

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	井原 大貴		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	松下伸広	准教授	審査員	野村淳子	准教授
	審査員	川路 均	教授			
		大坂武男	教授			
富田育義		教授				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は "Solution-Processed Zinc Oxide Micro/Nanostructures and Their Application as Photoresponsive Material"(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)というタイトルで英文にて記述され、Chapter 1~6の6章から構成されている。

Chapter 1 "Background and Objectives of This Study"では、酸化亜鉛マイクロ/ナノ構造体の作製法に加えて、代表的な溶液プロセスの特色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ている。

Chapter 2 "Preparation of ZnO hollow microspheres covered with c planes by Template-Free Solvothermal Method"では、溶媒としてエチレングリコール、亜鉛イオン源として酢酸亜鉛、pH 調整剤にヘキサメチレンテトラミンを用いて、反応温度 150°C、反応時間 1-12 h のソルボサーマル法により ZnO 粒子を作製した。処理が 3 時間を経過すると粒子中央に中空を生じ始め、12 時間でほぼ全てが中空粒子になった。初期結晶からなる結晶性の悪い中央部が徐々に溶解される形成メカニズムを提案するとともに、得られた中空粒子が ZnO 結晶の c 面で覆われる特殊な構造をもつことも明らかにした。

Chapter 3 "Effect of Heat Treatment for ZnO Hollow Microspheres and Their Application for Visible Light Responsive Photocatalyst and Dye Sensitized Solar Cells"では、合成した ZnO 中空粒子を大気中で熱処理すると 700°C までは中空構造が維持されるものの、粒子内に残存した有機不純物が熱分解されて炭素ドープが起こり、光の吸収端がレッドシフトして可視光照射でも OH ラジカルが生成することを示した。また、この可視光応答 ZnO 中空粒子を用いて試作した色素増感型太陽電池で 1.05% の発電効率を得た。

Chapter 4 "Preparation of Nitrogen-doped ZnO Microrods by Hydrothermal Method using Zinc Ammine Complex Solution as a Precursor"では、亜鉛のアンミン錯体を前駆体溶液として水熱処理を行うことで、窒素ドープ ZnO の合成を目指した。合成した ZnO 粉末はロッド形状をしており、その光の吸収端は可視光領域まで広がり、市販の ZnO 粉末を比較してレッドシフトを示していた。また XPS において Zn-N の結合由来のピークが確認され、窒素ドープ ZnO の合成を確認された。さらに、反応時間の増加に伴って窒素濃度が増加し、反応時間によりドープ量がコントロールできることを明らかにした。

Chapter 5 "Fabrication of Nitrogen-doped ZnO Nanowire arrays on ZnO Seeded Substrate and Their Application for Photoelectrochemical Cell"では、100 nm 厚程度の 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により、窒素ドープ ZnO ナノワイヤーアレイを作製している。その試料は XRD パターンにおいて c 軸配向性を示しており、SEM 観察では 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も市販の ZnO 粉末に比べて、光の吸収端がレッドシフトする傾向にあることがわかり、窒素ドープされていることが明らかになった。この窒素ドープ ZnO ナノワイヤーアレイ(ワイヤ長 12 μm)にキセノンランプによる可視光照射を行って光電極特性を評価したところ、代表的な光触媒である酸化チタン粉末 P25 をガラス基板上に塗布して形成した電極よりも大幅に高い光電流を示した。

Chapter 6 "Conclusion"では、本研究で得られた結果と議論を総括している。

以上を要するに本論文では、低環境負荷の溶液プロセスである水熱法による酸化亜鉛の中空粒子の作製とソルボサーマル法によりナノワイヤーアレイの作製するとともに、それぞれの炭素ドープおよび窒素ドープにより可視光応答を示すことに成功している。これらは光触媒、色素増感太陽電池あるいは水素生成のための光電極など、いずれも可視光を用いた機能性材料としての応用が期待されることから、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)として十分な価値があるものと認められる。