

機関番号：57103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560683

研究課題名(和文) (低温プラズマ/イオン注入)複合処理による高効率光電変換ナノ材料の研究開発

研究課題名(英文) Research and Development of High-efficiency Photovoltaic Nanomaterial Using by (Low-temperature Plasma/Ion-implantation) Combined Treatment

研究代表者

山根 大和 (YAMANE HIROKAZU)

北九州工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：70332096

研究成果の概要(和文): 本研究では、色素増感太陽電池において物理的複合処理(低温プラズマ/イオン注入)による半導体電極のナノ表面・バンド構造制御研究開発を行い、光電変換効率を増大させる研究に取り組んだ。プラズマ処理法とイオン注入法の物理的複合処理により高効率化を達成するための半導体ナノ表面やバンド構造の最適制御技術を開発し、開放端電圧の増大に加えて、短絡電流の増大の実現を達成した。さらに、長波長吸収色素を用い、物理的複合処理によって高効率化を図った。

研究成果の概要(英文): Dye-sensitized solar cells (DSCs) called Grätzel cells have attracted a great deal of interest, as they offer simple assembling process and low-cost fabrication alternative to silicon solar cells. In this study, for the purpose of the development of the new organic solar cell with the photovoltaic conversion efficiency ( ) of 12%, the photochemical performance of the DSC comprised of the  $\text{TiO}_2$  electrode prepared by (low-temperature plasma/ion-implantation) combined treatment has been investigated. The cells comprised of the Ar plasma irradiated and N or Zr ions-implanted  $\text{TiO}_2$  electrode showed a higher short-circuit photocurrent density ( $J_{sc}$ ) and higher , compared with the original cell. It has been found that the (cold plasma/ion-implantation) continuous treatment is very effective technique to improve the performance of the DSCs with long wavelength absorption dye used as the oxide semiconductor sensitizer which was absorbed the solar light up to a wavelength of 920nm, and could be taken out energy effectively from the solar light.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：低温プラズマ、イオン注入、ナノ構造制御、色素増感太陽電池、半導体電極、光電変換、表面バンド構造、酸化チタン

## 1. 研究開始当初の背景

現在の地球規模での環境・エネルギー問題を解決するために、クリーンなエネルギー源である太陽光を有効利用する太陽光発電についての研究開発が盛んに行われている。Grätzel らによって開発された色素増感太陽電池は、半導体として安価な酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を使用しており、また、作製に大掛かりな設備を必要としないことから、低コストの次世代太陽電池として注目されている。しかし、この色素増感太陽電池は従来の Si 太陽電池と比較して、光電変換効率が低く実用化には更なる光電変換効率の向上が不可欠である。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、実用化を目指して光電変換効率 12% を達成する新規有機太陽電池の開発を目的として、色素増感太陽電池の半導体電極材料の  $\text{TiO}_2$  への(低温プラズマ/イオン注入)複合処理による光電変換の高効率化を検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) $\text{TiO}_2$ 粉体へのイオン注入

市販の  $\text{TiO}_2$  微粒子(P25)に対して、イオン注入装置を用いて  $\text{Zr}^+$ イオン注入及び( $\text{Zr}^+ / \text{N}^+$ )連続イオン注入処理を行った。処理条件は、加速電圧 10kV、 $\text{Zr}^+$ イオン注入処理では照射時間 30min、( $\text{Zr}^+ / \text{N}^+$ )連続イオン注入処理では各イオンの照射時間を各々 60min とした。

### (2) $\text{TiO}_2$ 電極の作製

市販の  $\text{TiO}_2$  ペーストを導電性ガラス基板(FTO)上にスクリーン印刷機を用いてスキージ法により塗付( $5 \times 5 \text{mm}^2$ )し、空気中で 723K、30min 焼成を行った。この塗付・焼成は数回繰り返して行った。また、(1)で調製した P25 微粒子を 1M 酢酸溶液に 11wt%懸濁させ、これに、PEG(分子量 4M)を 40wt% (vs.  $\text{TiO}_2$ )加え攪拌機により攪拌し、ペーストを作製した。その後、市販の  $\text{TiO}_2$  ペーストを塗布・焼成した。さらにその上から P25 ペーストを塗布・焼成した。この P25 ペーストの塗付・焼成は数回繰り返して行った。

### (3) (低温プラズマ/イオン注入)複合処理( $\text{TiO}_2$ 電極焼成後)

(2)で作製した  $\text{TiO}_2$  電極(市販ペースト使用)に対して(低温プラズマ/イオン注入)複合処理をスパッタリングイオン銃(2kV)付属低温プラズマ装置を用いて行った。前処理として Ar プラズマ処理を出力 10、50、100 及び 200W、照射時間 10s、装置内圧力 10Pa のアルゴン雰囲気下で行った。後処理として窒素イオン注入処理を加速電圧 2kV、照射時間 60min、装置内圧力  $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$  の窒素雰囲気下で行った。また、2.2 の ( $\text{Zr}^+ / \text{N}^+$ )イオン注入処理を行った P25

微粒子を用いて作製した  $\text{TiO}_2$  電極に対して、Ar プラズマ処理を出力 50、100、150 及び 200W、照射時間 1min、装置内圧力 10Pa のアルゴン雰囲気下で行った。

### (4) $\text{TiO}_2$ 電極の表面状態分析

(1)で調製した P25 微粒子の光吸収特性を調べるために紫外・可視(UV-Vis)吸光分析を行った。また、上述の操作で調製した  $\text{TiO}_2$  電極にイオンが注入されている事を確認するために表面状態分析として X 線光電子分光(XPS)測定を行った。

### (5) 太陽電池の作製

(2)で作製した  $\text{TiO}_2$  電極及び参照用  $\text{TiO}_2$  電極を色素溶液に 48hrs.含浸させ、 $\text{TiO}_2$  電極に色素を固定化させた。増感色素は、溶液濃度  $3 \times 10^{-4} \text{M}$  の Ru 錯体を用いた。作製した  $\text{TiO}_2$  電極の  $\text{TiO}_2$  薄膜の周囲に、スペーサを置き、白金を蒸着させた対極と重ね、熱圧着装置により熱圧着させた。その後、両電極間に溶媒をアセトニトリルとした電解質溶液(t-ブチルピリジン 0.58M、ヨウ化リチウム 0.5M、ヨウ素 0.03M)を注入し、太陽電池セルを作製した。

### (6) 太陽電池特性の評価

作製した太陽電池に導線を接続し、 $\text{TiO}_2$  電極側から照度  $100 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  とした出力 500W のキセノンランプで光を照射し、太陽電池に流れる電流値及び電圧値を測定し、I-V 曲線を作成した。この結果から太陽電池特性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 焼成後 $\text{TiO}_2$ 電極への(低温プラズマ/イオン注入)複合処理

Fig.1は(Ar プラズマ/窒素イオン注入)複合処理を行った  $\text{TiO}_2$  電極を用いて作製した太陽電池セルの I-V 曲線であり、Table 1はその太陽電池特性である。測定結果より、未処理のセル(曲線 1)と比較して、複合処理を行ったセル(曲線 2、3、4)の場合は短絡光電流( $J_{sc}$ )が増大する傾向にあることが確認された。また、光電変換効率( )は 100(曲線 3)及び 200W(曲線 4)で Ar プラズマ処理を行った場合では増大したが、50W で Ar プラズマ処理を行った場合(曲線 2)では僅かながら減少する結果となった。この 50W で Ar プラズマ処理を行ったセルは  $J_{sc}$  の増大が僅かであり、さらにフィルファクター(ff)が未処理のセルに対して著しく低いため、このような結果になったと考えられる。窒素ドーピングチタニアの第一原理計算による電子密度状態から、窒素のドーピング量が少ない場合は酸化チタンの価電子帯の上に新たな  $N_{2p}$  軌道が形成され、バンドギャップの狭容が起きることが予見されている。また、チタニア内に形成される酸素欠陥が増大し、その酸素欠陥から生成する電子の余分な電子が  $N_{2p}$  軌道から形成される準位に入り、残り

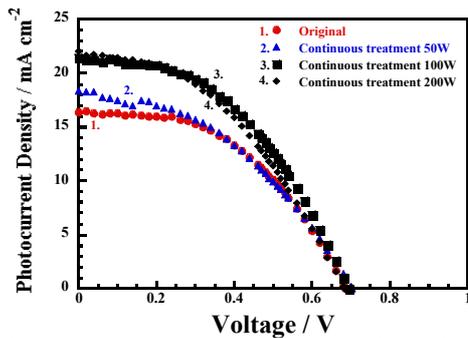


Fig.1 I-V curves of dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrode prepared by (Ar plasma / N ion-implantation) continuous treatment. Ar plasma power: 50, 100 and 200W, irradiation time: 10s.

Table 1 Performance of dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrode prepared by (Ar plasma / N ion-implantation) continuous treatment. Ar plasma power: 50, 100 and 200W, irradiation time: 10s.

	Jsc / mA·cm <sup>-2</sup>	Voc / V	ff	η / %
Original	16.38	0.687	0.478	5.38
Continuous treatment 50W	18.32	0.703	0.416	5.36
Continuous treatment 100W	21.44	0.694	0.453	6.74
Continuous treatment 200W	21.99	0.684	0.421	6.34

が伝導電子になる事により、キャリア数が増大し、Jscが増大したと考えられる。また、XPS測定結果からffの減少はプラズマによって表面に出来た活性点とその後のイオン注入時の窒素ガスと反応した結果、表面に窒素不純物が形成し、抵抗となったためであると考えられる。そのため、(低温プラズマ/イオン注入)複合処理ではイオン注入単独処理とは異なる原因でJsc及びηの増大が起こったと考えられる。

(2) TiO<sub>2</sub>粉体へのイオン注入及び焼成後電極へのプラズマ複合処理

Fig.2は紛体イオン注入処理を行った太陽電池のI-V曲線であり、Table2はその太陽電池特性である。結果より、未処理のセル(曲線1)と比較して、紛体時に各々の条件でイオン注入処理を行ったセルではJsc及びηが増大する傾向が確認された。また、同時に開放端電圧(Voc)は僅かに減少する傾向が確認された。その中でも(Zr<sup>+</sup> / N<sup>+</sup>)連続イオン注入処理を行ったセルが最良の太陽電池特性を示した。

Table3はTiO<sub>2</sub>微粒子へ(Zr<sup>+</sup> / N<sup>+</sup>)連続イオン注入処理を行った電極に対してさらに低温プラズマ処理を行った太陽電池の太陽電池特性である。この結果よりプラズマ未処理のセルと比較して50Wでプラズマ処理を行った電極ではJscの増大が確認されたが、その他の処理出力条件ではJscは減少することが確認された。しかし50, 100及び150Wで処理を行ったセルで増大が確認された。Jscが減少したにもかかわらずηが増大したのはffが未処理に対して増大しているためであると考えられる。これは、プラズマ処理によって表面の不純物が除去された結果、セルの内部抵抗が減少したためだと考えられる。

色素増感太陽電池において、焼成後のTiO<sub>2</sub>電極に(Arプラズマ/窒素イオン注入)複合処

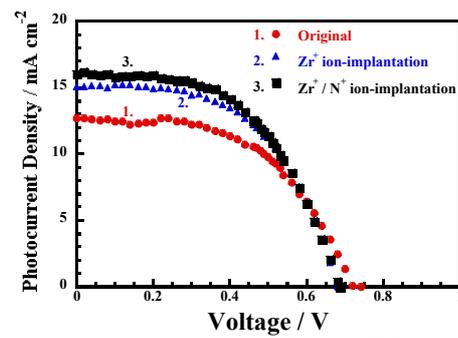


Fig.2 I-V curves of dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrode prepared by Zr<sup>+</sup> and (Zr<sup>+</sup> / N<sup>+</sup>) ion-implantation.

Table 2 Performance of dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrode prepared by Zr<sup>+</sup> and (Zr<sup>+</sup> / N<sup>+</sup>) ion-implantation.

	Jsc / mA·cm <sup>-2</sup>	Voc / V	ff	η / %
Original	12.73	0.742	0.521	4.92
Zr <sup>+</sup> ion-implantation	15.07	0.682	0.551	5.67
(Zr <sup>+</sup> / N <sup>+</sup> ) ion-implantation	16.22	0.697	0.456	5.15

Table 3 Performance of dye-sensitized solar cells based on the (Zr<sup>+</sup> / N<sup>+</sup>) ion-implanted TiO<sub>2</sub> electrode prepared by Ar plasma irradiation. Ar plasma power: 50, 100, 150 and 200W.

	Jsc / mA·cm <sup>-2</sup>	Voc / V	ff	η / %
(Zr <sup>+</sup> / N <sup>+</sup> ) ion-implantation	14.49	0.735	0.456	4.86
Ar plasma 50W	15.82	0.726	0.493	5.67
Ar plasma 100W	13.45	0.724	0.513	5.00
Ar plasma 150W	14.13	0.728	0.521	5.35
Ar plasma 200W	12.72	0.710	0.458	4.13

理を行うと、Jscは上昇することが確認された。しかし、処理出力によりffの値が異なり、それに伴いηの値が変化し、条件によっては増大することが確認された。また、紛体TiO<sub>2</sub>に対するZr<sup>+</sup>及びN<sup>+</sup>イオン注入は色素増感太陽電池の性能向上に有効であることが確認された。また、その焼成後の電極にプラズマ処理を行うとさらに性能を向上させることが出来ることが確認された。いずれの処理においても処理条件を最適化することで光電変換効率が向上することがわかった。

(3)長波長吸収色素を用いた色素増感太陽電池の(低温プラズマ/イオン注入)複合処理効果

Fig.3は前処理としてArプラズマ処理を照射出力50, 100W、照射時間を1, 3, 5minと条件を変化させて行い、後処理としてNイオン注入して複合処理後、色素Black-dyeに浸漬したTiO<sub>2</sub>電極を用いたセルのI-V曲線である。全ての処理条件において短絡光電流(Jsc)が増大し、光電変換効率(η)が向上した。一方、開放端電圧(Voc)とフィルファクター(ff)は減少する傾向が確認された。Jscの増大とVocの減少はNイオン注入処理を行った場合に見られる傾向で、色素からTiO<sub>2</sub>電極への励起電子の注入効率が向上したことが考えられる。Vocとffの減少はプラズマ処理を行った場合に見られる傾向であり、プラズマダメージを受けた可能性が考えられる。Arプラズマ照射出力依存性、及び照射時間依存を検討した結果、前処理としてArプラズマ照射出力100W、照射時間1minと

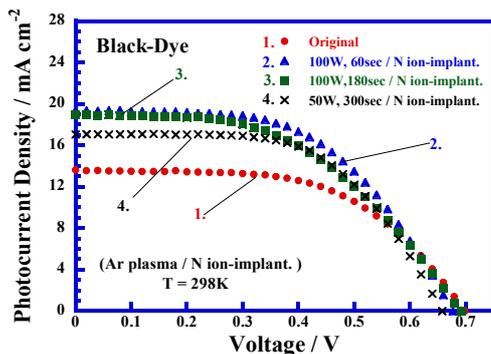


Fig. 3 I-V curves of dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrode prepared by ( Ar-plasma irradiation / N ion-implantation ) continuous treatment. (Black-Dye)

した場合に J<sub>sc</sub>、ともに最大値を示した。以上の結果から、複合処理は長波長吸収色素を使用した太陽電池特性の改善に有効な処理方法であることがわかった。

#### 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)

山根 大和、北九州高専における特色ある教育・研究 「北九州高専における有機太陽電池の研究開発」、文部科学 教育通信 No.263、査読有、No.263、2011、28-30

阪本 恭平・中村 裕之・松嶋 茂憲・山田 憲二・山根 大和・小畑賢次、複素インピーダンス計測の援用による色素増感型太陽電池の再現性と光電変換効率の向上、北九州工業高等専門学校研究報告、査読有、42巻、2009、99-108

〔学会発表〕(計28件)

山根 大和、大谷 一生、山田 憲二、ハフニウムドーブ処理による色素増感太陽電池の高効率化、電気化学会第78回大会、2011年3月29日、横浜国立大学

山根 大和、木本 祥紀、山田 憲二、有機薄膜太陽電池の光電気化学特性へ及ぼすアニーリングの影響、2011年3月29日、横浜国立大学

山根 大和、立石 満、山田 憲二、高分子表面修飾法による色素増感太陽電池の高効率化、2011年3月29日、横浜国立大学

入江 和美、山根 大和、チタニア電極ヘイオンドープした色素増感太陽電池の光電気化学特性、第10回産学連携フェア 国立高専専攻科学生研究発表会及び研究シーズ発表会、2010年10月28日、北九州学術研究都市イベントホール

大谷 一生、山根 大和、コドーブ処理による高効率色素増感太陽電池の研究開発、

2010年10月28日、北九州学術研究都市イベントホール

杉本 学、山根 大和、有機薄膜太陽電池の光電変換効率に及ぼすp型導電性高分子の分子量依存性、2010年10月28日、北九州学術研究都市イベントホール

木本 祥紀、山根大和、有機薄膜太陽電池の光電変換効率に及ぼすアニーリング効果、2010年10月28日、北九州学術研究都市イベントホール

立石 満、山根大和、高分子表面修飾法による高効率色素増感太陽電池の研究開発、2010年10月28日、北九州学術研究都市イベントホール

大谷 一生、山根 大和、山田 憲二、コドーブ処理による高効率色素増感太陽電池の研究開発、第47回化学関連支部合同九州大会、2010年7月10日、北九州国際会議場

木本 祥紀、山根 大和、山田 憲二、有機薄膜太陽電池の光電変換効率に及ぼすアニーリング効果、第47回化学関連支部合同九州大会、2010年7月10日、北九州国際会議場

杉本 学、山根 大和、山田 憲二、有機薄膜太陽電池の光電変換効率に及ぼすp型導電性高分子の分子量依存性、第47回化学関連支部合同九州大会、2010年7月10日、北九州国際会議場

立石 満、山根 大和、山田 憲二、高分子表面修飾法による高効率色素増感太陽電池の研究開発、第47回化学関連支部合同九州大会、2010年7月10日、北九州国際会議場

大後戸 秀俊、中村 裕之、小畑 賢次、山根 大和、松嶋 茂憲、山田 憲二、異種酸化物の多層構造をもつ色素増感型太陽電池、第47回化学関連支部合同九州大会、2010年7月10日、北九州国際会議場

山根 大和、入江 和美、大谷 一生、山田 憲二、物理的複合処理による高効率色素増感太陽電池の研究開発、第7回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、2010年7月8日、9日、北九州国際会議場

山根 大和、物理的複合処理による高効率色素増感太陽電池の研究開発、KICS 7月例会「産学双方向セミナー」、2010年7月30日、北九州テクノセンター・多目的ホール

山田 憲二、中村 裕之、山根 大和、低温プラズマ処理・イオン注入処理による色素増感太陽電池の高効率化に関する研究、科学・技術フェスタ in 京都 -平成22年度産学官連携推進会議「第9回産学官連携推進会議(国立京都国際会議場)」太陽電池及び燃料電池関係のシーズ集 p.32、2

- 010年6月5日、国立京都国際会議場  
 山根 大和, 石田 浩章, 入江 和美, 山田 憲二, 梶山 千里、コドープ処理による色素増感太陽電池の高効率化、電気化学会第77回大会、2010年3月29日、富山大学  
 山根大和, 有馬 良, 須堯真太郎, 山田憲二, 梶山千里, Michael Grätzel、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の研究開発、第19回九州沖縄地区高専フォーラム、2009年12月5日、北九州工業高等専門学校  
 山根大和, 入江和美, 石田浩章, 山田憲二, 梶山千里, Michael Grätzel、チタニア電極へイオン注入した色素増感太陽電池の光電気化学特性、2009年12月5日、北九州工業高等専門学校  
 山根大和、低温プラズマ・イオン注入処理による機能性材料開発 - 物理的複合処理による高効率有機太陽電池の研究開発、JST/CIC東京共同主催 イノベーションブリッジ、2009年12月2日、キャンパス・イノベーションセンター東京 5F
- 21 山根大和, 重松桜子, 松嶋茂徳, 中村裕之, 山田憲二, 梶山千里、長波長吸収色素を用いた色素増感太陽電池の(イオン注入/低温プラズマ)複合処理効果、電気化学会第75回大会、2009年3月29日、京都大学
- 22 石田浩章, 山根大和, 松嶋茂憲, 中村裕之, 山田憲二, 梶山千里、イオン注入法による色素増感太陽電池の高効率化の研究開発、第18回九州沖縄地区高専フォーラム、2008年12月6日、久留米工業高等専門学校
- 23 山本隆之, 山本和弥, 園田達彦, 山根大和, 松嶋茂憲, 中村裕之, 山田憲二、色素増感太陽電池の特性に及ぼすヘテロ接合半導体電極の導入効果、第18回九州沖縄地区高専フォーラム、2008年12月6日、久留米工業高等専門学校
- 24 阪本恭平, 中村裕之, 山田憲二, 松嶋茂憲, 山根大和, 小畑賢次、複素インピーダンス解析による色素増感型太陽電池の界面効果最適化、第18回九州沖縄地区高専フォーラム、2008年12月6日、久留米工業高等専門学校
- 25 山根大和・石田浩章・松嶋茂憲・中村裕之・山田憲二・梶山千里、チタニアイオン注入した色素増感太陽電池の光電気化学特性、日本化学会西日本大会 2008、2008年11月15日、長崎大学
- 26 阪本 恭平, 中村 裕之, 松島 茂憲, 山田 憲二, 山根 大和, 小畑 賢次、色素増感型太陽電池の複素インピーダンス解析による構成要素最適化、日本化学会西日本大会 2008、2008年11月15日、長崎大学
- 27 山根大和・重松桜子・松嶋茂憲・中村裕之・山田憲二・梶山千里、(低温プラズマ/イオン注入)複合処理した色素増感太陽電

池の光電気化学特性、日本化学会西日本大会 2008、2008年11月15日、長崎大学  
 28 阪本 恭平, 中村 裕之, 松島 茂憲, 山田 憲二, 山根 大和, 小畑 賢次、複素インピーダンス測定による色素増感型太陽電池の構成要素の最適化、第45回化学関連支部合同九州大会、2008年7月5日、北九州国際会議場

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
 出願状況(計0件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

〔その他〕  
 ホームページ等  
<http://w3-chem.kct.ac.jp/~hyamane/SiteYamaneLab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山根 大和 (YAMANE HIROKAZU)  
 北九州工業高等専門学校・物質化学工学科・教授  
 研究者番号：70332096

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし