

論文内容要旨 (和文)

孫 28年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

分野

氏 名 孫 鶴



論文題目

Electrode Nanomaterials and Systems for Conversion and Storage of Solar Energy
(ナノ電極材料を用いる太陽光エネルギーの変換と貯蔵システムの研究)

世界のエネルギー消費の80%を供給している化石燃料は、エネルギー需要の増大に伴い、急速な資源枯渇に直面している。地球温暖化の変動はまた、環境的に持続可能な再生可能エネルギー変換および貯蔵技術に対する緊急の必要性を課す。本論文では、ナノ電極材料を用いる太陽光エネルギーの変換と貯蔵システムの研究を行った。持続可能な太陽エネルギー変換システムとして、印刷可能な酸化亜鉛系色素増感太陽電池(DSSCs)が研究されている。太陽電池性能の差異の起源を理解するために、ZnOナノ結晶の正確な構造制御が構造指向剤の存在下でマイクロ波アシスタント水熱反応により達成された。露出結晶面の電子輸送、電子注入、および再結合反応を、光強度変調制御光電圧(電流)分光法によって調べた。太陽光発電をより広く利用するためには、太陽光の不安定性の限界を克服するために大規模な蓄電システムが必要である。バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)による再生可能な電力の貯蔵は、3D印刷によるフロー装置を製造し、アンモニアスラグから回収されたバナジウム電解質を使用することによって研究されている。また、化学燃料への貯蔵は最終的な目標として、メタルフリー水分解触媒と結合される3D電極やフロー装置の製作によっても挑戦されてきた。最終結論と再生可能エネルギーシステム実現の見通しをまとめた。

本論文では、太陽光エネルギーの変換と貯蔵双方の重要課題について、独自の手法による酸化亜鉛ナノ電極材料の開発とデバイスシステムの評価に取組み、以下の章立てにて作成した。本博士論文は全部で八章から構成された。

第1章では、資源的制約無く安価に量産可能な有機太陽電池と再生可能電力貯蔵技術の重要性を議論した。

第2章では、マイクロ波水熱反応による酸化亜鉛ナノ微粒子の合成に取組み、露出結晶面が高度に規制された材料の作り分けに成功した。主な露出結晶面が(102)面の粒子と、(100)面の粒子の2種類の酸化亜鉛ナノ結晶の合成に成功した。

第3章ではそれを用いた色素増感太陽電池の評価に取組み、電流と電圧の顕著な相違を見出した。市販の酸化亜鉛と比較して(102)面を持つ酸化亜鉛では高い短絡電流を得られ、(100)面を持つ酸化亜鉛では高い開放電圧を得られた。短絡電流の増大は(102)での色素吸着密度が高いことが関係していると考えられた。電圧の違いは第4章で光電気化学分析によって議論した。

第4章ではインピーダンス法、IMPS/IMVS法による電荷再結合反応と輸送動力学的の定量評価に取組み、バンドエネルギー構造が電圧相違の起源であることを見出した。(100)面が高い開放電圧を持つ理由は高い再結合抵抗ではなく、伝導帯位置がほかの酸化亜鉛より高いのことが原因であると確認された。

第5章では卑な酸化還元電位を有するコバルト錯体電解質と、高整流性色素の組合せにより、従来の酸化亜鉛型太陽電池の弱点であった電圧を1 V超にまで改善する成果を得ると共に、電流を抑制する因子を明らかにした。また、スクリーン印刷方法によって柔軟導電基板を用いてフレキシブルな高電圧太陽電池の作製を成功した。

第6章では、アンモニアスラグから回収されたバナジウム電解液を3Dプリンターによって作製したフローセルに用いたレドックスフロー電池の試作と評価に成功した。溶液法を用いて不純物を沈殿させることで、バナジウムを溶液として回収することに成功し、バナジウムレドックスフロー電池の電解液として利用可能であることを確認した。

第7章では水電解による再生可能電力の化学燃料への変換に取組み、3Dプリンター手法による立体電極の作製と電解液フローによる高速電解に成功した。カーボンフェルトを用いた電解フローセルでは、流速によって電解電流値が変化することが確認され、電極表面での気泡の付着が反応面積の低下を引き起こすと考えられた。それを改善するために、3Dプリンターを用いて、立体的で気泡が溜まらない構造をもった電極を作製する事に成功した。

第8章において、全体を総括し、再生可能エネルギー100%社会の実現に向けた課題の抽出と展望を述べている。

以上、博士論文内容要旨を記した。

論文内容要旨 (英文)

孫 28年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻 分野

氏 名 孫 鶴



論文題目

Electrode Nanomaterials and Systems for Conversion and Storage of Solar Energy

With the growing demand for energy, fossil fuels, which are supplying 80% of all energy consumption in the world, are facing rapid resource depletion. The global climate change also imposes an urgent need for environmentally sustainable renewable energy converter and storage technologies. In this thesis, research on electrode nanomaterials and systems for conversion and storage of renewable energy has been conducted. As a sustainable system for conversion of solar energy, printable zinc oxide based dye-sensitized solar cells (DSSCs) has been studied. In order to understand the origin of the differences of solar cell performance, precise structure control of ZnO nanocrystals has been achieved by microwave-assistant hydrothermal reaction in the presence of structure directing agents. Electron injection, back reaction, as well as electron transport dependent on the preferentially exposed crystal facets have been studied by employing light and voltage modulated photoelectrochemical measurements. Storage of renewable electricity by vanadium redox flow battery (VRFB) has been studied by fabricating a flow device by 3D printing and employing vanadium electrolyte recycled from ammonia slag. The ultimate goal of conversion into chemical energy has also been challenged by fabrication of 3D electrodes to be combined with organic electrocatalyst for water splitting. Final conclusion and outlook for realization of renewable energy system are summarized.

The thesis is composed of the following 8 chapters.

Chapter 1. Introduction – the need for sustainable renewable energy system

Chapter 2. Microwave-assistant hydrothermal synthesis of structure controlled ZnO nanocrystals

Chapter 3. Dye-sensitized solar cells employing structure controlled ZnO nanocrystals

Chapter 4. Back reaction and transport kinetics studied by light and voltage modulated photoelectrochemical measurements

Chapter 5. High voltage ZnO solar cell employing rectifying dye and cobalt redox

Chapter 6. Redox flow batteries fabricated by 3D printing and employing recycled vanadium as electrolyte

Chapter 7. Electrocatalytic conversion of renewable electricity into chemical fuels

Chapter 8. Conclusions and outlook of the study

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成31年 2月 6日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 吉田 司 印
 副査 岡田修司 印
 副査 増原陽人 印
 副査 松嶋雄太 印
 副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 物質化学工学専攻 氏名 孫 鶴		
論文題目	Electrode Nanomaterials and Systems for Conversion and Storage of Solar Energy (ナノ電極材料を用いる太陽光エネルギーの変換と貯蔵システムの研究)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成31年 1月22日～ 平成31年 1月29日
論文公聴会	平成31年 1月29日	場 所	10号館4階会議室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成31年 1月29日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>本博士論文は、太陽光エネルギーの変換・貯蔵システムの構築を目的とした、独自の手段によるナノ電極材料の合成とその評価、デバイス解析等に取組んだ研究であり、以下の8章により構成される。第1章では、エネルギー・環境問題を概観し、最新の動向をまとめると共に、資源的制約無く安価に量産可能な有機太陽電池と再生可能電力貯蔵技術の重要性を議論した。第2章では、マイクロ波水熱反応による酸化亜鉛ナノ微粒子の合成に取組み、露出結晶面が高度に規制された材料の作り分けに成功した。第3章では上記酸化亜鉛を用いた色素増感太陽電池の評価に取組み、電流と電圧の顕著な相違を見出した。色素吸着密度の高さが電流増大に寄与することを解明した。第4章では電圧相違の起源を明らかとすべく、インピーダンス法、IMPS/IMVS法による電荷再結合反応と輸送動力学の定量評価に取組んだ。開放電圧の相違は再結合抵抗によらず、(100)優先露出酸化亜鉛の伝導帯位置が貴であることが高電圧化の要因であると確認された。第5章では卑な酸化還元電位を有するコバルト錯体電解質と、高整流性色素により、酸化亜鉛型太陽電池の電圧を1V超に改善すると共に、電流抑制因子を明らかにした。第6章では、アンモニアスラグから回収されたバナジウム電解液を3Dプリンターによって作製したフローセルに組合せたレドックスフロー電池の試作と評価に取組んだ。再生バナジウムは高純度V₂O₅から調製した電解液に匹敵する性能を示すが、残留不純物によってサイクル安定性が低下する課題が明らかとなった。同時に、電気化学研究における3D印刷の有用性を確認した。第7章では水電解による再生可能電力の化学燃料への変換に取組み、立体電極の作製と電解液フローによる高速電解に成功した。電極表面への生成物気泡の付着が電流低下を引き起こすことを示し、フローシステムによる高速電解の重要性を示した。第8章において、全体を総括し、再生可能エネルギー100%社会の実現に向けた課題の抽出と展望を述べている。</p> <p>本研究の成果の一部は、3報の学術論文(英文)として掲載されており、うち1報(Electrochemistry誌)はH29年度電気化学会論文賞を受賞している。また、国際会議において計17件の発表を行っており、成果は十分である。</p> <p>以上を総合的に判断し、本論文に関する研究及びその成果は、博士(工学)学位論文の研究としての水準を満たしているため、合格と判断した。なお、本論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は学位論文を中心とした45分の口頭発表、ならびに35分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。</p>			