

アニサ アディウェナ プトリ

氏名	ANISSA ADIWENA PUTRI
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1173号
学位授与の日付	2020年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	STUDY ON BISMUTH OXYIODIDE FOR PHOTOVOLTAIC CELL APPLICATION (太陽電池応用のためのビスマス酸ヨウ化物に関する研究)

論文審査委員	主査	教授	曾我 哲夫
		准教授	加藤 正史
		准教授	岸 直希

論文内容の要旨

Study on the synthesis and deposition of bismuth oxyiodide (BiOI) by several methods onto the FTO glass substrates have been carried out. First, I prepared BiOI films by the modified successive ionic adsorption and reaction method (SILAR). The characters of BiOI were matched to the previous research done by other researchers which was confirmed by some analysis. I applied the different angle during dip-coating process in a modified SILAR which resulted in the different properties of BiOI films, like the optical properties, crystallinity, size, and morphology of BiOI films. The perpendicular substrate resulted in the thinner films which had the best performance with the J_{sc} and V_{oc} up to 1.47 mA/cm^2 and 0.465 V in the BiOI solar cell structure.

Second, I explored the BiOI preparation by using the different concentration in a modified SILAR. It also resulted in the different properties of BiOI films. Precursor concentration could direct the BiOI growth which was shown by the increase in the solar cell performance of BiOI cell up to the concentration of 7 mM and the performance

decreased due to the prepared solutions from 8 up to 10 mM. The maximum J_{sc} was 2.2 mA/cm^2 .

Instead of dip-coating SILAR, BiOI could be prepared by a combination of SILAR and spin-coating, namely spin-SILAR. I did the spin-SILAR deposition for BiOI film preparation for the first time. The resulted films by spin-SILAR were BiOI which were confirmed by XRD and Raman analysis. A good quality of BiOI film could be obtained by spin-coating process although the washing step was eliminated. However, the resulted performance was not higher as the previous work. It achieved the best solar cell parameter of $612 \mu\text{A/cm}^2$; 0.446 V ; and 0.103% for its J_{sc} , V_{oc} , and PCE, respectively.

By another method, BiOI also could be prepared by deposition of BiOI powder via doctor blade. I found a total different morphology of resulted BiOI from the previous resulted BiOI by a modified SILAR. I obtained the sheet-like materials instead of the flaky materials although its crystal pattern was in line with the JCPDS data of BiOI and previous research by some researchers. I made an annealing treatment on those BiOI films which had the effect on the chemical and physical properties, also their photovoltaic activity. Due to the annealing treatment at 300 , 450 , and $550 \text{ }^\circ\text{C}$, it allowed the transformation from BiOI to $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. The heated material at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ might be $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ and it showed the best photovoltaic cell performance in comparison to other materials.

Last, I prepared $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{TiO}_2$ by annealing of BiOI/TiO_2 films at $450 \text{ }^\circ\text{C}$. These materials could be utilized as the photoanode in DSSC by slip-casting preparation. A ratio 1:4 for $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}:\text{TiO}_2$ showed the best efficiency among the photovoltaic devices, which up to 1.9% with the dye involvement and 0.083% for $100\% \text{ Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ without using the dye. Therefore, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ also can act as the material for photovoltaic device besides its good performance for photocatalyst.

To sum up, I highlighted that the way in the synthesis of BiOI could result in the different property of BiOI which had the consequence on the different photovoltaic performance of BiOI and BiOI derivation. BiOI and its family member could show the photovoltaic activity although it is very low.

論文審査結果の要旨

本論文はビスマス酸ヨウ化物 (BiOI , $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 等) の合成と評価、及びその光起電力特性についての研究をとりまとめたものである。

第1章は序論であり、太陽電池開発の研究動向、太陽電池の原理、太陽電池材料としての BiOI の位置づけ等を明確にし、本論文の目的を述べている。

第2章では SILAR(successive ionic adsorption and reaction)法による BiOI の成膜において、引き上げる角度が BiOI 薄膜の特性に及ぼす効果について詳しく述べ、光起電力特性を明らかにしている。角度を変えて BiOI を成膜した時の光学的性質、結晶サイズ、モホロジーを示し、SILAR 法による BiOI の形成メカニズムについても言及している。また、角度を大きくすることによって太陽電池の変換効率が向上することを明らかにした。

第3章では SILAR 法により原料の濃度を変化させて BiOI を成膜し、濃度が BiOI 薄膜に及ぼす影響について詳しく述べている。濃度を増加することによって BiOI の膜厚は厚くなってバンドギャップは小さくなるが、フレーク状やロッド上の結晶が多く形成されるため、太陽電池の変換効率は 7mM あたりに濃度の最適値があることを明らかにしている。

第4章では BiOI の合成法として新たに spin SILAR 法を提案し、この方法で作製した BiOI の光学的性質、結晶サイズ、モホロジーを明らかにした。従来のディップ SILAR 法による BiOI は膜厚の増加と共に表面の凹凸が増すが、spin SILAR 法では比較的平坦で緻密な膜が得られた。また、spin SILAR は引き上げ時間が短縮でき、リンスが不要のために成膜時間を大幅に短縮することが可能となった。一方、 BiOI 膜は比較的平坦であるために表面積が小さくなり、太陽電池の変換効率は低下した。

第5章ではドクターブレードで作製した BiOI のアニール効果について述べている。アニール温度の増加により BiOI は $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, Bi_2O_3 と徐々に変化することを X 線回折等から明らかにし、ラマン散乱、表面モホロジー、光吸収係数等の結果も併せて結果を論じている。太陽電池の変換効率は 300°C でアニールした $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ が最適であることも示した。

第6章では混合割合を変化させた $\text{TiO}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ コンポジットから太陽電池を作製し、その光起電力特性について論じている。まず混合割合を変化させた $\text{TiO}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ コンポジットを X 線回折、ラマン散乱、走査電子顕微鏡、吸収係数等で評価し、電気化学セルと色素増感太陽電池を作製した。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ の割合を増すと電気化学セルの短絡電流と開放電圧は共に徐々に増加するが、色素増感太陽電池の変換効率は $\text{TiO}_2:\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ が 4:1 の時に最高となり、従来の TiO_2 による色素増感太陽電池より向上することを示し、この違いをエネルギー準位から説明した。

以上の様に、本論文はビスマス酸ヨウ化物の成膜技術、光学的性質、結晶学的性質、光起電力特性等をまとめたものであり、6編の審査有論文としてまとめられている。得られた結果は次世代の太陽電池材料や光触媒材料の基礎研究としての価値が高く、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。