

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	溶液プロセスによる酸化亜鉛マイクロ/ナノ構造体の作製と光機能材料への応用
Title(English)	Solution-Processed Zinc Oxide Micro/Nanostructures and Their Application as Photoresponsive Material
著者(和文)	井原大貴
Author(English)	Taiki Ihara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9831号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松下 伸広,川路 均,大坂 武男,富田 育義,野村 淳子
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9831号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	井原 大貴		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 松下 伸広
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub) 川路 均

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、溶液法を用いた酸化亜鉛(ZnO)マイクロ/ナノ構造体の作製プロセスの開拓及びそれらの光機能材料としての応用について記述した。

Chapter-1 では、近年精力的に研究されている酸化亜鉛マイクロ/ナノ構造体とその作製法ならびにそのうちの溶液法の特徴と利点について概説し、本研究の目的と意義について述べた。

Chapter-2 では、ソルボサーマル法により作製した ZnO 中空粒子の形成メカニズムと構造解析結果を示した。溶媒としてエチレングリコール、亜鉛原として酢酸亜鉛、pH 調整剤にはヘキサメチレンテトラミンを用い、反応温度 150°C、反応時間 1-12 h でソルボサーマル法により ZnO 粒子を作製した。反応時間を 1 時間から 12 時間へと変化させて合成を行ったところ、3 時間の時点では中心部分が密に詰まった球状の粒子であるものの、さらに反応時間を長くすると中空粒子が見られるようになり、12 時間のときには完全に中空粒子のみが形成されていることがわかった。また、反応後の上澄み溶液中の Zn²⁺の濃度変化を ICP により調べたところ、3 時間までは ZnO の析出により Zn²⁺濃度は減少するがそれ以降は上昇していき、12 時間辺りで飽和することがわかった。このことから、中心部の結晶性の悪い初期結晶が溶液中に徐々に溶解していくことで、中空粒子が形成されていくものと考えられる。さらに、球状粒子の断面を TEM により解析したところ、表面と中心部で結晶性の違いが見られ、上記のメカニズムが有力であることを確認した。また、表面の粒子の高分解 TEM 像より、得られた中空粒子は ZnO 結晶の c 面で覆われていることがわかった。

Chapter-3 では、合成した ZnO 中空粒子の熱処理による影響を調査した。合成した ZnO 中空粒子は 700°C で熱処理した場合でも中空構造が保たれていた。また、大変興味深いことに、熱処理により光の吸収端がレッドシフトすることがわかった。この原因を調べるために、XPS や IR スペクトルを測定したところ、ZnO 中空粒子中に残存した有機不純物が熱処理により分解にともなって炭素(C)ドーブがされることがわかった。可視光を吸収できる C ドーブ ZnO を可視光応答光触媒に適用可能かどうかを調査したところ、熱処理したサンプルは可視光に反応し、OH ラジカルを生成することがわかった。また、もう一つの応用として色素増感型太陽電池への応用を試みた。ZnO 中空粒子を用いて作製した太陽電池の最高効率 は 1.05% であり、市販の ZnO 粉末を用いて作製した 1.27% よりも劣っていたが、この ZnO 中空粒子をナノ粒子と組み合わせることで光の散乱層として利用することで、より高効率な太陽電池の作製が可能になると考えられる。

Chapter-4 では、水熱法による窒素(N)ドーブ ZnO の合成を行なった。一般的に N ドーブ ZnO は N₂あるいは NH₃ 雰囲気中にて高温で熱処理を行うことにより作製される場合が多く、溶液法により作製される例は極めて少ない。そこで、水熱法での N ドーブ ZnO の作製を実現するために、亜鉛のアンミン錯体に着目し、それを前駆体溶液として水熱処理を行うことで N ドーブ ZnO の合成を行なった。アンミン錯体溶液から合成した ZnO 粉末はロッド形状をしており、光の吸収端は市販の ZnO 粉末を比較して、レッドシフトを示した。また、XPS により、Zn-N の結合由来のピークを確認し、N-ドーブ ZnO が合成できていることが確認された。さらに、反応時間の増加に伴い N の濃度が増加し、反応時間により N のドーブ量がコントロールできることがわかった。

Chapter-5 では、ZnO シード層を作製した基板をアンミン錯体中で水熱処理することで、N ドーブ ZnO ナノワイヤーアレイの作製を行なった。ZnO シード層はアンミン錯体を基板上にスピコートし 100 nm 程度の厚さのシード層を作製した。このシード層に水熱処理を行うことで、XRD パターンにおいて c 軸配向性を示し、SEM で観察したところ、ZnO ナノワイヤーが基板に対して垂直に成長していることが確認された。このナノワイヤーアレイについても光の吸収端は市販の ZnO 粉末に比べてレッドシフトし、N がドーブされていると考えられた。作製した N ドーブ ZnO ナノワイヤーアレイの光電極としての特性を評価するために、光電流の測定を行なったところ、キセノンランプ照射下において、P25 (TiO₂)粉末よりも大幅に高い光電流を示した。

Chapter-6 では、本研究で得られた結果を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	井原 大貴		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	松下 伸広	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	川路 均	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes the solution-processed zinc oxide micro/nanostructures and their application as photoresponsive material. It was composed of 6 Chapters in total and the brief summary of each chapters are listed below.

Chapter 1 describes the background and the objective of the thesis. The general properties, applications and synthesis method of ZnO micro/nanostructures are described in this chapter.

Chapter-2 demonstrates the preparation of ZnO hollow microspheres by template-free solvothermal method. Reaction at 150 °C yielded highly crystalline ZnO particles, whose shape could be controlled from solid to hollow spheres by varying the reaction time. The ZnO hollow spheres were covered with c planes of wurzite structure. Low-temperature, template-free preparation of highly crystalline ZnO hollow microspheres with controllable surface morphology and orientation would be invaluable. The detailed formation mechanism of ZnO hollow microspheres by solvothermal method is also discussed.

In Chapter 3, the heat treatment for ZnO hollow microspheres and their application for visible light responsible photocatalyst and dye sensitized solar cells are demonstrated. Effect of heat treatment for ZnO hollow microspheres is discussed.

Chapter-4 demonstrates the preparation of Nitrogen-doped ZnO (N-doped ZnO) micro rods by hydrothermal method using zinc ammine complex solution as a precursor. Reaction at 100°C yielded highly crystalline rod like ZnO powder, whose size could be controlled by varying the reaction time. Low-temperature and facile preparation of highly crystalline N-doped ZnO would be invaluable. The detailed analyses for prepared samples are investigated.

In Chapter 5, the fabrication of N-doped ZnO nanowire arrays by hydrothermal method using ZnO seeded substrate is demonstrated. Fundamental experiment for fabrication of N-doped ZnO nanowire arrays and detail characterization are shown in this chapter. Reaction at 100°C yielded highly crystalline and vertically oriented ZnO nanowire arrays, whose length and diameter could be controlled by varying the reaction time.

In Chapter 6, the thesis has been summarized and the future work and possible application are also highlighted.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).