

氏名 (本籍)	SUN LINA (中華人民共和国)
学位の種類	博士(工学)
学位授与番号	甲第 407 号
学位授与日付	平成 23 年 3 月 25 日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	Electrochemical self-assembly of nanostructured inorganic/organic hybrid thin films (無機/有機ハイブリッドナノ構造薄膜の電気化学的自己組織化)
学位論文審査委員	(主査) 教授 守 富 寛 (副査) 准教授 吉 田 司 准教授 杉 浦 隆

論文内容の要旨

The aim of the study is to learn about the chemistry between some organic molecules and inorganic compound semiconductor that governs electrochemical self-assembly (ESA) of nanostructured inorganic/organic hybrid thin films, as it is vital to construct nano-heterojunction (NHJ) hybrid solar cells in future. Organic molecules having substituents acting as anchoring groups for hybridization with n-ZnO and p-CuSCN were employed. Their properties such as redox reactions, aggregation, interfacial activity, adsorption stability were studied. Discovery of some new ZnO/dye and CuSCN/dye hybrid materials has been achieved. Through these studies, strategies for NHJ solar cells are discussed.

To understand the rules governing the process of ESA, redox reactions of eosinY (EY) in aqueous solutions in the presence and absence of Zn^{2+} were studied by spectroelectrochemical measurements to combine cyclic voltammetry and *in situ* monitoring of absorption spectra, employing optically transparent thin layer electrode (OTTLE). When Zn^{2+} is present, the reduction occurs as a two electron process coupled with complexation with two Zn^{2+} ions to bridge eosinY molecules resulting in polymeric mixed aggregates. This reaction has been identified as the key process in the electrochemical self-assembly of ZnO/eosinY hybrid thin films.

Three xanthene dyes with different anchoring groups, eosin Y (EY) with one carboxylic acid, dicarboxy-eosin Y (CEY) and sulfonated eosin Y (SEY) were employed to electrodeposit ZnO/dye hybrid thin films for studying the effect of anchoring groups on the electrochemical self-assembly (ESA) of hybrid thin films. The stability of adsorption was in the order $CEY > EY > SEY$ and the loading of dye to ZnO followed this order.

The significance of ESA as a synthetic method is flexible in designing new materials. When we use rhodamineB (RB) as a structure directing agent (SDA) to hybridize with ZnO, unique 2D nanostructure ZnO/RB hybrid film formed. Rhodamine dye molecules are reduced and co-precipitated with ZnO as found by spectroelectrochemical analysis. Almost the same behavior was observed for rhodamine 6G for which the carboxylic acid group was esterified. Selective etching ZnO or R6G resulted in 2D porous R6G and ZnO films, respectively. The new 2D nanostructure turned out to be useful for filling the gap with other solid materials for construction of NHJ devices.

CuSCN, a wide bandgap p-type semiconductor, has a capability as a hole transporting material in solid-state dye-sensitized solar cells. Highly oriented nanorod CuSCN with a high aspect ratio was obtained when bath contained excess of Cu^{2+} and in 25-50% ethanol / water mixture. Hard Lewis basic -COOH group acts as an anchor to the relatively hard Lewis acidic Zn(II) sites of ZnO, whereas soft Lewis basic amino group is expected to form stable bond with typical soft Lewis acidic Cu(I) sites of CuSCN, according to the HSAB principle. Cathodic electrodeposition of p-CuSCN in the presence of Rhodamine B (RB) and Oxazine 1(OX) having amino groups indeed resulted in CuSCN/dye hybrid thin films with significantly changed morphology and crystallographic orientation. The CuSCN/RB hybrid thin film electrodes exhibited the highest sensitized photocathodic current of about $150 \mu A cm^{-2}$ under illumination by AM 1.5 simulated sun light with the highest IPCE of 4.4% at 570 nm.

Naturally occurring amino acids have both amino and carboxylic acid groups and were tested for hybridization with ZnO and CuSCN. Biologically active tripeptide glutathione indeed hybridized both with ZnO and CuSCN, leading to alteration of crystallographic orientations and evolution of unique nanostructures. RB is also a molecule having both anchoring groups and shows compatibility in hybridization. While EY hybridizes only with ZnO and not with CuSCN, OX does just the opposite. When these dyes were mixed, strong electronic interaction was observed due to their ionic and hydrophobic affinity. When electrodeposition was carried out in the presence of both EY and OX, ternary hybrid thin films of ZnO/EY/OX and CuSCN/OX/EY could be obtained.

NHJ solar cells in ZnO/dye/CuSCN structure were fabricated. Although the overall efficiency was quite low, photovoltaic action was observed only when RB having two different anchors was used, indicating the importance of the chemical bond between molecular sensitizer and inorganic compounds.

論文審査結果の要旨

本論文は、ナノ構造を有する無機半導体と有機色素のハイブリッド薄膜が原料の混合溶液から自己組織的に電析される現象およびその支配因子の解明、新たなハイブリッド材料の獲得および全固体色素増感太陽電池（ナノヘテロ接合型太陽電池）への応用についてまとめたものである。種々の電気化学測定、分光測定、化学分析等の組み合わせにより、材料の形成機構の解明するために、複合材料の成膜を行い、その組成、ナノ構造、光学特性、光電気化学特性等を明らかにしており、注目に値する。

第1章では本研究の背景となる太陽電池の現況およびナノ構造を有する無機半導体と有機色素のハイブリッド薄膜の課題などについて述べられている。

第2章及び3章では、酸化亜鉛とキサンテン系色素の電気化学的自己組織化について、電気化学測定と吸収スペクトルのその場測定を組み合わせることで、キサンテン色素と亜鉛イオンの錯形成安定度の高い薄膜組成やナノ構造支配因子を明らかにしている。さらにキサンテン色素を電気化学的に還元することで求核性が増大し酸化亜鉛への導入量が著しく増大すること、酸化亜鉛への結合アンカーとなる酸性基N変更することでもその安定度が変動することを明らかにしている。

第4章では、新規な構造規制剤（SDA）にローダミンB（RB）を用い、ユニークな2Dナノカーテンウォール状の酸化亜鉛/RBハイブリッド薄膜ができることを新たに実証している。RBの酸化亜鉛に対する吸着安定度、RB分子自身の凝集性、界面活性の影響、RB分子の電気化学的還元によるRB固体薄膜形成が新規ナノ構造形成に重要な役割をすることを明らかにしている。反応動力学等の定量的取扱いや反応の化学量論比などについては不明な点も残されているが、この新規ナノ構造酸化亜鉛が固体素子の構築について有効な材料となることは明らかになったので、後章でさらなる検証を行っている。

第5章では、酸化亜鉛と対を成す広バンドギャップp型半導体であるチオシアン酸銅(CuSCN)について、そのナノ構造制御及び色素分子とのハイブリッド薄膜自己組織化電析について述べている。CuSCN形成の活性種を明らかにするとともに、成膜条件を制御することによってユニークなナノロッド状のCuSCN薄膜ができることを新たに実証している。さらに、やわらかいLewis酸点となるCu(I)に安定な結合が形成されることから、やわらかいLewis塩基であるアミノ基を含有する色素分子がナノ構造ハイブリッド薄膜形成に重要な役割を果たすことを明らかにしている。

第6章では、上記のHSAB則に従う複合化の原理を実証するために行った酸化亜鉛及びチオシアン酸銅に対する選択的及び協調的な電気化学的自己組織化の実験結果について述べている。結果としてカルボキシル基を有するエオシンYが酸化亜鉛とアミノ基を有するオキサジンがCuSCNと選択的に結合すること、これらが混在すると色素分子同士の組織化が起こり、両方の色素が導入された複合体ができることを新たに見いだすとともに、これらアンカー基双方を有するアミノ酸が酸化亜鉛とCuSCN双方に結合するコンパチブルなSDAとなることを明らかにしている。

第7章では以上の研究成果を踏まえ、酸化亜鉛/色素/チオシアン酸銅のナノヘテロ界面の構築およびその太陽電池特性について述べている。RBを用いた2Dナノ構造酸化亜鉛を用い、チオシアン酸銅の積層時にはパルス電解を用いるなどの工夫により積層構造が改善される可能性を明らかにしている。また、酸化亜鉛とチオシアン酸銅双方に化学結合を形成し得るRBを増感色素に用いた場合にのみ太陽電池特性が現れることを明らかにしている。得られた太陽電池の変換効率は低いですが、ナノスケールヘテロ界面を化学的原理に基づく自己組織化により構築できることを明らかにしていることは高く評価できる。

以上、本論文の成果は安価で無害かつ資源的制約の少ない材料を用いた太陽電池の実現に向けて今後の研究開発指針を与えるものである。また今後の太陽電池発電開発に向けた新たな展開を示すなど学位論文として高く評価できる。

最終試験結果の要旨

これまでの研究業績、論文内容およびその基礎となる査読付論文（出版決定済み2編、査読中1編）および国際会議発表（15編）を慎重に検討した結果、提出された学位論文は完成された内容であることと認め、平成23年2月3日に口頭試験を行った結果、合格と認められた。