

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	㊦ 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酸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_2O_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_2O_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 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. Chapter 1 summarizes the background and previous studies. Chapter 2 describes information on materials and analytical apparatuses used in this study with explanation of the fundamental principle of the analyses. 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. 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. 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. 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. Chapter 7 summarizes the results of this study.		