

信州大学審査学位論文

化学析出法で作製したエオシン Y-
酸化亜鉛複合膜の構造と光電変換特性

2016年3月

永谷 聡

目 次

第1章 序論

1.1 背景	2
1.1.1 酸化物半導体	2
1.1.2 無機-有機ハイブリッド材料の開発	2
1.2 酸化亜鉛とめっき	3
1.2.1 酸化亜鉛	3
1.2.2 酸化亜鉛の合成方法	4
1.2.3 めっき法について	5
1.2.4 めっき法による酸化亜鉛粒子の作製	5
1.2.5 化学析出法を用いた酸化亜鉛粒子の作製	7
1.2.6 電解析出法で作製した酸化亜鉛膜の光電変換素子への活用	9
1.3 色素増感型太陽電池	10
1.3.1 色素増感型太陽電池について	10
1.3.2 色素増感型太陽電池の動作原理と課題	10
1.3.3 酸化亜鉛を用いた色素増感型太陽電池の研究動向	12
1.4 研究の目的と本論文の構成	13

第2章 スズのゾルを用いためっき前処理剤の開発

2.1 緒言	24
2.2 実験方法	26
2.2.1 ゼルの調製	26
2.2.2 ゲル薄膜の作製と評価	26

2.2.3	無電解めっきの検討	26
2.3	結果と考察	27
2.3.1	ゲル薄膜の評価	27
2.3.2	無電解めっき処理品の評価	32
2.4	結言	33

第3章 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の色素濃度と結晶構造

3.1	緒言	36
3.2	実験方法	37
3.2.1	リニアスイープボルタンメトリーの測定	37
3.2.2	エオシン Y-ZnO 複合膜の作製	37
3.2.3	薄膜の評価	38
3.3	結果と考察	39
3.3.1	Zn(NO ₃) ₂ と DMAB 溶液のリニアスイープボルタンメトリー	39
3.3.2	化学析出法による酸化亜鉛粒子の作製	40
3.4	結言	47

第4章 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の化学析出におけるパラジウムの影響

4.1	緒言	52
4.2	実験方法	53
4.2.1	サンプル作製方法	53
4.2.2	測定	54
4.3	結果と考察	54

4.3.1	吸着されるエオシン Y 分子種におけるパラジウムの影響	54
4.3.2	ZnO 膜の特性評価	62
4.3.3	エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の光電気化学特性	68
4.4	結言	71
第 5 章 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の結晶構造と光電変換特性		
5.1	緒言	78
5.2	実験方法	79
5.2.1	材料および電極の作製	79
5.2.2	膜の評価	79
5.3	結果と考察	80
5.3.1	エオシン Y-ZnO 複合膜の形状	80
5.3.2	エオシン Y-ZnO 複合膜の光電変換特性	84
5.4	結言	88
第 6 章 総括		
6.1	本研究で得られた成果	92
6.2	今後の展望	98
研究業績		99

第 1 章

序 論

第 1 章 序論

1.1 背景

1.1.1 酸化物半導体

セラミックスは無機物・非金属物質からなる無機固体材料であり，耐熱性や耐食性が優れているため，昔から陶磁器やガラス製品として利用されている。その中でも，金属酸化物は優れた電気的特性や光学的特性などを持っており，ファインセラミックス材料として自動車や産業用機械など幅広い分野で使われている。

近年では，このような金属酸化物の半導体の性質に注目し，新たな機能性材料の開発が行われている。特にエレクトロニクスデバイスへの応用研究[1-3]が盛んに行われており，それらの一部は液晶ディスプレイ[4]，二次電池[5]，ガスセンサ材料[6]などへ実用化されている。

酸化物半導体の代表的なものとして酸化亜鉛(ZnO)[7,8]，酸化チタン(TiO₂)[8,9]，酸化スズ(SnO₂)[10]などが挙げられる。酸化物半導体の多くは n 型を示し，光触媒[9]やセンサー[11]，透明導電膜[10,12]への応用がなされている。一方，p 型の酸化物半導体は長い間発見されていなかったが，最近になって銅系酸化物や銀系酸化物が p 型の性質を示すことが報告された[13-15]。それ以降，p 型と n 型を接合したデバイスの研究が盛んに行われるようになった。また，このような酸化物半導体同士を複合した材料だけでなく，まったく性質の異なる有機材料などと酸化物半導体を複合した材料開発も行われるようになった[16,17]。

1.1.2 無機－有機ハイブリット材料の開発

このような背景の中で，近年では無機材料と有機材料を複合する研究が盛んに行われている[18-20]。これら無機－有機ハイブリッド材料の代表としては，プラスチックにガラスファイバーを添加することでその強度特性を向上させる技術[21]が開発されて

おり、プリント基板や FRP 樹脂としてすでに実用化されている。このような無機-有機ハイブリッド材料は、それぞれの材料同士を分子レベルで混合することで、お互いの利点をさらに向上させることや、新たな特性をもつ材料の開発が期待される。

一方、これら無機-有機ハイブリッド材料に酸化物半導体を活用する研究も行われている[22]。ZnO や TiO₂ と有機物を組み合わせることで光触媒機能を改善する試み[17]や、光メモリに応用する研究[23]がなされている。その中で、これらハイブリッド材料を太陽電池へ応用する研究が注目されている[24-26]。太陽電池は再生可能エネルギーの一つであるが、発電時に温室効果ガスを排出しないため、未来の低炭素社会における国産のエネルギー源として大きく期待されている[27]。

これら酸化物半導体を応用した材料の市場規模は、研究開発の広がりとともに今後大きく発展していく分野であるといえる。

1.2 酸化亜鉛とめっき

1.2.1 酸化亜鉛

酸化物半導体の中でも、ZnO は n 型の半導体の代表的なものである。ZnO は無毒であり、亜鉛は地球上での埋蔵量も比較的多いため、その安全性、汎用性の観点から注目されている無機材料である。

古来より、ZnO は化粧品、白色顔料、ゴムの添加剤など、様々な産業分野で利用されてきた。さらに、近年では ZnO の半導体物性に注目が集まり、これをエレクトロニクス分野へ応用する広がりを見せている。現状においても、ZnO を使用したバリスタ[28]やガスセンサ材料[29]へ応用がなされている。

ZnO は六方晶系のイオン結晶であり、亜鉛元素と酸素元素はお互い 4 つの原子により正四面体型配位をとる構造である。ZnO の構造を図 1-1 に示す。c 軸方向に極性があり圧電性を持つ[30]。格子間の酸素の空孔や亜鉛イオンにより n 型半導体となり、バンドギャップは 3.2eV である。

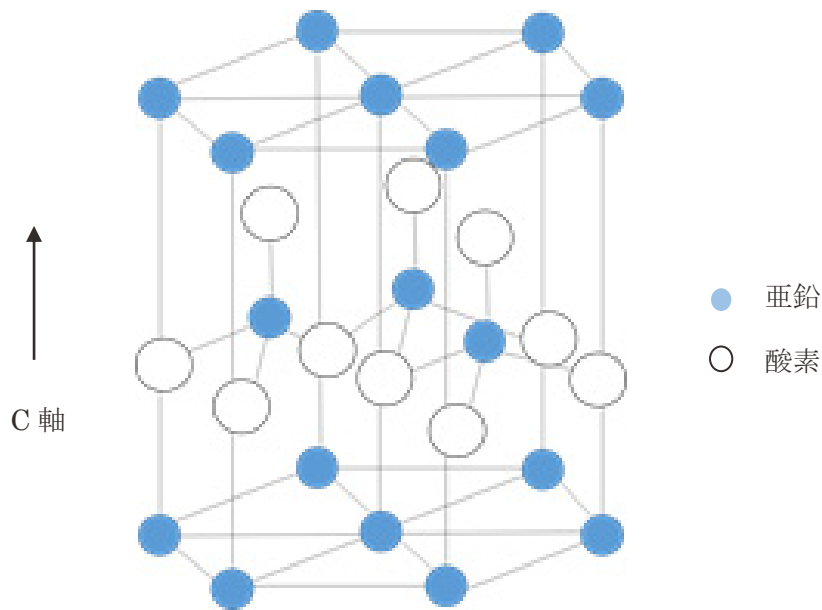


図 1-1 ウルツ鉱型 ZnO の結晶構造

1.2.2 酸化亜鉛の合成方法

ZnO は多くの合成ルートから様々な構造のものが得られることが知られている。水熱合成法[31]，化学蒸着法[32]，スプレー熱分解法[33]，マグネトロンスパッタリング法などの手法を使って，ナノ粒子[34]，多孔質膜[35]，ナノシート[36]，カリフラワー構造[37]などの ZnO 粒子を合成し，様々な材料へ応用する研究がなされている。

これら多くの製造法のなかでも，電気化学的手法を取り入れた電解析出法[38,39]や化学析出法[40]は，昔から使われている「めっき」技術を応用して ZnO 薄膜を作製する方法である。

1.2.3 めっき法について

めっきは溶液中の電気化学反応を利用して、素材に金属膜を析出させる手法である。素材をカソードとしてめっき浴に浸漬し、対極に入れたアノードとの間に電気を流すことによってめっき浴中の金属イオンを金属として析出させる。この手法は電気めっき[41,42]と呼ばれており、もっとも一般的なめっき処理法である。

一方、電気を用いないめっき法もある。これはめっき浴中に金属イオンとともに還元剤を添加しておく。素材を浸漬し、素材表面で還元剤による酸化還元反応を起こすことで、これを駆動力として金属イオンを還元させ析出させる方法である。これは無電解めっき[43,44]と呼ばれており、電気めっきと比べ、析出金属の膜厚ばらつきが少ないことや、不導体へのめっきが可能など多くの利点を持つ。一方、素材によっては、酸化還元反応を開始させるための触媒として金属パラジウムを素材表面に付与する必要がある[45]、電気めっきと比べコスト高となっている。

上述した電解析出法は電気めっき、化学析出法は無電解めっきを応用した手法である。なお、化学析出法は、文献により化学溶液析出法とも呼ばれているが本論文では化学析出法として表記する。

1.2.4 めっき法による酸化亜鉛粒子の作製

電気めっきによって金属薄膜を作製するためには、カソードとアノードの電位差による析出反応を利用する。これについて電位-pH 図をもとに説明する。図 1-2 に Zn-H₂O 系(25°C)の電位-pH 図[46]を示す。通常、亜鉛の電気めっきは両極の電位差による金属析出の現象を利用する。図 1-2 によれば、この反応は溶液の pH < 6 の範囲において電極電位 -0.75 V (vs.NHE)付近で金属亜鉛が析出する（実際は水素の発生等も考慮されるがここでは省略する）。つまり、電位-pH 図においては、縦の変化を利用して金属亜鉛をめっきする手法となる。亜鉛の析出反応は以下の通りである。

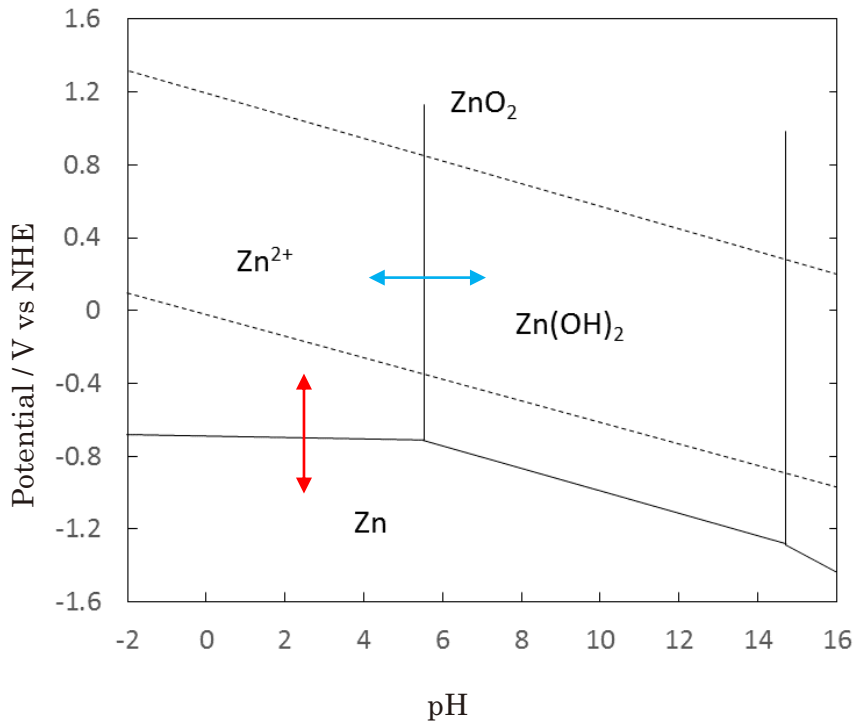
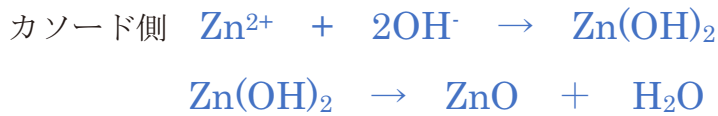


図 1-2 Zn-H₂O 系の電位-pH 図

一方、ZnO を析出させるためには、電位-pH 図の横の変化を利用する。素材近傍を pH>6 に変化させることで、亜鉛イオンを酸化亜鉛として析出させることができる。ZnO の析出反応は以下の通りと考えられている。



ここで、25°Cにおける水酸化亜鉛の溶解度積(K_{sp})は $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-17}$ である。溶液中の亜鉛イオンの濃度が $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、 $[\text{OH}^-] = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ となり、これは pH6.2 と算出される。すなわち、この条件では水酸化亜鉛は pH6.2 以上で析出

することがわかる。液温が高いと水酸化亜鉛は脱水し、ZnO となって析出する。

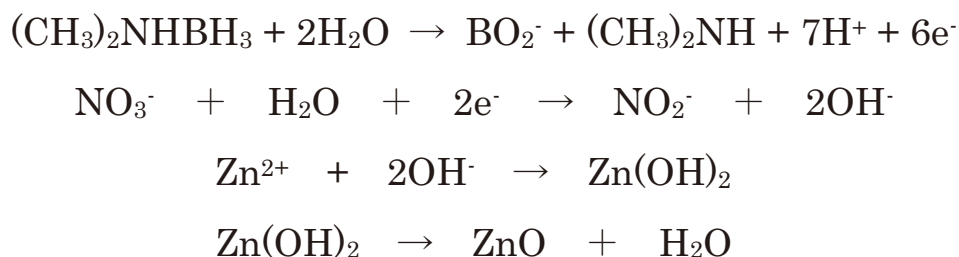
このような ZnO の合成方法は 1990 年代に開発された。Peulon と Lincot は酸素バブリングした塩化亜鉛水溶液中で電解析出することで、酸素と水の反応からヒドロキシルイオンを生成させ、素材表面の pH を塩基性に変化させ ZnO の析出を試みた[39]。Izaki ら[38]は、硝酸亜鉛水溶液を電解析出することで、硝酸イオンの還元反応とヒドロキシルイオンの生成反応を起こし、pH の上昇を可能にした。この反応を以下に示す[47]。



Izaki らは、ZnO 以外に銅[48]や銀[49]についても、電解析出法による酸化物の析出に成功している。

1.2.5 化学析出法を用いた酸化亜鉛粒子の作製

Izaki らは化学析出法によっても ZnO の析出を可能にした[40]。硝酸亜鉛とジメチルアミンボラン(DMAB)を用い、パラジウムを付与した基板上で DMAB の酸化反応と硝酸イオンの還元反応を利用してヒドロキシルイオンを発生させ、基板表面を塩基性に行っている。DMAB の反応を利用した ZnO の析出反応式は以下の通りである。



化学析出法においては、同じ基板表面において DMAB の酸化反応と硝酸の還元反応が同時に起こる。この反応を電流－電位図を用いて図 1-3 に示す。化学析出が進行して

いる基板表面では、カソード反応とアノード反応の大きさが等しい電位を混成電位[42]と呼ぶ。化学析出速度は、混成電位におけるカソード反応速度（=アノード反応速度）に依存することから、これらの反応が液組成、液条件によってどのように変化するかあらかじめ確認することが重要である。

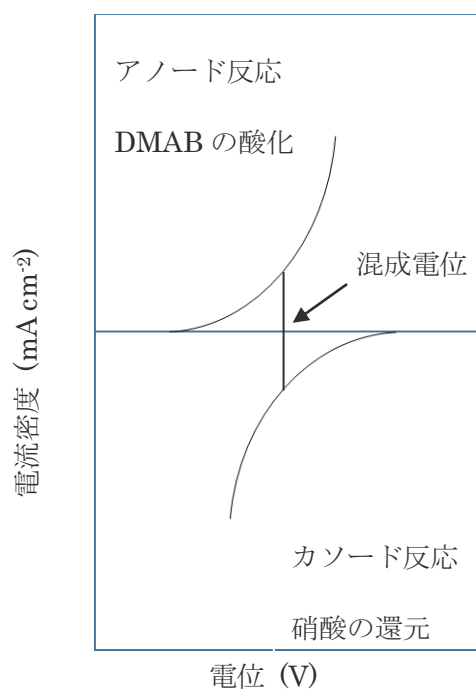


図 1-3 化学析出における局部反応と混成電位

化学析出法は、溶液中の試薬の酸化還元反応を利用しているため、電源を必要とせず不導体にも析出可能である。また、電解析出と比べ膜厚のばらつきが少なく、形態制御が容易であるという利点がある。一方、電解析出法に比べ反応速度が遅いことが欠点である[50]。しかしながら、析出する ZnO 粒子は電解析出法よりも小さなものが得られるため[40,51]、これを応用した材料には有利な方法であるといえる。

金属酸化膜をめっき法で作製することは、一般的な乾式法と比べ多くの利点がある。

めっき法は大量生産に向いており、他の方法と比べても低コストでの製造が可能である。さらにめっき法を用いた ZnO の作製においては、結晶化のための熱処理が不要である。すなわち低温での ZnO 結晶の作製が可能である。めっき法以外の ZnO 膜の低温製造法としては、低温スパッタリング法が挙げられる[52]。スパッタリング法は乾式成膜法のため、製造過程で廃液が出ないことや、均一な膜厚制御が可能であるという利点を持つ一方、真空プロセスのため設備コストがかかることや成膜面積に制限がある弱点を持つ。これらの製造法はそれぞれ一長一短があるため、応用する材料分野に合わせて選択していくことが重要である。

1.2.6 電解析出法で作製した酸化亜鉛膜の光電変換素子への活用

ZnO を光電変換素子に用いる研究が盛んに行われている。詳細については後述するが、次世代型の太陽電池の一つである色素増感型太陽電池の電極材料には、ZnO や TiO₂ といった金属酸化物が用いられている。現状ではアナターゼ型 TiO₂ が主流であり、ZnO は TiO₂ に比べ変換効率が劣っている[53,54]。しかし、TiO₂ では ZnO のような電解析出法や化学析出法による製法は確立されておらず、結晶化のため熱処理を必要とする。そのため、ZnO を用いることができれば、コスト面や耐熱性の弱い材料への適用が可能など、多くのメリットが期待できる。さらに、Yoshida らは硝酸亜鉛水溶液に有機色素をあらかじめ添加しておき、電解析出を行うことで、ZnO と有機色素を同時に析出させる方法を開発し、得られた色素自己吸着型酸化亜鉛膜を光電変換素子へ応用する試みを行った[55,56]。この方法を用いれば、通常 2 段階で行っている半導体膜の作製と色素の吸着工程を 1 段階で行うことができる[56]。これはコスト的なメリットのみならず、色素の自然吸着という点において、ZnO と色素の間で安定した相互作用を持つ粒子の形成が期待できる。また、この技術は化学析出法においても適用可能であると考えられる。化学析出法ではサイズの小さな ZnO 粒子が作製できるため、比表面積の点から色素の吸着濃度の改善が期待される。

ZnO を用いて効率の高い変換素子が開発されれば、その魅力的な製造法の観点からもデバイスの低コスト化が達成でき、太陽光発電分野におけるさらなる発展が期待できる。

1.3 色素増感型太陽電池

1.3.1 色素増感型太陽電池について

一般に普及している太陽光発電は、シリコン系の材料[57,58]が用いられている。シリコン系の太陽電池は、多結晶の量産型でおよそ 13~16%という高い変換効率[59]を有する一方、製造設備や原材料が高価なため、結果的に高コストとなっている。今後太陽光発電の発展のためには、低コストで効率の高いデバイスの開発は必要不可欠であるといえる。

次世代型太陽電池として期待されているデバイスの一つとして色素増感型太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cells, 以下 DSSC と記す) が挙げられる。1991 年にスイスの Grätzel[60]によって発表された DSSC は、酸化物半導体電極を使用した太陽電池であるが、構造が単純であるとともに作製方法が簡便なため、シリコン型の太陽電池と比べはるかに安価で作製が可能である。シリコン系と比べ 1/5 程度のコストになるという試算[58]も報告されている。DSSC は Grätzel の発表以前にも研究されていたが、それらの変換効率は低いものであった。しかし Grätzel による酸化物半導体材料と色素の改良によって、7.9%という高い変換効率が達成された。その後も研究開発は進み、現在では 11%を超える変換効率[61]が報告されている。

1.3.2 色素増感型太陽電池の動作原理と課題

DSSC の構造を図 1-4 に示す。DSSC は ITO や FTO などの透明導電膜、増感色素が吸着された酸化物半導体、ヨウ素系の電解質および対極から成り立っている。酸化物半導体は一般的に TiO₂ が使用されている。短絡を防ぐために、TiO₂ 粒子と透明導電膜の

間にはバッファ層を付与する場合もある[62]。光照射下において、半導体電極に吸着された色素は光を吸収し励起状態となる（HOMO-LUMO 遷移）。励起色素から電子は酸化物半導体の伝導帯へ注入される。ここで酸化物半導体への電子注入が行われるためには、色素の LUMO のエネルギー準位が酸化物半導体の伝導帯準位より負であり、HOMO のエネルギー準位がレドックス電解質の酸化還元電位より正でなければいけない。半導体内に注入された電子はそのまま透明導電膜へ到達し、外部回路へ流れる。電子を失った色素は、電解液中のレドックス電解質から電子を供給され、還元されて基底状態に戻る。こうしてサイクルは完結する。太陽電池の発生電位は、酸化物半導体のフェルミ準位とレドックス電解質の酸化還元電位の差とされている。酸化物半導体と電解質の組み合わせがTiO₂とヨウ素の場合、それぞれの電位は-0.5 Vおよび0.4 V(vs.NHE)となり、理論的にTiO₂では0.9 Vまでの発生電位が見込まれる。TiO₂を用いたDSSCのエネルギー変換効率の理論限界値は33%と算出されている。ZnOはTiO₂に類似したバンド準位を有しているため、ZnOの理論限界値においても同様の特性が期待される。

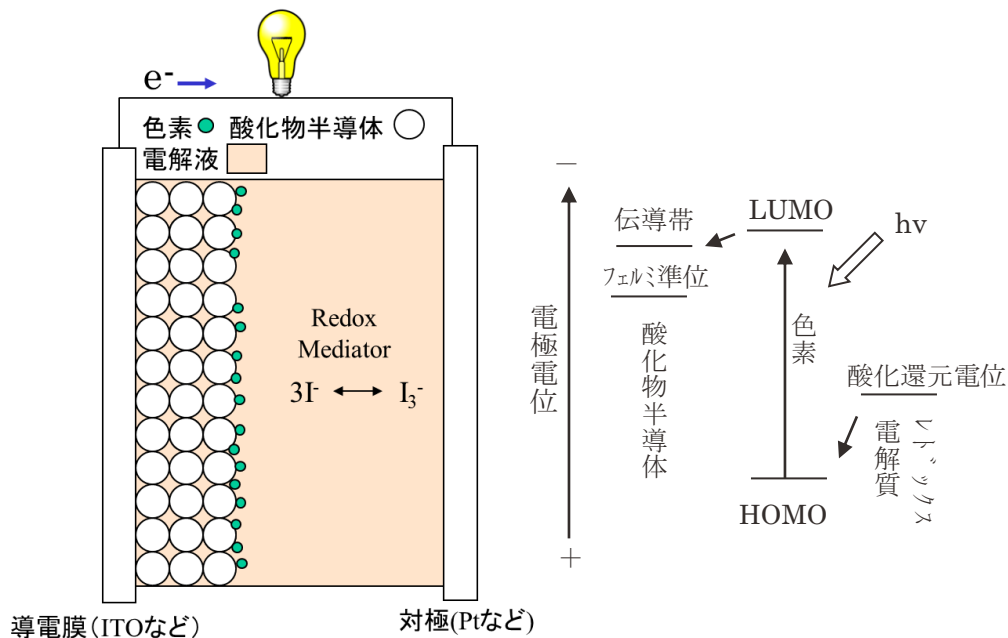


図 1-4 色素増感型太陽電池の構造と原理

DSSC の中でその効率を決定する最も重要な要素は半導体電極と色素と考えられる。Grätzel セルの高効率の要因の一つとして、半導体電極材料にナノサイズ TiO_2 を使用したことが挙げられる。電極の TiO_2 結晶はナノ構造の多孔質であるため、色素の吸着量が大幅に増加している。

色素増感型太陽電池の効率を表す指標として、入射光子に対する変換効率 (IPCE) がよく利用される[63]。

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \times \Phi_{\text{inj}} \times \eta_c$$

ここで、 $\text{LHE}(\lambda)$ は光捕集効率、 Φ_{inj} は量子注入効率、 η_c は注入された電荷の外部回路への移動効率を示す。このなかで $\text{LHE}(\lambda)$ は色素の光吸収効率を表しているため、吸着される色素の種類と量に依存した値である。 Φ_{inj} は励起色素から半導体への電子注入効率であり、色素から半導体への電子の移動のしやすさに依存しているため、色素-半導体間の相互作用に依存していると考えられる。 η_c は半導体内の電子移動によって導電膜へ到達する電子の効率に依存している。半導体電極に注目すると、色素と半導体の相互作用を強くし、吸着される色素量を増加させ、効率のよい半導体内の電子移動を実現させることが効率向上に有利と考えられる。

1.3.3 酸化亜鉛を用いた色素増感型太陽電池の研究動向

色素吸着量を増やすことは効率改善の手法の一つであり、そのためのナノサイズ半導体を用いた研究では、半導体材料の探索からその多孔質化まで幅広く行われている。なかでもアナターゼ型 TiO_2 とほぼ同じバンドギャップを持つ ZnO は類似性が多く、 TiO_2 同等の性能が期待される。しかしながら現状では TiO_2 に劣っている。この理由については十分に解明されていないが、半導体と色素との結合の問題や、半導体に注入された電子と色素酸化体との再結合などが原因であると考えられている。しかし ZnO は TiO_2

に比べ電子移動度が大きく [54], 多くの合成ルートが存在するため, その特性や生産性からみて非常に魅力的な材料といえる。実際, ナノサイズ ZnO 粒子の作製方法を研究し, これを DSSC に応用する研究は幅広く行われている。Memarian ら [64] は ZnO ヒラエリカル凝集体を DSSC 電極として用い, 変換効率 7.5% を達成した。Saito ら [34] は ZnO ナノ粒子を用いて 6.6% を達成した。ZnO/SnO₂ 複合電極 [65] を用いて 8% を達成したという報告もある。このように ZnO に関する研究も多く, TiO₂ 同様さらなる発展が望まれている。これらの効率改善については酸化物半導体の開発だけでなく, それらの構造と色素との吸着メカニズム, 発電機構との相関関係などを明らかにすることが重要である。

1.4 研究の目的と本論文の構成

酸化物半導体の一つである ZnO は, 作製法により多くの結晶形態をもつ非常にユニークな性質の材料である。めっき法を用いた低温合成が可能であり, その中でも化学析出法で作製した ZnO 膜は, 小さなサイズの ZnO 粒子の析出が可能のため, これを利用して新たな機能性材料の開発が期待できる。中でも ZnO と有機物を複合したデバイス, は, 非常に魅力的な材料の一つと考えられる。これらを実現するためには, 化学析出法を用いた色素-ZnO 複合膜の作製法を開発するだけでなく, 複合膜の ZnO 結晶構造や有機材料との相関関係について詳細に解析する必要がある。

本研究の目的は, 微細な ZnO 粒子が作製できる化学析出法を用いて, 有機色素-ZnO 複合膜の作製法を開発するとともに, 得られた膜の構造と色素との相互作用の関係を解析し, それらが光電変換特性に与える影響について明らかにすることである。この目的を実現するために, 化学析出法によって色素の吸着された ZnO の析出条件を見出し, 得られた ZnO 膜の表面構造や吸着色素の分光特性を解析し, 膜の光電変換特性について評価した。本論文はこれらの研究についてまとめたものである。色素は, その安定性, 汎用性, 光吸収性から研究材料としてよく利用されているキサンテン系色素のエオシン

Yを用いた。エオシン Y の LUMO は -0.87 V 、HOMO は 1.1 V (vs.NHE)[66]であり、増感色素としても適していると考えられる。

第 2 章では、化学析出法の前処理剤として開発したスズのゾルの特性について述べる。無電解めっきでは、基板上に金属を析出させるにあたり、選択的に析出反応を促進させるため、前処理として基板に金属パラジウムを付与する必要がある、これは化学析出法を用いた ZnO の析出反応でも同様と考えられる。通常、第一塩化スズの水溶液と塩化パラジウムの水溶液を使用するが、第一塩化スズの水溶液は濃塩酸を溶媒として用いており強酸性である。本研究で用いる基板は酸性に弱くこの液は使用できないため、それに代わる新たな前処理剤（スズのゾル）を開発した。第 2 章では、開発したゾルの前処理機構とめっき反応について述べる。

第 3 章では、第 2 章で開発したゾルを利用して基板にパラジウムを吸着させ、化学析出法を用いて作製したエオシン Y-ZnO 複合膜の特性について述べる。還元剤としてジメチルアミンボランを使用して ZnO を析出させる電位について解析するとともに、溶液中のエオシン Y 濃度を変化させることで、得られた ZnO 膜の結晶構造と吸着されたエオシン Y との相関関係を解析した。それらが膜の光電変換特性に与える影響について評価した。

第 4 章では、前処理行程で基板に付与したパラジウムが、その後の化学析出により作製したエオシン Y-ZnO 複合膜に与える影響について述べる。前処理工程で使用する塩化パラジウム水溶液の濃度を変化させ、化学析出でエオシン Y-ZnO 複合膜を作製した。得られたエオシン Y-ZnO 複合膜の ZnO 結晶構造と、吸着されたエオシン Y の分子種の関係について解析した。

第 5 章では、ZnO 膜の結晶構造が膜の光電変換特性に与える影響について述べる。パラジウム吸着させる前処理工程を経ずに化学析出を行い、エオシン Y-ZnO 複合膜を作製した。エオシン Y 濃度を変えることで、ZnO の構造のみが大きく変化することに注目した。エオシン Y-ZnO 複合膜の分光学的、電気化学的特性について解析した。

第 6 章では、本研究にて得られた成果をまとめ、今後の展望について述べる。

参考文献

- 1) 鯉沼秀臣；酸化物エレクトロニクス，培風館，2001
- 2) 細野秀雄，平野正浩；透明酸化物機能材料の開発と応用，CMC 出版，2011
- 3) 杉本渉；スーパーキャパシタ．表面技術，**61**，14-17（2010）
- 4) 作花済夫；ゾルーゲル法の化学，アグネ承風社，1988
- 5) 鈴木真也，宮山勝；酸化物ナノシートによるリチウムイオン電池電極材料．表面技術，**61**，9-13（2010）
- 6) 一ノ瀬昇；圧電セラミックス新技術，オーム社，1991
- 7) 山本哲也；酸化亜鉛の最先端技術と将来，CMC 出版，2011
- 8) 石橋賢一，窪田吉信；身近なナノテク酸化チタン・酸化亜鉛を知る，日経 BP 社，2007
- 9) 橋本和仁，藤嶋昭；酸化チタン光触媒の研究動向，CMC 出版，1998
- 10) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会；透明導電膜の技術，オーム社，2014
- 11) 多賀康訓；可視光応答型光触媒の実用化技術，CMC 出版，2010
- 12) 澤田豊；透明導電膜 II，CMC 出版，2007

- 13) V. F. Drobny and D. L. Pulfrey ; Properties of Reactively-Sputtered Copper Oxide Thin Films. *Thin Solid Film.*, **61**, 89-98 (1979)
- 14) Y. Okamoto, S. Ishizuka, S. Kato, T. Sakurai, N. Fujiwara, H. Kobayashi and K. Akimoto ; Passivation of Defects in Nitrogen-Doped Polycrystalline Cu₂O Thin Films by Crown-Ether Cyanide Treatment. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1060-1062 (2003)
- 15) A. M. Marwa and H. H. Haidar ; Preparation and Characterization of p-Ag₂O/n-Si Heterojunction Devices Produced by Rapid Thermal Oxidation. *Energy Procedia*, **18**, 300-311 (2012)
- 16) 赤塚公章, 金井塚勝彦, 芳賀正明 ; 酸化物ナノシートを用いたナノ光電変換薄膜. *表面技術*, **61**, 23-29 (2010)
- 17) S. Lee, Y. Park, K. Wee, H. Son, D. W. Cho, C. Pac, W. Choi and S. O. Kang ; Significance of Hydrophilic Characters of Organic Dyes in Visible-Light Hydrogen Generation Based on TiO₂. *Organic Lett.*, **12**, 460-463 (2010)
- 18) 中條善樹 ; 有機-無機ナノハイブリッド材料の創製. *粉碎*, **50**, 11-15(2006)
- 19) C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall ; Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, **15**, 3559-3592 (2005)
- 20) J. Wen and G. L. Wilkes ; Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach. *Chem. Mater.*, **8**, 1667-1681 (1996)
- 21) 川節望, 新藤健太郎, 田北勝彦, 増山不二光 ; ステッチ繊維を用いたガラス繊維強化プラスチックの引張および圧縮特性. *日本機械学会論文集*, **74**, 669-677 (2008)
- 22) R. Schlesinger, F. Bianchi, S. Blumstengel, C. Christodoulou, R. Ovsyannikov, B. Kobin, K. Moudgil, S. Barlow, S. Hecht, S. R. Marder, F. Henneberger and N. Koch ; Efficient Light Emission from Inorganic and Organic Semiconductor Hybrid Structures by Energy-level Tuning. *Nature Comm.*, **6**, 6754 (2014)

- 23) T. W. Kim, Y. Yang, F. Li and W. L. Kwan ; Electrical Memory Devices Based on Inorganic/Organic Nanocomposites. *NPG Asia Mater.*, **4**, (2012)
- 24) 日本化学会 ; 人工光合成と有機系太陽電池, 化学同人, 2010
- 25) 久保貴哉, 藤沢潤一, 瀬川浩司 ; 有機無機ハイブリッド太陽電池の新展開. *電気化学*, **77**, 977-980 (2009)
- 26) 今堀博 ; 植物の光合成に基づいた有機太陽電池. *応用物理*, **69**, 1192-1195 (2000)
- 27) 資源エネルギー庁 ; エネルギー基本計画, 2014
- 28) 松岡道雄, 沖中秀行, 江田和生, 細川武 ; 日本が生んだ世界的発明酸化亜鉛バリスタ, オーム社, 2009
- 29) Y. Matsushima, R. Toyoda, H. Mori-Ai, A. Kondo and K. Maeda ; Difference of the Responses Between SnO₂ and ZnO to Reducing Gases at 300°C and Below via Optical and Electrical Approaches. *J. Cer. Soc. Jpn.*, **122**, 96-103 (2014)
- 30) B. G. Wang, E. W. Shi and W. Z. Zhong ; Twinning Morphologies and Mechanisms of ZnO Crystallites under Hydrothermal Conditions. *Crys. Res. Tech.*, **33**, 937-941 (1998)
- 31) 前田克己, 鈴木崇雄, 佐々木迅人, 杉村茂昭 ; 水熱合成法による ZnO バルク結晶育成. *日本結晶成長学会誌*, **38**, 36-44(2011)
- 32) M. D. Barankin, E. Gonzalez, A. M. Ladwig and R. F. Hicks ; Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide at Atmospheric Pressure and Low Temperature. *Sol. Ener. Mater. Sol.*, **91**, 924-930 (2007)
- 33) K. Yoshino, Y. Takemoto, M. Oshima, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga and K. Tokudome ; Low-Temperature Growth of ZnO Films by Spray Pyrolysis. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 040207 (2011)
- 34) M. Saito and S. Fujihara ; Large Photocurrent Generation in Dye-Sensitized ZnO Solar Cells. *Ener. Envir. Sci.*, **1**, 280-283 (2008)

- 35) M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata and H. Yanagida ;
Sintered ZnO Electrode for Dye-Sensitized Photocell. *J. Cer. Soc. Jpn.*, **87**,
169-171 (1979)
- 36) C. Y. Lin, Y. H. Lai, H. W. Chen, J. G. Chen, C. W. Kung, R. Vittal and K. C. Ho ;
Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell with a ZnO Nanosheet-Based
Photoanode. *Ener. Envir. Sci.*, **4**, 3448-3455 (2011)
- 37) M. Izaki, M. Watanabe, H. Aritomo, I. Yamaguchi, S. Asahina, T. Shinagawa, M.
Chigane, M. Inaba and A. Tasaka ; Zinc Oxide Nano-Cauliflower Array with
Room Temperature Ultraviolet Light Emission. *Cryst. Growth Des.*, **8**,
1418-1421 (2008)
- 38) M. Izaki and T. Omi ; Transparent Zinc Oxide Films Prepared by
Electrochemical Reaction. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439-2440 (1996)
- 39) S. Peulen and D. Lincot ; Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of
Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc
Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864-874 (1998)
- 40) M. Izaki and T. Omi ; Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from
Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L3-L5 (1997)
- 41) 土井正 ; よくわかる最新めっきの基本と仕組み, 秀和システム, 2008
- 42) 電気鍍金研究会 ; 現代めっき教本, 日刊工業新聞社, 2011
- 43) 神戸徳蔵 ; 無電解めっき, 槇書店, 2000
- 44) 電気鍍金研究会 ; 無電解めっき基礎と応用, 日刊工業新聞社, 1994
- 45) 八重真治, 内野智朗, 関根雄介, 岡本尚樹, 山岸憲史, 松田均 ; 無電解めっきの活
性化前処理により基板に形成される吸着物の量および形態. *表面技術*, **52**, 713-714
(2001)
- 46) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE

- International Cebelcor, 1974
- 47) M. Izaki and T. Omi ; Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L53-L55 (1996)
 - 48) M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka ; Electrochemically Constructed p-Cu₂O/n-ZnO Heterojunction Diode for Photovoltaic Device. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 3326-3329 (2007)
 - 49) Y. Ida, S. Watase, T. Shinagawa, M. Watanabe, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka and M. Izaki ; Direct Electrodeposition of 1.46 eV Bandgap Silver(I) Oxide Semiconductor Films by Electrogenenerated Acid. *Chem. Mater.*, **20**, 1254-1256 (2008)
 - 50) M. Izaki and J. Katayama ; Characterization of Boron - Incorporated Zinc Oxide Film Chemically Prepared from an Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 210-213 (2000)
 - 51) T. Shinagawa, S. Omoto, J. Katayama and M. Izaki ; Electroless Deposition of Transparent Conducting and $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$ -Oriented ZnO Films from Aqueous Solutions. *Electrochim. Acta*, **53**, 1170-1174 (2007)
 - 52) 道上修 ; 低抵抗 ZnO 系透明導電膜の低温成膜スパッタリング実用化技術, JST イノベーションサテライト岩手(平成 17 年採択課題)
 - 53) 荒川裕則 ; 色素増感太陽電池, CMC 出版, 2007
 - 54) A. A. Juan, G. Elena and T. Ramon ; ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11413-11425 (2012)
 - 55) T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wohrle, T. Sugiura and H. Minoura ; Self-Assembly of Zinc Oxide Thin Films Modified with Tetrasulfonated Metallophthalocyanines by One-Step Electrodeposition. *Chem. Mater.*, **11**, 2657-2667 (1999)

- 56) T. Yoshida and H. Minoura ; Electrochemical Self-Assembly of Dye-Modified Zinc Oxide Thin Films. *Adv. Mater.*, **16**, 1219-1222 (2000)
- 57) 佐藤勝昭 ; 太陽電池のキホン, ソフトバンククリエイティブ, 2011
- 58) 濱川圭弘 ; 太陽電池, コロナ社, 2004
- 59) 斎藤勝裕 ; 知っておきたい太陽電池の基礎知識, ソフトバンククリエイティブ, 2010
- 60) B. Regan and M. Grätzel ; A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, **353**, 737-740 (1991)
- 61) M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Grätzel ; Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835-16847 (2005)
- 62) P. J. Cameron and L. M. Peter ; Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14394-14400 (2003)
- 63) G. Redmond, D. Fitzmaurice and M. Grätzel ; Visible Light Sensitization by cis-Bis(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) of a Transparent Nanocrystalline ZnO Film Prepared by Sol-Gel Techniques. *Chem. Mater.*, **6**, 686-691 (1994)
- 64) N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero and G. Sberveglieri ; Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int.*, **50**, 12321-12325 (2011)
- 65) K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda and V. P. S. Perera ; An Efficient Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cell Made from Oxides of

Tin and Zinc. *Chem. Comm.*, **1**, 15-16 (1999)

- 66) R. O. Loutfy and J. H. Sharp ; Correlation Between Photographic Properties of Dyes and Their Electrochemical and Spectroscopic Parameters. *Photogr. Sci. Eng.*, **20**. 165 (1976)

第 2 章

スズのゾルを用いた
めっき前処理剤の開発

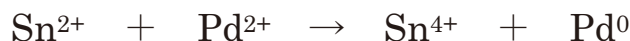
第2章 スズのゾルを用いためっき前処理剤の開発

2.1 緒言

ガラスやプラスチックなどの不導体に、無電解めっき[1,2]や化学析出法によって金属薄膜や酸化物薄膜を作製する場合、素材表面のみ選択的に析出反応を促進させるために、素材表面に触媒を付与し表面を活性化させる処理を行っている[3,4]。

素材表面の活性化処理法としては、一般的には「2液法」や「1液法」と呼ばれる処理法が利用されている[5]。2液法は、塩化第一スズ水溶液に素材を浸漬することでスズコロイドを吸着させるセンシタイジング（増感）処理を行い、次いで塩化パラジウム水溶液に浸漬することでアクチベーティング（活性化）処理を行う方法である。一方、1液法はキャタリストと呼ばれるスズとパラジウムの混合コロイド溶液を用いる方法であり、いずれも、最終的には素材表面へ金属パラジウムを触媒として付与している[6]。1液法と2液法はそれぞれ素材の種類によって使い分けられており、プラスチックへのめっき処理には1液法が、ガラスやセラミックスには2液法がよく利用されている。

2液法の場合、センシタイジング処理工程で2価のスズイオンが素材表面に吸着され、その後アクチベーティング処理工程でスズイオンが2価から4価に酸化するとともに、パラジウムイオンが金属パラジウムとなって還元され、最終的にはパラジウム触媒核が素材表面に形成されると考えられている。反応式は以下のとおりである[7]。



また、吸着されたパラジウム触媒の量の増加や表面への均一化をねらって、スズとパラジウム処理工程の間に銀の水溶液を用いた処理工程を取り入れる方法も考えられている。センシタイジング処理工程の後に、素材を硝酸銀水溶液に浸漬することで、銀粒子が素材上へ高密度に吸着される。その後、パラジウム処理を行うことで、最終的に吸

着されたパラジウム粒子の核密度が大幅に増加するという報告がある[8]。

これらの前処理の欠点として、溶液の安定性と腐食性が挙げられる。塩化第一スズは水溶液中で次第に酸化し液が白濁するため、液寿命が短い。その上、溶媒に濃塩酸を用いるため、耐酸性の弱い材料に適用できないことや、製造設備への腐食の問題など取り扱いが難しいという欠点がある[9,10]。1 液法においても濃塩酸を用いるのが主流であり同様の問題が懸念される。本研究の化学析出法で使用する素材は、ITO や FTO など透明導電膜上に薄い ZnO 膜をコーティングした基板を用いている。ZnO は耐酸性が弱いため[11]、このような前処理液は使用できない。

そこで、これらの液に代わる前処理液を検討した結果、中性のスズコロイドからなるゾルを用いて素材にスズ化合物のコーティング薄膜を形成し、その後のアクチベータンク処理工程を経てめっきする方法を開発した。

開発したゾルは塩化第二スズを原料として作製した無色透明の液であり、pH が 6~9 の範囲においても数ヶ月にわたって沈殿物など生じない安定な液である。このゾルを用いて素材にゲル薄膜を作製し、アクチベータンク処理を行うことで金属パラジウムを素材表面へ付与することに成功した。さらに、ゾル中にパラジウムをあらかじめ溶解させておくことで、アクチベータンク処理も不要になることも確認した。この手法は、本研究の ZnO の化学析出のみならず、一般的な無電解めっき処理への活用も期待できる。

本章では、開発したゾルを用いた素材へのセンシタイジング処理およびその後のアクチベータンク処理を行うことによる、パラジウムの吸着機構について解析した結果を述べる。さらに、ゾルのセンシタイジング効果を確認するため、本手法を用いて実際にガラス基板に無電解ニッケル-リンめっきを行った結果についても述べる。

2.2 実験方法

2.2.1 ゼルの調製

塩化第二スズを原料としたゼルの作製は次の通りである。約 0.1 mol dm^{-3} の塩化第二スズを蒸留水に溶解し、pH を 6~8 に調整した。生じたスズ化合物からなる沈殿物をデカンテーションによって洗浄し、取り出した。得られた沈殿物をイオン交換水中に再度浸漬させ、液を静置することによりスズ化合物を分散させた。

2.2.2 ゲル薄膜の作製と評価

前処理後の薄膜については以下の通り評価した。作製したゼルにガラス基板を 1 分間浸漬し、引き上げることでゲル薄膜を作製した。なお、解析を容易にするためこの作業を 10 回繰り返して、ゲル薄膜を厚くした。その後、pH 3 に調整した 0.05 mol dm^{-3} の塩化パラジウム水溶液に浸漬し、アクチベータ処理した。処理後のガラス基板を 323 K に加温した 0.38 mol dm^{-3} の次亜リン酸水溶液に 1 分間浸漬した。得られた薄膜の評価は、電子顕微鏡(SEM, CarlZeiss Ultraplus), 原子力間顕微鏡(AFM, Pacific Nanotechnology 社製 Nano-R2), X 線光電子分光装置(XPS, VG サイエントフィツク製 ESCALAB250)およびエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS, Thermo Fisher Scientific 製 NORAN System7)を用いて、形状観察および組成分析を行った。

2.2.3 無電解めっきの検討

パラジウム触媒の活性化を確認するため、ゼルのコーティング処理を 2 回行った後アクチベータ処理した基板を用いて、表 2-1 の浴組成およびめっき条件で無電解ニッケル-リンめっきを行った。得られためっき皮膜については蛍光 X 線分析装置(XRF, Seiko Instruments SEA5150)による膜厚測定および接着テープ (スコッチ透明テープ) を用いた簡易的なテープ引きはがし試験により密着性を確認した。

表 2-1 無電解ニッケルめっき浴の組成およびめっき条件

試薬および条件	濃度
硫酸ニッケル	0.15 mol dm ⁻³
次亜リン酸ナトリウム	0.38 mol dm ⁻³
酢酸	0.15 mol dm ⁻³
pH	5.5
温度	333 K

2.3 結果と考察

2.3.1 ゲル薄膜の評価

図 2-1 に作製したゾルの写真を示す。沈殿物をイオン交換水に浸漬した時点では、溶液は白く濁っていたが、次第に透明になり、数時間後には無色透明となった。ゾルの pH は 6~8 で、液を開放状態においても作製後 1 ヶ月以上にわたり沈殿物等は生じなかった。2 ヶ月を経過したあたりから次第に粘性をおび、最終的にゲル化した。



図 2-1 開発したスズのゾル（無色透明）

ゲル薄膜を塩化パラジウム水溶液に浸漬したのち、次亜リン酸ナトリウム水溶液に浸漬すると、表面全体がわずかに茶色に変化した。このことから、ゲル薄膜に吸着されたパラジウムイオンが次亜リン酸により還元され、金属パラジウムに変化したことがわかる。図 2-2 および図 2-3 にガラス表面およびスズのゲル薄膜の SEM および AFM 像を示す。

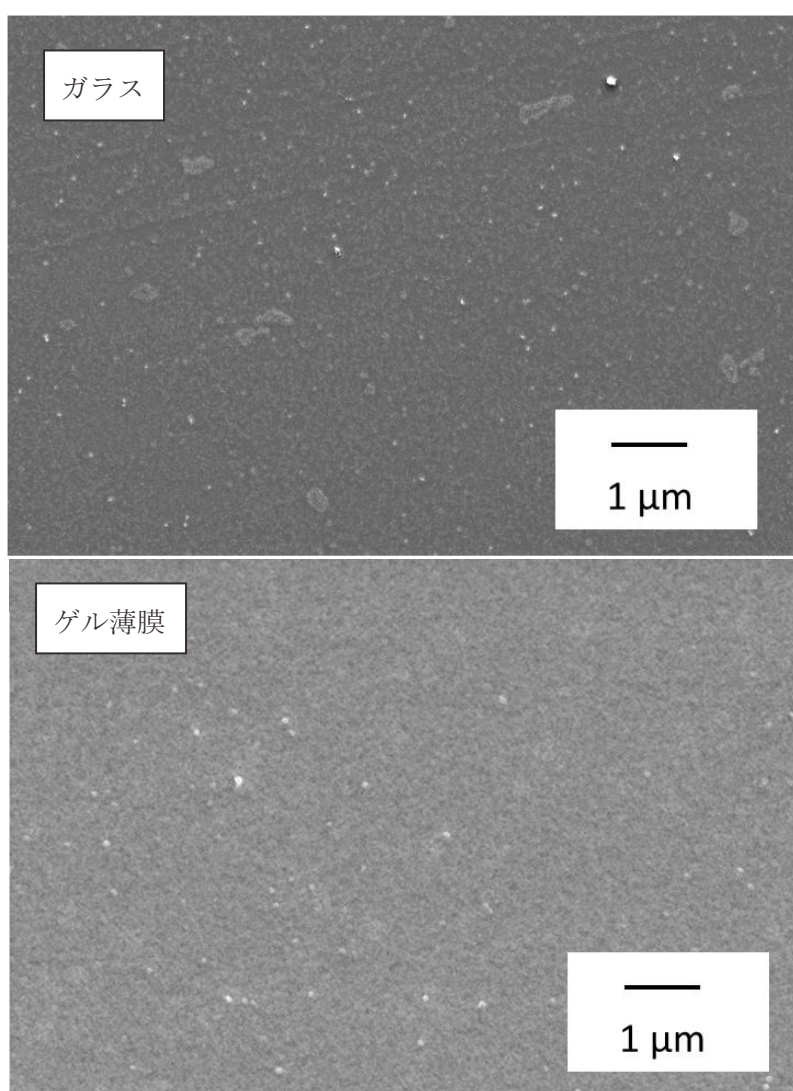


図 2-2 ガラス基板およびスズのゲル薄膜の表面 SEM 像

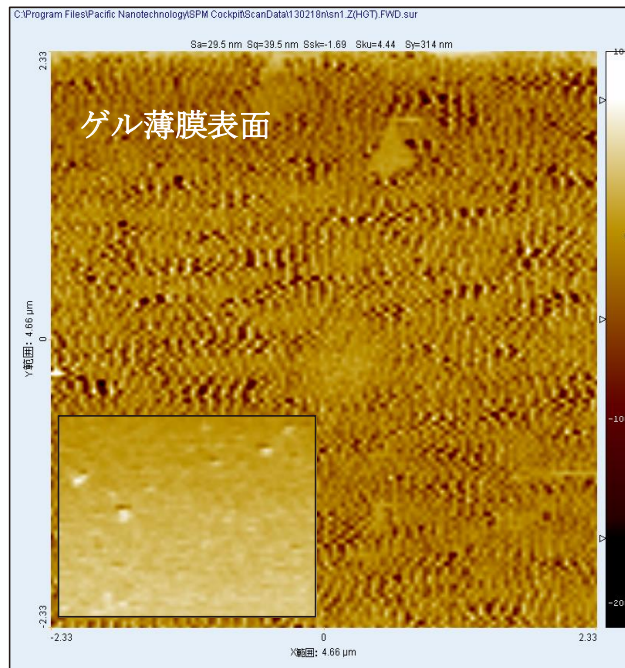


図 2-3 ゲル薄膜表面の AFM 像
(挿入図はガラス表面)

表面全体に膜が形成されており、AFM からガラス表面と比較して濃淡が大きくなっていることから、表面の凹凸が大きくなっていることが分かる。比表面積の増加により、吸着されるパラジウムイオンの量が増加すると考えられる。図 2-4 にゲル薄膜の EDS スペクトルを示す。スズが検出されており、基板表面にスズ化合物が形成されていることを確認した。ゲル薄膜および酸化スズの XPS スペクトルを図 2-5 に示す。ワイドスキャン分析 (図 2-5(a)) より、ゲル薄膜表面ではスズと酸素が主成分として構成されており EDS スペクトルに対応した結果であった。ゲル薄膜 (図 2-5(b)) と酸化スズ (図 2-5(c)) のナロースキャン分析データの比較より、スズは 4 価の状態で存在していることが確認された。スズのゲル薄膜とガラスとの密着性はかなり強く、テープを用いた密着性試験で剥離等は生じなかった。ゲル薄膜は耐溶剤性にも優れており、塩酸などの強酸やアセトン、アセトニトリルといった有機溶媒に対しても耐性を示した。

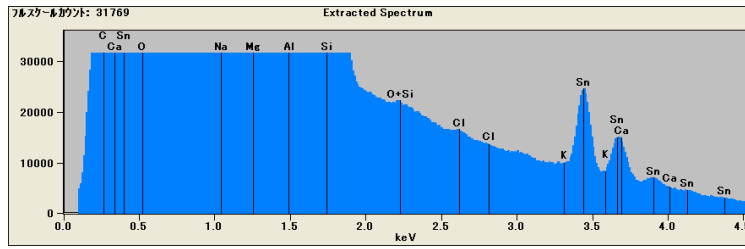


図 2-4 ゲル薄膜の EDS スペクトル

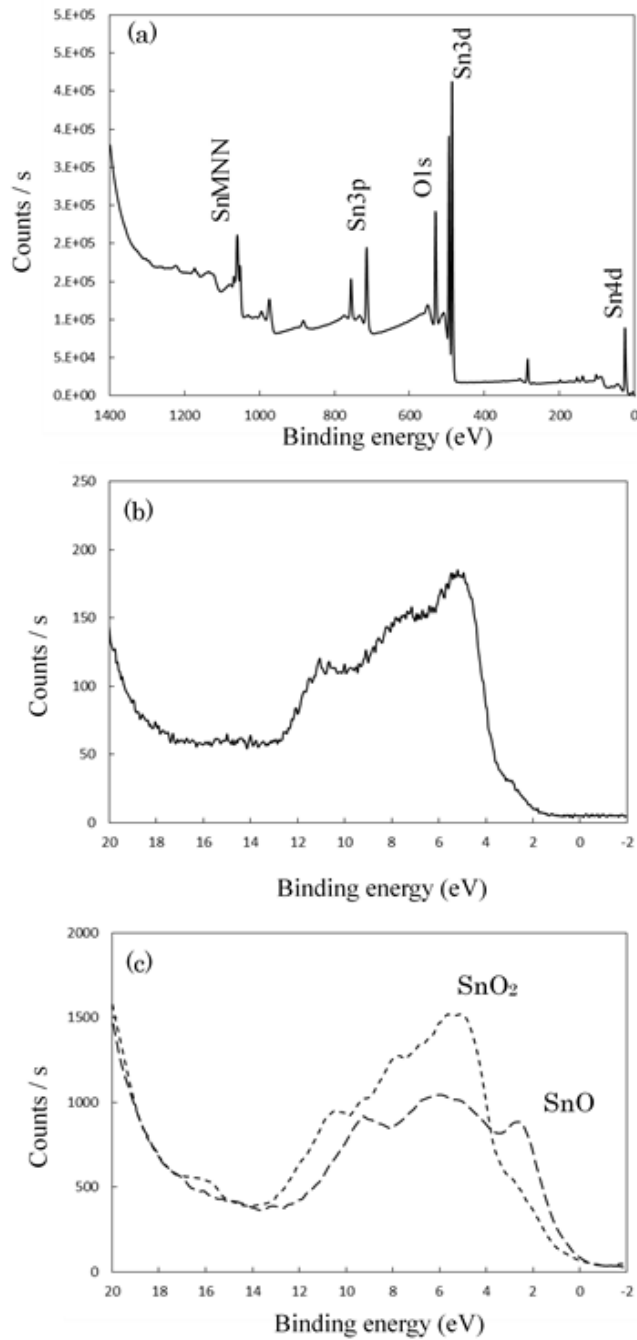


図 2-5 (a),(b)ゲル薄膜および(c)SnO と SnO₂ の XPS スペクトル
(a)ワイドスキャン, (b),(c)ナローズキャン (価電子帯)

図 2-6 にアクチベーション処理後の基板表面の SEM 像および EDS スペクトルを示す。処理前（図 2-4）はスズのみが検出されているが，処理後はスズおよびパラジウムが検出されていることがわかる。白く確認できるものはパラジウム粒子の凝集したものであるが，それ以外の部分についてもパラジウムは検出された。このことから，アクチベーション処理により，基板表面全体にパラジウムが吸着されていることが確認できた。

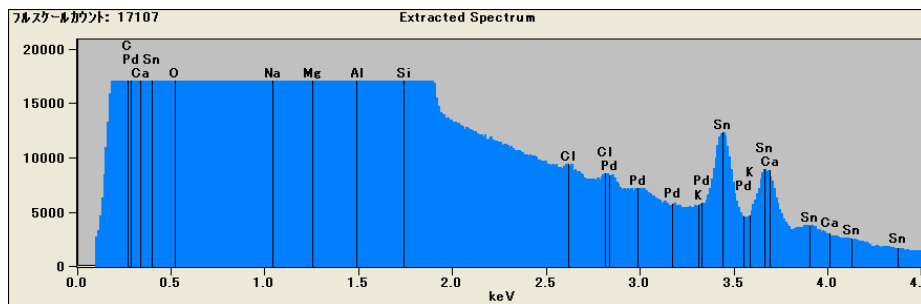
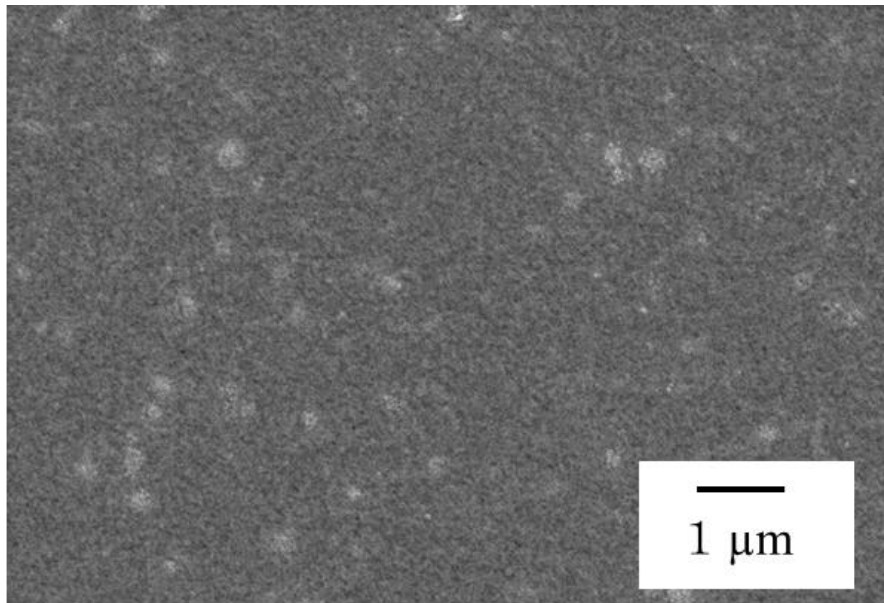


図 2-6 アクチベーション処理後の膜の SEM 像および EDS スペクトル

開発したゾルはスズの酸化物もしくは水酸化物が分散した水溶液と考えられる。素材にディップコーティングすることで、素材表面に Sn-O-Sn のネットワークが形成されると考えている。ゲル薄膜は 4 価のスズ化合物、例えば $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ といったスズ酸からなると考えられ[12]、1 回のディップコートで数ナノ程度の膜が形成される。ゲル表面ではヒドロキシル基が形成されており、素材がガラスやセラミックスの場合、素材表面の水酸基と縮合もしくは水素結合することで強固なゲル薄膜を形成すると考えられる。また、スズ酸は吸着能力が高いことが知られている[13,14]。ゲル薄膜表面は Sn-OH や Sn-O⁻ に覆われており、膜を塩化パラジウム水溶液に浸漬することで、溶液中のパラジウムイオンが静電的に引き寄せられ、薄膜表面に吸着されると考えている。吸着されたパラジウムイオンは後工程の次亜リン酸処理により還元され、金属パラジウムとなり素材表面は触媒活性を示す。

2.3.2 無電解めっき処理品の評価

上記前処理を行った素材に、無電解ニッケル-リンめっきを行った。図 2-7 に無電解ニッケル-リンめっき皮膜の写真を示す。ガラス基板のゲル薄膜作製部は金属光沢におおわれており、得られたニッケル-リン皮膜は光沢のあるきれいな膜であった。膜厚測定の結果、めっき時間 5 分から得られためっき皮膜はリン濃度 9.5 %、膜厚 0.4 μm だった。得られためっき皮膜についてテープによる密着性試験を行った結果、剥離等は認められず密着性の高い膜であることを確認した。

開発したゾルは室温でゲル薄膜を作製するため、100°C 以上の高温での熱処理を必要としない。そのため、ガラスだけでなくポリエチレンテレフタレートや ABS 樹脂といった耐熱性に弱いプラスチック材料などへの適用も可能であると考えられる。



図 2-7 ガラス基板上に作製した無電解
ニッケルーリンめっき皮膜

2.4 結言

塩化第二スズから作製したゾルを無電解めっきや化学析出法の前処理剤として開発し、その効果について解析した。前処理剤の作製直後は白濁した液であったが、数時間後には無色透明のゾルになり、ゾルの pH は 6~8 と中性付近であった。素材にゾルをディップコートすることで、素材表面にスズ化合物からなる微細な凹凸のあるゲル薄膜を形成させた。このゲル薄膜中にはスズ化合物が均一に分散しており、その後アクチベーション処理を行うことで、金属パラジウム粒子が表面に付与することを確認した。

アクチベーション処理後の基板を用いて無電解ニッケルーリンめっきを行い、密着性の良好なめっき皮膜を作製することができた。開発したゾルは中性領域で使用可能なため、耐酸性に弱い素材への適用が可能であることがわかった。

本章ではゾルを用いて無電解ニッケルーリンめっきを行ったが、パラジウムを付与する点では化学析出においても同様に利用可能である。次章からは、このゾルを酸化亜鉛の化学析出の前処理剤として活用していく。

参考文献

- 1) 電気鍍金研究会；現代めっき教本，日刊工業新聞社，2011
- 2) 神戸徳蔵；無電解めっき，槇書店，1990
- 3) 山岸憲史，八重真治，西羅正芳，松田均；無電解めっきの活性化前処理により絶縁性基板上に形成された触媒核の直接観察. *表面技術*, **51**, 215-216 (2000)
- 4) 八重真治，内野智朗，関根雄介，岡本尚樹，山岸憲史，松田均；無電解めっきの活性化前処理により基板に形成される吸着物の量および形態. *表面技術*, **52**, 713-714 (2001)
- 5) めっき技術ガイド，東京全国鍍金材料組合連合会，1996
- 6) 電気鍍金研究会編；無電解めっき基礎と応用，日刊工業新聞社，1994
- 7) 鈴木祥一郎，尾形幸生；無電解めっきに用いる Pd-Sn 触媒の凝集挙動. *表面技術*, **64**, 407-415 (2013)
- 8) 片山順一；めっきプロセスによる ZnO 透明導電膜の作製. *表面技術*, **60**, 625-630 (2009)
- 9) 八重真治，松田均；特開 2005-248287 (2005)
- 10) 小岩一郎，金田龍男，橋本晃，臼田雅彦；特開 2010-53435 (2010)
- 11) エッセンシャル化学辞典，東京化学同人，1999
- 12) W. Lu and H. Schmidt；Synthesis of Tin Oxide Hydrate ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) Gel and its Effects on the Hydrothermal Preparation of BaSnO_3 Powders. *Adv. Powder Technol.*, **19**, 1-12 (2008)
- 13) 西田宏；メタスズ酸によるモリブデンの吸着. *分析化学*, **12**, 57-58 (1963)
- 14) 西田宏；メタスズ酸による鉄の吸着. *分析化学*, **13**, 59-61 (1964)

第 3 章

化学析出法で作製したエオシン Y- 酸化亜鉛複合膜の色素濃度と結晶構造

第3章 化学析出法で作製したエオシン Y-酸化亜鉛 複合膜の色素濃度と結晶構造

3.1 緒言

酸化亜鉛(ZnO)膜の作製については様々な手法が提案されており、その中でも電解析出法[1,2]や化学析出法[3,4]を用いれば、100 °C以下という低温で ZnO 膜を作製することが可能である。

原料に硝酸亜鉛($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)を用いた電解析出プロセスでは、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液にあらかじめ有機色素を混合しておくことで、有機色素が吸着された ZnO 粒子を同時に析出させることができる。Yoshida らは ZnO-色素 (エオシン Y やフタロシアニン) 複合膜を電解析出法により作製し[5-7]、色素増感型太陽電池への応用を研究している。この手法を用いれば、酸化チタン(TiO_2)を用いた色素増感型太陽電池[8]と比べ、低温、低コスト、大面積材料への適用が可能になる。

一方、化学析出法を用いて ZnO-色素複合膜を作製する研究はほとんど行われていない。数ミクロンの膜厚の ZnO 膜を作製するのに、電解析出法を用いれば数分で作製できるのに比べ、化学析出法では数時間を必要とし[4]。このことが利用されない理由と考えられる。しかしながら、析出速度が遅いため、電解析出法と比べて小さいサイズの粒子からなる膜を作製することが可能である。これらは、エネルギー増感作用をもつ高効率の光電変換素子への応用が期待される。これら機能性材料へ応用するにあたり、複合膜の形成過程において ZnO の析出と吸着される色素分子が膜の特性に与える影響について解析することは重要である。

本章では、化学析出法でエオシン Y-ZnO 複合膜を作製し、得られた膜の分光学的、電気化学的特性を評価した。なお、化学析出に使用した素材は、第2章で開発したゾルを前処理剤に使用し、パラジウム触媒を付与した基板を用いた。析出溶液中のエオシン Y 濃度と、得られた膜の特性の相関関係について解析した。

3.2 実験方法

3.2.1 リニアスイープボルタンメトリーの測定

硝酸亜鉛($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)とジメチルアミンボラン(DMAB)の水溶液についてリニアスイープボルタンメトリーの測定を行った。スズドープインジウム(ITO)基板 ($9 \ \Omega \ \text{cm}^{-2}$, AGC Fabritech 製) 表面にパラジウムを吸着させたものを作用電極, Ag/AgCl を参照電極, 白金を対極に使用した。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と DMAB をそれぞれ濃度 $0.10 \ \text{mol dm}^{-3}$ となるように蒸留水に溶解し, 支持電解質として NaClO_4 を $0.10 \ \text{mol dm}^{-3}$ 添加した。測定溶液の pH は 6 付近に調整し, 測定直前に溶液をアルゴンガスでバブリングした。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と DMAB 溶液の電位-電流曲線はポテンショスタット(北斗電工, HA-501G)を用いて測定した。

3.2.2 エオシン Y-ZnO 複合膜の作製

ITO 基板にバッファー層[9]として約 30 nm の ZnO 膜をコーティングしたものを基板として用いた。バッファー層は, 酢酸亜鉛を $0.25 \ \text{mol dm}^{-3}$, 2-アミノエタノールを $0.0125 \ \text{mol dm}^{-3}$ となるように $50 \ \text{cm}^3$ の 2-メトキシエタノールに溶解し, ディップコーティングによって作製した。ディップコーティング後, 基板を 723 K で 30 分焼成した。焼成後の ITO の表面抵抗は $31 \ \Omega \ \text{cm}^{-2}$ であった。

上記バッファー層のついた基板を $20 \ \text{g dm}^{-3}$ の Na_3PO_4 水溶液に浸漬し, 5 分間超音波洗浄した。その後, 2 章で開発したスズの前処理液に浸漬し, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を吸着物質として基板表面に付与した[10]。基板を蒸留水で洗浄し, $5.0 \ \text{mmol dm}^{-3}$ 硝酸銀(AgNO_3)水溶液と $1.2 \ \text{mmol dm}^{-3}$ 塩化パラジウム(PdCl_2)水溶液に連続して 1 分間ずつ浸漬し, Pd^{2+} を基板表面に吸着させた。次の化学析出プロセスにおいて, Pd^{2+} は溶液中の DMAB により還元され金属 Pd となる。なお, AgNO_3 水溶液に浸漬する処理は, 基板上へ吸着される Pd^{2+} イオンの量を増加させるために行った[11]。

エオシン Y-ZnO 複合膜は次の通り作製した。 $0.050 \ \text{mol dm}^{-3} \ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $0.050 \ \text{mol}$

dm⁻³ DMAB, 0~75 μmol dm⁻³ エオシン Y (図 3-1) の混合水溶液 200 cm³ を用い, 化学析出を 4 時間行った。溶液の pH は 6 付近に調整し, 333 K で攪拌しながら行った。化学析出後, 基板を取り出し, 水洗後 343 K と 423 K でそれぞれ 30 分間乾燥させた。溶液中のエオシン Y 濃度 0, 25, 50, 75 μmol dm⁻³ から得られた膜をそれぞれ E0, E25, E50, E75 と表記する。

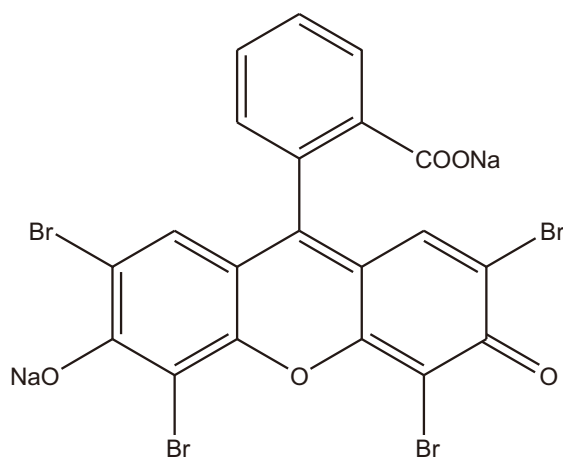


図 3-1 エオシン Y ナトリウム塩の構造

3.2.3 薄膜の評価

UV-vis スペクトルは分光光度計(Hitachi, U-4000)を用いて測定した。膜の表面および断面観察は走査型電子顕微鏡(SEM, Hitachi S3000N)を用いて行った。結晶の同定は X 線回折装置(XRD, Rigaku RINT2100)を使用した。膜中の亜鉛の定量は蛍光 X 線分析装置(XRF, Seiko Instruments SEA5150)を用いて行った。光電気化学特性は次の通り測定した。作製したエオシン Y-ZnO 複合膜を作用電極, 白金を対極とし, アセトニトリル/炭酸エチレン=1/4 (vol/vol) 混合溶媒に 0.50 mol dm⁻³ のヨウ化カリウム, 0.030 mol dm⁻³ のヨウ素を溶解し電解液とした。作用電極と対極の隙間(約 10 μm)を電解液で満たした。蛍光光度計(Hitachi, F-2000)を用いて作用電極側から Xe アークランプからの光を分光照射しながら(照射面積 0.32 cm²), 300~600 nm の短絡電流をマルチ

メーター(Agilent, 34405A)で測定した。J-V 曲線は、全波長範囲(350~1050 nm, 250 mW cm⁻²)の光を照射しながらポテンショスタット(北斗電工, HA-151B)で測定した。膜中のエオシン Y の量は以下の通り求めた。膜を 0.1 mol dm⁻³ の KOH 水溶液 10 cm³ に浸漬し、エオシン Y を溶解させた。得られた溶液の吸収スペクトルを測定し、吸光度から算出した。

3.3 結果と考察

3.3.1 Zn(NO₃)₂ と DMAB 溶液のリニアスイープボルタンメトリー

図 3-2 に 0.10 mol dm⁻³ の Zn(NO₃)₂ 溶液のカソード分極曲線(a)および DMAB 溶液のアノード分極曲線(b)を示す。DMAB のアノード電流と Zn(NO₃)₂ のカソード電流の立ち上がりは、それぞれ -0.45 V と 0.30 V (vs.Ag/AgCl) であった。両者の交差電位は -0.35 V (vs.Ag/AgCl) であった。

ZnO の生成反応は以下の通りである[3]。



混成電位論[12]によれば、カソード曲線とアノード曲線の交点がこの反応の電位となる。交差電位から、化学析出での電位は-0.35 V (vs.Ag/AgCl) であることが分かった。

0.10 mol dm⁻³ Zn(NO₃)₂ 溶液から ZnO 膜を電解析出する場合、電位は -0.7 V (vs.Ag/AgCl)あたりを利用する[13]。実際、電解析出法を用いて 0.10 mol dm⁻³ Zn(NO₃)₂ 水溶液から ZnO 膜の作製を ITO 膜に試みたが、電位 -0.35 V (vs.Ag/AgCl) において ZnO の析出はほとんど確認されなかった。電解析出においては、基板表面に ZnO 粒子

がわずかでも析出すると抵抗値が増加するため、電析電位が小さいと ZnO 粒子の析出が抑制されてしまうと考えられる。このことから、化学析出で使用する電位は電解析出のそれよりも低いことがわかった。電位が低いことが、ZnO 粒子の生成速度が遅い原因であると考えられる。

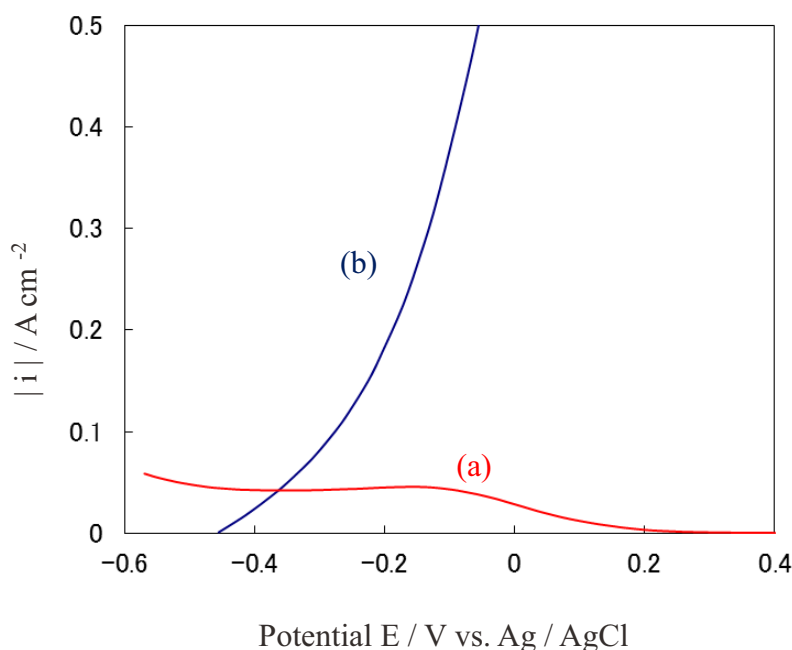


図 3-2 (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ および (b) DMAB 水溶液の分極曲線

3.3.2 化学析出法による酸化亜鉛粒子の作製

化学析出法で作製した膜について、E0 は白色の薄膜であったのに対し、E25, E50, E75 はすべて赤色の薄膜が得られた。電解析出同様、化学析出においてもエオシン Y と ZnO が同時に析出することを確認できた。E0 の膜厚は $2 \mu\text{m}$ だった。用いた基板の表面積は 6.2 cm^2 であるため、ZnO が基板上に均一に析出していると仮定すると、析出した ZnO は、密度 5.606 g cm^{-3} 、分子量 81.46 を用いておよそ $8.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ と算出できる。反応効率を 100% とすると、反応に要した DMAB の量は $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$ となり、

溶液中の DMAB 量(0.010 mol)と比べ、はるかに少ない消費量であることがわかった。

図 3-3 にそれぞれの膜の表面および断面 SEM 像, 図 3-4 に電解析出法で作製した膜の表面 SEM 像を示す。

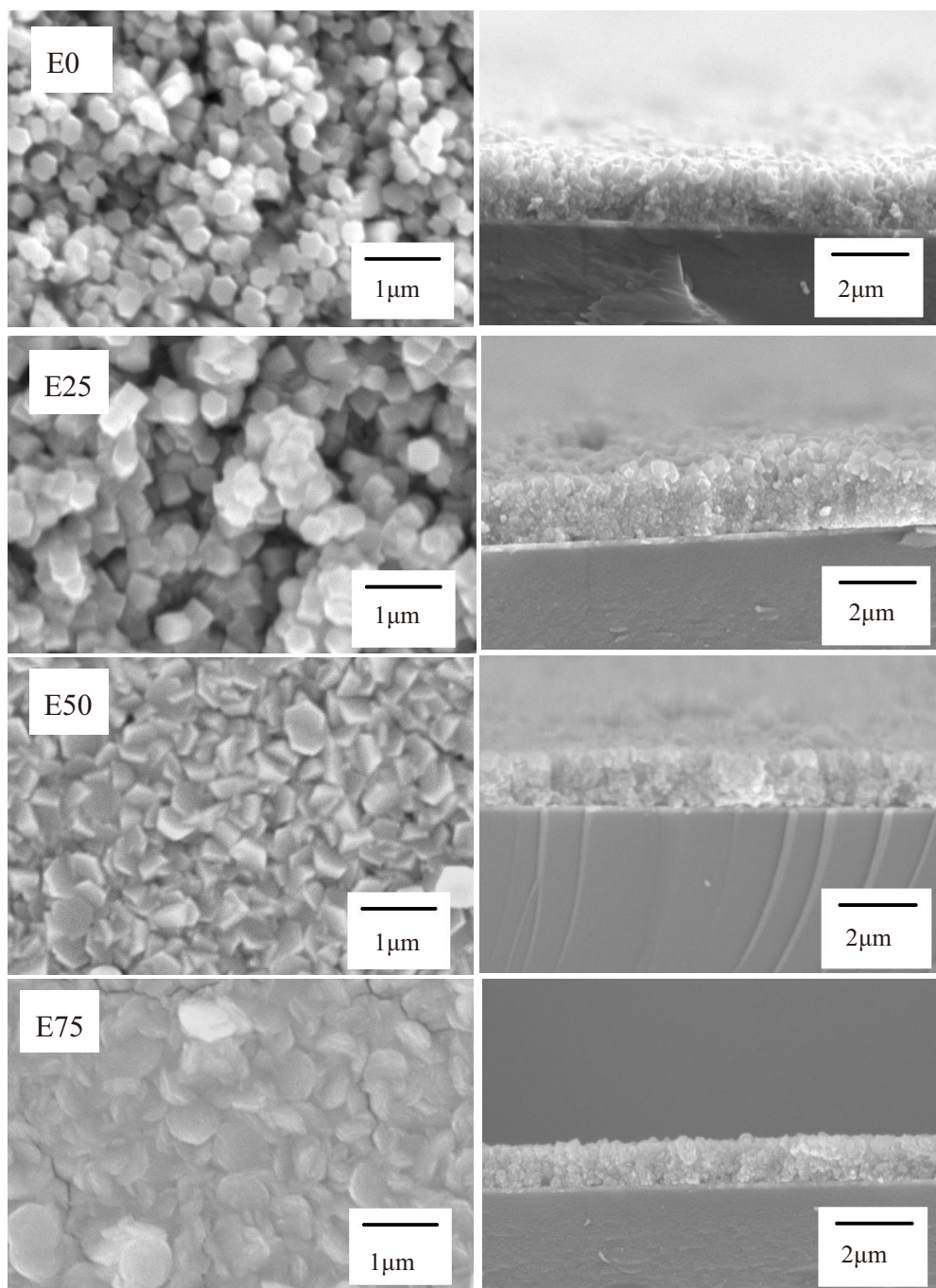


図 3-3 E0, E25, E50, E75 の表面 (左) および断面 (右) の SEM 像

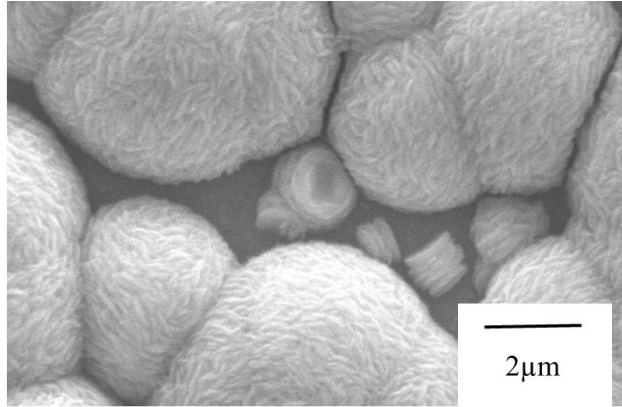


図 3-4 電解析出法で作製した膜の表面 SEM 像

・作製条件

硝酸亜鉛 0.1 mol dm^{-3} , エオシン Y 55 μmol dm^{-3} ,

電流密度 0.1 mA cm^{-2} , 65°C , 膜厚 1.8 μm

ZnO 膜の表面形状は、溶液中のエオシン Y 濃度により大きく異なっていることが分かった。溶液中のエオシン Y 濃度が増加するにつれ、膜表面の ZnO 粒子は大きくなった。E0 と E25 では、ZnO 粒子間に大きな隙間が見られた。E50, E75 については、エオシン Y の量が増加すると、粒子間は隙間なく密集した形状になった。表面 SEM 像より推定される粒子の大きさは、それぞれ 300 nm (E0), 400 nm (E25), 500 nm (E50), 700 nm (E75)であった。電解析出法で作製した膜は、 $2\sim 4 \text{ μm}$ の粒子であることから、化学析出法のほうが小さな粒子が形成されていることが分かる。断面 SEM 像から推定した膜厚は、それぞれ 2 μm (E0), 2 μm (E25), 1.5 μm (E50), 1.2 μm (E75)であった。溶液中のエオシン Y 濃度が増加するにつれ、粒子サイズは大きくなるが膜厚は減少する傾向を示した。それぞれの膜について蛍光 X 線による亜鉛元素の簡易定量測定を行ったところ、膜厚に対応して減少していた。エオシン Y の添加により ZnO の生成反応が抑制され、ZnO の析出量も減少していることがわかった。基板と ZnO の間は、表面水酸基の縮合もしくは水素結合により強固に結合していると考えられる。

図 3-5 に膜の X 線回折測定結果を示す。すべての膜について鋭い回折ピークが検出されており，結晶性の高い ZnO 粒子が生成していることが分かる。溶液中のエオシン Y 濃度が増加するにつれ，(0002)面の回折ピーク強度が相対的に小さくなった。シェラーの式を用いて(0002)ピーク半値幅から算出した結晶子のサイズは，それぞれ 42.3 nm(E0)，36.7 nm(E25)，33.9 nm(E50)，22.9 nm(E75)であった。

ウルツ鉱型 ZnO 結晶では，(0002)面は最も表面エネルギーが高く極性である[14]ため，結晶は通常 c 軸方向へ成長する。しかしながら，溶液中にエオシン Y が存在すると，エオシン Y が優先的に(0002)面へ吸着される[15]ため，ZnO の c 軸方向への成長は抑制される。その結果，ZnO 粒子は薄片状となる。粒子は基板に対し平行に配向し，隙間なく密集した形状になるため，膜厚は減少する。

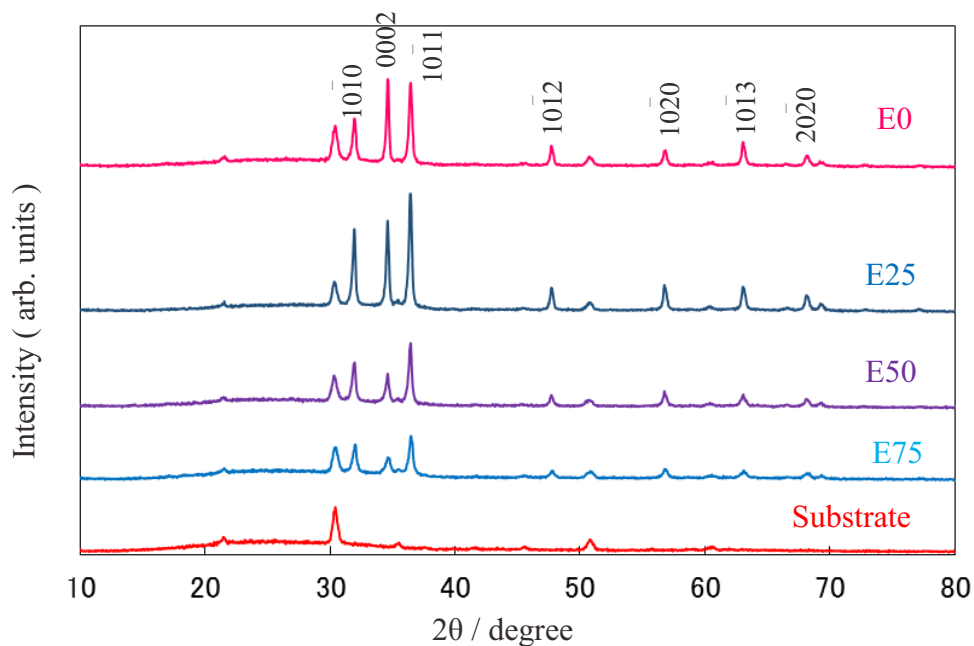


図 3-5 E0, E25, E50, E75 の X 線回折パターン

図 3-6 に膜の吸収スペクトルを示す。比較のため電解析出法で作製したエオシン Y-ZnO 複合膜の吸収スペクトルも示す。E25, E50, E75 において、溶液中のエオシン Y 濃度が大きくなるにつれ 450~550 nm の吸収が増加した。500 nm のピークと 530 nm のショルダーはエオシン Y に帰属されると考えられる。溶液中のエオシン Y の濃度が増加すると、吸着されるエオシン Y の量も増加することがわかる。ZnO の膜厚は溶液中のエオシン Y 濃度が増加するにつれ減少することから、単位膜厚あたりのエオシン Y 吸着量も、溶液中のエオシン Y の濃度の増加とともに増加していることがわかった。

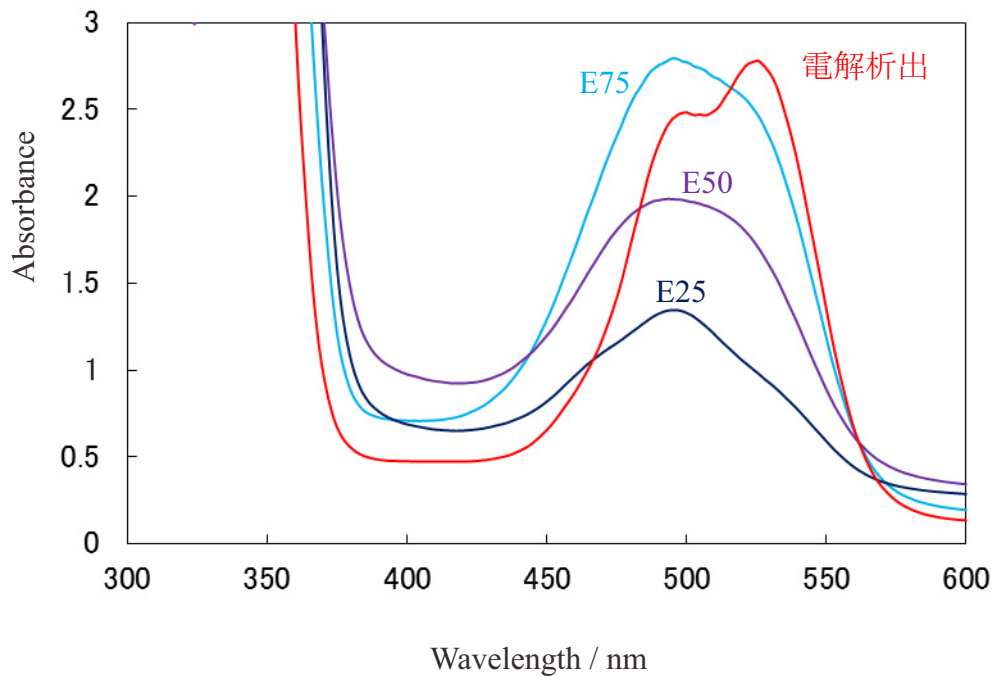


図 3-6 E25, E50, E75 および電解析出法で作製したエオシン Y-ZnO 複合膜の吸収スペクトル

吸収スペクトルと膜厚からそれぞれの膜のエオシン Y 吸着濃度を算出したところ、0.05(E25), 0.15(E50), 0.19 mol dm⁻³(E75)であった。また、E0 をエオシン Y の水溶液に浸漬したところ、膜は全く着色せず、エオシン Y はほとんど吸着されないことが分かった。このことから、エオシン Y-ZnO の化学析出過程において、ZnO は結晶成長の際に溶液中のエオシン Y と強い相互作用を示し、その結果吸着量の大きい複合膜が形成されると考えられる。

500 nm と 530 nm の吸収バンドは、それぞれエオシン Y のダイマーとモノマーと推測される[16]。電解析出法で作製した膜の吸収スペクトルは、極大波長 530nm であり、エオシン Y は主にモノマーとして吸着されていることがわかる。E25, E50, E75 においては、膜中のエオシン Y はモノマーよりダイマー種のほうが多く、電解析出とは主な吸着分子種が異なっていた。

化学析出において ZnO 結晶が生成する時に、エオシン Y は ZnO 表面の(0002)面に優先的に吸着されると考えられる。エオシン Y 分子は、それぞれの分子同士も相互作用するため、吸着されるエオシン Y 濃度が増加すると ZnO 粒子表面で凝集し、ダイマーを形成する傾向があると考えられる。

図 3-7 に、それぞれの膜を電極としたときの光電流スペクトル、J-V 曲線およびエネルギー変換効率を示す。光電流スペクトルは、入射単色光あたりの光電変換効率(IPCE)で示している。IPCE スペクトルと吸収スペクトルを比較して、電流はエオシン Y の光吸収によって発生したことが分かる。IPCE スペクトルについては、電解析出法で作製した膜の結果も示す。E25, E50, E75 については、2 回連続測定を行っても J-V 曲線はほとんど変化せず、測定中の光照射による大きな色素分解は生じないことを確認した。また、表 3-1 に吸収光子に対する変換効率である内部量子収率(APCE)を示す。ZnO の光吸収に由来する 300~400 nm の領域において、IPCE はエオシン Y の濃度増加とともに増加し、極大値は E75 で 0.40(360nm)であった。

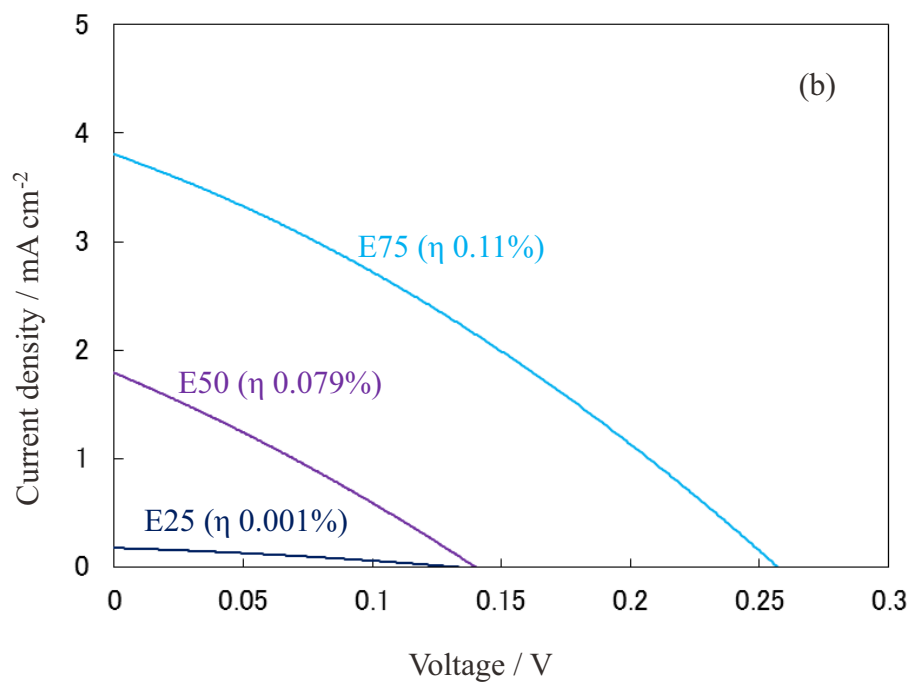
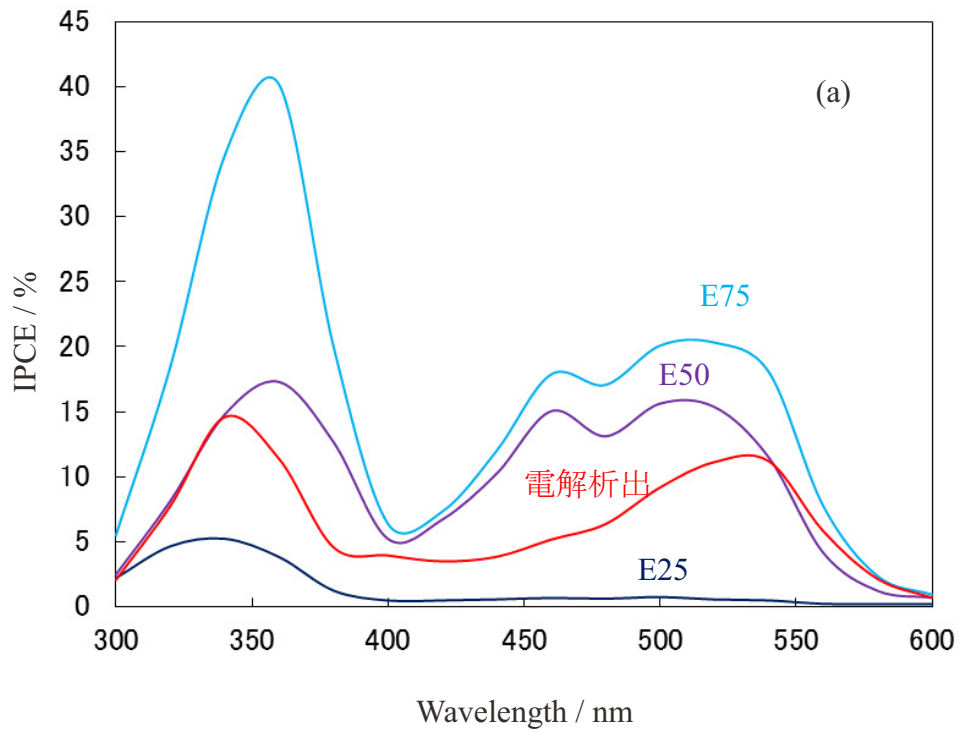


図 3-7 E25, E50, E75 の光電流スペクトル(a)および J-V 曲線(b)とエネルギー変換効率(η)

表 3-1 E25, E50, E75, 電解析出の紫外, 可視光照射による光電変換の内部量子効率(APCE)

Electrode	UV range	Visible range
E25	0.05(360 nm)	0.01(500 nm)
E50	0.19(360 nm)	0.16(520 nm)
E75	0.41(360 nm)	0.21(520 nm)
電解析出	0.16(350 nm)	0.12(530 nm)

化学析出法で作製した ZnO のバンドギャップは 3.3 eV 程度であるため[17], 300~400 nm の吸収は ZnO の構造に依存していると考えられる。それぞれの膜の結晶性は, 図 3-5 の XRD パターンから確認できるように異なっている。吸着されたエオシン Y の濃度が高くなると, 得られる ZnO 粒子は大きくなり, 隙間なく密集した膜形状となる。この領域での APCE の増加は, 膜形状の変化による ZnO 粒子の電気伝導性の増加によるものと考えられる。400~600 nm の領域では, 吸着されたエオシン Y の量の増加にともない APCE は増加する。このことは, ZnO の導電性が増加したことが要因と考えられる。それらの結果, 光電変換効率もまた改善したと思われる。電解析出法で作製した膜と E75 を比較すると, 吸光度が同等の膜では, 化学析出法のほうが良好な特性を示すことが確認できた。

3.4 結言

パラジウム触媒を付与した ITO 基板の上に, エオシン Y-ZnO 複合膜を $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, DMAB の水溶液から化学析出法により作製した。本章では, 得られた膜について, 吸着されたエオシン Y 濃度と ZnO 膜との結晶構造に注目し解析を行った。

化学析出での電析電位は電解析出よりも小さいため, 析出する ZnO 粒子は小さなも

のが得られた。溶液中のエオシン Y 濃度が増加すると、吸着されたエオシン Y の量も増加し、ZnO 粒子サイズは大きくなった。エオシン Y 濃度の高い膜は、薄片状の大きな平面をもつ構造であった。エオシン Y はウルツ鉱型 ZnO 構造の(0002)面へ優先的に吸着され、その結果 ZnO の c 軸方向の成長は抑制される。吸着されるエオシン Y の量が増加すると、粒子は凝集し、隙間なく密集した構造となり、膜厚は減少した。膜の電気化学特性は、膜のエオシン Y 濃度の増加にともない、吸収フォトンの量と ZnO の導電性が増加するため改善した。

得られた膜の吸収スペクトルより、ZnO に吸着されたエオシン Y は主にダイマー種であると推定された。電解析出法ではモノマー種が吸着されるため、これは化学析出法特有の現象である。この原因を明らかにするために、エオシン Y の ZnO 粒子への吸着分子種についてさらなる詳細な解析が必要である。次章では、吸着されたエオシン Y 分子種に注目するとともに、電解析出法と化学析出法の作製法の違いである、還元剤の DMAB とパラジウム触媒が膜形成に与える影響について述べる。

参考文献

- 1) M. Izaki and T. Omi ; Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439-2440 (1996)
- 2) S. Peulen and D. Lincot ; Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864-874 (1998)
- 3) M. Izaki and T. Omi ; Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L3-L5 (1997)
- 4) T. Shinagawa, K. Murase, S. Otomo, J. Katayama and M. Izaki ; Effects of

- Counteranions and Dissolved Oxygen on Chemical ZnO Deposition from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H320-H326 (2009)
- 5) T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura and H. Minoura ; Electrochemical Self-Assembly of Nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and Their Sensitized Photoelectrochemical Performance. *Adv. Mater.*, **16**, 1214-1217 (2000)
- 6) T. Yoshida and H. Minoura ; Electrochemical Self-Assembly of Dye-Modified Zinc Oxide Thin Films. *Adv. Mater.*, **16**, 1219-1222(2000)
- 7) T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wohrle, T. Sugiura and H. Minoura ; Self-Assembly of Zinc Oxide Thin Films Modified with Tetrasulfonated Metallophthalocyanines by One-Step Electrodeposition. *Chem. Mater.*, **11**, 2657-2667 (1999)
- 8) B. Regan and M. Grätzel ; A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, **353**, 737-740 (1991)
- 9) P. J. Cameron and L. M. Peter ; Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14394-14400 (2003)
- 10) W. Lu and H. Schmidt ; Synthesis of Tin Oxide Hydrate (SnO₂ · xH₂O) Gel and its Effects on the Hydrothermal Preparation of BaSnO₃ Powders. *Adv. Powder Technol.*, **19**, 1-12 (2008)
- 11) 片山順一 ; めっきプロセスによる ZnO 透明導電膜の作製. *表面技術*, **60**, 625-630 (2009)
- 12) G. P. Power and I. M. Ritchie ; Mixed Potentials: Experimental Illustrations of an Important Concept in Practical Electrochemistry. *J. Chem. Edu.*, **60**, 1022-1025 (1983)

- 13) M. Izaki and T. Omi ; Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L53-L55 (1996)
- 14) X. Y. Kong and Z. L. Wang ; Polar-Surface Dominated ZnO Nanobelts and the Electrostatic Energy Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanospirals. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 975-977 (2004)
- 15) H. Wagata, N. Ohashi, T. Taniguchi, K. Katsumata, K. Okada and N. Matsushita ; Control of the Microstructure and Crystalline Orientation of ZnO Films on a Seed-Free Glass Substrate by Using a Spin-Spray Method. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4968-4975 (2010)
- 16) K. K. Rohatgi and A. K. Mukhopadhyay ; Isolation of Unique Dimer Spectra of Dyes from the Composite Spectra of Aggregated Solutions. *Photochem. Photobiol.*, **14**, 551-559 (1971)
- 17) T. Shinagawa, S. Otomo, J. Katayama and M. Izaki ; Electroless Deposition of Transparent Conducting and $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$ -Oriented ZnO Films from Aqueous Solutions. *Electrochim. Acta*, **53**, 1170-1174 (2007)

第 4 章

エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の 化学析出におけるパラジウムの影響

第4章 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の化学析出におけるパラジウムの影響

4.1 緒言

還元剤を用いて水溶液から ZnO 膜を析出させる化学析出法は、析出電位が小さいため高い比表面積をもった ZnO 粒子を作製することができる[1]。前章では、パラジウム触媒を吸着させた基板上に化学析出法を用いてエオシン Y-ZnO 複合膜を作製し、膜の光学的、電気化学的特性を解析した[2]。

化学析出法においては、選択的に析出反応を促進させるため前処理としてパラジウム(Pd)触媒を素材表面へ吸着させる必要がある[3,4]。DMAB と硝酸亜鉛を用いた ZnO の生成過程は以下のとおりである[3]。



Pd 粒子上で DMAB は酸化され(1)、ZnO 粒子の析出反応は促進される(2-4)。水溶液中のエオシン Y は、ZnO の析出と同時に粒子上に吸着される。前章の結果から、エオシン Y は主にダイマー種として吸着されると考えられる。電解析出では、エオシン Y は主にモノマーとして吸着される[5-7]ことから、これは化学析出特有の現象である。化学析出では、ZnO 析出のためにパラジウム触媒や還元剤である DMAB を使用しており、これらが影響を与えている可能性がある。一般的に膜の光電気化学特性において、色素-半導体間の電子移動プロセスは、吸着された色素種に大きく依存するとともに、色素-半導体間の相互作用に大きく影響される。しかしながら、吸着された色素の分子種に

についての詳細な研究はほとんど見当たらない。ZnO 粒子の生成，結晶成長，色素の吸着分子種は膜の光電気化学特性に影響を及ぼすため，これらを明らかにすることは極めて重要である。

本章では，化学析出の触媒として基板に付与したパラジウムに注目した。様々な条件から作製したエオシン Y-ZnO 複合膜について，その表面構造と吸着されたエオシン Y の分子種を解析し，これらの光電気化学特性への影響について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 サンプル作製方法

FTO 基板 ($9\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$, AGC Fabritech 製) もしくはガラス基板にバッファー層[8]として約 30 nm の ZnO 膜をコーティングしたものを基板として用いた。バッファー層は，酢酸亜鉛を $0.25\ \text{mol dm}^{-3}$ ，2-アミノエタノールを $0.0125\ \text{mol dm}^{-3}$ となるように $50\ \text{cm}^3$ の 2-メトキシエタノールに溶解し，ディップコーティングによって作製した。ディップコーティング後，基板を 723 K で 30 分焼成した。焼成後の FTO の表面抵抗は $15\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$ であった。

バッファー層作製後の基板は，2-プロパノールと蒸留水で超音波洗浄をそれぞれ 1 分行った。基板表面にパラジウムイオン(Pd^{2+})を付与するため，基板を $0.10\ \text{mol dm}^{-2}$ の塩化第二スズから作製したゾルに浸漬させ， $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ からなるスズ化合物のゲルを基板上に作製した[2,9]。蒸留水で洗浄後， $5.0\ \text{mmol dm}^{-3}$ の硝酸銀(AgNO_3)水溶液， $0\sim 1.2\ \text{mmol dm}^{-3}$ の塩化パラジウム(PdCl_2)水溶液に順次浸漬した。その後 Pd^{2+} は化学析出溶液中のジメチルアミンボラン(DMAB)によって還元され金属 Pd 粒子となる。なお，比較サンプルとして Pd を付与しない膜を作製する際には，スズのゾル浸漬処理および AgNO_3 処理は行わなかった。

エオシン Y-ZnO 複合膜の化学析出は， $0.050\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ， $0.025\ \text{mol dm}^{-3}$ DMAB， $70\ \mu\text{mol dm}^{-3}$ エオシン Y の混合水溶液 $200\ \text{cm}^3$ から作製した。液の pH は 6

付近に調整し、液温 333 K で行った。化学析出後、基板は蒸留水で洗浄し、343 K および 423 K でそれぞれ 30 分乾燥させた。

4.2.2 測定

UV-vis スペクトルは分光光度計(Hitachi, U-4000)で測定した。膜中のエオシン Y 分子種の同定には、高速液体クロマトグラフィー質量分析計(HPLC-MS, waters QT of MS, 条件: ギ酸アンモニウム/メタノール=50/50, 0.5 mL min⁻¹, L-ColummC18-ODS, 40°C)を用いた。膜の表面形態は EDS 付き走査型電子顕微鏡(SEM-EDS, Jeol JSM-6010LA, Carl Zeiss Ultraplus)を用いて観察した。膜厚は蛍光 X 線分析装置(XRF, Seiko Instruments SEA5150)を用いて測定した。結晶の同定は X 線回折装置(XRD, Rigaku RINT2100)を使用した。膜の光電気化学特性は以下の通り測定した。作製したエオシン Y-ZnO 複合膜を作用電極、白金電極を対極とし、アセトニトリル/炭酸エチレン = 1/4 (vol/vol) 混合溶媒に 0.50 mol dm⁻³ のヨウ化カリウム, 0.030 mol dm⁻³ のヨウ素を溶解したものを電解液とし、作用電極と対極の隙間(4 μm)を電解液で満たした。蛍光光度計(Hitachi, F-2000)を用いて作用電極側から Xe アークランプからの光を分光照射しながら(照射面積 0.32 cm²), 300~600 nm の短絡電流をマルチメーター(Agilent, 34405A)で測定した。J-V 曲線はポテンショスタット(北斗電工, HA-151B)を用いた。エアマスフィルターを付け全波長範囲で光照射を行った(350~1050 nm, 100 mW cm⁻²)。

4.3 結果と考察

4.3.1 吸着されるエオシン Y 分子種におけるパラジウムの影響

ガラス基板上にパラジウムイオン(Pd²⁺)を吸着させた後、0.025 mol dm⁻³ の DMAB 水溶液に基板を浸漬すると、直ちに基板表面は透明から茶色へと変化した。このことは Pd²⁺が DMAB により Pd に還元されたことを示している。1.2 mmol dm⁻³ の PdCl₂ 処

理後の基板表面の EDS 分析では、測定箇所によらず微量の Sn と Pd が検出されたことから、Sn と Pd が基板表面全体にわたって形成されていることがわかった。基板をスズゾルに浸漬することで、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ からなるゲル薄膜が形成される。ゲル薄膜の表面は $\text{Sn}-\text{OH}$ や $\text{Sn}-\text{O}^-$ といった構造で負の電荷を帯びていると考えられ、 AgNO_3 溶液に浸漬することで Ag^+ が静電的な作用で高密度に吸着される。その後 PdCl_2 溶液に浸漬することで、 Ag^+ と Pd^{2+} のイオン交換が起こり、最終的に表面には Pd^{2+} が吸着される[10]。 PdCl_2 処理後の基板表面は、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [9] と Pd^{2+} に覆われていると考えられる。 AgNO_3 処理は基板上へ吸着される Pd の量を増加させていると考えられる。

図 4-1 に、 PdCl_2 濃度の異なる前処理基板を用いて化学析出を行った膜の吸収スペクトルを示す。比較のため $0.25 \text{ mmol dm}^{-3}$ エオシン Y 水溶液の吸収スペクトルも示す。水溶液(e)は、 515 nm にエオシン Y モノマー[11]に帰属されるピークをもつスペクトルであった。 PdCl_2 濃度が 0 (a)および $0.024 \text{ mol dm}^{-3}$ (b)の前処理を行い作製した膜では、 490 nm にショルダーがあり 525 nm に吸収極大をもつスペクトルが得られた。さらに、 PdCl_2 濃度を増加させる(c)と 490 nm の吸収が増加し、 1.2 mmol dm^{-3} PdCl_2 溶液(d)を用いた時、吸収極大値は 490 nm となった。この結果は 3 章で作製した膜と類似のスペクトル形状であった。 525 nm のピークは、水溶液のエオシン Y モノマー種がレッドシフトしたものであると考えられる。 490 nm のピークはダイマー由来と考えられるが、これについては、HPLC を用いてさらに詳細な解析を行った結果を後述する。

図 4-2 に 1.2 mmol dm^{-3} PdCl_2 水溶液による前処理の有無、化学析出時間の異なる条件で作製した膜の吸収スペクトルを示す。化学析出の初期段階では、 PdCl_2 未処理の膜(a)の吸収スペクトルは 525 nm のエオシン Y モノマーを極大とする形状であったが、析出時間が増加(b)すると 490 nm の吸収が増加した。

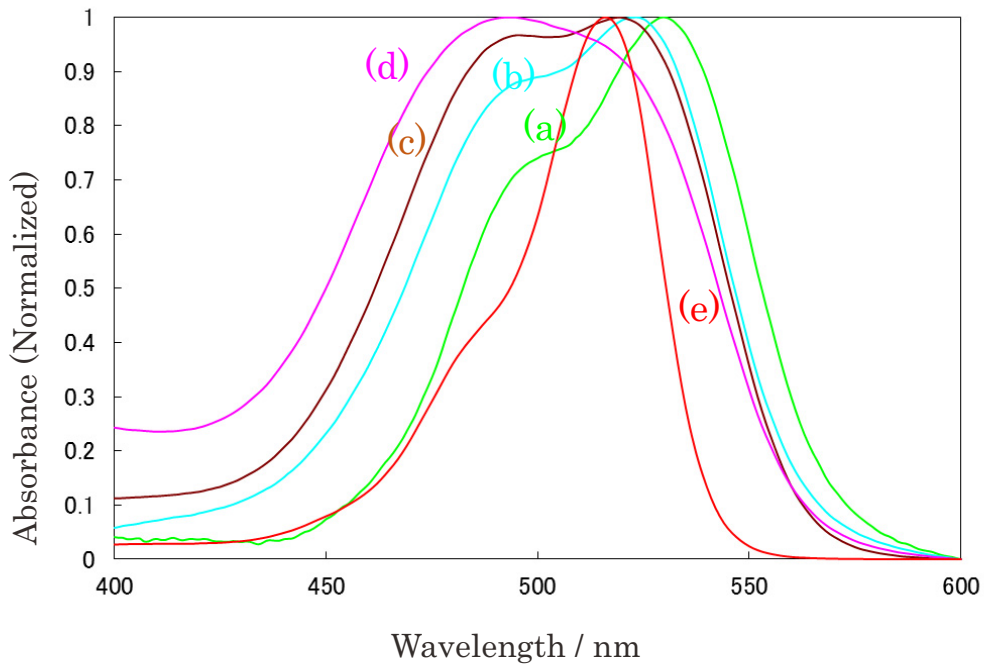


図 4-1 異なる PdCl_2 濃度 (a) 0, (b) 0.024, (c) 0.060, (d) 1.2 mmol dm^{-3} の条件で作製した膜および (e) エオシン Y 水溶液の吸収スペクトル

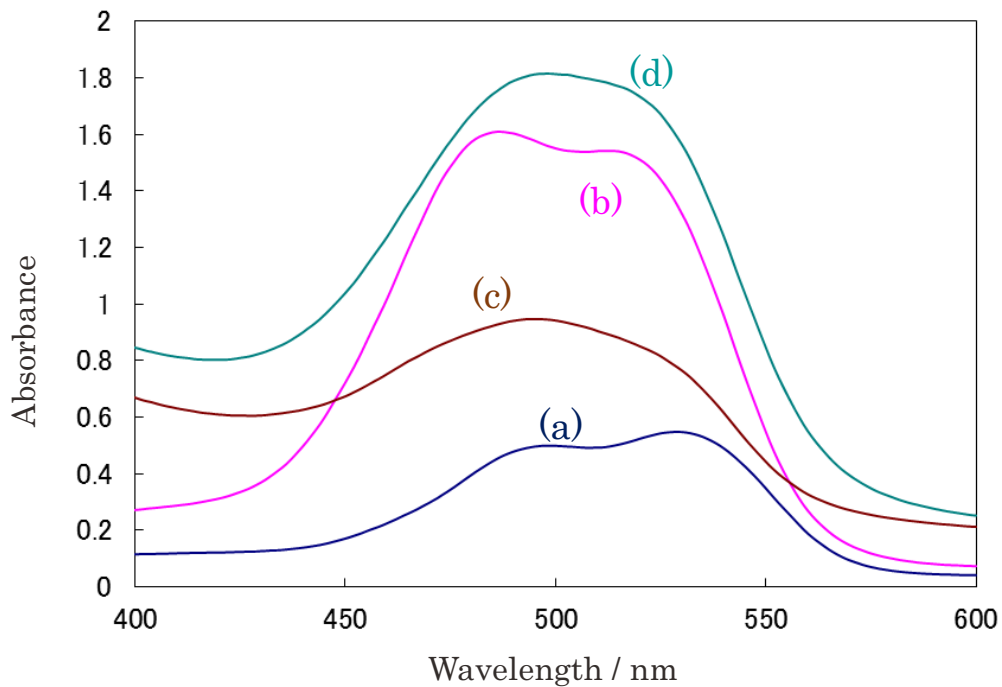


図 4-2 1.2 mmol dm^{-3} PdCl_2 処理の有無および化学析出時間の異なる条件で作製した膜の吸収スペクトル (a) 未処理 4hr, (b) 未処理 14hr, (c) PdCl_2 処理 10min, (d) PdCl_2 処理 30min

1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂ 処理品は、膜の作製初期段階から 490 nm に吸収極大をもつスペクトルであり、析出時間を増加させても膜のピーク波長は変化しなかった。それぞれのサンプルの膜厚は 0.2 μm (Pd 未処理, 4 時間), 1.5 μm (Pd 未処理, 14 時間), 0.6 μm (1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂ 処理, 10 分), 1.5 μm (1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂ 処理, 30 分) であった。1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂ 処理品は析出時間 30 分で 1.5 μm の膜厚が得られたのに対し、Pd 未処理の場合、1.5 μm の膜厚を得るのに 10 時間以上の析出時間が必要であった。このことから、基板表面に吸着された Pd 粒子の量が ZnO 粒子の形成を促進し、膜厚を増加させていることが分かった。

ZnO に吸着されたエオシン Y は、水酸化カリウム(KOH)水溶液に浸漬することで溶解する[6]。図 4-3 にエオシン Y-ZnO 複合膜と、その膜を 10 cm³ の KOH 溶液に浸漬させた液の吸収スペクトルを示す。膜 A と膜 B は、それぞれ 0.06 mmol dm⁻³ PdCl₂, 1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂ 前処理後化学析出したエオシン Y-ZnO 複合膜である。両者の膜の吸収ピークは、525 nm と 490 nm と異なっていた。膜 A から得られた KOH 溶液の吸収ピークは 515 nm であり、図 4-1 の溶液スペクトルと類似した形状であった。膜 B から得られた KOH 溶液の吸収ピークは 500 nm であり、膜 A の溶液スペクトルに比べブロードな形状であった。吸収スペクトルから算出した KOH 溶液の濃度は、およそ 1.2×10⁻⁵ mol dm⁻³ (膜 A), 1.8×10⁻⁵ mol dm⁻³ (膜 B) であった。

エオシン Y ダイマーの吸収は 490 nm であり、ダイマーの解離定数は pH12 のとき 9.0×10⁻³ mol dm⁻³ である[12]。膜 A では、エオシン Y はモノマーとダイマーが存在し、KOH 溶液ではエオシン Y はモノマーに解離する。ここで、膜 B もモノマーとダイマーが存在していると仮定すると、KOH 溶液の吸収スペクトルは、膜 A と同様、ダイマー解離してモノマーとなり 515 nm にピークをもつと予想される。しかし、実際には膜 B から得られた KOH 溶液の吸収スペクトルは極大値が 500 nm であった。このことは、膜 B 中でエオシン Y はダイマー以外の分子種が存在していることを示唆している。このことを明らかにするため、それぞれの KOH 溶液を HPLC-MS によって解析した。

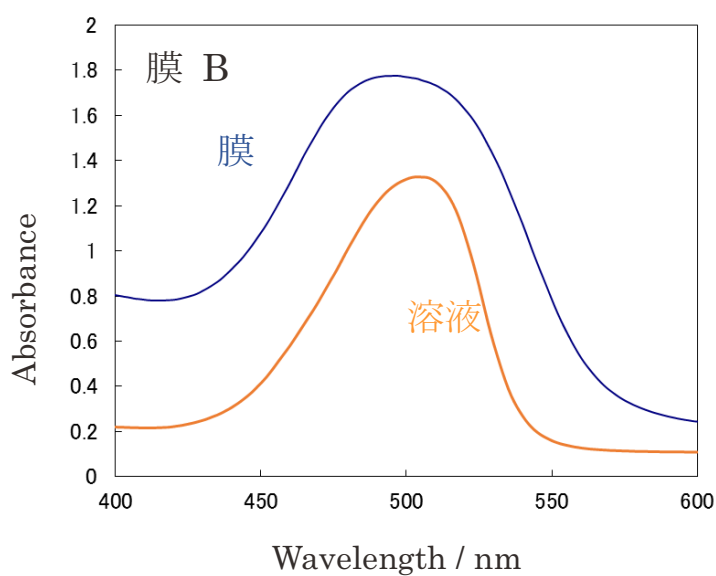
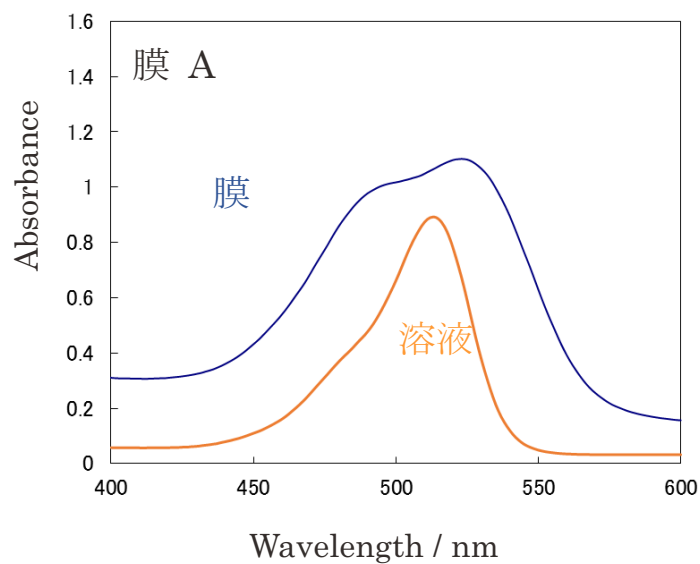


図 4-3 エオシン Y-ZnO 複合膜 A, B およびそれぞれから
エオシン Y を溶解させた KOH 水溶液の吸収スペクトル

図 4-4 に膜の KOH 溶液の HPLC クロマトグラム (検出波長 490 nm) を示す。エオシン Y の KOH 溶液のクロマトグラムから、15.8~15.9 分のピーク c はエオシン Y 由来であることが確認された。それぞれの膜から作製した KOH 溶液では 8.8~9.0 分 (ピーク

ク a), 12.4 分 (ピーク b) にもピークを示していた。ピーク c に対するピーク a とピーク b の相対強度を比較すると、膜 B は膜 A よりも強度が高かった。膜 B において、ピーク a はピーク b より強度が高いことから、ピーク a の成分が両者の膜の吸収スペクトルの違いを表している主な物質であることが分かった。表 4-1 にこれら 3 つのピークの ESI-MS 測定の結果およびそれから推定されるエオシン Y の分子種を示す。解析の結果、ピーク a, b, c はそれぞれエオシン Y-ジアニオン 2 臭素体, エオシン Y-ジアニオン 3 臭素体, エオシン Y-ジアニオン (4 臭素体) であることが分かった。以上の結果から、膜 B にはエオシン Y 脱臭素体が多く存在していることが分かった。さらに、図 4-3 の膜 B とその KOH 溶液を比較すると、膜のスペクトルは溶液のスペクトルより 490 nm の強度が高いことから、膜中ではエオシン Y 脱臭素体だけでなく、エオシン Y ダイマーも存在していることが分かった。図 4-1 において PdCl₂ 濃度増加とともに 490 nm のショルダー増加が見られている。スペクトル(a), (b), (c)における 490 nm の吸収の増加は主にダイマーによるものと考えられることから、PdCl₂ 濃度の増加により、脱臭素体だけでなくダイマーも増加することが分かった。

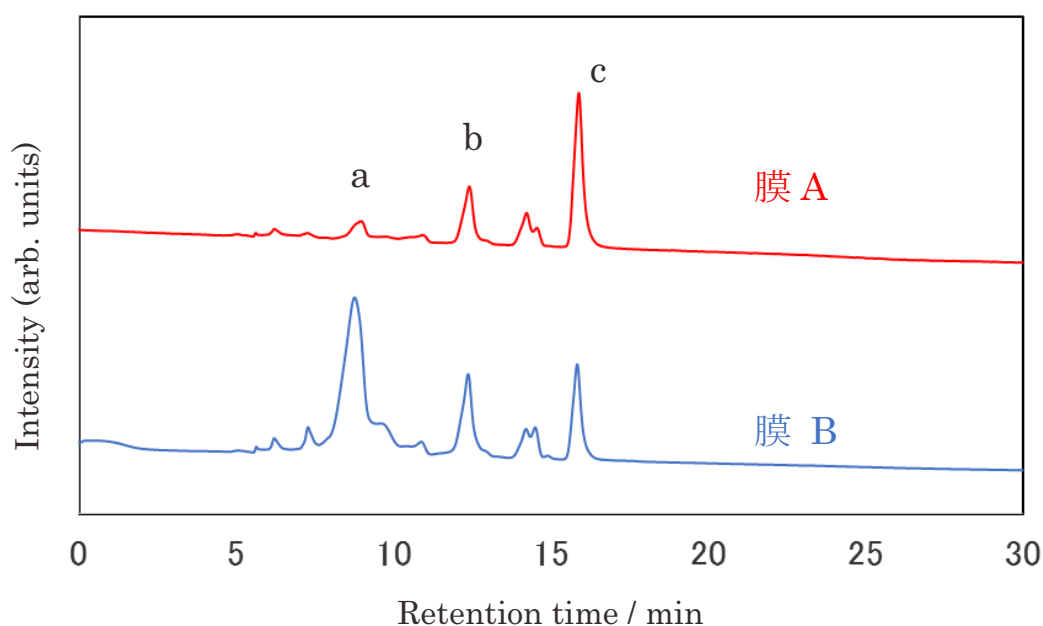


図 4-4 膜 A, B からエオシン Y を溶解させた KOH 水溶液の HPLC クロマトグラム

表 4-1 クロマトグラムピークの ESI-MS 解析結果および推定される分子種

Retention time / min	m/z (ESI pos)	m/z (ESI neg)	Assigned molecular species
8.7 (ピーク a)	333		C ₂₀ H ₁₂ O ₅ (fragment)
		488	C ₂₀ H ₁₀ O ₅ Br ₂
12.3 (ピーク b)	568, 570	566, 568	C ₂₀ H ₉ O ₅ Br ₃
15.3 (ピーク c)	648	646	C ₂₀ H ₈ O ₅ Br ₄

エオシン Y 脱臭素体の生成条件について調べるため、電解析出法を用いてエオシン Y-ZnO 複合膜を様々な条件（溶液中の DMAB の有無および 1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂ 前処理の有無）で作製した。図 4-5 にそれぞれの条件で作製した膜の吸収スペクトルを示す。この結果から、490 nm に極大をもつ吸収スペクトルを得る膜を作製するためには、DMAB の添加および PdCl₂ 前処理の両方とも必要であることが分かった。

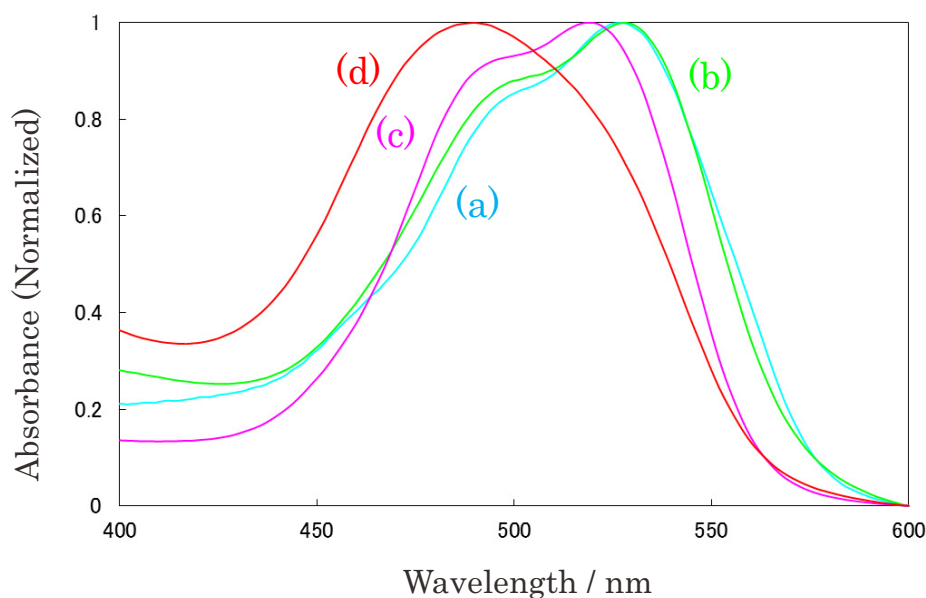


図 4-5 以下の条件で作製した膜の吸収スペクトル
 (a) PdCl₂ 未処理+DMAB なし, (b) 1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂+DMAB なし,
 (c) PdCl₂ 未処理+DMAB あり, (d) 1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂+DMAB あり

エオシン Y および $1.2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ PdCl}_2$ 処理の有無の条件で作製した膜の赤外吸収スペクトルを図 4-6 に、エオシン Y ジアニオンの分子構造を図 4-7 に示す。両者の膜のスペクトルはエオシン Y のスペクトルよりも全体的にブロードな形状であった。このことは膜中でエオシン Y と ZnO が相互作用していることを示している。エオシン Y の 3 つのピーク、 1557 , 1458 , 1353 cm^{-1} はそれぞれ非対称 COO^- , CO^- , 対称 COO^- の伸縮振動と推測される[13,14]。膜中に見られる 3 つのピーク波数がシフトしており、結合角が変化していると考えられる。エオシン Y の脱臭素体であるフルオレセインの非対称および対称 COO^- 伸縮のピークはエオシン Y のピークと比較して高波数側に現れる[13]。 $1.2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ PdCl}_2$ 処理の条件で作製した膜で見られる、非対称 COO^- (1559 cm^{-1}) および対称 COO^- (1337 cm^{-1}) のシフトには、両ピークともにエオシン Y の脱臭素による高エネルギーシフトと Zn への配位による低エネルギーシフトの両者が関わっているが、これらのピークが、それぞれ脱臭素と Zn 配位の影響を大きく受けているため、見かけ上、対称 COO^- は低エネルギーシフト、非対称 COO^- は高エネルギーシフトしたと考えられる。

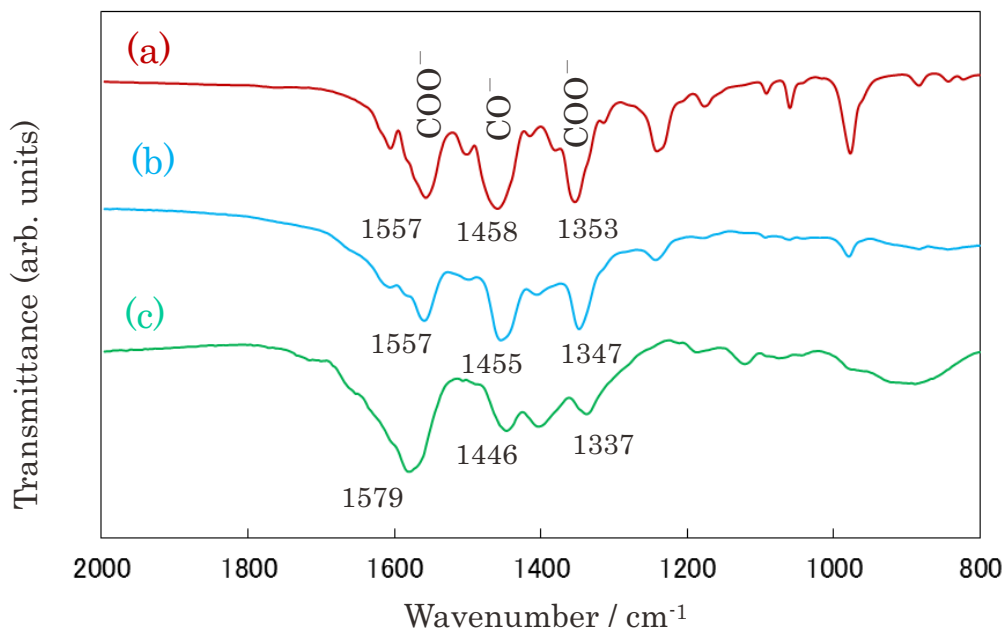


図 4-6 (a) エオシン Y および (b) PdCl_2 未処理, (c) $1.2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ PdCl}_2$ 処理の条件で作製した膜の FT-IR スペクトル

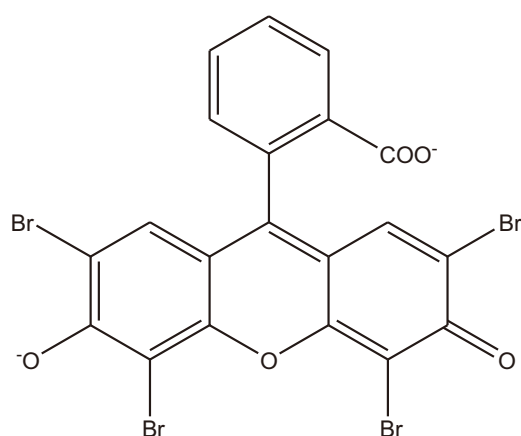


図 4-7 エオシン Y ジアニオンの分子構造

基板表面の Pd の量が増加すると、溶液中の DMAB の酸化反応も促進される。この過程において、エオシン Y は ZnO 表面へ吸着されるだけでなく、エオシン Y 自身も還元作用を受け脱臭素化する。その結果、ZnO に吸着されるエオシン Y の分子種はモノマー、ダイマー、脱臭素体となる。基板表面の Pd 粒子は DMAB によってエオシン Y を還元し、脱臭素化させる作用をもつことが分かった。

4.3.2 ZnO 膜の特性評価

図 4-8 に濃度の異なる PdCl₂ 液を用いて前処理を行った後、化学析出した膜の表面 SEM 像を示す。ここで、PdCl₂ 未処理-エオシン Y 非添加，PdCl₂ 未処理-エオシン Y 添加，0.06 mol dm⁻³ PdCl₂ 前処理-エオシン Y 添加，1.2 mmol dm⁻³ PdCl₂ 前処理-エオシン Y 添加それぞれの条件から作製した膜を、それぞれ Pd0, Pd0-EY, Pd0.06-EY, Pd1.2-EY と表記する。それぞれの膜厚が 0.3~0.6 μm になるように、析出時間を調整した。

作製した膜の表面観察から、膜の表面形態はかなり異なっていた。Pd0 では、ZnO 結晶は基板表面に対し垂直に成長しているように見え、SEM 像からはウルツ鉱型 ZnO 結晶の(0002)面が確認できる。

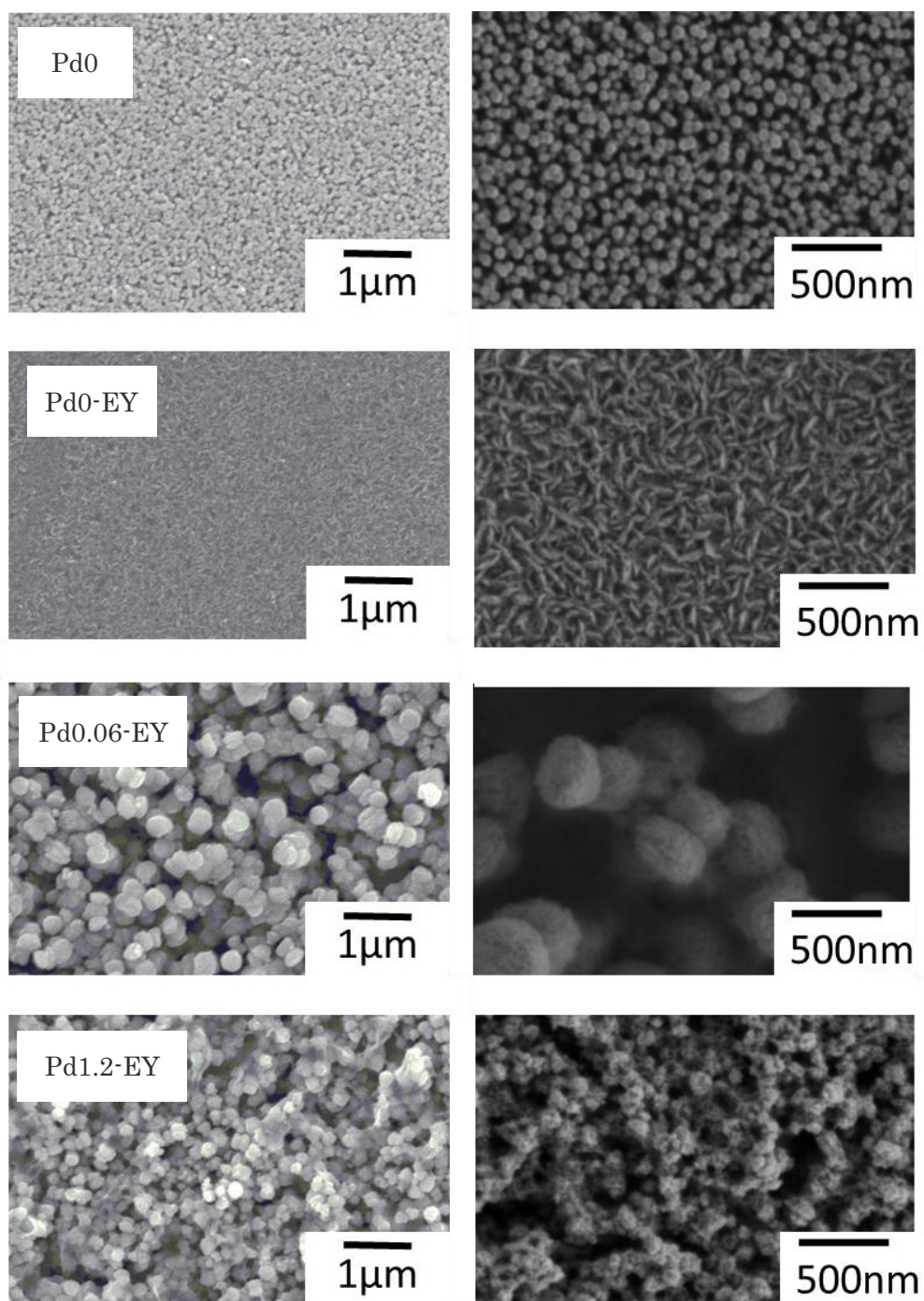


図 4-8 Pd0, Pd0-EY, Pd0.06-EY, Pd1.2-EY の SEM 像

Pd0-EY では、それらが平たく薄片化し、基板に対して傾いて成長しているように見え、粒子は密集した状態であることが分かった。Pd0.06-EY および Pd1.2-EY は、球状の ZnO 粒子間に多くの隙間が存在していた。また、Pd0.06-EY の粒子サイズは Pd1.2-EY のものより大きかった。SEM 像から算出した、それぞれの粒子サイズは 50 nm(Pd0), 130 nm(Pd0-EY), 250 nm(Pd0.06-EY), 150 nm(Pd1.2-EY)であった。

ここで、図 4-9 に膜厚を増加させて作製した Pd0-EY(1.1 μm)および Pd0.06-EY(1.4 μm)の拡大 SEM 像を示す。

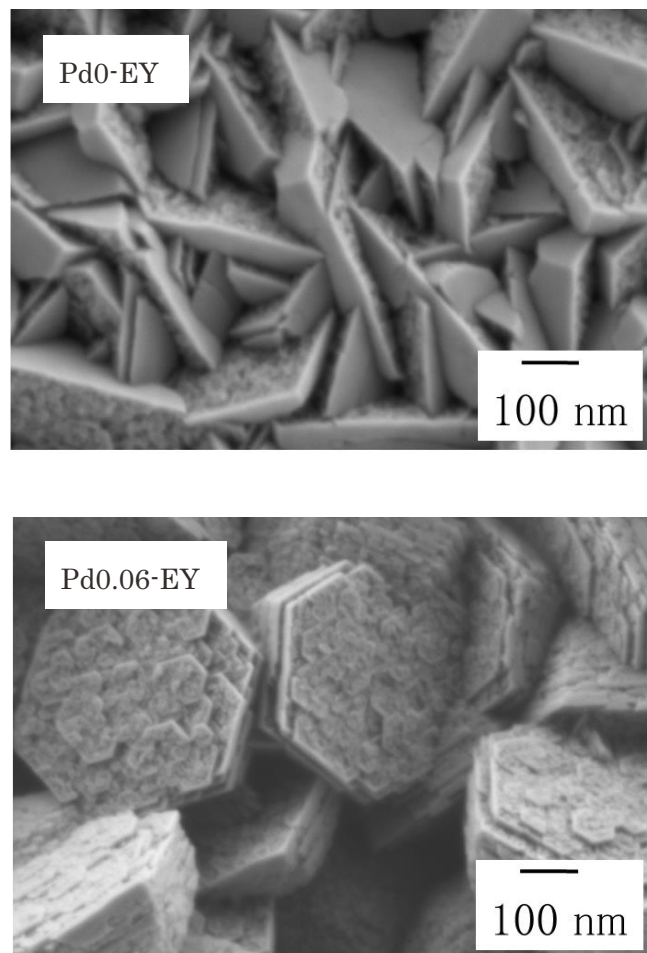


図 4-9 Pd0-EY および Pd0.06-EY の SEM 像

両者の表面形態はかなり異なっていることが分かる。Pd0-EY では ZnO 粒子が薄片状になり傾いているような形状であるのに対し、Pd0.06-EY では六角形の薄片が重なっているような形状であった。さらに、両者の粒子の表面には 10~50 nm 程度の小さな粒子が成長し、大きな 2 次粒子を形成していることがわかる。

図 4-10 に膜および ZnO 粉末の X 線回折パターンを示す。サンプルの膜厚は 1.3~1.5 μm のものを使用した。Pd0 では(0002)のピーク強度が著しく高く、結晶性の高い ZnO が形成されていた。Pd0-EY では(1011)の強度が著しく増加した。これらの結果は SEM 像の表面形態と一致した傾向であった。

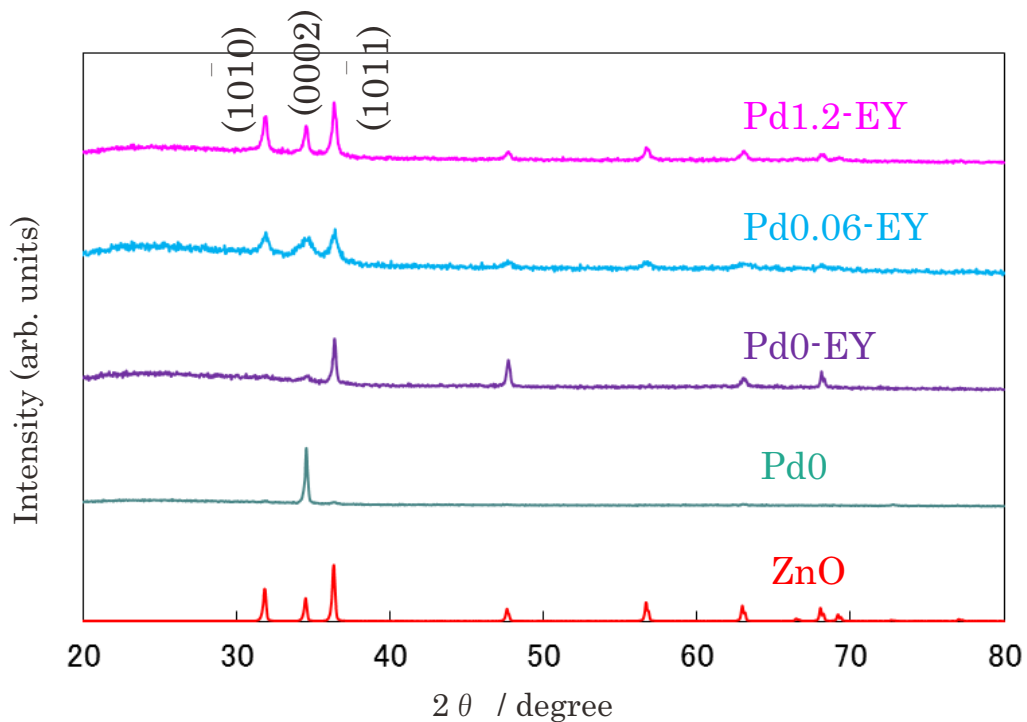


図 4-10 膜 Pd0, Pd0-EY, Pd0.06-EY, Pd1.2-EY および ZnO 粉末の XRD パターン

ウルツ鉱型 ZnO 結晶では、(0002)面が最も高い表面エネルギーおよび極性をもつと考えられている[15]。そのため、Pd0 では ZnO の c 軸方向への優勢成長が見られる。エオシン Y を添加することで、エオシン Y が ZnO の(0002)面へ優先的に吸着されるため、c 軸方向への成長が抑制されていることが分かる[16]。Pd0.06-EY および Pd1.2-EY は ZnO 粉末と類似した XRD パターンであった。Pd1.2-EY は Pd0.06-EY よりピーク幅が狭いことから、Pd0.06-EY より結晶性が高いことが分かった。

化学析出の過程において、DMAB の酸化反応は基板表面の Pd 粒子の量に依存する。図 4-11 に推定される ZnO 粒子成長モデルを示す。基板表面に Pd が存在しないとき、ZnO 粒子は c 軸方向へ優先的に成長し、Pd0 で見られたように基板に対して(0002)面が平行に成長する (図 4-11(a))。エオシン Y が溶液中に存在すると、エオシン Y 分子は ZnO の(0002)面へ吸着するため、(0002)面のピーク強度は減少する[2]。ZnO は a 軸方向へ成長し、Pd0-EY で見られるような薄片状になり、基板に対し(0002)面が傾いた形状となる (図 4-11(b))。Matsushita ら[17]は、液中にカルボン酸を添加することで ZnO の成長方向は、(0002), (1011), (1010)の順に配向することを報告している。

エオシン Y も分子構造にカルボキシル基を有するため、同様の傾向が現れていると考えられる。

基板表面の Pd が増加すると、ZnO 核の生成速度も速くなると考えられる。十分な量の ZnO 核が直ちに形成され、結果的に小さい結晶が形成される。Pd0.06-EY と Pd1.2-EY においては、配向は抑制されランダム配向を示す (図 4-10(c))。Pd0.06-EY の 2 次粒子は Pd1.2-EY のそれよりも大きい。このことは Pd0.06-EY では、より小さな ZnO 粒子が凝集し、大きな 2 次粒子を形成していることを示している。Pd0.06-EY が Pd1.2-EY よりも結晶性が低いことは XRD パターンからも確認することができる。また、ZnO の生成反応が進むにつれ、Pd は ZnO 粒子中に取り込まれるため反応速度は次第に減少すると考えられる[18]。

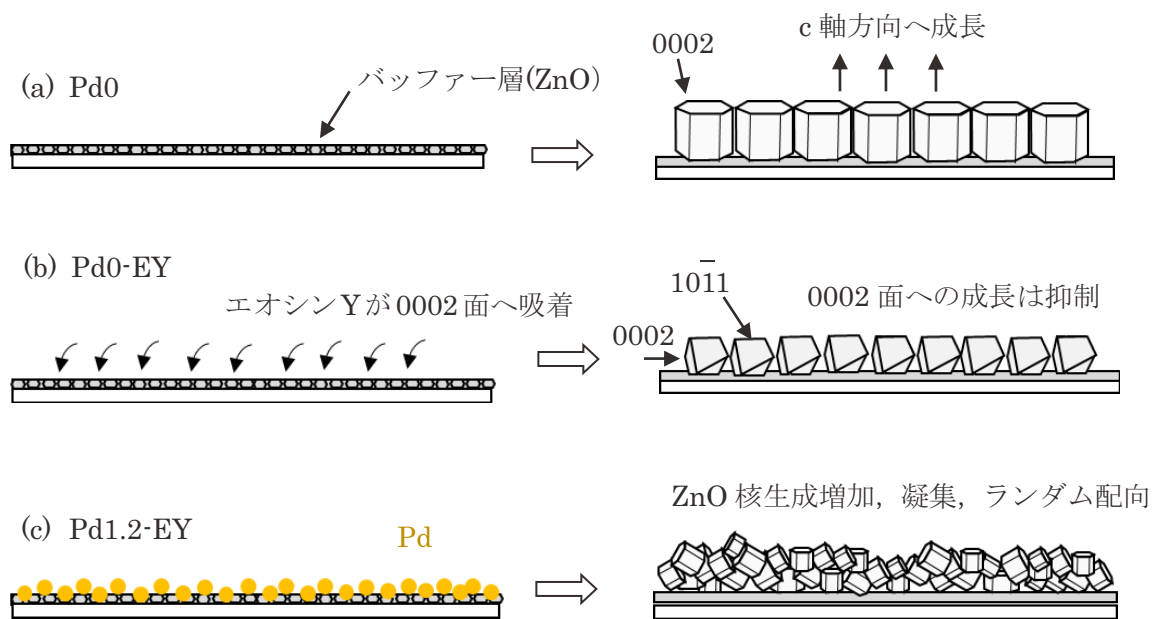


図 4-11 化学析出における ZnO 粒子成長モデル

ZnO 析出の初期段階において、ZnO 粒子は 10~50 nm 程度に成長し、さらに反応が進むと、凝集し 2 次粒子を形成する。基板表面に Pd 粒子が存在しない場合、ZnO 結晶核の生成速度は遅い。そのため、少ない ZnO 結晶が徐々に成長し、結果的に結晶は大きくなる。エオシン Y は粒子表面に主にモノマーとして吸着される。基板表面に Pd 粒子が存在すると、ZnO 核の生成は促進され、反応初期には多くの ZnO 粒子が形成される。次々に生成する ZnO 粒子は凝集し 2 次粒子を形成する。その過程においてエオシン Y は粒子の隙間に取り込まれ、粒子内部にも吸着される。その結果、局部的にエオシン Y 濃度が増加しダイマーを形成しやすくなると推測される。また、エオシン Y は DMAB によって還元される結果、ダイマーだけでなく脱臭素体を形成する。これらは ZnO に吸着され、2 次粒子間に取り込まれる。Pd0.06-EY より Pd1.2-EY のほうが結晶性は高いことから、脱臭素体は結晶成長を抑制する効果が弱いと考えられる。

PdCl₂ 未処理で作製したエオシン Y-ZnO 複合膜をエタノールで洗浄すると、エタノールは赤色に変色し、520 nm にピークを持つ吸収スペクトルが得られた。しかしながら、PdCl₂ 前処理を行った後、作製した膜を同様に行ってみると、エタノールは変色しなかった。この膜中では、エオシン Y は凝集した ZnO 粒子間に取り込まれているため、溶解しにくいと考えられる。

4.3.3 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の光電気化学特性

図 4-12 に、Pd0-EY, Pd0.06-EY, Pd1.2-EY の光電流スペクトルおよび吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルおよび膜厚から算出した膜のエオシン Y 吸着濃度は、それぞれ 0.43(Pd0-EY), 0.71(Pd0.06-EY), 0.56(Pd1.2-EY) mol dm⁻³であった。EDS 分析より、基板表面の Pd の量は ZnO と比べはるかに少ない(Pd<0.1%)量であった。さらに Pd は ZnO 粒子中に取り込まれていると考えられる。このことから、Pd の存在は光電流にほとんど影響がないと思われる。400~600 nm の領域における IPCE の最大値は 0.24(Pd0-EY), 0.25(Pd0.06-EY), 0.07(Pd1.2-EY)であった。ZnO およびエオシン Y の励起波長である 350 nm (紫外領域) および 510~530 nm での最大内部量子効率 (APCE) を、色素からの電子移動プロセスを議論するために計算した。表 4-2 に紫外および可視領域の APCE 値とその比率を示す。比率は、色素から ZnO への電子注入効率に対応する値である。400~600 nm の範囲において Pd1.2-EY の IPCE と APCE 値は非常に低かった。Pd0-EY と Pd0.06-EY では、エオシン Y は主にモノマー種として存在しているが、Pd1.2-EY ではそれ以外にダイマーと脱臭素体が存在している。ハロゲン置換基を有する分子は蛍光を消光し、分子から ZnO へのエネルギー移動を促進させるという報告がある[19]。つまり、エオシン Y はダイマー化や脱臭素化によって増感作用を減少させていると考えられる[20,21]。400~600 nm の Pd0.06-EY の吸光度は Pd0-EY のその約 2 倍であるが、両者の IPCE 値はほとんど等しい。Pd0.06-EY ではエオシン Y 分子が ZnO の 2 次粒子の中に取り込まれてしまい、膜の抵抗が増加したこ

とが要因と考えられる。300~400 nm の吸収は ZnO バンド構造によるものである。XRD パターンから、Pd1.2-EY は Pd0.06-EY より高い結晶性を示しているが、紫外領域での IPCE および APCE 値は Pd1.2-EY のほうが低かった。

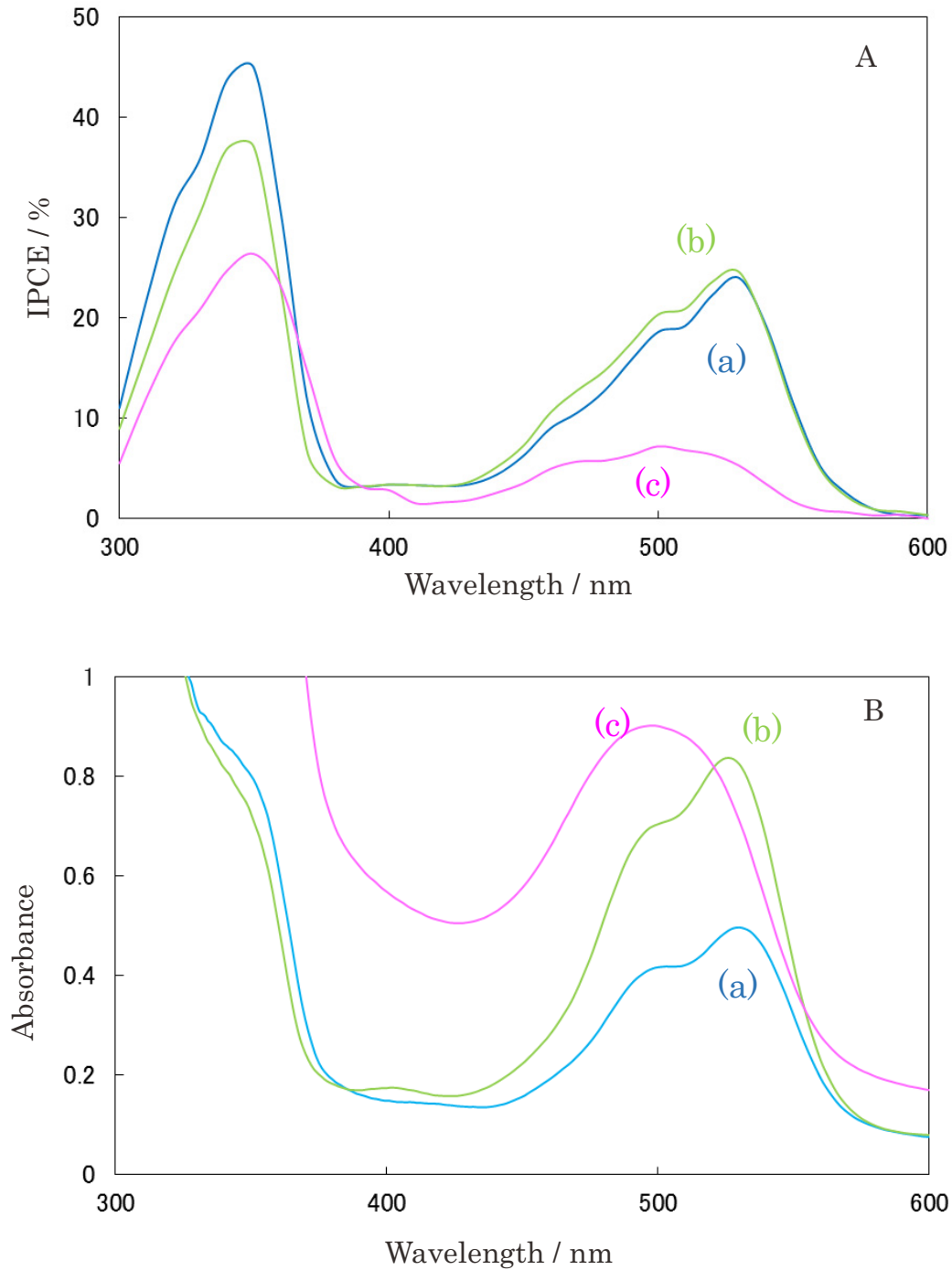


図 4-12 膜(a) Pd0-EY, (b)Pd0.06-EY, (c)Pd1.2-EY の (A)光電流スペクトル, および(B)吸収スペクトル

表 4-2 膜 Pd0-EY, Pd0.06-EY, Pd1.2-EY の紫外, 可視光照射による
光電変換の内部量子効率(APCE)およびその比率

Electrode	UV range(A)	Visible range (B)	Ratio (B/A)
Pd0-EY	0.53(350 nm)	0.35(530 nm)	0.66
Pd0.06-EY	0.46(350 nm)	0.29(530 nm)	0.63
Pd1.2-EY	0.26(350 nm)	0.08(510 nm)	0.31

ここで, 膜を KOH 水溶液に浸漬し, エオシン Y を溶解した ZnO 膜の光電流スペクトル測定を行った結果, 350 nm での APCE 値も Pd1.2-EY, Pd0.06-EY, Pd0-EY の順に低かった。これは, ZnO 膜の電気抵抗に依存した結果である。Pd1.2-EY の可視領域の吸収は, Pd0.06-EY のそれより大きく, これは吸着されたエオシン Y の量によるものである。しかしながら, Pd1.2-EY の紫外および可視領域の IPCE および APCE は Pd0.06-EY のそれよりも低く, これは ZnO 膜の抵抗値が高いためと考えられる。Pd1.2-EY の可視領域と紫外領域の比率は, 他の Pd0-EY や Pd0.06-EY と比べ低かった。以上の結果より, エオシン Y はモノマーとして吸着されるとき, ZnO と強い相互作用を生じ, 高い電子注入効率を示すことがわかった。

Pd0-EY について連続で光照射したとき, 発生した光電流は膜中の色素の溶解や分解によって次第に減少し, 照射 1 時間後には初期値の 70%まで減少した。この結果は, TiO₂膜を電極として使用した場合に類似していた[22]。

図 4-13 に膜の J-V 曲線とエネルギー変換効率(η)を示す。短絡電流は 450~520 nm の領域の光電流値に対応している。Pd1.2-EY の効率は Pd0.06-EY より低かった。それぞれの膜のエネルギー変換効率は, 電解析出法で作製したエオシン Y-ZnO 複合膜[6] (エオシン Y を脱着した後, 再度吸着させたもの, 2.7%) よりかなり低く, これは ZnO 膜厚と吸着されたエオシン Y の濃度が小さいことが要因と考えられる。ここで, 吸収し

た光子に対するエネルギー変換効率を示す内部エネルギー変換効率は、それぞれ 3.3%(Pd0-EY), 2.8%(Pd0.06-EY), 0.1%(Pd1.2-EY)であった。エネルギー変換効率は、膜厚の増加および色素吸着量の最適化を図ることで向上する可能性があることが示唆された。

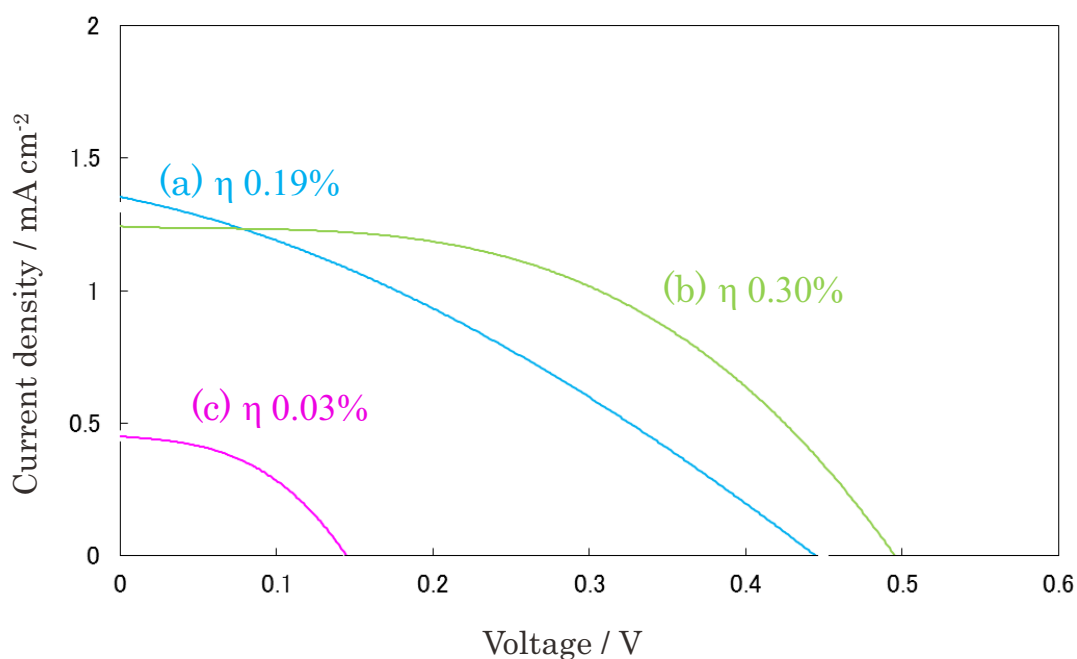


図 4-13 (a) Pd0-EY, (b) Pd0.06-EY, (c) Pd1.2-EY の J-V 曲線

4.4 結言

エオシン Y が吸着された ZnO 粒子からなる膜を、化学析出法により FTO 基板の上に作製した。化学析出は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, DMAB からなる溶液を用いて行い、液中にエオシン Y を添加させ 328 K でエオシン Y-ZnO 複合膜を析出させた。化学析出前に基板を PdCl_2 溶液に浸漬させることで、基板表面に Pd 粒子を触媒として吸着させた。吸着された Pd 粒子と、化学析出により得られた ZnO 粒子に吸着されたエオシン Y の分子種の関係について検討するとともに、ZnO 粒子の成長と膜の光電気化学特性について解

析した。基板表面に Pd 粒子が存在せず、化学析出溶液中にエオシン Y も存在しないとき、得られた ZnO はウルツ鉱型の c 軸方向へ結晶成長し、表面形状は基板表面に対して(0002)面を平行にして垂直方向に成長した。溶液中にエオシン Y が存在すると、エオシン Y 分子は ZnO の(0002)面へ吸着されるため、(0002)の回折ピークは減少した。その結果、ZnO は a 軸方向へ成長し、薄片状の粒子となり基板表面に対し(0002)面が傾いた形状となった。基板表面の Pd 粒子の量によって、ZnO に吸着されるエオシン Y の分子種は変化し、これらは ZnO 粒子の成長に影響を与えた。Pd 粒子が基板表面に存在すると、エオシン Y はダイマーや脱臭素体を形成した。ZnO 粒子は凝集し、2 次粒子を形成し、エオシン Y は粒子間へ取り込まれた。その結果、エオシン Y はモノマー、ダイマー、脱臭素体として吸着された。基板表面に Pd 粒子が存在しないとき、エオシン Y はモノマーとして ZnO に吸着され、ZnO は高い結晶性を示した。光照射時における ZnO 電極の光電変換効率は、エオシン Y モノマーが多いほど高い傾向を示した。

ZnO 膜の光電変換特性は、ZnO の結晶構造と吸着されるエオシン Y の分子種に大きく依存していることがわかった。化学析出時の条件によって、吸着されるエオシン Y の分子種と ZnO の結晶構造が変化し、それぞれ光電気化学特性に影響を及ぼす。そのため、ZnO の結晶構造変化とエオシン Y 分子種はそれぞれ分けて解析する必要がある。本章では、ZnO に吸着されるエオシン Y の分子種の変化に注目し解析を行ってきた。次章では吸着されるエオシン Y の分子種を固定化し、ZnO の結晶構造に焦点をあてて膜構造とその電気化学特性との関係について解析する。

参考文献

- 1) S. Peulen and D. Lincot ; Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride

- Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864-874 (1998)
- 2) S. Nagaya and H. Nishikiori ; Preparation of Dye-Adsorbing ZnO Thin Films by Electroless Deposition and Their Photoelectrochemical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **5**, 8841-8844 (2013)
 - 3) M. Izaki and T. Omi ; Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L3-L5 (1997)
 - 4) M. Izaki and J. Katayama ; Characterization of Boron - Incorporated Zinc Oxide Film Chemically Prepared from an Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 210-213 (2000)
 - 5) T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura and H. Minoura ; Electrochemical Self-Assembly of Nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and Their Sensitized Photoelectrochemical Performance. *Adv. Mater.*, **16**, 1214-1217 (2000)
 - 6) T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporte, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada and D. Wohrle ; Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Adv. Func. Mater.*, **19**, 17-43 (2009)
 - 7) T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki and H. Minoura ; Cathodic Electrodeposition of ZnO/EosinY Hybrid Thin Films from Dye Added Zinc Nitrate Bath and Their Photoelectrochemical Characterizations. *Electrochem.*, **70**, 470-487 (2002)
 - 8) P. J. Cameron and L. M. Peter ; Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14394-14400 (2003)
 - 9) W. Lu and H. Schmidt ; Synthesis of Tin Oxide Hydrate ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) Gel and its

- Effects on the Hydrothermal Preparation of BaSnO₃ Powders. *Adv. Powder Technol.*, **19**, 1-12 (2008)
- 10) 垣花秀武, 成田耕造 ; 最新イオン交換, 廣川書店, 1965
 - 11) S. De, S. Das and A. Girigoswami ; Environmental Effects on the Aggregation of Some Xanthene Dyes Used in Lasers. *Spectrochim. Acta*, **61**, 1821-1833 (2005)
 - 12) K. K. Rohatgi and A. K. Mukhopadhyay ; Isolation of Unique Dimer Spectra of Dyes from the Composite Spectra of Aggregated Solutions. *Photochem. Photobiol.*, **14**, 551-559 (1971)
 - 13) L. Wang, A. Roitberg, C. W. Meuse and A. K. Gaigalas ; Gaigalas, K. Raman and FTIR Spectroscopies of Fluorescein in Solutions. *Spectrochim. Acta.*, **57**, 1781-1791 (2001)
 - 14) R. Markuszewski and H. Diehl ; The Infrared Spectra and Structures of the Three Solid Forms of Fluorescein and Related Compounds. *Talanta*, **27**, 937-946 (1980)
 - 15) X. Y. Kong and Z. L. Wang ; Polar-Surface Dominated ZnO Nanobelts and the Electrostatic Energy Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanospirals. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 975-977 (2004)
 - 16) H. Wagata, N. Ohashi, T. Taniguchi, K. Katsumata, K. Okada and N. Matsushita ; Control of the Microstructure and Crystalline Orientation of ZnO Films on a Seed-Free Glass Substrate by Using a Spin-Spray Method. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4968-4975 (2010)
 - 17) N. Matsushita, H. Wagata, N. Ohashi and K. Okada ; Method for Producing Conductive Zinc Oxide Film. U.S. Patent. 20140008109A1. January 5, 2012
 - 18) T. Shinagawa, K. Murase, S. Otomo, J. Katayama and M. Izaki ; Effects of Counteranions and Dissolved Oxygen on Chemical ZnO Deposition from

- Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H320-326 (2009)
- 19) S. H. Lee, J. H. Kim and C. B. Park ; Coupling Photocatalysis and Redox Biocatalysis Toward Biocatalyzed Artificial Photosynthesis. *Chem. - Eur. J.*, **19**, 4392-4406 (2013)
- 20) 加藤隆二 ; 色素増感太陽電池における電荷分離と再結合 : 過渡吸収分光によるアプローチ. *日本写真学会誌*, **74**, 280-289(2011)
- 21) K. Sayama, M. Sugino, H. Sugihara, Y. Abe and H. Arakawa ; Photosensitization of Porous TiO₂ Semiconductor Electrode with Xanthene Dyes. *Chem. Lett.*, **27**, 753-754 (1998)
- 22) H. Nishikiori, K. Teshima and T. Fujii ; Photoinduced Electron Transfer in Rhodamine B-Containing Amorphous Titania Gels. *Res. Chem. Intermed.*, **41**, 3803-3816 (2015)

第 5 章

エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の 結晶構造と光電変換特性

第5章 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の結晶構造と 光電変換特性

5.1 緒言

色素増感型太陽電池(DSSC)の電極は、次の3つのプロセスから作製されている。(1) 導電性の基板に酸化物半導体のゾルをドクターブレード法などにより塗布する。(2) 基板を 773 K 程度で熱処理し、酸化物半導体ゾルを結晶化させる。(3) 基板を有機色素のアルコール溶液へ浸漬し、色素を酸化物半導体に吸着させる。一般的には TiO_2 が酸化物半導体として使用されているが、効率向上を目指して他の半導体も検討されている。その中でも ZnO は安全性、汎用性から期待されている材料であるが、 ZnO 電極を使用した DSSC の効率は TiO_2 のそれより低いのが現状である[1-3]。しかしながら、 ZnO 膜は電解析出法[4,5]や化学析出法[6]を用いて 373 K 以下で作製することが可能である。この手法での TiO_2 膜の作製は現状では確立されていない。また電解析出法と比べ、化学析出法を用いた場合、 ZnO 粒子の析出電位が低いため、非常に小さな ZnO 粒子を得ることができる[6]。

化学析出法では、 ZnO の生成速度が電解析出法に比べ遅く、数ミクロン程度の ZnO 膜厚を作製するに数十時間を必要とする。このプロセスにおいて、素材表面にパラジウム粒子を触媒として付与することは、選択的に析出反応を促進させる点において効果的である[6,7]。しかしながら、反応が遅いことによって小さな粒子が作製できることを利用すれば、 ZnO 粒子に吸着された色素の量を大幅に増加させることが可能となる。反応が遅ければ粒子はより小さくなる。DSSC において、電極に使用する膜は、多くの吸着色素とサイズの小さな ZnO 粒子との強い相互作用[8,9]が効率的であるため、化学析出法は高い効率を有する光電変換素子の作製法として有用である。

本章では、 ZnO の結晶構造が光電変換特性に与える影響に注目した。前章では、化学析出反応にパラジウム触媒を使用することで、エオシン Y は脱臭素化し、この分子

種は光電変換特性を低下させる要因の一つであることが分かった。本章では、パラジウムを使用せずに化学析出を行うことで、エオシン Y をモノマーとして吸着させると同時に、ZnO 析出速度を遅くすることで、粒子サイズが小さなエオシン Y-ZnO 複合膜を作製した。これらの膜の光電気化学特性を評価するとともに、ZnO の結晶構造が光電変換特性に与える影響について解析した。

5.2 実験方法

5.2.1 材料および電極の作製

基板はガラス(Matsunami Glass S1225)と FTO 基板($9 \Omega \text{ cm}^2$, AGC Fabritech)を用いた。化学析出の前に、基板には ZnO の薄いバッファー層[10]を作製した。バッファー層は、酢酸亜鉛を 0.25 mol dm^{-3} 、2-アミノエタノールを $0.0125 \text{ mol dm}^{-3}$ となるように 50 cm^3 の 2-メトキシエタノールに溶解し、ディップコーティングによって作製した。焼成後の基板の抵抗値は $15 \Omega \text{ cm}^2$ だった。

バッファー層を作製した基板を 2-プロパノールおよび蒸留水で 1 分間超音波洗浄した後、化学析出を行った。

エオシン Y-ZnO 複合膜は、 $0.050 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ DMAB}$ 、 $0\sim 200 \mu\text{mol dm}^{-3}$ エオシン Y の混合水溶液 200 cm^3 から化学析出法で作製した。液の pH は 6 付近に調整し 333 K で行った。化学析出後、基板は蒸留水で洗浄し、343 K および 423 K でそれぞれ 30 分乾燥させた。エオシン Y 濃度 0, 70, 100, 200 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ の浴から得られた膜をそれぞれ E0, E70, E100, E200 と表記する。なお、それぞれのサンプル膜厚は析出時間を変化させることで調整した。

5.2.2 膜の評価

膜の UV-vis スペクトルは分光光度計(Hitachi, U-4000)を用いて測定した。膜の表面観察には電子顕微鏡、元素分析はエネルギー分散型 X 線分析装置(SEM-EDS, JEOL

JSM-6010LA)を用いた。膜厚測定には蛍光 X 線分析装置(XRF, Seiko Instruments SEA5150)を用いた。ZnO の結晶構造は X 線回折装置(XRD, Rigaku RINT2100)で評価した。

光電気化学特性は以下の通り測定した。作製したエオシン Y-ZnO 複合膜を作用電極, 白金を対極とし, アセトニトリル/炭酸エチレン=1/4 (vol/vol) 混合溶媒に 0.50 mol dm⁻³ のヨウ化カリウム, 0.030 mol dm⁻³ のヨウ素を溶解したものを電解液とし, 作用電極と対極の間(4 μm)を満たした。蛍光光度計(Hitachi, F-2000)を用いて, 作用電極側から Xe アークランプからの光を分光照射しながら (照射面積 0.32 cm²), 300~600 nm の短絡電流をマルチメーター(Agilent 34405A)で測定した。J-V 曲線はポテンショスタット (北斗電工 HA-151B) を用いた。エアマスフィルターを付け, 全波長範囲で照射を行った(350~1050 nm, 100 mW cm⁻²)。

5.3 結果と考察

5.3.1 エオシン Y-ZnO 複合膜の形状

エオシン Y 濃度が高い溶液ほど, 析出時間が進むにつれ溶液中に赤色の浮遊物が生成し, 溶液は濁ってきた。浮遊物を採取し元素分析したところ, 亜鉛が検出された。化学析出のプロセスにおいて, 溶液中に多量のエオシン Y が吸着された ZnO 粒子が形成することが分かった。

図 5-1 にエオシン Y-ZnO 複合膜の吸収スペクトルを示す。525 nm の吸収強度は, 溶液中のエオシン Y の濃度とともに増加した。400~600 nm にかけての吸収スペクトルはエオシン Y に帰属される吸収帯であり, 525 nm の吸収ピークはエオシン Y モノマーに帰属されるものである[11]。ZnO 膜の膜厚は, それぞれ 0.3 μm(E70), 0.2 μm(E100), 0.2 μm(E200)であった。吸収スペクトルの強度の変化は, 膜中で吸着されたエオシン Y の量が増加したことを示す。350 nm の吸収ピークは ZnO に帰属されるものであり, この領域の吸収スペクトルは膜厚に依存し, E70 が最も高かった。400~600 nm の範囲

における吸収極大値は、それぞれ 0.54(E70), 0.70(E100), 0.84(E200)であった。KOH 溶液中のエオシン Y の吸収スペクトルから求めたモル吸光係数は、 $5.6 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。これより膜中のエオシン Y 濃度は、0.32(E70), 0.63(E100), 0.79(E200) mol dm^{-3} と算出された。これは TiO_2 膜(10 μm)にルテニウム色素を吸着させた時の濃度(0.13 mol dm^{-3}) [12]よりも高い濃度である。このことから、 TiO_2 と比べ大幅に薄い ZnO 膜を、化学析出法を用いて作製できることが分かった。

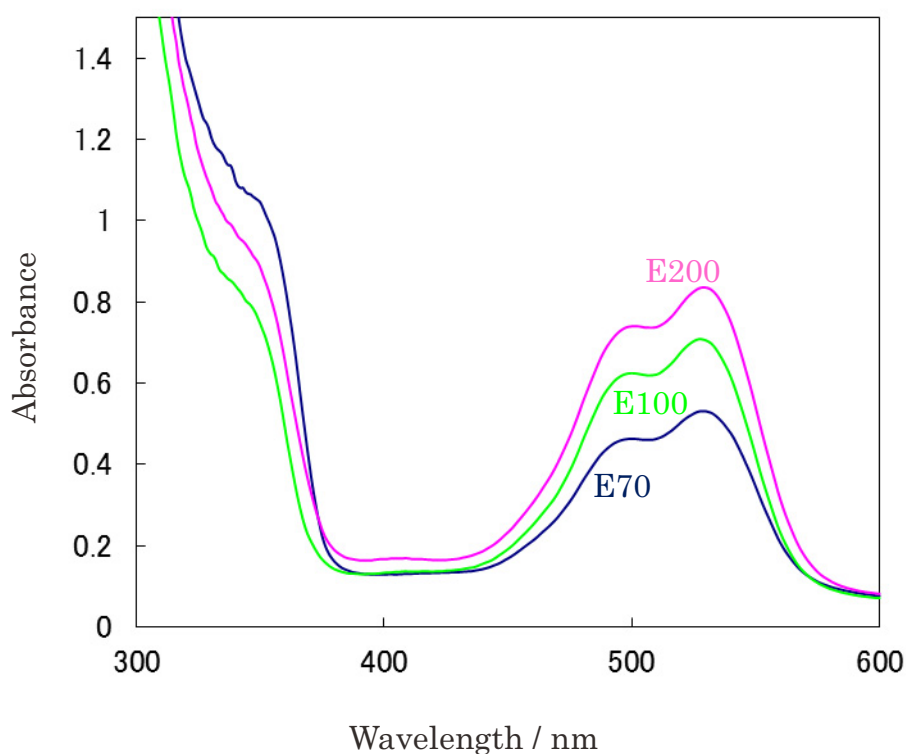


図 5-1 E70, E100, E200 の吸収スペクトル

図 5-2 に膜表面の SEM 像を示す。基板はスライドガラスを使用し、膜厚は 1.3~1.7 μm の膜を用いた。E0 は、六方晶の面が規則正しく配列していた。E70 と E100 は類似した表面形態であったが、E200 の表面は異なっていた。E70 と E100 は、薄片状の六方晶構造が基板表面に対し垂直に立っており、隙間なく密集していた。E200 では、結晶は凝集しており、2 次粒子を形成していた。SEM 像より算出したそれぞれの粒子の大

きさは、50 nm(E0), 140 nm(E70), 350~450 nm(E100), 800~1000 nm(E200)であった。吸着されたエオシン Y 濃度の増加とともに粒子も大きくなる傾向を示した。図 5-3 に、E70 および E200 の断面 SEM 像を示す。E70 は、ZnO 粒子が密に詰まった形状であるのに対し、E200 は大きな粒子が形成され膜表面は凹凸が大きく、全体的に粗い構造になっていることが分かった。E200 の膜内部は隙間をもつ構造であると考えられる。

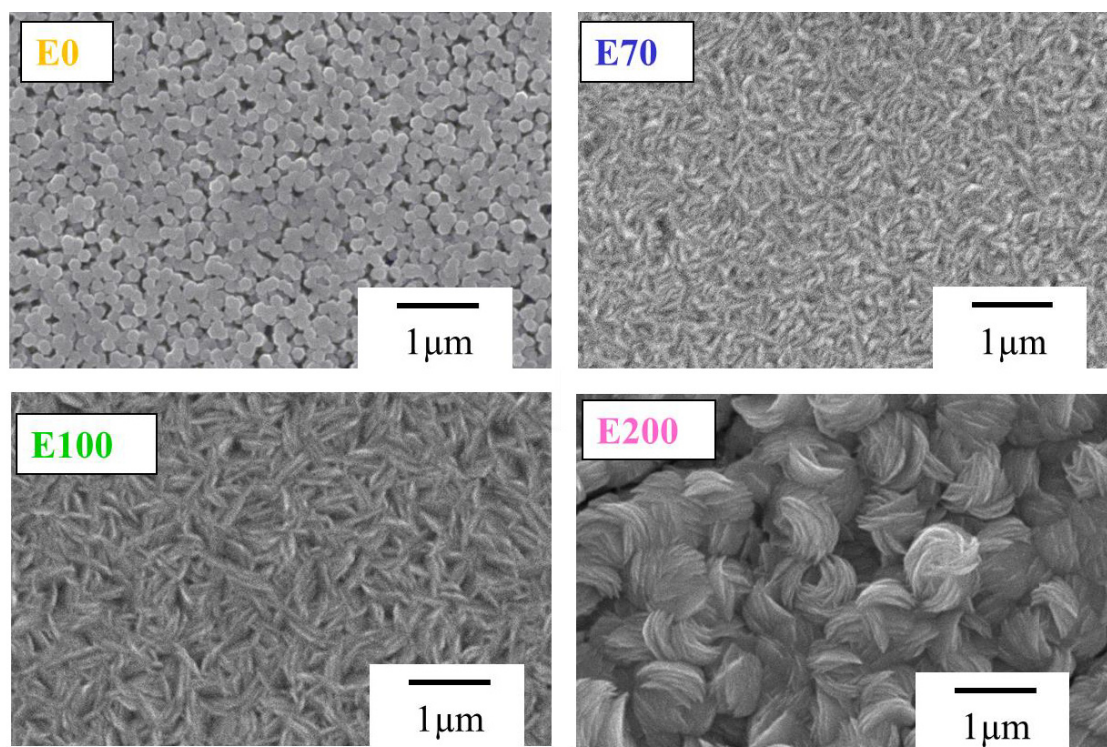


図 5-2 E0, E70, E100, E200 の表面 SEM 像

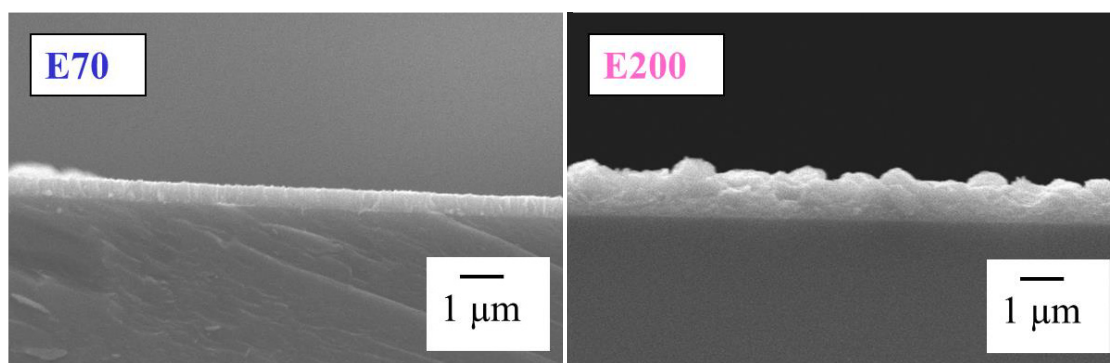


図 5-3 E70 および E200 の断面 SEM 像

図 5-4 に膜厚 1.3~1.7 μm の膜の X 線回折測定の結果を示す。E0 は(0002)面の回折ピークのみが観測された。このことは E0 の ZnO 結晶が c 軸方向へ成長していることを示す。E70 と E100 は、(10 $\bar{1}$ 1)面および(10 $\bar{1}$ 2)面の相対強度が高くなっており、E 200 では(10 $\bar{1}$ 0)面の強度が増加した。吸着されたエオシン Y 濃度増加につれピーク形状はブロードになった。シェラー式より算出したそれぞれの結晶子のサイズを図 5-4 の括弧に示す。吸着されたエオシン Y 濃度が増加するにつれ、結晶子は小さくなっていった。これらの結果から、図 5-2 の SEM 像で観察された粒子は ZnO の凝集体であることがわかった。

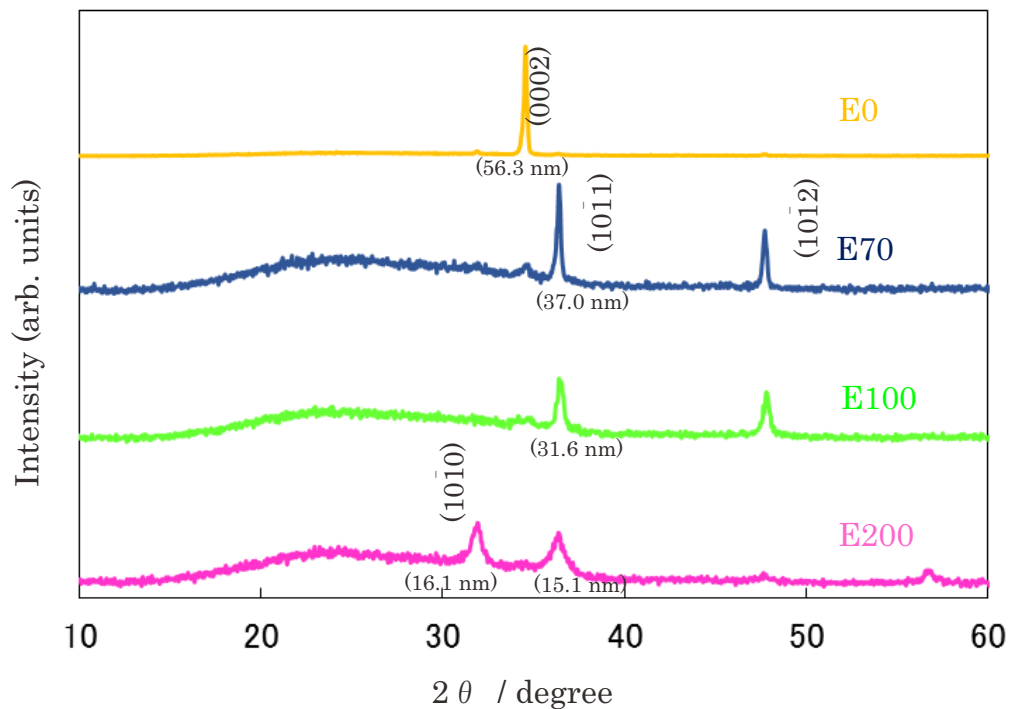


図 5-4 E0, E70, E100, E200 の XRD パターン

酸化亜鉛は六方晶構造であり、ウルツ鉱型 ZnO 結晶では(0002)面が最も表面エネルギーが高く極性[13,14]なため、通常 c 軸方向への優先成長を示す。エオシン Y は ZnO の(0002)面へ優先吸着されるため、c 軸方向の成長は抑制される。その結果、E70 や E100 では a 軸方向へ成長し、(1011)面や(1012)面の強度が増加したと考えられる。E200 では、他のサンプルに比べ、多くの量のエオシン Y が ZnO 粒子に吸着される。エオシン Y の吸着により結晶成長は抑制され、結晶子のサイズは小さくなる。その結果、ZnO の結晶性が下がり、結晶表面は親水性になり、ZnO 粒子は凝集する。これら ZnO 粒子の構造変化は、膜の光電気化学特性にも大きく影響を及ぼすと考えられる。

5.3.2 エオシン Y-ZnO 複合膜の光電変換特性

図 5-5 にサンプルの光電流スペクトルを示す。400~600 nm の範囲における光電流スペクトルは、図 5-1 の吸収スペクトルと類似した形状であることから、エオシン Y の光増感作用が確認できた。400~600 nm の範囲で IPCE は、吸着されたエオシン Y 濃度によらず 20~25%であった。300~400 nm の範囲の光電流スペクトルは ZnO の電流に帰属されるものであり、エオシン Y 濃度が増加すると IPCE は減少した。図 5-1 の吸収スペクトルから、内部量子効率(APCE)が計算できる。表 5-1 に紫外、可視領域の APCE 値とその比率を示す。比率はエオシン Y から ZnO への電子注入効率とみなすことができる。吸着されたエオシン Y 濃度が増加すると、350 nm の APCE 値は低下したが、530 nm の低下はわずかであった。350 nm での APCE 値の低下は、エオシン Y の量と ZnO 結晶の粒界が増加することによって、膜の電気抵抗値が上昇したことが原因と考えられる。APCE 比率より、吸着されたエオシン Y 濃度が増加すると電子注入効率も増加することが分かった。上述した通り、ZnO の(0002)面は高い極性をもつため、エオシン Y と(0002)面は強く相互作用し、この面へ優先吸着する。エオシン Y はモノマー種として吸着され、色素同士よりも ZnO 表面との相互作用が強いため、膜中でほとんど色素の凝集は見られない。そのため、ZnO へ吸着されるエオシン Y の量の増加にと

もない，電子注入効率は増加したと推定される。

図 5-2 の SEM 像より，個々の膜の ZnO 粒子は異なった構造を示している。これらの構造変化と光電変換特性との関係について解析するため，膜を KOH 溶液に浸漬しエオシン Y を溶解させた。溶解後の ZnO 膜の光電流スペクトルを測定したところ，紫外領域での IPCE 値は図 5-5 と類似した傾向であった。このことから，紫外領域の IPCE 値は吸着されたエオシン Y の量よりも，ZnO 結晶構造に依存しており，この領域での APCE 値は ZnO 結晶中の電子移動効率を示すことが分かった。

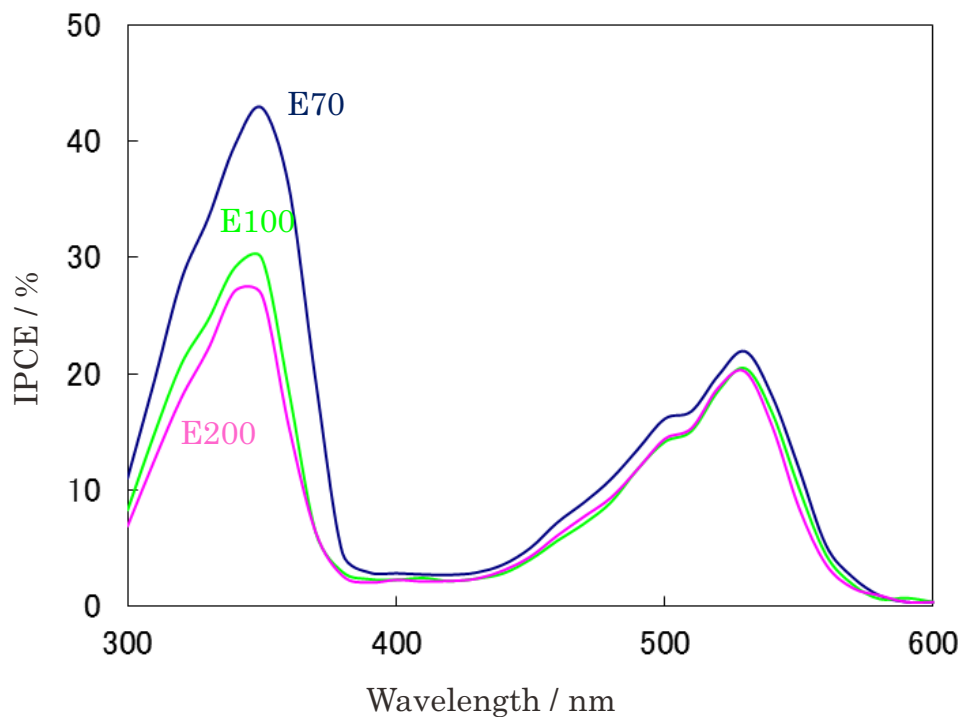


図 5-5 E70, E100, E200 の光電流スペクトル

表 5-1. E70, E100, E200 の紫外, 可視光照射による光電変換の
内部量子収率(APCE)およびその比率

Electrode	UV range (A)	Visible range (B)	Ratio (B/A)
E70	0.47 (350 nm)	0.31 (530 nm)	0.66
E100	0.36 (350 nm)	0.25 (530 nm)	0.69
E200	0.31 (350 nm)	0.24 (530 nm)	0.77

図 5-4 より E70, E100, E200 の膜を比較すると, 吸着されたエオシン Y の濃度が高いほど結晶子サイズは小さくなっている。エオシン Y 濃度の増加に伴い, ZnO 結晶子が小さくなり, それらは凝集体を形成する。すなわち, ZnO 結晶の粒界の増加によって膜の抵抗が増加するため, 電子移動効率は低下する。このことから, 結晶子サイズの最適化と, エオシン Y 吸着量を増加させることが効率向上に効果的であると考えられる。

図 5-6 および表 5-2 に膜厚 0.2~0.3 μm の E70, E100, E200 と膜厚 1.0 μm の E100 の J-V 曲線とその特性値を示す。吸着されたエオシン Y の濃度が増加するにつれ, エオシン Y と ZnO 粒子との強い相互作用により, 開放電圧, フィルファクター, エネルギー変換効率は増加した。膜厚 1.0 μm の E100 (吸光度は 2.2, エオシン Y の吸着濃度 0.39 mol dm⁻³) はサンプルの中で最も高い短絡電流を示し, この膜のエネルギー変換効率は 0.67%であった。この値は, 膜厚 0.2 μm の E100 の 2.9 倍であり, 膜厚とともに吸着されたエオシン Y の量が増加したためと考えられる。膜厚 1.0 μm の E100 の内部エネルギー変換効率 (吸収フォトンのエネルギーに対する変換効率) は 5.45%であった。この値は太陽電池に使用するには低い値であるが, 膜厚増加と ZnO 結晶形態と色素吸着の最適化を行うことで変換効率の改善が期待される。

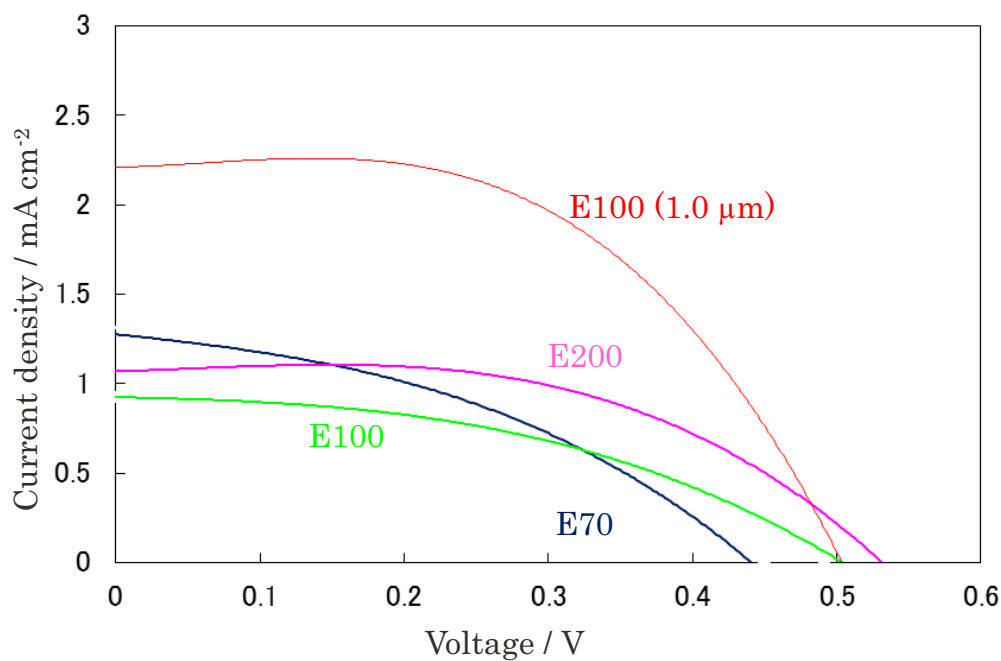


図 5-6 E70, E100, E200, E100(1.0 μm)の J-V 曲線

表 5-2. E70, E100, E200, E100(1.0 μm)の光電気化学特性

Electrode	開放電圧	短絡電流	フィルファクター	エネルギー変換効率
E70	0.45 V	1.31 mA cm ⁻²	0.32	0.21%
E100	0.50 V	0.94 mA cm ⁻²	0.47	0.23%
E200	0.53 V	1.11 mA cm ⁻²	0.59	0.36%
E100(1.0 μm)	0.50 V	2.24 mA cm ⁻²	0.57	0.67%

5.4 結言

Zn(NO₃)₂, DMAB, エオシン Y の混合水溶液から化学析出法でエオシン Y が吸着された ZnO 複合膜を作製した。溶液中のエオシン Y 濃度が増加すると、吸着されるエオシン Y によって ZnO 粒子の結晶成長は変化した。XRD 回折パターンでは、エオシン Y を添加しない液から作製した膜は(0002)にのみ強い回折ピークを示した。このことは ZnO が c 軸方向に成長することを示している。吸着されたエオシン Y 濃度が増加すると、(1011), (1012)の強度が高くなり、その後(1010)ピークが高くなった。また、ZnO 結晶子サイズは小さくなった。小さな ZnO 結晶子は凝集しやすく、その結果、粒界の増加によって膜の電気抵抗は増加した。膜の ZnO 結晶構造の違いは、光電変換特性に影響を及ぼした。吸着されたエオシン Y 濃度が増加すると、ZnO 結晶子は小さくなり、電子移動効率は減少するが、エオシン Y と ZnO 粒子表面の間に強い相互作用を生じるため電子注入効率は増加した。ZnO 結晶子サイズ、エオシン Y 吸着量、それらの相互作用によりエネルギー変換効率は増加した。溶液中のエオシン Y 濃度 100 μmol dm⁻³ から作製した膜（膜厚 1.0 μm, エオシン Y 吸着濃度 0.39 mol dm⁻³）の内部エネルギー変換効率は 5.45%を示した。

参考文献

- 1) J. A. Anta, E. Guillen and R. Tena-Zaera, ; ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11413-11425 (2012)
- 2) N. Memarian, I. Concina, A. Brage, S. M. Rozati, A. Vomiero and G. Sberveglieri ; Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int.*, **50**, 12321-12325 (2011)
- 3) M. Saito and S. Fujihara ; Large Photocurrent Generation in Dye-Sensitized ZnO

- Solar Cells. *Ener. Envir. Sci.*, **1**, 280-283 (2008)
- 4) M. Izaki and T. Omi ; Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439-2440 (1996)
 - 5) S. Peulen and D. Lincot ; Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864-874 (1998)
 - 6) M. Izaki and T. Omi ; Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L3-L5 (1997)
 - 7) T. Shinagawa, K. Murase, S. Omoto, J. Katayama and M. Izaki ; Effect of Counteranions and Dissolved Oxygen on Chemical ZnO Deposition from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H320-H326 (2009)
 - 8) L. Bo, L. Xiaoyan, L. Miaoyin, N. Zhijun, Z. Qiong, L. Chen, M. Klaus and Z. Weihong ; Photovoltaic Performance of Solid-State DSSC Sensitized with Organic Isophorone Dyes: Effect of Dye-Loaded Amount and Dipole Moment. *Dye. Pigment.*, **94**, 23-27 (2012)
 - 9) S. Wenye, P. Bosi, L. Li, L. Renjie, Z. Jing and P. Tianyou ; Effect of Carboxyl Anchoring Groups in Asymmetric Zinc Phthalocyanine with Large Steric Hindrance on the Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *Mater. Chem. Phys.*, **163**, 348-354 (2015)
 - 10) P. J. Cameron and L. M. Peter ; Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14394-14400 (2003)
 - 11) S. De, S. Das and A. Girigoswami, ; Environmental Effects on the Aggregation of Some Xanthene Dyes Used in Lasers. *Spectrochim. Acta*, **61**, 1821-1833 (2005)
 - 12) B. Regan and M. Grätzel ; A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on

- Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, **353**, 737-740 (1991)
- 13) X. Y. Kong and Z. L. Wang ; Polar-Surface Dominated ZnO Nanobelts and the Electrostatic Energy Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanospirals. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 975-977 (2004).
- 14) B. G. Wang, E. W. Shi and W. Z. Zhong ; Twinning Morphologies and Mechanisms of ZnO Crystallites under Hydrothermal Conditions. *Crys. Res. Technol.*, **33**, 937-941 (1998)

第 6 章

総 括

第6章 総括

6.1 本研究で得られた成果

本論文は、微細な ZnO 粒子が作製できる化学析出法を用いて、有機色素-ZnO 複合膜を作製し、得られた膜の結晶構造、色素-ZnO の相関関係を解析し、それらが光電気化学特性に与える影響について論じたものである。ZnO の化学析出の際、析出溶液に水溶性有機色素であるエオシン Y をあらかじめ添加することで、エオシン Y が吸着されたエオシン Y-ZnO 複合膜の析出を試みた。化学析出法を用いれば 100°C 以下の低温で微細な ZnO 粒子の合成が可能のため、この方法は様々な材料分野への応用が期待できる製造法といえる。本研究によって、化学析出時における ZnO の結晶構造とエオシン Y の分子種変化、さらにそれらが膜の光電気化学特性に与える影響が明らかとなった。本章では、本論文を総括するとともに今後の課題や展開について述べる。

第2章 スズのゾルを用いためっき前処理剤の開発

ZnO 化学析出を行うにあたり、選択的に析出反応を促進させるため、前処理工程にて素材表面へパラジウムを触媒として吸着させる。一般的には、塩化第一スズと塩化パラジウムの塩酸溶液を用いるが、本研究にて使用する素材は、耐酸性に弱いためこれらの液は使用できない。本章では、それらの液に代わる液として、塩化第二スズから作製したゾルを化学析出の前処理剤として開発し、その効果について解析した。開発した前処理剤はスズ化合物からなる無色透明のゾルであり、ゾルの pH は 6~8 と中性付近であった。ゾルに素材をディップコートすることで、素材表面に 4 価のスズ化合物からなるゲル薄膜を形成させた。このゲル薄膜中にはスズ化合物が均一に分散しており、その後、塩化パラジウムによるアクチベーション処理を行うことで金属パラジウム粒子が表面に吸着されることを確認した。

金属パラジウムの触媒効果を確認するため、アクチベーション処理後の基板を用いて無電解ニッケル-リンめっき処理を行うと、ゲル薄膜の塗布部分のみめっき皮膜を作製することができた。開発したゾルおよびそれを用いた触媒付与工程は、ZnO 化学析出法の前処理剤として使用可能であることを確認した。

第 3 章 化学析出法で作製したエオシン Y-酸化亜鉛複合膜の色素濃度と結晶構造

化学析出法を用いて、エオシン Y が吸着された ZnO 膜を、 $Zn(NO_3)_2$ 、DMAB、エオシン Y の混合水溶液から ITO 基板に作製した。ITO 基板は前処理工程でパラジウム触媒を吸着させたものを用いた。得られた膜について、吸着されたエオシン Y の濃度と得られた ZnO 粒子との結晶構造の関係を解析した。

溶液中のエオシン Y 濃度が増加すると、吸着されるエオシン Y の量も増加し、ZnO 粒子サイズは大きくなった。エオシン Y を添加しない溶液からは(0002)配向の ZnO 結晶が得られたが、エオシン Y を添加することで(0002)のピークは小さくなり、ランダム配向を示した。吸着されたエオシン Y 濃度の高い膜の ZnO 粒子形状は、大きな平面をもつ六方晶の構造であった。エオシン Y はウルツ鉱型 ZnO 構造の(0002)面へ吸着され、ZnO の c 軸方向の成長は抑制される。粒子は凝集し、膜は隙間なく密集した構造となった。膜の光電気化学特性は、吸着されたエオシン Y 濃度の増加に伴い、吸収フォトンの量と ZnO の導電性が増加するため改善した。

得られた膜の吸収スペクトルより、ZnO に吸着されるエオシン Y は主にダイマー種であると推定された。これは、電解析出法ではモノマー種が主に吸着される現象とは異なった結果であり、化学析出法特有の現象といえる。この原因を明らかにするために、エオシン Y の吸着分子種についてさらなる詳細な解析が必要なことを確認した。

第4章 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の化学析出におけるパラジウムの影響

化学析出法によるエオシン Y-ZnO 複合膜の作製について、前処理行程で基板表面に付与するパラジウム触媒の影響に注目した。基板表面にパラジウムが存在せず、化学析出溶液中にエオシン Y も存在しないとき、得られた ZnO 粒子は (0002)配向性の六方晶構造であった。エオシン Y のジアニオンは分子構造中の COO^- もしくは O^- を通じ ZnO の Zn 原子に配位する。エオシン Y が溶液中に存在すると、これらの置換基を通じ ZnO の (0002)面へ吸着されるため、ZnO は a 軸方向へ成長し、薄片状の粒子となった。基板表面のパラジウムの量によって、ZnO に吸着されるエオシン Y の分子種は変化し、これらは ZnO 粒子の成長に影響を与えることが分かった。パラジウムが基板表面に存在することで、エオシン Y はダイマーだけでなく脱臭素体を形成した。ZnO 粒子は凝集し、2次粒子を形成し、エオシン Y は粒子間へ取り込まれた。その結果、エオシン Y はモノマー、ダイマー、脱臭素体として吸着されることが分かった。エオシン Y の増感作用は低下し、膜の抵抗値は増加した。基板表面にパラジウムが存在しないとき、エオシン Y はモノマーとして ZnO に吸着され、高い結晶性をもっていた。光照射時における ZnO 電極の光電変換効率は、吸着されるエオシン Y モノマーが多いほど良好な傾向を示した。

ZnO 膜の光電変換効率は、ZnO の結晶構造と吸着されるエオシン Y の分子種に大きく依存していることが判明した。ZnO の結晶構造とエオシン Y 分子種はそれぞれ分けて解析する必要があることを確認した。

第5章 エオシン Y-酸化亜鉛複合膜の結晶構造と光電変換特性

ZnO の結晶構造が光電変換特性に与える影響について解析した。パラジウム触媒を付与せずに化学析出を行い、エオシン Y モノマーが吸着された ZnO 複合膜を作製した。溶液中のエオシン Y 濃度を変化させると、得られた ZnO 粒子の結晶構造も変化した。エオシン Y を添加しない液から作製した膜は(0002)にのみ強い回折ピークを示したが、

吸着されたエオシン Y 濃度が増加するにつれて、 $(10\bar{1}1)$ の強度が高くなり、その後 $(10\bar{1}0)$ ピークが高くなった。また、結晶性は低下した。得られた膜の ZnO 結晶構造の違いは、光電気化学特性に影響を及ぼした。吸着されたエオシン Y 濃度が増加すると、ZnO 結晶は小さくなり凝集体を形成するため、粒界の増加によって膜の電気抵抗が大きくなり、電子移動効率は減少した。しかし、エオシン Y-ZnO 間の相互作用は強くなるため電子注入効率は増加した。溶液中のエオシン Y 濃度 $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ から作製した膜(膜厚 $1.0 \mu\text{m}$, エオシン Y 吸着濃度 0.39 mol dm^{-3}) の内部エネルギー変換効率は 5.45% を示した。

全体の総括

化学析出法で作製したエオシン Y-ZnO 複合膜について、吸着されたエオシン Y 分子種と ZnO 結晶構造に着目し、これらが光電気化学特性に与える影響について解析した。エオシン Y-ZnO 複合膜を作製するとき、基板表面のパラジウム触媒の量によって、吸着されるエオシン Y の分子種と ZnO の結晶構造は大きく変化した。基板表面のパラジウムの量が多いと、ZnO の核生成速度が速く結晶核が次々と形成され、成長、凝集して膜は隙間を持つ構造となり、結晶はランダム配向を示す (図 6-1(a))。その過程においてエオシン Y はダイマーや脱臭素体を形成し ZnO 粒子に吸着される (図 6-2)。一方、基板表面にパラジウムが少ないと、ZnO 核の生成は遅く、結晶はゆっくりと成長する。溶液中のエオシン Y は ZnO の (0002) 面へ吸着されるため、この面への成長は抑制される。その結果、 $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$ 面が成長し、膜は密集し詰まった形状となる (図 6-1(b))。この過程において、エオシン Y はモノマーとして ZnO 粒子に吸着されるが、吸着濃度が増加すると ZnO の成長は抑制され結晶子は小さくなり、粒子は凝集しやすくなる (図 6-3)。

エオシン Y のダイマーや脱臭素体は増感作用を低下させるため、モノマーとして吸着されるとき ZnO と最も強い相互作用を示し、エオシン Y から ZnO への電子注入効

率は増加する。また、密集し詰まった ZnO 粒子からなる膜は、膜の電子移動効率を増加させる。その中で、ZnO 結晶子サイズを大きくすることは粒界を減少させるため電子移動効率に対してさらに有効である。

膜の光電変換特性について、ZnO の構造と吸着されるエオシン Y 分子種に注目したとき、ZnO 粒子の密集性、結晶子サイズ、エオシン Y モノマーの吸着が重要である。エオシン Y モノマーが ZnO の(0002)面に吸着され、c 軸方向の結晶成長が抑制される結果、薄片状になった ZnO 結晶が密集すると特性は向上する。そのためには、基板表面へ付与するパラジウム触媒の量や溶液中のエオシン Y 濃度を調整することで、析出する ZnO 粒子の構造とエオシン Y 吸着種を制御し、膜を最適化していくことが重要である。

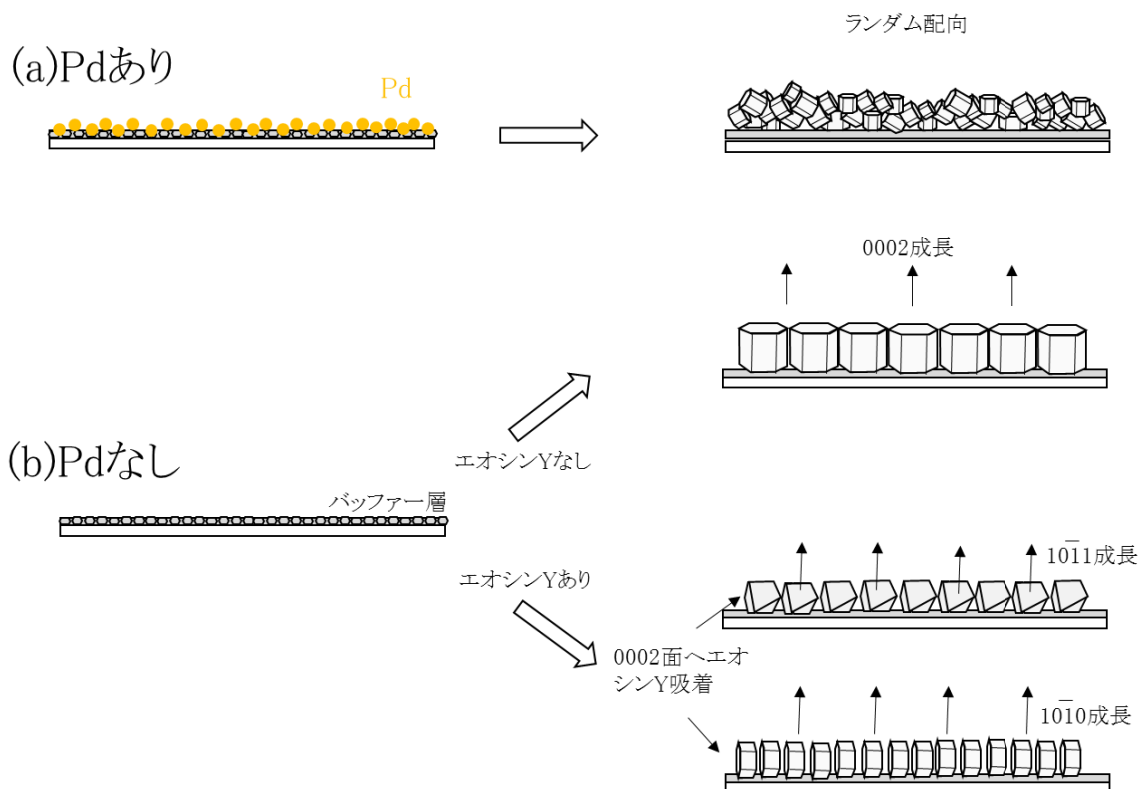


図 6-1 パラジウム、エオシン Y の有無と ZnO 結晶成長との関係

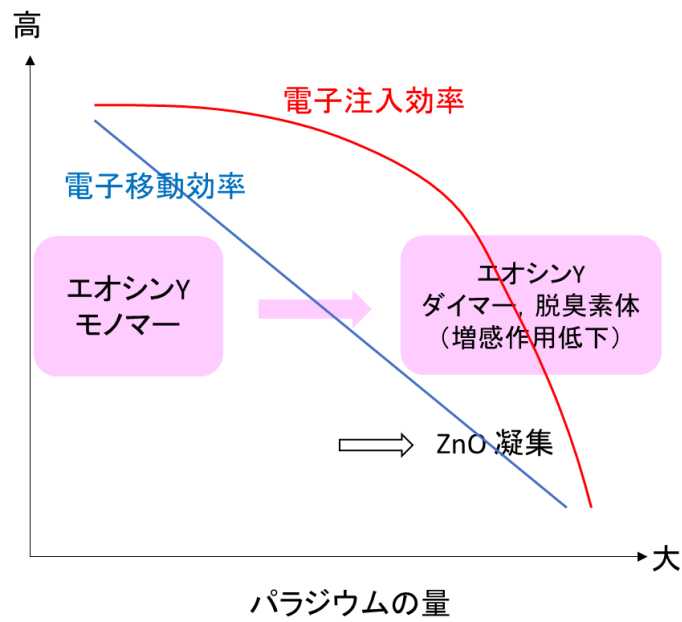


図 6-2 基板表面のパラジウムと膜の光電変換特性との関係

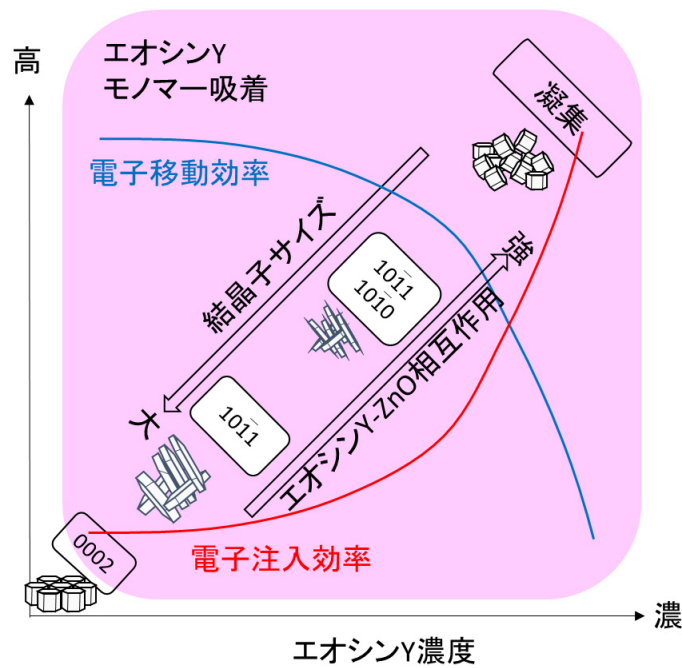


図 6-3 吸着されるエオシン Y 濃度と膜の関係 (Pd 未処理基板)

6.2 今後の展望

化学析出法を用いてエオシン Y-ZnO 複合膜を作製し、膜の形成と光電気化学特性の関係について解析した。化学析出法は非常に簡便かつ低コストで ZnO 結晶を合成することができる。この手法は非真空プロセスである点からも、電解析出法と並び将来的に様々な応用が期待できるといえる。本研究では、化学析出法でのエオシン Y-ZnO 複合膜の作製法の検討および得られた複合膜の吸着色素と ZnO 結晶との相関性を解析し、これらの構造が光電変換特性に与える影響について評価した。今後、光電変換素子への応用を実現していくためには、電極だけでなく、電解液や導電膜などその他の材料との関係も検討していく必要がある。また、本研究では、複合材料としてエオシン Y と ZnO を用いたが、他の色素を利用することもできる。めっき技術を応用しているため、めっきに使用する色素は水溶性である必要があるが、吸着された色素を脱着し、異なる種類の色素を再吸着させることも可能であることから、水溶性色素だけでなく他の色素への変換も可能である。さらに、めっき法による酸化物半導体は ZnO 以外でも作製可能であるため、他の半導体を用いた研究も期待される。これら様々な材料を組み合わせることで、光触媒や発光ダイオードといった他のエレクトロニクスデバイスへの応用展開も期待される。本研究を通じて得られた、化学析出法による複合材料の作製法や構造解析は、今後の有機-無機複合材料の応用研究に対する指針を与えるものである。

研究業績

本研究に関連する査読付き論文

- 1) S. Nagaya, H. Nishikiori ; Preparation of Dye-Adsorbing ZnO Thin Films by Electroless Deposition and Their Photoelectrochemical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 8841(2013)
- 2) S. Nagaya, H. Nishikiori, H. Mizusaki, H. Wagata, K. Teshima ; Formation Process of Eosin Y-Adsorbing ZnO Particles by Electroless Deposition and Their Photoelectric Conversion Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 11592(2015)
- 3) 永谷聡, 水寄英明, 成田博, 錦織広昌 ; 塩化スズ (IV) から作製したゾルを用いた無電解めっき前処理剤と部分めっきの検討, *表面技術*, **66**, 14 (2015)

本研究に関連する国際会議発表

- 1) S. Nagaya, H. Nishikiori ; Preparation of Dye-Adsorbing ZnO Thin Films by Electroless Deposition and Photoelectric Conversion Properties. *I.S. Plasma*, March, 2015

本研究に関連する国内学会発表

- 1) 永谷聡 ; スズのゾル溶液を用いた安定性の高い無電解めっき用前処理液の開発, *表面技術協会第127回講演大会*, 2013年3月
- 2) 永谷聡, 錦織広昌 ; パラジウム粒子上に化学析出した酸化亜鉛の色素吸着機構と光電気化学特性, *日本化学会第94春季年会*, 2014年3月

- 3) 永谷聡, 水寄英明, 高根直人, 錦織広昌 ; Sn (IV) -Ag 混合ゾルを用いた無電解銅めっき前処理液と部分めっき, *表面技術協会第131回講演大会*, 2015年3月
- 4) 永谷聡, 錦織広昌 ; 化学析出法により作製したエオシン Y 吸着酸化亜鉛粒子の結晶構造と光電気化学特性, *日本化学会第95春季年会*, 2015年3月

本研究に関連する知的財産

- 1) 「色素増感型太陽電池用の光電変換電極およびその製造方法」, *特願2013-011037*, 発明者 : 永谷聡, 出願人 : 長野県
- 2) 「無電解めっき用のセンシタイジング液および無電解めっき方法」, *特願2013-011020*, 発明者 : 永谷聡, 出願人 : 長野県

その他査読付き論文

- 1) S. Nagaya, H. Nishikiori ; Deposition of ZnO Particles by Photocatalytic Reaction. *Chem. Lett.*, **41**, 993(2012)
- 2) H. Nishikiori, S. Nagaya, T. Takikawa, A. Kikuchi, T. Yamakami, H. Wagata, K. Teshima, T. Fuji ; Formation of ZnO Thin Films by Photocatalytic Reaction. *Appl. Catal., B.*, **160**, 651(2014)
- 3) H. Nishikiori, T. Takikawa, K. Ito, S. Nagaya, H. Wagata, K. Teshima, T. Fuji ; Interaction Between Dye and Zinc in the Dye-dispersing ZnO Films Prepared by a Wet Process. *Research on Chemical Intermediate*, **41**, 6559(2015)

謝辞

本研究は、信州大学大学院総合工学系研究科 錦織広昌教授のご指導のものに行われたものであり、ここに博士論文としてまとめることができました。本研究を遂行するにあたり、常日頃よりご指導を賜り、また心温まる激励をいただきましたことをここに感謝いたします。

信州大学 手嶋勝弥教授，信州大学 田中伸明准教授には，本研究の副指導教員だけでなく本論文の審査も務めて頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

信州大学 新井進教授，青山学院大学 鈴木正教授にはご多忙にもかかわらず，本論文の審査を務めて頂きましたことを深く感謝申し上げます。

博士課程での研究にあたり，筆者の所属している長野県工業技術総合センターにおいては，職員研修の一環として取り扱っていただきました。この研修へ送り出していただいた工技センター各位，ならびに関係部署の各位に感謝申し上げます。また本研究に関する実験では，様々な設備を使用し，その際に多くの職員にアドバイスを頂戴しました。ご協力いただきました関係各位に深く感謝申し上げます。

最後に，本研究の遂行にあたり支え続けてくれた家族と両親に感謝します。

平成 28 年 3 月 永谷 聡