

氏名(本籍・生年月日) 永谷 聡(愛知県 昭和48年12月11日)

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 甲第656号

学位授与の日付 平成28年3月20日

学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第1項該当

学位論文題目 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

論文審査委員 主査 教授 錦織広昌

教授 手嶋勝弥

教授 新井 進

准教授 田中伸明

教授 鈴木 正(青山学院大学)

## 論文内容の要旨

化学析出法は、微細な酸化亜鉛(ZnO)膜を100℃以下で作製できる手法である。この手法を用いてZnO膜を作製する際に、析出溶液中に色素を添加すれば、色素が吸着されたZnO複合粒子を析出させることができる。色素-ZnO複合膜は光電変換素子への応用が期待されており、ここで使用される粒子はより微細なものが望まれている点から、化学析出法は合理的な製造法の一つと言える。これを実現していくためには、複合膜の作製法の研究だけでなく、作製した膜の構造変化や、吸着色素とZnOの相関関係について解析する必要がある。

本研究では、色素にエオシンYを用いて、化学析出法で作製したエオシンY-ZnO複合膜の構造を解析し、膜の光電気化学特性を評価した。その結果、膜構造と光電変換特性の関係について以下の知見を得た。

第2章：ZnOの化学析出では、素材表面のみ選択的に析出反応を促進させるため、化学析出前処理として表面にパラジウム触媒を吸着させる。通常、塩化第一スズと塩化パラジウムの塩酸溶液を前処理剤として用いるが、本研究で使用する素材は耐塩酸に弱いため使用できない。それらの代替品としてスズの中性ゾルを前処理剤として開発し、その効果について検討した。素材にゾルをディップコートし、素材表面にスズ化合物のゲル薄膜を形成させ、その後アクチベーティング処理によりパラジウムを素材表面に付与した。その後、めっき処理を行うことでゾルが前処理剤として利用できることを確認した。

第3章：エオシンY-ZnO複合膜を、硝酸亜鉛、ジメチルアミンボラン、エオシンYの混合液から作製した。基板はパラジウム触媒を吸着させたものを用い、吸着されたエ

エオシンYの濃度と得られたZnO粒子の結晶構造の相関関係について解析した。

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、粒子は大きくなった。エオシンYを添加しない溶液からは(0002)面の回折ピーク強度が高いZnO結晶が得られ、エオシンYを添加すると、エオシンYは(0002)面へ吸着された。結果、膜は薄片状で密集した構造となり、光電変換特性は向上した。

溶液中のエオシンY濃度に関わらず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、これは化学析出特有の現象と考えられた。この原因を明らかにするため、エオシンYの吸着分子種について詳細な解析が必要なことを確認した。

第4章：エオシンY-ZnO複合膜の作製について、化学析出工程の特徴であるパラジウム触媒の影響について検討した。パラジウムが基板表面に存在しないとき、エオシンYはモノマーとして吸着され、ZnOはa軸方向へ成長し高い結晶性を示した。パラジウムが存在すると、エオシンYは還元され脱臭素体を生成した。パラジウムはZnO核の形成を促進し、次々とZnO粒子が形成する結果、凝集し、膜はランダム配向を示した。エオシンYはその過程においてダイマーや脱臭素体としてZnO粒子間に取り込まれた。光電変換特性は、エオシンYモノマーが吸着されると向上した。エオシンY-ZnO複合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の分子種が大きく影響していることを確認した。

第5章：ZnOの構造変化と光電変換特性の関係について解析した。パラジウムを使用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。吸着されるエオシンYの濃度が増加すると、膜のXRDパターンは(1011)の強度が高くなり、その後(1010)が高くなった。吸着されるエオシンYの濃度の増加により、ZnO結晶子は小さくなる。結果、膜の抵抗が大きくなり、電子移動効率は減少した。しかしモノマー吸着されたエオシンYと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。吸着されたエオシンY濃度 $0.39 \text{ mol dm}^{-3}$ の膜から作製した膜の内部エネルギー変換効率は5.45%だった。

総括：化学析出法でエオシンY-ZnO複合膜を作製した。前処理工程にて基板表面に付与するパラジウム触媒の存在は、ZnO核生成速度の増加とエオシンYの還元反応を引き起こす。結果、得られる膜の構造は大きく変化し、これらは光電気化学特性に影響する。パラジウムの量が多いと、エオシンYはダイマーや脱臭素体を形成し、ZnO粒子は凝集するため、光電変換特性は著しく低下する。パラジウムが少ないと、エオシンYはモノマーとして吸着される。この条件で、吸着されるエオシンYの濃度が増加すると、ZnO結晶子は小さくなり凝集した。この結果、電子移動効率は減少したが、エオシンYからZnOへの電子注入効率は増加した。ZnO結晶構造とエオシンY分子種に注目すると、光電変換特性の向上には、結晶子サイズの最適化と、エオシンYモノマー種を吸着させることが重要である。