

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Development of nanostructured ZnO films as electron-transporting layer for perovskite solar cell applications  
(ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層への応用に向けた  
ナノ構造酸化亜鉛薄膜の開発)

氏名 Christian Mark Ocson Pelicano

### (論文内容の要旨)

ペロブスカイト化合物は高効率の太陽電池材料として活発に研究されている。その電子輸送層として主に用いられている酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の成膜には高い焼成温度を要することから、その代替材料として優れた光学的、電気的特性を有する酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )が注目されている。しかし、既存の  $\text{ZnO}$  ナノ構造膜の作製には有害物質や高度な製造工程を要する。そこで、本研究では低温( $< 100^\circ\text{C}$ )かつクリーンな手法で  $\text{ZnO}$  ナノ構造膜を作製するため、電解析出法と水中酸化法を適用し、その構造や化学組成、成長機構を調べるとともに、光電子特性を評価しペロブスカイト太陽電池の電子輸送層へ応用することを目的とした。

まず、電解析出法の条件を最適化することにより  $\text{ZnO}$  ナノロッドから成る電子輸送層を製膜した後、その上にペロブスカイト( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )と正孔輸送層(Rubrene/P3HT)を積層した太陽電池を作製した。その結果、より長い  $\text{ZnO}$  ナノロッドを成長させることによりペロブスカイトの浸透が進んでキャリア移動距離が短縮するとともに、正孔輸送層に添加した Rubrene がペロブスカイト層の粒界におけるリーク電流を抑制することにより、最大で 4.9%の変換効率が得られることを示した。

次に、水中酸化法では亜鉛膜を熱水中で酸化し、温度や pH、反応時間により様々なナノ構造を持つ  $\text{ZnO}$  膜を作製した。特に、最適化した  $90^\circ\text{C}$ 、8 時間の反応において得られる先鋭化したナノロッドを用いて最大 6%の変換効率が得られること、pH 制御によりヒステリシスが小さく耐久性に優れた光電変換特性が得られることを示した。また、 $\text{ZnO}$  膜に Al をドーピングすることにより、ナノロッドがエッチングされたナノチューブ構造が得られ、高い電子輸送性が得られることを明らかにした。

さらに、水中酸化法における反応時間を短縮するため、マイクロウェーブを用いた  $\text{ZnO}$  ナノ構造膜の作製を行った。その結果、先端形状の異なるナノロッドやハニカム構造を持つナノチューブなど多様なナノ構造が得られ、反応時間を 8 時間から 30 分まで短縮できることを示した。また、得られた  $\text{ZnO}$  は高結晶性のウルツ鉱構造をもち、ペロブスカイトを積層した膜の発光特性から高い電子輸送能を有することを明らかにした。

以上のように、ペロブスカイト太陽電池への応用を目的として、2 種類の  $\text{ZnO}$  ナノ構造膜の低温合成法を検討した結果、電解析出法に比べてより簡便な水中酸化法によって優れた電子輸送性能が得られ、本手法が  $\text{ZnO}$  を用いた光電子デバイスにおいて有用であることを示した。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として主に用いられている酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の代替材料として、低温( $< 100^\circ\text{C}$ )かつクリーンな手法で合成が可能な酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )のナノ構造膜を作製するため、電解析出法と水中酸化法を適用し、その構造や化学組成、成長機構を調べるとともに、光電変換特性を評価することを目的としている。

第1章では、ペロブスカイト太陽電池に関する研究背景や  $\text{ZnO}$  ナノ構造膜を電子輸送層に用いる本研究の目的について述べている。

第2章では、電解析出法の条件を最適化することにより  $\text{ZnO}$  ナノロッドから成る電子輸送層を製膜し、その上にペロブスカイト( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )と正孔輸送層(Rubrene/P3HT)を積層した太陽電池を作製している。その結果、より長い  $\text{ZnO}$  ナノロッドを成長させることによりペロブスカイトの浸透が進んでキャリア移動距離が短縮するとともに、正孔輸送層に添加した Rubrene がペロブスカイト層の粒界におけるリーク電流を抑制することにより、最大で 4.9%の変換効率が得られることを示している。

第3章では、水中酸化法において亜鉛膜を熱水中で酸化する温度や pH、反応時間を制御することにより様々なナノ構造を持つ  $\text{ZnO}$  膜を作製している。特に、最適化した  $90^\circ\text{C}$ 、8 時間の反応において得られる先鋭化したナノロッドを用いて最大 6%の変換効率が得られること、pH 制御によりヒステリシスが小さく耐久性に優れた光電変換特性が得られることを示している。

第4章では、 $\text{ZnO}$  膜に Al をドーピングすることにより、ナノロッドがエッチングされたナノチューブ構造が得られ、高い電子輸送性が得られることを明らかにしている。

第5章では、水中酸化法における反応時間を短縮するため、マイクロウェーブを用いた  $\text{ZnO}$  ナノ構造膜の作製を行っている。その結果、先端形状の異なるナノロッドやハニカム構造を持つナノチューブなど多様なナノ構造が得られ、反応時間を 8 時間から 30 分まで短縮できることを示している。また、得られた  $\text{ZnO}$  は高結晶性のウルツ鉱構造をもち、ペロブスカイトを積層した膜の発光特性から高い電子輸送能を有することを明らかにしている。

以上のように、本論文ではペロブスカイト太陽電池への応用を目的として、2種類の  $\text{ZnO}$  ナノ構造膜の低温合成法を検討した結果、電解析出法に比べてより簡便な水中酸化法によって優れた電子輸送性能が得られ、本手法が  $\text{ZnO}$  を用いた光電子デバイスにおいて有用であることを示しており、学術的に意義がある。よって、審査委員一同は、本論文が博士(工学)論文として価値あるものと認めた。