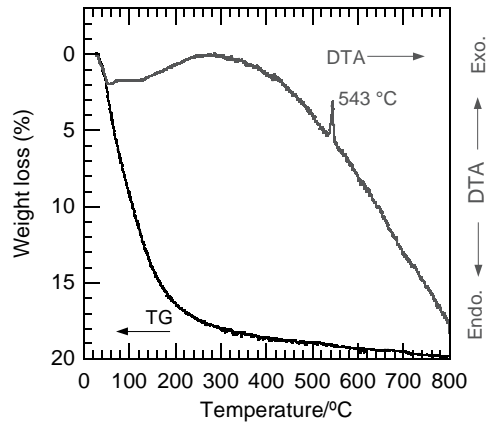


Fig. 5-31 TG-DTA curves of the as-prepared niobium oxide gel.

Nb_2O_5 へと結晶化している。また Ref. [28]では 600~800 °C で TT 相から T 相(斜方晶)への転移が起こることになっているが、本実験において 700 °C、10 分間の焼成では TT 相から T 相への転移は見られなかった。

次に TG-DTA によりこのゲルの分析をおこなった(Fig. 5-31)。XRD の測定結果と併せて考えると、545 °C に見られる発熱ピークはアモルファス相から TT 相への転移によるものと考えられるが、TT 相から T 相への転移によるピークは確認できない。原料のニオブエトキシドの加水分解反応は(5-3)式と同様に、以下のように表わされる。



ニオブエトキシドは水に対して反応性が高く、加水分解反応はゲルの生成段階でほぼ完了していると考えられる。実際に熱処理前及び熱処理後の粉体を FT-IR により分析した結果から(Fig 5-32)、熱処理前のゲルにはエトキシ基が残存していた場合 1400 cm^{-1} 付近に見られるはずの C-H 非対称伸縮振動によるピークが見られず、大きな O-H の伸縮振動に関する吸収バンドが $3600\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ の広い範囲に見られている。従ってこのゲルには未反応エトキ

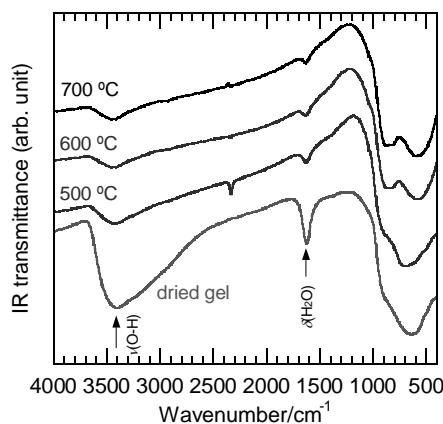


Fig. 5-32 FT-IR spectra of the as-prepared and the heated niobium oxide gels.

シ基は残存しておらず、ゲルネットワーク中にヒドロキシル基或いは水が存在している。このことから TG-DTA の 200 °C までに起こる大きな質量減少は(5-4)式に示した脱水縮合反応と水の脱離によるものだと考えられる。なお(5-4)式に対応する質量減少は約 25%と見積もられ、これは Fig. 5-31 の質量減少よりも大きいことから、このゲルは一部脱水縮合が進んだ水酸化ニオブのゲルである。一方で焼成後の粉体の FT-IR スペクトルを見ると、焼成前の水酸化ニオブゲルのスペクトルにおいて 3600~2600 cm^{-1} に見られていた O-H 伸縮振動に関する吸収ピークが大幅に減少したことから、脱水縮合が起こることで酸化ニオブへと変化している^[14]。FT-IR の指紋領域に注目すると 700 cm^{-1} に見られるピークが熱処理温度 600 °C 以上の試料では 850 と 580 cm^{-1} の 2つのピークに分裂しているが、これは 600 °C 以上の熱処理でアモルファスから TT 相へと相変化がおこったためだと考えられる。

5.2.4 ディップコート法による多孔質 ZnO 膜へのニオブアコーティング

以上 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を強制加水分解することによって得られたゲルの分析から、ディップコート法により作製したニオブアコーティング層の結晶相は、500 °C 以下の熱処理においてアモルファスのニオブアであり、600 °C 以上の熱処理によって TT 相のニオブアに変化することが分かった。次に $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ エタノール溶液をコーティング溶液に用いて、ディップコート法による多孔質 ZnO 膜へのニオブアコーティングを試みた。以下ではこのコーティング溶液濃度及び焼成温度を変化させ、ニオブアコーティング層の構造と、ニオブアコーティング ZnO 電極を用いた DSSC の電池性能についてその関係を調査した。

5.2.5 実験方法 (ディップコート法による多孔質 ZnO 膜へのニオブアコーティング)

コーティングターゲットにはこれまで同様、CBD 法によって作製した多孔質 ZnO 膜を用いた。またコーティング方法にはディップコート法を選択した。ニオブアコーティング溶液は、10~30 mM の $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を無水エタノールと混合することで調製した。ディップコーターを用いて、この溶液に多孔質 ZnO 膜を浸漬し、引き上げ速度 0.1 mm/sec で引き上げた。コーティング後の膜は 400, 500, 600 °C でそれぞれ 10 分間の熱処理をおこなった。

また比較のため、コーティング処理をおこなっていない ZnO 膜(uncoated 膜)、コーティング処理はおこなわず、熱処理を 400, 500, 600 °C でそれぞれおこなった ZnO 膜(uncoated/heated 膜)についても適宜データを示していく。これらのコーティング膜及び比較用サンプルを DSSC に応用する際には、これらの膜を 0.3 mM に調整した N719 エタノール溶液に 60 °C で 30 分間浸漬し、色素吸着をおこなった。

5.2.6 実験結果及び考察

ニオブアコーティング ZnO 膜のキャラクタリゼーション

まずコーティング ZnO 膜中のニオブア層の存在を確かめるため、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 濃度 10~30 mM, 熱処理温度 400~600 °C でコーティング処理をおこなった ZnO 膜に対し XRD による分

析をおこなった。5.2.3のゲルのキャラクタリゼーション結果に基づくと、熱処理温度 600 °C のニオブアコーティング ZnO 膜において、ニオブアの TT 相の回折ピークが得られることを期待したが、コーティング溶液の $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 濃度、熱処理温度に関わらず、ZnO 以外の回折ピークは得られなかった。これは膜中に存在するニオブア層が XRD で検出できないほど微量であるためだと考えられる。

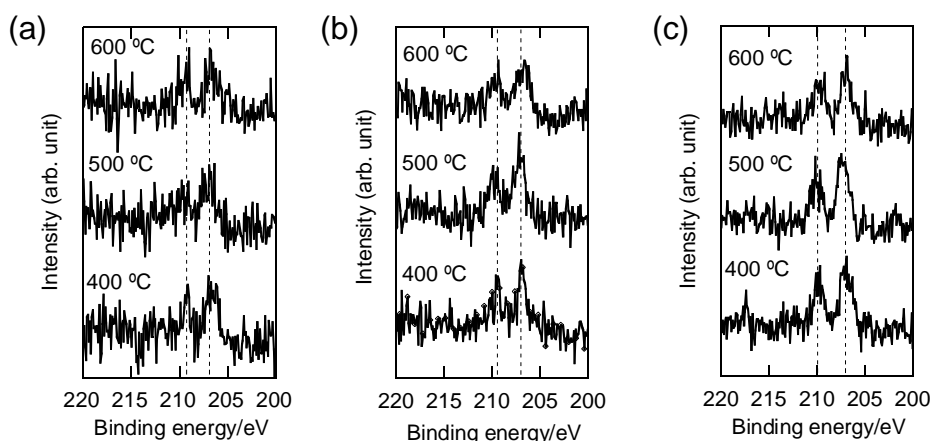


Fig. 5-33 XPS spectra in the Nb 3d region for the electrodes coated with (a) 10 mM, (b) 20 mM, and (c) 30 mM of the niobium ethoxide solutions.

次に XPS によりこれらのコーティング処理をおこなった ZnO 膜を分析した。各コーティング ZnO 膜の Nb 3d 領域における XPS スペクトルを Fig. 5-33 に示す。コーティング溶液の $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 濃度、熱処理温度に関わらず、全てのコーティング ZnO 膜において 2 つのピークが約 209.5 eV, 207.0 eV の位置に現われており、これは Nb 3d_{3/2}, Nb 3d_{5/2} 電子の結合エネルギーにそれぞれ相当する。この結果から膜中にニオブア層が存在することが確かめられたが、その存在状態は不明である。そこで $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 濃度 10 mM, 熱処理温度 400~600 °C でコーティング処理をおこなった ZnO 膜に対し、Zn 2p 領域及び O 1s 領域についても XPS スペクトルの測定をおこなった。uncoated 膜と比較すると、いずれの膜、領域においても大きなピークシフトは見られないことから、ZnO とニオブア層は膜中において独立に存在し、反応によって他の結晶相を作っているということはない。

$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ エタノール溶液に多孔質 ZnO 膜を浸漬するコーティングプロセスにおいて、ZnO の表面構造に変化がないかを FESEM で観察した。Fig. 5-34 には uncoated 膜の FESEM 像を示しているが、コーティングターゲットに用いた ZnO 膜は花弁状の形態を有しており、マイクロメートルサイズの空間が花弁状ユニット間に存在する。この空間がコーティングプロセスにおいて、コーティング溶液の浸透を促進していると考えられ、コーティングターゲットとして適した膜構造を持つことが分かる。一方、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 濃度 10~30 mM のエタノール溶液にディップコートした ZnO 膜の表面構造は、uncoated 膜とはやや異なっていることが分かる。なおエタノールに浸漬した多孔質 ZnO 膜の構造には変化がないため、この構造変化には $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ の存在が影響している。このコーティング処理後の ZnO 膜の構造

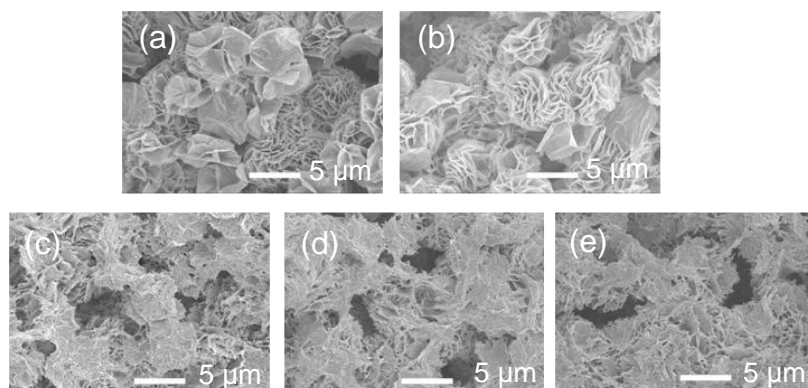


Fig. 5-34 FESEM images of (a) the uncoated ZnO film, (b) the ZnO film immersed in ethanol, and the coated electrodes with the (c) 10 mM, (d) 20 mM, and (e) 30 mM niobium ethoxide solutions. The observation was made before the heat treatment.

変化の理由として、(i)ZnO 膜の溶解、(ii)水酸化ニオブゲルの析出が考えられる。各濃度のコーティング溶液の pH を測定した結果、エタノールのみの場合には 5.29, 10 mM $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 溶液では 5.87, 20 mM では 5.62, 30 mM では 6.84 であった。pH は $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を加えても大きく変化していないので、膜の溶解の影響は大きくないと考えられる。しかし非水溶液系における pH の取り扱いは困難であるため、pH に基づいた議論は困難である。いずれにしても ZnO 膜の膜厚は約 $27 \mu\text{m}$ で変化が見られないので(Fig. 5-35), コーティング前後において膜の構造変化の影響は少ないと考えられる。

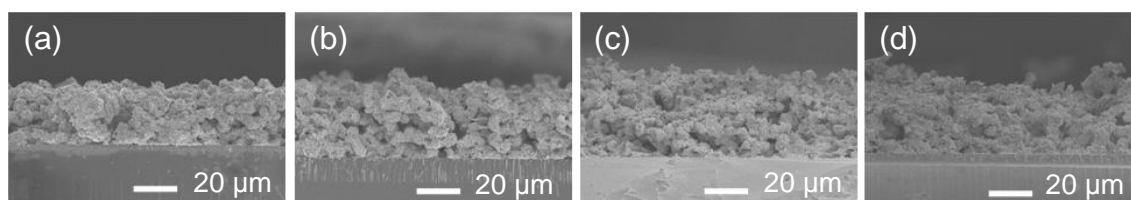


Fig. 5-35 FESEM images of the cross sections of (a) the uncoated ZnO film and the coated electrodes with the (b) 10 mM, (c) 20 mM, and (d) 30 mM niobium ethoxide solutions. The observation was made before the heat treatment.

また FETEM によりニオブアコーティング層の観察を試みたが、これらのコーティング膜の試料は焼成をおこなっているにも関わらず電子線によりダメージを受け、試料が変形してしまうためコーティング層を観察することはできなかった。以上の結果から、ニオブアコーティング ZnO 膜中にニオブア層が存在することは確かめられたが、コーティング層の構造に関しては今のところ不明である。

ニオブアコーティングの場合、コーティング溶液に水を添加していないため、ディップコート法におけるニオブア層の形成には、ZnO 膜に物理吸着したニオブエトキシド或いは

その誘導体の物理吸着が主に関与していると考えられる。しかしコーティング溶液の調製及びコーティング処理は空気中でおこなっているため、コーティング溶液中に微量の水分が存在し、加水分解や縮合反応が進行する可能性は十分に考えられる。従って化学吸着によってニオブア層が形成されることもあり得る。一方、物理吸着したニオブエトキシド及び誘導体は、乾燥過程において空気中の水分によって加水分解し、ZnO または既に生成しているニオブア層と脱水縮合することで、ニオブア層の形成に寄与すると考えられる。

ニオブアコーティングZnO 光電極の電池性能

J - V 測定によって得られたそれぞれの電極を用いたDSSCの電池特性値をTable 5-9にまとめる。まず uncoated 電極及び uncoated/heated 電極の電池性能の比較をおこなう。uncoated/heated 電極において熱処理温度の増加にともない V_{oc} の増加と J_{sc} の減少が確認できる。これは第4章で議論した通り、熱処理温度が増加することでZnO粒子の焼結が進行し粒成長が起こることが原因である。すなわち粒成長によるZnO膜の比表面積の減少とともに、粒子表面に存在する再結合サイトが減少し、再結合速度が低下するため V_{oc} が増加する。しかしその一方で、色素吸着量が減少することにより、 J_{sc} の減少が見られる。色素吸着量の低下はTable 5-9においても見られている。

次に $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 濃度 10 mM の溶液によりコーティングしたZnO電極について、 J - V カーブ及び暗電流-電圧カーブをFig. 5-36に示す。これらのニオブアコーティングZnO電極において uncoated 電極に比べ V_{oc} がわずかに増加しており、これは uncoated/heated 電極のデータと比較すれば分かるように、粒成長による再結合サイトの減少による効果によるもので

Table 5-9 The performance of DSSCs using the uncoated, the coated/heated, and the coated electrodes using the 10, 20, or 30 mM solutions by heating at 400, 500, or 600 °C.

Electrode	Heating temperature [°C]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]	Dye-adsorption [10 ⁻⁷ mol/cm ²]
Uncoated	-	0.683	11.59	0.578	4.57	1.08
Uncoated/heated	400	0.673	12.65	0.584	4.97	0.91
Uncoated/heated	500	0.677	11.48	0.598	4.65	0.71
Uncoated/heated	600	0.718	7.11	0.535	2.73	0.55
10 mM solution	400	0.712	11.11	0.591	4.68	0.91
10 mM solution	500	0.692	12.70	0.579	5.09	0.88
10 mM solution	600	0.712	12.42	0.587	5.19	0.76
20 mM solution	400	0.707	11.74	0.593	4.92	1.02
20 mM solution	500	0.721	10.22	0.588	4.33	1.04
20 mM solution	600	0.741	10.67	0.549	4.34	1.12
30 mM solution	400	0.718	10.38	0.573	4.27	1.12
30 mM solution	500	0.768	9.18	0.602	4.24	1.02
30 mM solution	600	0.755	9.43	0.577	4.10	1.02

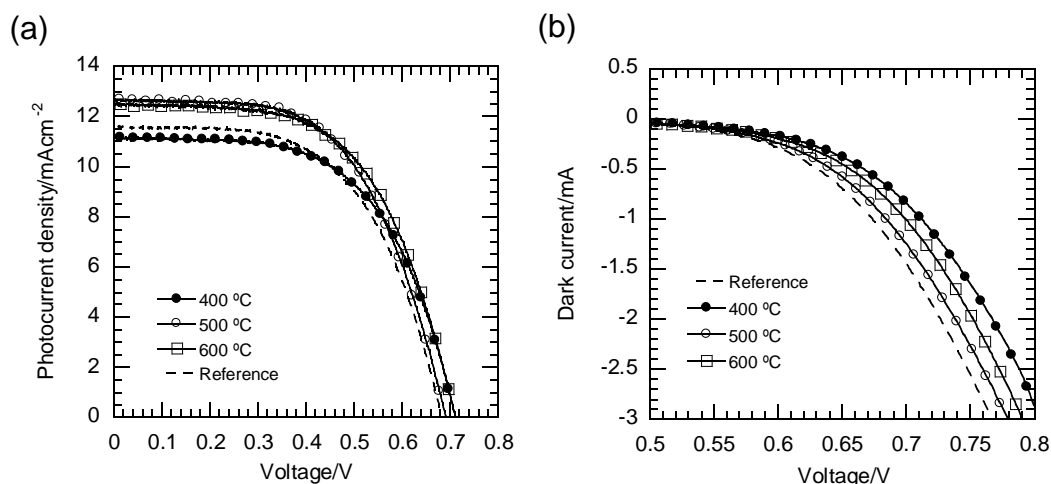


Fig. 5-36 (a) J - V curves and (b) dark current-voltage curves of the cells using the uncoated and the coated ZnO electrodes. The coating was done with the 10 mM solution with subsequent heating at 400, 500, or 600 °C.

はない。また J_{SC} に関しても熱処理温度によらず高い値を維持していることが分かる。これらの結果から、 V_{OC} の増加は再結合抑制効果によるものであり、ニオブアコーティング層が ZnO/電解質溶液界面に形成され、再結合に対してエネルギー障壁として働いていることが推察される。また ZnO/電解質溶液界面へのエネルギー障壁の形成は、Fig. 5-36b の暗電流-電圧カーブからも示唆される。uncoated 電極に比べ、ニオブアコーティング ZnO 電極の暗電流が同バイアスにおいて減少しており、これは再結合速度が減少したと解釈することができる。5.2.3 のゲルのキャラクターゼーション結果から熱処理温度 400, 500 °C のコーティング膜では、ニオブアはアモルファスで存在すると考えられるが、これらの膜においても再結合抑制効果が見られることから、ニオブアの電子構造は結晶化前後で大きく変化しないと推察される。Fig. 5-36b から Nb(OC₂H₅)₅ 濃度 10 mM, 熱処理温度 400 °C でコーティング処理をおこなった ZnO 電極において強い再結合抑制効果が見られる一方で、uncoated 電極の比べわずかに J_{SC} が減少しているのはアモルファスのニオブアコーティング層が色素からの電子注入を妨げているためだと考えられる。

ここで、ニオブアコーティングにより ZnO 電極の V_{OC} がシフトしている可能性について考察する。三極式セルを用いてニオブアコーティング ZnO 電極(コーティング溶液の濃度 10 mM, 熱処理温度 600 °C)の V_{fb} の測定を試みた。なおこの電気化学測定には、色素吸着をおこなっていない電極を用いた。参照電極に Ag/Ag⁺電極を用いて、リニアースweepボルタンメトリー(LSV)測定をおこなった結果を Fig. 5-37 に示す。ニオブアコーティング電極の V_{fb} はおよそ -0.46 V (vs. Ag/Ag⁺)であり、uncoated 電極に比べ 60 mV 程度ネガティブシフトしていることが示唆された。従ってニオブアコーティングによる V_{OC} の増加は、 V_{fb} がネガティブシフトしたこともその要因として考えることができる。ただし V_{fb} のネガティブシフトのみでは J_{SC} の増加など全ての電池特性の傾向を説明することができないので、実際には

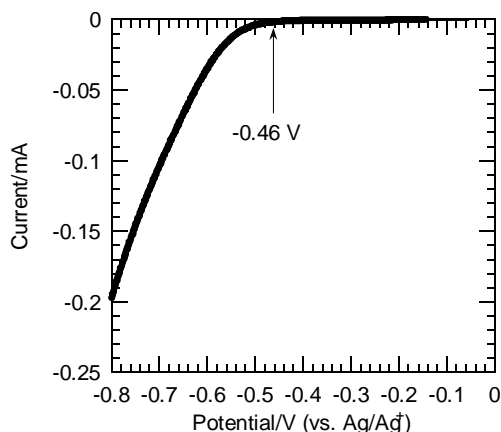


Fig. 5-37 Current-potential (vs. Ag/Ag^+) curve for the coated ZnO electrodes. The coating was done with the 10 mM solution with subsequent heating at 600°C .

ニオブアコーティング層による再結合抑制や、部分的な ZnO 粒子同士のネッキングの促進、粒子内の欠陥の減少などの効果が複合的に得られていると考えられる。

また Fig. 5-38 にコーティング溶液の濃度を 20 mM, 30 mM としてコーティングをおこなった ZnO 電極の暗電流-電圧カーブを示す. ここでも uncoated 電極に比べ, ニオブアコーティング ZnO 電極の同バイアス下での暗電流に大きな減少が見られることから, ニオブアコーティング層が ZnO/電解質溶液界面に形成され, 再結合に対してエネルギー障壁として働いていることが示唆される. そして 30 mM のコーティング溶液を用いたニオブアコーティングによって, V_{oc} を最大 0.768 V まで増加させることに成功した. これは TiO_2 系の DSSC の V_{oc} に匹敵するレベルである.

またコーティングをおこなった電極は, 600°C で熱処理をおこなっても, J_{sc} の大幅な減少や色素吸着量の低下が起こっておらず, ニオブアコーティング ZnO 電極においても, ニ

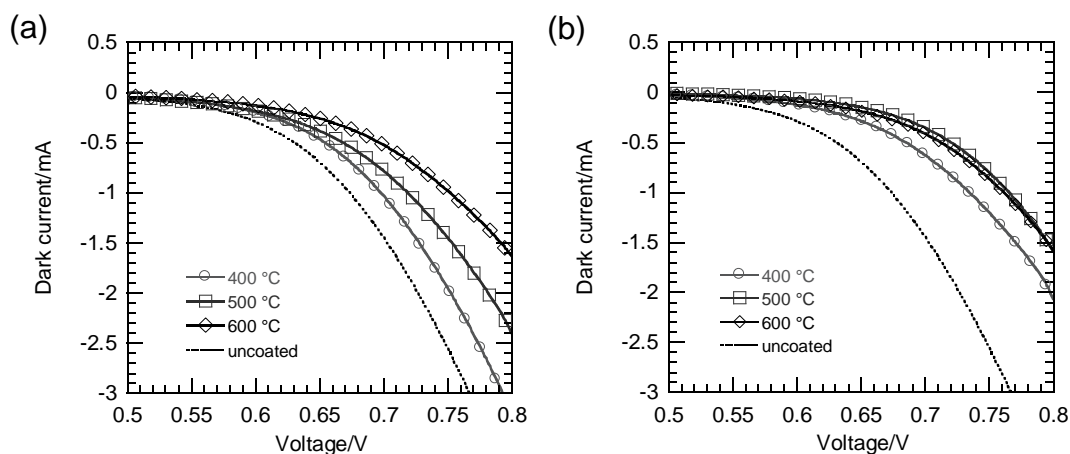


Fig. 5-38 Dark current-voltage curves of the cells using the uncoated and the coated ZnO electrodes. The coating was done with (a) the 20 mM and (b) 30 mM solution with subsequent heating at 400°C , 500°C , or 600°C .

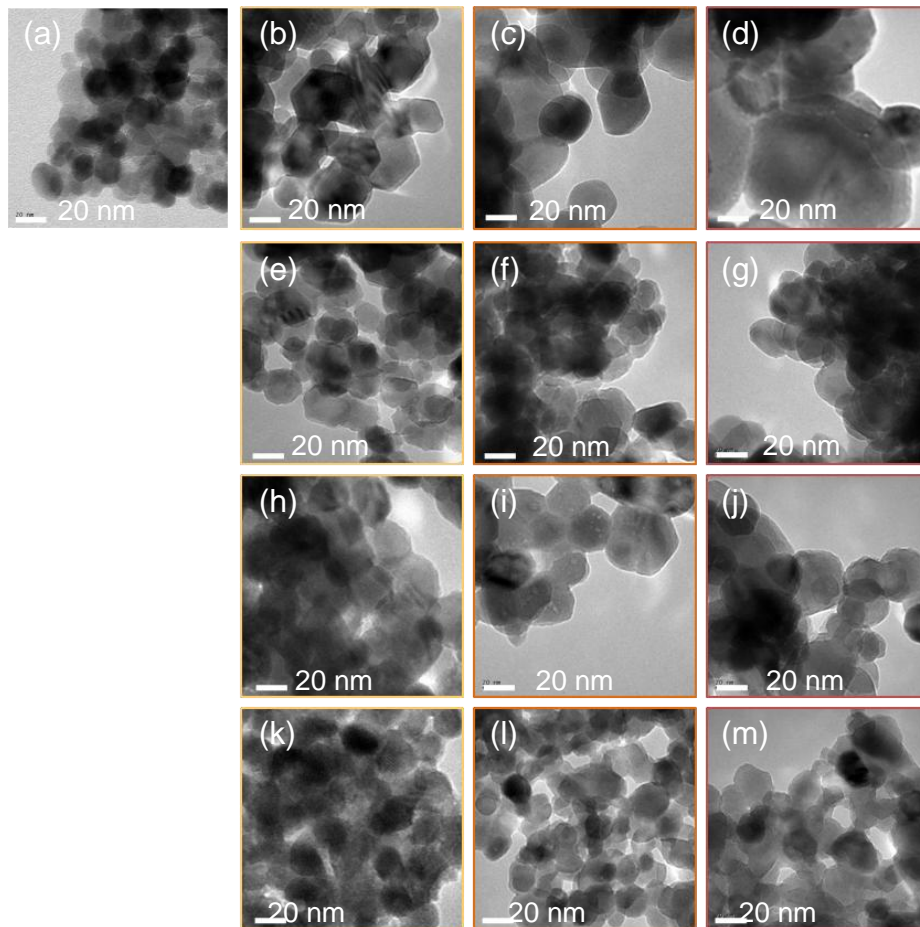


Fig. 5-39 TEM images of (a) the uncoated film, the uncoated/heated films with the temperature of (b) 400, (c) 500, and (d) 600 °C, the coated electrodes using the 10 mM solution with heating at (e) 400, (f) 500, and (g) 600 °C, the coated electrodes using the 20 mM solution with heating at (h) 400, (i) 500, and (j) 600 °C, and the coated electrodes using the 30 mM solution with heating at (k) 400, (l) 500, and (m) 600 °C.

オビアコーティング層による粒成長抑制効果が示唆されている。実際に FETEM により低倍率で膜の観察をおこなうと、Fig. 5-39 に示すように、uncoated 膜は粒径 20 nm 程度の ZnO 粒子から構成されているが、uncoated/heated 電極は熱処理温度とともに急激に粒成長が起こっている様子が分かり、600 °C で熱処理した粒子は 100 nm 以上の大きさになっている。一方、ニオブアコーティング ZnO 膜において、ZnO 粒子は 600 °C で熱処理をおこなっても 20~50 nm 程度のサイズであり、粒成長が抑制されていることが分かる。これも Fig. 5-29 に示す様に、熱処理中の ZnO 表面における物質移動をコーティング層が抑制する機構によると考えられる。従って FETEM による観察はできなかったが、粒成長抑制効果が見られることから ZnO 粒子表面にニオブアコーティング層が存在していることが示唆される。

Fig. 5-40 には電池性能に関する各ファクターの、熱処理温度による変化をプロットしたグラフを示す。これを見ると全てのファクターにおいて、熱処理温度に対する一定の傾向

は見られず、大体一定の値を示している。しかしコーティング溶液の濃度に注目してこれを見ると、 V_{OC} ではコーティング濃度が高くなるほど増加傾向があり、 J_{SC} ではコーティング濃度が高くなるほど減少傾向がある。これはシリカコーティングのケースでも見てきたように、コーティング溶液の濃度が高くなると、ニオブアコーティング層の厚さや被覆率が増加するため、再結合抑制効果による V_{OC} の増加は大きくなるが、反対に色素からの電子注入においてニオブア層の存在により注入効率が低下するためである。このようにニオブア層もその構造を制御する必要があると考えられる。今回の実験においては、コーティング溶液の濃度 10 mM, 熱処理温度を 600 °C としたニオブアコーティング ZnO 電極において、コーティング層による再結合抑制効果と粒成長抑制効果により V_{OC} 及び J_{SC} が増加し、変換効率を 4.57% から 5.19% に改善することに成功した。

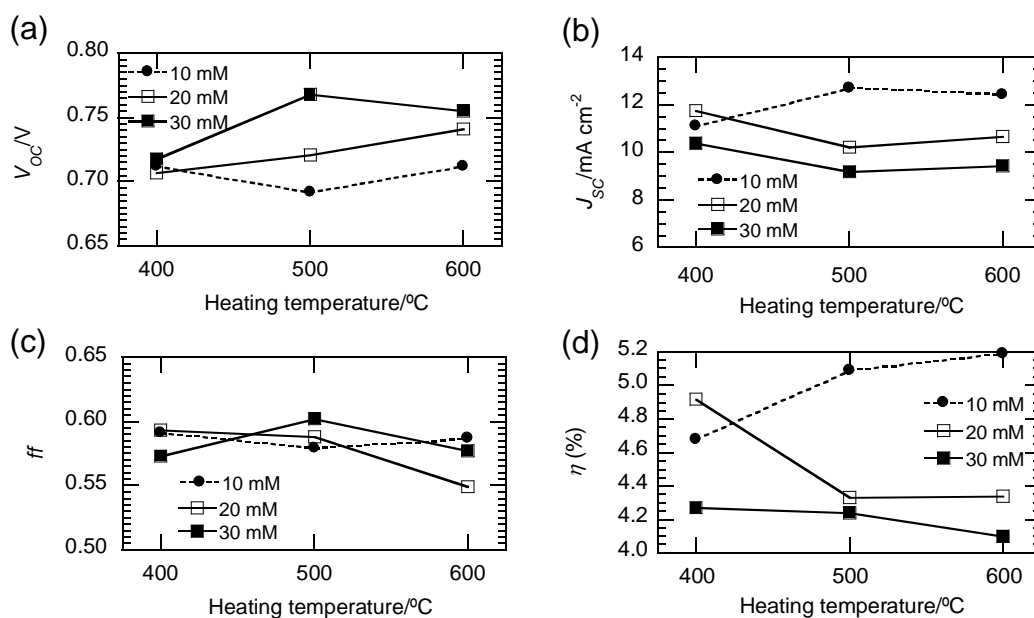


Fig. 5-40 Change of the J - V characteristics values, (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) fill factor and (d) conversion efficiency, of the uncoated and the niobia-coated ZnO electrodes with heating temperatures.

5.3 TiO₂, ZrO₂ によるコーティング

これまでに扱ってきた SiO₂ 及び Nb₂O₅ コーティング ZnO 電極においては、コーティング層の再結合抑制効果及び粒成長抑制効果が見られ、DSSC の電池性能の改善に成功した。ここではさらにコーティング材料の違いにより、DSSC の電池性能にどのような差が生じるかを議論するため、新たに TiO₂ 及び ZrO₂ をコーティング材料として選択し、コーティング層のキャラクタリゼーションと電池性能の比較をおこなう。またこれまでにおこなった SiO₂ 及び Nb₂O₅ コーティングによる結果と併せてコーティング材料間における比較をおこなう。

5.3.1 実験方法 (チタニア, ジルコニアコーティング ZnO 電極の作製)

コーティングターゲットにはこれまで同様, CBD法によって作製した多孔質ZnO膜を用いた。またコーティング方法にはディップコート法を選択した。チタニアコーティング溶液は, 10~30 mMのチタニウムテトライソプロポキシド($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$, 95.0%, Wako) をエタノール(99%, Amakasu Chemical Industries)に加え, ジルコニアコーティング溶液は, 10~50 mMのジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド($(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Zr}$, 23-28% free alcohol, Strem Chemicals, Inc.)を1-プロパノール(99.5%, Wako)に加えることでそれぞれ調製した。ディップコーターを用いて, この溶液に多孔質ZnO膜を浸漬し, 引き上げ速度0.1 mm/secで引き上げた。コーティング後の膜は600 °Cで10分間の熱処理をおこなった。これ以降では, チタニアコーティングをおこなった膜をそれぞれTiO₂ (10 mM)~ TiO₂ (30 mM)コート膜という名称で呼び, ジルコニアコーティングをおこなった膜をそれぞれZrO₂ (10 mM)~ ZrO₂ (50 mM)コート膜と呼ぶ。また比較のため, コーティング処理をおこなっていないZnO膜(uncoated膜), コーティング処理をおこなわず, 熱処理のみおこなったZnO膜(uncoated/heated膜), 5. 1. 11で作製した600 °Cで熱処理をおこなっているシリカコーティングZnO膜(SiO₂コート膜)及び5. 2. 5で作製した10~30 mMのNb(C₂H₅O)₅エタノール溶液を用いてコーティングをおこない600 °Cで熱処理をおこなっているニオブコーティング膜(Nb₂O₅ (10 mM)~Nb₂O₅ (30 mM)コート膜)についても適宜データを示す。

これらのコーティング膜及び比較用サンプルをDSSCに応用する際には, これらの膜を0.3 mMに調整したN719エタノール溶液に60 °Cで30分間浸漬し, 色素吸着をおこなった。

5.3.2 実験結果と考察

チタニア, ジルコニアコーティングZnO 膜のキャラクタリゼーション

まず熱処理後のチタニア及びジルコニアコーティング層の結晶相を調べるため, コーティング溶液として用いた $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ のエタノール溶液, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Zr}$ の 1-プロパノール溶液に水を加えることで強制的に加水分解をおこない, チタニア及びジルコニアゲルを得た。続いてこのゲルを 600 °C で焼成し, 焼成前後のゲルの解析をおこなった。

XRD による測定結果を Fig. 5-41 に示す。焼成前のゲルはいずれもアモルファスであるが, チタニアゲルを 600 °C で焼成すると TiO₂ の結晶相が生じており, これは anatase 型と brookite 型の混相であることが分かった。またジルコニアゲルを熱処理するとやはり ZrO₂ の結晶相が生じるが, 正方晶と立方晶の ZrO₂ の XRD パターンは回折角が非常に近いため見分けることができなかった。そこで FT-IR により 600 °C で焼成したジルコニアゲルを分析すると, 575 cm⁻¹ の位置に正方晶系の ZrO₂ に見られるピークがわずかに現われていることから^[36], 生成した ZrO₂ の結晶系は正方晶であると考えられる(Fig. 5-42)。ゲルの分析結果から, ZnO へのコーティング処理によって生成する TiO₂ 及び ZrO₂ コーティング層の結晶相は, それぞれ anatase 型と brookite 型の混相, 正方晶 ZrO₂ であると推察される。

TiO₂ 及び ZrO₂ コーティング処理による ZnO 膜の形態の変化は見られず, 膜厚にも影響は

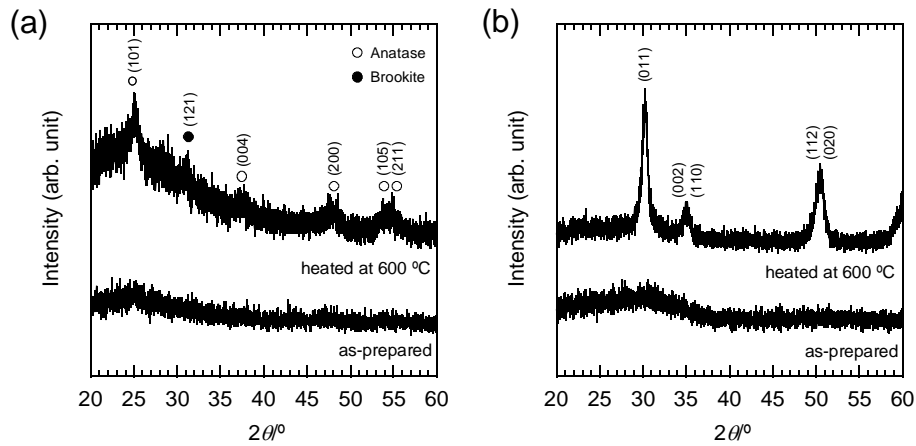


Fig. 5-41 XRD patterns of (a) the as-prepared and the heated titanium oxide gel and (b) the as-prepared and the heated zirconium oxide gel.

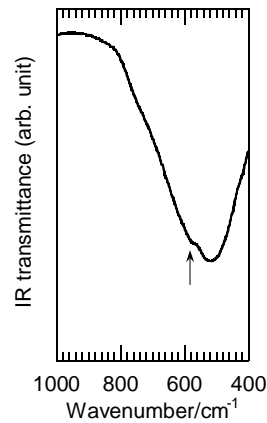


Fig. 5-42 FT-IR spectrum of the heated zirconium oxide gel at 600 °C.

なかった。次にこれらのコーティング膜を XPS によって分析し、TiO₂ 及び ZrO₂ コーティング層の存在を確かめた。Fig. 5-43 には TiO₂ 及び ZrO₂ コーティング処理後の ZnO 膜の XPS スペクトル、及び比較のためコーティングをおこなっていない ZnO 膜の XPS スペクトルを示す。Fig. 5-43a では、TiO₂ (20 mM), TiO₂ (30 mM) コート膜について Ti 2p_{1/2} 電子由来のピークが 458.6 eV の位置に見られており、これらの膜にはチタニア層が確かに存在していると言える。一方の Fig. 5-43b を見ると、ジルコニアコーティングをおこなった全ての膜において、184.4 eV, 182.0 eV の位置に Zr 3d_{3/2}, Zr 3d_{5/2} 電子の結合エネルギーに相当するピークが見られることから、これらの膜内にジルコニア層が存在していることが分かる。このようにジルコニアコーティングにおいては、コーティング溶液中の(C₃H₇O)₄Zr 濃度に関わらずジルコニア層の存在が確かめられたが、チタニアコーティングにおいては少なくとも TiO₂ (20 mM), TiO₂ (30 mM) の膜についてはチタニア層が存在していることが分かった。

次に FETEM によってチタニアコーティング層及びチタニアコーティング層の観察を試みたが、これらのコーティング膜の試料は電子線によりダメージを受け、試料が変形して

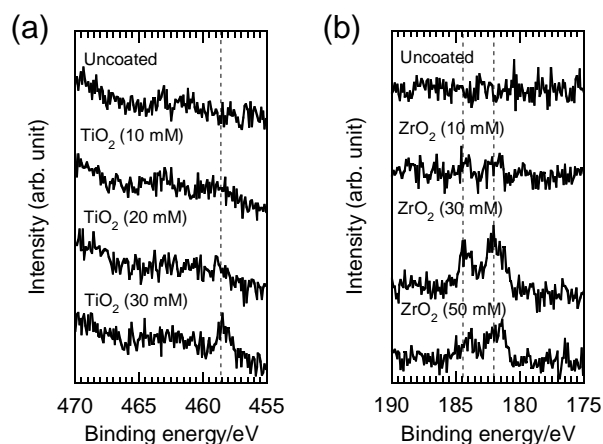


Fig. 5-43 XPS spectra (a) in the Ti 2p region for the uncoated and the titania-coated electrodes and (b) in the Zr 3d region for the uncoated and the zirconia-coated electrodes.

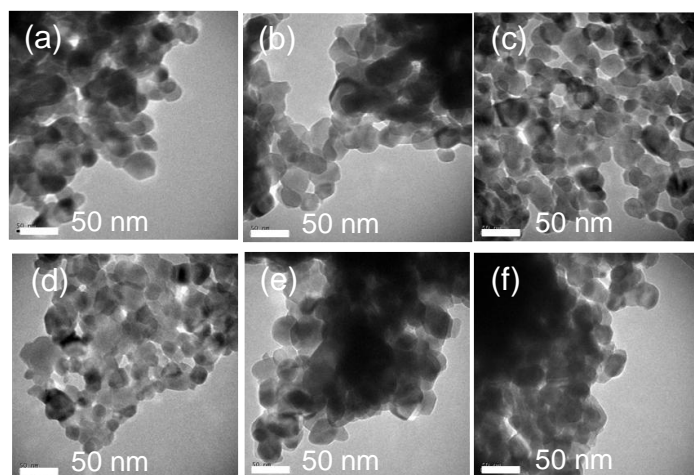


Fig. 5-44 FETEM images of the films coated with (a) 10 mM, (b) 20 mM, and (c) 30 mM of the [(CH₃)₂CHO]₄Ti solutions and the films coated with (d) 10 mM, (e) 30 mM, and (f) 50 mM of the (C₃H₇O)₄Zr solutions.

しまうためコーティング層を観察することはできなかった。そこで粒成長の抑制効果がチタニア、ジルコニアコーティングにも見られるのかどうかを確認するため、低倍率でFETEMによる観察をおこなった(Fig. 5-44)。すると Fig. 5-39d に示すコーティング処理なしで熱処理をおこなった ZnO 粒子に比べ、熱処理後のチタニア、ジルコニアコーティング ZnO 粒子はいずれもサイズが小さくなっており、粒成長の抑制効果が見られた。このことからシリカやニオブアコーティングと同様に、チタニア、ジルコニアコーティング層が ZnO 粒子の表面に生成していることが示唆される。ただし、Fig. 5-28, Fig. 5-39 と Fig. 5-44 を見比べると、チタニア、ジルコニアコーティング ZnO 粒子のサイズは、シリカコーティング ZnO 粒子やニオブアコーティング ZnO 粒子に比べやや大きくなっている。そこでこの大きさの違いを比較するため、XRD 測定によって得られた ZnO に関する回折ピークから、Scherrer 径

D_s を以下の Scherrer の式によって算出した^[37,38].

$$D_s = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-2)$$

ここで λ は測定に用いた X 線の波長 ($\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), β は半値幅 (FWHM), θ はピークの回折角である. Fig. 5-45 にはウルツ鉱型 ZnO の (100), (002), (101) 面における回折ピークから算出した Scherrer 径をプロットした. Fig. 5-45a を見ると, シリカコーティング ZnO 粒子及びニオブアコーティング ZnO 粒子の各 Scherrer 径は, 焼成をおこなっていない ZnO 粒子 (uncoated) の Scherrer 径と近い場所に分布しており (約 21 nm), 粒成長が抑制されていることが分かる. これに対して, チタニア, ジルコニアコーティング ZnO 粒子の Scherrer 径については, Fig. 5-45b に示すように, 焼成をおこなっていない ZnO 粒子 (uncoated) の Scherrer 径よりも大きく, コーティングをせず熱処理のみをおこなった ZnO 粒子 (uncoated/heated) の Scherrer 径よりは小さい領域に分布している. 従ってチタニア, ジルコニアコーティング膜において確かに粒成長は抑制されるが, シリカ, ニオブアコーティングに比べその効果はやや低いことが分かる. このようにコーティング材料に応じて粒成長抑制効果に差が生じたのには 2 つの理由が考えられる. 一つは, ZnO の粒成長抑制能力がそれぞれの物質に対して固有であること, もう一つはゾルゲル法によって作製したそれぞれの酸化物コーティング膜の構造, 特に ZnO 表面におけるコーティング層の被覆率に差が生じていることである. 粒成長の抑制効果は, コーティング層によって熱処理中の ZnO 表面の物質移動が妨げられることに起因するので, 後者の理由の方が有力である. すなわち ZnO 粒子表面に対してコーティング層の被覆率が低くなるほど, 熱処理中に粒成長が起こりやすくなると推測できる. Fig. 5-45b を見ると, 実際にチタニア, ジルコニアコーティング ZnO 粒子の Scherrer 径は, コーティング溶液の金属アルコキシド濃度が高くなるほど減少する傾向が見られ, 粒成長抑制効果が向上していることが分かる. ディップコーティングの基礎理論に

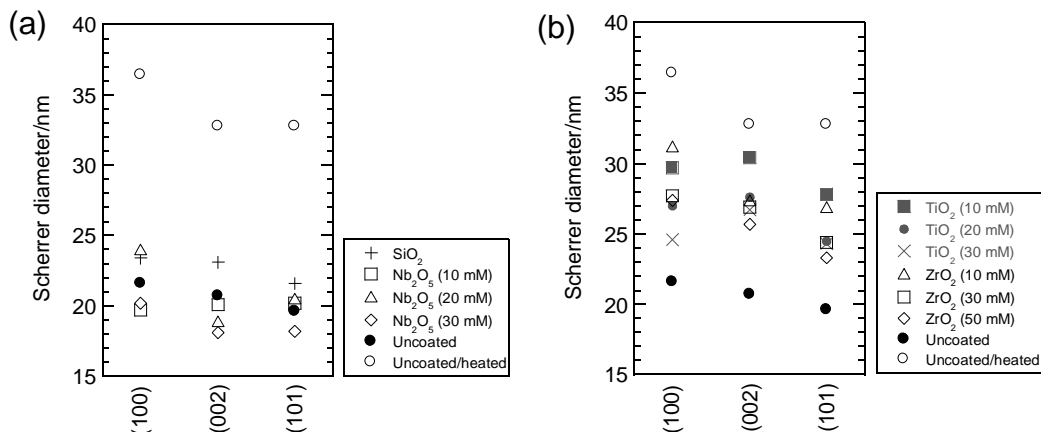


Fig. 5-45 The Scherrer diameters for (a) the silica and the niobia-coated and (b) the titania- and the zirconia-coated ZnO films with respect to the (100), (002), and (101) planes of ZnO.

基づいて考えれば、これらの膜において、コーティング溶液の濃度が増加したことでより多くの金属アルコキシドが膜に吸着し、コーティング厚や表面被覆率が増加といった変化が起こっていると考えられる。また Fig. 5-43 の XPS による分析結果からも、低い濃度のコーティング溶液を用いた場合は、被覆率の低いコーティング層が生成していることが示唆される。従って、チタニア、ジルコニアコーティング ZnO 粒子に見られた Scherrer 径の増加はこれらのコーティング層の被覆率の低さに起因しており、コーティング材料間における被覆率の差は、原料の金属アルコキシドの加水分解や縮合の速度や、コーティング溶液の粘度などに影響を受けると考えられる。またこれらチタニア、ジルコニアコーティング膜の XRD パターンにおいて ZnO の回折ピークシフトは見られないため、チタニア、ジルコニアコーティング処理によるドーピングや格子歪みといった現象は見られないことを付け加えておく。

チタニア、ジルコニアコーティング ZnO 光電極の電池性能

チタニア、ジルコニアコート ZnO 電極を用いた DSSC の J - V 測定から得られた電池特性を Table 5-10 にまとめる。また暗電流-電圧カーブを Fig. 5-46 に示す。

シリカコーティングやニオブアコーティングでは、コーティング溶液の濃度によらず膜を構成する ZnO 粒子のサイズがほぼ一定(約 20 nm)であったので、コーティング層の被覆率や厚さに絞って電池特性を議論することができたが、チタニアやジルコニアコーティングの場合は、コーティング層の構造と ZnO 粒子の粒成長の影響の両方を考慮する必要がある。

まずチタニアコーティング層の主な結晶相だと考えられる anatase 型の TiO_2 の E_{CB} は、こ

Table 5-10 The cell performance of DSSCs using the uncoated and the coated ZnO electrodes.

Electrode	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	ff [-]	η [%]	Dye-adsorption [10 ⁻⁷ mol/cm ²]
Uncoated	0.683	11.59	0.578	4.57	1.08
Uncoated/heated	0.718	7.11	0.535	2.73	0.55
SiO ₂ -coated	0.724	12.05	0.550	4.80	0.89
Nb ₂ O ₅ (10 mM)-coated	0.712	12.42	0.587	5.19	0.76
Nb ₂ O ₅ (20 mM)-coated	0.741	10.67	0.549	4.34	1.12
Nb ₂ O ₅ (30 mM)-coated	0.755	9.43	0.577	4.10	1.02
TiO ₂ (10 mM)-coated	0.729	9.18	0.503	3.37	0.92
TiO ₂ (20 mM)-coated	0.730	10.01	0.512	3.74	0.92
TiO ₂ (30 mM)-coated	0.730	9.54	0.501	3.49	0.88
ZrO ₂ (10 mM)-coated	0.765	7.71	0.570	3.36	1.01
ZrO ₂ (30 mM)-coated	0.746	9.53	0.545	3.87	1.09
ZrO ₂ (50 mM)-coated	0.746	9.16	0.551	3.77	0.94

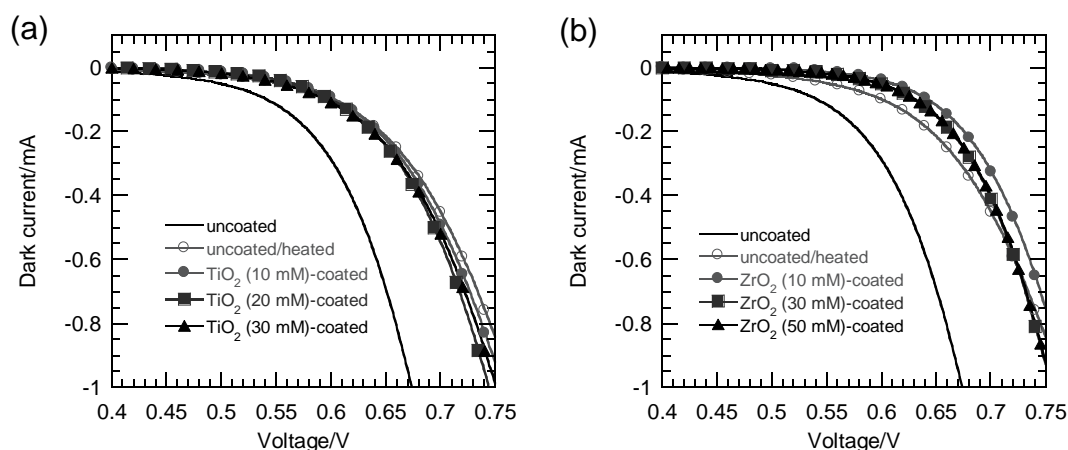


Fig. 5-46 Dark current-voltage curves of the cells using (a) the uncoated, the uncoated/heated, and the titania-coated ZnO electrodes and (b) the uncoated, the uncoated/heated, and the zirconia-coated ZnO electrodes.

れまでの報告から ZnO の E_{CB} よりおよそ 0~200 meV 低いと考えられる。この数値に基づくと、チタニアコーティング層は ZnO/電解質溶液界面における再結合に対して、エネルギー障壁としては働かないことになる。しかし実際には、全ての TiO_2 コート電極において uncoated/heated 電極より大きな V_{oc} の増加が確認されている。Fig. 5-46a に示す TiO_2 コート電極の暗電流-電圧カーブも、uncoated/heated 電極とほぼ同じカーブが得られており、逆電流を抑制する効果が示唆されている。Fig. 5-45b においてチタニアコーティング ZnO 粒子は熱処理によりややサイズが増加するため、第 4 章で述べた再結合サイト除去による再結合抑制機構は V_{oc} の増加に寄与していると考えられる。しかし uncoated/heated 電極を構成する ZnO 粒子の方が、 TiO_2 コート電極を構成するチタニアコーティング ZnO 粒子よりもサイズが大きいことを考慮すると、この V_{oc} の増加には粒成長以外の因子が関与している。言い換えれば、 E_{CB} の大小からの予想に反して、チタニアコーティング層は ZnO 電極に対して再結合抑制効果を示していることになる。実際に幾つかの報告において、チタニアコーティングにより ZnO 電極を用いた DSSC の性能を改善した例が見られており^[39, 40]、Fabregat-Santiago らはこの V_{oc} の増加を ZnO の表面欠陥に対する TiO_2 のパッシベーション効果、すなわち ZnO の表面と電解質溶液間にチタニアコーティング層が挿入されることで再結合が減少するためであると説明している^[41]。もちろんニオブコーティングで見られたように、チタニアコーティングによって電極の V_{fb} がネガティブシフトしている可能性も考えられる。チタニアコーティングによる ZnO 電極の V_{oc} の増加について、コーティング処理の効果を確かめるためにはより詳細な調査が必要である。

また TiO_2 コート電極において色素吸着量がわずかに減少しており、これは TiO_2 コート電極の J_{sc} がわずかに低下している要因の一つとなっている。これはチタニアコーティング ZnO 粒子の粒成長により、表面積が減少したためであると考えられる。いずれの TiO_2 コート電極においても ff の減少が他の電極に比べ顕著であるが、 ff の減少はセルの抵抗と関係が

あり^[42], 今回のケースでは ZnO と TiO₂ の E_{CB} のわずかな差により, 電子注入, 或いはチタニアコーティング ZnO 粒子中の電子輸送に関して電子移動が妨げられていると考えられる.

これに対し, ZrO₂ の E_{CB} は -3.44 eV (vs. E_{VAC}) に位置し, これは ZnO の E_{CB} (-4.34 eV (vs. E_{VAC})) と比べて約 0.9 eV 高く, N719 色素の励起準位 S^* と比べると約 0.4 eV 高い位置にあたる. 従って ZnO/電解質溶液界面における再結合に対しエネルギー障壁として働くが, 一方で色素からの電子注入についても妨害すると考えられる. ZrO₂ (10 mM) コート電極はコーティング電極の中で最大の V_{OC} を示し, その値は 0.765 V と TiO₂ 系の DSSC の V_{OC} に匹敵するレベルとなっている. Fig. 5-45b を見ると ZrO₂ (10 mM) コート膜では粒成長抑制効果が低いことから, ZrO₂ (10 mM) コート電極において生成しているジルコニアコーティング層の被覆率は低いと予想される. 従って粒成長による再結合サイトの除去による効果が V_{OC} の増加に寄与していると考えられる. Fig. 5-46b に示す暗電流-電圧カーブを見ると特に ZrO₂ (10 mM) コート電極の暗電流が, 他の ZrO₂ コート電極, uncoated/heated 電極よりも同バイアス下で低くなっていることから, ZrO₂ (10 mM) コート電極では再結合サイト除去による効果とジルコニアコーティング層がエネルギー障壁として働く再結合抑制効果の双方が V_{OC} の増加に寄与していることが分かる. 一方コーティング溶液中の $(C_3H_7O)_4Zr$ 濃度を 30 mM, 50 mM と増加させていくと, ZrO₂ (10 mM) コート電極に比べて V_{OC} が減少する傾向がある. これはジルコニアコーティング層の被覆率が増加したことにより, ジルコニアコーティング ZnO 粒子の粒成長が抑えられ, V_{OC} への再結合サイトの減少による寄与が減るためである. またこの場合もコーティングによって電極の V_{fb} がネガティブシフトしている可能性がある.

全ての ZrO₂ コート電極において J_{SC} が減少しているが, 色素吸着量に大きな変化が見られないことから, 主にジルコニアコーティング層によって色素から ZnO への電子注入が妨げられていることが原因として考えられる. J_{SC} の減少の結果, ZrO₂ コート電極の変換効率はわずかに減少した.

このように様々な金属酸化物をコーティングした色素増感 ZnO 電極の電池性能について議論してきたが, 電極のコーティングというアプローチはセルの性能改善に対して効果的な方法であると結論付けられる. ここで V_{OC} はコーティング層の厚さや被覆率といった構造だけではなく, コーティング ZnO 膜自体の構造にも依存するため, ゴルゲル反応における溶液組成やコーティング条件, 熱処理条件などを最適化する必要がある. 今回の検討では色素からの電子注入を妨害しないと考えられる Nb₂O₅ がコーティング材料として優れており, コーティング層の構造を最適化することで, 最大 5.2% という変換効率を達成した. より効果的なコーティングをおこなうためには, ホストの E_{CB} と色素の励起準位から適切な材料選択をおこない, 目的化合物が酸化物半導体膜の表面に薄く形成するように, 原料金属塩の反応をコントロールする必要がある.

5.4 結論

色素増感 ZnO 電極において V_{oc} の低下要因であると考えられる再結合反応を抑制するため、ZnO/電解質溶液界面における再結合に対し、エネルギー障壁として働くと考えられるシリカ、ニオブア、チタニア、ジルコニアのナノコーティング層を ZnO 粒子表面に形成した。それぞれのコーティング材料に対応する金属アルコキシドを含むコーティング溶液を用いて、予め作製した ZnO 膜に浸漬法及びディップコート法を用いてコーティング処理を施した。

シリカコーティングの実験では、浸漬法において TEOS のゾルーゲル反応により Core-Shell 型のシリカコーティング層が ZnO 粒子表面に形成され、そのコーティング層の厚さはコーティング溶液中の TEOS/水の混合比、反応時間に依存することが分かった。これを DSSC の光電極に応用すると、再結合がコーティング層の存在によって抑制され V_{oc} の増加が確認された。しかし一方で、シリカが絶縁体であるため、コーティング層が数 nm の厚さになると色素からの電子注入を著しく妨害し、電流密度が低下した。浸漬法に替えてディップコート法を用いると、コーティング溶液との接触時間が短いため、ZnO 粒子表面に 1 nm 以下の膜の作製に成功した。またこれを熱処理することにより、高い電流密度を維持したまま V_{oc} を増加させることに成功し、変換効率が改善した。これにはシリカコーティング層が持つ再結合抑制効果以外に、ZnO 表面における物質移動を抑制し、熱処理中の ZnO 粒子の粒成長を抑制する効果も寄与している。

ニオブアコーティングでは、ディップコーティング後の熱処理温度により、生成するニオブアの相(アモルファス相或いは TT 相)が異なるが、いずれの場合も再結合抑制効果による V_{oc} の増加が確認された。ニオブアコーティング層の FE-TEM による観察が困難であったため厚さや被覆率は今のところ不明であるが、シリカコーティングの場合と同様に、ニオブアコーティング層による ZnO 粒子の粒成長抑制効果も見られたことから、ZnO 粒子表面にニオブアコーティング層が生成していることが推察される。コーティング溶液の $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 濃度 10 mM, 熱処理温度を 600 °C としたニオブアコーティング ZnO 電極において、コーティング層による再結合抑制効果と粒成長抑制効果により V_{oc} 及び J_{sc} が増加し、変換効率が 4.57% から 5.19% に改善することに成功した。

シリカ及びニオブアコーティングをおこなった電極についてその V_{fb} のシフトを測定すると、シリカコーティング電極の V_{fb} は、コーティングをおこなっていない ZnO 電極の V_{fb} とほぼ等しく -0.40 V (vs. Ag/Ag^+)であったのに対し、ニオブアコーティング電極の V_{fb} は -0.46 V (vs. Ag/Ag^+)と約 60 mV ネガティブシフトしていた。従って、ニオブアコーティング電極において見られた V_{oc} の増加には、 V_{fb} のシフトも寄与していることが分かった。

チタニア、ジルコニアコーティングでも他のコーティングの場合と同様に、再結合抑制効果による V_{oc} の増加が確認された。チタニアは ZnO よりも E_{CB} が低く、再結合に対してエネルギー障壁として働かないと予想されたが、それに反して V_{oc} が増加したことから、ZnO の表面欠陥に対するパッシベーション効果等による再結合抑制機構も寄与していると考えられる。またチタニア、ジルコニアコーティングでは、コーティング溶液濃度が低い

条件で被覆率が低下し ZnO 粒子の粒成長が起こった。従ってチタニア、ジルコニアコーティング ZnO 電極では、ZnO 膜の表面積が低下することによる再結合サイトの減少も V_{OC} が増加に寄与している。

以上の結果から、電極のコーティングというアプローチはセルの性能改善に対して効果的な方法であり、特にセルの V_{OC} はコーティング層の構造だけではなく、コーティング ZnO 膜自体の構造にも依存するため、ゾルーゲル反応における溶液組成やコーティング条件、熱処理条件などを最適化する必要がある。今回の検討では色素からの電子注入を妨害しないと考えられるニオブがコーティング材料として優れており、コーティング層の構造を最適化することで、最大 5.2% という変換効率を達成した。

References 第 5 章 ナノコーティングによる色素増感太陽電池電極の性能の改善

- [1] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382.
- [2] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose, S. Ramakrishna, *Mater. Sci. Eng.*, R 63 (2009) 81-99.
- [3] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 475-482.
- [4] Y. Shin, J. Lee, J. Park, N. Park, *Chem. Lett.*, 36 (2007) 1506-1507.
- [5] W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, 26 (1968) 62-69.
- [6] P. Yang, M. Ando, Norio Murase, *J. Colloid Interface Sci.*, 316 (2007) 420-427.
- [7] 作花済夫 監修, "ゾルーゲル法応用の展開", シーエムシー出版 (2000).
- [8] J. Jolivet, M. Henty, J. Livage, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State", WILEY (2000).
- [9] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3893-3946.
- [10] 日本表面科学会編, "X 線光電子分光法", 丸善株式会社 (1998).
- [11] J. McMurry 著, S. Ito, M. Kodama 訳, "マクマリー有機化学概説第 5 版", 東京化学同人 (2004).
- [12] S. Mukherjee, A. K. Pal, *J. Phys.:Condens. Matter*, 20 (2008) 255202.
- [13] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 121 (2006) 77-110.
- [14] 中西香爾, Philippa H. Solomon, 小舘信生, "赤外線吸収スペクトル-定性と演習-[定性編]", 南江堂 (1960).
- [15] T. A. Sidorov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 52 (2007) 532-542.
- [16] F. Hirose, K. Kuribayashi, T. Suzuki, Y. Narita, Y. Kimura, M. Niwano, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (2008) A109-A111.

- [17] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 8981-8987.
- [18] F. Hirose, K. Kuribayashi, M. Shikaku, Y. Narita, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) B167-B170.
- [19] C. Pérez León, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8723-8730.
- [20] K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Langmuir*, 16 (2000) 4688-4694.
- [21] G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177-198.
- [22] 高橋清 著, "半導体工学 : 半導体物性の基礎", 森北出版 (1993).
- [23] P. K. M. Bandaranayake, P. V. V. Jayaweera, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 57-64. (2003)
- [24] 阿部光雄, 榎敏明, 海津洋行, 柿沼勝己, 疋田巧, 八嶋建明, "理工系大学 基礎化学", 講談社サイエンティフィク(1993).
- [25] A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2930-2935.
- [26] P. Spathis, I. Poulos, *Corros. Sci.*, 37 (1995) 673-680.
- [27] P. K. M. Bandaranayake, P. V. V. Jayaweera, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76 (2003) 57-64.
- [28] M. A. Aegerter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 68 (2001) 401-422.
- [29] K. Eguchi, H. Koga, K. Sekizawa, K. Sasaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 108 (2000) 1067-1071.
- [30] P. Guo, M. A. Aegerter, *Thin Solid, Films*, 351 (1999) 290-294.
- [31] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3825-8332.
- [32] K. Tennakone, J. Bandara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 60 (2000) 361-365.
- [33] F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Rühle, D. Cahen, *J. Phys. Chem.*, 105 (2001) 6347-6352.
- [34] A. Zaban, A. G. Chen, S. Chappel, B. A. Gregg, *Chem. Comm.*, (2000) 2231-2232.
- [35] G. Agarwal, G. B. Reddy, *J. Mater. Sci.: Mater. Elect.*, 16 (2005) 21-24.
- [36] S. D. Meetei, Sh. D. Singh, V. Sudarsan, *J. Alloys Compd.*, 514 (2012) 174-178.
- [37] Y. Du, M.-S. Zhang, J. Hong, Y. Shen, Q. Chen, Z. Yin, *Appl. Phys. A*, 76 (2003) 171-176.
- [38] M. M. Gómez, J. Lu, J. L. Solis, E. Olsson, A. Hagfeldt, C. G. Granqvist, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 8712-8718.
- [39] M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 22652-22663.
- [40] Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, A. B. Djurišić, W. K. Chan, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) D595-D598.
- [41] F. Fabregat-Santiago, J. García-Cañadas, E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, J. R. Durrant, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 6903-6907.
- [42] H. Chen, A. D. Pasquier, G. Saraf, J. Zhong, Y. Lu, *Semicond. Sci. Technol.*, 23 (2008) 045004.

第6章 水溶液プロセスによる ZnO 粒子の低温合成と蛍光体への応用

近年、溶液法を用いたナノ蛍光粒子の合成に関する研究は盛んであり、特に量子サイズ
のナノ蛍光体結晶は、量子閉じ込め効果などバルク結晶とは異なるユニークな光学特性を
示すので、特に関心が持たれている^[1]。直接遷移型半導体である ZnO は高い励起子結合エ
ネルギーを持つことから蛍光体への応用も数多くなされており、水溶液プロセスを用いた
ZnO ナノ蛍光体の合成も盛んに研究がおこなわれている。もちろん量子サイズの ZnO 粒子
の溶液合成についても多くの試みがなされている^[2,3]。しかし、これらの多くはコロイド粒
子であり、量子サイズ効果を示す ZnO 蛍光体を粉体で得た例は少なく、こうした粉体の微
細構造と量子サイズ効果による光学特性の変化を関連付けた研究例は少ない。本研究では、
水溶液プロセスによって合成された量子サイズ効果を示す ZnO 粉体の微細構造とその光学
特性について研究した成果についてまとめる。

6.1 星型 ZnO 粒子の合成とキャラクタリゼーション

6.1.1 実験方法 (水溶液プロセスによる ZnO 粒子の合成)

10~50 mM のギ酸亜鉛二水和物($(\text{HCOO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Alta Aesar)水溶液 15 mL を調製し、
それぞれアンモニア水(28% mass/mass, Wako)を溶液量に対し 0.167~0.667 vol%(25~100 μL)加
え、全体が均一なコロイド溶液となるように振盪した。この操作の直後、一部溶液はコロ
イドの凝集が起り、沈殿が生じた。この溶液の入ったガラス容器を密封し、アルミブロ
ック恒温槽中にて 60 °C で 1 時間保持することで、白色沈殿及びゲルを得た。これらの生成
物をイオン交換水で 1 回洗浄した後、デカンテーションによって取り分け、90 °C で 30 分
間乾燥をおこなった。

6.1.2 実験結果及び考察

生成物のキャラクタリゼーション

水溶液中の亜鉛イオンと塩基の反応において、pH は非常に重要なファクターである。水
溶液中において亜鉛イオンは加水分解を受けて、 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
など OH^- リガンドと様々な錯体を形成している。これらのヒドロキシ錯体の安定性は、一
定温度条件では亜鉛イオン濃度と pH に依存しており、ある領域ではさらに脱水縮合が進行
し、ZnO を生成する^[4]。これらの加水分解反応、脱水縮合反応を化学式で表わすとそれぞれ
(6-1)、(6-2)式のようになる(ただしここで $1 \leq n \leq 4$)。



これらの加水分解反応、脱水縮合反応速度は pH に大きく依存するため、ZnO の結晶化挙動
は一般的に前駆体溶液の pH により大きな影響を受ける。25 °C 及び 60 °C の水溶液中におけ

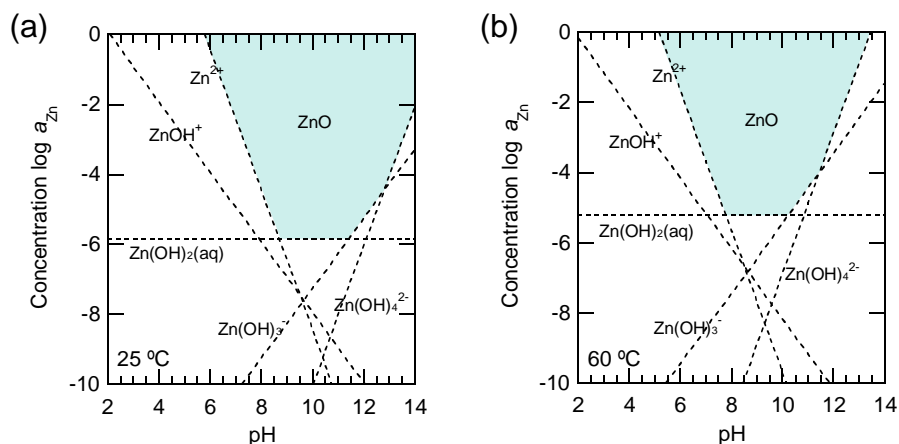


Fig. 6-1 The log a -pH diagrams for the ZnO-water system at (a) 25 °C and (b) 60 °C.

る ZnO の熱力学的な安定相を log a -pH ダイアグラムに図示してみると、それぞれ Fig. 6-1a, b のようになる。このダイアグラムからも分かる通り、亜鉛濃度が高く、pH が中性~塩基性の領域において ZnO が安定相となる。実際の水溶液系では、ZnO の生成は pH が 9 以上の強塩基性条件下で促進されるという報告があり^[4]、水熱条件下では pH7 以上で異方性を持つ ZnO 結晶が得られている^[5]。

実験 6. 1. 1 で得られた前駆体溶液(アンモニアを添加し、コロイドの生成或いはコロイドの凝集・沈殿が生じた後)の pH 及びそれらの溶液から得られた生成物の結晶相を Table 6-1 にまとめる。なお、反応終了後の溶液の pH は、アンモニア水溶液添加直後の pH に対して 0~0.5 程度減少するが、アンモニアの気化によって pH の測定値がばらつくため、以降 pH の議論にはアンモニアを添加し、コロイドの生成或いはコロイドの凝集・沈殿が生じた直後の pH を採用する。また 10~50 mM のギ酸亜鉛水溶液に、アンモニア水溶液を 0.333 vol% 添加した反応溶液から合成された粒子の XRD パターンを Fig. 6-2 に示す。Table 6-1 からギ酸亜鉛水溶液の濃度が 20 mM 以下の反応条件では、いずれも ZnO が得られており、反応溶

Table 6-1 The pH values (shown in parenthesis) of the precursor solutions and the crystal phase of the precipitated samples.^a

Aqueous ammonia	Concentration of zinc formate solution			
	10 mM	20 mM	30 mM	50 mM
0.167 vol%	ZnO (7.63)	ZnO (7.24)	ZF (7.06)	ZnO+ZF+ZC (6.59)
0.333 vol%	ZnO (9.15)	ZnO (7.92)	ZF (7.75)	ZnO+ZF+ZC (6.84)
0.500 vol%	ZnO (9.63)	ZnO (8.99)	ZnO (8.11)	ZnO+ZF+ZC (7.01)
0.667 vol%	ZnO (9.85)	ZnO (9.34)	ZnO (8.98)	ZnO (7.17)

^a ZF and ZC indicates the zinc hydroxide formate phase and zinc hydroxide carbonate phase, respectively.

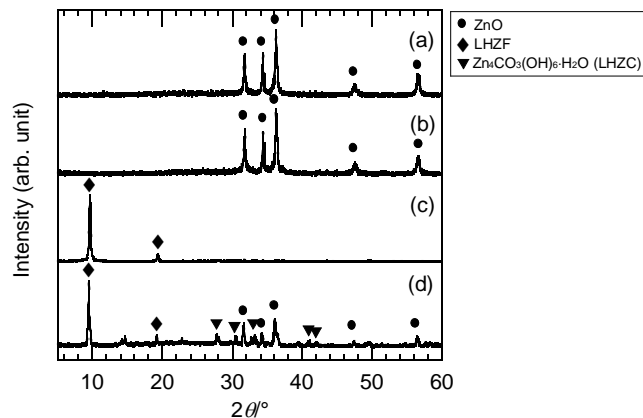


Fig. 6-2 XRD patterns of the particles prepared from (a) 10, (b) 20, (c) 30, and (d) 50 mM of the aqueous zinc formate solutions with the 0.333 vol% aqueous ammonia.

液の pH は 7.2~9.9 であった。これに対し、ギ酸亜鉛の濃度が 30 mM 以上になると ZnO 以外の結晶相も見られるようになる。ギ酸亜鉛の濃度が増加すると、反応溶液の pH は減少する傾向があり、これはアンモニア水溶液とギ酸亜鉛から放出されたギ酸が中和するためである。ギ酸亜鉛濃度 30 mM の溶液を用いた場合 pH8.1 以上で ZnO の粒子が得られるが、pH7.8 以下では層状水酸化物と見られる結晶が析出する。Fig. 6-2c に示す、30 mM のギ酸亜鉛水溶液に 0.333 vol% アンモニア水溶液を添加して得られた粒子の XRD パターンには、 $2\theta = 9.60^\circ$ と 19.33° に鋭いピークが見られる。この化合物は FT-IR による分析からギ酸アニオンを含んでいることが分かり (Fig. 6-3)、またそれぞれの回折角から面間隔を計算すると $d = 9.21, 4.60 \text{ \AA}$ となり、広い面間隔を持つ化合物が生成していることが分かる。この面間隔の値は、ギ酸をインターカレートしたニッケル-アルミニウム層状複水酸化物(LDH)の面間隔と近い値をとっており^[6]、これらの分析結果を併せて考えると、水酸化亜鉛層間にギ酸アニオンをインターカレートした、層状水酸化ギ酸亜鉛(LHZF)である可能性が高い。ギ酸亜鉛濃度が

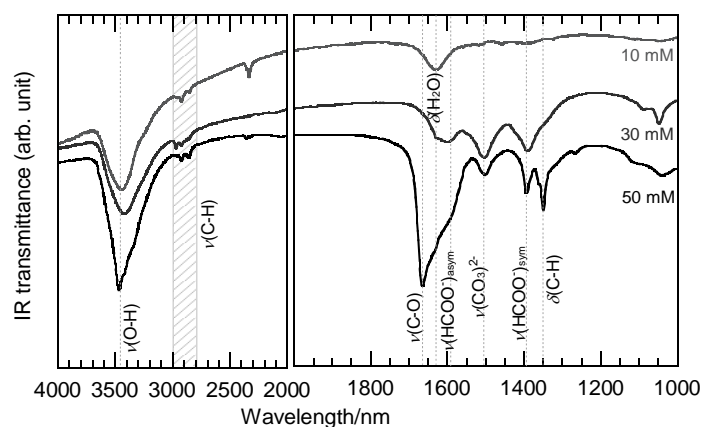


Fig. 6-3 FT-IR spectra of the ZnO particles prepared from 10, 30, and 50 mM of the aqueous zinc formate solutions with the 0.333 vol% aqueous ammonia.

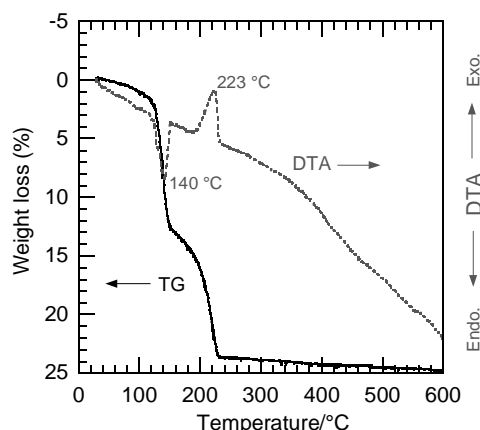
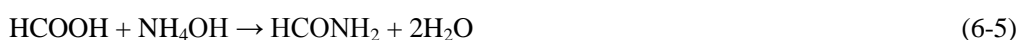


Fig. 6-4 TG-DTA curves of the precipitates obtained from 50 mM of the aqueous zinc formate solutions with the 0.333 vol% aqueous ammonia.

50 mM になると, XRD からは ZnO 及び LHZF と見られる相以外に層状水酸化炭酸亜鉛 (LHZC) のピークが見られる (Fig. 6-2d). FT-IR や TG-DTA によりギ酸亜鉛濃度 50 mM, アンモニア水溶液添加量 0.333 vol% の条件で得られた生成物を分析すると, IR スペクトルには (Fig. 6-3), ギ酸のカルボキシレートの対称伸縮振動バンドが 1394 cm^{-1} に, 非対称伸縮振動が 1591 cm^{-1} に肩として現われており^[7], TG カーブにおいては (Fig. 6-4), 層状水酸化物に特徴的な 2 段階の質量減少が観測された. TG カーブで観測される質量減少は, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ までに吸着水, 層間水の脱離による減少, $120\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で水酸化亜鉛レイヤー内での脱水縮合, 150 ° 以上ではギ酸の分解による減少がそれぞれ起きていると考えられる. DTA カーブを見ると, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ で脱水縮合反応による吸熱ピーク, $223\text{ }^{\circ}\text{C}$ においてギ酸の燃焼によると見られる発熱ピークがそれぞれ確認できる. また IR 分析によると, LHZC 由来と考えられる炭酸イオンの伸縮振動バンドが 1505 cm^{-1} に見られることから^[8, 9], 系内で炭酸イオンが発生していることが示唆される. ここで炭酸イオンの発生メカニズムとして考えられるのは, (6-3) 式に示すギ酸の熱分解であり, LHZC は (6-4) 式の反応によって析出すると考えられる^[10].



従ってギ酸亜鉛の濃度が増加するとともに水溶液中で発生する炭酸イオン濃度が増加し, かつ pH が 7 以下になることで, LHZC が安定相或いは準安定相として析出したと推察される. さらに Fig. 6-3 の FT-IR スペクトルについて詳しく見ていくと, 50 mM の試料の IR スペクトルにおいて強い IR 吸収バンドが 1666 cm^{-1} に見られる. これはアミドの C=O 伸縮振動に帰属されることから, 溶液中でホルムアミドが以下の反応によって生成している可能性がある^[11, 12].



実際に Fig. 6-2d の濃度 50 mM の試料の XRD パターンを見ると, 低角に現われる LHZF のピーク位置は $2\theta = 9.45\text{ }^{\circ}$, 19.18 ° と, 30 mM の試料に比べやや低角シフトしており, これ

はホルムアミドがインターカレートしたことによって層間が広がったためだと考えられる。

このように溶液中にギ酸イオンの濃度が増加すると、副反応が起こり、複数の副生成物を生じるが、ギ酸亜鉛の濃度が 30 mM 以上の条件でも、アンモニアの添加量を増やし pH を高くすれば、ZnO を単相で得ることができる。従って原料である亜鉛塩が水に溶解した際、亜鉛イオンの配位圏にカウンターアニオンが安定に存在できるか否かが最終的な生成物を決定しており、pH を十分に高くすると加水分解によりこれらのアニオンが水酸基に置き換えられ、ZnO の生成を促す。このように溶液系では特に加水分解度(degree of hydrolysis)が重要であり^[13]、この系において pH と亜鉛塩濃度はこれを決める因子となっている。

Fig. 6-5 にそれぞれの条件で生成した粒子の FESEM 像を示す。層状水酸化物が析出した、ギ酸亜鉛濃度 30 mM、アンモニア添加量 0.167, 0.333 vol%, 及び 50 mM、アンモニア添加量 0.167~0.500 vol% の条件では、プレート状の粒子が観察され、Fig. 6-5c, g, l ではエッジが丸みを帯びた長方形のプレート粒子が、Fig. 6-5 d, h では正六角形のプレート状粒子が観察された。このようなシートやプレートといった二次元成長した形態は層状水酸化物にしばしば見られる。

ZnO の形態について見てみると、Fig. 6-5e, i, j, m, n, o で星型の形態を持つ ZnO 粒子が得られている。Table 6-1 を見ると、これらの星型粒子はギ酸亜鉛濃度に依らず、pH が

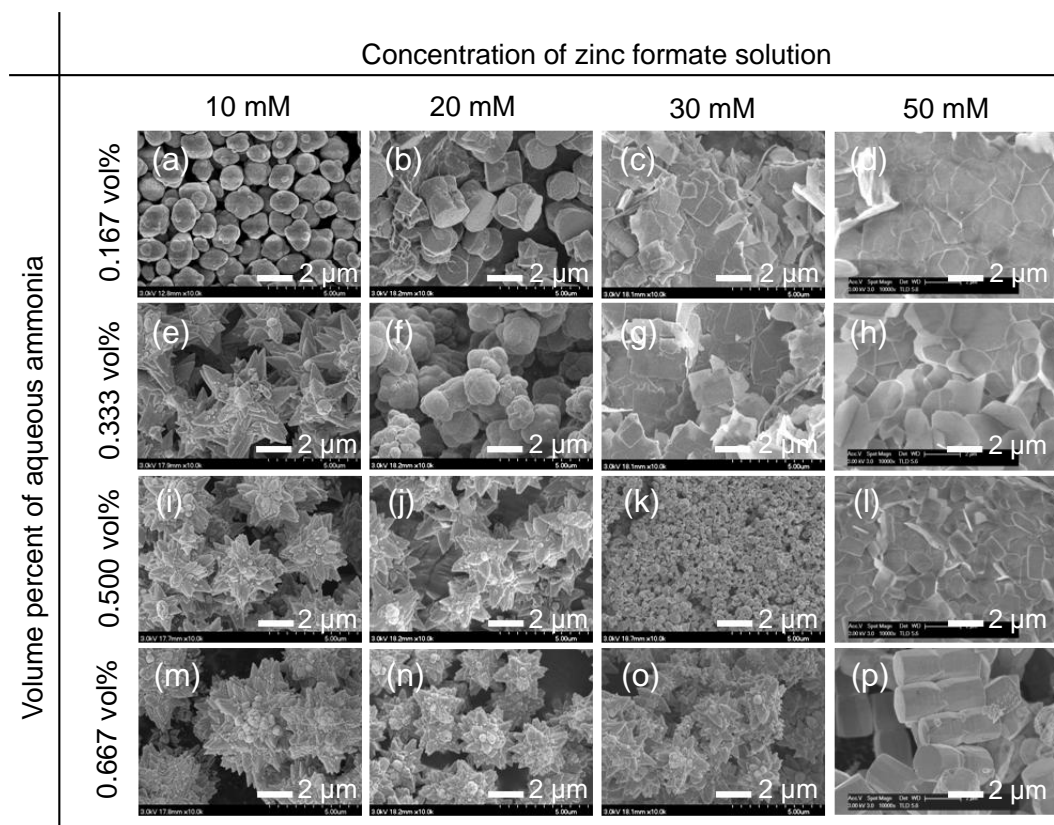


Fig. 6-5 FESEM images of the particles prepared from 10, 20, 30, and 50 mM of the aqueous zinc formate solutions mixed with the various amounts of aqueous ammonia

9~10 程度の条件下で得られていることが分かり、これは Kajbafvala らによる報告ともほぼ一致する^[14]。結晶の持つ形態の発達は結晶核生成と結晶成長により支配されており、今回のように水溶液中から ZnO 結晶が析出する場合、亜鉛源の加水分解速度、縮合速度など、pH 依存性の高いファクターが形態に関与している。すなわち最終的に合成される ZnO 粒子の形態制御は、溶液の pH を調整することで可能になる。

pH9 以下の条件においては星型以外の形態が得られており、球状粒子(Fig. 6-5a, f, k)、柱状粒子(Fig. 6-5b, p)といった ZnO に特有の形態が見られる。球状粒子に着目すると、星型粒子に比べてサイズが小さくなっており、異方的な成長が抑えられているように見える。すなわち pH7.5~8.0 程度の反応条件下では、pH9~10 の条件下に比べ成長速度が減少していると考えられる。また星型粒子のように多数の分岐(突起の生成)が見られない柱状粒子においては、粒子表面への二次核生成が抑えられており、ZnO の核生成速度が低下していることが示唆される。また核生成速度の低下は、柱状粒子が今回の反応条件の中で最も低い pH 領域(pH < 7.2)で生成しているという事実からも裏付けられる。他の研究例でも、複数の突起からなる ZnO 粒子が生成する条件よりも低い pH 領域で柱状粒子や球状に近い粒子が得られており、この形態の変化は OH⁻イオン濃度の低下による核生成・成長速度の低下に起因すると考えられている^[15-18]。

次に星型 ZnO 粒子の形成メカニズムについて考察をおこなう。以降はギ酸亜鉛濃度 10 mM, アンモニア添加量 0.333 vol% の条件で生成する ZnO 粒子について取り上げ、議論する。

FESEM によりこの粒子を観察すると一様に星型の形態が得られていることが分かり、そのサイズは 2~5 μm であった(Fig. 6-6a)。それぞれの粒子は複数の突起を持っており、いくつかの粒子では突起の分岐方向に 6 回対称性が見られる(Fig. 6-6b)。これは六方晶であるウルツ鉱型の結晶構造の対称性を反映していると推察される。さらに拡大して粒子の表面を見ると、表面には微細な凹凸があり、また星型粒子を構成する突起の断面を観察すると内部にはナノポアが存在していることが分かる(Fig. 6-6c)。さらに FETEM によってこの星型粒子の突起を観察した結果を Fig. 6-7 に示す。STEM (scanning transmission electron microscopy) による暗視野像を見ると、コントラストの違いから粒子表面が凹凸である様子が明瞭になっており(Fig. 6-7a)、さらに FETEM の明視野像を見ると、それぞれの突起はナノサイズの

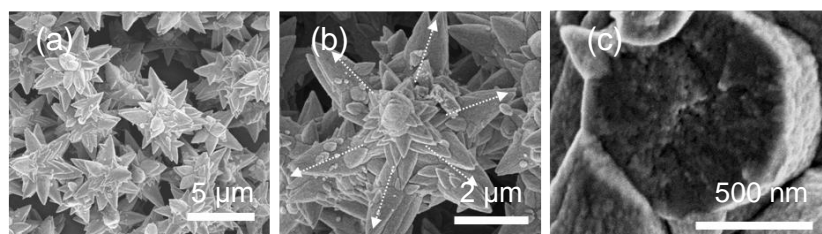


Fig. 6-6 (a, b) FE-SEM images of the star-shaped ZnO particles prepared from the 10 mM aqueous zinc formate solution mixed with 0.333 vol% aqueous ammonia. (c) A fracture cross section of the branch of the star-shaped ZnO particle.

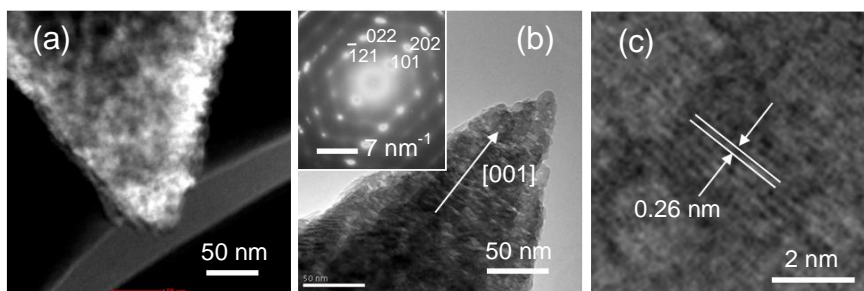


Fig. 6-7 (a) An STEM and (b, c) FETEM images of the branch of the star-shaped particle. (c) A magnified FE-TEM image of that shown in (b). An inset image in (b) indicates SAED pattern for the branch of the star-shaped ZnO.

組織から構成されていることが分かる(Fig. 6-7b). 暗コントラスト部は ZnO の格子縞が観察されることから ZnO 結晶であり, 明コントラストの部分は, FESEM により観察されたメソポア, もしくは ZnO と電子線散乱強度の異なる第二相が存在していると考えられる. なおこの星型粒子は, ギ酸基及びアンモニウム基を含んでいることが FT-IR 分析(Fig. 6-8)と

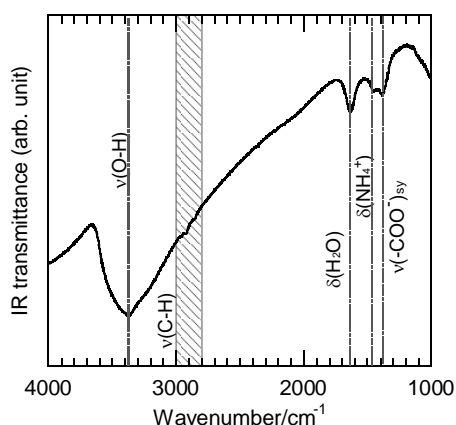


Fig. 6-8 FT-IR spectra of the ZnO particles prepared from 10 mM of the aqueous zinc formate solutions with the 0.333 vol% aqueous ammonia.

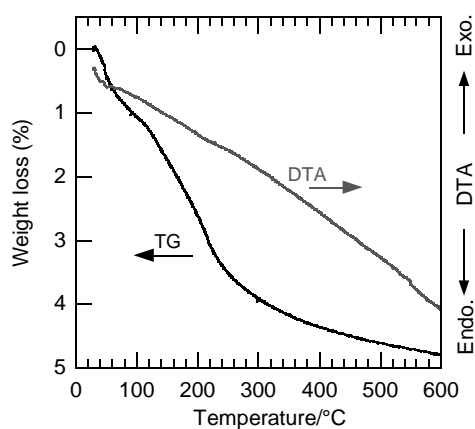


Fig. 6-9 TG-DTA curves of the ZnO particles prepared from 10 mM of the aqueous zinc formate solutions with the 0.333 vol% aqueous ammonia.

TG-DTA による熱分析(Fig. 6-9)から分かっており、第二相はこれらの官能基を含んだ化合物或いは水酸化亜鉛などの相であると考えられる。またそれぞれの突起について SAED をおこなうとスポットパターンが得られ、これはこの突起内の粒子の結晶方向が揃っている(単結晶的である)ことを示している。また Fig. 6-7b を拡大した Fig. 6-7c において観察された格子縞の間隔は、ZnO の(002)面の面間隔と一致し、この面が突起に対して垂直方向に並んでいることから突起は[001]方向に成長していることが分かる。このような多孔質性と単結晶性を兼ね備えたユニークな構造は、他の塩基性水溶液から合成した ZnO 粒子にも見られており^[14, 19]、次にその成長メカニズムについて議論する。

星型 ZnO 粒子の成長メカニズム

まず反応初期に生成するコロイド粒子を調査した。アンモニア水溶液を添加した直後に生成したコロイド、及び 60 °C、10 分間のエージング後のコロイドを溶液から取り出し、それぞれを TEM で観察した。アンモニア水溶液添加直後に生成するコロイドは数十 nm のサイズであり、TEM の観察によればこれは結晶性の粒子ではなくアモルファスである(Fig. 6-10a)。また先行研究を参照すると^[15, 18, 20]、反応初期に生成するこれらのコロイドは Zn(OH)₂ ゼルである可能性が高い。このコロイド溶液を 60 °C で 10 分間エージングすると、サブマイクロサイズまで成長した星型粒子が観察される。この粒子は XRD 測定の結果 ZnO であることが分かっており、その表面に数十 nm の Zn(OH)₂ ゼルが吸着して結晶が成長している様子が分かる(Fig. 6-10b)。

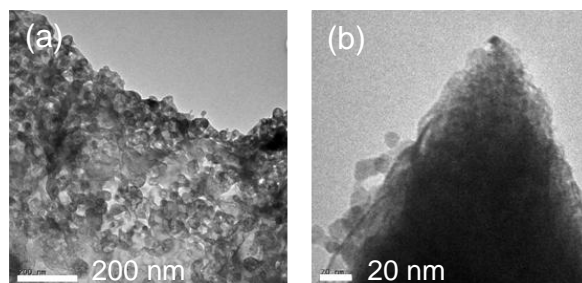


Fig. 6-10 FETEM images of (a) the colloids in the zinc formate solution before aging and (b) the aggregates obtained after aging at 60 °C for 10 min.

この TEM の観察結果から推測される星型 ZnO 粒子の成長メカニズムを Fig. 6-11 にイラストで示す。まずアンモニア添加直後に多数生成した Zn(OH)₂ ゼルの一部が脱水縮合反応により、異方性を持つ一次元構造 ZnO 粒子(例えば針状粒子や紡錘子型粒子)を形成する。次にこの一次元構造 ZnO 粒子に対し数十 nm のサイズを持つ Zn(OH)₂ ゼルが成長の原料となり^[18]、ゼル吸着及び縮合反応による ZnO への変換が連続的に起こることで成長が進行する。ここでゲルが変換される際、新たに生成する ZnO 結晶が結晶軸を母体の ZnO 粒子に揃えることで、粒子全体が単結晶性を有したまま[001]方向へと成長する。ここで ZnO が結晶方位を揃えながら成長するモデルとして、(1)溶解・析出による機構、(2)oriented attachment によ

る機構が考えられる。(1)では Zn(OH)_2 ゼルが ZnO 粒子に吸着した後一度溶解し、

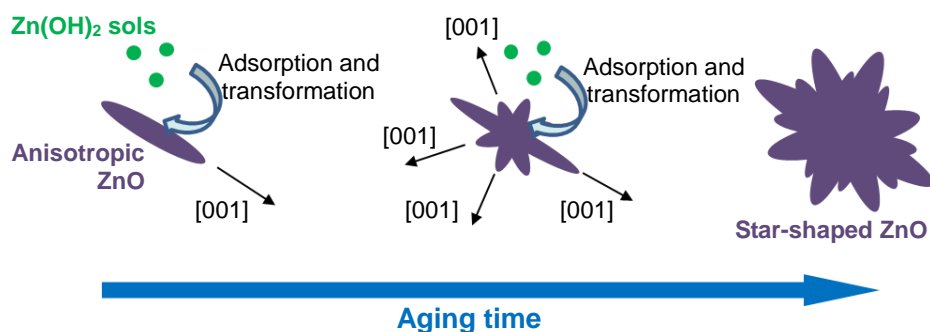


Fig. 6-11 A schematic illustration of the possible growth mechanism of the star-shaped ZnO particle.

ZnO として再析出する際に母体の ZnO 粒子に結晶方位を揃え析出するのに対し、(2)では Zn(OH)_2 ゼルの縮合によって予め ZnO ナノ結晶が生成し、これが母体の ZnO 粒子に付着する際、表面エネルギーが最も低くなるように回転して付着することで結晶方位を揃える。今回の系では、(1)と(2)の機構はいずれも起こり得る。一方この段階では高い過飽和度のために粒子の分岐も同時に起こり、これは主に成長速度が相対的に遅い一次元構造 ZnO 粒子側面で起こると考えられる。ここでは二次核生成が速度論的に有利になり、 Zn(OH)_2 ゼルが吸着、二次核生成することで、母体とは異なる結晶方向を持つ ZnO 粒子が側面に生成する。これが $[001]$ 方向に成長することで粒子の分岐が起こる。なお星型粒子において 6 回対称性が見られたのは、初期に生成する一次元構造 ZnO 粒子の軸回りの対称性に基づくものであると考えられる。Kajbafvala らは $[001]$ を zone axis として持つ (100) , (010) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$ 面に二次核生成が起こり、それぞれが成長し突起を形成することで、6 回対称を持つ星型 ZnO 粒子が生成するとしている^[14]。なおここで二次核生成した ZnO 結晶の向きは完全にランダムであると考えられるが、物質供給方向は母体 ZnO 粒子表面から垂直方向であることを考慮すると、 $[001]$ 方向が垂直方向に近い向きを持って生成した ZnO 結晶の成長速度が一番速く、結果的に突起は吸着面から垂直に近い方向に成長する。これを繰り返すことで複雑な階層構造を持つ星型 ZnO 粒子が生成すると考えられる。このメカニズムでは、成長と分岐に連続的な ZnO の生成が必要不可欠であり、速い加水分解速度、縮合反応速度が要求される。従ってこの粒子が生成する pH レンジは 9 以上と比較的高い領域に限られているのである。

最終的に形成される ZnO 粒子がナノサイズの組織からなっており、粒子表面に凹凸が見られ、そして粒子内部にもメソポアが見られたのは、このように数十 nm のサイズを持つ Zn(OH)_2 ゼルが初期に生成し、逐次的に ZnO へと変換される成長様式が原因である。

6.2 カウンターアニオンが ZnO 粒子の微細構造に与える影響

6.1 で亜鉛塩水溶液の濃度及び pH が亜鉛塩の加水分解速度、縮合反応速度に大きな影響

を与えており、最終生成物の形態を決める重要な因子となっていることが示された。ここで加水分解速度は配位圏に存在するカウンターアニオンの種類によって大きく異なると予想される。従って 6.2 項においては、種々の亜鉛塩水溶液から合成した ZnO 粒子について、アニオンが微細構造に与える影響を調査する。またそれぞれの粒子の微細構造と蛍光(PL)特性の関係についても議論する。

6.2.1 実験方法 (各種亜鉛塩水溶液からの ZnO 粒子の合成)

10 mM のギ酸亜鉛水溶液, 105 mL を調製し, それぞれアンモニア水を溶液量に対し 0.333 vol%(350 μ L)加え, 全体が均一なコロイド溶液となるように振盪した。同様に 10 mM の酢酸亜鉛二水和物($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Wako), 塩化亜鉛(ZnCl_2 , 98.0%, Wako), 硝酸亜鉛六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, Wako), 硫酸亜鉛七水和物($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, Wako)の水溶液を各 105 mL ずつ調製し, アンモニア水(28% mass/mass, Wako)を溶液量に対し 0.333 vol%(350 μ L)ずつ添加して, 全体が均一なコロイド溶液となるように振盪した。この操作の直後, 塩化亜鉛, 硫酸亜鉛水溶液において, コロイドが凝集し, 沈殿が生じた。この 5 種類の水溶液を 60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間保持することで, 白色沈殿を得た。これらの生成物をイオン交換水で 1 回洗浄した後, デカンテーションによって取り分け, 90 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間乾燥をおこなった。

6.2.2 実験結果及び考察

生成物のキャラクタリゼーション

各亜鉛水溶液からの生成物を XRD によって測定すると, いずれもウルツ鉱型の ZnO が生成していることが分かる(Fig. 6-12)。ただし一部の試料のピークは ICDD のパウダーパターンに比べわずかに低角シフトしている。これは ZnO 母体結晶において $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゼルが ZnO へと変換された際, ZnO 粒子の結晶晶方位のわずかなずれや, エージングによる収縮の程

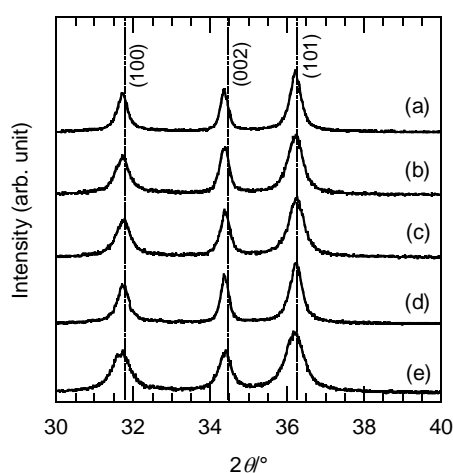


Fig. 6-12 XRD patterns of the star-shaped ZnO particles; (a) ZnO (formate), (b) ZnO (acetate), (c) ZnO (chloride), (d) ZnO (nitrate), and (e) ZnO (sulfate). The 2θ values of ZnO in ICDD (No. 36-1451) are indicated with dashed lines.

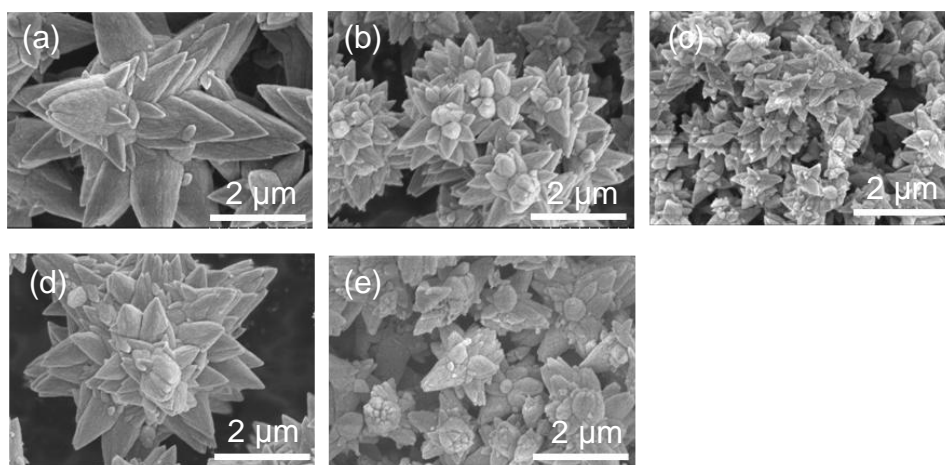


Fig. 6-13 FESEM images of the ZnO particles prepared from the various zinc salt solutions; (a) ZnO (formate), (b) ZnO (acetate), (c) ZnO (chloride), (d) ZnO (nitrate), and (e) ZnO (sulfate).

度の差によって、ZnO 結晶間に応力が残存するためであると考えられる。これ以降は、カウンターアニオンが生成する ZnO 粒子の微細構造に与える影響をについて議論するので、ZnO 粒子の合成に用いた亜鉛塩カウンターアニオンの種類を明確にするため、ZnO 粉体試料を「ZnO (anion)」と対応するカウンターアニオン名を含む名称で呼ぶことにする。

Fig. 6-13 に各亜鉛塩水溶液から合成した粉体試料の FESEM 像を示す。粒子の形態はいずれも星型であるが、粒子のサイズや、一つの粒子が持つ突起の数が異なっていることが分かる。Table 6-2 にはアンモニア水溶液を添加し、コロイドの生成或いはコロイドの凝集・沈殿が生じた直後の反応溶液の pH と粒子の収率をまとめる。

Table 6-2 The pH values of the various zinc-salt aqueous solutions with aqueous ammonia and yields of products.

Zinc salt	pH	Yield ^a [%]
Zinc formate	9.19	100.7
Zinc acetate	9.49	86.7
Zinc chloride	9.53	100.7
Zinc nitrate	9.47	102.7
Zinc sulfate	9.34	90.3

^a The mole ratio between the products, which are presumed to be a pure ZnO, and zinc salts in precursor solutions.

Table 6-2 から分かるように、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛の反応溶液の pH はほぼ同じ値をとるのにも関わらず、粒子のサイズや形態は大きく異なることから、粒子の微細構造は pH のみではなく、明らかにカウンターアニオンによる影響を受けている。Fig. 6-13 を見ると(a)ZnO (formate)と(d)ZnO (nitrate)に対して、(b)ZnO (acetate), (c)ZnO (chloride), (e)ZnO

(sulfate)は粒子サイズが小さくなっており、その大きさは ZnO (acetate)と ZnO (sulfate)が約 2 μm , ZnO (chloride)が約 1 μm となっている。また収率(粉体試料を純粋な ZnO と仮定し、粉体と原料に用いた亜鉛塩のモル比を示している)は全ての粒子において 85%以上と高い値が得られている。なお収率が一部 100%を超えているのは、内部に水分や副生成物を含んでいるためである(Fig. 6-9, Fig. 6-14)。原料として添加した亜鉛塩がほぼ消費されていることを考慮すると、生成した ZnO 粒子のサイズの違いは各亜鉛塩水溶液中における ZnO の核生成速度に起因すると推察される。すなわち酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛水溶液中では核生成速度が大きく、系内において反応初期に生成する異方性 ZnO 粒子数が増加するため、一つ一つの粒子に対して成長に必要な原料の供給が制限され、ZnO 粒子のサイズが小さくなったと考えられる。

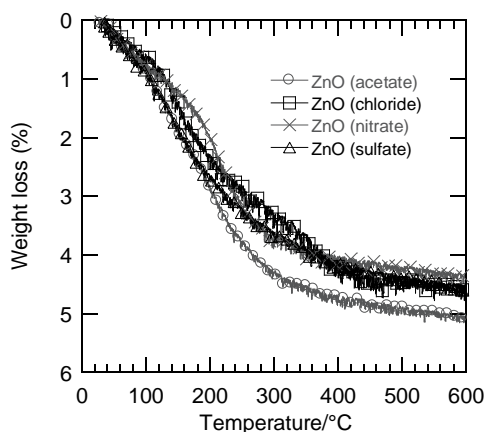


Fig. 6-14 TG curves of the star-shaped ZnO particles prepared from various zinc salt solutions.

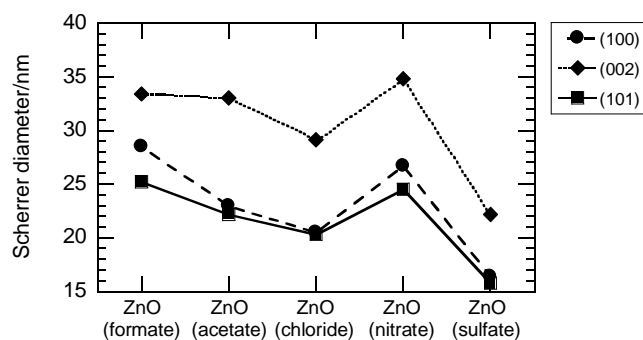


Fig. 6-15 The Scherrer diameter of the ZnO particles prepared from the various zinc salt solutions.

Fig. 6-12 に示す XRD パターンに見られる、ZnO の(100), (002), (101)面の回折ピークから Scherrer の式を用いて結晶子径を見積もると、Fig. 6-15 に示すように、結晶子サイズの大小関係が、マクロな粒子サイズの大小関係とほぼ同じ傾向を示す。この結果からカウンターアニオンの違いによる ZnO 核生成・成長速度の差は、マクロな粒子のサイズだけではなく、ナノスケールの微細構造にも影響を与えていることが分かる。ここで各試料について

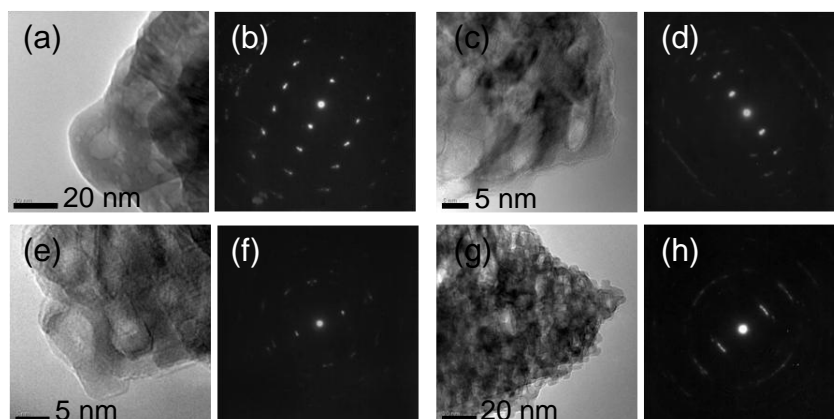


Fig. 6-16 FETEM images and SAED patterns of the branches of (a, b) ZnO (acetate), (c, d) ZnO (chloride), (e, f) ZnO (nitrate), and (g, h) ZnO (sulfate).

Scherrer 径は数十 nm と見積もられており、これはそれぞれのマイクロサイズの星型粒子が微細な ZnO 結晶からなっていることを示しているが、実際にはさらに小さなナノスケールの構成組織も FETEM による観察からも確認されている(Fig. 6-7, 6-16). すなわちここで算出された Scherrer 径は、星型 ZnO を構成する結晶子のサイズが平均化されたものであり、実際には広いサイズ分布を持っていると考えられる. Fig. 6-16 にそれぞれの粒子の FETEM 像及び SAED パターンを示すが、ZnO (formate)と同様に全ての粒子においてナノサイズの組織が見られ、メソポア或いは第二相の存在が示唆された. メソポアの存在を確認するため窒素吸着測定をおこなうと、ZnO (chloride)及び ZnO (sulfate)では細孔容積分布が得られ、メソポアの存在が確認された(Fig. 6-17). その他の試料についてはポアが存在したとしてもクローズドポアとなっており、窒素吸着測定では検出できなかったと考えられる. また ZnO (acetate), ZnO (nitrate)では単結晶性を示す SAED のスポットパターンが見られ、突起内の結晶の向きは揃っていることが分かった(Fig. 6-16b, f). 一方で ZnO (chloride)は電子線回折のス

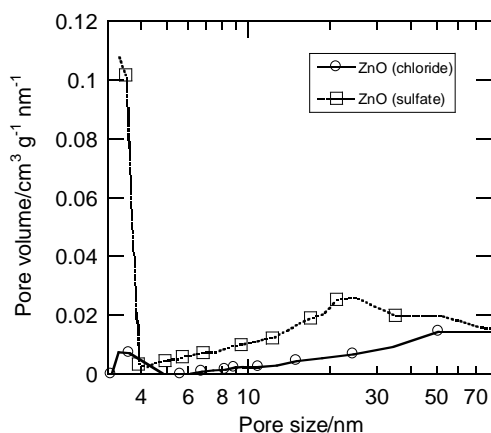


Fig. 6-17 dV/dD pore size distribution of the ZnO particles, ZnO (chloride) and ZnO (sulfate), calculated by BJH method (desorption branch).

ポットが2つに分かれており、突起内において結晶の向きが少しずれていることが分かる。また ZnO (sulfate)は電子線回折パターンがスポットではなく、弧になっている。この弧の持つ中心角は約 21° で、この角度は突起を構成する結晶の向きの分布の程度を表わしている^[21]。ZnO (sulfate)を構成する突起は他の ZnO 粒子(formate = 9° , acetate = 8° , chloride = 6° , nitrate = 9°)に比べて結晶の配列方向の分布が広がっており、これは硫酸亜鉛水溶液中における速い二次核生成が、結晶軸を揃えながら成長する配向成長と競合するために、結晶の整合性が低下したためだと考えられる。

星型 ZnO 粒子の光学特性

これらの星型 ZnO 粒子はそのナノ構造に起因したユニークな光学特性を示す。各亜鉛塩水溶液から合成した ZnO 粒子の蛍光スペクトル(励起波長 360 nm)を Fig. 6-18a に示す。また ZnO (formate)を 500°C で 30 分間熱処理した試料(heated ZnO)についても蛍光スペクトルを示す。水溶液プロセスによって得られた星型 ZnO 粒子は、塩の種類によらずほぼ同形のブロードな蛍光バンドを示す。Fig. 6-18c を見ると紫外線照射下(波長 365 nm)において、試料が黄色に発光している様子が分かる。一方でこの粉体を焼成すると、この黄色発光は見られなくなる。水溶液系から得られた ZnO 粒子は、青、緑、黄色など様々な可視発光を示すこ

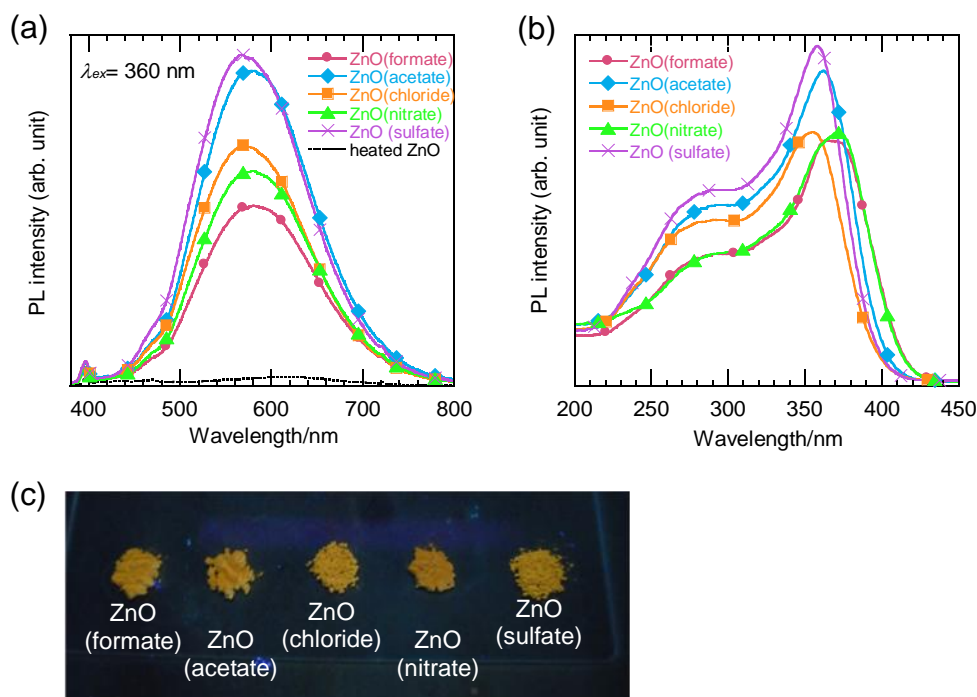


Fig. 6-18 (a) PL emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$) of the star-shaped ZnO particles prepared from the various zinc salt solutions and the ZnO (formate) particles heated at 500°C . Small peaks appearing at 395 nm is due to the stray light. (b) PL excitation spectra of the star-shaped ZnO particles, recorded for the emission-peak wavelengths shown in (a). (c) A photograph shows the yellow emission from the ZnO powders under the UV irradiation ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

とが知られており、これらの発光は欠陥準位からの発光であることが分かっている。ZnOの可視発光については実に数多くの研究報告があるが、それぞれの発光に関わっている欠陥の種類の特定には至っておらず、未解明の部分が多い。黄色発光については、水を含む溶液プロセスから合成された ZnO、或いは酸素過剰雰囲気中で焼成をおこなった ZnO から観測されることが多いため、格子間酸素(interstitial oxygen: O_i^-)やアンチサイト酸素(antisite oxygen: O_{Zn})などの酸素過剰欠陥がこの黄色発光に関与していると考えられている^[22, 23]。

星型 ZnO 粒子内の欠陥の存在を確かめるため、これらの粒子に対し Raman 分光測定をおこなった結果を Fig. 6-19 に示す。はじめに熱処理をおこなった ZnO 粒子のスペクトルについて見ていくと、ウルツ鉱型 ZnO 結晶において Raman 活性である 6 つの振動モードのうち、3 つの振動モードが観測されている。381, 438, 578 cm^{-1} に見られるバンドは、それぞれ A1(TO)モード、E2(high)モード、E1(LO)モードに帰属され、334 cm^{-1} のバンドはゾーン境界(zone-boundary)モードである 2-E2(M)モードによるものである。これに対して、熱処理をおこなっていない星型 ZnO 粒子からは、非常にブロードな E2(high)モード(438 cm^{-1})のバンドが観測され、A1(TO)モード(381 cm^{-1})と重なっている。ここで E2(high)モードに帰属されるピークの広がりや結晶の完全性の低下によるもので、星型 ZnO 粒子は多くの欠陥を含んでいることを示している。今回の水溶液中では 60 °C で Zn(OH)₂ ゴルから ZnO への結晶化が進行しているが、ここで与えられている熱エネルギーは結晶性の高い ZnO を得るためには不十分で、多くの欠陥が内部に残存する。これらの欠陥はその後の熱処理によって減少し、合成直後に見られた黄色発光の強度は急激に低下するため、確かに水溶液合成中に生じた欠陥が可視光発光に寄与していると言える。

再び Fig. 6-18a の蛍光スペクトルを見ると、この蛍光バンドのピーク波長は、ZnO (formate), ZnO (acetate), ZnO (nitrate)では約 580 nm で、ZnO (chloride), ZnO (sulfate)では約 570 nm で、

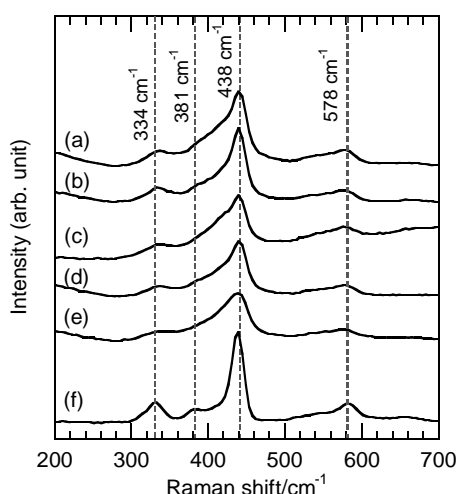


Fig. 6-19 Raman spectra of the star-shaped ZnO particles; (a) ZnO (formate), (b) ZnO (acetate), (c) ZnO (chloride), and (d) ZnO (nitrate), together with (e) a spectrum of the ZnO (formate) particles heated at 500 °C.

後者に挙げた試料においては、蛍光がややブルーシフトしている。次にこのピーク波長での励起スペクトルをそれぞれの ZnO 粒子について測定した結果を Fig. 6-18b に示す。励起バンドにおいてもやはりピーク波長に差が見られ、ZnO (chloride), ZnO (sulfate)の励起バンドは ZnO (formate), ZnO (acetate), ZnO (nitrate)に比べブルーシフトしている。これら PL 測定によって得られた、各サンプルにおける蛍光ピーク波長と励起ピーク波長を Table 6-3 にまとめる。

Table 6-3 The wavelengths of emission peaks and excitation peaks for each sample.

Sample	Emission peak [nm]	Excitation peak [nm]
ZnO (formate)	580.0	364.0
ZnO (acetate)	580.5	362.0
ZnO (chloride)	569.0	355.0
ZnO (nitrate)	578.0	371.0
ZnO (sulfate)	567.5	358.0

なお、結晶性の高い ZnO のバルク結晶で励起ピークは約 375 nm 付近に観測されることから、全ての星型 ZnO 粒子において励起バンドはバルク結晶に比べてブルーシフトしている。基本的に半導体型蛍光体における蛍光・励起波長のブルーシフトは、バンド構造が変化させる量子サイズ効果に関与している可能性が高い。仮に ZnO 粒子(結晶子)のサイズが 5 nm 以下になると、サイズの減少に伴って伝導帯及び価電子帯の状態密度関数が変化し、バンドギャップエネルギーが連続的に増加する現象が確認される。緒論においても述べたが、Brus は十分にサイズの小さな半導体結晶における励起電子状態についてのモデルを提唱しており、このときの半導体結晶のバンドギャップエネルギー $E_{(\text{gap,dot})}$ [eV]と結晶子サイズの関係が(1-55)式で表わせるとしている^[24]。

$$E_{(\text{gap,dot})} = E_{(\text{gap,bulk})} + \frac{h^2}{8eR^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (1-55)$$

ここで $E_{(\text{gap,bulk})}$ [eV]はバルクの ZnO が持つバンドギャップエネルギーであり、 R , h , e はそれぞれ結晶子径、プランク定数、電気素量である。 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ は半導体結晶の比誘電率で ZnO の場合 $\epsilon = 3.7$ である。 m_e^* と m_h^* は電子とホールの有効質量であり、ZnO では自由電子の質量 m_e を用いて、それぞれ $0.24m_e$, $0.45m_e$ である^[24]。(1-55)式の右辺第 2 項が閉じ込め効果の寄与を、右辺第 3 項が電子とホールに働くクーロン相互作用による寄与をそれぞれ表わしており、このモデルでは通常第 3 項は無視できる。

Fig. 6-18b における励起ピークに対応するエネルギーが ZnO のバンド吸収エネルギーに等しいと仮定し、(1-55)式から結晶子径を見積もった結果を Table 6-4 に示す。

Table 6-4 The estimated crystalline size of the star-shaped ZnO particles prepared from various zinc-salt solutions.

Sample	Excitation energy [eV]	Crystalline size [nm]
ZnO (formate)	3.41	4.7
ZnO (acetate)	3.43	4.4
ZnO (chloride)	3.50	4.2
ZnO (nitrate)	3.34	5.5
ZnO (sulfate)	3.47	4.3

このように量子効果の観点から計算をおこなうと、星型 ZnO 粒子に数 nm のサイズを持つ結晶子が含まれてことが示唆される。ただし励起ピークのエネルギーは、実際には励起子吸収と関係しているため、ここで見積もられたサイズは実際の結晶子サイズとは異なることに注意する必要がある。

次に星型 ZnO 粒子の光学バンドギャップ E_{opt} を見積もるため、拡散反射法により試料の光吸収特性を調査した。Fig. 6-20a に各粉体試料の拡散反射スペクトルを示す。ZnO (formate), ZnO (nitrate) に比べ、ZnO (acetate), ZnO (chloride), ZnO (sulfate) の吸収端はブルーシフトしていることが分かり、この傾向は励起バンドのシフトに見られた傾向と合致する。直接遷移型半導体の吸収端近傍における吸光係数 α と、 E_{opt} の関係は(6-6)式のように表わせる。

$$h\nu\alpha = A(h\nu - E_{opt})^{1/2} \quad (6-6)$$

ここで A は定数であり、 $h\nu$ は光子のエネルギーである。測定をおこなった試料が十分に厚い場合は、拡散反射スペクトルから、以下の(6-7)に示す Kubelka-Munk の式を用いることで、吸光係数に関する情報が得られる。

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (6-7)$$

ここで R_{∞} は絶対反射率(実際に測定するのは困難であるため、通常は標準試料に対する相対的な拡散反射率で代用する)、 K は吸収係数、 S は散乱係数である。ここで K は吸光係数 α と比例関係にあり、 S は波長によらず一定と見なせるため、Kubelka-Munk 関数 $F(R_{\infty})$ は α に比例する。(6-6)式に(6-7)式を代入することで以下の(6-8)式が導ける。

$$(h\nu F(R_{\infty}))^2 = B^2(h\nu - E_{opt}) \quad (6-8)$$

ここで B は定数である。(6-8)式によれば、光学バンドギャップ E_{opt} は、 $(h\nu F(R_{\infty}))^2$ を縦軸に、光子エネルギーを横軸にとったプロットに接線を引き、その接線と横軸と交わる点から決定することができる(Fig. 6-20b)。それぞれの ZnO 粒子に対して見積もられた光学バンドギャップ E_{opt} を Table 6-5 にまとめる。このように拡散反射率測定から見積もった光学バ

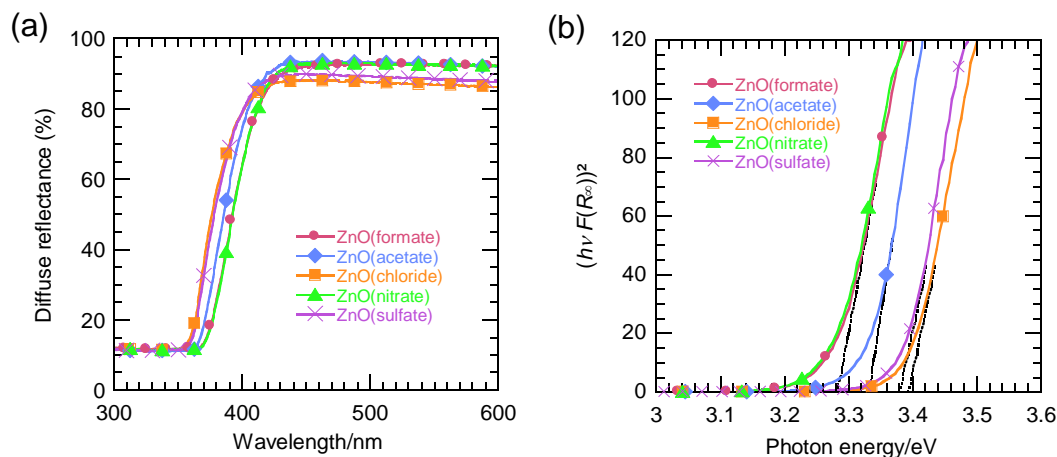


Fig. 6-20 (a) Diffuse reflectance spectra of the star-shaped ZnO particles prepared from the various zinc-salt solutions. (b) The square of $h\nu F(R_\infty)$ versus photon energy for the star-shaped ZnO particles.

Table 6-5 Optical band gap energies estimated from the diffuse reflectance spectra.

Sample	Optical band gap [eV]
ZnO (formate)	3.28
ZnO (acetate)	3.33
ZnO (chloride)	3.39
ZnO (nitrate)	3.28
ZnO (sulfate)	3.39

バンドギャップに関しても、ZnO (formate)、ZnO (nitrate)に比べ、ZnO (acetate)、ZnO (chloride)、ZnO (sulfate)の方が大きな値を示しており、光吸収特性と蛍光特性に相関関係があることが分かった(Fig. 6-21)。また Fig. 6-21 と Fig. 6-15 を見比べると、これらの光学特性は、ZnO の結晶子サイズ(Scherrer 径)とも相関性を持っていることが分かる。具体的には、大きな光学バンドギャップを持つ ZnO (chloride)、ZnO (sulfate)は水溶液中での核生成速度が速いと予想され、実際に結晶子サイズも小さくなっている。ただし、例えば発光特性は結晶子サイズのみではなく、アニオンの吸着等によっても変化し得るため、これらの相関性には多少のずれが生じることがある。

なお拡散反射スペクトルにおいて、400 nm (3.1 eV)以上の波長領域で吸収のテールが確認できるが、これは ZnO に存在する高濃度の欠陥により説明することができる。また励起スペクトル(Fig. 6-18b)にも 400 nm 以上の領域に発光が見られることから、これらの欠陥が 450 ~800 nm に見られるブロードな発光に寄与していると言える。

今回は固体粒子において量子サイズ効果の発現が確認された。これはナノ粒子がメソポーア或いは第二相によって空間的に隔てられて存在するという粒子の構造的な特徴に起因する

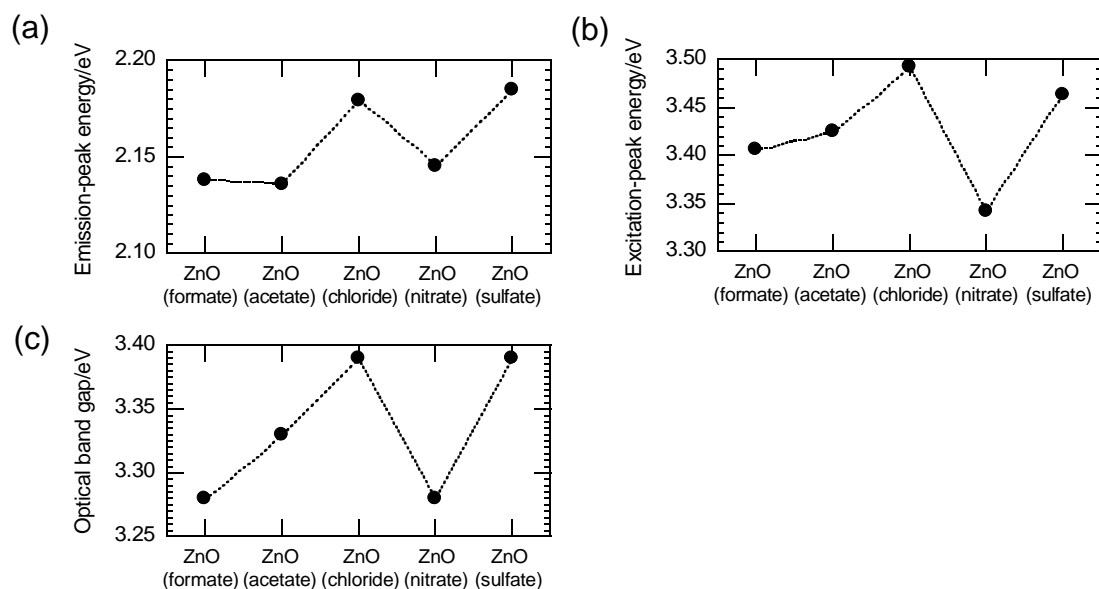


Fig. 6-21 The variation of (a) the emission-peak energy, (b) the excitation-peak energy, and (c) the optical band gaps calculated from diffuse reflectance measurements for each ZnO sample.

ものである。さらに付け加えると量子サイズによって励起子の閉じ込めが起こり、これが ZnO の強い黄色発光に寄与している可能性もある。また ZnO の結晶子サイズが粒子の光学特性を決めるため、核生成速度・成長速度は光学特性に大きく関与する因子と言える。カウンターアニオンは、亜鉛塩の加水分解速度に影響を及ぼし、粒子のナノオーダー、マイクロオーダーでの微細構造を決める因子であるので、溶液中に存在するイオンの種類と濃度を調整することで、微細構造と光学特性を制御することが可能である。

6.3 塩の添加による粒子の形態及び光学特性の変化

6.3.1 実験方法 (反応溶液への塩化ナトリウムの添加)

10 mM のギ酸亜鉛二水和物水溶液 105 mL を調製し、塩化ナトリウム(NaCl, 99.5%, Wako) を 70, 100, 150 mmol 添加し、それぞれにアンモニア水(28% mass/mass, Wako)を溶液量に対し 0.333 vol%(350 μ L)加え、全体が均一なコロイド溶液となるように振盪した。この操作の直後、全ての溶液においてコロイドが凝集し、沈殿が生じた。この水溶液を 60 $^{\circ}$ C で 1 時間保持することで、白色沈殿を得た。これらの生成物をイオン交換水で 1 回洗浄した後、デカンテーションによって取り分け、90 $^{\circ}$ C で 30 分間乾燥をおこなった。

6.3.2 実験結果及び考察

これ以降は比較のため、NaCl を添加していない試料(ZnO (formate))についても併せて考察をおこなっていく。XRD 測定の結果、得られた生成物は全てウルツ鉱型の ZnO であることが分かった(Fig. 6-22)。ICDD のパウダーパターンと比較すると全ての回折ピークが低角側にシフトしており、これは結晶生成時に生じる応力により結晶が歪んでいると推察される。

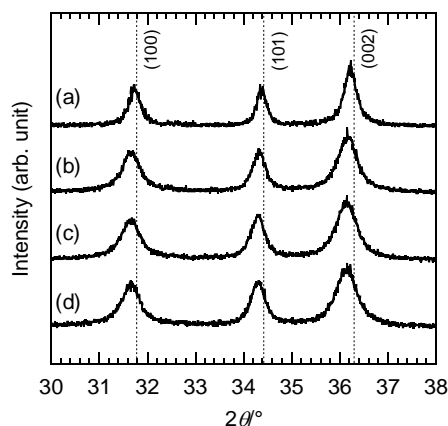


Fig. 6-22 XRD patterns of the ZnO particles prepared from the zinc formate solutions containing the various amount of NaCl; (a) 0 mmol, (b) 70 mmol, (c) 100 mmol, and (d) 150 mmol (vs. 105 mL of reaction solution).

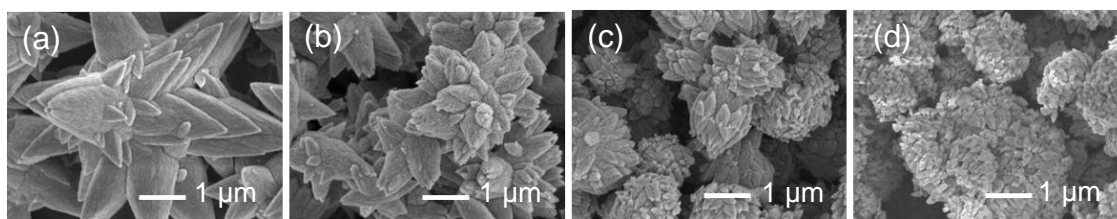


Fig. 6-23 FESEM images of the ZnO particles prepared from the zinc formate solutions containing the various amount of NaCl; (a) 0 mmol, (b) 70 mmol, (c) 100 mmol, and (d) 150 mmol (vs. 105 mL of reaction solution).

粒子の形態を FESEM で観察すると、塩化ナトリウム添加量を増やすほど、粒子のサイズが小さくなり、星型の形態は分岐が減少して徐々に紡錘子型に変化していく (Fig. 6-23)。アンモニア水溶液を添加し、コロイドの凝集・沈殿が生じた直後の反応溶液の pH を測定した結果を Table 6-6 にまとめるが、塩化ナトリウムの添加量によらず pH はほぼ一定となっていることが分かる。従って粒子の形態変化には pH 以外の要因が関与している。

Table 6-6 The pH values of the zinc formate aqueous solutions containing various amount of NaCl.

Amount of NaCl	pH
0 mmol	9.19
70 mmol	9.44
100 mmol	9.45
150 mmol	9.44

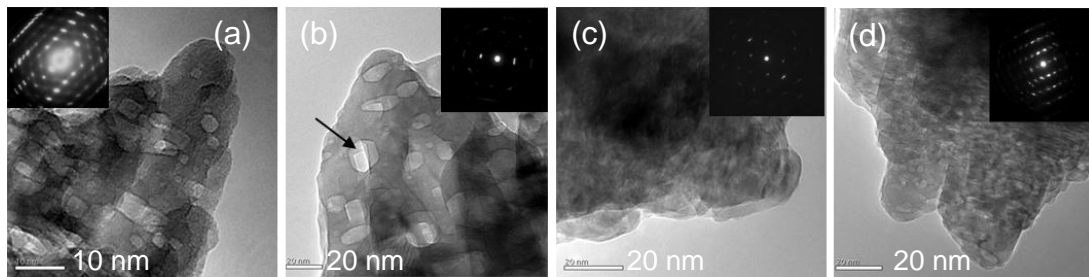


Fig. 6-24 FETEM images of the ZnO particles prepared from the zinc formate solutions containing the various amount of NaCl; (a) 0 mmol, (b) 70 mmol, (c) 100 mmol, and (d) 150 mmol (vs. 105 mL of reaction solution). Inset images indicate the corresponding SAED patterns for the ZnO branch.

これには塩析効果による核生成速度の増加及びゾルの凝集の促進と、塩化ナトリウムから生じる塩化物イオンが、亜鉛塩の加水分解反応に対して触媒のように働くことで、ZnOの核生成速度を増加させる効果が複合的に関与している。水溶液中に存在するイオンの働きについては、6.3.3以降で詳しく述べる。

これらの粒子をFETEMで観察した結果をFig. 6-24に示す。粒子はナノサイズの組織からなっており、メソポアの存在も確認することができる(Fig. 6-24b 矢印部)。またこの粒子も他の星型ZnO粒子同様、TG-DTAによる分析において600 °Cまでに約5%の質量減少が観測されたことから、第二相が粒子内に存在していることが分かる。またこの突起のSAED分析についても、単結晶様のスポットパターンが得られており、突起内の結晶の向きは揃っていることが分かる。これらの粒子もZnO(formate)と同じ微細構造の特徴を持つため、本項の実験においても6.1.2で述べたメカニズムと同一の成長メカニズムによって粒子の形成がおこっていると考えられる。

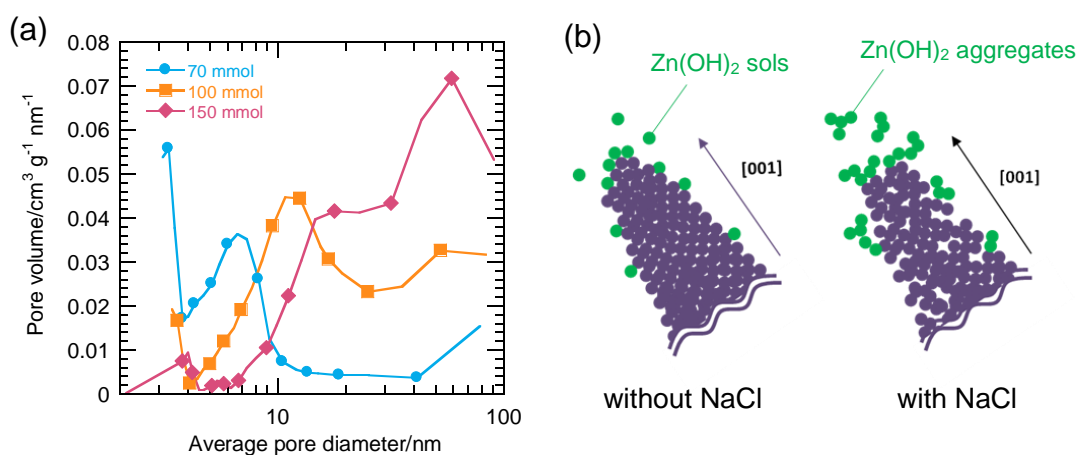


Fig. 6-25 (a) dV/dD pore size distribution of the ZnO particles prepared from the zinc formate solutions containing NaCl. (b) Schematic images compare the growth mechanisms of ZnO particles in presence and absence of NaCl.

窒素吸着測定をおこなうと、塩化ナトリウムを加えた反応溶液から合成された全ての粒子においてメソポアの存在を示す細孔容積分布が得られ、クローズドポアであった ZnO (formate)に対して、塩化ナトリウムを添加した試料では細孔が外界に対してオープンになっている(Fig. 6-25a). 塩化ナトリウムの添加量とともに細孔径は増加していくが、これは塩析効果によりゾルの凝集がより強く引き起こされ、凝集したゾルの間に大きな空間が作られるためであると考えられる(Fig. 6-25b).

Fig. 6-26 には PL 発光スペクトル及び励起スペクトルを示す. 全ての試料は紫外光照射下(励起波長 365 nm)において黄色に発光し(Fig. 6-26c), PL 測定をおこなうと 400~800 nm においてブロードな発光が見られる. 塩化ナトリウムを添加した試料に関しては、発光ピーク及び励起ピークがブルーシフトしており、サイズ効果によるバンドギャップエネルギーの増加が示唆される. Fig. 6-27 に示す Raman スペクトルを見ると、E2(high)モードに帰属される 438 cm^{-1} の位置に現われるピークが、塩化ナトリウムを添加した試料において、さらにブロードになっており、より多くの欠陥が導入され結晶性が低下していることが分かる. Fig. 6-28 には発光ピークエネルギー、励起ピークエネルギー、拡散反射スペクトルから Kubelka-Munk 式を用いて算出した光学バンドギャップエネルギー、そして XRD の 3 つの回折ピークからそれぞれ計算した Scherrer 径を塩化ナトリウムの添加量に対してプロットとしたグラフを示す. これを見ると、発光・励起ピークエネルギーと光学バンドギャップは

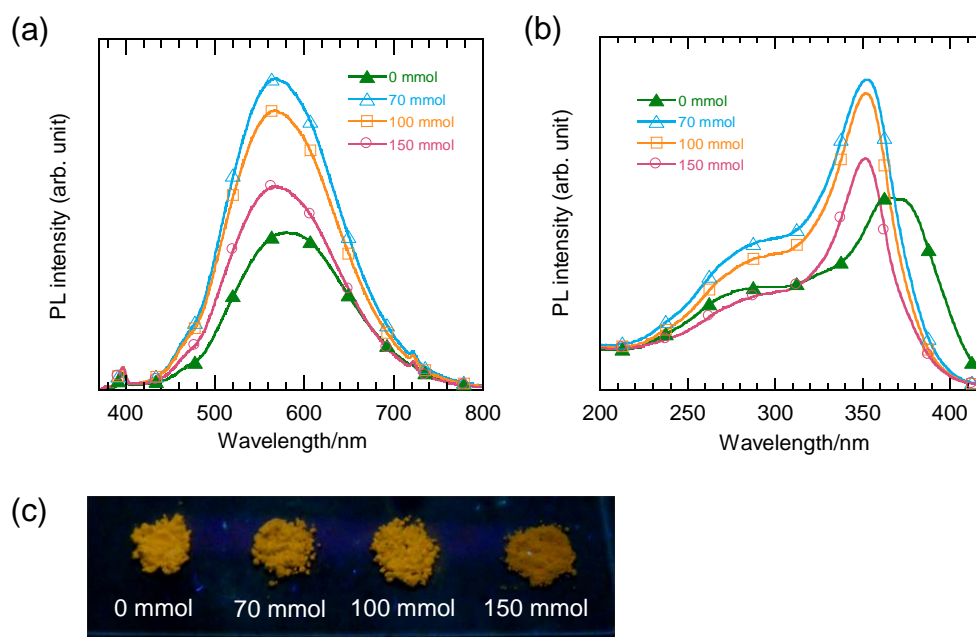


Fig. 6-26 (a) PL emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 360\text{ nm}$) of the ZnO particles prepared from the zinc formate solutions containing the various amount of NaCl: 0, 70, 100, and 150 mmol (vs. 105 mL of reaction solution). Small peaks appearing at 395 nm is due to the stray light. (b) PL excitation spectra of the ZnO particles, recorded for the emission-peak wavelengths shown in (a). (c) A photograph shows the yellow emission from the ZnO powders under the UV irradiation ($\lambda_{\text{ex}} = 365\text{ nm}$).

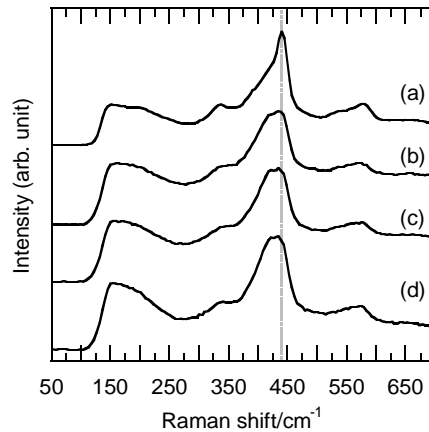


Fig. 6-27 Raman spectra of the ZnO particles prepared from the zinc formate solutions containing the various amount of NaCl; (a) 0 mmol, (b) 70 mmol, (c) 100 mmol, and (d) 150 mmol (vs. 105 mL of reaction solution).

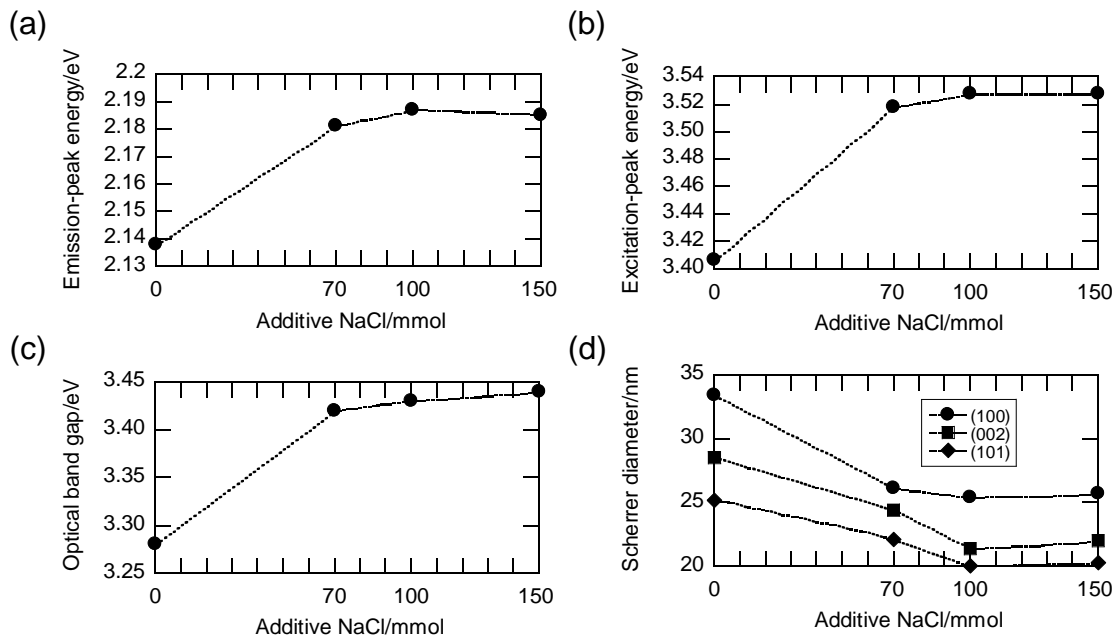


Fig. 6-28 The variation of (a) the emission-peak energy, (b) the excitation-peak energy, (c) the optical band gaps, and (d) Scherrer diameter for the ZnO particles prepared from the zinc formate solutions containing the various amount of NaCl.

塩化ナトリウムを反応溶液に添加すると増加し、その増加量は塩化ナトリウムの添加量 70 mmol 以上では添加量によらずほぼ一定である。逆に Scherrer 径は塩化ナトリウムの添加によって著しく減少し、これも塩化ナトリウム添加量 100 mmol 以上ではほぼ一定となる。このように反応溶液に塩化ナトリウムを添加することで、核生成及びゾルの凝集が促進され、微細構造の変化、細孔構造の変化、及びサイズ効果による光学特性の変化が現われる。次項では 3 種類のナトリウム塩を添加し、粒子の形態と光学特性を比較することで、塩の添

加による効果をより詳しく調査していく。

6.3.3 アニオン・カチオンの微細構造及び光学特性への影響

6.3.4 実験方法 (アニオンの微細構造及び光学特性への影響)

10 mM の酢酸亜鉛, 塩化亜鉛, 硝酸亜鉛, 硫酸亜鉛の水溶液を各 105 mL ずつ調製し, この 4 種類の亜鉛塩水溶液に対して, 酢酸ナトリウム(CH_3COONa , 98.5%, Wako), 塩化ナトリウム, 硝酸ナトリウム(NaNO_3 , 99.0%, Wako)をそれぞれ 50 mmol ずつ添加し, 計 12 種類の水溶液を調製した. それぞれの水溶液にアンモニア水(28% mass/mass, Wako)を溶液量に対し 0.333 vol%(350 μL)ずつ加え, 全体が均一なコロイド溶液となるように振盪した. この操作の直後, 全ての溶液においてコロイドが凝集し, 沈殿が生じた. この 12 種類の水溶液を 60 $^\circ\text{C}$ で 1 時間保持することで, 白色沈殿を得た. これらの生成物をイオン交換水で 1 回洗浄した後, デカンテーションによって取り分け, 微量真空乾燥器(VM-303D, Nissinrika)を用いて 60 $^\circ\text{C}$ で 15 分間の乾燥をおこなった. なお Table 6-7 に反応溶液組成とサンプル名をまとめる.

Table 6-7 Sample names and compositions of the reaction solutions.

Sample name	Precursor solution	
	Zinc source	Additives
A1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	CH_3COONa , 50 mmol
A2	ZnCl_2 , 10 mM	CH_3COONa , 50 mmol
A3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	CH_3COONa , 50 mmol
A4	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	CH_3COONa , 50 mmol
C1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	NaCl , 50 mmol
C2	ZnCl_2 , 10 mM	NaCl , 50 mmol
C3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	NaCl , 50 mmol
C4	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	NaCl , 50 mmol
N1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	NaNO_3 , 50 mmol
N2	ZnCl_2 , 10 mM	NaNO_3 , 50 mmol
N3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	NaNO_3 , 50 mmol
N4	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$,	NaNO_3 , 50 mmol
L1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	LiCl , 100 mmol
S1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	NaCl , 100 mmol
P1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mM	KCl , 100 mmol

6.3.5 実験方法 (カチオンの微細構造及び光学特性への影響)

10 mM の酢酸亜鉛の水溶液を 105 mL 調製し、これに塩化リチウム(LiCl, 99.0%, Wako), 塩化ナトリウム, 塩化カリウム(KCl, 99.5%, Wako)をそれぞれ 100 mmol ずつ添加し, アンモニア水(28% mass/mass, Wako)を溶液量に対し 0.333 vol%(350 μ L)ずつ加え, 全体が均一なコロイド溶液となるように振盪した. この操作の直後, 全ての溶液においてコロイドが凝集し, 沈殿が生じた. これら 3 種類の水溶液を 60 $^{\circ}$ C で 1 時間保持することで, 白色沈殿を得た. これらの生成物をイオン交換水で 1 回洗浄した後, デカンテーションによって取り分け, 微量真空乾燥器を用いて 60 $^{\circ}$ C で 15 分間の乾燥をおこなった. これも Table 6-7 に反応溶液組成とサンプル名をまとめる.

6.3.6 実験結果及び考察

アニオンの微細構造及び光学特性への影響

アンモニア水溶液を添加し, コロイドの凝集・沈殿が生じた直後の反応溶液の pH を Table 6-8 にまとめる. これを見ると, 反応溶液の pH は酢酸亜鉛水溶液を用いたものでやや低くなっている傾向があるが, 9.1~9.4 の狭いレンジに分布していることが分かる.

Table 6-8 The pH values of the reaction solutions.

Sample name	pH
A1	9.26
A2	9.38
A3	9.41
A4	9.35
C1	9.18
C2	9.36
C3	9.30
C4	9.27
N1	9.11
N2	9.25
N3	9.19
N4	9.22

XRD 測定から全ての条件においてウルツ鉱型の ZnO が生成していることが分かった. また全ての試料は紫外光照射下(励起波長 365 nm)において黄色の発光を示す. 試料の形態を FESEM によって観察した結果を Fig. 6-29 に示す. ここには比較のため, ナトリウム塩を添

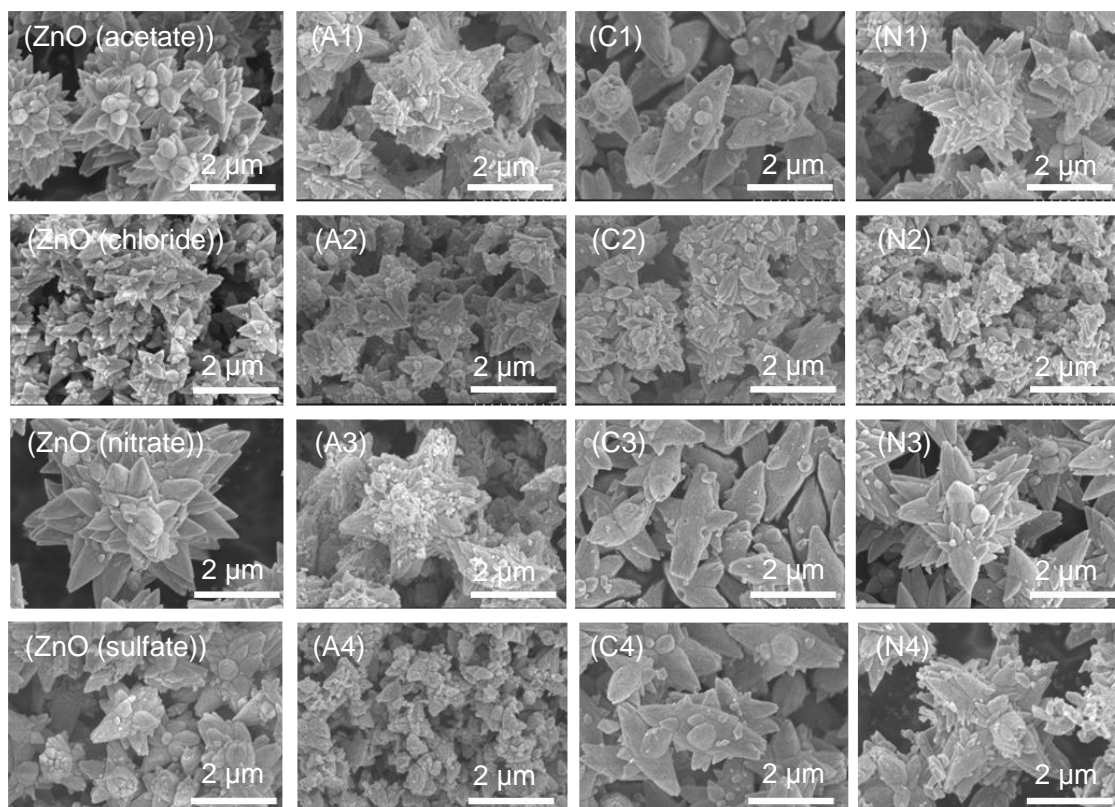


Fig. 6-29 FESEM images of the ZnO particles prepared from the various zinc-salt solutions containing CH_3COONa (A1~A4), NaCl (C1~C4), and NaNO_3 (N1~N4).

加していない試料, 6. 2. 1 で合成した ZnO (acetate), ZnO (chloride), ZnO (nitrate), ZnO (sulfate) についても示す. 酢酸亜鉛水溶液から合成した ZnO 粒子について見ていくと, 酢酸ナトリウム, 硝酸ナトリウムを添加した溶液から得られる ZnO 粒子は星型の

形態を有しており, 塩化ナトリウムを添加した溶液から得られた試料では紡錘子型となっている. また粒子サイズはどれも $2\ \mu\text{m}$ 以上である. 次に塩化亜鉛水溶液から合成した ZnO 粒子について見ると, 酢酸ナトリウムを添加した溶液からは星型の $2\ \mu\text{m}$ 程度の粒子が得られており, 塩化ナトリウムを添加した溶液からは ZnO (chloride) とほぼ変わらないが, ややサイズの大きな粒子も見られる. そして硝酸ナトリウムを添加した場合は, 粒子がさらに小さくなっている. 硝酸亜鉛水溶液から合成した ZnO 粒子では, 塩を添加すると粒子のサイズはやや小さくなり, 塩化ナトリウムを添加した場合は紡錘子型に形態も変化する. 硫酸亜鉛水溶液から合成した ZnO 粒子は, 酢酸ナトリウムを添加すると粒子サイズは小さくなるが, 塩化ナトリウム, 硝酸ナトリウムを添加すると粒子サイズが大きくなり, 塩化ナトリウムを添加した場合はやはり紡錘子型に形態が変化する. ナトリウム塩が完全に解離する場合放出されるアニオンは, 亜鉛源に含まれるカウンターアニオンの約 25~50 倍のモル数になるが, 粒子のサイズや形態が添加されたナトリウム塩から放出されるアニオンによってのみ決まるということはない. ただし塩化ナトリウムを添加すると, 粒子の形態は

紡錘子型になるという傾向は強く現われている。これは塩化物イオンがカウンターアニオンよりも亜鉛イオンと強く相互作用するためである。Yi らは、水溶液中で特に硫酸イオンが $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と強く相互作用するため、硫酸塩を添加した場合は形態に大きな変化が見られるとしており、硫酸イオンの高い価数から生じる凝集能に注目している。その際に Hofmeister 系列(タンパク質の分野においてタンパク質を溶解する能力の低いアニオンから高いアニオンまで順に並べた系列で、塩析の起こり易さ、界面エネルギーの大きさと関係する)を取り上げ硫酸イオンの凝集能の高さに触れている^[25]。しかし、この Hofmeister 系列によれば、表面張力が高くなり、タンパク質の凝集を引き起こす塩析効果の強いアニオンの順番は、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ であり^[26,27]、今回の実験結果において形態や光学特性にこのような傾向は見られていない。従って粒子のサイズや形態を塩析効果のみで説明することはできない。従ってマクロな形態の変化は、存在するアニオンの組み合わせによって複雑な影響を受ける。

一方で、これらの粒子の光学特性にははっきりとした傾向が現われている。Fig. 6-30 には発光ピークエネルギー、励起ピークエネルギー、拡散反射スペクトルから Kubelka-Munk 式を用いて算出した光学バンドギャップエネルギー、そして XRD の3つの回折ピークからそれぞれ計算した Scherrer 径を各試料に対してプロットしたグラフを示す。これを見ると塩化ナトリウムを添加した溶液から得られた ZnO 粒子は、その Scherrer 径が他に比べて小さくなっており、それに伴ってサイズ効果によると考えられる発光ピーク・励起ピークのブルーシフト、光学バンドギャップの増大などが観測される。6.3.2 で見た塩化ナトリウムを添

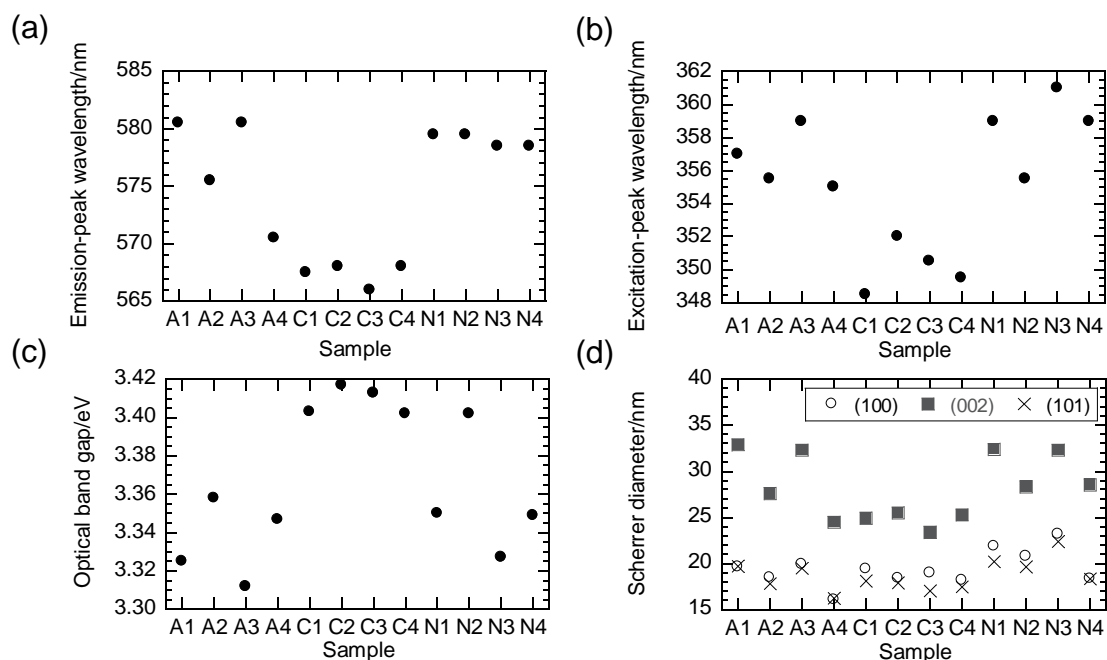


Fig. 6-30 The variation of (a) the emission-peak energy, (b) the excitation-peak energy, (c) the optical band gaps, and (d) Scherrer diameter for the ZnO particles prepared from the various zinc-salt solutions containing CH_3COONa , NaCl , and NaNO_3 .

加した溶液から得られた ZnO 粒子の光学特性, そして Fig. 6-30 に示す塩化ナトリウムを添加した溶液から得られた ZnO 粒子の光学特性は, とともに塩化亜鉛水溶液から合成した ZnO (chloride)の持つ光学特性に非常に近く(発光ピーク: 569 nm (2.18 eV), 励起ピーク: 355 nm (3.49 eV), 光学バンドギャップ: 3.4 eV), 塩化物イオンがナノスケールの粒子サイズや光学特性に大きく影響していることが示唆される. 同様に酢酸ナトリウムを添加した場合は, ZnO (acetate)に近い光学特性を, 硝酸ナトリウムを添加した場合は, ZnO (nitrate)に近い光学特性を示している. しかし A2, や N2 といった試料は ZnO (chloride)の光学特性に近く, A4 は ZnO (sulfate)の性質に近いことから, カウンターアニオンによる影響も考慮する必要がある. 光学特性を決めるのは基本的には結晶子サイズであるので, 以上の結果から, 塩化物イオン或いは硫酸イオンが存在すると加水分解速度が増加し, 生成する ZnO 結晶子のサイズが小さくなると考えられる. Scherrer 径はカウンターアニオン, 添加された塩のアニオン双方に影響を受けているため, 亜鉛イオンの配位圏では配位アニオンの交換反応が起こっている状態にあり, アンモニア水の添加によって pH が上昇した際, 配位圏に存在するアニオンの種類と割合が加水分解速度を決めると考えられる. 今回の実験では, 塩化物イオンは配位子交換によって亜鉛イオンに配位し易く, そして加水分解速度を増加させる触媒のような働きをしていると考えられる.

カチオンの微細構造及び光学特性への影響

アンモニア水溶液を添加し, コロイドの凝集・沈殿が生じた直後の反応溶液の pH を Table 6-9 にまとめる. 反応溶液の pH は 9.1~9.3 の範囲に収まっている.

Table 6-9 The pH values of the reaction solutions.

Sample name	pH
L1	9.09
S1	9.20
P1	9.31

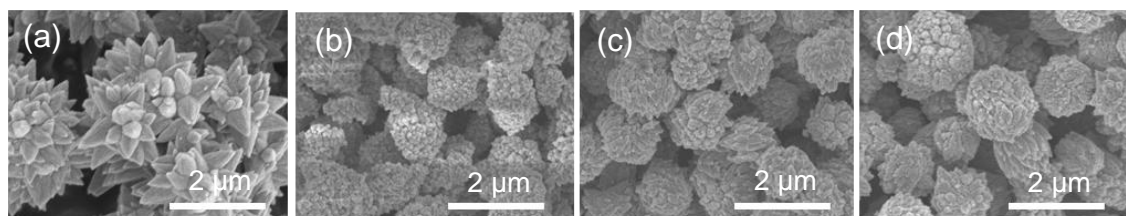


Fig. 6-31 FESEM images of the ZnO particles prepared from (a) the zinc acetate solutions without any additives and from the zinc acetate solutions containing various chlorides; (b) LiCl, (c) NaCl, and (d) KCl.

XRD 測定から全ての条件においてウルツ鉱型の ZnO が生成していることが分かった。また全ての試料は紫外光照射下(励起波長 365 nm)において黄色の発光を示す。Fig. 6-31 に FESEM 像を示すが、a に示した ZnO (acetate)に比べ、粒子サイズは大きく減少し、紡錘子型の粒子が著しく凝集している様子が観察される。粒子サイズの減少及び粒子形態の変化は、前項の議論から塩化物イオンによる影響であると考えられる。

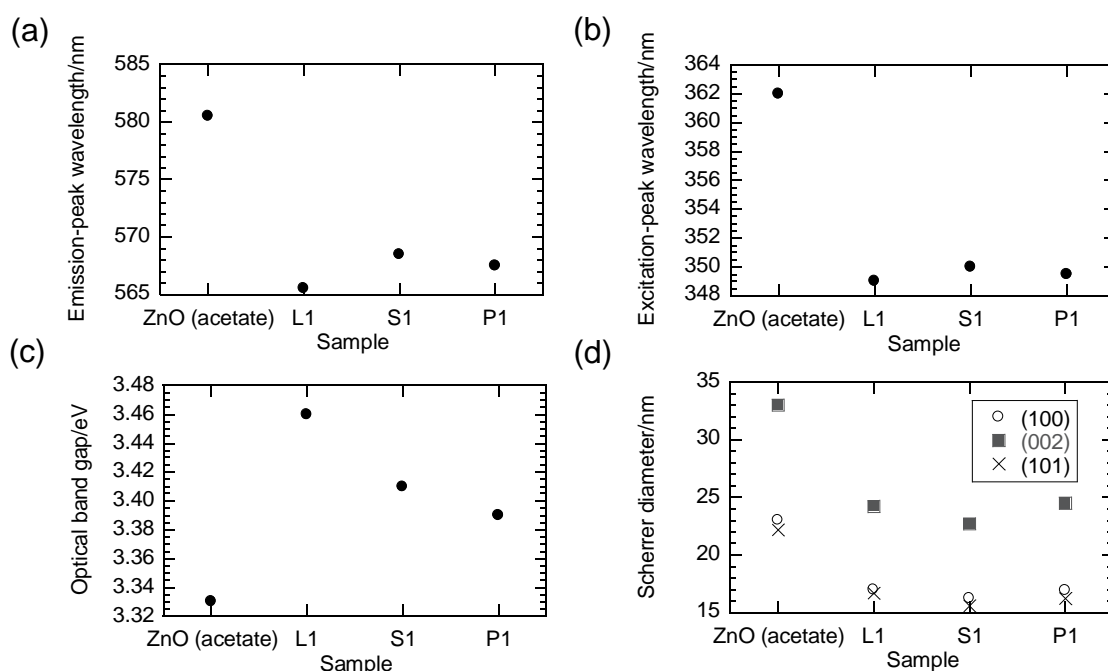


Fig. 6-32 The variation of (a) the emission-peak energy, (b) the excitation-peak energy, (c) the optical band gaps, and (d) Scherrer diameter for the ZnO particles prepared from the zinc acetate solutions containing LiCl (L1), NaCl (S1), and KCl (P1). The data of ZnO (acetate) are also shown as a reference sample.

Fig. 6-32 には発光ピークエネルギー、励起ピークエネルギー、拡散反射スペクトルから Kubelka-Munk 式を用いて算出した光学バンドギャップエネルギー、そして XRD の 3 つの回折ピークからそれぞれ計算した Scherrer 径を各試料に対してプロットしたグラフを示す。ここでも塩化物を添加した影響で Scherrer 径が小さくなり、発光ピーク・励起ピークのブルーシフト、光学バンドギャップの増大が見られた。しかし、光学バンドギャップのプロットを見ると、塩化リチウムを添加した水溶液から得られた L1 が S1, P1 に比べて大きくなっていることが分かる(Fig. 6-32c)。しかし一方で、発光・励起ピークの波長は L1, S1, P1 の 3 つの試料間であまり変わらない。XRD のピークシフトについても L1, S1, P1 の間に有意な差は見られないので、Li のドーピングも起こっていないと考えられる。変化しているのは光学バンドギャップのみで、蛍光特性に大きな違いは見られないことを考えると、励起子吸収に関与する価電子帯近傍或いは伝導帯近傍における電子状態が変化していると考えられる。Fig. 6-33a に示す拡散反射スペクトルを比較すると、L1 のバンド吸収によるカーブの傾きが、S1, P1, そして ZnO (acetate)に比べて急であることから、(i)結晶子サイズの分布が相

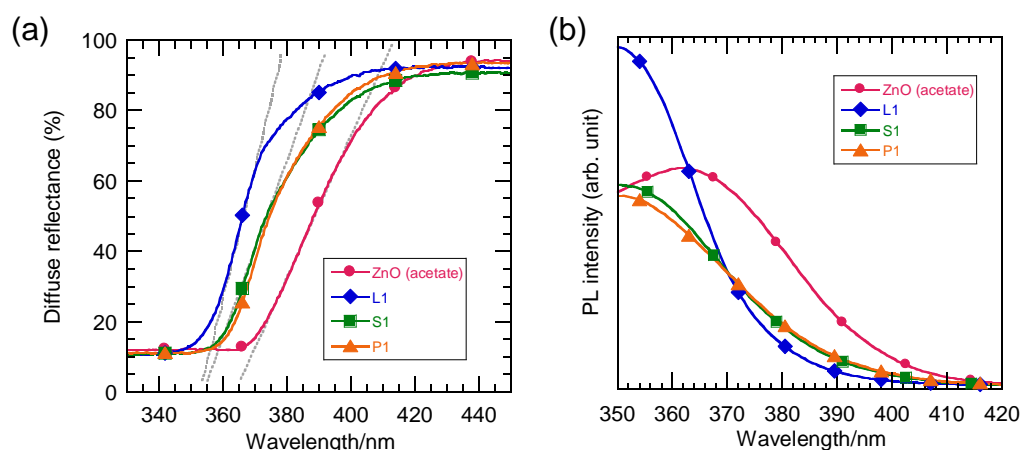


Fig. 6-33 (a) Diffuse reflectance spectra and (b) PL excitation spectra of the ZnO particles; ZnO (acetate), L1, S1, and P1.

対的に狭いことと、(ii)バンドテールのようなバンドエッジ近傍の欠陥濃度が低いこと、が予想される。特に(ii)は励起子吸収に大きく関与することから光学バンドギャップが L1 のみ増大した原因として有力である。Fig. 6-33b の励起スペクトルを見ると、370~400 nm の範囲で L1 発光強度は S1, P1 を下回っており、L1 においてバンドテールが小さくなっているという予想に合致する。従って Li イオンが ZnO のダングリングボンドに結合することで、バンドテールが減少している可能性を考えることができる。しかしこれは仮説の段階であり、実際にこのようなことが起こっているという直接的な証拠は得られていない。

このようにカチオンによる粒子形態への影響は少なく、光学特性についてはリチウムイオンの存在が光学バンドギャップに対して大きな影響を及ぼすことが分かったが、ナトリウムイオンとカリウムイオンは光学特性にもあまり影響しないことが分かった。

6.4 サイズ効果を利用したバンドチューニング

6.3.6 で亜鉛イオンの配位圏では常にアニオンの交換反応が起っており、配位しているアニオンの種類と割合によって加水分解速度が異なることが示された。本項ではこれを利用し、加水分解速度が比較的速いと考えられる硫酸亜鉛と、加水分解速度が比較的遅いと考えられる硝酸亜鉛を混合することで、亜鉛イオンの加水分解速度を精密に制御し、生成する結晶子サイズをコントロールすることで光学特性の制御を試みた。

6.4.1 実験方法

亜鉛濃度が 10 mM になるように、硝酸亜鉛六水和物と硫酸亜鉛七水和物を様々なモル比で混合し(硝酸塩:硫酸塩 = 0:10, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 8.5:1.5, 9:1, 9.5:0.5, 10:0)105 mL のイオン交換水に溶解させ、1 日室温にて静置した。その後、それぞれの溶液にアンモニア水(28% mass/mass, Wako)を溶液量に対し 0.333 vol%(350 μ L)加え、全体が均一なコロイド溶液となるように振盪した。この水溶液を 60 $^{\circ}$ C で 80 分間保持することで、白色沈殿を得た。これら

の生成物をイオン交換水で 1 回洗浄した後、デカンテーションによって取り分け、微量真空乾燥器を用いて 60 °C で 15 分間の乾燥をおこなった。

6.4.2 実験結果及び考察

XRD 測定から全ての条件においてウルツ鉱型の ZnO が生成していることが分かった。この粒子を FESEM によって観察すると、それぞれの溶液においてサイズ、形態ともにおおむね均一な粒子が得られていることが分かった(Fig. 6-34)。均一な形態を持つということは、硫酸亜鉛と硝酸亜鉛が別々に反応するのではなく、配位アニオンの交換によって亜鉛イオンの配位圏には一定の割合で硝酸イオンと硫酸イオンが分布し、均一な配位環境が実現していたと考えられる。

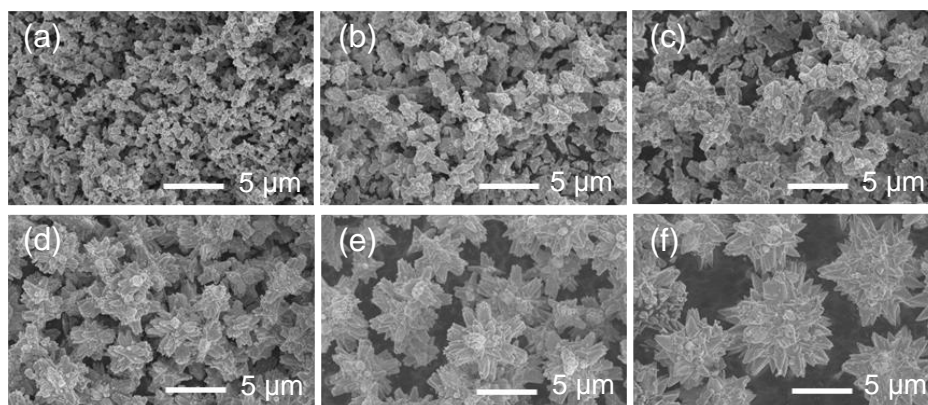


Fig. 6-34 FESEM images of the ZnO particles prepared from the cocktail solutions of zinc nitrate and zinc sulfate with various molar ratio of zinc nitrate; (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, and (f) 1.0.

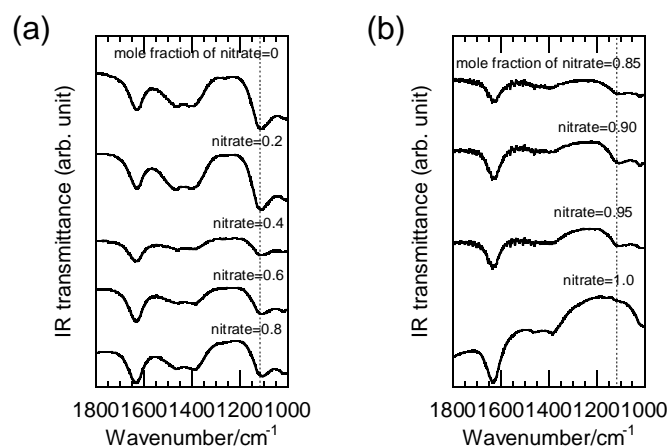


Fig. 6-35 FT-IR spectra of the ZnO particles prepared from the cocktail solutions of zinc nitrate and zinc sulfate with various molar ratio of zinc nitrate.

FT-IR により生成物を分析すると、硫酸イオンを含む溶液から合成された試料全てにおいて、 1110 cm^{-1} の位置に硫酸イオンによる伸縮振動ピークが観測され、硫酸イオンの ZnO への吸着が起こっていることが分かる (Fig. 6-35). 一方で硝酸イオンの存在を IR から確認することはできなかった. Celikkaya らの報告によれば、亜鉛-硝酸イオンの錯体生成反応における平衡定数は、亜鉛-硫酸イオンの錯体形成における平衡定数の $1/20$ であり^[28]、今回の系では硝酸イオンの配位はほぼ起っていないと考えられる. 従って亜鉛イオンの配位圏に存在する硫酸イオンの割合によって加水分解速度が決まると推察される. Fig. 6-36a-f には、発光ピークエネルギー、励起ピークエネルギー、拡散反射スペクトルから Kubelka-Munk 式を用いて算出した光学バンドギャップエネルギー、そして XRD の 3 つの回折ピークからそれぞれ計算した Scherrer 径を、原料に用いた亜鉛塩のうち硝酸亜鉛のモル分率に対してプロ

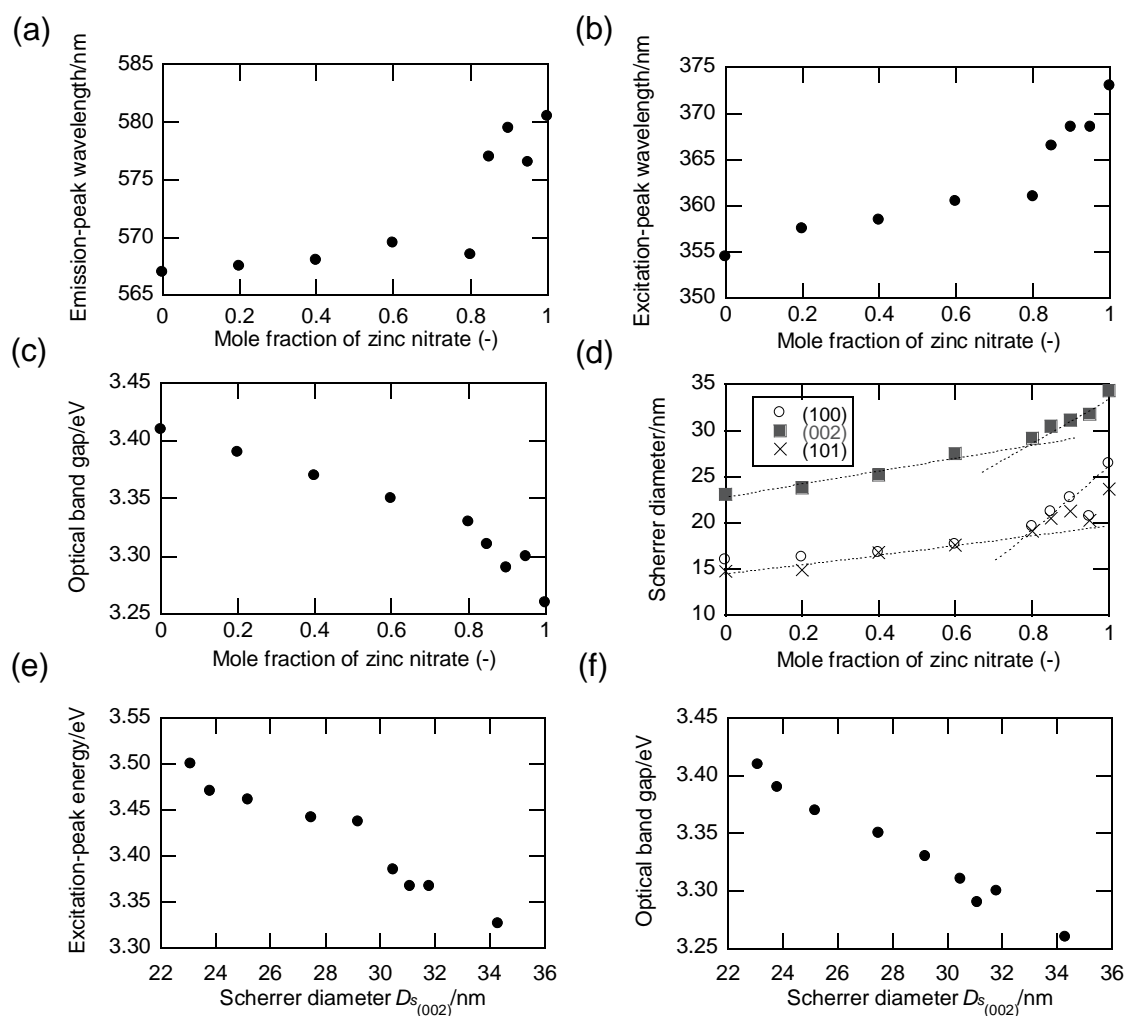


Fig. 6-36 The variation of (a) the emission-peak wavelength, (b) the excitation-peak wavelength, (c) the optical band gaps, and (d) the Scherrer diameter for ZnO particles prepared from the cocktail solutions of zinc nitrate and zinc sulfate with various molar ratio. (e) The excitation-peak energy and (f) the optical band gaps are plotted against the Scherrer diameter of ZnO particles calculated from diffraction peak for (002) plain.

ットしたグラフを示す。狙い通り、原料に占める硫酸亜鉛のモル分率が増加するにつれ(硝酸亜鉛のモル分率が減少するにつれ), Scherrer 径が減少していく傾向が見られ, それに伴いサイズ効果による発光・励起ピークのブルーシフト及び光学バンドギャップの増加が観測された。また発光・励起ピークのシフト, 光学バンドギャップの変化を見ると, 原料に占める硝酸亜鉛のモル比が 0.8 を境に, プロットの傾きが変化していることが分かる。Scherrer 径もやはり, 硝酸亜鉛のモル比が 0.8 を境に傾きが変化していることから, ZnO の硫酸イオンの濃度がある一定値を超えると, 核生成, 成長機構に変化が生じることを示唆している。

Fig. 6-36e, f を見ると ZnO の(002)回折ピークから算出した Scherrer 径と, 励起ピークエネルギー及び光学バンドギャップの間に強い相関関係が現われている。以上の結果は生成する半導体結晶のサイズを原料のカウンターアニオン比によって制御することで, サイズ効果によるバンド構造のチューニング及び蛍光特性のチューニングが可能になることを示している。

6.5 結論

亜鉛塩水溶液とアンモニア水溶液を混合するシンプルな溶液法により, 反応温度 60 °C において複数の突起からなる数 μm サイズの星型 ZnO 粒子が得られた。FETEM による観察結果から, これらの突起部は ZnO のナノ結晶から構成されていて, ポーラスになっていることが分かった。また電子線回折による解析から, 突起内ではこれらのナノ結晶の結晶方位が揃っていることが分かり, それぞれの突起は[001]方向に成長していることが分かった。このようにナノ粒子が結晶方位を揃えたポーラスな単結晶様粒子が生成するのは, ナノサイズの $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゴルが成長中の ZnO 粒子表面に吸着し, ZnO へと変換される際に, この成長中の ZnO 粒子の結晶方位を引継ぐと考えられる。またこの成長過程において, 凝集した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゴルの間にできる空間がポアとして突起内に残存するため, ポーラスな ZnO 粒子が生成すると考えられる。ただしこれらのポアはクローズドポアであることが分かっている。

ギ酸亜鉛, 酢酸亜鉛, 塩化亜鉛, 硝酸亜鉛, 硫酸亜鉛水溶液からそれぞれ合成した ZnO 粒子はサイズや形態が異なり, その光学特性にも違いが見られた。この違いは ZnO 粒子を構成する結晶子のサイズによるものであることが分かり, 吸収端及び発光・励起ピークのブルーシフトが観測された。このように量子サイズ効果が見られたのは, ZnO 粒子がナノサイズの ZnO 結晶子から構成されているという微細構造に起因しており, また光学特性に違いが生じたのは, この結晶子のサイズが原料として用いる亜鉛塩によって変化するためである。このことからそれぞれの亜鉛塩における加水分解, 縮合反応速度に差が生じていることが示唆された。

この亜鉛塩水溶液に, ナトリウム塩, アルカリ金属塩化物を添加すると, 反応初期に生成する $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゴルの凝集が促進され, オープンポアを持つようになる。また塩の添加によって溶液中に存在するカチオン及びアニオンによる光学特性への影響を調査したところ,

塩化物を添加した溶液において吸収端及び発光・励起ピークのブルーシフトが観測された。また酢酸ナトリウム，硝酸ナトリウムを添加した水溶液から合成された ZnO 粒子では，大きなブルーシフトは確認されなかった。従ってこれらの添加されたイオンは，水溶液中の亜鉛イオンに対して，配位子交換反応によりカウンターアニオンと置き換わり，その配位子の種類が亜鉛錯体の加水分解速度に大きな影響を及ぼすことが示唆された。これらの結果を基に，粒子前駆溶液に複数の亜鉛源を用いて，その組成を調整すると核生成速度が制御できることを見出した。これを応用して，サイズ効果により ZnO 粒子の光学特性を連続的に変化させるチューニングが可能であることを示した。

References 第6章 水溶液プロセスによる ZnO 粒子の低温合成と蛍光体への応用-

- [1] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 435-446.
- [2] L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2826-2833.
- [3] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G. K. L. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2901-2903.
- [4] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3773-3778.
- [5] H. Zhang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, D. Que, *Nanotechnology*, 15 (2004) 622-626.
- [6] E. Kandare J. M. Hossenlopp, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 8469-8475.
- [7] V. A. Matyshak, L. A. Berezina, O. N. Sil'chenkova, V. F. Tret'yakov, G. I. Lin, A. Ya. Rozovskii, *Kinet. Catal.*, 50 (2009) 111-121.
- [8] H. Zhang, R. Wu, Z. Chen, G. Liu, Z. Zhang Z. Jiao, *Cryst. Eng. Comm.*, 14 (2012) 1775-17812. [9] Y. Dimitriev, M. Gancheva, R. Iordanova, *J. Alloys Compd.*, 519 (2012) 161-166.
- [10] Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 11082-11090.
- [11] R. B. Campos, F. Wypych, H. P. M. Filho, *Int. J. Quantum Chem.*, 111 (2011) 2137-2148.
- [12] M. Zamama, M. Knidiri, *Spectrochim. Acta, Part A*, 56 (2000) 1139-1147.
- [13] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3893-3946.
- [14] A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H. R. Zargar, M. R. Bayati, S. K. Sadrnezhad, *J. Alloys Compd.*, 497 (2010) 325-329.
- [15] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2575-2591.
- [16] B. Cheng a, X. Wang, L. Liu, L. Guo, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 3099-3102.
- [17] Y. Masudaa, N. Kinoshita, K. Koumoto, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 171-174.
- [18] R. Wahab, S.G. Ansari, Y. S. Kim, M. Song, H.-S. Shin, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 4891-4896.
- [19] X. Gao, X. Li, W. Yu, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 1155-1161.

- [20] Y. Sun, J. Hu, N. Wang, R. Zou, J. Wu, Y. Song, H. Chen, H. Chen, Z. Chen, *New J. Chem.*, 34 (2010) 732-737.
- [21] Z. Zhang, H. Sun, X. Shao, D. Li, H. Yu, M. Han, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 42-47.
- [22] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 2285-2287.
- [23] K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding, W. K. Ge, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 20865-20871.
- [24] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 4403-4409.
- [25] R. Yi, H. Zhou, N. Zhang, G. Qiu, X. Liu, *J. Alloys Compd.*, 479 (2009) L50-L53.
- [26] M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, *Langmuir*, 20 (2004) 3679-3683.
- [27] Y. Zhang, P. S. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10 (2006) 658-663.
- [28] A. Celikkaya, M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 245-250.

第7章 総括

本論文では、ワイドバンドギャップを有する酸化物半導体である酸化亜鉛を色素増感太陽電池電極及び蛍光体へと応用するにあたり、溶液プロセスを用いた酸化亜鉛の微細構造制御をおこなった。溶液プロセスにおいて、最終的に得られる生成物のマクロな形態、粒子サイズ、細孔構造、配向性を制御するためには、結晶成長メカニズムを知り、核生成或いは結晶成長過程において影響を及ぼし得る因子を把握することが重要である。特に溶液から固体が析出する場合、過飽和比は生成物の析出挙動を決める重要な因子の一つであり、高過飽和な状態或いは低下飽和な状態を意図的に作り出すことによって、粒子の析出場所やサイズをコントロールすることができる。これを達成するためには根本的に、生成反応の素過程である金属塩の錯体化、加水分解反応、縮合反応などの速度を制御する必要がある。すなわち、これらの反応過程を理解し、反応温度の制御や添加物の使用など適切なプロセッシングをおこなうことで、はじめて機能性材料の微細構造デザインが可能になる。材料の持つ機能や性質、デバイスの性能が、これらの微細構造に大きく影響を受けることは本論文中でも実際に示しており、これを改善するにあたって、材料の微細構造制御は非常に有効な手段である。

7.1 DSSC の微細構造制御について

第3章では化学浴析出法を用いた DSSC の光電極の作製過程において、過飽和状態の異なる溶液を反応溶液として用いる 2nd-CBD 法を考案し、前駆体である層状水酸化酢酸亜鉛 (LHZA) 粒子のサイズ及び膜の膜密度を変化させることができた。この方法では LHZA の生成反応が進行した 60 °C の溶液を前駆溶液として用いており、これを室温程度に下げると LHZA の飽和濃度が減少し、相対的に過飽和比が上昇する。こうして作り出された高過飽和な状態では、溶液から主に均一核生成によって粒子が析出する。2nd-CBD 法において室温下で 48 時間あるいは 72 時間保持した膜は、粒径が数百 nm の芽キャベツ状粒子によって構成されており、これら二次粒子の粒径には、反応速度の違いが関与していると考えられる。このように反応が進行中の溶液において過飽和比を変化させることで、粒子の析出挙動や形態を制御することができる。この手法は比較的溶解度の高い他のナノ結晶材料についても応用が可能であり、低温でサイズの小さな粒子を得られる点で優れた合成法であると言える。また逆に溶媒を用いて、反応中の溶液の過飽和比を下げることも可能であり、製膜プロセスの確立にも有効であると考えられる。

またこれらの LHZA 膜を焼成し、DSSC の電極へと応用したところ、2nd-CBD 法によって浸漬時間 72 時間で作製した ZnO 電極において、5.1%の変換効率を記録した。膜厚が薄くなることで電子の輸送距離が短縮され、電子輸送効率が改善されたことが変換効率の向上に寄与したと考えられる。また CBD 法以外に均一沈殿法及びドクターブレード法によって

作製したシート集積 ZnO 電極及びナノ粒子膜について比較をおこなうことで、膜密度が高いほど、光の吸収効率及び電子輸送効率が高くなるため、 J_{SC} が増加する傾向が見られ、DSSCの変換効率が増加した。またナノ粒子膜はFTO/ZnO界面において、FTOとZnOのコンタクトが悪く、電子移動が阻害されており、これを改善するにはZnOバッファ層の導入が効果的であることを示した。

以上を踏まえ、より高い性能を示すDSSC電極が持つべき構造として、i) 大量の色素を担持できる高い比表面積を持つこと、ii)電解液が拡散するスペースが膜内に存在すること、iii)光吸収と電子輸送が効率よくおこなわれる膜厚を持つことを挙げたが、特にZnO系のDSSCでは電子輸送の効率を改善することがこれからの課題であると言える。

第4章及び第5章では、色素増感ZnO電極において、開放電圧 V_{OC} を低下させる要因となる再結合の抑制をおこなったが、この再結合もZnO光電極中の電子輸送過程における問題である。第4章においては、熱処理温度を400~650℃と変化させ、ZnO粒子同士の焼結を促進することで、ZnO膜を構成する粒子の成長を促進した。この熱処理によって、表面積が減少することで再結合サイトも減少し、電子の再結合頻度を減少させることができるため、 V_{OC} の増加が見られた。しかしこのアプローチではZnO膜の表面積が減少するため、色素吸着量が犠牲になり変換効率の改善には結びつかない。従って高い表面積を維持したまま再結合を抑制する方法が必要となる。そこで異なるアプローチとして、コーティングに注目し研究をおこなった。ZnO/電解質溶液界面における再結合反応に対し、エネルギー障壁として働くと考えられるシリカ、ニオブア、チタニア、ジルコニアをZnO粒子表面にナノコーティングすることにより、厚さ数nm以下のナノコーティング層を光電極のZnO粒子表面に形成することに成功した。このコーティング層の厚さや被覆率といった構造は、溶液濃度や膜のコーティング時間により制御することが可能である。これらのコーティングZnO電極において、再結合の抑制が確認され、セルの V_{OC} が増加した。ここでシリカ、ニオブア、ジルコニアコーティング層はその電子構造を考慮すると、再結合に対してエネルギー障壁として働くことにより再結合が抑制されたと考えられるが、チタニアではZnOの表面欠陥に対するパッシベーション効果による再結合抑制機構が寄与していると考えられる。また電極の電気化学測定によって、ニオブアコーティングZnO電極のフラットバンドポテンシャルがコーティング処理をおこなっていないZnO電極のそれに比べ、ネガティブシフトしていることが確認された。従ってニオブアコーティングの場合、コーティング処理によるフラットバンドポテンシャルのシフトもセルの V_{OC} の増加に関与している。 V_{OC} の増加には、これら再結合抑制効果、フラットバンドポテンシャルのシフト、パッシベーション効果などが複合的に寄与していると考えられる。

これらのナノコーティング層にはZnO表面における物質移動を抑制し、熱処理中のZnO粒子の粒成長を抑制する効果もあり、コーティング電極は熱処理後も高い比表面積を維持していた。ただしチタニア、ジルコニアコーティングでは、コーティング溶液濃度が低い条件で被覆率が低下しZnO粒子の粒成長が起こるため、再結合サイトの減少も V_{OC} の増加

に寄与していると考えられる。ナノコーティングというアプローチは、電極の高い比表面積を維持したまま再結合の抑制が可能であるため、セルの性能改善に対して効果的な方法であると言える。今回の検討ではニオブがコーティング材料として優れており、コーティング層の構造を最適化することで変換効率を 4.6% から 5.2% へと改善することができた。

このように他のワイドギャップ半導体とのコンポジット化も、材料の性能を改善するために有効な手法の一つである。ただし、コンポジット化を試みる際は、双方の材料が持つ微細構造の他に、双方の材料の界面の構造(本研究ではコーティング材料のコーティングターゲットに対する被覆率がこれにあたる)がどちらも重要であることを示した。

今後の研究展開としては、ZnO の微細構造制御をおこなった上で、他の材料とのコンポジット化をすることが挙げられる。

7.2 量子サイズ効果を示す ZnO 粒子の低温合成と蛍光体への応用について

亜鉛塩水溶液とアンモニア水溶液を混合するシンプルな溶液法により、反応温度 60 °C において複数の突起からなる数 μm サイズの星型 ZnO 粒子の合成をおこなった。このとき生成した粒子の微細構造は、ナノ粒子が結晶方位を揃えたポーラスな単結晶様の特徴を持っており、これには結晶成長メカニズムにおいて、前駆体である $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゾルを経由するという特徴のため作られる構造である。亜鉛塩の種類加水分解速度の違いにより、ZnO 粒子はサイズや形態が異なっており、その光学特性にも違いが見られた。この違いは ZnO 粒子を構成する結晶子のサイズに起因し、吸収端及び発光・励起ピークのブルーシフトが観測された。このように量子サイズ効果が見られたのは、ZnO 粒子がナノサイズの ZnO 結晶子から構成されているという微細構造に起因しており、また光学特性に違いが生じたのは、この結晶子のサイズが原料として用いる亜鉛塩によって変化するためである。この結果からそれぞれの亜鉛塩における加水分解、縮合反応速度に差が生じていることが示唆された。

この亜鉛塩水溶液に、ナトリウム塩、アルカリ金属塩化物を添加すると、反応初期に生成する $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゾルの凝集が促進され、オープンポアを持つようになる。また塩の添加によって溶液中に存在するカチオン及びアニオンによる光学特性への影響を調査したところ、塩化物を添加した溶液において吸収端及び発光・励起ピークのブルーシフトが観測された。また酢酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを添加した水溶液から合成された ZnO 粒子では、大きなブルーシフトは確認されなかった。従ってこれらの添加されたイオンは、水溶液中の亜鉛イオンに対して、配位子交換反応によりカウンターアニオンと置き換わり、その配位子の種類が亜鉛錯体の加水分解速度に大きな影響を及ぼすことが示唆された。これらの結果を基に、粒子前駆溶液に複数の亜鉛源を用いて、その組成を調整すると核生成速度が制御できることを見出した。これを応用して、サイズ効果により ZnO 粒子の光学特性を連続的に変化させるチューニングが可能であることを示した。

以上のように溶液プロセスでは、それぞれの反応の素過程における反応速度をコントロ

ールすることが、ナノメートルスケール～マイクロメートルスケールで材料の微細構造を作り込む際に重要であり、これらは適切な反応温度調節や添加剤の使用によって制御することができる。またこれからは量子サイズ領域における材料の微細構造制御や、有機-無機機能性コンポジット材料の合成にも関心が集まると予想され、これらを達成するにあたって溶液プロセスは多くの利点を持っている。従ってこれからの材料合成において、溶液プロセスの果たす役割は非常に大きい。

本研究に関連した発表

- 主論文に関連する原著論文

(1) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, "Formation of Silica Nanolayers on ZnO Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells", *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2010) 2165-2171.

(2) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, "Controlled Synthesis of Nanostructured ZnO Films for Use in Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) K1-K5.

(3) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, "Effect of an Nb₂O₅ Nanolayer Coating on ZnO Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells", *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2906-2913.

(4) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, "Controlled Synthesis of Star-Shaped Zinc Oxide Particles at Low Temperatures and Their Quantum Size Effect", *Journal of Alloys and Compounds*, in press.

- その他の文献

(1) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, "Influence of Sintering Behavior of ZnO Particles on *J-V* Characteristics of ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells", *Key Engineering Materials*, 445 (2010) 117-120.

(2) Shintaro Ueno, N. Hitachi, and Shinobu Fujihara, "Nanostructural Control of ZnO Photoelectrodes for Enhancing Solar Energy Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells", *International Journal of Nanoparticles*, 4 (2011) 231-247.

(3) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, "Effective Sol-Gel Nanocoatings on ZnO Electrodes for Suppressing Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells", *International Journal of Photoenergy*, (2012) Article ID 268173, 14 pages.

(4) Eiji Hosono, Takashi Tokunaga, Shintaro Ueno, Yuya Oaki, Hiroaki Imai, Haoshen Zhou, and Shinobu Fujihara, "ZnO Nano-Rectangular Framework-like Structure from Zinc Hydroxide Acetate Plates", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 120 (2012) 171-174.

(5) Eiji Hosono, Takashi Tokunaga, Shintaro Ueno, Yuya Oaki, Hiroaki Imai, Haoshen Zhou, and Shinobu Fujihara, "Crystal-Growth Process of Single-Crystal-like Mesoporous ZnO through a Competitive Reaction in Solution", *Crystal Growth & Design*, in press.

● 国際会議発表

(1) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, “Fabrication of Silica-Coated Nanoporous Zinc Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells via Sol-Gel Route”, The 1st Korea-Japan Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, Daejeon (Korea), 2008.

(2) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, “Influence of Silica-Coating Layer Structure on Characteristics of ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells”, European Congress on Advanced Materials and Processes, Glasgow (United Kingdom), 2009.

(3) Shinobu Fujihara, Shintaro Ueno, Morio Hosokawa, Sara Inoue, “Elaboration of Dye-Sensitized ZnO Solar Cells by Wet Chemical Processes”, The 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics, Braunschweig (Germany), 2010.

(4) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, “Sol-Gel Nanocoatings on ZnO Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells”, 2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, Osaka (Japan), 2010.

(5) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, “Improvement in the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using ZnO Electrodes with Various Structures by Niobium Oxide Coating”, 18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Seoul (Korea), 2010.

(6) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, “Structural Design and Fabrication of ZnO Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Higher Performance”, 3rd International Congress on Ceramics, Osaka (Japan), 2010.

(7) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, “Size effect and luminescent properties of star-shaped ZnO particles prepared by a simple aqueous solution method”, 10th International Conference on Materials Chemistry, Manchester, (United Kingdom), 2011.

(8) Shintaro Ueno and Shinobu Fujihara, “Formation of Various Metal Oxide Coating Layers on Zinc Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells”, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka (Japan), 2011.

● 国内会議発表

- (1) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “色素増感 ZnO 太陽電池の性能向上に対するセラミック科学的アプローチ”, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 福岡, 2008.
- (2) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “SiO₂ コーティングによる色素増感 ZnO 太陽電池の性能向上”, 第 47 回セラミックス基礎科学討論会, 大阪, 2009.
- (3) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “色素増感 ZnO 電極へのシリカナノコーティングプロセスが太陽電池性能に及ぼす影響”, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 千葉, 2009.
- (4) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “マクロ/ナノポアを保持するキャベツ状酸化亜鉛粒子の作製と応用”, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 愛媛, 2009.
- (5) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “酸化ニオブコーティングによる色素増感 ZnO 太陽電池電極の改善”, 第 29 回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京, 2009.
- (6) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “エージングによる高過飽和溶液を利用した層状水酸化亜鉛膜の低温合成”, 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 沖縄, 2010.
- (7) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “星型 ZnO 粒子の作製と蛍光体への応用”, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会, 岡山, 2011.
- (8) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “均一沈殿法を利用した色素増感 ZnO 電極の作製”, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 静岡, 2011.
- (9) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “量子サイズ効果を示す星型酸化亜鉛粒子の低温合成”, 第 9 回日本ゾル-ゲル討論会, 大阪, 2011.
- (10) 上野 慎太郎, 藤原 忍, “塩析効果を利用したメソポーラス ZnO 粒子の低温合成”, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 北海道, 2011.

謝辞

本研究をおこなうにあたり、常に冷静に研究の動向を見守り、時に優しく時に厳しく、そして熱心にご指導いただきました藤原忍教授に深く感謝致します。藤原忍教授、木村敏夫教授には、学部4年生より5年間、研究の初歩から教えていただき、指導教員として、また一化学者としての視点から、的確なアドバイスをいただけたことによって本研究を進めることができました。また、本研究をまとめるにあたり、様々な視点から丹念なアドバイスを頂き、またご多忙の中非常に有益なディスカッションをして頂いた副査の木村敏夫教授、吉岡直樹教授、片山靖准教授に深く感謝致します。

実験を進めるにあたり、分析装置の使用を快諾して頂き、実験及び研究生活において多くのアドバイスを頂きました今井宏明教授、緒明佑哉専任講師、産業技術総合研究所の細野英司様、電気化学測定において大変お世話になりました電気化学研究室の片山靖准教授、太田寛朗様にも厚く御礼申し上げます。また、電子顕微鏡等による高度な微細構造観察無くして本研究の進展はあり得ず、こういった高性能な装置の数々、高度な分析技術やサービスを提供して頂いた中央試験所の三谷様、白岩様、神山様をはじめとする所員の皆様に厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は、慶應義塾大学大学院・助教(有期・研究奨励)制度、日本学術振興会・特別研究員制度による支援・研究助成を受けておこなわれました。

最後になりましたが、苦楽をともにしてきたセラミックサイエンス研究室のメンバー、そしてあらゆる面でサポートして頂いた家族には深く感謝致します。

2012年8月4日

上野慎太郎