

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21188

研究課題名(和文) 超高感度磁気センサを用いた電流分布可視化システムと電池開発への応用

研究課題名(英文) Visualization system of electrical current distribution using highly sensitive magnetic sensor and its application to the cell development

研究代表者

堺 健司 (Sakai, Kenji)

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：40598405

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電流が作る磁場分布を計測して電池内の電流分布を評価する装置を開発し、次世代の太陽電池である色素増感型太陽電池の特性と電流分布の関係を調べた。その結果、太陽電池を構成する色素や触媒材料が異なっても太陽電池の電気的特性が大きく低下しない限り、セル内での電流分布は均一であることが分かった。一方、太陽電池の電気的特性が大きく低下した場合は、その内部で電流分布に変化が生じることも分かった。さらに、太陽電池の内部構造を詳しく解析可能な交流インピーダンス解析を磁気計測により行えることも実証した。この成果を応用し、これまでの測定法では困難であった局所領域の交流インピーダンス解析も期待できる。

研究成果の概要(英文)：To evaluate the electrical current distribution inside a cell, magnetic measurement system which can detect a magnetic field distribution generated from an electrical current was developed. Using the developed system, the electrical current distribution of a dye sensitized solar cell was measured and the correlation between the electrical current distribution and the electrical characteristics of solar cells were investigated. As a result, the electrical current distribution inside one solar cell was almost uniform in spite of the dye and catalysis material of solar cell. However, the electrical current distribution changed when the electrical property of solar cell showed a low performance. Moreover, a new evaluation method of AC impedance using magnetic measurement was demonstrated which can analyze internal structure of solar cell. This result suggests the analysis of AC impedance at localized region which is difficult using a conventional AC impedance measurement system.

研究分野：計測システム工学

キーワード：HTS-SQUID 磁気センサ 色素増感型太陽電池 磁場計測 電流分布 交流インピーダンス 色素 触媒

## 1. 研究開始当初の背景

環境負荷の低減や近年の電力不足に対応するため、太陽電池や燃料電池などの開発が盛んに行われ、電池の高性能化が求められている。しかし、電池の特性は様々な因子が関係しており、電池の特性改善に繋がる因子を特定することは容易でない。また、電池内部で起こっている反応も、完全に解明されていない場合もある。従って、電池の内部で生じる反応を詳細に解明することが、電池の特性改善につながると考えられる。

一方、電池の電気的特性の評価では、電圧・電流特性を測定することが広く行われている。この測定で得られる情報は測定対象に取り付けた電極間の情報であり、電池内部の詳細な電気的特性を非破壊で簡便に評価する手法は、現在までに確立されていない。

本研究では電池内部の電流が作る磁場を測定し、電池内を流れる電流の分布状態を推定する方法を提案し、それを実現するための装置開発を行った。また、開発した装置を用いて電池内部の電流分布を推定する電池内部の評価方法を検討した。

## 2. 研究の目的

### (1) 超高感度磁場分布計測装置の開発

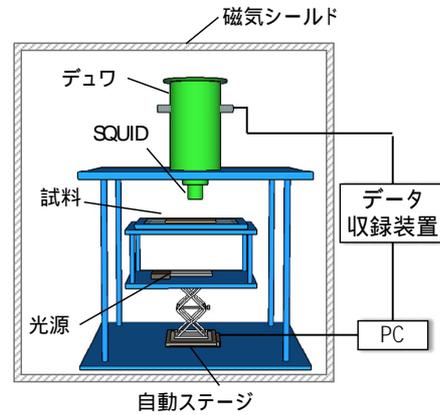
電池内部の電流変化を正確に検出するには、微小な磁場変化を検出する必要がある。そこで、最も高感度な磁気センサである超伝導量子干渉素子(SQUID)を用いた磁場分布計測装置を開発し、電池内を流れる電流の可視化を目指した。また、2つのSQUIDを用いて測定試料と平行な磁場の2成分を検出し、電流の大きさと向きを推定することも目指した。

### (2) 色素増感型太陽電池内を流れる電流分布の評価

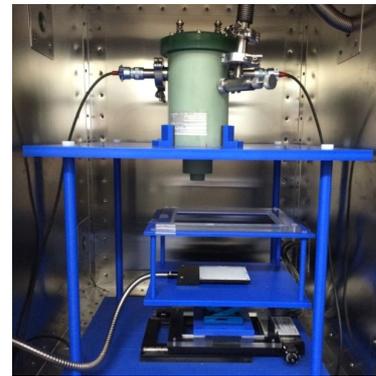
この研究項目では、開発した磁場分布測定装置を用いて、色素増感型太陽電池内を流れる電流の可視化を目的とした。色素増感型太陽電池は、低コスト、折り曲げ可能など付加価値の高い太陽電池であるが、発電効率の低さ、耐久性の問題により実用化には至っていない。そこで、色素増感型太陽電池を構成する材料を変えて太陽電池セルを作製し、構成材料や電流-電圧特性( $I$ - $V$ )特性と電流分布との相関性を調べることを行った。

### (3) 磁気計測による電池の交流インピーダンスの推定

開発した装置で測定した磁場分布から電池



(a) 装置の構成



(b) 装置の様子

図 1 超高感度磁場分布計測装置の構成と開発した装置の様子

内部の電流分布を推定できることは明らかになったが、色素増感型太陽電池のように複数の材料で構成された電池では、複数の界面が存在する。このような系では、電流分布に変化が現れた場合、どの材料(どの界面)に起因して電流の変化が起きているのかを特定することは難しい。そこで、各界面の情報を分離して解析可能な交流インピーダンス解析を応用し、磁気計測により交流インピーダンスを推定する手法の実証を目的として研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 超高感度磁場分布計測装置の作製

超高感度磁気センサのSQUIDは超伝導状態で動作するため、SQUID素子を冷却する必要がある。今回は実用性も考慮し安価で冷却機構がシンプルである液体窒素で動作可能な高温超伝導SQUIDを使用した。電流の向きと大きさを推定するため、試料と平行な磁場の2成分が検出できるように2枚のSQUID素子を配置しこれらを冷却するデュワを作製した。

測定試料は xy ステージに固定上に固定し、SQUID 素子を含むデュウは試料の上部に設置している（図 1）。また、太陽電池に光を照射し発電を行うために、試料の下側に光源を設置できる構成とした。試料はガラス基板上に設置し、下からの光源で発電を行い、その際に流れた電流が発生する磁場を上部に設置した SQUID で測定する。SQUID は非常に高感度であり、環境磁場にも影響されるため、測定装置を磁気シールド内に設置し環境磁場の低減を行った。磁気シールド内の装置は、シールド外部に設置した PC による遠隔操作で制御し、試料上部の磁場分布を自動で測定する構成となっている。

## (2) 色素増感型太陽電池の作製方法

色素増感型太陽電池は導電性ガラス、二酸化チタンの薄膜、色素、電解質溶液、触媒層から構成される。今回の実験では色素と触媒層の材料を変え、太陽電池を作製した。色素には、高効率な特性を示すルテニウム錯体と、効率は高くないが低価格な有機色素のエオシンを使用し、触媒層には白金と炭素を使用した。これらを組合せ、4 種類の太陽電池を作製し、 $I$ - $V$  特性と開発した装置を用いて電流分布を測定した。

## (3) 色素増感型太陽電池から発生する交流磁場の周波数応答評価

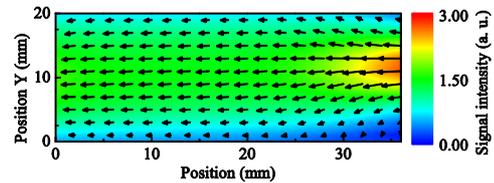
この測定では、測定試料に交流電圧を印加し、その際に試料内を流れる交流電流が発生する磁場を開発した磁気計測システムで検出した。印加交流電圧の周波数を低周波から高周波まで変化させ、検出した磁場の周波数特性を評価し、一般的な交流インピーダンス評価装置で測定した結果と比較した。

印加する交流電圧は 30 mV (peak to peak) でバイアス電圧 0.1 V、太陽電池には光を照射せずに測定を行った。印加電圧の周波数は 1 ~ 10 kHz の間で変化させた。測定には、色素にルテニウム錯体を使用し、触媒に白金を使用した電池 (DSSC A) と炭素を使用した電池 (DSSC B) の 2 種類を作製し使用した。

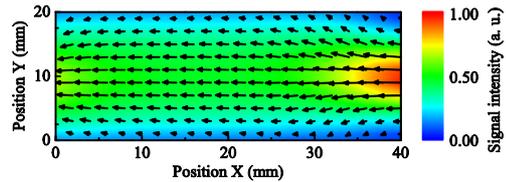
## 4. 研究成果

### (1) 超高感度磁場分布計測装置の特性

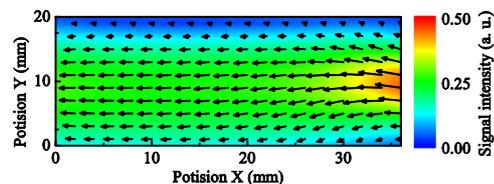
作製した実際の計測システムは図 1(b) に示した通りであり、2 つの SQUID を液体窒素で冷却し、安定して動作することを確認できた。また、導線を通る電流が発生する磁場分布を 2 つの SQUID で検出し合成した結果、実際の電流の方向と大きさに対応したマッピ



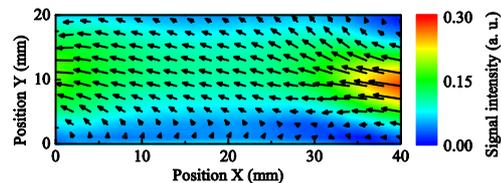
(a) ルテニウム錯体と白金触媒



(b) エオシンと白金触媒



(c) ルテニウム錯体と炭素触媒



(d) エオシンと炭素触媒

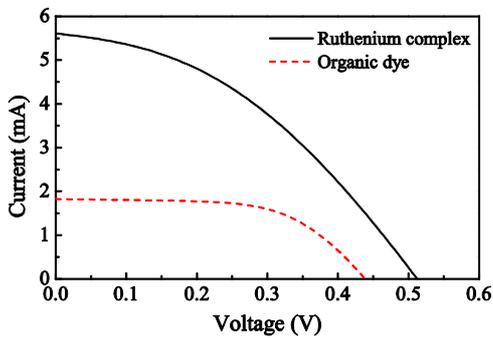
図 2 色素と触媒に異なる材料を用いた色素増感型太陽電池の電流分布マッピング

ングを取得できることが分かった。このマッピングは電流を流す向きや大きさに依存して変化することも確認しており、SQUID 直下を流れる電流を正しく測定できていることも確認できた。

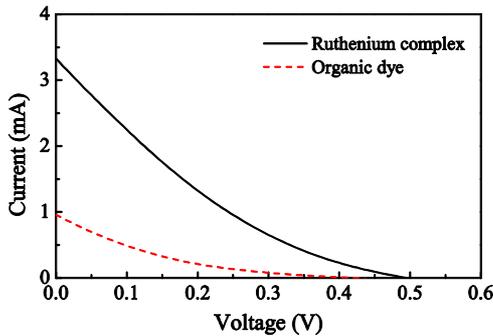
この結果より、電池内の電流が作る磁場の高感度計測を実現し、電流分布を推定できることが示せた。色素増感型太陽電池は屋外だけでなく屋内でも使用されることが想定されており、光の強度が弱い状態でも安定して使用できることが求められる。このような低照度時には太陽電池内の電流が小さくなるが、開発した高感度計測装置を使用することで、このような低照度環境における電流分布評価も可能と考えられる。

### (2) 特性が異なる色素増感型太陽電池の電流分布

材料が異なる 4 種類の太陽電池を作製し、それぞれの電流分布を測定した結果を図 2 に



(a) 白金触媒



(b) 炭素触媒

図 3 モジュール型色素増感型太陽電池の電流分布マッピング

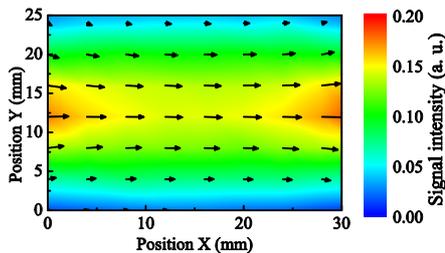


図 4 導電性ガラスを流れる電流分布のマッピング

示す。測定は作製した太陽電池中心部 30 mm × 40 mm の範囲で行った。図 2 のカラスケールは、2 つの SQUID で検出した信号をベクトル合成した場合の強度を示しており、矢印はベクトル合成で得られた方向、つまり電流の流れる方向を示している。

一般的に色素増感型太陽電池の特性は、ルテニウム錯体、白金触媒を用いた場合に向上することが知られている。図 2 に示したマッピングの強度に注目すると、ルテニウム錯体と白金触媒を用いた場合に強度が一番大きく、エオシンと炭素触媒を用いた場合に強度が大きく低下していることが分かる。これは電池内を流れる電流が材料に依存していることを示しており、図 3 の  $I-V$  特性の結果と

一致していることも確認できる。

また、電流の流れる方向や強度の分布はオシンと炭素触媒を用いた場合に変化が見られたが、それ以外の太陽電池では同様のマッピングとなった。ここで、全てのマッピングで右側中央部の強度が大きくなっているのは、測定のために取付けた導線に電流が集中していることを示している。この結果より、太陽電池の特性が大きく低下した場合は、電池内の反応が一様に起こっていない可能性も推測できる。逆に、色素や触媒の組合せが特性を極端に低下させない限り、太陽電池内セルを流れる電流分布に影響を与えないことも分かった。

図 5 は今回の研究で用いた導電性ガラス内を流れる電流分布を調べたものであり、導電性ガラスの導電層では均一に電流が流れていることが分かる。従って図 2 (d) に示された電流分布の変化は導電性ガラスではなく、太陽電池を構成する材料に起因すると言える。

以上の結果から、太陽電池の材料を変え、その電流分布の変化を実際に計測できることを示すことができた。これまでに色素増感型太陽電池の構造を変え、その際の電流分布がどうなるかをシミュレーションにより検討した報告例はあるが、実際に電池内を流れる電流分布を計測し、太陽電池の  $I-V$  特性と比較した報告例はなく、本研究の成果はインパクトが大きいものである。

今後は複数の太陽電池セルを接続したモジュール型太陽電池の電流分布を評価し、実用化された場合の使用形態でどのような電流分布を示すかを検討する評価にも適用可能である。また、太陽電池以外の電池評価にも適用できると考えられ、高性能電池の実現に向けて電池内部の詳細な機構解明に役立つことが期待できる。

しかし、前述したように、この実験で太陽電池を構成する材料により電流分布が変化することは明らかとなったが、この結果から具体的にどの材料に起因して電流分布が変化するかを推定するのは困難である。そこで、電池などの電気化学反応を詳細に解析できる交流インピーダンス解析手法と本研究で開発した磁場分布計測装置を組合せ、上記の問題を解決する新規計測法の検討を行ったのが次節の研究結果である。

### (3) 色素増感型太陽電池から発生する交流磁場の周波数特性

色素増感型太陽電池に交流電圧を印加し、

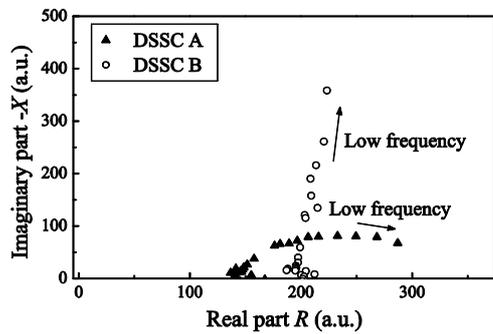


図 5 交流電圧を印加した際に色素増感型太陽電池から発生する磁場の周波数応答

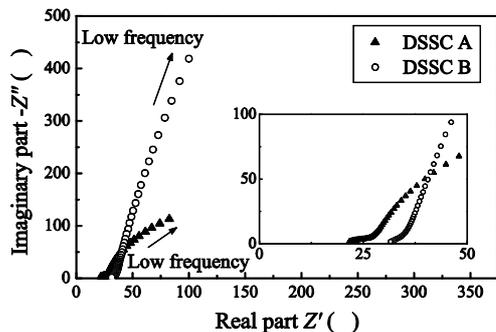


図 6 色素増感型太陽電池の交流インピーダンス

その際に発生する磁場の周波数特性を測定したものが図 5 である。実際に測定する値は電流に比例する磁場であり、この値はインピーダンスの逆数の次元をもつことになる。今回は交流インピーダンスの周波数特性と比較を行うため、測定した磁場の逆数を求め、実部と虚部の値をプロットしたものを図 5 に示している。

交流インピーダンスの測定では試料の非線形応答を避けるため、印加交流電圧を小さくする必要があり、今回の磁場計測の場合も印加磁場の強度を 30 mV と小さくしている。この場合、試料に流れる電流も小さくなり発生する磁場強度も小さくなるが、今回は開発した高感度磁気計測装置を用いているため、図 5 に示したように周波数に応じた信号の変化が測定できていると考えられる。

図 5 の結果より、周波数が変化するとその軌跡が変化し、半円を描くような特性が得られた。また、触媒材料に依存して半円の大きさ、形状が異なっていることも確認できる。これらの試料を既存の交流インピーダンス評価装置で測定した結果は図 6 の通りであり、高周波から低周波に変化するにしたがって虚数成分が大きくなり、また、高周波側の実

部で交わる部分は、白金触媒を用いた DSSC A の方が小さくなっていることが分かる。この傾向は図 5 に示した磁場の軌跡と相関性があり、磁気計測により交流インピーダンスの傾向を確認できることを示唆している。

このように電流が作る磁場の周波数特性から交流インピーダンスを推定する手法は、これまでに例のない新規の計測方法である。この計測方法を発展させ周波数ごとのマッピングを作成し、その周波数に対応する構成材料や界面の情報のみを 2 次元マッピングで評価できると考えられる。これにより、問題となっていた電池内の各材料や界面を流れる電流分布の評価も期待できる。また、太陽電池以外の各種電池への適用も可能と考えられ、電池内部の反応を界面ごとに評価し、電池内部の化学反応の解明や性能向上へ貢献することへ展開することが考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

K. Sakai, T. Kizu, T. Kiwa, and K. Tsukada, Magnetic AC Impedance Analysis Method Using High-Tc SQUID Based Magnetic Measurement System, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 査読有, vol. 27, 2017, 1601205, DOI 10.1109/TASC.2016.2631426

K. Sakai, K. Tanaka, T. Kiwa, and K. Tsukada, Current distribution evaluation of dye-sensitized solar cell using HTS-SQUID-based magnetic measurement system, Physica C-Superconductivity and Its Applications, 査読有, Vol. 530, 2016, pp. 113-116, DOI 10.1016/j.physc.2016.04.002

[学会発表](計 11 件)

K. Sakai, T. Kizu, T. Kiwa and K. Tsukada, Magnetic AC impedance analysis method for dye sensitized solar cell using High-Tc SQUID, Applied Superconductivity Conference 2016, 2016. 9. 6, デンバー (USA)

K. Sakai, T. Kiwa and K. Tsukada, New evaluation method for various types of solar cell by measuring current distribution using highly sensitive magnetic sensor[招待講演], EMN Meeting Dalian 2016, 2016. 7. 28, 大連 (中国)

K. Sakai, K. Tanaka, M. M. Saari, T. Kiwa and K. Tsukada, Current Distribution Evaluation of Dye-Sensitized Solar Cell Using HTS-SQUID Based Magnetic Measurement System, 28th

International Symposium on  
Superconductivity, 2015.11.16, 東京

K. Tanaka, M. M. Saari, K. Sakai, T.  
Kiwa and K. Tsukada, Development of two  
channel HTS-SQUID system for detection  
of tangential components of the magnetic  
field, The 8th East Asia Symposium on  
Superconductive Electronics, 2015.11.5, 大  
田広域市 (韓国)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ec.okayama-u.ac.jp/~sense/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

堺 健司 (SAKAI Kenji)

岡山大学大学院・自然科学研究科・助教

研究者番号：40598405