

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Galvanostatic Electrodeposition of ZnO Nanosheet as Photoanode in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)
著者(和文)	GeraldEnsangTimuda
Author(English)	Gerald Ensang Timuda
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11584号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:脇 慶子,長崎 孝夫,長谷川 純,和田 裕之,田巻 孝敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11584号, Conferred date:2020/9/25, 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

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	Gerald Ensang Timuda	
	氏 名	職 名	氏 名	職 名
論文審査員	主査 脇 慶子	准教授	田巻 孝敬	准教授
	長崎 孝夫	准教授		
	長谷川 純	准教授		
	和田 裕之	准教授		

本論文は【Galvanostatic Electrodeposition of ZnO Nanosheet as Photoanode in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)】(定電流電着法を用いた ZnO ナノシートの作製及びその色素増感太陽電池への応用)と題し、英文で書かれ、全 5 章から構成されている。

第 1 章【Introduction】では、色素増感太陽電池の基礎を概観し、太陽電池における接合界面の重要性や課題について説明している。本研究では電子の移動度が高く様々なナノ構造を形成しやすい ZnO アノードの中で、特に電気伝導率が高い構造特性を持つ ZnO ナノシートに着目したと述べている。また、ZnO を色素増感太陽電池へ応用する取り組みとして、ZnO ナノシートの作製にこれまであまり研究されていない定電流電着法を用いた場合の利点と課題について記している。本研究の目的は定電流電着法を用いた ZnO ナノシートの形成メカニズムの検討及び得られた膜構造と色素増感太陽電池の効率の関係を明らかにすることであると述べている。また、ペロブスカイト太陽電池や水の光電気分解への応用の可能性についての検討も行っていると述べている。

第 2 章【Galvanostatic electrodeposition of ZnO nanosheet: effect of different applied current density and deposition time on the nanosheet morphology】では、1, 3, 5mA/cm²の電流密度で電着した ZnO ナノシートの構造を XRD 測定と電子顕微鏡観察で解析し、形成された構造の時間変化から成長メカニズムを考察している。その結果、いずれの場合も初期は単層の構造を持つ膜であるものの、成長時間がある程度経つと構造の異なる二層膜ができ、上層膜はいずれも ZnO ナノシート構造であるのに対して、下層(アンダーレイヤー)は 1mA/cm²の電流密度では緻密膜であり、3, 5mA/cm²の電流密度では微粒子からなる多孔質膜であると説明をしている。そのため、長時間の電着で膜を作製した際に 1mA/cm²電流密度で形成した ZnO ナノシートは強固な膜であるのに対して、3, 5mA/cm²の電流密度で作製した膜は容易に剥離すると述べている。その成長メカニズムとして、成長初期は(Zn₅(CH₃COO)₂(OH)₈·2H₂O (ZAH) や Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O (ZNH)のナノシート構造が形成されながら ZnO に分解され、時間が経つとナノシートが密になり膜厚も厚くなるため、電流によって発生した OH⁻が基板付近に溜まり濃度が上昇することで新たに Zn(OH)₂の核が発生し、アンダーレイヤーの形成につながったと考察している。電流値が大きい場合、電極界面の OH⁻濃度が十分に高く、溶液中にも ZnO 微粒子が形成した後、界面に凝集しながら成長していくメカニズムで説明できると結論づけている。

第 3 章【Galvanostatic Electrodeposition of ZnO Nanosheet as Photo-anode in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)】では、第 2 章で述べた 1, 3, 5mA/cm²の電流密度で電着した ZnO ナノシートの電極を用いた色素増感太陽電池を作製し、電流密度-電圧(J-V)特性、交流インピーダンス(EIS)などの測定を行った結果について説明をしている。いずれの電流条件においても 1500mC/cm²の電着電荷量で生成した ZnO 電極は、通常の ZnO 粒子から作製した多孔質電極と比べて、色素量が半分以下であるにもかかわらず、効率が 1.2~1.8 倍になることを見出している。これは、交流インピーダンス測定によって得られた界面に蓄積した電荷容量と電圧の関係から、ZnO ナノシート構造の場合においてトラップ(欠陥)準位がより伝導帯の近くに位置することで再結合が低減され、開放起電力や短絡電流の増大に寄与した可能性があると考えられている。さらに電着時間を制御し二層構造の膜厚を変化させた結果からは、電着電流密度が高くなり微粒子からなる多孔質のアンダーレイヤーが形成された場合、色素の吸着量が増えても効率の向上が見られないことから、アンダーレイヤーに形成された欠陥構造は界面の再結合を促進する可能性があり、その制御が重要であると結論づけている。

第 4 章【Prospective Other Applications: Photoanode for Perovskite Solar Cell and Solar Water Splitting】では、電着で得られた ZnO ナノシートをペロブスカイト太陽電池及び水の光電気分解へ応用した実験例を解析し、その課題について述べている。ペロブスカイト(MAPbI₃)太陽電池では、MAPbI₃膜が ZnO ナノシートを完全に被覆する必要があることを説明している。電子顕微鏡による結晶の観察結果から、ペロブスカイト膜を作製する方法として全ての原料を混ぜて結晶を成長させる One-step 法より、先に PbI₂膜を作製してから MAI 溶液に浸して結晶を成長させる Two-steps 法が適していると述べている。また、水の光電気分解への応用では、いずれの電着条件で作製した ZnO ナノシート電極を用いても水の光電気分解と思われる光電流が観測されたと述べている。電極の性能を更に定量的に評価するために、二層構造を制御し詳細な検討をする必要があると結論づけている。

第 5 章【General Conclusions】では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文は電流電着法を用いた ZnO ナノシートの形成メカニズムと色素増感太陽電池に応用した場合の電池性能への影響を解明したものであり、工学上ならびに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)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。