

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656449

研究課題名(和文) 空气中バリア放電処理による色素増感太陽電池の変換効率向上

研究課題名(英文) Improvement of energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cells using dielectric barrier discharge in air

研究代表者

小野 亮(Ono, Ryo)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90323443

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：色素増感太陽電池のチタニア光電極にバリア放電および紫外線処理を施す手法を開発し、変換効率を3.5割向上させることに成功した。また、従来450度以上の焼成温度が必要なチタニアペーストをプラスチック基板に塗布して150度で焼成し、上記処理を加えたところ、プラスチック基板太陽電池において450度焼成ガラス基板太陽電池の8割もの変換効率を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Dielectric barrier discharge treatment and ultraviolet treatment were applied on titania photoelectrode of dye-sensitized solar cells (DSSCs). The treatments increased energy conversion efficiency of DSSCs by 35%. The treatments were also applied on titania paste on plastic substrate of DSSCs with 150 C sintering. Although the paste originally needs sintering at higher than 450 C, the resulting DSSCs shows as much as 80% energy conversion efficiency of that of glass substrate DSSCs fabricated using 450-C sintering.

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：色素増感太陽電池 チタニア電極 バリア放電処理 紫外線処理 活性種 低温焼成 プラスチック基板 変換効率

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は、シリコン系太陽電池の1/5～1/10のコストで「安く大量に」生産できる次世代太陽電池である。色素増感太陽電池は、NEDOの太陽光発電ロードマップ(PV2030+)で2025年に変換効率18%の達成が定められている。しかし変換効率は1991年に10%を達成後、現在は2割増しの12%までしか向上しておらず、今後15年間で5割増しの18%を達成するには革新的な技術が必要である。また、低コストが特徴の色素増感太陽電池は、現在主流のガラス基板型ではなく、安価・軽量・フレキシブルなプラスチック型が主流になると予想される。しかしプラスチック型は、色素増感太陽電池の製造に本来必要な450度の焼成温度に耐えることができないため、焼成温度を150度まで下げざるを得ず、変換効率がガラス基板型よりきわめて低い。本研究では、これらガラス基板型およびプラスチック基板型色素増感太陽電池の変換効率の大幅な向上を目指し、空気中バリア放電による色素増感太陽電池のチタニア電極処理を提案する。

チタニア電極のプラズマ処理は、低圧力酸素プラズマやアルゴンプラズマジェットを用いた先行研究があるが、本手法は先行研究に対して(a)低消費エネルギー(先行研究の1/1000程度)、(b)真空引きやアルゴンガスを要しない「室内空気」処理、(c)低温処理なのでガラス基板太陽電池のみならずプラスチック基板太陽電池にも適用可(先行研究は高温処理のためガラス基板太陽電池のみ)という利点がある極めて優れた手法である。

2. 研究の目的

本研究では、色素増感太陽電池のチタニア電極を空気中バリア放電処理し、太陽電池の変換効率を向上させる技術を開発する。以下の3つを本研究の目的とする。

- 1) ガラス基板色素増感太陽電池にバリア放電処理を適用し、従来法で作成した太陽電池よりも変換効率を向上させる。
- 2) プラスチック基板太陽電池にバリア放電処理を適用し、従来法で作成した太陽電池よりも変換効率を向上させる。プラスチック基板太陽電池のプラズマ処理は世界初である。
- 3) バリア放電処理による変換効率改善のメカニズムを解明する。

チタニア電極は、チタニアナノ粒子を焼結した多孔質膜で構成される。チタニアナノ粒子を溶媒に分散させ、さらに有機物バインダを混ぜたチタニアペーストをガラス基板あるいはプラスチック基板に塗布し、高温焼成して生成する。焼成により溶媒と有機物バイン

ダを気化させ、さらにチタニアナノ粒子同士を「接着」するネッキングが生じて多孔質膜が形成される。焼成は、特に有機物バインダの気化に高温を要するため、450度以上の温度で行われる。ガラス基板では問題ないが、プラスチック基板は150度までしか高温に耐えられないため、有機物バインダを除去した特殊なペーストが用いられる。その結果、プラスチック基板太陽電池の変換効率は、ガラス基板太陽電池の半分以下となり、性能が落ちる欠点がある。上記2)のプラスチック基板太陽電池のバリア放電処理は、この点をどうクリアするかが課題となる。

3. 研究の方法

(1) 高温焼成ガラス基板太陽電池のバリア放電処理と焼成温度低減効果

従来法でガラス基板色素増感太陽電池を作成する場合、450度以上の高温焼成でチタニア電極を焼成するのが最も変換効率が高くなる。この従来法にバリア放電処理を加え、変換効率を向上させる。従来法では、透明電極付ガラス基板上にチタニアペーストを塗布し、高温焼成を1時間行う。これで膜厚4μm程度の多孔質チタニア膜が形成される。膜厚が10～15μmのときに最も変換効率が高くなるため、ペースト塗布と焼成をあと2回繰り返し、10μm以上の膜厚の多孔質膜を形成する。これを「3度塗り」という。

本実験では、高温焼成を行ったあとにバリア放電をチタニア膜に照射して、バリア放電で生成される活性種のはたらきでチタニア膜の表面を改質し、性能向上を図る。また、3度塗りは1度塗りに比べて変換効率は高いものの、実験に時間がかかるため、実験は1度塗りで行う。膜厚は4μmであり、変換効率は低くなるが、バリア放電処理による変換効率の相対的な増加率は十分測定できる。様々な予備実験の結果、チタニア膜に直接バリア放電を照射する手法に加え、バリア放電で生成したオゾン(O₃)だけをチタニア膜に吹き付ける「間接的な」バリア放電処理も有効であることが分かったため、「直接処理」と「間接処理」の両者を用いる。

(2) ガラス基板太陽電池のバリア放電処理による焼成温度低減効果

ガラス基板太陽電池の焼成温度を450度から徐々に下げると、焼成温度が300度になったあたりで変換効率はほぼ0%となる。一方、バリア放電処理を用いると、焼成温度を下げて高い変換効率を得られることを示す。実験手法は(1)と同様で、焼成温度を変えるところだけが異なる。

(3) 紫外線処理の開発

実験を進めるにつれ、バリア放電処理は効

果が大きいものの、長時間行うとチタニア膜がイオンのスパッタ効果などで損傷を受け、かえって変換効率が低下することが分かった。そのため、バリア放電と同様の活性種を使った処理が可能で、かつ長時間処理が可能な紫外線処理も本手法に加えることとした。紫外線源には安価な低圧水銀ランプ（185nm+254nm）と、真空紫外域の波長をもち反応性の高いエキシマランプ（172nm）を用い、(1)のバリア放電を紫外線に置き換えて実験を行う。

(4) プラスチック基板太陽電池のバリア放電処理

プラスチック基板太陽電池について、(1)と同様の実験を行う。プラスチック基板は150度までしか高温に耐えられないため、焼成温度は150度とする。従来、450度以上の高温焼成を必要とした有機物バインダ入りチタニアペーストを用いて、従来よりも変換効率の高いプラスチック基板太陽電池を作成する手法を新規開発する。具体的には、紫外線処理と同時に150度焼成を行い、その後バリア放電処理を行う。

(5) バリア放電処理の原理解明

バリア放電処理で変換効率が向上したり、焼成温度を低減できる原理を解明する。放電のガス種を変えた実験や、XPSやSEMを用いたチタニア電極の表面分析を行う。

4. 研究成果

(1) 高温焼成ガラス基板太陽電池のバリア放電処理

1度塗りのガラス基板色素増感太陽電池を500度焼成で作成し、バリア放電処理の有無で変換効率を比較した。バリア放電処理には、直接処理と間接処理の両方を含めた。その結果、バリア放電処理なしで得られた変換効率4.3%に対して、バリア放電処理ありでは5.8%が得られた。すなわち、バリア放電処理でおよそ3.5割の変換効率向上を達成できた。

バリア放電処理なしの従来法で作成したときの変換効率が4.3%と、世界記録12%の1/3程度しか得られていないが、これは一つには本実験が3度塗りではなく1度塗りであること、もう一つはチタニアペーストや色素に標準的な市販品を用いているためである。高変換効率を得るには、特殊なペーストや色素が必要となるが、本実験ではそれらを用いていない。本実験で用いたペーストは、3度塗りでも変換効率6%しか得られないものであり、本実験で得られた変換効率は妥当な値と言える。

結論として、バリア放電処理で3.5割の変換効率向上が得られることが分かったが、変換効率が10%を超えるような太陽電池でも同

様の効果が得られるかどうかは、今後検討しなければならない課題である。

(2) ガラス基板太陽電池のバリア放電処理による焼成温度低減効果

焼成温度を500度から50度刻みで150度まで下げた実験を行った。その結果、バリア放電処理無しでは、400~500度で変換効率3.9~4.3%が得られたが、300度ではほぼ0%まで低下した。一方、バリア放電処理を用いると、500度で5.8%を記録し、300度でも4.4%という極めて高い変換効率が得られた。この4.4%は、バリア放電処理なしの400~500度焼成の変換効率と同等以上の値であり、バリア放電処理に極めて強い焼成温度低減効果があることを示している。バリア放電処理ありで焼成温度をさらに250, 200, 150度と下げていくと、変換効率はそれぞれ3.7, 2.4, 1.5%が得られた。本実験はガラス基板を用いているが、プラスチック基板の耐熱温度150度でもある程度の変換効率が得られており、本研究の最終目標である150度焼成に向けた大きな一歩となる成果である。

(3) 紫外線処理の開発

ガラス基板太陽電池に対して、焼成温度を250度にかけて焼成した後にUV処理を施して太陽電池を作成し、変換効率を測定した。その結果、変換効率は低圧水銀ランプで1時間処理を行ったとき3.8%が得られ、UV処理なしの500度焼成で得られる3.9%に匹敵する変換効率が得られた。これより、UV処理には(2)のバリア放電処理とほぼ同等の処理効果があることが分かった。

低圧水銀ランプ処理で安定した効果を得るには1時間の処理が必要だが、代わりに真空紫外光を放射するエキシマランプを用いると、処理時間を大幅に短縮できることも分かった。エキシマランプを用いると、わずか3分間の処理で3.7%の変換効率が得られ、低圧水銀ランプ処理に比べて処理時間を1/20に短縮できた。

(4) プラスチック基板太陽電池のバリア放電処理

150度焼成のプラスチック基板に有機物バインダ入りペーストを用いて、高変換効率を得る手法を開発するため、以上の結果をもとにさらに改良を加え、次のような手法を開発した。プラスチック基板に有機物バインダ入りペーストを塗布し、150度で焼成しながらUV処理を行う。その後、バリア放電処理を行う。その結果、このUV併用150度焼成+バリア放電処理で作成したプラスチック基板太陽電池では、3.1%の変換効率が得られた。これは、従来の500度焼成ガラス基板太陽電池の変換効率4.0%のおよそ8割に相当し、従

来の5割以下と比べて極めて高い変換効率を得られた。

比較のため、プラスチック基板をガラス基板に交換してUV併用150度焼成+バリア放電処理を行ったところ、4.3%の変換効率を得られた。これは150度焼成にもかかわらず、従来の500度焼成の変換効率より1割程度大きい値である。本手法は基板の種類が同じであれば、変換効率を落とすことなく焼成温度を150度から500度まで下げられることを示すことができた。

(5) バリア放電処理の原理解明

バリア放電処理やUV処理を様々な雰囲気ガスで行い、SEMやXPSによる表面観察や変換効率の測定を通して、バリア放電処理の原理について以下のような結果を得た。

SEMでチタニア膜表面の炭素(C)含有率を測定すると、500度焼成後は0.8%まで減少するのに対し、低温焼成の200度焼成では4.1%であった。低温焼成では有機物バイндаや有機溶媒が除去しきれていないことを示している。変換効率は前者が3.9%、後者が0.1%だった。この200度焼成後に、オゾン吹き付けの間接バリア放電処理を施すと、炭素含有率は2.0%まで減少し、膜の色も黄色から透明に変化するなど有機物バイндаや溶媒の除去効果がみられたが、変換効率はわずか0.2%だった。一方、250度焼成ではオゾン処理で2.5%の変換効率を得られた。このようにオゾンには、低温焼成と併用することで、焼成温度に応じて、有機物バイндаや溶媒を室温で気化したり、ネッキングを起こすことができることが分かった。

バリア放電やUV処理では、窒素雰囲気よりも、加湿したり酸素を含む雰囲気の方が処理効果が高かった。O、OH、O₃などの酸化系活性種に、処理効果があると考えられる。先に述べたオゾンと同様の効果だが、OやOHはオゾンよりも効果が強いことが分かった。一方で、OやOHは間接バリア放電処理ではチタニア膜に届く前に消滅するため効果がなく、直接バリア放電処理で効果を発揮する。直接処理はチタニア膜損傷を生じるため長時間処理が行えず、短時間の直接処理と長時間の間接処理を組み合わせることで、最適な処理を行うことができる。

XPSでプラズマ処理したチタニア表面を観測すると、酸素欠陥が減少していることが分かった。酸素欠陥は、チタニア中を伝導する電子の寿命を縮めたり、色素の寿命を縮めるため、これを減らすことは太陽電池の性能向上につながる。

色素増感太陽電池は、チタニア膜を焼成したあとに色素に浸して色付けする。この色素が太陽光を吸収するため、色素の付着量が多いと太陽電池の変換効率も向上する。バリア

放電処理で、色素の付着量が増加することも観測しており、変換効率向上の一因となっている。

以上のように、直接および間接バリア放電処理とUV処理を組み合わせることで、従来法で作成したガラス基板太陽電池の変換効率を3.5割向上させることに成功するとともに、焼成温度を150度まで下げたプラスチック基板太陽電池でも従来法の8割の変換効率を得ることができた。原理については未解明の部分があるものの、原理解明のヒントになるデータの取得に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

全俊豪、小野亮、小田哲治、酸化系活性種による色素増感太陽電池の低温焼成技術の開発、静電気学会論文誌、査読有、Vol. 38, No. 1, 2014, pp. 16-21
Shungo Zen, Daiki Saito, Ryo Ono, and Tetsuji Oda, Low-temperature sintered dye-sensitized solar cell using surface treatment of TiO₂ photoelectrode with ultraviolet light, Chemistry Letters, 査読有, Vol. 42, No. 6, 2013, pp. 624-626
DOI: 10.1246/cl.130147

Shungo Zen, Yoshiyuki Teramoto, Ryo Ono, and Tetsuji Oda, Development of low-temperature sintering technique for dye-sensitized solar cells combined with dielectric barrier discharge treatment, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 51, No. 5, 2012, 056201
DOI: 10.1143/JJAP.51.056201

〔学会発表〕(計16件)

全俊豪、石橋裕太、小野亮、プラスチック基板型色素増感太陽電池の低温焼成法の開発、日本化学会第94回春季年会、3/27~30、名古屋大学(2014)

全俊豪、石橋祐太、小野亮、小田哲治、プラスチック基板型色素増感太陽電池の低温焼成技術の開発、2014年静電気学会春期講演会、3/5、東京工業大学(2014)

Shungo Zen, Daiki Saito, Ryo Ono, and Tetsuji Oda, Dielectric barrier discharge and ultraviolet surface treatments for low-temperature sintered dye-sensitized solar cells, 31th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 7/14~19, Granada, Spain (2013)

Ryo Ono, Shungo Zen, Yoshiyuki Teramoto, Keisuke Hanawa, Soichi Kobayashi, and Tetsuji Oda, Surface treatment of dye-sensitized solar cell using dielectric barrier discharge, 65th Annual Gaseous Electronics Conference, 10/22 ~ 26, Austin, USA (2012)

Shungo Zen, Ryo Ono, and Tetsuji Oda, Dielectric barrier discharge surface modification and ultraviolet treatment technique for dye-sensitized solar cells, 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials, 10/2 ~ 5, Kyoto, Japan (2012)

Ryo Ono, Shungo Zen, Yoshiyuki Teramoto, Keisuke Hanawa, Soichi Kobayashi, and Tetsuji Oda, Surface treatment of dye-sensitized solar cell using dielectric barrier discharge, 2012 Joint Electrostatics Conference, Cambridge, Ontario, Canada, 6/12 ~ 14, Cambridge, Canada (2012)

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 亮 (ONO, Ryo)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
准教授

研究者番号：9 0 3 2 3 4 4 3