

# 博士論文

## 紫外線照射と大気圧プラズマ処理を併用 した色素増感太陽電池のチタニア薄膜用 低温焼成法の開発

(Low-temperature annealing for titania film  
of dye-sensitized solar cells using ultraviolet  
light and atmospheric-pressure plasma)

全 俊豪

## 内容梗概

色素増感太陽電池 (DSSC: dye-sensitized solar cells) は次世代の低コスト太陽電池として、現在多くの研究者、企業に注目されている。色素増感太陽電池は透明基板 (ガラス、プラスチック等) の上に多孔質構造の  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成し、この  $\text{TiO}_2$  薄膜に増感色素を吸着させて発電する新しい有機太陽電池である。従来の一般的な製法で良質な多孔質構造の  $\text{TiO}_2$  薄膜製作するには、 $450^\circ\text{C}$  の高温で焼成するプロセスが必要だった。この高温焼成プロセスは材料に耐熱制約を強いている。つまり、基板や透明電極材料も  $450^\circ\text{C}$  の高温に耐える必要がある。これまで、プラスチック基板色素増感太陽電池は、その低コスト、軽量性、フレキシブル性から盛んに研究されたが、プラスチック基板自体は最高でも  $150^\circ\text{C}$  までしか耐えられないため、エネルギー変換効率は高温焼成が可能なガラス基板型色素増感太陽電池に比べて約半分程度でしかなかった。このような背景から、プラスチック基板でも高いエネルギー変換効率を実現しようと様々な低温焼成技術が研究されるようになった。本研究はまず、低温焼成した後の  $\text{TiO}_2$  電極に対する大気圧プラズマによる表面処理もしくは紫外線による表面処理の処理効果を確認、表面処理に有効な活性種の特定制も行った。次に  $150^\circ\text{C}$  以下の低温焼成に紫外線照射、低温プラズマ処理を併用する新しい低温焼成技術を開発した。この技術を用いることで太陽電池の性能をほぼ維持したまま、焼成に必要な温度を従来の  $450^\circ\text{C}$  から  $150^\circ\text{C}$  程度まで下げることができた。さらに、SEM(Scanning Electron Microscope) や XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) による観察と EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 測定を用いて、本研究のエネルギー変換効率向上の原因解明や低温焼成法の具体的な処理効果解明も行った。その結果、色素増感太陽電池の材料を変更することなく、 $150^\circ\text{C}$  焼成で従来手法 ( $500^\circ\text{C}$  焼成) と同程度の変換効率、元素組成を保つ新たな低温焼成技術を開発した。また本低温焼成技術を用いてプラスチック基板上で有機溶媒入り高温焼成用酸化チタンペーストを用いて製膜することに世界で初めて成功した。本低温焼成技術の特徴は真空紫外線や大気圧プラズマで生成出来る酸素系活性種を利用して、従来は高温焼成でしか除去できない有機バインダーを低温で除去すると同時に  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングを強化できるところにある。そのため、低温焼成でも品質の高い  $\text{TiO}_2$  薄膜を製造することが出来、高い変換効率を達成できたと考えられる。

---

# 目 次

1	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	各種太陽電池紹介	4
1.2.1	シリコン系太陽電池	6
1.2.2	化合物系太陽電池	7
1.2.3	高効率太陽電池	7
1.2.4	有機系太陽電池	8
1.3	色素増感太陽電池 (DSSC)	10
1.3.1	色素増感太陽電池の特徴	12
1.3.2	色素増感太陽電池の研究動向	14
1.4	研究目的	16
2	色素増感太陽電池の低温焼成法の原理	17
2.1	色素増感太陽電池の構造	17
2.1.1	色素増感太陽電池の各構成要素	17
2.2	色素増感太陽電池の動作原理	26
2.2.1	色素増感太陽電池の等価回路モデル	27
2.3	TiO <sub>2</sub> 電極への大気圧プラズマ処理原理	30
2.3.1	各種大気圧非熱平衡プラズマの特徴	30
2.3.2	大気圧非熱平衡プラズマの活性種生成反応	32
2.3.3	大気圧非熱平衡プラズマの処理効果	35
2.4	TiO <sub>2</sub> 電極への紫外線処理原理	36
2.4.1	紫外線照射による光解離反応	38
2.4.2	紫外線照射による酸化チタンの光触媒反応	40
2.4.3	紫外線照射の処理効果	41
3	低温焼成した TiO <sub>2</sub> 電極の表面処理	42
3.1	色素増感太陽電池の製法及び測定法	42
3.1.1	色素増感太陽電池の製法	42
3.1.2	色素増感太陽電池の電圧電流特性測定法	43
3.2	大気圧プラズマを用いた表面処理	46

3.2.1	大気圧プラズマ処理装置	46
3.2.2	高温焼成用 TiO <sub>2</sub> ペーストを用いた実験結果	48
3.2.3	低温焼成用 TiO <sub>2</sub> ペーストを用いた実験結果	53
3.3	低圧水銀ランプを用いた表面処理	55
3.3.1	低圧水銀ランプ処理装置	55
3.3.2	実験結果	56
3.4	エキシマランプを用いた表面処理	59
3.4.1	エキシマランプ処理装置	59
3.4.2	実験結果	60
3.5	低温焼成した TiO <sub>2</sub> 電極の表面処理効果解明	63
3.5.1	実験手法	63
3.5.2	実験結果	64
3.6	本研究における TiO <sub>2</sub> 粒子同士のネッキングモデル	70
3.7	本章のまとめ	73
4	紫外線照射と大気圧プラズマ処理を併用した低温焼成法の開発	74
4.1	色素増感太陽電池の低温焼成法	74
4.2	色素増感太陽電池の解析法	78
4.2.1	走査型電子顕微鏡 (SEM)	78
4.2.2	X 線光電子分光法 (XPS)	78
4.2.3	分光光度計	79
4.2.4	電気化学インピーダンス測定手法	80
4.3	実験結果及び考察	87
4.3.1	Hot UV 焼成手法の様々なパラメーターの依存性	87
4.3.2	大気圧プラズマ処理の様々なパラメーターの依存性	94
4.3.3	電圧電流特性測定	97
4.3.4	SEM による表面形状および表面組成測定	102
4.3.5	XPS による表面化学結合測定	105
4.3.6	吸光度測定解析	107
4.3.7	電気化学インピーダンス解析	109
4.4	本章のまとめ	112
5	総括	113
	参考文献	115
	研究業績	121
	謝辞	129



## 第 1 章 序論

### 1.1 研究背景

近年、化石燃料の枯渇化、地球温暖化といった環境問題の深刻化により、地熱、水力、風力、太陽光などの再生可能エネルギーの利用がますます注目を集めている。特に東日本大震災以降、原子力発電所のほとんどが発電停止状態になっており、我が国の発電に利用されているエネルギーのほとんどは化石燃料に頼っている。このような異常事態を改善するには、再生エネルギーを高効率に利用できるように社会全体で研究開発に取り組む必要がある。再生可能エネルギーの中でも太陽光発電は最も発電可能量が多い上に、地域によらず、環境問題も起こさない理想のエネルギー源ということで、昔から注目されていた。地球の表面全体に降り注ぐ太陽光エネルギー量は、現在の世界の電気消費量の約 2 万倍以上であると言われている。このような背景から太陽光発電は風力発電など他の再生可能エネルギーを利用する発電法より、世界各国で導入しやすいと考えられる。世界的に見ても、人口増加に伴い増大することが確実であるエネルギー消費に対してエネルギー源を確保する観点でも、太陽光発電の利用は必要不可欠とされている。

世界の年間平均日射強度マップを図 1.1 に示す。赤道付近のアメリカ南西部、西アジア、南アジア、アフリカ、オーストラリア、中南米等の日射強度が高く、年間  $2,000 \sim 2,500 \text{ kWh/m}^2$  程度の太陽エネルギーが得られている [1]。日本は北緯  $30 \sim 40$  度に位置しているので、赤道付近とと比較すると日射強度で劣るが、それでも年間  $1,000 \sim 1,500 \text{ kWh/m}^2$  程度の日射強度がある。以上のことより全世界の地表面に到達する太陽光エネルギーの総量は  $90,000 \text{ TW}$  にものぼると言われている。そのうち海や山など回収困難な場所を除いた人工利用可能なエネルギーは  $1,000 \text{ TW}$  と試算されている [2]。上記の人工利用可能な太陽光エネルギーの内  $1\%$  ( $10 \text{ TW}$ ) を利用出来たとしても、世界の電気消費量の約 2 倍以上の大きさとなる。現状の世界的人口増加に伴うエネルギー不足問題を解決できるかは、この莫大な量が利用可能な太陽光エネルギーを今後いかに生かすかにかかっていると言える。

しかし、太陽光発電の大量導入には天候による供給不安定さと高い導入コストという大きく二つの課題が残っている。課題の一つである太陽光発電の供給不安定さを解消するために大規模蓄電池の研究や、地域全体で不安定さをカバーし合うスマー

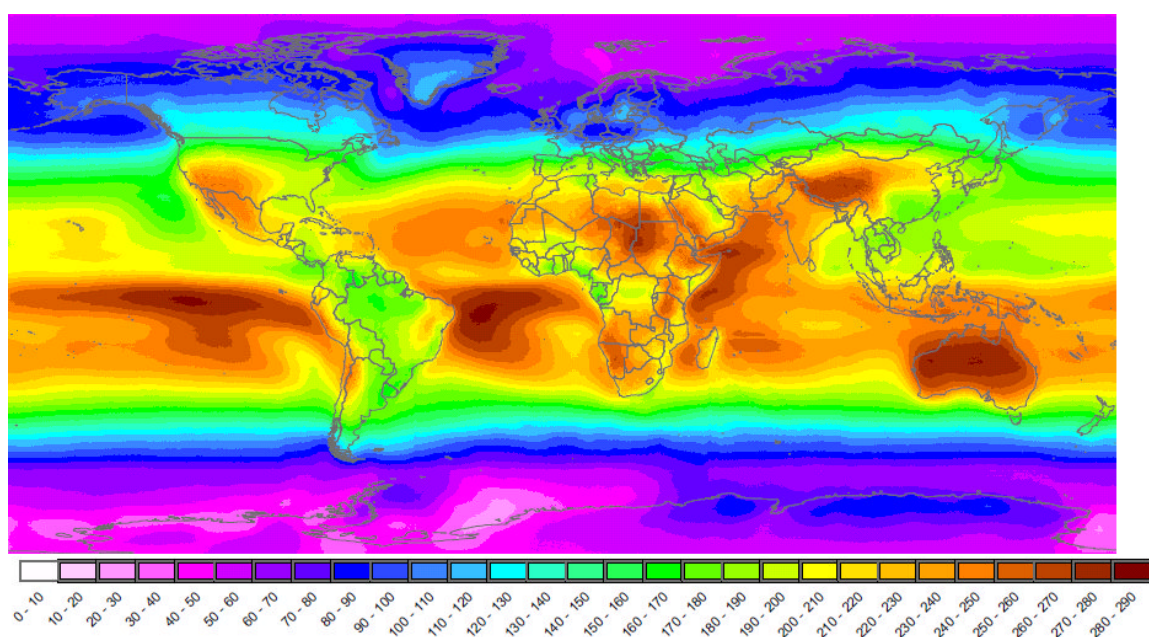


図 1.1 世界の年間平均日射強度マップ ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) (出典: Solar radiation data) [1]

トグリットなどの研究が盛んに行われている。もうひとつの課題である太陽電池の導入コストについては、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の太陽光発電ロードマップ (PV2030+) にも記載されている [3]。PV2030+ では「2030 年までは太陽光発電の本格的な市場形成期であり、太陽光発電がその利用拡大により、エネルギー資源問題や地球環境問題に対応した主要エネルギー源の一つとなるための認知と信頼獲得の期間と位置づけられる」としていて、図 1.2 がこれからの太陽光発電の低コスト化シナリオである [4]。このことから低コスト化ということは太陽光発電の大量普及にとって、いかに重要なのかはよくわかる。現在一般的に使われている太陽電池である単結晶シリコン太陽電池 (平均変換効率 20% 前後) を家庭に導入した場合、現在の日本の発電量ではコスト回収に 20 年必要である。図 1.3 が近年の日本住宅用太陽光発電システムの平均価格の推移を表している [5]。年々太陽光発電システムの平均価格は下がっているが、2030 年に現在の 3 分の 1 まで下げるには、太陽電池本体の大幅な低コスト化が必要不可欠である。しかし、現在主流の単結晶及び多結晶シリコン太陽電池の製造に高純度のシリコン結晶が必要であり、この高純度のシリコン結晶の練成に高い製造コストがかかるのである。そのため、高純度シリコン結晶を使わない新型の低コスト太陽電池の研究は近年ますます注目を集めている。

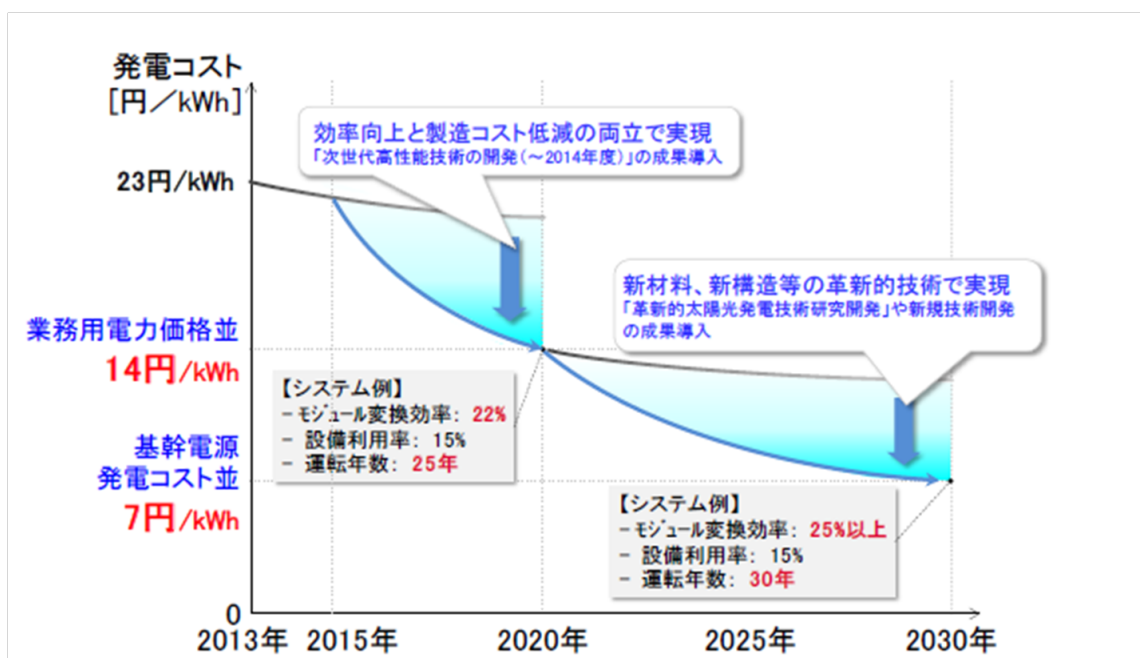


図 1.2 低コスト化シナリオと太陽光発電の展開 (出典:NEDO PV Challenges) [4]

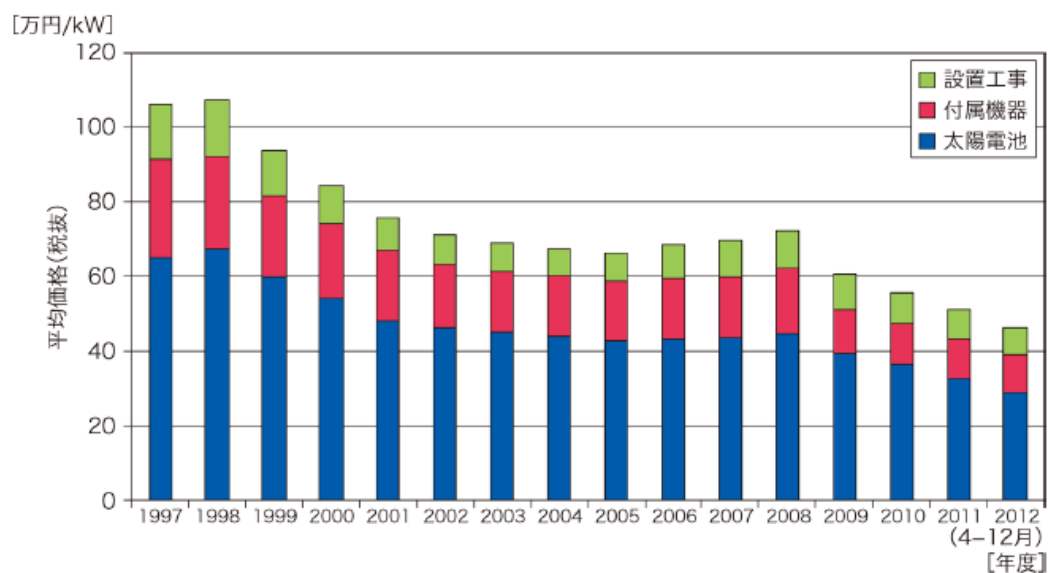


図 1.3 日本住宅用太陽光発電システムの平均価格 (出典:NEDO 再生可能エネルギー技術白書) [5]

## 1.2 各種太陽電池紹介

表 1.1 に各種太陽電池の大まかな特徴と図 1.4 に各種太陽電池の変換効率推移を示す。

表 1.1 太陽電池の種類と特徴 (出典:NEDO 再生可能エネルギー技術白書) [5]

種類	特徴	変換効率	実用化状況	主な国内メーカー
シリコン系単結晶	高性能・高い信頼性・高コスト	~20%	実用化	シャープ・三洋電機
シリコン系多結晶	単結晶より安価・単結晶より効率も低い	~15%	実用化	シャープ・三洋電機・京セラ
シリコン系薄膜	大面積で量産可能・効率低い	~9%	実用化	シャープ・三菱重工・カネカ・富士電機
化合物系 CIS 型	量産可能・高性能の可能性・インジウムの資源量が不安	~12%	実用化	ソーラーフロンティア・ホンダソルテック
化合物系 CdTe 型	量産可能・低コスト・カドミウムの毒性が不安	~11%	実用化	国内なし
化合物系集光型	超高性能・超高コスト	~42%	研究段階	シャープ・大同特殊鋼
有機系色素増感	低コスト化の可能性・高効率と耐久性が課題	~11%	研究段階	アイシン精機・シャープ・フジクラ・ソニー
有機薄膜	低コスト化の可能性・高効率と耐久性が課題	~8%	研究段階	新日本石油・パナソニック・電工・住友化学・三菱化学

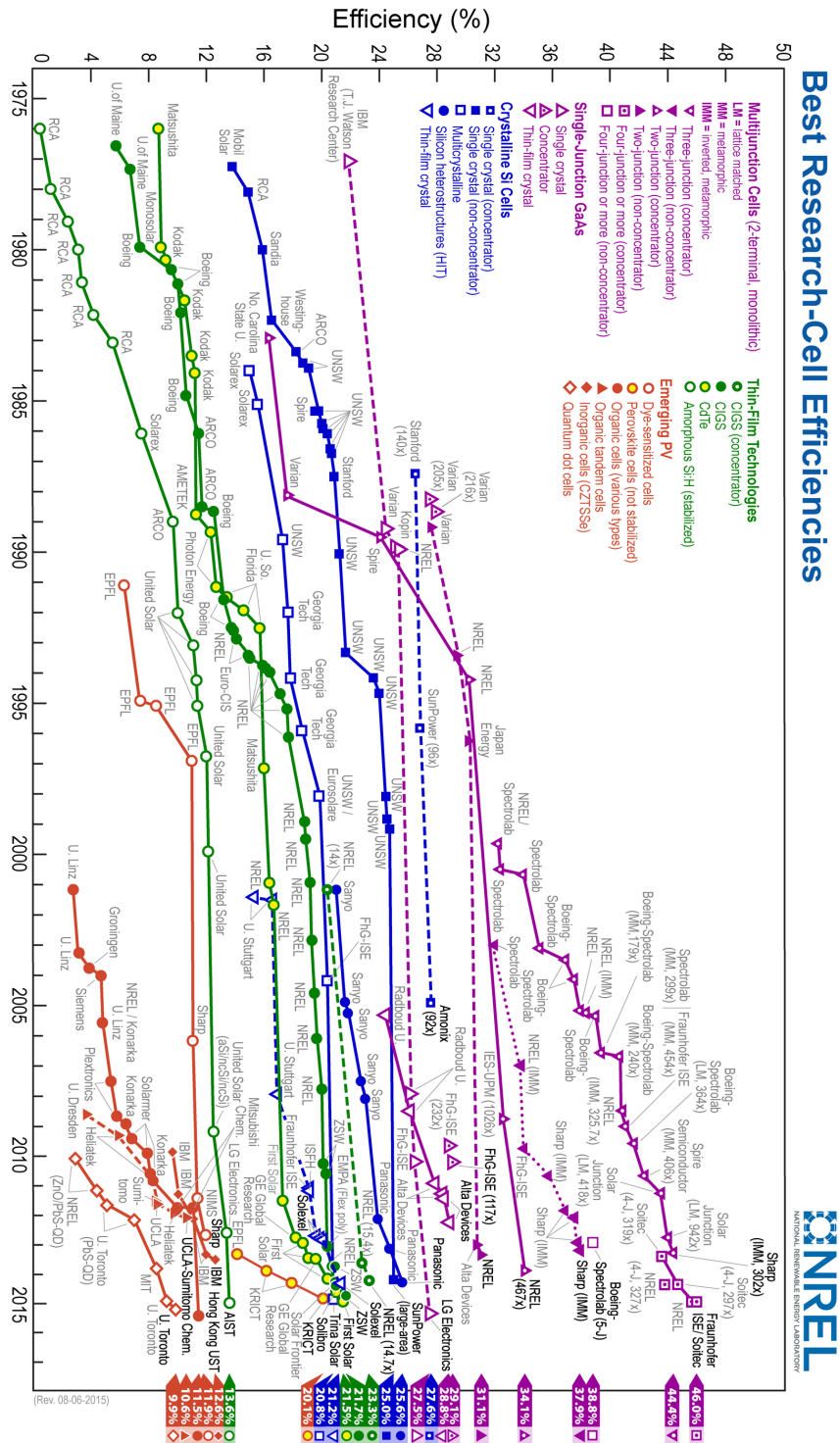


図 1.4 各種太陽電池の変換効率推移 (出典:NREL) [6]



### 1.2.1 シリコン系太陽電池

#### 単結晶シリコン太陽電池

単結晶シリコン太陽電池は、1970 年代から研究されている歴史ある太陽電池である。セル変換効率は最高で約 25%程度、モジュール変換効率も 20%程度と高く、耐久性と信頼性を実証されている太陽電池である。しかし、構成材料である高純度のシリコンは真空高温の条件下での製造が必要不可欠であるため、製造コストも現在流通している太陽電池の中で最も高い部類になる。多結晶シリコンに比べても長い製造期間と高い製造コストを要するため、近年のシリコン系太陽電池のモジュール製品の主流は多結晶シリコンや薄膜シリコン型へ移行が進んでいる。しかし、集光型の高い変換効率の太陽電池としてや、複合太陽電池の一部としてまだまだ一線級の太陽電池である。

#### 多結晶シリコン太陽電池

多結晶シリコン太陽電池は 1980 年代から開発された太陽電池である。粒径数 mm 程度の多結晶シリコンを使用した現在流通している太陽電池の主流である。セル変換効率は最高で約 20%程度、モジュール変換効率は約 14%~16%程度であるため、単結晶シリコン太陽電池よりは少し性能に劣る。しかし、他のシリコン製品の製造過程で生じた副産物のシリコン結晶や不良品のシリコン結晶を原材料として再利用できるため、単結晶シリコン太陽電池に比べて製造コストが安価であるが、薄膜系太陽電池や有機系太陽電池よりは高価である。また長期間の耐久性と信頼性にも優れており、コストパフォーマンスは非常に高い太陽電池である。そのため、現状では最も普及している市販のシリコン系太陽電池となっている。

#### 薄膜系シリコン太陽電池

薄膜系シリコン太陽電池は極少量のシリコンで製作できるシリコン系の低コスト太陽電池として 2000 年代から開発された比較的新しい太陽電池である。薄膜系シリコン太陽電池は主に、基板上でシラン等の原料ガスからプラズマ化学気相成長法 (plasma-enhanced chemical vapor deposition) を用いて薄膜に成長させて作製する。薄膜なので、使用するシリコンは従来のシリコン太陽電池の 1%程度の上、全体の製作プロセス温度を 250℃以下に抑えられることから、大幅な製造コストダウンが可能になる。セル変換効率は最高で約 20%程度と高いが、現在モジュール効率は約 9%程度であるので結晶系シリコン太陽電池よりはかなり低い。大面積製造に適している薄膜系シリ

コン太陽電池としては、モジュール変換効率を向上させることが現在最も大きい課題といえる。

### 1.2.2 化合物系太陽電池

#### 化合物系 CdTe 型太陽電池

化合物系 CdTe 型太陽電池はカドミウムを原料とする化合物系太陽電池である。研究の歴史は古く、1970 年代から研究されてきたが、カドミウムはイタイタイ病の原因物質として有名なため、日本では敬遠されてきた。一方、アメリカの First Solar 社を代表とするように、欧米では実用化に向けて研究開発、生産販売もされてきた。薄膜でガラス基板を用いるため、製作コストが安く、コストパフォーマンスの高い太陽電池として期待されている。セル変換効率は最高で約 20% 近くあるが、モジュール変換効率は約 13% 程度である。このような利点があっても、CdTe 系太陽電池はカドミウムを使っているため、日本では普及しにくいと考えられる。

#### 化合物 CIS 型太陽電池

化合物系 CIS 型太陽電池はカルコパイライトと呼ばれる銅、インジウム、ガリウム、セレン等からなる化合物系太陽電池である。1970 年代から研究開発されてきたが実用化されたのは最近になってからである。太陽電池本体の厚みは約 10  $\mu\text{m}$  程度である。基板にはガラスの他に金属やプラスチックを使用することもできるため、用途の幅が広い。また、使用する製造法や材料の種類により、低コスト太陽電池から高性能太陽電池まで色々な種類がある。セル変換効率は最高で約 20% の物もあるが、モジュール変換効率は約 13% 前後である。化合物系 CIS 型太陽電池の最大の問題点はインジウムやガリウムは希少金属であるため、資源制約の課題が存在することである。もし技術革新により、使用する希少金属量を削減することができれば将来性はある。また、化合物系 CIS 型太陽電池の特徴として、耐放射線性が優れているため、宇宙空間での運用にも適している。近年は希少金属の代替材料の開発も進められて来ているので、将来有望な太陽電池の一つである。

### 1.2.3 高効率太陽電池

#### 多接合太陽電池

通常の太陽電池の構造は p 型半導体と n 型半導体を組合せた pn 接合の半導体 1 つである単接合太陽電池である。このような単接合の太陽電池の変換効率の限界は、pn

接合の組み合わせの種類によらず、約 30%程度であると試算されている。その理由は単接合太陽電池では利用できる光の波長が限定されていて、幅広い波長を含んでいる太陽光の全部の波長の光を利用できないところにある。複数の pn 接合、複数の半導体バンドギャップを持つ多接合太陽電池は、利用できる波長を増やすことができるため、変換効率の限界値を向上させることが出来る。特に pn 接合二つで構成された太陽電池をタンデム型太陽電池と呼ぶ。一般的に多接合太陽電池では、半導体バンドギャップの大きい受光面の太陽電池で波長の短い光を吸収する。そして、半導体バンドギャップの小さい二層目の太陽電池で波長の長い光を回収する。その結果、単接合太陽電池よりも多くの波長の光を回収し、発電に利用できるようになる。一方、数層に分けて光を透過する必要があるため、個々の太陽電池の素材は薄膜系に限られる。例えば、ガリウムやヒ素等からなる化合物半導体を用いた InGaP/(In)GaAs/Ge の 3 接合太陽電池は、変換効率 30%以上を達成した [5]。しかし、多数の太陽電池を組み合わせる必要性から、製作コストも高い太陽電池である。また放射線で劣化しにくく、幅広い波長を利用できることから、特に紫外線の比率が高くなる宇宙空間用として実用化されている。

### 集光型太陽電池

集光型太陽電池は、レンズや鏡で小面積に太陽光を集光する形式の太陽電池のことを指しており、太陽電池の一つの種類ではない。一般的な太陽電池は入射光強度と変換効率は相関関係があり、集光をすることで変換効率を向上させることができる。そのため、集光型太陽電池ではもともと高効率な多接合太陽電池を用いる場合が多い。上記の化合物系太陽電池を用いた集光型太陽電池では、302 倍集光下で効率 44.4%(2013 年、シャープ) が達成されており、さらに 4 接合化により集光時で 50%の超高効率化が可能と期待されている [5]。集光型太陽電池は高性能で高コストの太陽電池を使用する上、ミラーやレンズなどの集光部品もあることから設置コストの高騰は避けがたい。そのため、発電コストを削減するためには変換効率のより一層の向上が必要となる。

#### 1.2.4 有機系太陽電池

##### 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は光合成型の太陽電池とも言われているように、従来の半導体バンドギャップを利用して発電する太陽電池とは動作機構が異なる。現在、1 cm<sup>2</sup> セル



で約 12 %の変換効率が達成されている。色素増感太陽電池の最大の特徴は構成材料が安価で真空装置など高価な製作装置も不要ということから、現在主流の多結晶シリコン太陽電池の 1～3 割程度の製造コストで製作できるところにある。また、変換効率は入射光強度に依存しない、低光量環境下ではシリコン系太陽電池より変換効率が高いことが見込まれる。このような特徴から従来の太陽電池では発電量が少なく使われてこなかった室内、外壁、窓などの場所での利用が可能になる。しかしながら、変換効率と耐久性が主な課題であり、現在研究段階にある太陽電池である。本研究の研究対象である色素増感太陽電池の諸特性などについては 2 章で説明する。

### 有機薄膜太陽電池

有機薄膜太陽電池は、p 型半導体として有機半導体に導電性ポリマーを混ぜた物、n 型半導体として有機半導体にフラーレン誘導体を混ぜたもので出来ている新しい太陽電池の一つである。製造方法は薄い基板上に 2 種の有機半導体を塗布し乾燥させることで薄膜電極を形成するという非常に簡易な手法を用いる。有機太陽電池も構成材料が安価で印刷法やインクジェット法などの塗布プロセスにより大面積を簡単に作製可能であるため、低コスト太陽電池として注目を集めている。変換効率は小面積セルレベルで約 12% が達成している。また製作プロセスで高温を必要としないため、プラスチックフィルム等にも製膜でき、色素増感太陽電池に近い用途が見込まれる。しかし、最大の課題は有機材料を用いることからくる耐久性であり、現在研究段階にある太陽電池である。

### ペロブスカイト型太陽電池

色素増感太陽電池から派生した太陽電池であるペロブスカイト型太陽電池は 2009 年に発表された、最新の次世代型太陽電池の一つである [7]。増感色素の代わりにペロブスカイト結晶を光吸収材料として利用した太陽電池であり、現在のセル変換効率約 16%を達成した。電解液の代わりに有機の正孔輸送材料を用いた全固体型太陽電池が現在の研究の主流であり、低コストで高効率な次世代の太陽電池として有望視され、世界中で研究されている。性能、コストの向上以外の問題点は大きく分けて二つある。一点目はペロブスカイト結晶自体が湿度に弱いため耐久性に課題があること、二点目はペロブスカイト結晶に鉛を使用するため毒性があることが挙げられる。

### 1.3 色素増感太陽電池 (DSSC)

ここでは本研究の研究対象である色素増感太陽電池 (DSSC: dye-sensitized solar cells) の研究背景について述べる。代表的な色素増感太陽電池の写真を図 1.5 に示す。

2011 年 3 月の東日本大震災以降、クリーンエネルギーへの需要が高まっている。その一つに太陽光発電があるが、製造コストが大きな問題となっている。火力や原子力より 4 倍もの発電コストがかかる現在の太陽光発電では、代替エネルギーにならない。このような中、従来のシリコン型太陽電池のわずか 1/10 のコストで製造できる色素増感太陽電池が注目されている [8,9]。色素増感太陽電池は、色素で色付けした多孔質  $\text{TiO}_2$  膜を光電極とする新型太陽電池である。NEDO の太陽光発電ロードマップ (PV2030+) でも開発が促進されており、2025 年までにエネルギー変換効率 18%、製造コスト 40 円/W 以下が目標とされている [3]。

色素増感太陽電池は、基板にガラス板もしくはプラスチックフィルムを用いた 2 つのタイプがあるが、プラスチック基板型はガラス基板型の 1/3 以下のコストで作成で

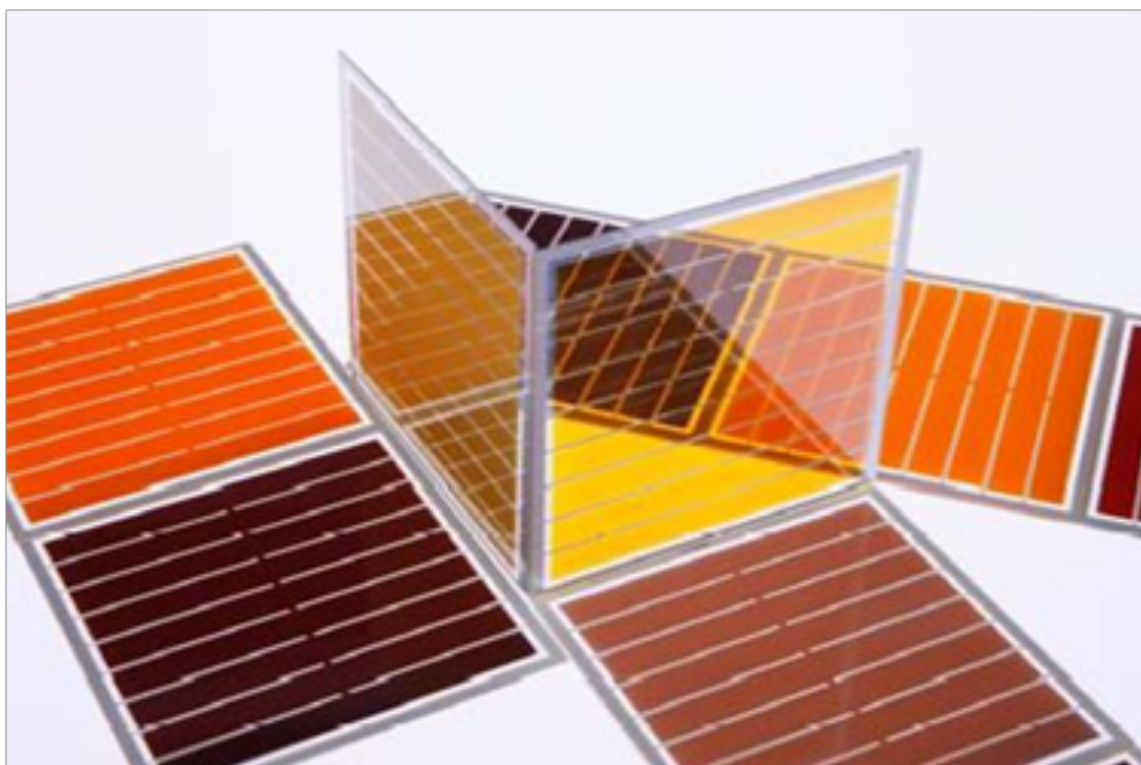


図 1.5 色素増感太陽電池 (出典:NEDO 再生可能エネルギー技術白書) [5]

きるため、低コストを特徴とする色素増感太陽電池においてはプラスチック型が本命である。プラスチック基板型は、コストの他にも軽量かつフレキシブルなので、頑丈な支柱が不要、衣服や IC 機器に貼るなど用途が広いという利点もある。プラスチック基板型は上記のような利点がある一方、ガラス基板型よりエネルギー変換効率が低いという大きな欠点がある。従来、高効率の色素増感太陽電池を製作するには、 $\text{TiO}_2$  光電極を 450 度以上の高温で焼成する工程が必要不可欠であった。この高温焼成工程を行うことで、 $\text{TiO}_2$  粒子同士が結合 (ネッキング) し、 $\text{TiO}_2$  光電極の抵抗が減少することで、変換効率が向上する。実際、2001 年段階で高温焼成工程が可能なガラス基板型色素増感太陽電池は変換効率 11%を達成している [9]。しかしプラスチック基板は高温に弱いため焼成温度を 150 度まで下げざるをえず、その結果  $\text{TiO}_2$  粒子同士の結合性 (ネッキング) が著しく落ちてしまう。この欠点を回避して、プラスチック基板型でも高いエネルギー変換効率が得られるような、 $\text{TiO}_2$  光電極の低温焼成法の開発がこれまで多く試みられてきた。例えば、村上らは化学蒸着法でプラスチック基板上に生成した  $\text{TiO}_2$  光電極に対して UV 処理を施すことで変換効率 3.8%を達成した [10]。内田らは 28 GHz のマイクロウェーブをプラスチック基板型色素増感太陽電池に照射することで変換効率を 2.16%まで向上させた [11]。また山口らはプラスチック基板型色素増感太陽電池に 100MPa 以上の圧力を加えることで、変換効率を 7.6%まで向上させた [12]。しかし、他の技術 [13]- [16] を見てもまだガラス基板型と同程度の変換効率が得られるプラスチックの低温焼成法は開発されていない。このような背景の元で、本研究では色素増感太陽電池の低温焼成法について研究する。

## 1.3.1 色素増感太陽電池の特徴

## 理論変換効率

Grätzel は色素増感太陽電池の理論変換効率を 33% であると試算している [17]。シリコン系太陽電池の理論変換効率も 30% 程度であるため理論的な性能限界は同程度である。

まずは現在使用している色素増感太陽電池の材料での理論変換効率を概算する。現在良く使われている N719 色素が利用できる可視光吸収末端は 775 nm 程度である。再結合によるロスがない場合の短絡電流密度を概算すると AM(エアマス)1.5 の条件で  $26.4 \text{ mA/cm}^2$  となる [18]。ただし AM とは地球大気に入射した太陽光が通過した路程の長さを表す指標である。地面に対して垂直に入射した太陽光が通過した大気の長さを AM1.0 として、それに対する倍率で表す。日本の場合平均すると AM は 1.5 とする場合が多く、平均の太陽光エネルギー量は約  $1 \text{ kW/m}^2$  ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) である。太陽光は導電性ガラスを透過して入射するため、ガラス基板の可視光透過率を 95% とすると約  $25 \text{ mA/cm}^2$  の電流となる。電圧は理想的に取れるとし、 $\text{TiO}_2$  の導電帯とヨウ素レドックスの酸化還元準位の差を取ると 0.9 V となる。FF(フィルファクター) は高めの 0.8 とすると、変換効率  $\eta$  は式 (1.1) に従い約 18% となる。

$$\eta = (25(\text{mA/cm}^2) \times 0.9(\text{V}) \times 0.8) / 100(\text{mW/cm}^2) = 18\% \quad (1.1)$$

現在世界の最高の変換効率は 12% 程度であるため、現在の材料でもさらに変換効率が向上する見込みはある。現在の色素増感太陽電池のエネルギーダイヤグラムを図 1.6 の左図に示す。

次に理論限界の変換効率について考える。理論限界では励起状態の電位が酸化チタン膜の伝導帯と等しく、基底状態の電位がヨウ素レドックスと同じバンドキャップ 0.9V の色素が開発できたとすると、計算上 1378 nm までの光を利用出来るため、短絡電流密度は約  $49 \text{ mA/cm}^2$  となる。ガラス基板の可視光透過率によるロスを同様に 5% とすると、短絡電流密度は約  $46.7 \text{ mA/cm}^2$  となる。電圧、FF は上記の場合と同じであると設定した場合の理論変換効率は 33.6% となる。また図 1.6 の右図は色素増感太陽電池の理論限界のエネルギーダイヤグラムである。

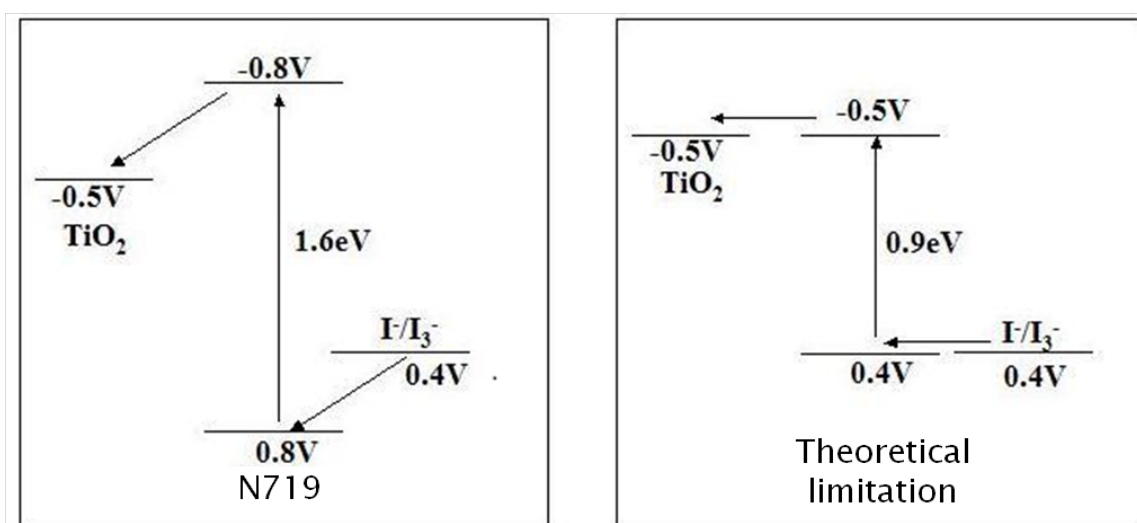


図 1.6 (左) N719 色素と酸化チタンおよび (右) 理論限界エネルギーダイアグラム

## 発電コスト

色素増感太陽電池の最大の特徴は従来のシリコン太陽電池の 1 割～2 割程度で製造可能なコストの安さである。製造コストがこれほど低い原因は真空装置を必要とせず大掛かりな設備を必要としない点と構成材料自体の資源が豊富にあり、安価であるからである。荒川らが 2007 年に試算した色素増感太陽電池の経済性評価によると、モジュール変換効率が 8%～10%に到達したら、耐久性をシリコン太陽電池の約半分にあたる 10 年と設定しても、現在の一般電気料金 (25～30 円/kWh) 並みの電力供給が可能と試算されている [19]。

## 多種多様な製作

色素増感太陽電池に使われる酸化チタンなどの半導体や色素、ヨウ素化合物などの電解質溶液は様々な種類がある。また基板もフレキシブルなプラスチックを使用すると、目的や用途に応じて、色を変えたり、曲げたり、畳んだりすることもできる。このバラエティーの豊富さから従来の太陽電池では使用が不可能な場所でも利用することができる。たとえば、外壁に張る、ドーム型の天井に設置することはもちろん、最近では色素増感太陽電池を埋め込んだ服も登場している。



## 太陽光の光量と入射角

色素増感太陽電池は同じ出力のシリコン太陽電池に比べ低い光量での発電電力が高い。また、シリコン太陽電池が変換効率を維持するには入射角 30 度以下が必要であるのに対して、色素増感太陽電池は 70 度以下であれば発電効率を維持できる [20]。その結果、日射量が少ない場所や北向きの屋根、室内といった光の量が少ない所でも発電特性を維持することが可能である。また色素増感太陽電池は 30℃ 以上の高温条件下では変換効率が上がるとの報告もある。

### 1.3.2 色素増感太陽電池の研究動向

世界の色素増感太陽電池の研究動向を表 1.2 にまとめた。大きく分けて変換効率向上、材料費の削減、耐久性向上及び実証の 3 つの分野に分けることができる。

#### 変換効率向上

太陽光発電のロードマップで示されたように色素増感太陽電池の変換効率が 15% を達成することが出来れば、製造コストは 50 円/W となり、15 円/kWh 程度で電力供給が可能となると試算されている。理論変換効率は 33% なので、使用している材料や製造プロセスの最適化をはかることで変換効率の向上につながる。しかし、現在のセルレベルでの世界記録は約 12% である。具体的に変換効率を上げるには、太陽

表 1.2 色素増感太陽電池の研究動向

変換効率向上	新種色素の開発
	ダンデム型 DSSC の開発
	色素混合型 DSSC の開発
	電解液の改良
	酸化チタンペーストの改良
	光閉じ込め効果の利用
	製作後の処理手法の開発
材料費削減	プラスチック基板用酸化チタンペーストの改良
	低温焼成手法の開発
	低コストのガラス基板の開発
耐久性向上・実証	電解液の固体化
	封止技術の開発
	高温高圧加速耐久試験

光の吸収領域を拡大する色素の開発、色素との吸着量を増加させる酸化チタン電極への処理、色素から注入される電子の再結合をくいとめる構造など研究すべき所が多々ある。

### 耐久性向上及び実証

変換効率と並んで最重要課題とされているのが耐久性である。耐久性に関わる箇所として使用されている色素の安定性と電解液の液漏れなどの問題がある。

色素の安定性については Grätzel らによると 1 個の色素が電子の授受を行うサイクルは 5 千万回以上安定に作動し、これは 10 年間の光照射した時間に匹敵する [8]。つまり色素の基本性能は長期の使用にも問題はなく、様々な研究機関、企業が高温高湿条件の加速試験や屋外実証実験を開始している。加速試験では例えば試験開始後 2 年半を経過した途中結果では、ほぼ良好な結果であることが報告されている。色素増感太陽電池の実用化を確実なものにするためには、引き続き屋外での長期の実証試験による耐久性の検証が必要である。

電解液の液漏れについては電解液のゲル化などの固体化研究が主流だが、まだ液体ほどの高性能の固体電解質は開発されていない。

### 材料費の削減

ガラス基板型色素増感太陽電池の材料費の 80% 程度を占めるのは導電性ガラス基板と対極ガラス基板である。この高価なガラス基板ををより安価なプラスチック基板に変えれば、製造コストを半減させることができる。しかし、プラスチック基板型色素増感太陽電池の変換効率はまだガラス基板タイプに比べると約半分程度である。そのため、安価なプラスチック基板でも高い変換効率を保つ低温焼成法や低温での変換効率向上処理法が研究されている。

## 1.4 研究目的

本論文では、色素増感太陽電池の低温焼成法の開発を研究目的とする。本論文の研究概要を図 1.7 に示す。従来法では、高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストをガラス基板上に塗布し、450 度以上で焼成する。焼成によりペースト中の有機バインダーを除去し、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子同士が結合して、多孔質  $\text{TiO}_2$  膜が完成する。この  $\text{TiO}_2$  膜に色素を吸着させて製作した太陽電池は高い変換効率を示す。一方、本研究では高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを 150 度程度の低温焼成と大気圧プラズマ、紫外線の表面処理を組み合わせることで、450 度の高温焼成を代替する。その結果 450 度の高温焼成と同等の変換効率を持つ 150 度焼成の色素増感太陽電池を製作することを目的としている。この 150 度という焼成温度はプラスチック基板の耐熱限界であるので、本手法が完成すれば、プラスチック基板型太陽電池の開発に大きく拍車がかかり、低コストを特徴とする色素増感太陽電池の普及に向けた大きな一歩となる。このような低温焼成法を開発するのは、世界初の試みである。色素増感太陽電池の分野に与えるインパクトは大きいと思われる。

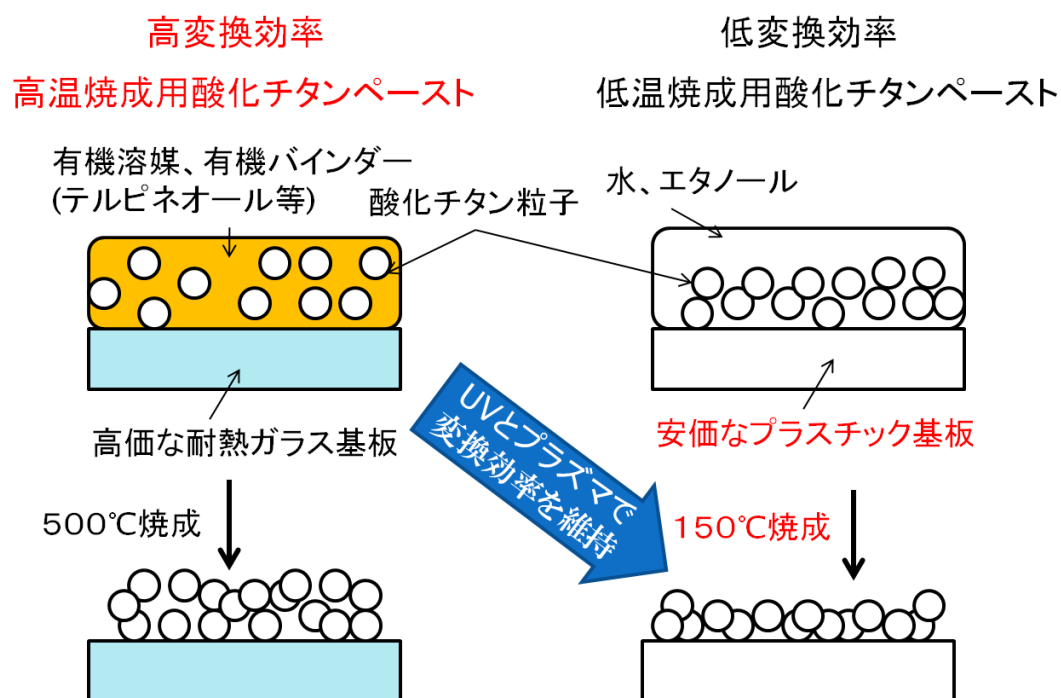


図 1.7 本研究の概念図



## 第 2 章 色素増感太陽電池の低温焼成法の原理

本章ではまず本研究の研究対象である色素増感太陽電池の構造や原理について詳細に述べる。その後、低温焼成手法に用いる紫外線照射と大気圧プラズマ処理それぞれの原理について述べる。

### 2.1 色素増感太陽電池の構造

色素増感太陽電池の基本的な構造について述べる。色素増感太陽電池は導電膜付き透明基板 (ガラス、プラスチック等)、 $\text{TiO}_2$  フィルム電極 (陰極)、色素、電解液、白金電極 (陽極) などから構成されている。各構成要素の詳細は次節以降で説明する。

一般的なガラス基板型色素増感太陽電池製作手順を図 2.1 に示す。色素増感太陽電池は基本的に (1) $\text{TiO}_2$  ペーストをガラス基板に塗布する、(2)450 度から 500 度程度の 1 時間程度の高温焼成をする、(3) 色素溶液に 24 時間浸すことで色素を酸化チタン膜に吸着させる、(4) 電解液、白金対極基板、スペーサーシートを組み立てる 4 つのステップで作成できる。製作時に高価な機器や真空装置を必要としないことも、製作コストが低い理由である。実際に本研究で作成した太陽電池サンプルの写真を図 2.2 に示す。

#### 2.1.1 色素増感太陽電池の各構成要素

##### 導電膜付き透明基板

導電膜付き透明基板は名前の通り、絶縁体であるガラスやプラスチックの基板表面に透明な導電性酸化物 (TCO) や金属の薄膜を形成することで透明性を保ったまま導電膜を付与したものである。導電膜にはフッ素ドーパ酸化スズ (FTO)、スズドーパ酸化インジウム (ITO) [21]、酸化インジウム亜鉛 (IZO) [22]、アンチモンドープ酸化スズ (ATO/ITO)、 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  複合膜などの金属薄膜が使用されている。その中で 450 以上の高温焼成を基本とするガラス基板型色素増感太陽電池には主に熱耐性の高い FTO 膜が導電膜として用いられている。一方、ITO は FTO の 3 倍近く低いシート抵抗を持ち、導電膜の中でも可視光領域における光透過率や導電性に優れているが、300 度以上の加熱で導電膜が酸化され、キャリア密度が減少しシート抵抗が上昇することが分かっているため、主に低温焼成を行うプラスチック基板に使用されて

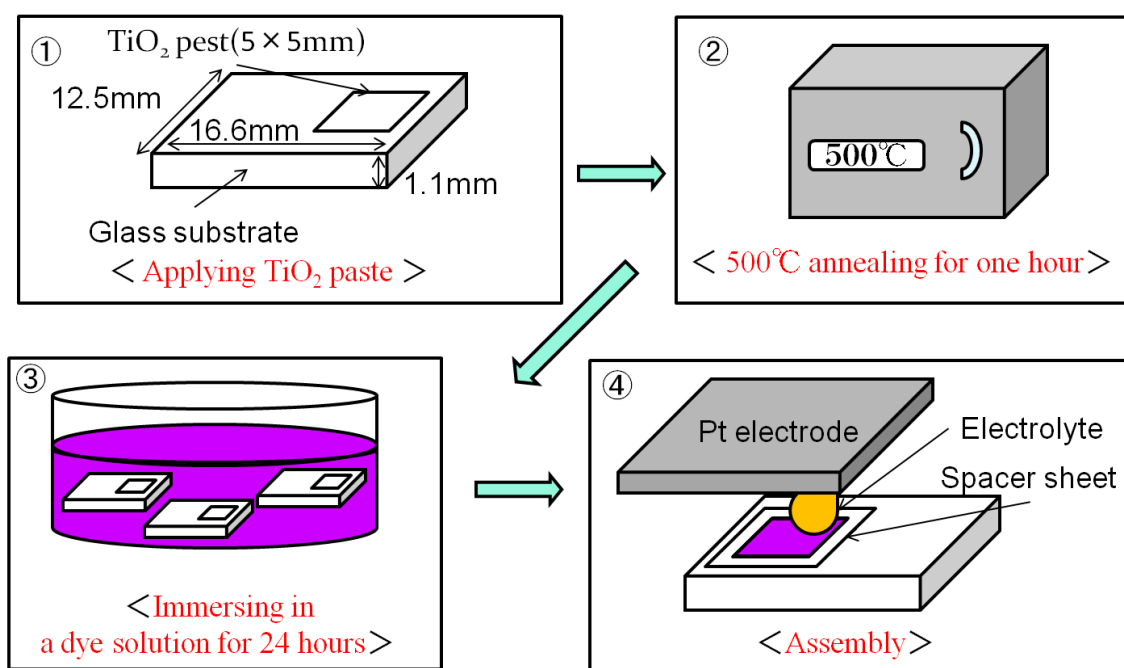


図 2.1 一般的なガラス基板型色素増感太陽電池の製作法

いる。近年では少々高価ではあるが、ITO 膜の上に高耐熱性、高耐酸化性の FTO 膜を連続製膜した ITO/FTO 複合膜は耐熱性と導電性双方に優れている [23]。

#### 陰極 (酸化チタン電極)

酸化チタン電極は純粋な  $\text{TiO}_2$  粒子で作られた多孔質状の半導体薄膜である。 $\text{TiO}_2$  粒子径は 10-100 nm のものが使用され、膜厚 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  で最も変換効率が高い。その理由としては膜厚 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  に吸着した色素で可視光をほぼ完全に吸収できるため、これ以上の膜厚にしても変換効率は向上しないからである。 $\text{TiO}_2$  は広いバンドギャップを持つ酸化物であり、化学的に非常に安定ということもあり、安価で毒性がないことから身近の広い場所で使われている。また、 $\text{TiO}_2$  の表面の OH 基は色素分子のカルボキシル基とエステル結合をすること色素粒子を吸着する。このような利点以外にも  $\text{TiO}_2$  は他の酸化物半導体に比べ、電子輸送層としての性能が優れているとされている。この酸化チタン電極の特性を評価する上で重要なパラメーターが電子拡散長 ( $L$ ) と電子寿命 ( $\tau$ ) である。電子拡散長とは、酸化チタン電極内で電子が自由に動き回れる平均距離であり、電子拡散係数 ( $D$ ) と電子寿命 ( $\tau$ ) によって、 $L = \sqrt{D \times \tau}$  の関係より決定される。色素増感太陽電池の電子拡散長は一般的に 10 ~ 20  $\mu\text{m}$  程度

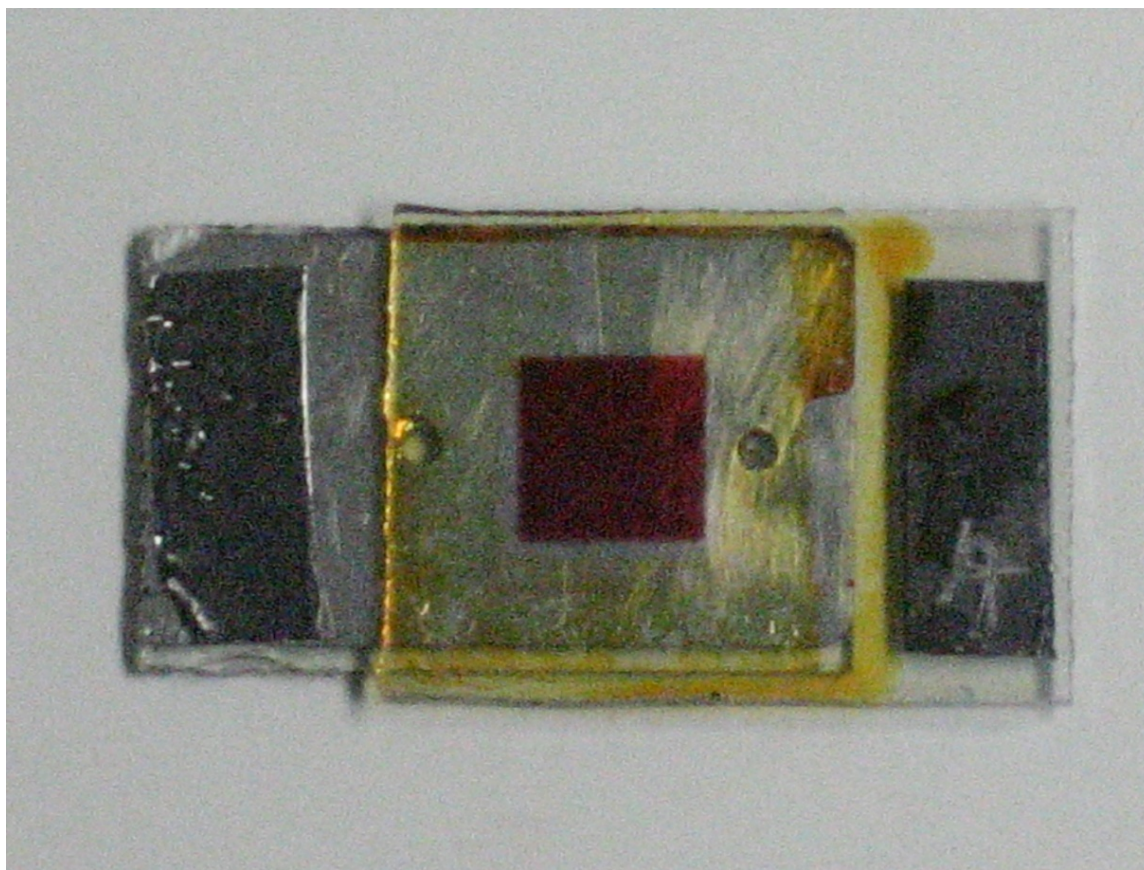


図 2.2 色素増感太陽電池のサンプル

あるので、 $10\ \mu\text{m}$  以下の膜厚内では酸化チタンに注入された電子の多くが対極まで移動することを意味する。この長い電子拡散長が酸化チタンの電子輸送層としての最大の利点であり、他の酸化物半導体に比べて膜厚の制限が緩いことが特徴である。そのため、製膜手法が簡易で低コスト化につながる。一方電子寿命は色素増感太陽電池の開放電圧と相関している。酸化チタン膜のフェルミ準位は主に電子密度で決まっていて、開放状態の電子密度はおおよそ電子寿命に比例しているからである [24]。また、様々の研究グループの測定結果から、電子寿命は光強度依存性があることが知られている [25]- [27]。

また、色素増感太陽電池において実質的な太陽光の吸収はこの  $\text{TiO}_2$  膜に担持した色素分子により担われている。そのため  $\text{TiO}_2$  膜の表面積が多いほど色素吸着量は増えるため光吸収量が増大することが知られている。酸化チタン電極の比表面積の増大は変換効率の向上のための重要な研究テーマの一つである。

酸化チタンを透明導電膜基板に塗布する方法としては、スクリーンプリント法、ドクターブレード法、スピコート、スキージ法といった湿式法で塗布した後、500 度で焼成する方法と CVD 法、スパッタリング法、蒸着法などの乾式法の 2 種類に分かれる。現在高温焼成を基本手法とするガラス基板の色素増感太陽電池を製造する際、製造コスト、厚みの正確さ、比表面積などを総合評価でスクリーンプリント法が一番よく使われている。スクリーンプリント法で使用する酸化チタンペーストに含まれる有機溶媒は比重が酸化チタンに近いことから  $\alpha$ -テルピネオールが良く用いられる。酸化チタンペーストには他に有機バインダーとして高温焼成時に酸化チタン粒子のネッキングを促進させる物質であるエチルセルロースが良く用いられる。

一方、プラスチック基板には低温での成膜が必要なため、酸化チタンペーストに低温では除去できない有機溶媒や有機バインダーを含めることが出来ず、高温焼成した酸化チタン電極よりも酸化チタン電極の性能が低く、太陽電池としての変換効率もガラス基板型の約半分程度となっている。そのため、マイクロ波処理法など様々な低温焼成法が開発されているが [28] - [32]、未だに高温焼成されたガラス基板型色素増感太陽電池の性能に匹敵する低温焼成法は確立していない。またプラスチック基板型色素増感太陽電池の低コスト生産方式として Lindstrom らは Roll-to-Roll 方式を提案して、ロールプレス法を提案した [33]。本研究の目的は、高温焼成手法に近い高い発電性能を保つ低温焼成法を確立させることである。

酸化チタン以外のワイドギャップ半導体には  $\text{ZnO}$  や  $\text{SnO}_2$  などがあり、単体での使用、または酸化チタンとの複合系などが検討されている [34, 35]。しかし、性能はまだ酸化チタンには及ばない。非酸化物系の光電極の可能性も当然考えられるが、安定性や材料価格が課題として残っている。

高温および低温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペースト

本研究では高温および低温焼成用の 2 種の  $\text{TiO}_2$  ペーストを酸化チタン電極製作に用いている。それぞれの  $\text{TiO}_2$  ペーストの特徴を説明する。

市販の高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペースト (JGC Catalysts and Chemicals, PST-18NR) の成分分析表を表 2.1 に示す。高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストには二酸化チタン粒子以外に様々な高分子の有機添加物が入っている。有機添加物の主成分である  $\alpha$ -テルピネオールは天然に存在する油の一種で、松根 (パイン) 油にも含まれている。 $\alpha$ -テルピネオールの主な役割は有機溶媒であり、 $\text{TiO}_2$  粒子をペースト全体に均一に分散させる働きがある。そのため、高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストで  $\text{TiO}_2$  薄膜を製作すると、 $\text{TiO}_2$  粒子の偏りが少なく、均一な膜厚となる。高分子の有機添加物であるエチルセルロースは増粘剤、バインダーの働きがある。そのため、 $\text{TiO}_2$  ペーストにエチルセルロースを添加することで、 $\text{TiO}_2$  ペーストの粘性をスクリーンプリント法に適した粘性に調整できる。またエチルセルロースには多数の OH 基があり、 $\text{TiO}_2$  粒子の OH 基と緩く水素結合していると考えられる。そのため、高温焼成でエチルセルロースを除去した際、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子同士のネッキングを促進させる働き (バインダー) があると考えられる。2-(2-ブトキシエトキシ) エタノールは高級アルコールの一種で、エーテル結合と OH 基双方有しているので、他の物質と水素結合し易い。そのため、2-(2-ブトキシエトキシ) エタノールもエチルセルロース同様、有機バインダーとしての役割がある。従来手法ではこの高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを 300℃ 以上の高温で焼成することで有機系添加物を除去するとともに、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子同士のネッキングを促進させる。その結果、比表面積と電子拡散長が共に大きい良質な多孔質構造の  $\text{TiO}_2$  薄膜を製作できるが高温焼成が必須であるため、プラスチック基板には使用できず、ガラス基板のみに使用できる。

表 2.1 高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペースト (JGC Catalysts and Chemicals, PST-18NR) の成分表

化学名	濃度範囲	CAS 番号	沸点
二酸化チタン	12~22%	13463-67-7	2972
$\alpha$ -テルピネオール	70~80 %	98-55-5	217 ~218
エチルセルロース	2~12%	9004-57-3	165 ~185
2-(2-ブトキシエトキシ) エタノール	1~8%	112-34-5	231



表 2.2 低温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペースト (Peccell Technologies, PECC-01-06) の成分表

化学名	濃度範囲	CAS 番号	沸点
二酸化チタン	10~15%	13463-67-7	2972
低級アルコール	60~65 %	非公開	~100
水	20~30%	7732-18-5	100

一方、市販の低温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペースト (Peccell Technologies, PECC-01-06) の成分分析表を表 2.2 に示す。低温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストには高分子の有機添加物が入っていないため、100 以下の焼成で低級アルコールや水を乾燥除去することができるため、プラスチック基板型色素増感太陽電池にも使用することができる。しかし、 $\alpha$ -テルピネオールが入っていないため、 $\text{TiO}_2$  粒子に偏りが生じやすく、焼成で生じる細孔が不均一で膜厚も均一ではない。このことは触針式表面形状膜厚段差測定器 (ULVAC, Dektak 6M) で確認している。また、有機バインダーも入っていないため、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子同士のネッキングが弱く製作した  $\text{TiO}_2$  薄膜の電子拡散長が短い。そのため、低温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを低温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜を使用した色素増感太陽電池の変換効率は高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを高温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜の約半分程度でしかない。

## 増感色素

TiO<sub>2</sub> 微粒子の表面には光を吸収し光電変換の基本的な役割を果たす増感色素が吸着されている。現在使用されている増感色素は TiO<sub>2</sub> とのバンドギャップの相性から Ru 系増感色素を使用することが多い。Ru 錯体は 1970 年代の光触媒による水分解研究の中で、Ru(bpy)<sub>3</sub> が光触媒として有用であることが見出された [36]。その発展系が現在の色素増感太陽電池につながり、1991 年に Grätzel らによって表面積を増加させた酸化チタン電極において、同じ錯体を用いることで高い変換効率が報告されている [8]。TiO<sub>2</sub> 微粒子の表面への吸着はカルボキシル基 (-COOH 基) をもつ増感色素が酸化チタン表面の水酸基 (-OH 基) とエステル結合を形成することで行われる。その結合により電子移動が効率的に行われるようになる。

光の吸収は TiO<sub>2</sub> のみでも可能だが、そのバンドギャップの大きさから、太陽光スペクトル中に 5% しか含まれない 400 nm 以下の紫外線成分しか吸収できない。そのため色素増感太陽電池の性能を左右するのは TiO<sub>2</sub> に吸着されている色素となる。吸収光波長の範囲が広いことと、吸光度が高いという理由で現在は Ru 錯体の中でも N719 色素は効率の高い色素として良く使われている。一方より広い吸収光波長範囲を示す Ru 錯体として、カルボン酸基を持つターピリジンを配位子とした Black Dye が報告され [37]、2001 年には 10.4% の変換効率が報告された。可視光の波長を吸収する色素を使用することで変換効率を向上させている。N719 と Black Dye は増感色素として必要な、(1) 太陽光スペクトルの広い波長範囲を吸収可能であること、(2) 励起状態から半導体への電子注入が効率的に起こること、(3) 電子を注入して酸化型となった色素が、電解液中の還元剤により速やかに還元され元に戻る、(4) 光照射下で分解せず長期間安定であることの 4 つの条件を満たしている。図 2.3 と図 2.4 にそれぞれの構造と吸収スペクトルを示す。

色素増感太陽電池の光吸収長波長端は Black Dye を用いたとしても 900 nm 程度であり、結晶 Si の 1200 nm に比べると不十分である。そのため、赤外領域の光を大幅に効率的に吸収する色素の開発も望まれるが、色素の励起ポテンシャルが小さくなるため、TiO<sub>2</sub> 光電極の伝導帯ならびにヨウ素レドックスの酸化還元電位とのマッチングが厳しい。

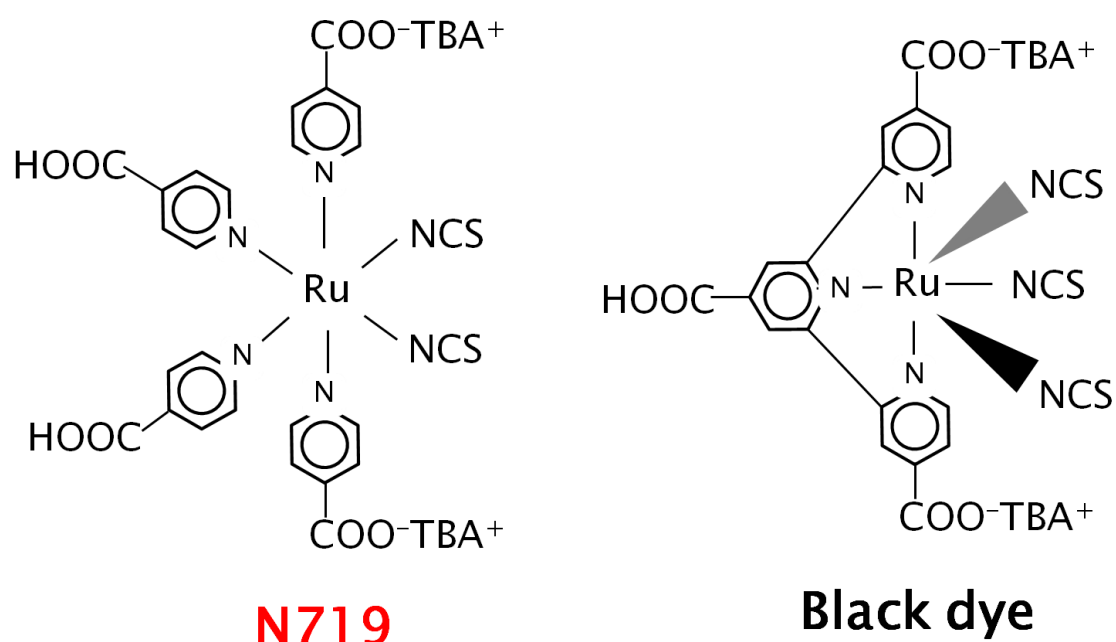


図 2.3 N719 色素と Black Dye の構造 [19]

### 電解質溶液

色素増感太陽電池の電解液としてはアセトニトリルやプロピオニトリルといった有機溶媒に  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  レドックスを溶解させたものがある。電解液は酸化チタン表面を拡散移動している電子と再結合反応をするため、電解液の組成はイオン導電性の大きさ以外に酸化チタンの電子拡散長、電子寿命を含めた性能に影響を及ぼす。有機溶媒を使用した電解液はヨウ素イオンの拡散に優れていることから高い変換効率を示すが、電解液の液漏れや揮発などにより太陽電池の安定性や耐久性に課題がある。そのため、電解液の封止技術や電解液のゲル化技術が研究されている。

### 陽極 (白金電極)

陽極である対向電極は回路を通じて運ばれてくる色素から発生した電子を電解液中に戻す役割を担っている。そのため陽極には触媒として、基板に白金を熱処理や真空蒸着、スパッタリングなどによってコーティングしたものをを用いる場合が多い。白金は電解液中のヨウ素をヨウ素イオンに還元する際の反応速度が高く性能に優れているが、高価であるため色素増感太陽電池の実用化を考える場合白金以外にカーボンや導電性ポリマーの研究開発も行われている。しかし、まだ性能上完全に白金薄膜に代わ



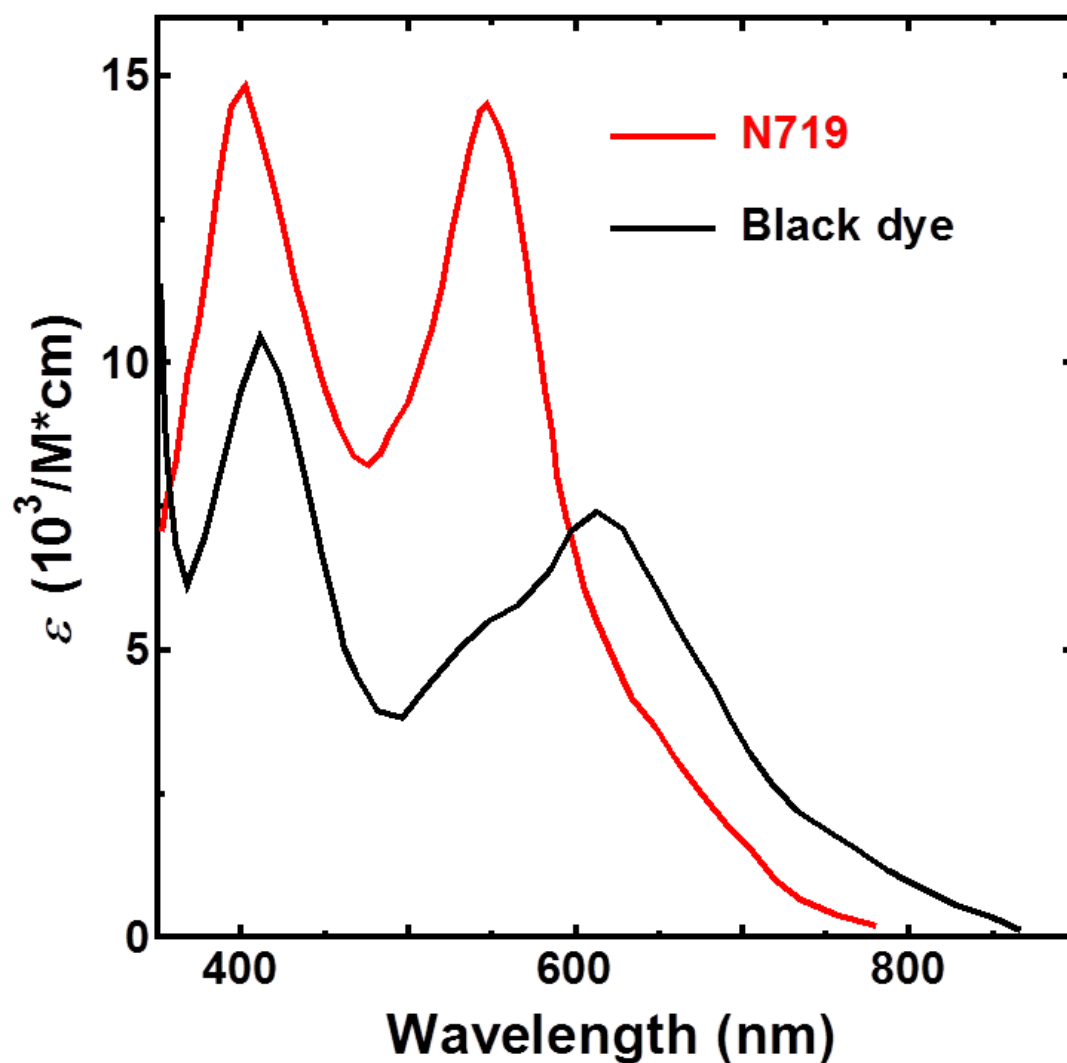


図 2.4 N719 色素と Black Dye の吸収スペクトル [19]

りに成り得る物質は発見されていない。酸化チタン光電極と同様 Roll-to-Roll 方式を実現するためには対向電極もフレキシブル化する必要があり、室温蒸着や導電性フィルム上にカーボンや白金をコーティングした酸化スズ粉を圧着する方法が提案されている [38, 39]。

## 2.2 色素増感太陽電池の動作原理

色素増感太陽電池の動作原理は「色素増感太陽電池の最新技術 II」に基づいて説明する [19]。図 2.5 に色素増感太陽電池の動作サイクルを示す。

色素増感太陽電池の動作原理はそれぞれの物質のエネルギー準位と、電子の動きで説明することが出来る。色素増感太陽電池の発電サイクルは太陽光が  $\text{TiO}_2$  粒子表面に吸着している色素に入射し、色素の基底準位 (または最高被占軌道 HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) にある電子が励起準位 (または最低空軌道 LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) まで励起することから始まる。励起準位にある電子はエネルギー準位が少し低い  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に流れる。この電子の移動速度定数は、 $10^{10} \sim 10^{12} / \text{s}$  と非常に大きい。逆反応である色素から  $\text{TiO}_2$  半導体への逆移動速度定数 (再結合反応速度定数) は  $10^6 / \text{s}$  程度であるため、正反応に比べて  $10^6$  倍も遅いことがわかる。この電子移動が速い理由は色素のカルボン酸基 ( $\text{COOH}$  基) と  $\text{TiO}_2$  半導体の水酸基 ( $\text{OH}$  基) が化学的にエステル結合しているためである。実際にルテニウム錯体を増感色素とした色素増感太陽電池では、フェムト・ピコ秒オーダーと非常に速い電子移動速度が観測されており、励起色素の電子はほとんど逆反応を起こさずに酸

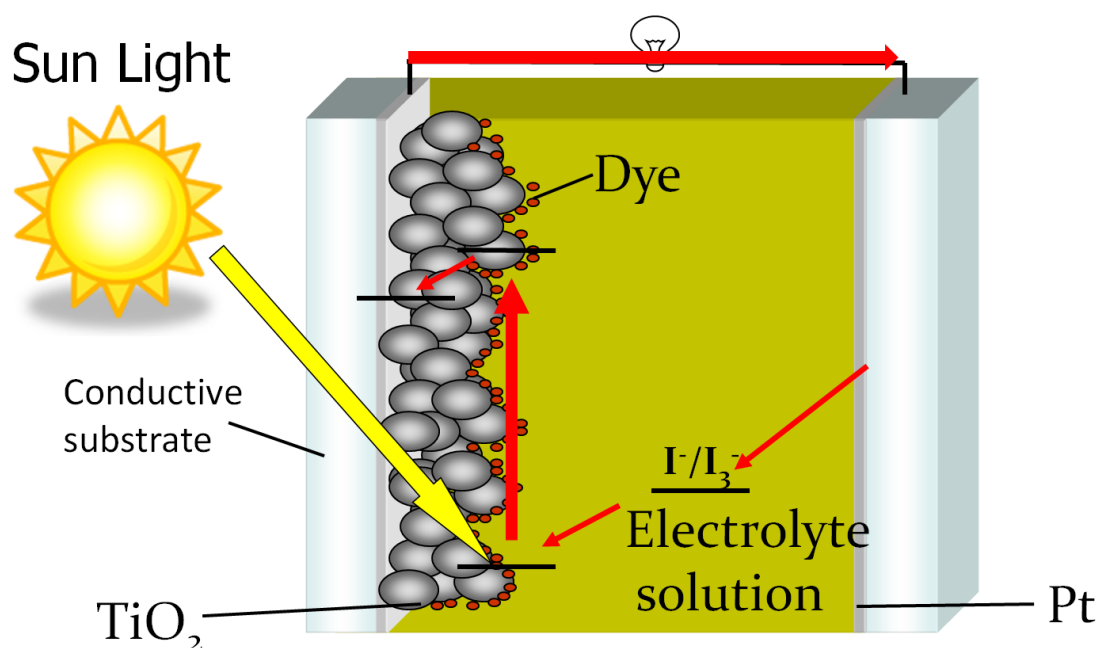


図 2.5 色素増感太陽電池の動作サイクル

化チタンに流れるため、効率が非常に高いことが報告されている [40]。この電子移動の速度は色素の励起準位が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯の準位よりもある程度高ければ、色素の種類によらず一定である。 $\text{TiO}_2$  半導体内に注入された電子は半導体内を拡散しながら移動し、陰極に到達し、外部抵抗を介し対極へと移動する。 $\text{TiO}_2$  半導体内の電子移動は、電子が酸化チタン表面に存在する少し準位が低いトラップ準位をホッピングしながら拡散移動し、ネッキング部分を経て隣の酸化チタン粒子へと移動する。電子がトラップ準位に捕捉されている間は電子と電解液との再結合反応が起きにくいいため、トラップ準位の数と電子拡散長の間に直接的な相関はない。このトラップ準位は酸化チタンの構造欠陥 (酸素欠乏など) により生じるが、ネッキング部分以外の構造欠陥は 600 度以上の高温焼成で生成し、自然には解消されない。そのため、ネッキング部分以外の構造欠陥は酸化チタン粒子製造時にできたものであり、通常の焼成手法では増減しない。一方、ネッキング部分での構造欠陥は比較的に低温でも生じるため、通常の焼成で増加するトラップ準位のほとんど  $\text{TiO}_2$  粒子のネッキング部分に偏在している。このように焼成でトラップ準位が増加しながらネッキングは進行するので、ネッキングの進行度合いとトラップ準位の数の間には相関関係がある。その結果、焼成により  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングが進行し、 $\text{TiO}_2$  以外の不純物が少ない酸化チタン膜では、電子拡散長が長く、効率的な電子輸送が可能である。この酸化チタン膜での電子拡散モデルを図 2.6 にまとめた。

酸化チタン膜を経て、対極へと移動した電子は電解液にあるヨウ素レドックス (酸化還元剤) を還元する。電解液のヨウ素イオンである  $\text{I}_3^-$  は陽極から電子を受け、 $\text{I}^-$  へと還元される。この際の温度、電解質の粘度などによりヨウ素イオンの拡散が変化し、色素増感太陽電池の性能に大きく影響を与える。 $\text{I}^-$  は色素を還元することにより、色素の基底準位に再び電子が戻ってくることになる。以上が色素増感太陽電池の発電サイクルである。図 2.5 の赤色矢印が動作サイクルである。

### 2.2.1 色素増感太陽電池の等価回路モデル

色素増感太陽電池の機構は従来の pn 接合の太陽電池と異なる。シリコン太陽電池をはじめとする pn 接合の太陽電池は図 2.7 の等価回路に基づく解析がなされ変換効率の改善が行われてきた [41]。この等価回路は、pn 接合の特性を表すダイオードと、主にセル構成材料に起因する直列抵抗分 ( $R_s$ )、結晶欠陥や不純物を介したリーク電流に起因する並列抵抗分 ( $R_{sh}$ )、光照射による光励起キャリアを表す定電流源から構成されている。

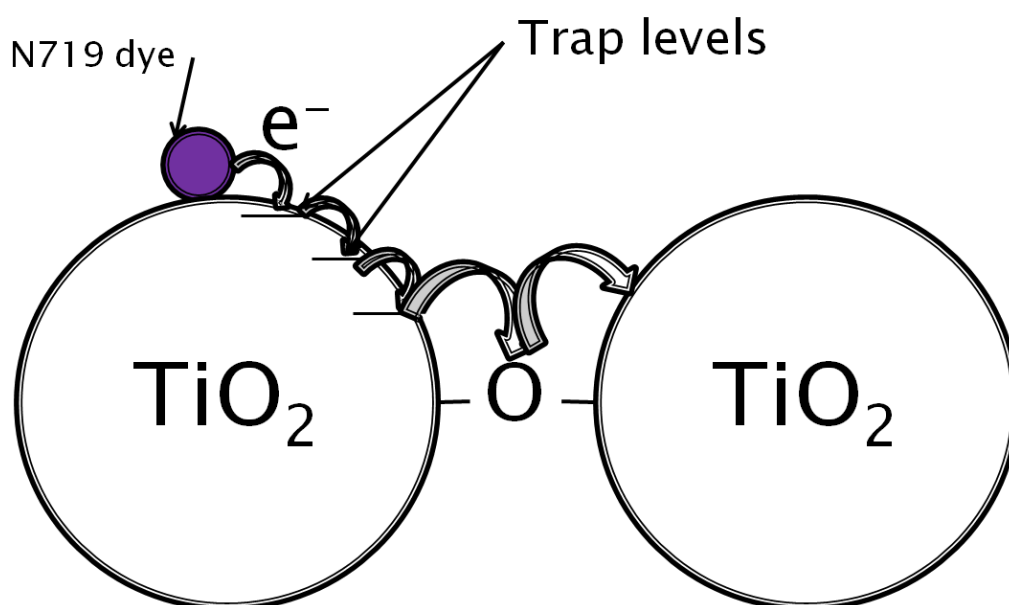


図 2.6 酸化チタン膜での電子拡散モデル

色素増感太陽電池は pn 接合型太陽電池と動作原理が異なるため、等価回路も一般的な pn 接合太陽電池 (図 2.7 参照) とは異なり、新たな等価回路の構築が求められていた。そこで Han らは図 2.8 に示す安定出力の色素増感太陽電池の交流インピーダンス測定結果を基に等価回路モデルの構築を行い、その等価回路が色素増感太陽電池出力とよく一致していることから、このモデルの妥当性を唱えている [42]。またこの 2 年後、小出らも良く似た等価回路を提唱している [50]。

図 2.8 で  $Z_1$  は白金対極界面における電解液酸化還元反応時のインピーダンスを示す。ダイオードインピーダンスである  $Z_2$  は酸化チタン電極界面におけるインピーダンスを示しており、具体的には電子の酸化チタン膜内での拡散抵抗と酸化チタン伝導帯上の電子と電解液の再結合インピーダンスの和である。 $Z_3$  は有限長の電解液中の電解質の拡散過程によるインピーダンスであるため、Warburg インピーダンスになる。ナイキストプロット上で Warburg インピーダンスをプロットすると周波数が低くなると実軸に対して 45 度の角度で増加したのち、実軸に垂直に減少する形となる。また、 $R_h$  は透明電極のシート抵抗である。最後に  $R_{sh}$  は色素、電解質界面の逆反応インピーダンスを示すが、色素増感太陽電池の電流密度電圧特性から求めた結果、約  $2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  と他の抵抗の 100 倍以上の値を示す [42]。

太陽電池は直流動作を行うのが一般的である。そのため定常状態において等価回路

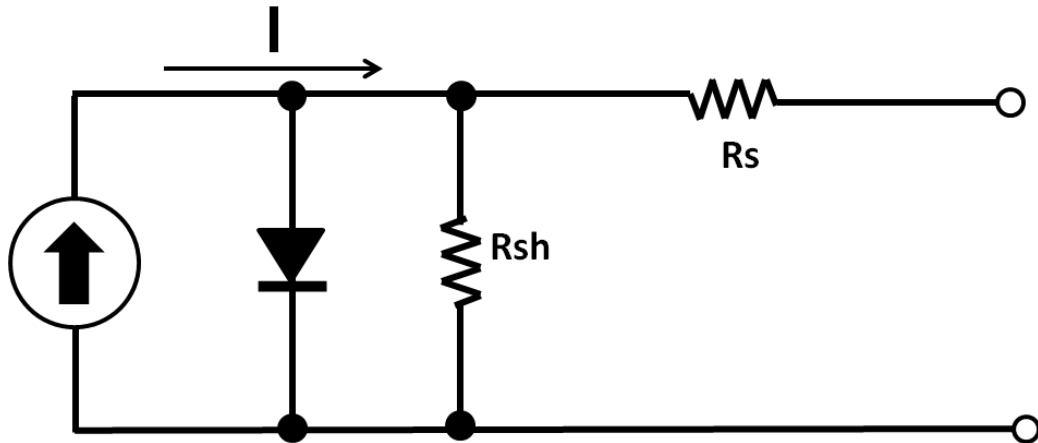


図 2.7 pn 接合太陽電池の等価回路モデル

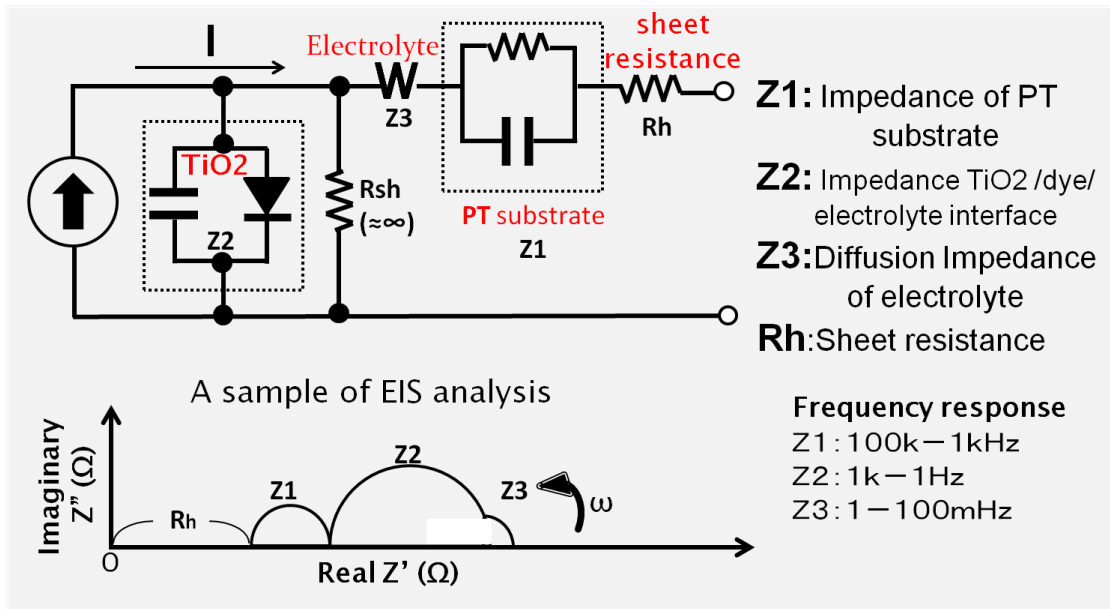


図 2.8 色素増感太陽電池太陽電池の等価回路モデル

の静電容量成分は無視して考えることが出来る。よって短絡時の色素増感太陽電池の等価回路の直列成分は  $R_s = Z_1 + Z_3 + R_h$  で表すことができる。このことは動作原理が異なるにもかかわらず pn 接合太陽電池と同様の等価回路が適用できることを示している。従来太陽電池の性能評価で使われる短絡電流密度、解放電圧、および FF を用いて色素増感太陽電池は評価できるということである。

## 2.3 TiO<sub>2</sub> 電極への大気圧プラズマ処理原理

プラズマは固体、液体、気体に次ぐ物質の第四の状態と言われており、物質の構成分子である原子、中性子、電子がお互いの拘束から逃れ、バラバラに動ける状態である。プラズマは大きく分けて、熱平衡プラズマと非熱平衡プラズマの二種類に分けることができる。熱平衡プラズマとは電子やイオンの温度が同程度であり、プラズマ全体が非常に高温であることが特徴である。自然界に存在する熱平衡プラズマの代表としては太陽や雷などが挙げられる。人工でも溶接などの分野では古くから熱平衡プラズマを利用してきた。一方、プラズマ中の電子温度だけが高く、イオンや中性原子は低温のままであるプラズマを非熱平衡プラズマと言う [43, 44]。しかし、高温の電子の質量は物質全体のわずかでしかない占めていないため、物質全体の温度としては室温程度であることが特徴である。この高温の電子の衝突反応等により、非常に反応性の高い化学的活性種を生成できる反面、ガスの並進温度は室温程度からほとんど上昇しない非熱平衡プラズマは様々な分野で研究されてきた。特に大気圧下で効率よく非熱平衡プラズマを発生させるには、放電が最もよく使われてきた。本節では、各種の放電の種類及びその特徴を説明する。

### 2.3.1 各種大気圧非熱平衡プラズマの特徴

#### ストリーマ放電

放電理論には大きく分けてタウンゼント理論とストリーマ理論の二つがある。特に真空に近い領域ではタウンゼント理論が支配的、大気圧に近い領域ではストリーマ理論が支配的である。そのため、ストリーマ理論で説明されるストリーマ放電は大気圧下の放電で最も基礎的な放電形態である。ストリーマ理論では、宇宙線などにより生成された偶存電子の内、まず陽極付近の電子が印加された外部電場によって加速し、他の粒子や原子と衝突電離することで、電子が増殖し、電子なだれを形成する。その後電子なだれの中で、酸素イオンと電子の再結合による発生した紫外線が、離れた場所で光解離を起こし、新たな電子の種を生成させる。以降この電子の種が成長し、また光電離を繰り返すことで、陰極と陽極間で枝分かれしたようなストリーマと言われるプラズマ領域が完成する。

### バリア放電

バリア放電は放電時ほとんど音がしないことから無声放電ともいわれ、電極の一方、もしくは双方の表面を誘電体で覆い、交流電圧、もしくはパルス電圧を電極に印加することでギャップ間で細いストリーマ放電を広範囲にわたって多数起こす放電形態を指す。そのため、大面積処理や、空間処理に適している放電形態と言える。またバリア放電は誘電体が分極するため、放電で生じた電荷が誘電体に溜まると、印加電圧と逆方向に電圧が形成されるので、放電が自動的にストップする構造になっている。そのためバリア放電の放電電流は挿入された誘電体バリアのインピーダンスによって制限される。このようにバリア放電中はストリーマ放電から火花放電へ移行する前に自動的に放電が停止するため、広範囲に安定な非熱平衡プラズマの生成が可能である。化学的活性種を高密度、広範囲にわたって安定的に生産できるバリア放電は、ガス処理、表面処理など多くの分野に応用されている。本研究で用いるプラズマの発生方法もこの誘電体バリア放電である。

### 沿面放電

沿面放電は電極表面全てを誘電体で覆った際起こる放電である。電極間で放電が起きないため、誘電体表面を放電がこのような放電形態をとる。バリア放電同様広い面積で非熱平衡プラズマを生成できるが、一部の有機系の誘電体（ゴムやシリコンなど）の劣化を招くので、高電圧電気機器の分野ではいかに沿面放電を抑制させるかが課題となっている。一方、沿面放電を利用したオゾナイザの研究例もある。

### RF 放電

RF(Radio Frequency) 放電は高周波の交流電圧を印加した時に起きる放電形態で、無電極放電とも呼ばれている。低周波の交流電圧を印加した時電子は半周期で対極電極まで移動できるため、ストリーマ放電の放電形態をとるが、RF 放電の場合は電子が対極まで届く前に印加電圧の極性が反転し、電子が空間中にトラップされる(電子トラッピング) 放電となる。電子トラッピングを引き起こせる交流電圧の周波数は放電ギャップや背景ガスにもよるが、10MHz 以上は必要となる。特に 13.56MHz、27.12MHz、40.68MHz の周波数が良く使われている。RF 放電では電子トラッピングにより、電子の移動距離が増加し背景ガスと衝突を繰り返すので、背景ガス温度やイオン温度の上昇を引き起こす。そのため、放電条件によっては、非熱平衡プラズマから熱平衡プラズマへと分類が変わる。

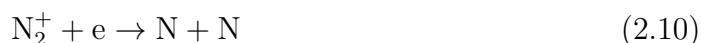
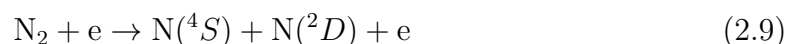
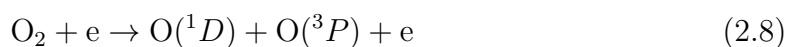
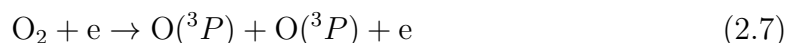


### 2.3.2 大気圧非熱平衡プラズマの活性種生成反応

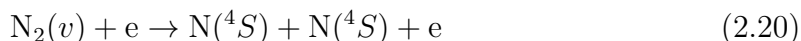
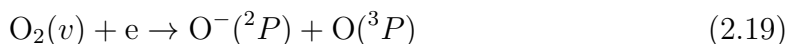
ストリーマ放電によって生成された非熱平衡大気圧プラズマ内では様々な化学的活性種やイオンが生成される。一般的には電子衝突によつ荷電粒子の反応 → 励起分子による反応 → 中性粒子の反応の順に活性種の反応や生成が進んでいく [45]。実際の放電に関するこれらの化学反応はあまりに数が多いため、全ての反応を考慮することは不可能である。そこで大気圧非熱平衡プラズマの活性種生成反応を計算する場合は必要に応じて考慮する反応を限定して、活性種生成反応を計算していく。

酸化力が高い酸素系活性種は有害物質処理、ガス処理、水処理、表面処理、プラズマ医療など様々な分野で応用されている。本研究でも酸素系活性種の高い酸化力に着目してるので、酸素系活性種を計算した小室らの活性種生成モデルについて簡単に紹介する。

まず小室らが考案した乾燥空気中のストリーマ放電によって生成される O ラジカルについて計算したシュミレーションでは、以下の反応を考慮している [46]。

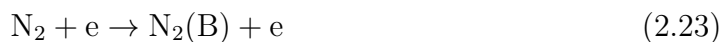


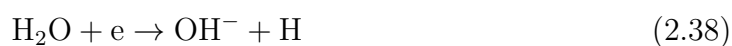
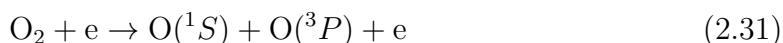




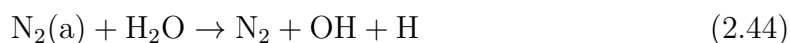
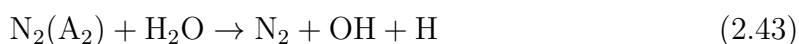
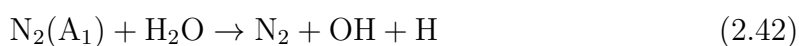
上記の反応を基に乾燥空気中のストリーマ放電 1 発による O ラジカル密度は  $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  であると計算できた [46]。また八木らが 2 次元レーザー誘起蛍光計測法 (TALIF: Two-dimensional laser induced fluorescence) で計測した結果、ストリーマ放電中の O ラジカル密度は  $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  (700ppm) 程度であったと報告している [47]。この O ラジカルの生成密度は次に述べる紫外線による光解離で生成できる O ラジカルの 1 万倍以上の値である。従って一般的に、ストリーマ放電は真空紫外線照射よりはるかに高い濃度の O ラジカルを生成できることがわかる。O ラジカルから  $\text{O}_3$  の生成反応は次節で詳細に述べる。このように、計算が比較的簡単な乾燥空気中のストリーマ放電だけでも、多種多様な活性種の反応を考慮する必要があることがわかる。

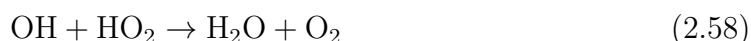
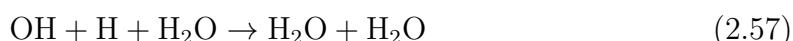
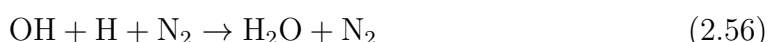
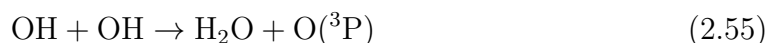
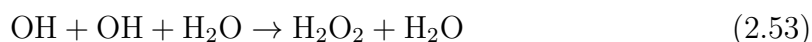
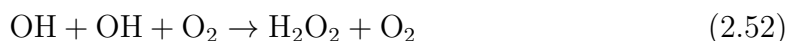
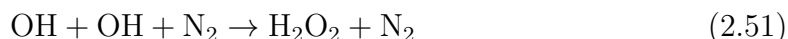
次に小室らが考案した湿度を持つ空気中のストリーマ放電シュミレーション手法ではさらに以下の電子衝突反応を考慮している [48]。





これらの電子衝突反応から活性種生成反応は始まり、次の励起分子による反応と中性粒子の反応を考慮して、OH ラジカルの生成量を計算していく。励起分子による反応と中性粒子の反応の種類はあまりに数が多いため、ここでは、OH ラジカルに関する反応のみを記載した。





上記の反応を考慮して小室らが計算した OH ラジカルの密度分布によると、空気中の水分の含有量が 0.1% 程度の非常に乾燥した条件下でも、ストリーマ放電内では 10~30 ppm 程度の密度の OH ラジカル生成されると報告している [48]。また中川らは空気中のストリーマ放電内の OH ラジカル密度をレーザ誘起蛍光計測法 (LIF: laser induced fluorescence) を用いて実際測定した結果、約 100ppm 程度であった報告している [49]。この OH ラジカル密度の計測結果は小室らの計算結果とおおよそ一致した。約 100ppm の OH ラジカル密度は次に述べる本研究でも用いられているエキシマランプの紫外線で生成出来る OH ラジカル密度の 100 倍以上である。従って一般的に、ストリーマ放電は真空紫外線照射よりはるかに高い濃度の OH ラジカルを生成できることがわかる。

### 2.3.3 大気圧非熱平衡プラズマの処理効果

大気圧非熱平衡プラズマの  $\text{TiO}_2$  電極処理効果は大きく分けて 2 種類期待できる。一つは前述の生成した酸素系活性種を利用して、低温焼成時に残留する有機添加物を完全に除去する効果が考えられる。もう一つの処理効果は電子衝突等による直接表面処理効果で  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子同士のネッキングを促進させる効果が考えられる。低温プロセスである大気圧非熱平衡プラズマ処理を用いて高温焼成効果を代替することが本研究の目標である。

## 2.4 TiO<sub>2</sub> 電極への紫外線処理原理

現在、低圧水銀ランプや Xe<sub>2</sub> エキシマランプなどの紫外線には表面処理、殺菌、水浄化など様々な効果があることがよく知られている [51, 52]。Xe<sub>2</sub> エキシマランプが照射する 172 nm の紫外線、低圧水銀ランプが照射する 185 nm、254 nm の紫外線のそれぞれの波長に応じた光子エネルギーを表 2.3 にまとめた。また各種分子の結合エネルギーを表 2.4 にまとめた [53]。

表 2.3 と表 2.4 からわかるように特に 200 nm 以下の波長の紫外線は空気中の O<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O を光解離することで、OH ラジカル、O ラジカルや O<sub>3</sub>(オゾン) を生成することができる。この強い酸化力をもった酸素系活性種はさまざまな化学反応を誘起する働きをもっている。特に酸化力が高い OH ラジカルや O ラジカルは有機化合物を CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O まで酸化させることが出来るため、従来手法では除去困難な有機物に対して特に有効である。一般的に紫外線によるこれらの酸素系活性種の生成量は大気圧プラズマに劣る。しかし、紫外線処理は大気圧プラズマと違い電子衝突がないため、対象物にダメージを与えることがないという利点がある。一方 130 nm から 200 nm の紫外線は窒素を光解離することができない。そのため、プラズマ処理と違って、生成する活性種の種類が少ないため背景ガスを変えることで簡単に生成できる活性種を選択できる利点もある。従って、紫外線照射で生成する酸素系活性種を利用した低温焼成法を開発した。これらの紫外線の波長の違いによる光化学反応を図 2.9 にまとめた。

上記の UV プロセスでは、背景ガスの湿度がプロセスの効率に影響する。たとえば UV 光で生成されるオゾン濃度は、加湿によって著しく減少する。その理由の一つは、UV 光で生成された OH と HO<sub>2</sub> によってオゾンが分解され、寿命が著しく減少するからである [54, 55]。この分解に大きく作用する OH や HO<sub>2</sub> が UV 光で生成されることは、光吸収計測ですでに確認されている [54, 56]。また一方、OH を主に利用する VOC の分解反応などでは加湿すると効率がよくなることが報告されている [57]。

表 2.3 各紫外線の光子エネルギー  
発光波長 (nm)    光子エネルギー (eV)

172	7.2
185	6.7
254	4.9

表 2.4 各種分子の結合エネルギー [53]

結合	分子	結合エネルギー (eV)
H-H	H <sub>2</sub>	4.47
H-C	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4.8
	CH <sub>4</sub>	4.47
	CH <sub>3</sub>	4.73
	CH	3.46
C-O	CO <sub>2</sub>	5.44
	CH <sub>3</sub> OH	3.91
C-C	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.0
C=C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.58
N-N	N <sub>2</sub>	9.75
O-O	O <sub>2</sub>	5.11
O-H	H <sub>2</sub> O	5.11

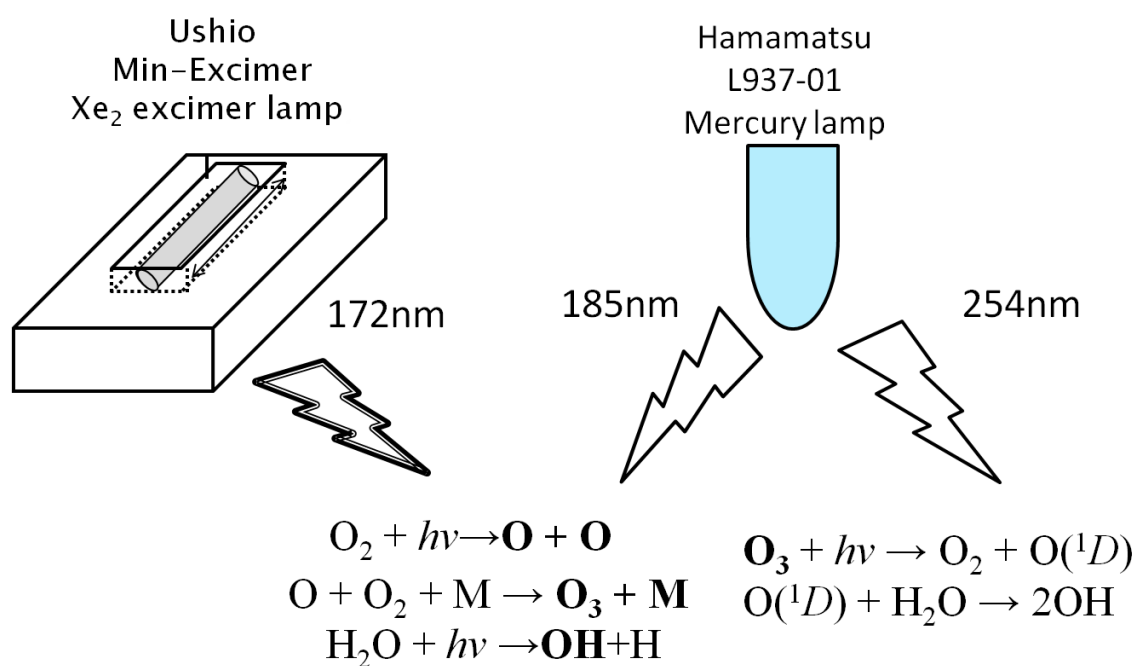


図 2.9 紫外線光化学反応

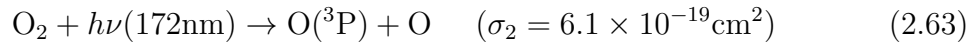
### 2.4.1 紫外線照射による光解離反応

200 nm 以下の波長の紫外線は空気中の  $O_2$  や  $H_2O$  を光解離することで、OH ラジカル、O ラジカルや  $O_3$ (オゾン) など酸素系活性種を生成することができる。本節では研究室の先行研究で開発した紫外線照射による光解離反応モデルを紹介する [58]。

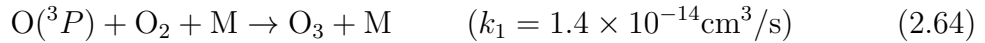
低圧水銀ランプを空気中で照射すると、式 (2.62) のように 185 nm の紫外線で  $O_2$  が解離され基底の O 原子である  $O(^3P)$  が生成する [59, 60]。



ただし  $\sigma$  は吸収断面積である。また、エキシマランプを空気中で照射すると、式 (2.63) のように 172 nm の紫外線でも  $O_2$  の光解離が起きる [61]。

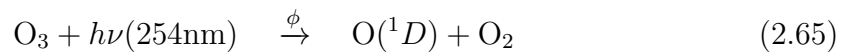


この  $O_2$  の光解離反応の反応断面積は 172 nm の光の方が 185 nm の光より 60 倍大きい。しかし  $O(^3P)$  は不安定なので式 (2.64) のようにすぐに  $O_2$  と反応して  $O_3$  を生成する [62]。



ただし  $k$  は気温が 300 K の時の反応係数であり、M は背景ガス密度である。これらの反応で紫外線照射下で  $O_3$  が生成され、一般的な低圧水銀ランプの 185 nm の紫外線で生成できる  $O_3$  の濃度は  $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  (40ppm  $\sim$  400ppm) 程度である [58]。

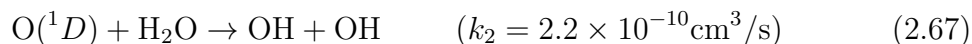
また  $O_3$  は 254nm の紫外線で解離され、 $O(^1D)$  と  $O(^3P)$  が生成される [63]。



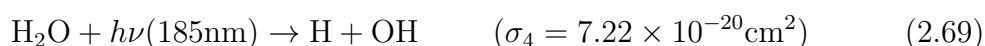
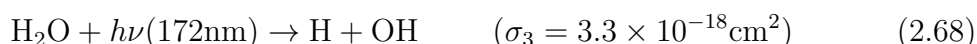
ただし、 $\phi = 0.9$  である [64]。これらの反応で紫外線照射下で O 原子が生成され、一般的な低圧水銀ランプの 185 nm の紫外線で生成できる O 原子の濃度は  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  (0.0004ppm  $\sim$  0.004ppm) 程度である [58]。 $O(^1D)$  は励起準位にある O 原子で、エネルギー準位は  $O(^3P)$  より高い。式 (2.65) で生成された  $O(^1D)$  は、すぐ



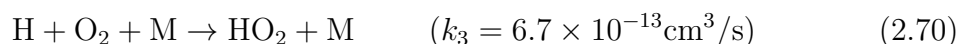
に空気中の  $O_2$  と  $N_2$  と反応して  $O(^3P)$  に変化する [62]。また一部の  $O(^1D)$  は  $O(^3P)$  にならずに式 (2.67) のように  $H_2O$  と反応して  $OH$  を生成する [62]。



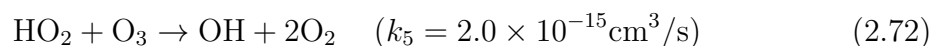
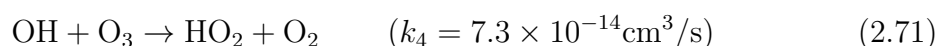
172 nm と 185 nm の紫外線は  $O_2$  の光解離以外に、背景ガスに  $H_2O$  があれば、式 (2.68)(2.69) のように  $H_2O$  も解離する [59, 65]。



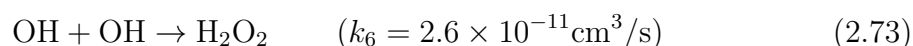
この  $H_2O$  の光解離反応の反応断面積も 172 nm の光の方が 185 nm の光より 50 倍程度大きい。これらの反応で紫外線照射下で  $OH$  ラジカルが生成され、一般的な低圧水銀ランプの 185 nm の紫外線で生成できる  $OH$  の濃度は  $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  (0.004ppm  $\sim$  0.04ppm) 程度である [58]。また、研究室の先行研究で 172 nm の紫外線を出すエキシマランプを空気中で照射すると、1 ppm 程度の  $OH$  ラジカルを生成することができるという報告がある [66]。また式 (2.69) で生成された  $H$  は、背景ガスに  $O_2$  があれば、式 (2.70) の反応ですぐに  $HO_2$  に変換される [62]。

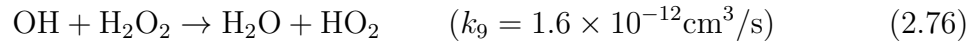
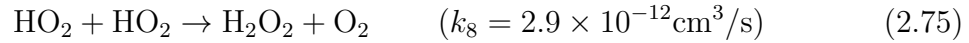
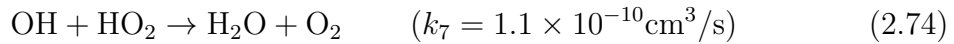


$OH$  と  $HO_2$  は、オゾンを高速に分解する [67]。式 (2.71)(2.72) のオゾン分解の連鎖反応により、 $O_3$  は効率よく  $O_2$  に分解される。



この分解反応で再び  $OH$  と  $HO_2$  が生成されるので、この分解反応は触媒的に作用する。したがって、 $OH$  と  $HO_2$  の密度は、 $O_3$  密度を左右する重要なファクターである。 $OH$  と  $HO_2$  は背景ガスに  $O_3$  や  $O_2$  が無くても、次の反応で消滅する [67, 68]。





このようにして、紫外線照射による酸素と水の光解離反応で OH ラジカル、O ラジカル、O<sub>3</sub> などの酸素系活性種が生成される。

#### 2.4.2 紫外線照射による酸化チタンの光触媒反応

酸化チタンは紫外線と酸素と水分がある環境下で、光触媒反応と呼ばれる反応が起き、光解離反応とは別に O ラジカルや OH ラジカルを生成することが知られている。酸化チタンが光触媒として働いた場合光解離反応を起こせないほど光子エネルギーの弱い 400 nm 程の紫外線でも O ラジカルや OH ラジカルが生成される。本研究対象である色素増感太陽電池の酸化チタン薄膜に紫外線照射をした際、上記の光解離反応と光触媒反応は同時に起こるので、双方理解しておく必要がある。

光触媒の反応機構として、現在有力だと言われるいるのは Völz らのフリーラジカル説であり、以下、これについて簡単に説明する [69]。式 (2.77) は紫外線の照射により酸化チタンの価電子帯の電子が励起されて、伝導帯に上り、自由電子 e<sup>-</sup> と、価電子帯に正孔 p<sup>+</sup> のペアが生じることを意味している。



また酸化チタン表面の吸着された水は式 (2.78) のように電離する。



この正孔 p<sup>+</sup> は式 (2.79) のように酸化チタン表面の吸着水の OH<sup>-</sup> に補足されて、強力な酸化力のある OH を生成する。



一方の電子  $e^-$  は結晶内の  $Ti^{4+}$  を  $Ti^{3+}$  に還元する。空気中から供給される  $O_2$  が式 (2.80) により  $O_2^-$  となる。



これが式 (2.81) の  $H^+$  と反応して、 $HO_2$  を生成する。



このように光触媒反応は光解離反応を起こせないほど光子エネルギーの弱い 400 nm 程度の紫外線でも OH や  $HO_2$  を生成することができる。

#### 2.4.3 紫外線照射の処理効果

$TiO_2$  電極に対して紫外線を照射すると、光解離と光触媒双方の効果で OH ラジカル、O ラジカル、 $O_3$  などの酸素系活性種が生成される。そしてこれらの酸素系活性種を利用して、大気圧非熱平衡プラズマ処理時と同様に低温焼成時に残留する有機添加物を完全に除去する効果が考えられる。また、紫外線は大気圧非熱平衡プラズマ処理と違い、電子衝突がないため、基板にダメージを与えず長時間処理ができる利点がある。低温プロセスである紫外線処理を用いて高温焼成効果を代替することも本研究の目標である。

## 第 3 章 低温焼成した TiO<sub>2</sub> 電極の表面処理

本章では低温焼成した後の TiO<sub>2</sub> 電極に対する大気圧プラズマによる表面処理もしくは紫外線による表面処理の処理効果を確認めた。これらの表面処理の作用で従来低温焼成時に使えなかった高温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを従来より低温で焼成し、従来手法で作成した太陽電池と同等の性能を得ることが目的である。また、低温焼成した TiO<sub>2</sub> 電極の表面処理に有効な活性種の特定も行った。

### 3.1 色素増感太陽電池の製作法及び測定法

#### 3.1.1 色素増感太陽電池の製作法

本章の色素増感太陽電池の製作法をここで述べる。まず透明導電性 TCO(フッ素ドーパ酸化スズ) ガラス基板 (AGC Fabritech Co. Ltd., 20 / ) を 12mm × 16mm に切断する。その後、高温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストをスクリーンプリント法で 5 mm × 5 mm に塗布し、電気炉で焼成する。焼成温度は従来法では 450~500 度だが、本研究では 150~500 度とする。焼成時間は、焼成温度が 300 ~ 500 度のときは 1 時間とする。電気炉で 1 時間焼成する。焼成温度が 150 度、200 度、および 250 度の場合は TiO<sub>2</sub> ペーストに含まれる有機添加物が低温では除去しにくいいため、それぞれ焼成時間を 72 時間、24 時間、5 時間とした。焼成後は膜厚 4 μm になる。膜厚の測定は触針式表面形状膜厚段差測定器 (ULVAC, Dektak 6M) で行った。本来であればこの工程を 3 度くり返し、色素増感太陽電池に最適な膜厚である 10~15 μm とする (3 度塗り)。しかし、本章ではまず低温焼成した色素増感太陽電池への表面処理効果を確認めるため、必要製作時間が短い 1 度塗り (膜厚 4 μm) の TiO<sub>2</sub> 薄膜に対して実験を行った。3 度塗り (膜厚 11 μm) の色素増感太陽電池の製作および性能評価は 4 章で行う。

大気圧プラズマ処理実験においては、比較のため、高温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストの代わりに低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いた実験も行う (表 2.1 および 2.2 参照)。低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストは低粘性のため、ドクターブレード法、スピンコート法等で塗布されるが、塗布面積を正確に再現するため、本研究ではあらかじめ少し乾燥させて粘性を上げたのち、スクリーンプリント法で 5 mm × 5 mm に一度塗布し、すべての焼成温度において電気炉で 1 時間焼成する。焼成後の膜厚は 5~10 μm と平坦ではないが平均すると約 7 μm である。

焼成後、 $\text{TiO}_2$  膜の表面処理を大気圧プラズマ、低圧水銀ランプ、エキシマランプを用いて行う。表面処理の詳細は後に述べる。表面処理後にルテニウム色素 (Solaronix, N-719, 1.9 mM/L in ethanol 25 ) に約 24 時間浸し、酸化チタンにルテニウム色素を吸着させる。色素から取り出した後、基板をエタノールで洗浄し、乾燥させ、白金触媒付きガラス基板にスペーサーを介して重ね合わせる。そして、隙間にヨウ化物酸化還元電解質液 (Solaronix, Iodolyte AN 50) を注入した後、接着させる。特に断らない限り、各条件で 5 個のサンプルを製作し、性能評価を行う。

#### 3.1.2 色素増感太陽電池の電圧電流特性測定法

太陽電池を評価する際、電流電圧特性測定は重要なパラメーターである。その理由は電流電圧特性をもとに太陽電池の変換効率を算出するからである。擬似太陽光の光源として、 $100 \text{ mW/cm}^2$  (Hamamatsu, L2274, 150 W, 200-800 nm) のキセノンランプ白色光を照射して、四端子法で色素増感太陽電池の電流電圧特性計測を行う。四端子法の回路図を図 3.1 に示す。色素増感太陽電池の抵抗は数  $\Omega$  程度と非常に小さいので測定が簡単な二端子法で測定すると、配線の抵抗や試料との接触抵抗を無視できない。測定誤差の原因となる配線の抵抗や接触抵抗は四端子法を用いることで回避することができ、測定誤差を減らすことができる。

開放電圧、短絡電流密度、変換効率についてそれぞれ説明する。それぞれの関係は図 3.2 に示した通りである。

- $V_{oc}$ : 開放電圧 (open circuit voltage) : 太陽電池の正極と負極に何も接続しない状態で測定した電圧のことを言う。開放された回路では色素から注入された電子は外部回路に流れることはなく電池内に蓄積される。
- $I_{sc}$ : 短絡電流密度 (short circuit current) : 短絡電流とは太陽電池の正極と負極を導線で接続し、短絡した状態での電流値のことを言う。
- $J_{sc}$ : 短絡電流密度 (short circuit current density) : 太陽電池の単位面積当たりの電流の事を言う。
- $FF$ : フィルファクター (fill factor) :  $FF$  は最大出力を開放電圧と短絡電流の積で割った値の事をいう。

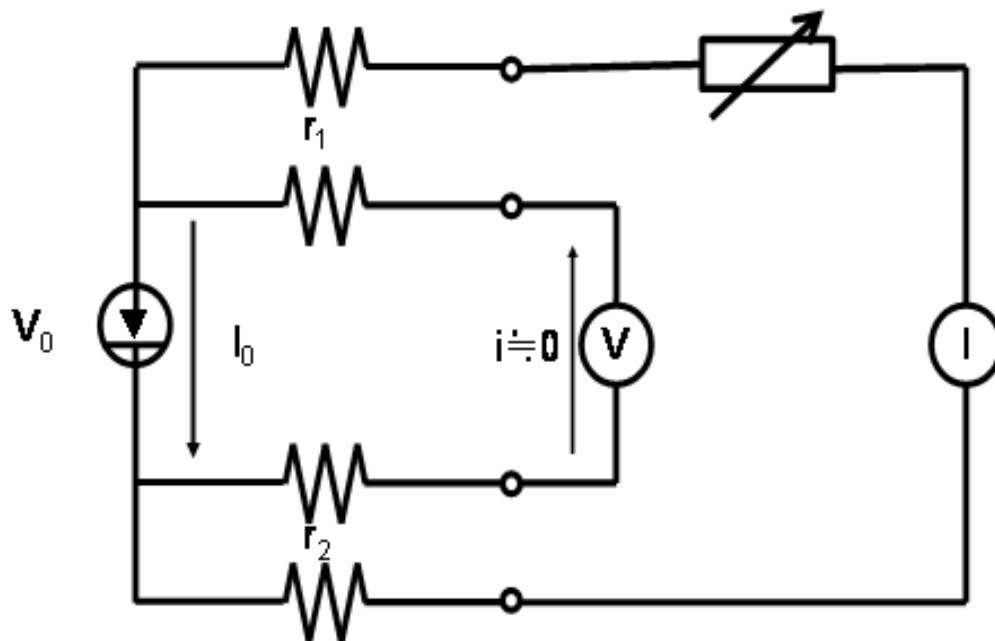


図 3.1 四端子法の回路。 $r_1$ 、 $r_2$  は接触抵抗である。

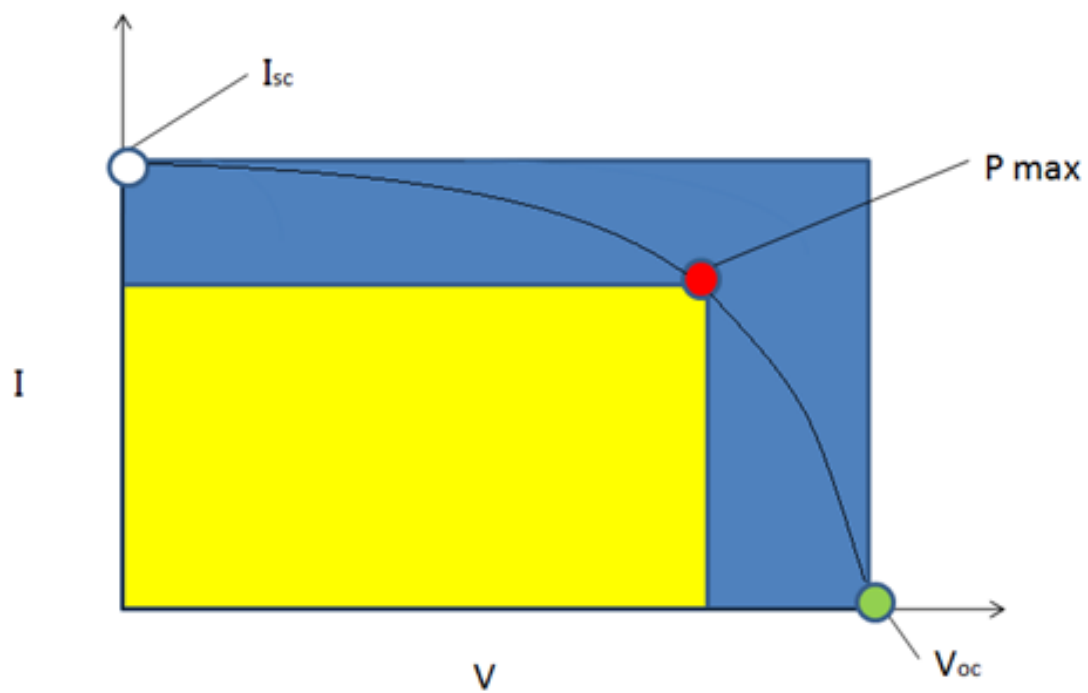


図 3.2 太陽電池の電流電圧特性例



$FF$  の計算方法を式 (3.1) に示す。

$$FF = P_{\max}/(V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}}) \quad (3.1)$$

$FF$  は太陽電池の電流電圧特性のよさを表すパラメータで内部抵抗などに左右される。

- $\eta$ : 変換効率 (energy conversion efficiency) : 照射された光のうち何%を電力に還元するかを変換効率で表し、式 (3.2) のように表すことができる。

$$\eta = P_{\max}/P_{\text{in}} = (V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}} \times FF)/P_{\text{in}} \quad (3.2)$$

$P_{\text{in}}$  は入射光の光強度  $1 \text{ kW/m}^2$  を表す。

## 3.2 大気圧プラズマを用いた表面処理

本節では非熱平衡大気圧プラズマ表面処理を低温焼成した  $\text{TiO}_2$  電極に施した時の処理効果について調べた。高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを 300 度以下で焼成した色素増感太陽電池は変換効率がほぼ 0%だが、大気圧プラズマで生成できる OH ラジカル、O ラジカルや  $\text{O}_3$  などの酸素系活性種を利用して高温焼成の反応を代替させことで、この低温焼成した色素増感太陽電池の変換効率を大きく向上させることができる。

### 3.2.1 大気圧プラズマ処理装置

大気圧プラズマ処理を用いるときの色素増感太陽電池の製造手順を図 3.3 に示す。まず高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストもしくは低温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストをガラス基板スクリーンプリントで塗布する。次に従来手法の 500 度焼成の代わりに 300 度以下の低温焼成を行う。焼成時間は、焼成温度が 300 度的时候は従来通り 1 時間とした。一方焼成温度が 150 度、200 度、および 250 度の場合は  $\text{TiO}_2$  ペーストに含まれる有機添加物が低温では除去しにくいいため、それぞれ焼成時間を 72 時間、24 時間、5 時間とした。焼成後は大気圧プラズマ処理を施し（後述）、色素溶液に 24 時間浸す。最後に電解液、スペーサーシート、対極基板を組み立てて完成する。

大気圧プラズマ処理では放電を直接  $\text{TiO}_2$  電極にあてる「直接方式」と  $\text{TiO}_2$  電極膜

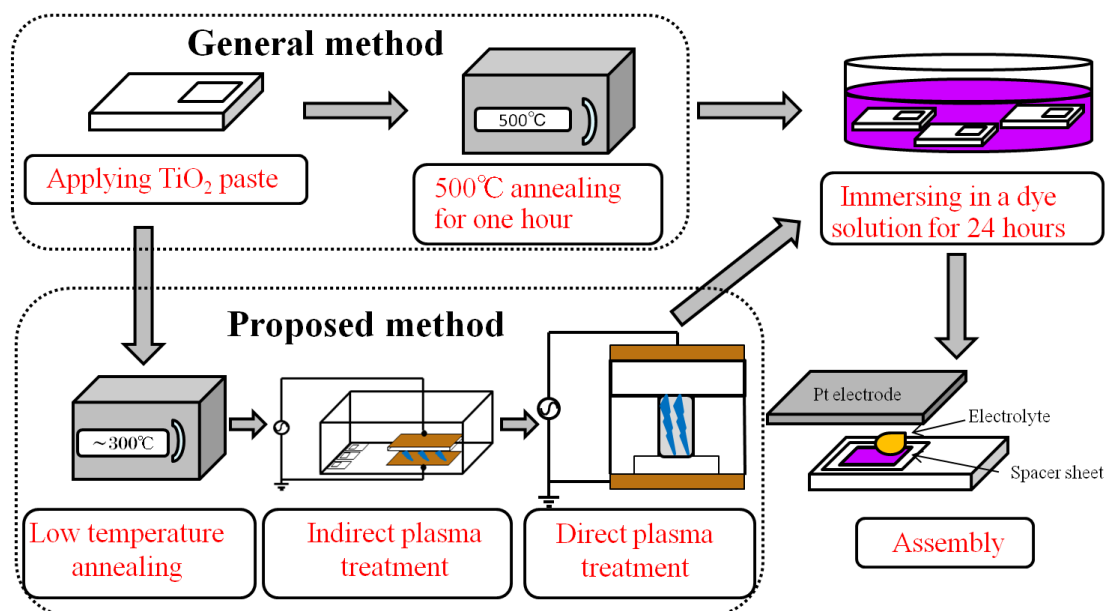


図 3.3 大気圧プラズマ処理を用いた色素増感太陽電池の製造手順

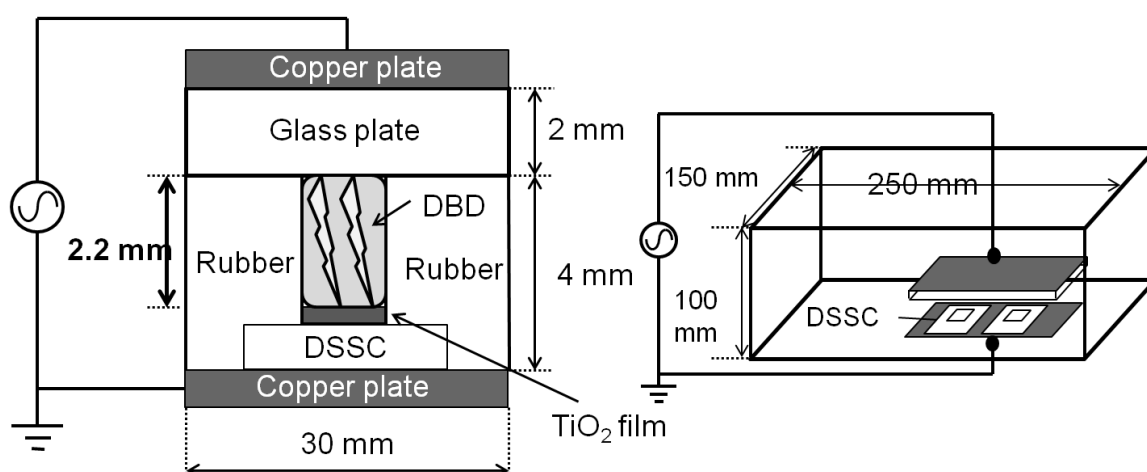


図 3.4 大気圧バリア放電処理リアクタ (直接方式)

から離れているところで放電させ、放電により生成した活性種で  $\text{TiO}_2$  電極を処理する「間接方式」の 2 通りの手法を用いる。最初は直接方式について説明する。放電装置はマルチファンクションシンセサイザ (エヌエフ回路設計ブロック社, WF1974) から正弦波形状の電圧波形を作り、交直両用アンプリファイア (Trek 社、MODEL 30/20 A) で 3000 倍に増幅させたのち放電リアクタを通して大気圧バリア放電 (DBD: Dielectric barrier discharge) を行っている。放電リアクタはアクリルで密閉されており、背景ガスは加湿空気 (25℃、相対湿度 90% 以上) で満たされている。加湿空気を使用するのは、予備実験の結果、加湿空気を使用したほうが直接プラズマ表面処理の効果が高い傾向が表れたからである。交流電圧印加電極に銅板とガラス板を使用し、アース電極には銅板のみを用いた。  $\text{TiO}_2$  電極膜以外のガラス基板には絶縁性ゴムでマスクをする。これはプラズマ処理による基板へのダメージを抑えるとともに、放電を  $\text{TiO}_2$  電極膜に集中させる効果がある。この時の放電リアクタを図 3.4 に示す。本節では特に断らない限り、印加電圧  $V_{p-p} = 33\text{kV}$ 、周波数 2 kHz、処理時間を 10 分とし、電極間距離は 2.2 mm で行う。また、印加電圧、周波数、周波数も著者の予備実験の結果、上記の場合が他の条件より適している結果となっていた。

間接方式でも使用する放電装置は直接方式と同じである。色素増感太陽電池をリアクタ内で電極から離れた場所に置き、背景ガスを  $\text{O}_2$  100% で満たし、印加電圧  $V_{p-p} = 33\text{kV}$ 、周波数 200 Hz で 2 分間放電し、密封したまま色素増感太陽電池を 3 時間浸すことを間接プラズマ処理とする。放電により、背景ガスの  $\text{O}_2$  は一部  $\text{O}_3$  へと変化する。強力な酸化力のある  $\text{O}_3$  をもって残留バイндаを除去するのが間接プラズマ処理

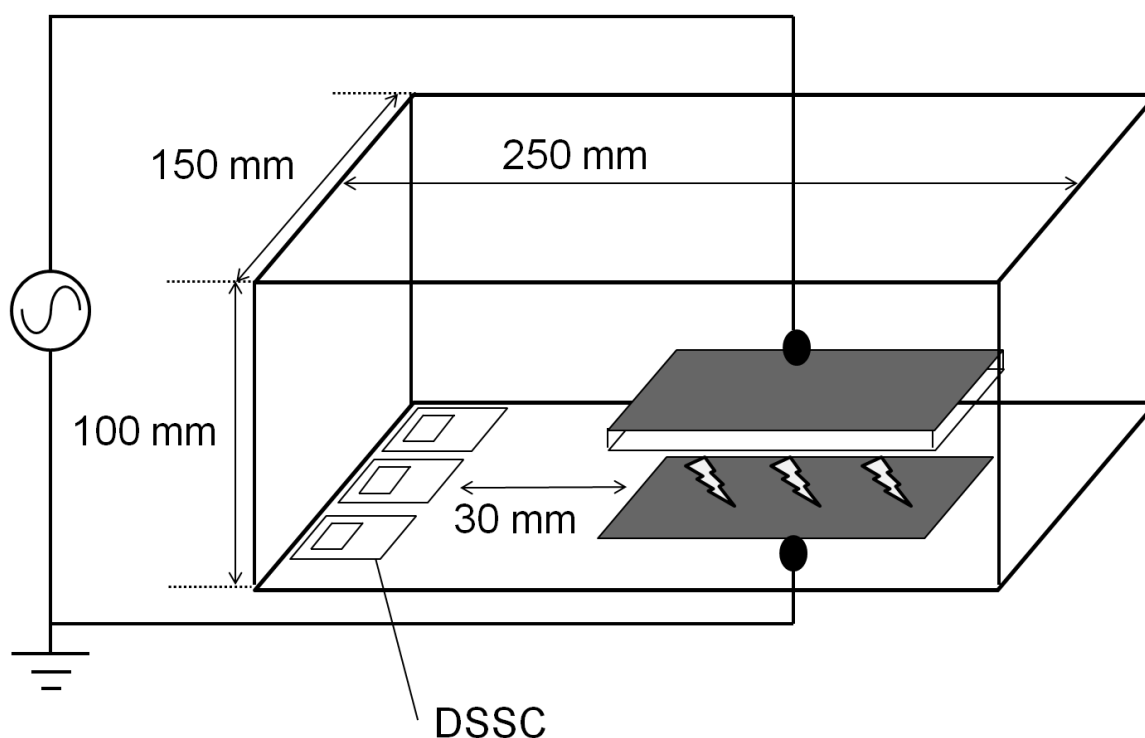


図 3.5 大気圧バリア放電処理リアクタ (間接方式)

である。この時の放電リアクタを図 3.5 に示す。直接方式に加えて間接方式を用いる理由は次節で述べる。

### 3.2.2 高温焼成用 $\text{TiO}_2$ ペーストを用いた実験結果

300 度以下の低温焼成ではペーストに含まれる有機バインダーが残留するため、まずこの残留バインダーを除去する必要がある。直接・間接両方の放電方式はともに、残留バインダー除去に効果がある。これを示したのが図 3.6 と表 3.1 である。図 3.6 は  $\text{TiO}_2$  電極の写真であるが、従来手法の 500 度で焼成した場合は透明無色である。一方 200 度で焼成した  $\text{TiO}_2$  電極は褐色に着色している。これは炭化した有機バインダーが残留しているからである。図 3.6 から直接・間接両方の放電方式はともに、残留バインダー除去に効果があり、 $\text{TiO}_2$  電極が透明無色になっていることがわかる。表 3.1 の残留炭素量測定は走査電子顕微鏡 (SEM) を使用したエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) で行った。200 度焼成の色素増感太陽電池に直接プラズマ表面処理を行うと、炭素が減るとともに  $\eta$  が向上する。短時間で高い効果を示す直接プラズマ表面処理だが、処理時間が長すぎると  $\text{TiO}_2$  電極にダメージが生じ  $\eta$  が減少することが確認され

表 3.1 低温焼成時の残留炭素量および変換効率

	残留炭素量 (%)	$\eta$ (%)
500°C 焼成・未処理	0.8	3.9
200°C 焼成・未処理	4.1	0.1
200°C 焼成・間接処理	2.0	0.2
200°C 焼成・直接処理	1.2	2.4

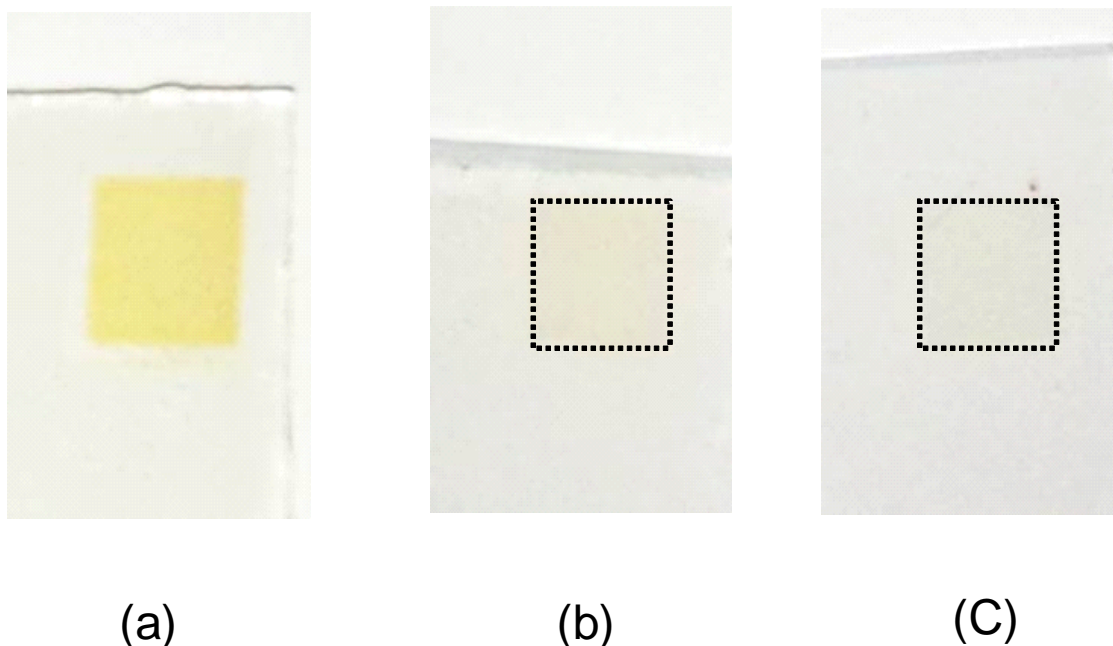


図 3.6 プラズマ処理によるバインダー除去効果

(a) 200 °C 焼成・未処理 (b) 200 °C 焼成・間接処理 (c) 200 °C 焼成・直接処理

た。一方の間接プラズマ処理はバインダーを半分程度除去する効果があるが、エネルギー変換効率 ( $\eta$ ) はほとんど変化しない。また間接処理の処理時間をさらに延ばしても同様な結果を確認してる。これは間接処理によって残留バインダーは減少したが、500 度高温焼成法ほどには除去されていないことを示す。しかし、間接プラズマ処理は3時間という長時間処理を行っても  $\text{TiO}_2$  電極にダメージは与えない。放電電力の点からみても間接プラズマ処理の方が放電時間が短いので、単純に残留有機バインダーを除去するだけなら間接プラズマ処理の方が直接プラズマ表面処理より優れている点もある。

そこで  $\text{TiO}_2$  電極へのダメージがない間接プラズマ処理を最初に行って残留バイン

ダーを除去し、次に直接プラズマ表面処理を行うことで、直接処理の時間を少なくするようにした。以降、間接プラズマ処理と直接プラズマ表面処理を組み合わせた方法をプラズマ処理と呼ぶ。このプラズマ処理を用いたときの実験結果を図 3.7、図 3.8 に示す。また各パラメータを表 3.2 に示す。試料 5 個の個々のばらつきはすべて平均値から  $\pm 7\%$  以下である。間接処理は O<sub>2</sub> プラズマで行ったが、室内空気プラズマでも効果があることを確認している。

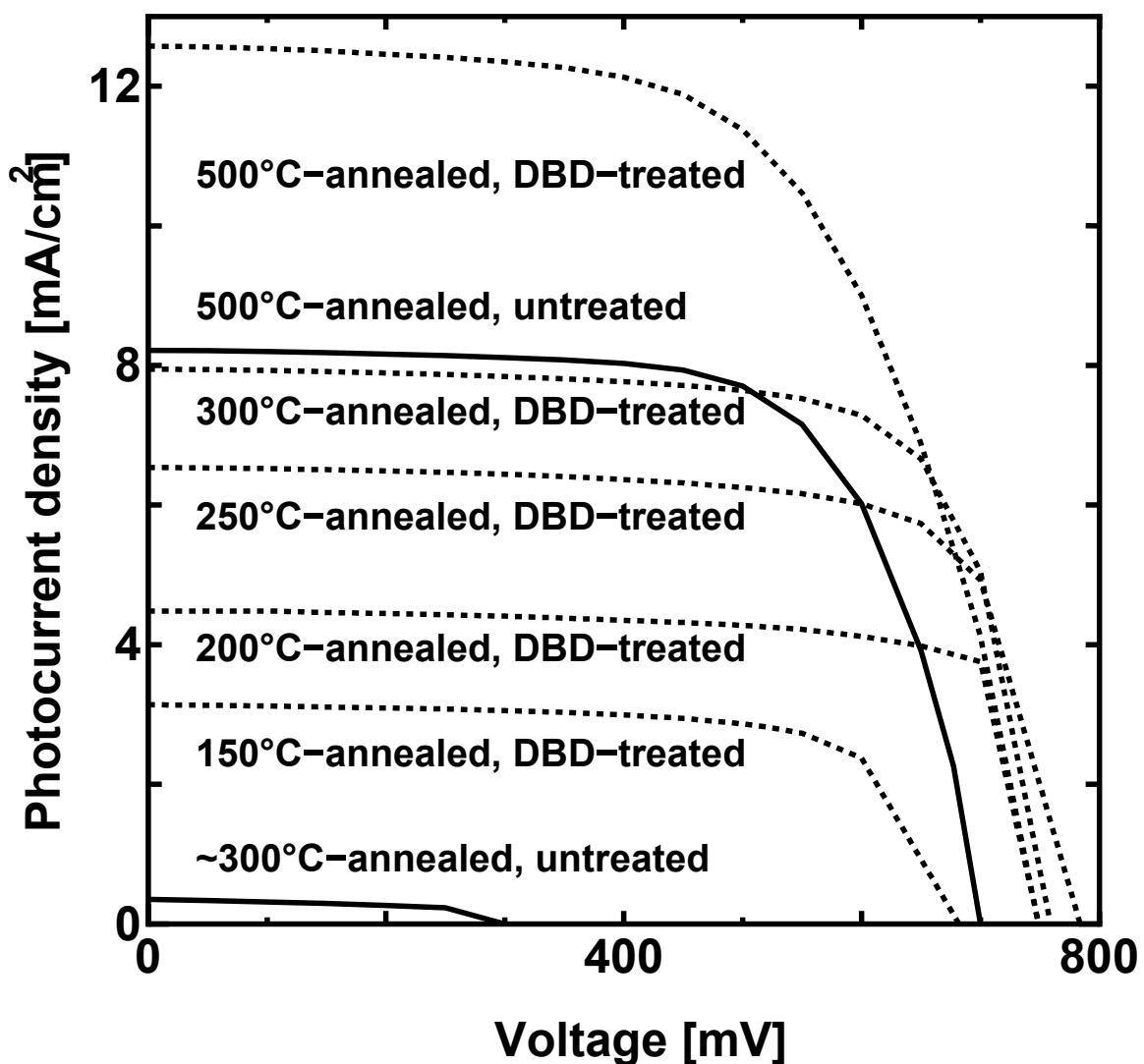


図 3.7 高温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いた色素増感太陽電池の電流電圧特性



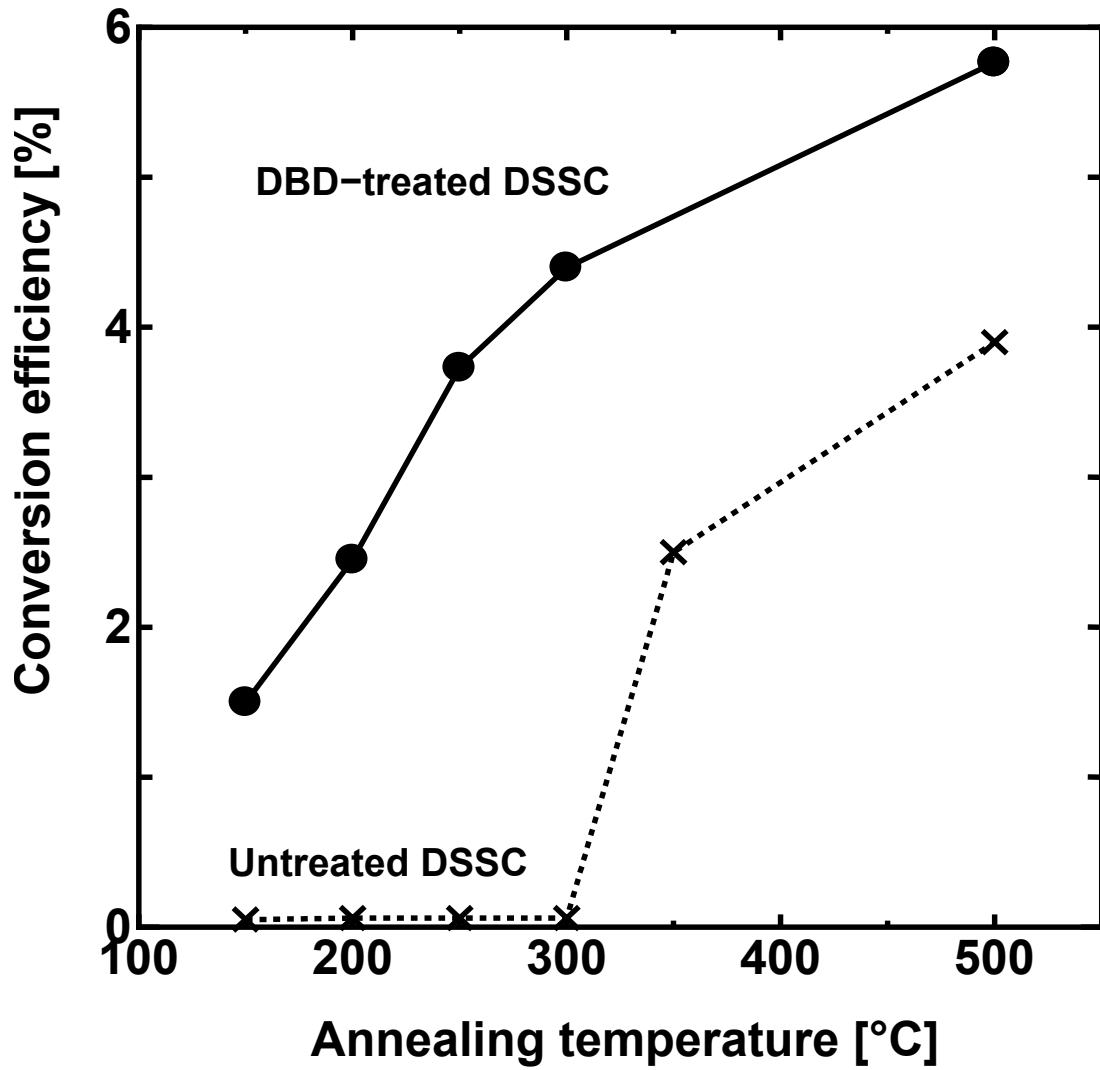


図 3.8 焼成温度と変換効率の相関関係

表 3.2 図 3.7、図 3.8 の各種パラメータ

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF(%)
<300 °C 焼成・未処理	300	0.4	0.1	65
150°C 焼成・プラズマ処理	660	3.1	1.5	72
200°C 焼成・プラズマ処理	750	4.5	2.4	72
250°C 焼成・プラズマ処理	780	6.5	3.7	73
300°C 焼成・プラズマ処理	750	8.0	4.4	72
500°C 焼成・プラズマ処理	750	12.6	5.8	61
500°C 焼成・未処理	680	8.5	3.9	66

図 3.7、表 3.2 の結果から低温焼成の色素増感太陽電池にプラズマ処理を施すと  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$  とともに大きく上昇し、大幅な変換効率向上が見られた。以上の結果より、プラズマ処理自体は室温で行ったにもかかわらず高温焼成と同様の著しい効果が得られている。詳細な原理については 4 章で述べる。 $V_{oc}$  が 500 度焼成時よりも上昇した原因は分かっていないが、プラズマ処理でのみ生成される N ラジカルなどの窒素系活性種が効いている可能性がある。過去には窒素ドーピングされた酸化チタンはエネルギーバンドが広がったという報告がある [70, 71]。

また、高温焼成時に  $FF$  が低下するのは、ガラス基板のシート抵抗上昇による、色素増感太陽電池の内部抵抗上昇が原因であると考えられる。500 度焼成で、本実験で使用したガラス基板のシート抵抗は元の約 1.5 倍の抵抗になっていることを確認した。その結果、300 度焼成の色素増感太陽電池にプラズマ処理を加えると 500 度焼成以上の  $\eta$  になった。本研究で使用したガラス基板は比較的安価で耐熱温度限界は約 300 度の薄膜太陽電池用のガラス基板であることから、上記のような高温焼成によるシート抵抗上昇を引き起こしたと考えられる。一方色素増感太陽電池用の耐熱温度限界が 500 度以上のガラス基板は本研究のガラス基板に比べて 10 倍ほど高価である。図 3.7 の結果は焼成温度を従来の 500 度から 300 度以下に下げること、安価な薄膜太陽電池用ガラス基板を高価な色素増感太陽電池用ガラス基板の代わりに使用できることを示唆している。従って低温焼成技術の開発はガラス基板型色素増感太陽電池のコストダウンにもつながる。

図 3.8 の結果から、従来の方法では 300 度以下の焼成では色素増感太陽電池を作ることにはできないが、プラズマ処理を用いると 150 度、200 度焼成でも変換効率はまだ不十分ではあるものの、一定の性能をもつ色素増感太陽電池の作成に成功したことがわかる。また、表 3.2 の結果より焼成温度を従来の 500 度から 250 度程まで下げても、簡単な低温プラズマ処理を施すことで従来と同程度の  $\eta$  を保つことができる。これは、高温に弱い材料(プラスチック基板など)の使用に新たな道を拓く。しかし、150 度、200 度焼成の色素増感太陽電池は焼成時間が長く、変換効率も 500 度のものに比べるとかなり低い。その原因は 200 度以下の焼成温度だと、 $\text{TiO}_2$  ペースト内に残留する有機バインダーが多いからであると考えられる。長時間の間接処理と短時間の直接処理を駆使しても完全に残留有機バインダーを除去することができない。そのため 200 度以下の焼成温度でも 500 度焼成時並の変換効率を得るには、プラズマ処理以外の方法を模索する必要がある。

3.2.3 低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いた実験結果

ここまで、高温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いた低温焼成の実験を行った。一方、低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストは一般的にプラスチック基板色素増感太陽電池に用いられ、焼成温度 150 度以下でも TiO<sub>2</sub> 電極を作ることができる。本研究で用いられている直接プラズマ処理は低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストにも効果があることを確かめるために本実験を行った。従来低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストはプラスチック基板に用いられてことが多いが、直接プラズマ処理効果と 500 度焼成効果を比べるために、本実験は 150 度焼成、500 度焼成双方実験可能なガラス基板で行った。

低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いたガラス基板色素増感太陽電池の電流電圧特性を図 3.9 に示す。また各パラメータを表 3.3 に示す。個々の試料によるばらつきはすべて平均値から  $\pm 7\%$  以下である。低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いて作った 150 度焼成未処理の色素増感太陽電池は変換効率 2.9% が得られた。これは先に述べたように、高分子の有機物添加物が含まれていないため低温焼成でも TiO<sub>2</sub> 電極を製作できるからである。また低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いて作った 500 度焼成未処理の色素増感太陽電池は変換効率 4% が得られた。焼成後の膜厚が 7  $\mu\text{m}$  と高温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペースト実験の膜厚 4  $\mu\text{m}$  より厚いにもかかわらず、変換効率が同程度であるのは先に述べたように、高分子の有機物添加物が含まれていないからである。そこで、150 度焼成の色素増感太陽電池に本研究の直接プラズマ処理を施したところ、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$  とともに上昇し、500 度焼成の場合と同程度の変換効率を得られた。これはつまり、有機添加物が含まれていない TiO<sub>2</sub> 薄膜に対しても、直接プラズマ処理は高温焼成と同様の著しい変換効率上昇効果があることを確認できた。この結果から直接プラズマ処理はすでに確認されている有機バインダー除去効果以外、酸化チタン粒子同士のネッキングを促進させる効果があることを示唆している。実際このネッキング促進効果は 4 章で電気化学インピーダンス測定をした結果確認された。

本実験は比較のためにガラス基板で実験したが、大気圧プラズマ処理自体は室温程度の処理であるため、プラスチック基板でも同様の効果が期待される。プラスチック基板色素増感太陽電池に対して大気圧プラズマ処理を施した実験は 4 章で述べる。

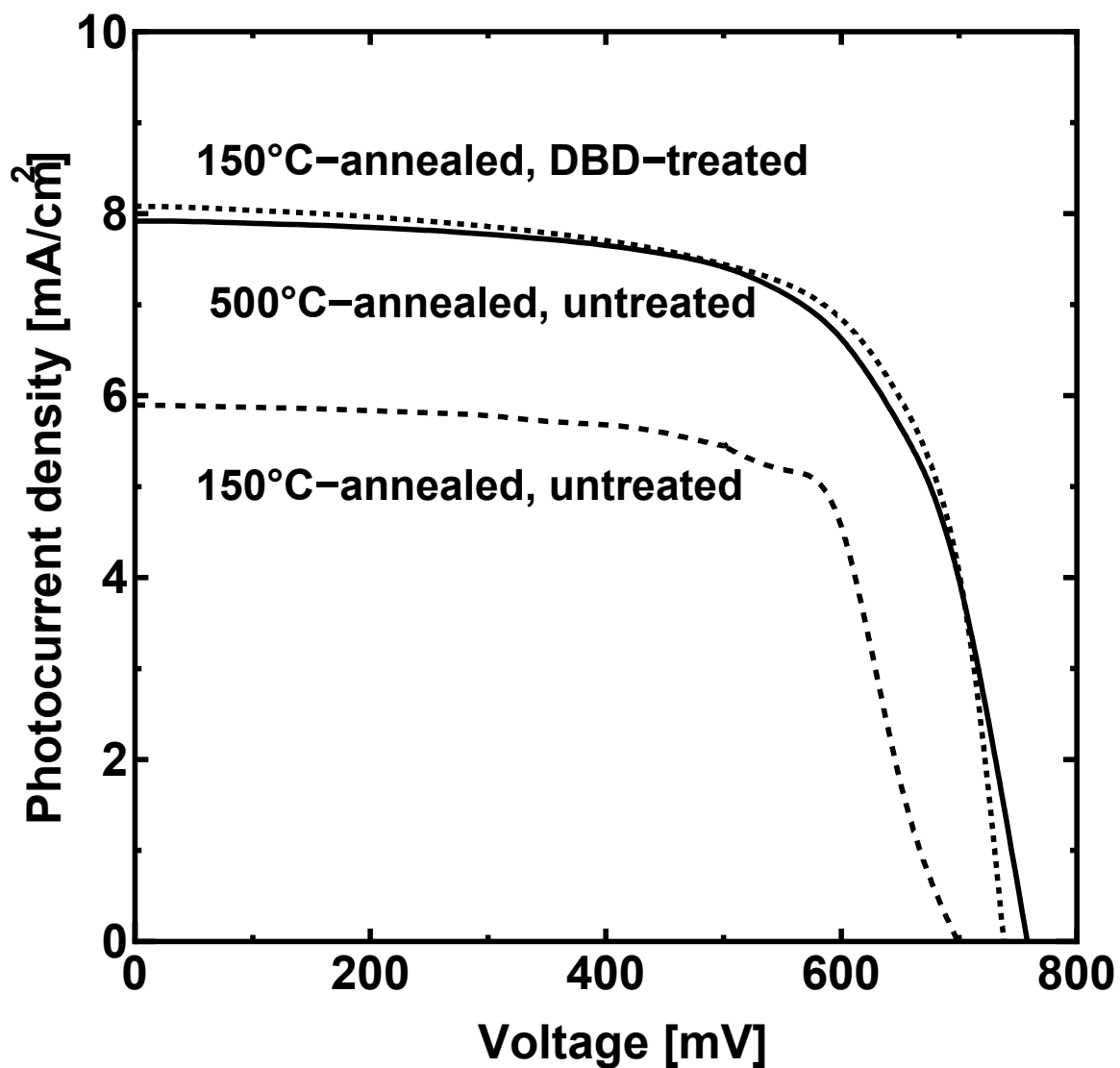


図 3.9 低温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストを用いた色素増感太陽電池の電流電圧特性

表 3.3 図 3.9 の各種パラメータ

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF (%)
150°C 焼成・未処理	700	5.9	2.9	70
150°C 焼成・プラズマ処理	740	8.1	4.1	69
500°C 焼成・未処理	760	7.9	4.0	67

### 3.3 低圧水銀ランプを用いた表面処理

本節では低圧水銀ランプを用いた紫外線表面処理を、低温焼成した TiO<sub>2</sub> 電極に施した時の処理効果について調べた。低圧水銀ランプから照射される紫外線の光化学反応で生成した酸素系活性種を利用して高温焼成の反応を代替させことで、長時間のプラズマ処理で見られた TiO<sub>2</sub> 膜の損傷を引き起こさず、十分な処理時間をかけて色素増感太陽電池の変換効率を向上させることができる。

#### 3.3.1 低圧水銀ランプ処理装置

本節での色素増感太陽電池の製造手順を図 3.10 に示す。本実験では高温焼成用 TiO<sub>2</sub> ペーストのみを用いた。製作手法の違いは前節で述べたプラズマ処理を、紫外線処理で置き換えるのみである。本節での焼成条件は 250 度の 5 時間焼成のみである。これは予備実験の結果、200 度以下の焼成条件では紫外線処理の効果がほとんどなく、250 度以上の焼成から同様な表面処理効果が得られるからである。

紫外線処理装置を図 3.11 に示す。色素増感太陽電池を密閉したアクリル製のリア

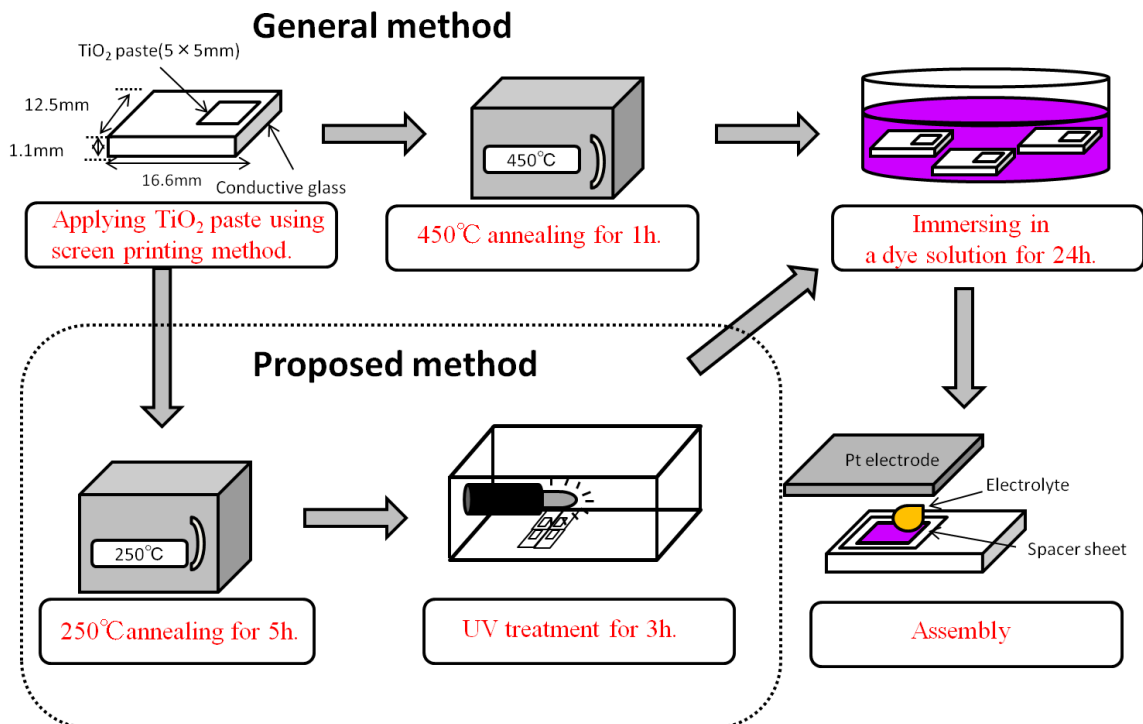


図 3.10 紫外線処理を用いた色素増感太陽電池製作手順

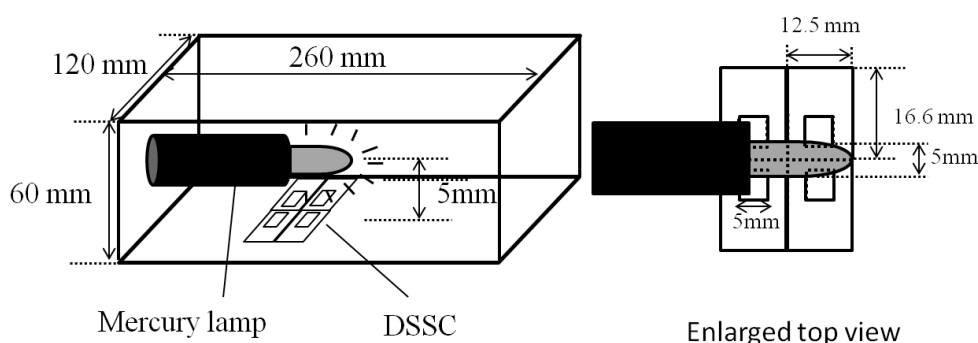


図 3.11 紫外線処理リアクタ

クタ内の低圧水銀ランプ (Hamamatsu, L937-01) から離れた場所に置き、背景ガスとして加湿空気 (90% 25°C) もしくは乾燥窒素を充填させて、紫外線処理を行う。背景ガスを加湿空気としたのは、予備実験の結果乾燥空気を背景ガスとするより安定した処理効果を得ることができたからである。また背景ガスを低圧水銀ランプの紫外線と光化学反応を引き起こさない乾燥窒素としたことで、紫外線のみの処理効果を確認することができる。

### 3.3.2 実験結果

まず最初に、紫外線処理の処理時間の長さによる  $\eta$  向上効果を調べた。その結果、紫外線処理時間と変換効率は図 3.12 のような関係があることがわかった。各条件で測定したサンプルの数は 10 個で、エラーバーは標準偏差をもとに算出した。紫外線処理なしの 250 度焼成色素増感太陽電池の  $\eta$  はほぼ 0% だが、10 分以上紫外線処理を施すと  $\eta$  は急激に増加し、1 時間以上で 500 度焼成時とほぼ同等の変換効率に達する。これはつまり、約 1 時間の紫外線照射で低温焼成した  $\text{TiO}_2$  フィルム内の残留有機バインダーがほぼ完全に除去されたことを示唆している。

次に紫外線処理効果が飽和した 3 時間処理を施した色素増感太陽電池の電流電圧特性を図 3.13 に示す。すべての電流電圧特性は 10 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm 5\%$  以下である。紫外線処理効果は紫外線と背景ガスで生じた酸素系活性種が原因である可能性と、紫外線自身の光エネルギーによる効果 2 つの可能性が考えられる。本実験では背景ガスを加湿空気もしくは乾燥窒素にすることで、紫外線処理効果の原因を特定できる。

背景ガスを室内空気にした場合の紫外線処理により、色素増感太陽電池の  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、



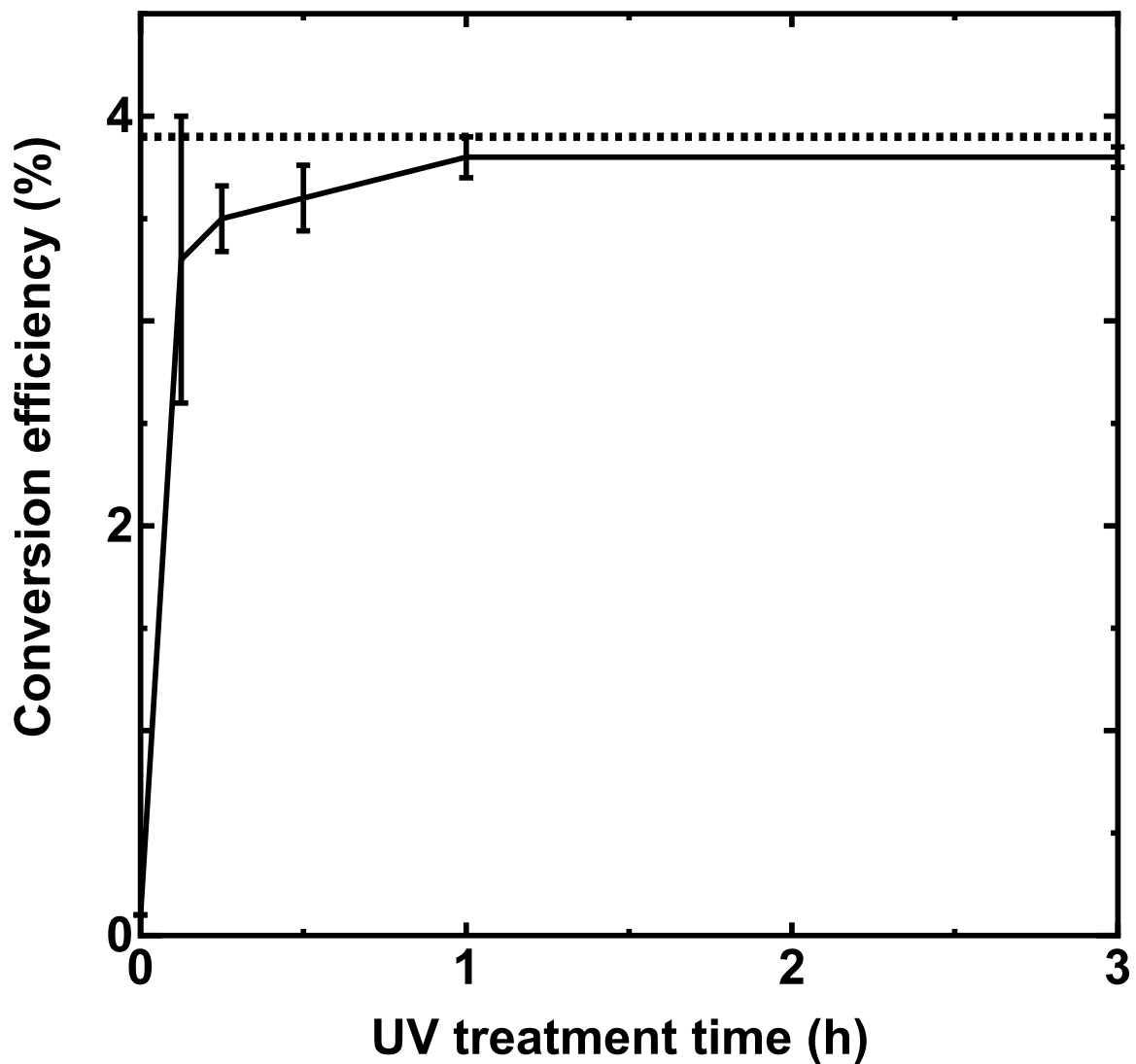


図 3.12 紫外線処理時間と色素増感太陽電池の変換効率との関係。破線は 500 °C 焼成時の変換効率を示す。

$\eta$  が大きく向上していることがわかる。 $J_{sc}$  の値は 500 度未処理のものに比べて、少し低いものの、FF の向上もあり、変換効率  $\eta$  はほぼ同等の水準になっていると言える。一方背景ガスを乾燥窒素にした場合の紫外線処理を施した色素増感太陽電池の  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $\eta$  はほとんど向上していなかった。このことから、低温焼成した  $\text{TiO}_2$  フィルム内の残留有機バインダーを除去し、変換効率向上させる効果は紫外線照射による直接な効果ではなく、光解離により生成された  $\text{O}$  ラジカル、 $\text{OH}$  ラジカルや  $\text{O}_3$  などの酸素系活性種に起因するものと考えられる。しかし、 $\text{TiO}_2$  表面には付着した水分があ

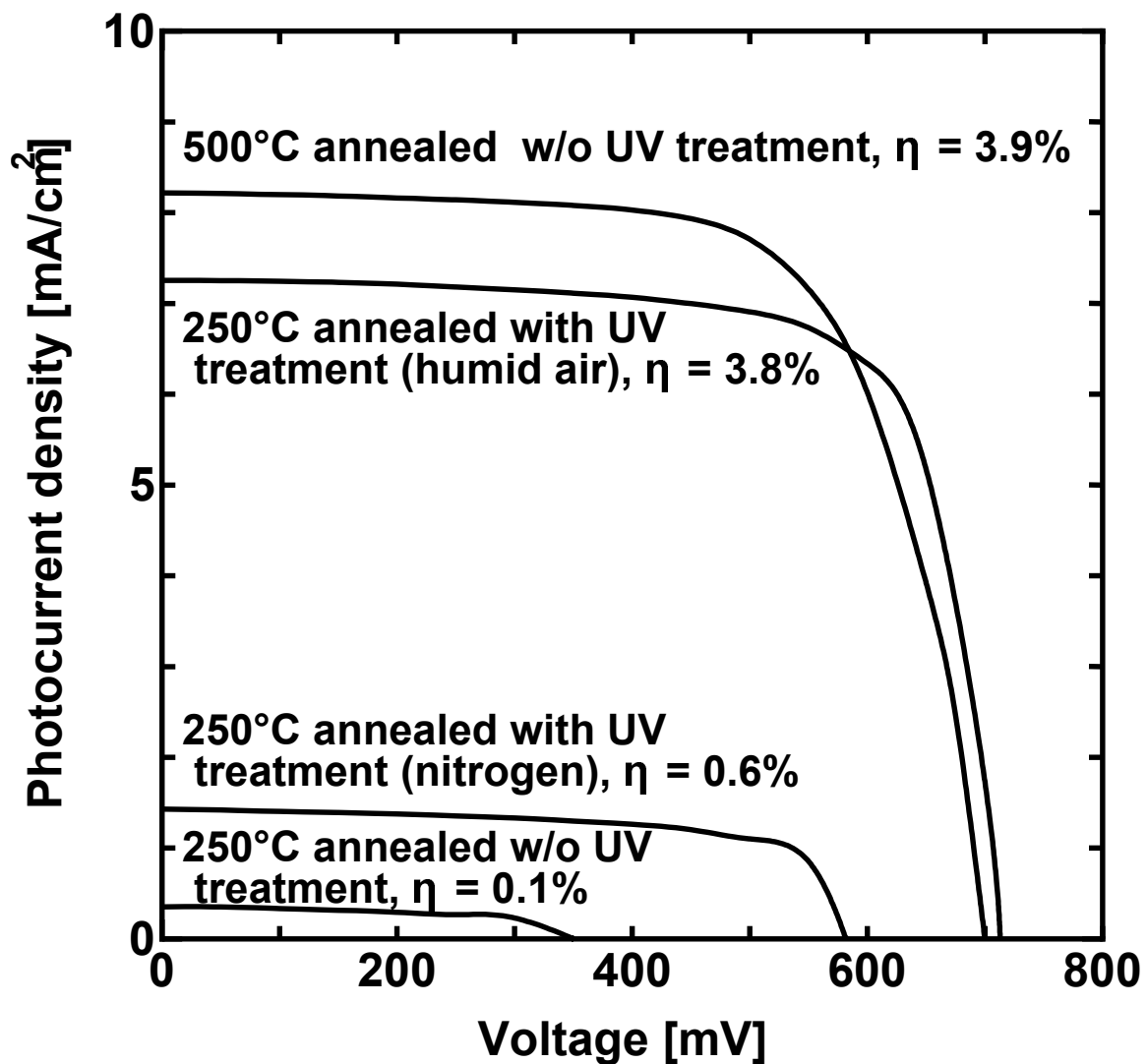


図 3.13 紫外線処理時の色素増感太陽電池の電流電圧特性。η は変換効率を示す。

り、背景ガスを変えるぐらいでは除去しきれないので、乾燥窒素を背景ガスとして実験でも少し光触媒効果でOHラジカルが生成されていると考えられる。その結果、わずかではあるが、未処理に比べて平均変換効率が向上したと考えられる。

また、大気圧プラズマ処理では同様の処理効果を5分間で得られるのに対して、紫外線処理では1時間以上かかるのは、紫外線による光化学反応で生成できる酸素系活性種の密度が大気圧プラズマに比べて極めて低いためと考えられる。一方、紫外線処理は処理時間を延ばしても、大気圧プラズマ処理のようなガラス基板へのダメージがないという利点がある。

### 3.4 エキシマランプを用いた表面処理

本節では波長 172 nm の Xe<sub>2</sub> エキシマランプを用いた紫外線表面処理を、低温焼成した TiO<sub>2</sub> 電極に施した時の処理効果について調べた。エキシマランプから照射される紫外線は低圧水銀ランプよりも波長が短く、酸素系活性種生成時の反応断面積が 50 倍以上大きい。そのため、エキシマランプを用いることで同様な処理効果を得るのに必要な紫外線処理時間を低圧水銀ランプを用いた場合に比べ大幅に減らすことができる。

#### 3.4.1 エキシマランプ処理装置

本節での色素増感太陽電池の製作手順を図 3.14 に示す。前節で述べた紫外線処理の低圧水銀ランプを、エキシマランプで置き換えている。焼成条件は前節同様 250 度の 5 時間焼成のみである。

エキシマランプ紫外線処理装置を図 3.15 に示す。TiO<sub>2</sub> 電極を Xe<sub>2</sub> エキシマランプ (Ushio, Min-Excimer, 172 nm, 10 mW/cm<sup>2</sup>) の真上、1 mm 離れた場所に配置し、3

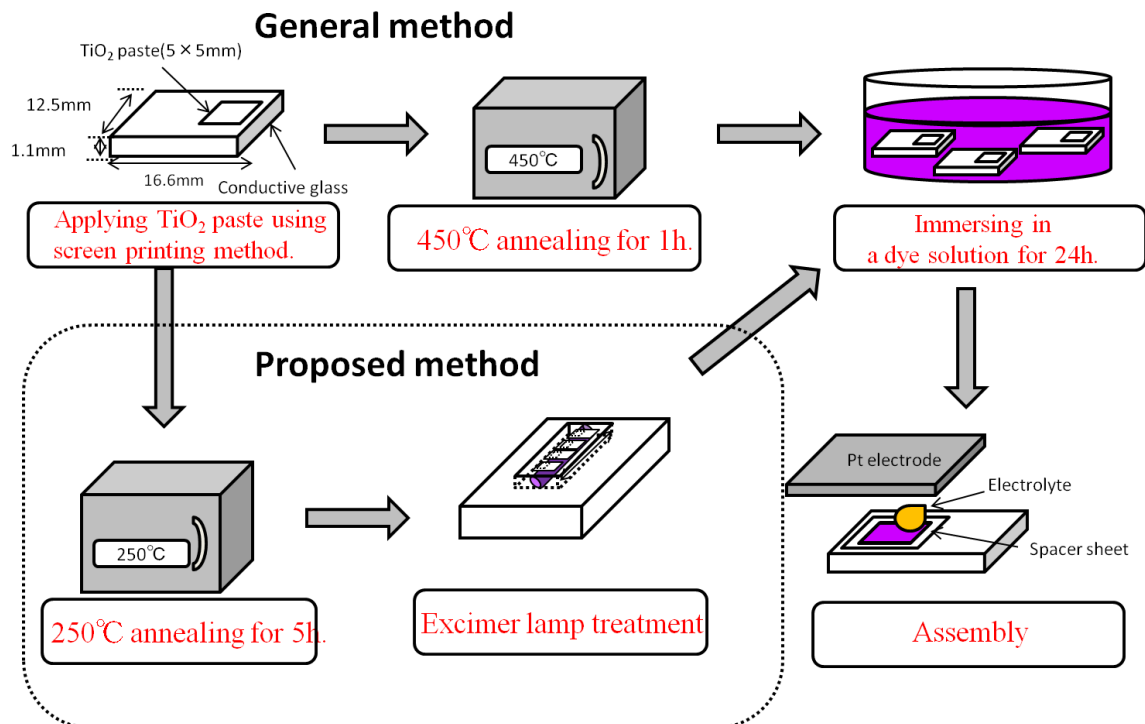


図 3.14 エキシマランプ紫外線処理を用いた色素増感太陽電池製作手順

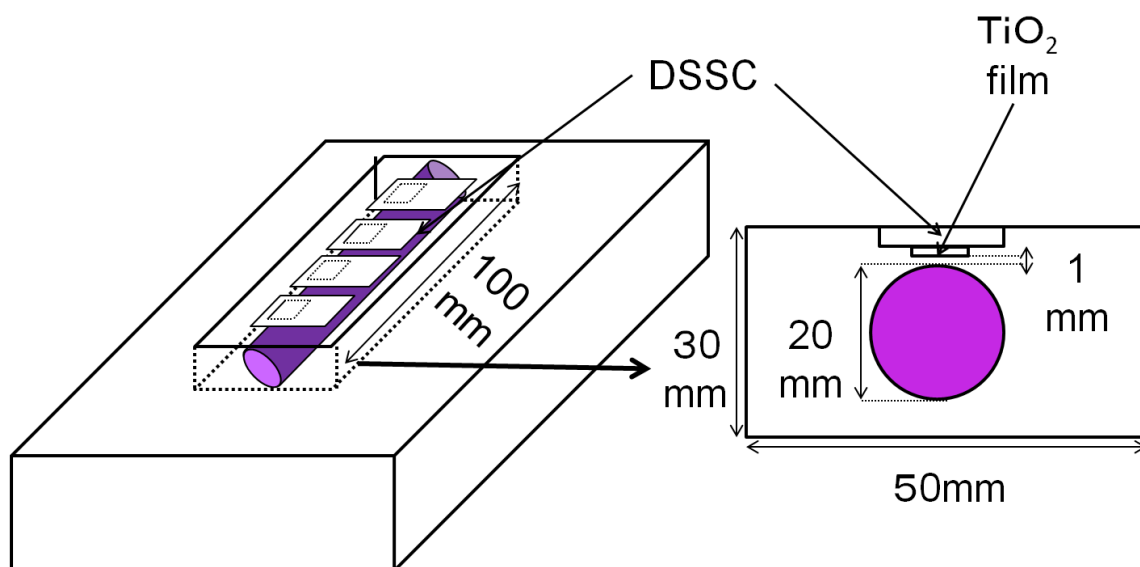


図 3.15 エキシマランプ紫外線処理装置

分間処理を行う。172 nm 光は空気中で激しく減衰するため、 $\text{TiO}_2$  電極と  $\text{Xe}_2$  エキシマランプの距離はできるだけ短い 1 mm とした。エキシマランプ紫外線処理は実験の都合上背景ガスを調整できず、室内空気 (25°C、湿度 50%) の条件のもとで行った。

### 3.4.2 実験結果

まず、エキシマランプ紫外線処理の処理時間について述べる。低圧水銀ランプ紫外線処理とエキシマランプ紫外線処理の処理時間の長さと  $\eta$  向上効果の関係を図 3.16 に示す。各条件で測定したサンプルの数は 10 個で、エラーバーは標準偏差を表している。紫外線処理なしの 250°C 焼成色素増感太陽電池の  $\eta$  はほぼ 0% だが、低圧水銀ランプを 10 分以上照射することで  $\eta$  は急激に増加し、1 時間以上の照射でサンプルのエラーバーも小さくなり、500°C 焼成時とほぼ同等の  $\eta$  に達する。一方エキシマランプは 1 分以上の照射で  $\eta$  は急激に増加し、3 分以上の照射でサンプルのエラーバーも小さくなり、500°C 焼成時とほぼ同等の  $\eta$  に達する。エキシマランプの紫外線 (172 nm) は同じ光量下なら低圧水銀ランプの紫外線 (185 nm) の 50 倍以上の密度の  $\text{O}$  ラジカルや  $\text{OH}$  ラジカルを生成できることから、処理時間を大幅に短縮しても、低圧水銀ランプ紫外線処理と同様な効果が得られると考えられる。どちらの紫外線処理でも、長時間照射によるガラス基板へのダメージが見られず、図 3.16 でもわかるように  $\eta$  が頭打ちになっていることから、上記の処理時間で紫外線処理による効果は飽和

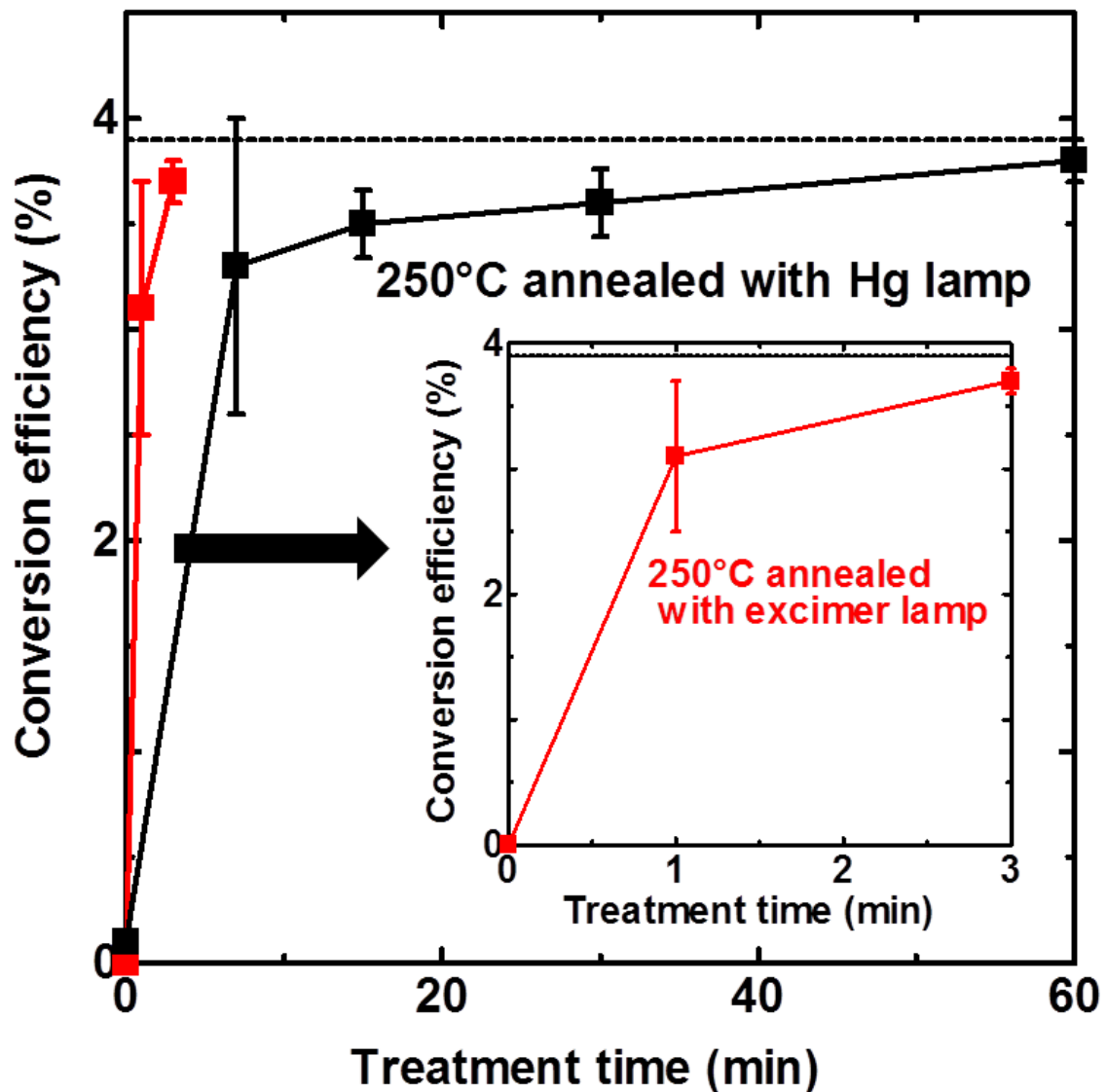


図 3.16 色素増感太陽電池の変換効率と処理時間の相関。破線は 500 °C 焼成時の変換効率を示す。

していると言える。

エキシマランプ紫外線処理を用いた色素増感太陽電池と、様々な低温焼成法を用いた 250°C 焼成の色素増感太陽電池の電流電圧特性を図 3.17 にまとめた。すべての電流電圧特性は 10 個のサンプルの平均値であり、測定のはらつきはすべて  $\pm 5\%$  以下である。従来手法で 250°C、5 時間焼成で色素増感太陽電池を作成しても、 $\eta$  はほぼ 0 であることが図 3.17 からわかる。いずれの手法においても、 $J_{sc}$  の値は 500°C 未処

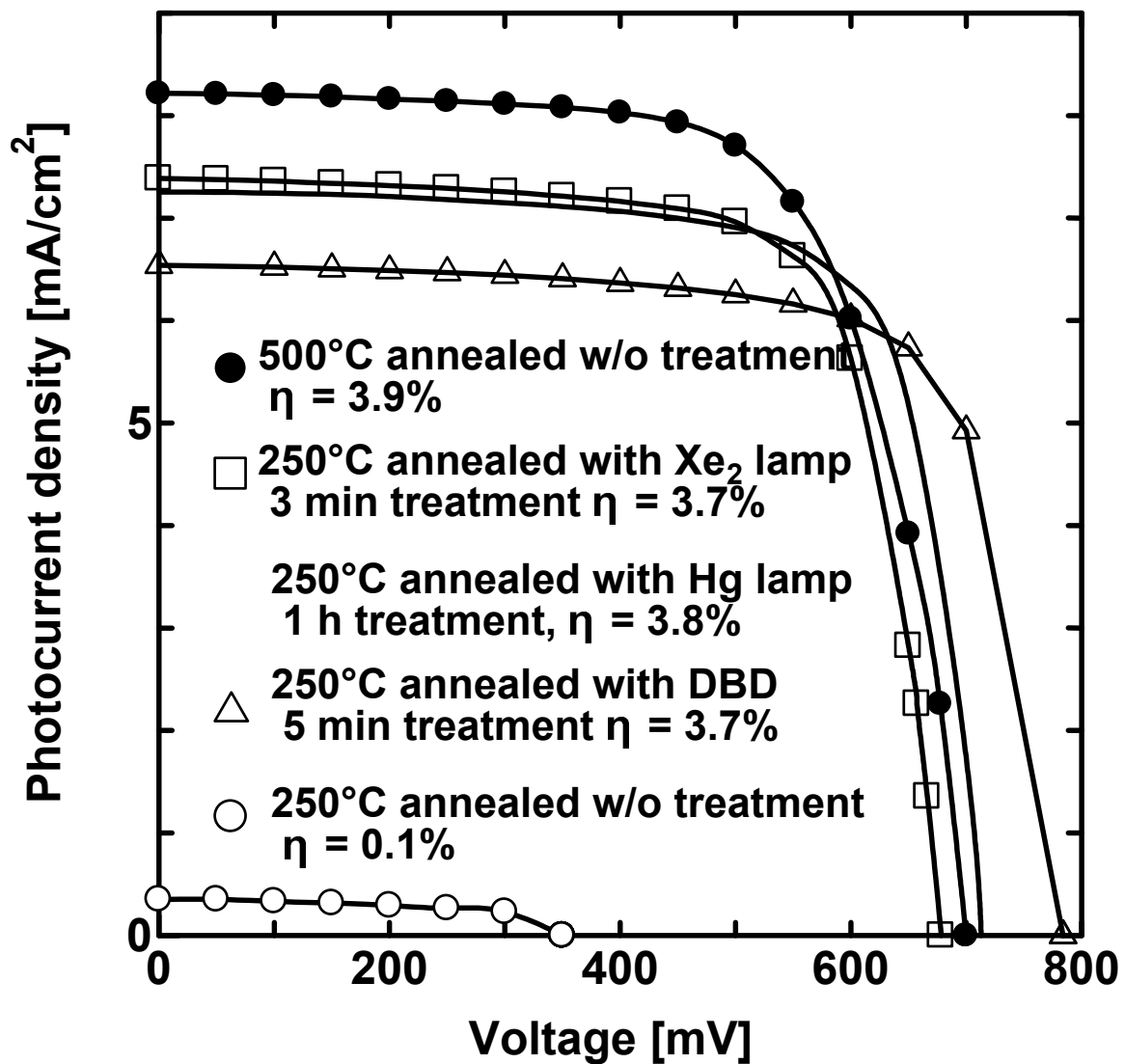


図 3.17 色素増感太陽電池の電流電圧特性。 $\eta$  は変換効率を示す。

理のものに比べて、少し低いものの、フィルファクター ( $FF$ ) の向上もあり、 $\eta$  はほぼ同等の水準になっていると言える。

### 3.5 低温焼成した $\text{TiO}_2$ 電極の表面処理効果解明

これまでの実験結果で低温焼成した  $\text{TiO}_2$  電極の表面処理効果は  $\text{O}$  ラジカル、 $\text{OH}$  ラジカルや  $\text{O}_3$  などの酸素系活性種に起因するものであることがわかった。しかし、これまでは上記の 3 種の活性種を切り分けていないため、それぞれの活性種による効果は分らなかった。本節では大気圧プラズマ間接処理と紫外線処理を組み合わせることで、供給する酸素系活性種を限定し、上記 3 種の酸素系活性種が低温焼成した  $\text{TiO}_2$  電極へ及ぼす表面処理効果を特定することを目的としている。

#### 3.5.1 実験手法

本節での色素増感太陽電池の製作手順を図 3.18 にまとめた。焼成条件は前節同様 250 度の 5 時間焼成のみである。低温焼成した  $\text{TiO}_2$  電極の表面処理手法は 3.2 節の大気圧プラズマ間接処理と 3.3 節の紫外線処理を組み合わせで行う。さらに、紫外線光源として 2 種の低圧水銀ランプを紫外線の光源として用いる。一つは通常の低圧水銀ランプ (Hamamatsu, L937-01) で、波長 185nm と 254nm の双方の紫外線を外部に照射する。もう一つはオゾンレスタイプの低圧水銀ランプ (Hamamatsu, L937-03) で、波長 185nm の紫外線は石英管によりカットされ、外部には波長 254nm の紫外線しか照射しない。

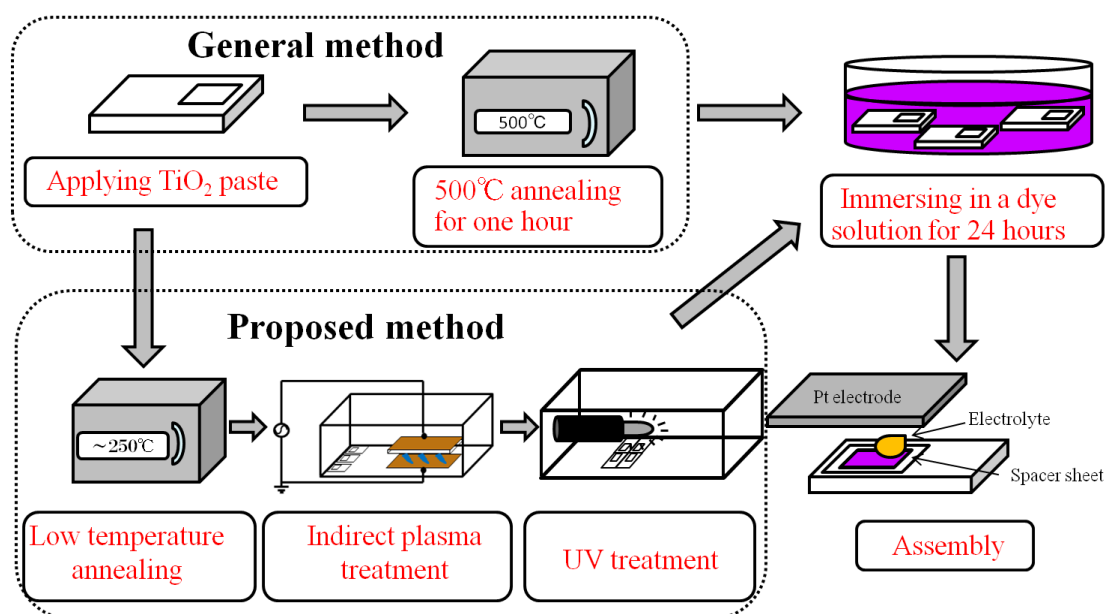


図 3.18 間接プラズマ処理と紫外線処理を併用した色素増感太陽電池製作手順



## 3.5.2 実験結果

光触媒効果及び  $\text{O}_3$  の処理効果

間接プラズマ処理では長寿命活性種である  $\text{O}_3$  のみを  $\text{TiO}_2$  電極に供給することができる。また低圧水銀ランプの光源の種類を変えることで光触媒効果の有無を確認することができる。背景ガスは共に加湿空気 (25 ) である。

また 2 種の低圧水銀ランプは共に 400nm 以下の紫外線を照射できるため、光触媒効果を引き起こすことが出来る。そして低圧水銀ランプの特性として波長 254nm の紫外線は 185nm の紫外線の 100 倍ほど光量が多いため、オゾンレス水銀ランプの光触媒効果による活性種生成量は通常の低圧水銀ランプの場合とほとんど変わらないと考えられる。しかし、オゾンレスタイプの低圧水銀ランプは  $\text{O}_3$  を含めて全ての酸素系活性種を光化学反応で生成することができない。そのため、低圧水銀ランプの光源の種類を変えることで、低温焼成した色素増感太陽電池の変換効率向上効果は光触媒由来の効果であるか、あるいは光解離反応で生成された活性種の効果であるかを調べる事ができる。

実験結果の電流電圧特性を示したのが図 3.19 である。すべての電流電圧特性は 4 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm 5\%$  以下である。また表 3.4 はその各種パラメータである。まず 250 度焼成したサンプルに間接プラズマ処理のみを行った場合、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  と平均変換効率全てが 250 度焼成未処理のサンプルから大きく上昇している。しかし、500 度未処理のものに比べて性能が少し低い。3.2 節の実験結果が示しているように間接プラズマ処理は残留有機バインダーをある程度除去できるが、500 度焼成時ほど完全には除去できないことから、本実験においても間接プラズマ処理だけでは完全に有機バインダーを除去できなかったため、このような結果になったと考えられる。

オゾンレス低圧水銀ランプを光源として紫外線処理を行った場合、波長 185nm の紫外線は外部に出ないため、光化学反応による  $\text{O}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  の解離による、 $\text{O}$  ラジカル、 $\text{OH}$  ラジカルは生成しないので、 $\text{O}_3$  も生成しない。しかし、波長 254nm の紫外線は出るので、酸化チタンを励起させて、 $\text{O}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を解離する光触媒効果による  $\text{O}$  ラジカル、 $\text{OH}$  ラジカルは生成する。その結果オゾンレス水銀ランプによる UV 照射処理を施した色素増感太陽電池は間接プラズマ処理のみを施したものに比べて、 $J_{sc}$  と平均変換効率がわずかに向上した。

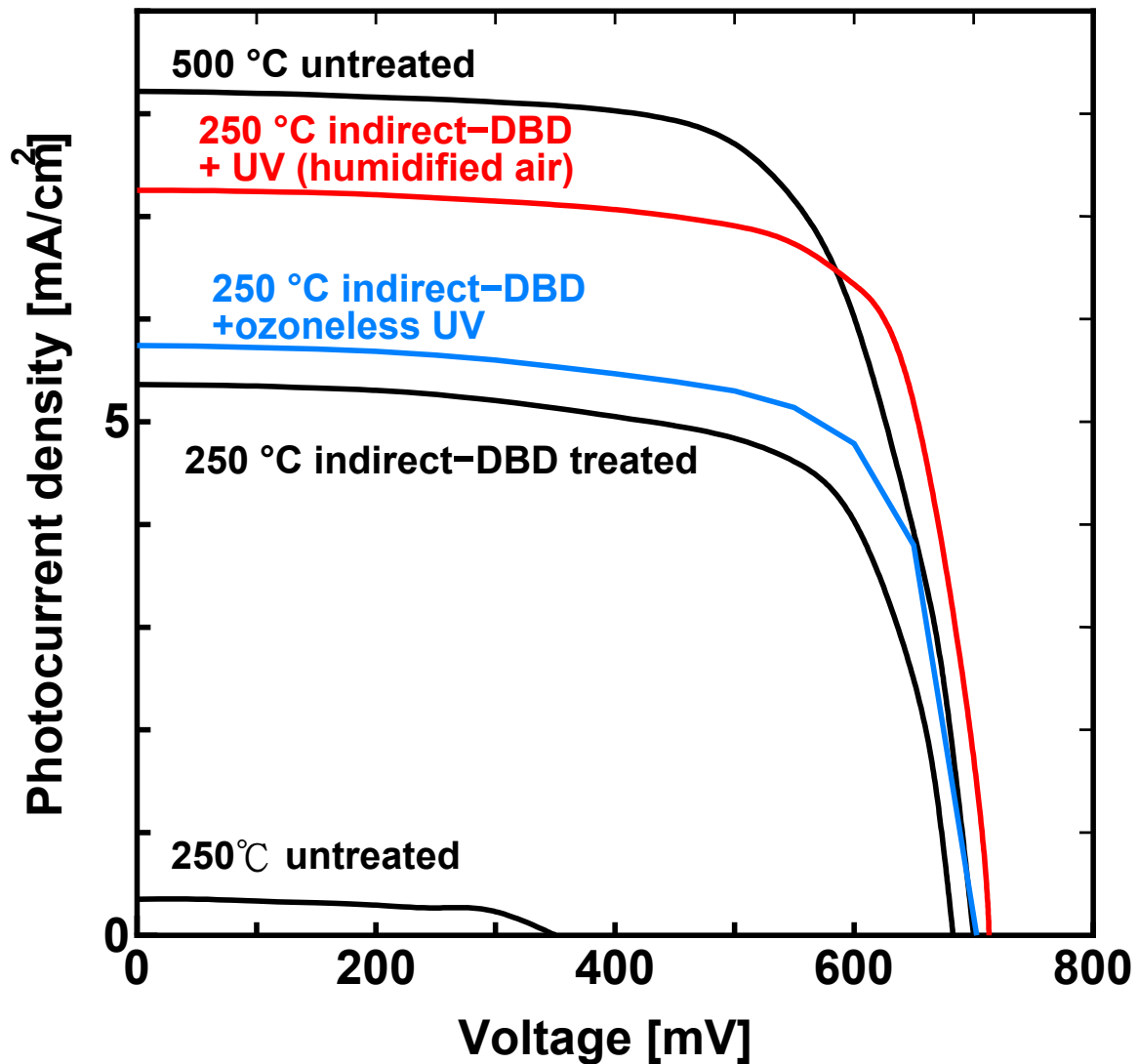


図 3.19 各種条件の色素増感太陽電池の電流電圧特性

表 3.4 図 3.19 の各種パラメータ

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	平均 $\eta$ (%)	標準偏差	FF(%)
250°C 焼成・未処理	300	0.4	0.1	-	65
250 °C 焼成・間接プラズマ処理	683	5.4	2.5	0.14	69
250 °C 焼成・青線	702	5.7	2.9	0.47	71
250 °C 焼成・赤線	704	7.2	3.7	0.43	72
500 °C 焼成・未処理	700	8.2	3.9	0.11	68

しかし、通常の低圧水銀ランプを照射した場合に比べると平均変換効率は大きく劣る。これは光触媒効果による活性種生成は濃度が低いと予想できるので、現在の光源強度、処理時間では不十分であることを示唆している。つまり、現在の条件では光触媒効果による変換効率向上の効果がそれほど大きくないが、光源強度や処理時間を増やしたら十分な効果が得られる可能性はある。

一方、通常の低圧水銀ランプを光源として紫外線処理を行った場合は、間接プラズマ処理のみの場合やオゾンレス水銀ランプの場合に比べて、 $J_{sc}$  と平均変換効率が大きく向上していることがわかる。 $J_{sc}$  の値は 500 度未処理のものに比べて、少し低いものの、FF の向上もあり、変換効率はほぼ同等の水準になっていると言える。その理由は 3.2 節でも説明した通り、500 度焼成を行うと透明導電性ガラス基板の抵抗が上昇することによる、内部抵抗が大きくなるからと考えられる。光触媒効果に加えて、光化学反応による  $\text{O}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  の解離も起きるため、 $\text{O}$  ラジカル、 $\text{OH}$  ラジカルの生成量の増加で、変換効率向上の効果は出ているが、現在の条件ではすべてのサンプルで十分な効果が出ているわけではない。そのため、光源強度や処理時間を増やしたら、表面処理効果がさらに向上し、酸化チタンのネッキングが促進され、酸化チタン膜の電子拡散長が膜厚を大きく上回るようになれば、取りだせる  $J_{sc}$  が飽和し標準偏差が小さくなる可能性はある。

ただ、いずれの場合でも間接プラズマ処理を施した場合よりは性能向上しているので、このような効果は間接処理で生成する高濃度オゾン以外の活性種、つまり  $\text{O}$  ラジカル、 $\text{OH}$  ラジカルに起因していると考えられる。

#### OH ラジカルの処理効果

OH ラジカルの処理効果を調べるため、光源は通常の低圧水銀ランプの光源に固定し、背景ガスの種類を変えて、有効な活性種の推定を行った。背景ガスを乾燥  $\text{N}_2$  もしくは加湿 ( $25\%$ )  $\text{N}_2$  にした時の電流電圧特性を示したのが図 3.20 である。参照用として 250 度焼成未処理、250 度焼成間接プラズマ処理、500 度焼成未処理の色素増感太陽電池の電流電圧特性も合わせて図 3.20 に載せている。また表 3.5 はその各種パラメータである。

背景ガスを乾燥  $\text{N}_2$  にした場合、紫外線による光解離反応は起きずに、活性種はほとんど生成しない。そのため、変換効率の標準偏差が小さく、ばらつきは少ない。結果、紫外線処理を施しても間接処理のみを施した場合と比べて、 $J_{sc}$  と変換効率はほとんど変化していない。

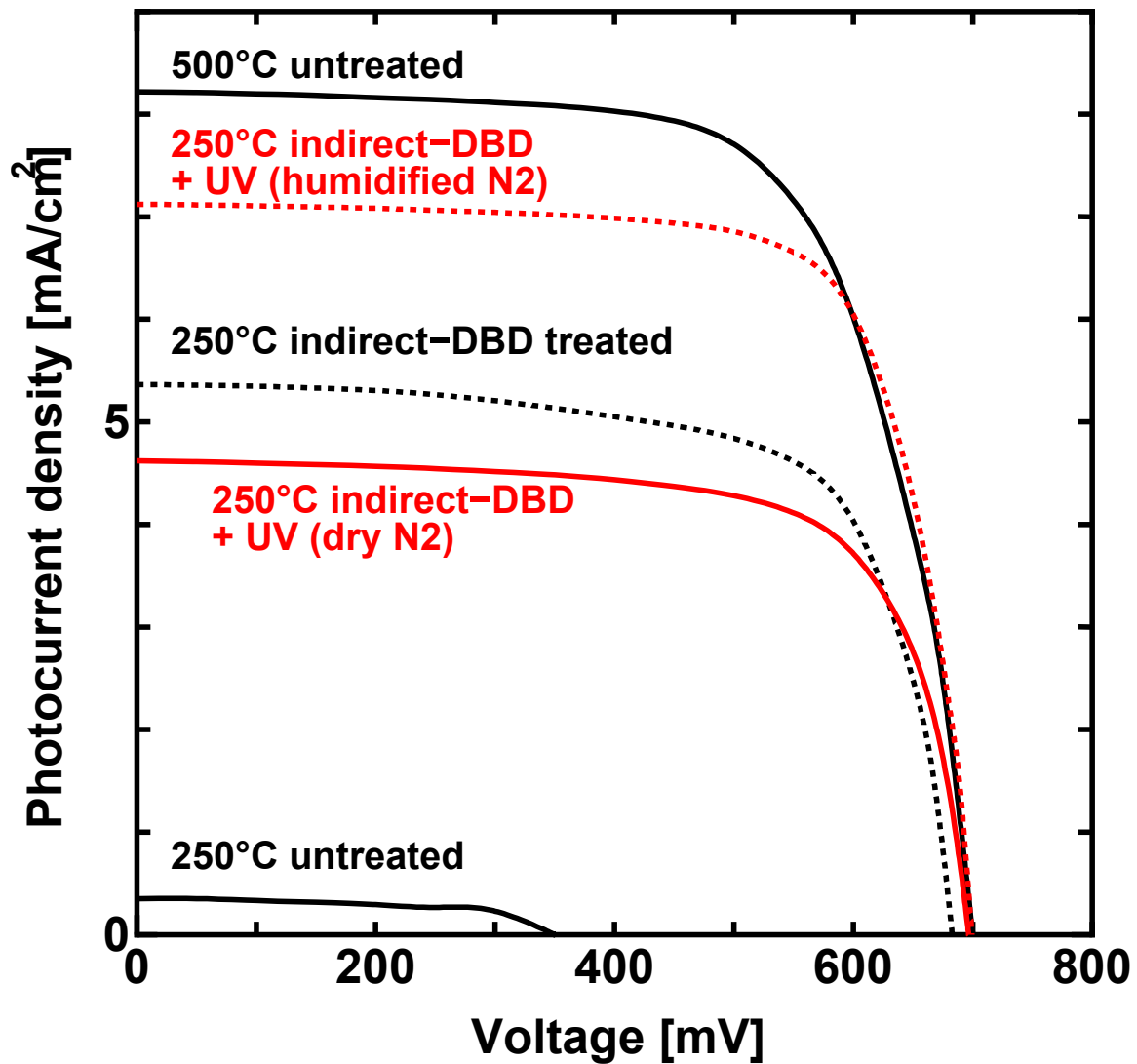


図 3.20 紫外線処理を施した色素増感太陽電池の電流電圧特性 (N<sub>2</sub>)

表 3.5 図 3.20 の各種パラメータ

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	平均 $\eta$ (%)	標準偏差	FF (%)
250°C 焼成・未処理	300	0.4	0.1	-	65
250 °C 焼成・赤実線	697	4.6	2.3	0.14	70
250 °C 焼成・間接プラズマ処理	683	5.4	2.5	0.14	69
250 °C 焼成・赤点線	699	7.1	3.7	0.22	74
500 °C 焼成・未処理	700	8.2	3.9	0.11	68

この実験結果から、本研究における色素増感太陽電池の変換効率上昇効果は紫外線の光エネルギーで酸化チタン粒子の結合を直接光解離するような効果ではなく、紫外線により生成した酸素系活性種に起因していることを示している。この実験結果は 3.3 節の実験結果とも一致している。

背景ガスを加湿  $\text{N}_2$  にした場合、紫外線により  $\text{H}_2\text{O}$  の解離反応が生じ、強い酸化力を持つ OH ラジカルが最初に生成される。OH ラジカルはその後背景ガス内の水と反応して様々な物質へと変化するが、O ラジカルや  $\text{O}_3$  はほとんど生成されない。実験の結果、紫外線処理を施した場合は間接処理のみを施した場合より、 $J_{\text{sc}}$  と変換効率が大幅に向上し、500 度焼成時とほぼ同等の性能になる。これは生成した OH ラジカルが間接プラズマ処理で除去しきれなかった残留有機添加物を 500 度焼成時と同等のレベルまで除去し、酸化チタンのネッキングを促進させたことを示唆している。これはつまり、十分な量の OH ラジカルさえ供給できれば変換効率は 500 度焼成時レベルに向上するので、OH ラジカルは変換効率向上効果の要因の一つであることがわかる。

#### O ラジカルの処理効果

背景ガスを  $\text{O}_2$  に変更した場合、色素増感太陽電池の電流電圧特性を示したのが図 3.21 である。また表 3.6 はその各種パラメータである。

背景ガスを加湿  $\text{O}_2$  にした場合、光解離反応で O ラジカルと OH ラジカル共に生成される。さらに O ラジカルは酸素と反応して  $\text{O}_3$  が生成される。そして、紫外線照射処理効果で  $J_{\text{sc}}$  と変換効率が大幅に向上し、500 度焼成時とほぼ同等の性能になる。背景ガスを乾燥  $\text{O}_2$  にした場合、紫外線により  $\text{O}_2$  の解離反応は起きて、最初に生成する活性種は O ラジカルのみである。その後 O ラジカルは酸素と反応して  $\text{O}_3$  などが生成されるが、OH ラジカルは生成されない。実験結果より、紫外線処理を施した場合は間接処理のみを施した場合より、 $J_{\text{sc}}$  と変換効率が大幅に向上し、500 度焼成時と比べてもほぼ変わらない。これはつまり、OH ラジカル同様十分な量があれば、O ラジカルもまた十分な変換効率向上効果がある。しかし、背景ガスを加湿  $\text{O}_2$  と乾燥  $\text{O}_2$  にした場合を比べて、電流電圧特性に大きな差はない。これはつまり OH ラジカルと O ラジカルの効果に上限があり、上限を超えたような相乗効果を得ることは出来ないことを示している。以上の結果から OH、O のどちらにも低温焼成した色素増感太陽電池の変換効率向上に大きな効果があるが、双方増やしても効果の上限が存在する。

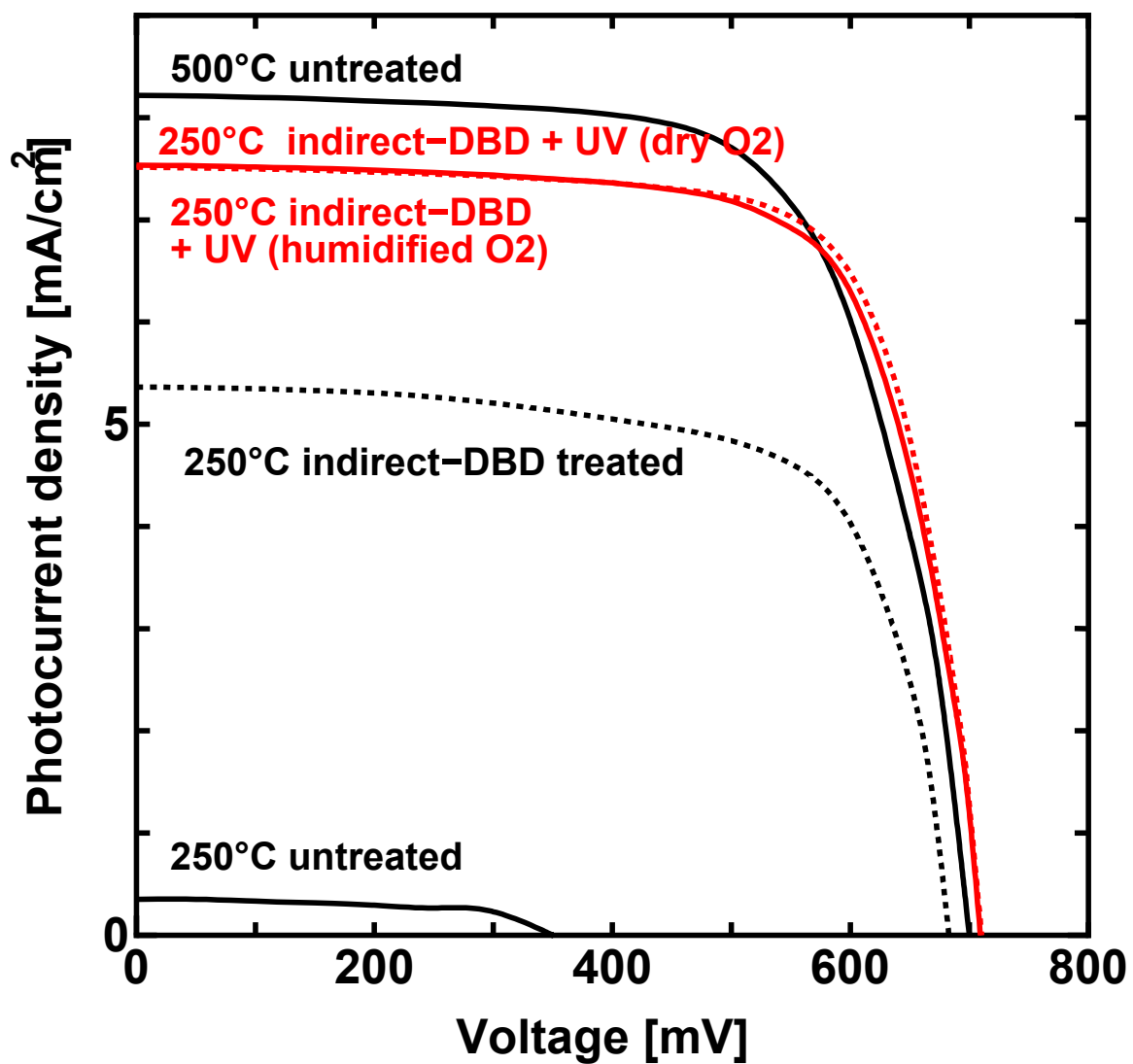


図 3.21 紫外線処理を施した色素増感太陽電池の電流電圧特性 (O<sub>2</sub>)

表 3.6 図 3.21 の各種パラメータ

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	平均 $\eta$ (%)	標準偏差	FF(%)
250°C 焼成・未処理	300	0.4	0.1	-	65
250 °C 焼成・間接プラズマ処理	683	5.4	2.5	0.14	69
250 °C 焼成・赤実線	709	7.5	3.9	0.17	73
250 °C 焼成・赤点線	714	7.3	3.8	0.27	73
500 °C 焼成・未処理	700	8.2	3.9	0.11	68

### 3.6 本研究における $\text{TiO}_2$ 粒子同士のネッキングモデル

これまで酸素系活性種の  $\text{O}$  ラジカル、 $\text{OH}$  ラジカルや  $\text{O}_3$  それぞれの表面処理効果について特定を行ってきた。各種酸素系活性種の効果は以下の通りである。

- $\text{O}_3$  は低温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜に残留する有機バインダーをある程度除去することができるが、完全には除去できないため、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキング強化効果は弱く、変換効率向上効果も弱い。
- $\text{O}$  ラジカルは低温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜に残留する有機バインダーを完全に除去し、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングを大幅に強化でき、500 度焼成時と同等の変換効率向上効果がある。
- $\text{OH}$  ラジカルも低温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜に残留する有機バインダーを完全に除去し、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングを大幅に強化でき、500 度焼成時と同等の変換効率向上効果がある。

ただし、 $\text{OH}$  ラジカルと  $\text{O}$  ラジカルの効果に上限があり、上限を超えたような相乗効果を得ることは出来ない。

そこで、本研究における酸素系活性種による  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングモデルについて考える。従来の高温焼成手法では 150 度以上の加熱により  $\text{TiO}_2$  粒子表面の  $\text{OH}$  基が段々除去され始めて、300 度以上の加熱で  $\text{OH}$  基が大部分除去されることで [72]、隣の  $\text{TiO}_2$  粒子と化学的に結合 (ネッキング) する。一方 150 度以下の低温焼成ではこのような加熱によるネッキングはほとんど起こらないとされる。しかし、低温焼成用の有機バインダーフリーの  $\text{TiO}_2$  ペーストを用いて 150 度以下の低温焼成で色素増感太陽電池を作成した場合、高温焼成法で作成した物に比べて変換効率は劣るが、0 %ではない。これはつまり、150 度以下低温焼成法においても  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングは起きていることを示唆している。この 150 度以下の低温焼成法における  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキング現象は加熱によるモデルでは説明がつかない。そのため、宮坂らは水バインダーによるネッキング促進モデルを提唱した [14]。水バインダーによるネッキング促進モデルでは  $\text{TiO}_2$  粒子間に存在する水分子が  $\text{TiO}_2$  粒子と弱い水素結合を形成しており、その水分子を 150 度以下の加熱・乾燥で除去した際、水素結合した  $\text{TiO}_2$  粒子の  $\text{OH}$  基も合わせて除去され、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングが促進される。これら従来のネッキングモデルを図 3.22 にまとめた。



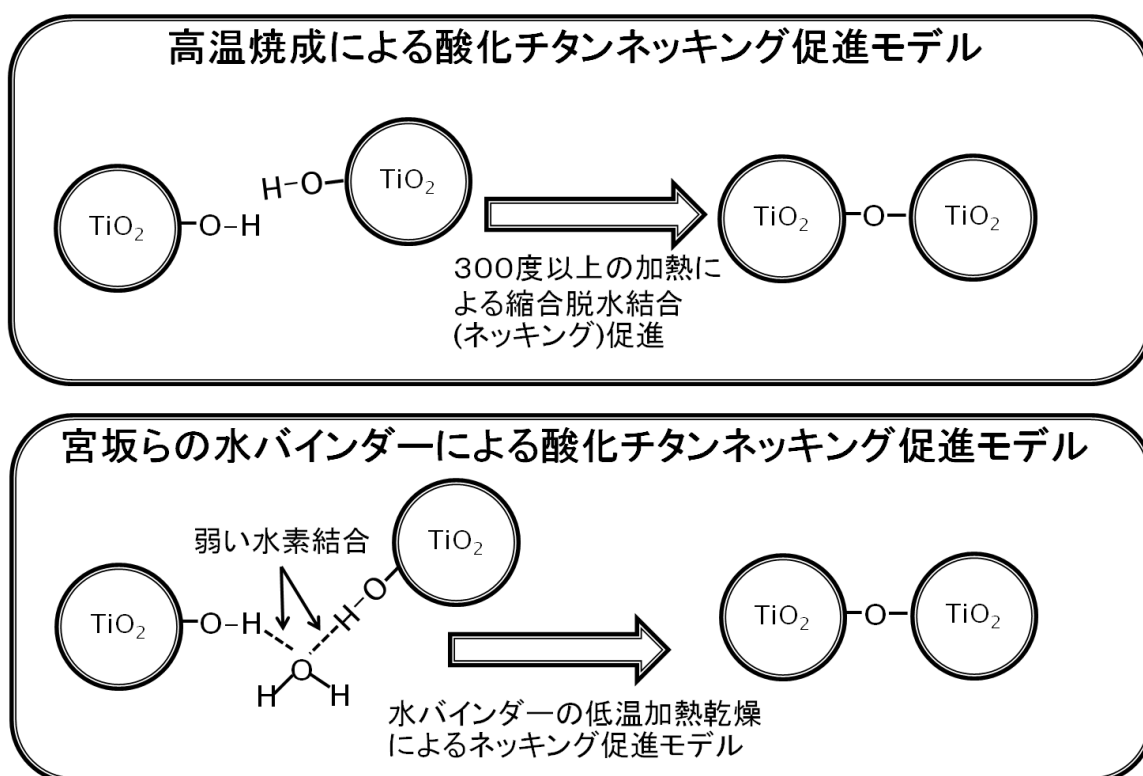


図 3.22 高温焼成時の  $\text{TiO}_2$  粒子ネッキングモデルおよび宮坂らが提唱した  $\text{TiO}_2$  粒子ネッキング促進モデル [14]

一方、本研究でも低温焼成後の色素増感太陽電池に対して室温での大気圧プラズマ処理や紫外線処理を施すことで、ほぼ 0 % だった変換効率は従来の高温焼成時に匹敵する約 4 % まで向上している。このエネルギー変換効率の向上から室温程度の処理温度でも、酸素系活性種を供給することで  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングは起きていることがわかる。しかし、本研究における  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキング現象は 300 度以上の加熱による加熱ネッキングモデルでは説明がつかない。また、本研究で使用している高温焼成用  $\text{TiO}_2$  には水が含まれていないことから水バインダーによるネッキング促進モデルでも説明がつかない。以上の実験結果とこれら先行研究で得られたモデルを組み合わせると、図 3.23 のようなモデルが推測される。基本的な考え方は宮坂らの水バインダーによるネッキング促進モデルと同じであるが、水分子の代わりと成り得る物質は残留有機バインダーか酸素系活性種となる。そして考えられるネッキング促進プロセスは以下の 2 種類の可能性がある。一つの可能性は残留有機バインダーを酸素系活性種が酸化除去する際、弱く水素結合した  $\text{TiO}_2$  粒子の OH 基も合わせて除

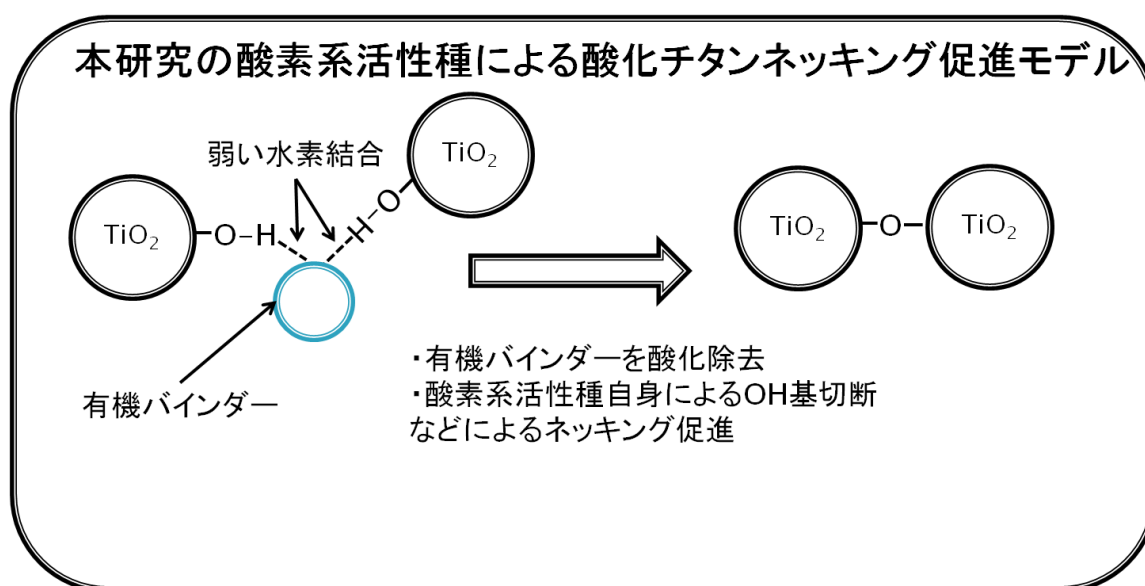


図 3.23 本研究における酸素系活性種によるネッキング促進モデル

去され、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングが促進されるプロセスである。もうひとつの可能性としては酸素系活性種が直接  $\text{TiO}_2$  粒子の OH 基を除去し、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングが促進されるプロセスである。酸素系活性種の濃度を増やしても、処理時間を増やしても、エネルギー変換効率の向上効果に上限がある結果から、本研究でのネッキング促進プロセスは残留有機バインダーに依存する一つめの可能性が高い。しかし、もうひとつのネッキング促進プロセスも完全に否定はできない。

### 3.7 本章のまとめ

本章では低温焼成した後の  $\text{TiO}_2$  電極に対する大気圧プラズマによる表面処理及び紫外線による表面処理の処理効果を確認した。250 度で低温焼成した  $\text{TiO}_2$  電極を大気圧プラズマ処理、または紫外線で表面処理することで、従来手法の 500 度高温焼成時と同等の変換効率を得ることに成功した。また、背景ガスを変化させた紫外線処理を行った結果、このような変換効率向上効果は紫外線照射の直接効果ではなく、紫外線で生成した酸素系活性種に起因するものであることがわかった。そして、紫外線光源を低圧水銀ランプからエキシマランプに変更することで、 $1/20$  の処理時間で同等の処理効果を得ることに成功した。この処理時間の大幅な短縮はエキシマランプの方が低圧水銀ランプの数十倍の濃度の酸素系活性種を生成していることに起因していると考えられる。

また、本章では間接プラズマ処理と紫外線処理を組み合わせた実験を行ったことで各種酸素系活性種の表面処理効果の特定も行った。まず、本研究における光触媒効果はそれほど変換効率向上の効果が大きくないことがわかった。しかし、光強度や処理時間を増やせば十分な効果が得られる可能性はある。次に  $\text{O}_3$  は有機バインダをある程度除去することができるが、完全には除去できないため、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキング強化効果は弱いことがわかった。最後に  $\text{OH}$  ラジカルや  $\text{O}$  ラジカルなどの酸素系活性種は有機バインダーを完全に除去し、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングを大幅に強化することで、色素増感太陽電池の  $\eta$  を大きく向上させる効果があることがわかった。また、酸素系活性種の濃度、総量を増やしても変換効率向上効果に上限が存在することともわかった。

以上の知見から本研究における酸素系活性種による  $\text{TiO}_2$  粒子のネッキング促進モデルを考えた。考えられるネッキング促進プロセスは以下の 2 種類の可能性がある。一つは残留有機バインダーを酸素系活性種が酸化除去する際、弱く水素結合した  $\text{TiO}_2$  粒子の  $\text{OH}$  基も合わせて除去され、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングが促進されるプロセスである。もうひとつの可能性としては酸素系活性種が直接  $\text{TiO}_2$  粒子の  $\text{OH}$  基を除去し、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングが促進されるプロセスである。

## 第 4 章 紫外線照射と大気圧プラズマ処理を併用した低温焼成法の開発

前章では高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを低温焼成した  $\text{TiO}_2$  電極に有効な様々な表面処理手法を開発した。しかし、いずれの手法でも高温焼成時と同等の変換効率を有する焼成温度は 250 度程度であった。本研究の低温焼成温度の最終目標はプラスチック基板にも適用できる 150 度程度であるので、前章の手法をさらに改良する必要がある。

そこで本章では紫外線による表面処理と 150 度低温焼成、そして大気圧プラズマ処理を組み合わせることでお互いの利点を効率よく利用し、高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを用いたまま高い変換効率を維持しつつ、プラスチック基板にも対応できる 150 度の低温焼成法を開発することを目的としている。焼成と紫外線の表面処理を同時に行うことで、化学反応の反応速度が速くなり、活性種の生成量も増加すると考えられる。そして、開発した 150 度低温焼成法で作成した色素増感太陽電池について様々な測定機器を用いて分析し、本低温焼成法の具体的な処理効果解明を行った。

### 4.1 色素増感太陽電池の低温焼成法

本章の提案手法を図 4.1 に示す。ガラス基板に高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを塗布するところまでは 3 章の実験と同じである。本低温焼成法がプラスチック基板にも対応していることを証明するために、ガラス基板の代わりに ITO(酸化インジウムスズ)プラスチック基板 (Peccell Technologies, 12 / ) を用いた実験も行った。

本章の低温焼成法は 150°C 低温焼成をしながら低圧水銀ランプ UV 処理を同時に 6 時間以上行うことである。以降この 150 度低温焼成手法の発展系を Hot UV 焼成手法と呼ぶ。Hot UV 焼成法の詳細を図 4.2 に示す。 $\text{TiO}_2$  電極を 150°C で加熱しながら、真上から低圧水銀ランプ (Hamamatsu, L937-01) で照射する。背景ガスは、3 章でも有効であることが確認され、もっとも経済的にも優れている室内空気 (25°C、湿度 50%) に固定した。プラスチック基板上の  $\text{TiO}_2$  電極を塗布していない周辺の ITO 膜は UV 照射による劣化が激しいので、Hot UV 焼成時に  $\text{TiO}_2$  電極以外の ITO 膜は紙でマスクすることで、紫外線を遮断してある程度劣化は改善できた。

焼成後は大気圧プラズマ放電処理を施し、 $\text{TiO}_2$  電極を作製する。本章の大気圧プラズマ放電処理は 3.1 章の大気圧直接プラズマ処理の発展系である。大気圧プラズマ

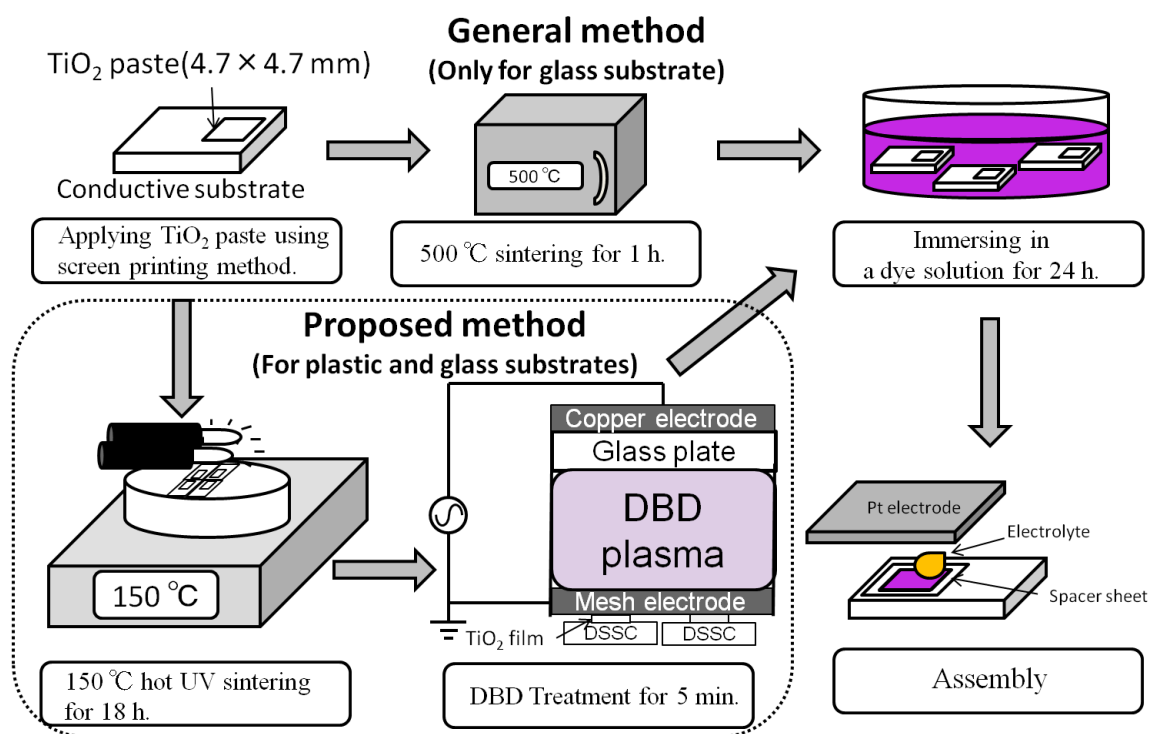


図 4.1 色素増感太陽電池製作手法

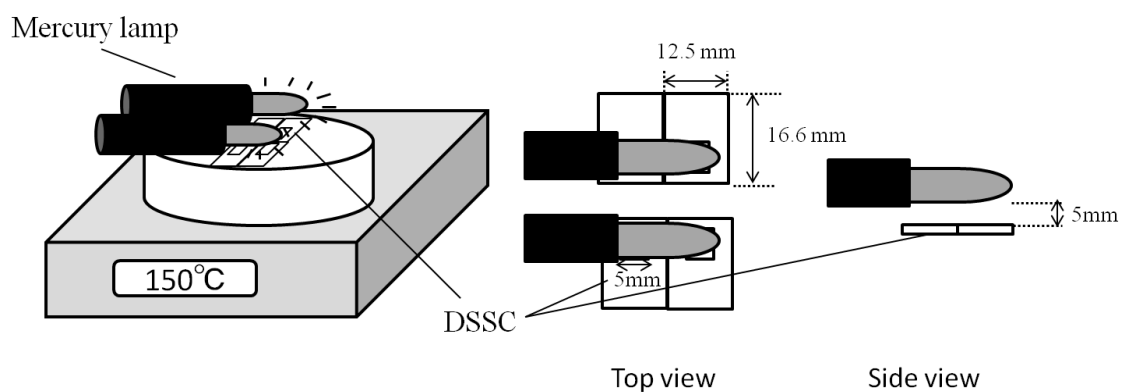


図 4.2 Hot UV 焼成手法

放電処理の詳細を図 4.3 に示す。放電時の写真を図 4.4、電流電圧波形を図 4.5 に示す。図 4.5 の赤い sin 波が電圧波形で、黒色の波形が電流波形である。

電源装置は 3 章と同じ装置を用いる。放電リアクタはアクリルで密閉されており、背景ガスを変化させることができる。陽極に銅板とガラス板を使用し、陰極にはステ

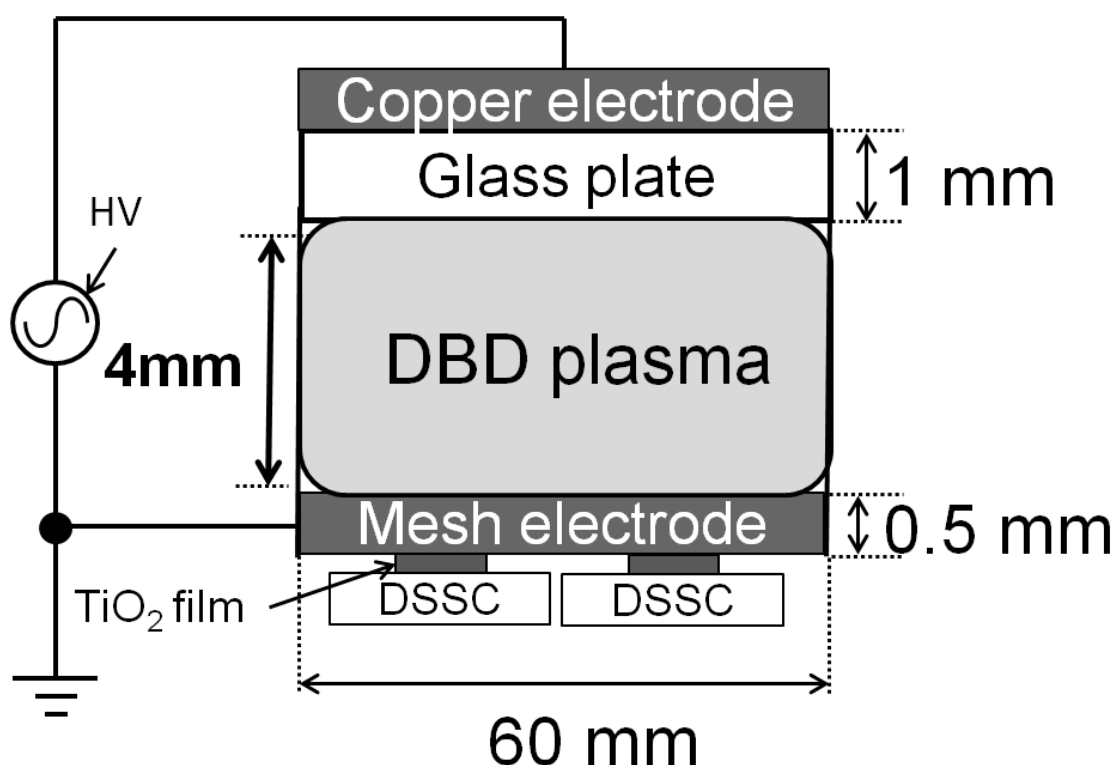


図 4.3 誘電体バリア放電処理

ステンレス製のメッシュ電極のみを用いた。陰極にメッシュ電極を用いることで、均一に TiO<sub>2</sub> 電極を処理できるとともに、放電による電子衝突を緩和させる効果がある。その結果、直接プラズマ処理による基板シート抵抗上昇を緩和させることができ、10 分以上のプラズマ処理を可能にした。

本実験では特に断らない限り印加電圧  $V_{p-p}=36$  kV、周波数 50 Hz、処理時間を 5 分とし、電極間距離は 4 mm で行う。処理時間による色素増感太陽電池の性能評価は電気化学インピーダンス測定が必要である。大気圧プラズマ処理後の製作手順は前章と同じである。色素増感太陽電池の電流電圧特性の計測も前章と同じ四端子法で行う。またプラスチック基板型色素増感太陽電池の電流電圧特性測定時の密封性不足を補うため、可視光の透過率 88% のガラス板を一枚プラスチック基板の外側に挟んで組み立てる必要があった。本章ではさらに、色素増感太陽電池の電気化学インピーダンス測定を行い、基板シート抵抗、TiO<sub>2</sub> 電極の電子拡散抵抗、TiO<sub>2</sub> 電極の電子拡散長などより詳しいパラメーターを測定した。詳細な測定手法は次節で述べる。

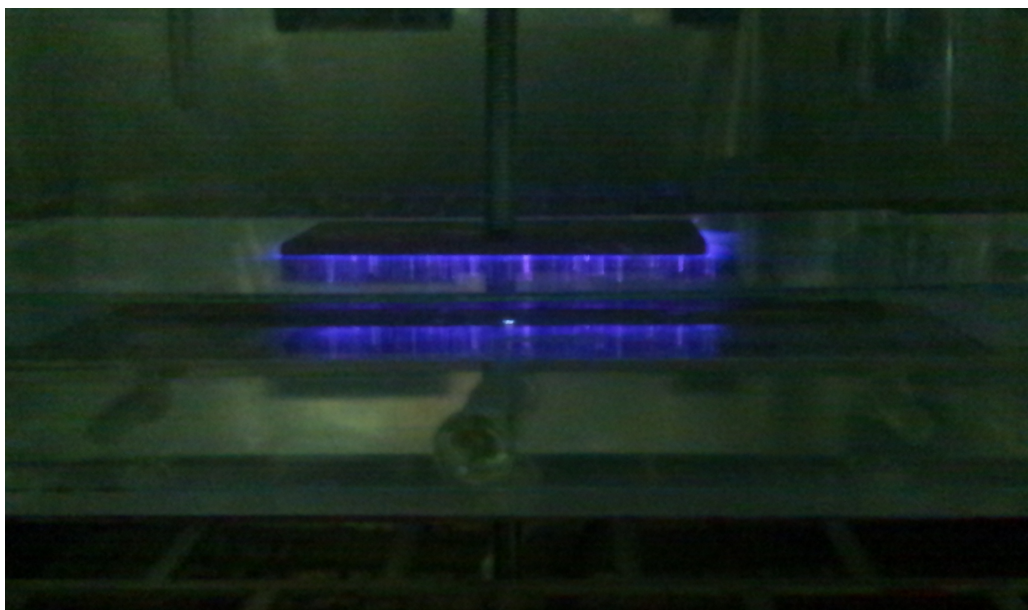


図 4.4 誘電体バリア放電

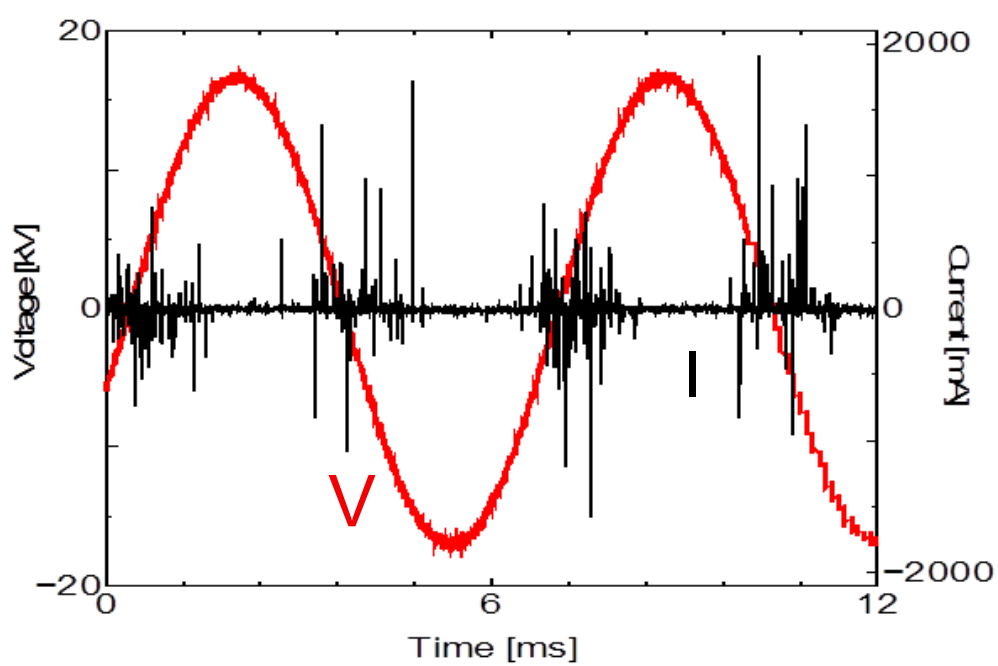


図 4.5 放電時の電流電圧波形



## 4.2 色素増感太陽電池の解析法

本章では色素増感太陽電池の評価法として電流電圧特性測定以外にも様々な測定機器を用いて分析を行った。本節ではそれぞれの解析方法について述べる。

### 4.2.1 走査型電子顕微鏡 (SEM)

SEM(Scanning Electron Microscope) は日本語で走査型電子顕微鏡と呼ばれる電子顕微鏡の 1 種である。電子線を電場レンズによって細く絞りながら、試料表面上に照射し、表面から放出される二次電子や反射電子を検出し試料表面の画像を得ることができる。またエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) では 2 次電子や反射電子と同時に放出される特性 X 線を利用して、酸化チタン膜の元素組成を測定することができる。本実験で用いたのは東京大学「超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点」のサーマル電解放出形走査電子顕微鏡 (日本電子株式会社 JSM-7000F) である。

### 4.2.2 X 線光電子分光法 (XPS)

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) とは X 線光電子分光法と呼ばれ、光電効果を利用した分光法で、物質にマグネシウムやアルミニウムの特性 X 線を照射した際に放出される電子を分光分析することによって固体表面の組成や化学状態に関する情報を得ることが出来る分析法である。光電効果の過程は次の 3 つの過程を経て起きる。

- X 線が物質に吸収されて光電子を放出する過程
- 放出された光電子が物質の表面まで到達する過程
- 光電子が物質表面から真空中へ飛び出す過程

光電子放出過程について、エネルギー  $h\nu$  の X 線が照射した際に運動エネルギー  $E_k$  の光電子が放出されたとすると式 (4.1) のエネルギー保存則が成立する。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (4.1)$$

なお、内殻電子の結合エネルギーを  $E_b$ 、試料の仕事関数を  $\phi$  とする。一定のエネルギーを照射しているので  $h\nu$ 、 $\phi$  は共に一定値である。つまり、この式から光電子の運動エネルギー、原子の内殻電子の結合エネルギーを直接反映し、内殻電子の結合エネルギーは電子内の電子準位を示し、各元素の固有の値を持つ。したがって、光電子

の運動エネルギーを測定することにより表面に存在する元素の同定をすることが出来る。また、光電子強度を測定することにより表面に存在する元素の濃度に関する情報も得ることが出来る。さらに、結合エネルギーは注目している元素の化学結合状態にも依存し、これをケミカルシフトと呼ばれる結合エネルギーのわずかな差として観測することも可能である。このように XPS は試料表面の定量的な元素情報に加え化学結合状態に関する情報も得ることが出来る。

なお XPS 装置は東京大学「超微細リソグラフィー・ナノ計測拠点」の X 線光電子分光装置 (日本電子株式会社 JPS-9200) を使用した。

#### 4.2.3 分光光度計

分光光度計はサンプルに波長ごとに分光した可視光を照射し、透過光強度を測定することでサンプルの吸光度特性を測定することができる装置である。透過光強度はフォトダイオードなどで測定され、透過率  $T$  は式 (4.2) を用いて算出する。

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.2)$$

$I$  と  $I_0$  はそれぞれサンプルを透過した光の強度、参照光強度である。通常参照光はサンプルに照射した光の強度を用いるが、本研究の分光光度計は参照光にもサンプルを入れることができ、2 種のサンプルの透過光強度の比較も可能である。本研究では後者を実験手法として用いた。

本研究の実験手法は色素を吸着させていない 500 度焼成未処理  $\text{TiO}_2$  電極を通した可視光を参照光として、十分 N719 色素を吸着させた様々な製法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極の可視光吸光特性を分光光度計 (Shimadzu corporation, UV1600) で調べた。上記の手法で  $\text{TiO}_2$  電極自身による光吸収や光拡散の影響を排除して、吸着した色素量を測定することができる。色素を吸着させていない 500 度焼成未処理  $\text{TiO}_2$  電極と本研究の 150 度低温焼成法  $\text{TiO}_2$  電極の吸光度に違いがないことは予備実験で確認した。ただし後述する理由により、 $\text{TiO}_2$  電極の光吸収や光拡散の影響を完全に抑えて、吸着した色素量のみを抽出して測定することはできなかった。 $\text{TiO}_2$  電極以外の基板部分は全てアルミテープでマスクすることで、純粋に  $\text{TiO}_2$  電極の吸光度のみを測定した。

## 4.2.4 電気化学インピーダンス測定手法

電気化学インピーダンス測定 (EIS:Electrochemical Impedance Spectroscopy) は周波数特性分析器 (FRA:Frequency Response Analyzer, NF Corporation, FRA5022) を用いて測定する。周波数特性分析器は 100 mHz から 100 kHz 程度までの微小な交流電圧を対象物に印加し、その応答電流の位相と振幅を測定することで、対象物の周波数特性を測定する装置である。測定時の電気回路を図 4.6 にまとめた。また電気化学インピーダンス測定中は  $100 \text{ mW/cm}^2$  (Hamamatsu, L2274, 150 W, Xe lamp, 200-800 nm) のキセノンランプを照射しながら、 $V_{oc}$ (開放電圧) 分の電圧を順バイアスで印加している。この  $V_{oc}$  電圧を印加することで、ダイオードとインピーダンスが複合している酸化チタン膜のインピーダンス成分を測定することができるようになる。測定後、専用の変換ソフトでナイキストプロットに変換し、電気化学インピーダンス解析を行う。

## Bisquert の電子拡散理論

足立らは Bisquert の理論 [73] と Kern らの理論 [74] を解析して、色素増感太陽電池の電気化学インピーダンス測定の結果のナイキストプロットから様々なパラメーターを解析する手法を開発した [75]。ここでは Bisquert の電子拡散理論について述べる [73]。

Bisquert の電子拡散理論は連続の式 (continuity equation)、構成式 (constitutive

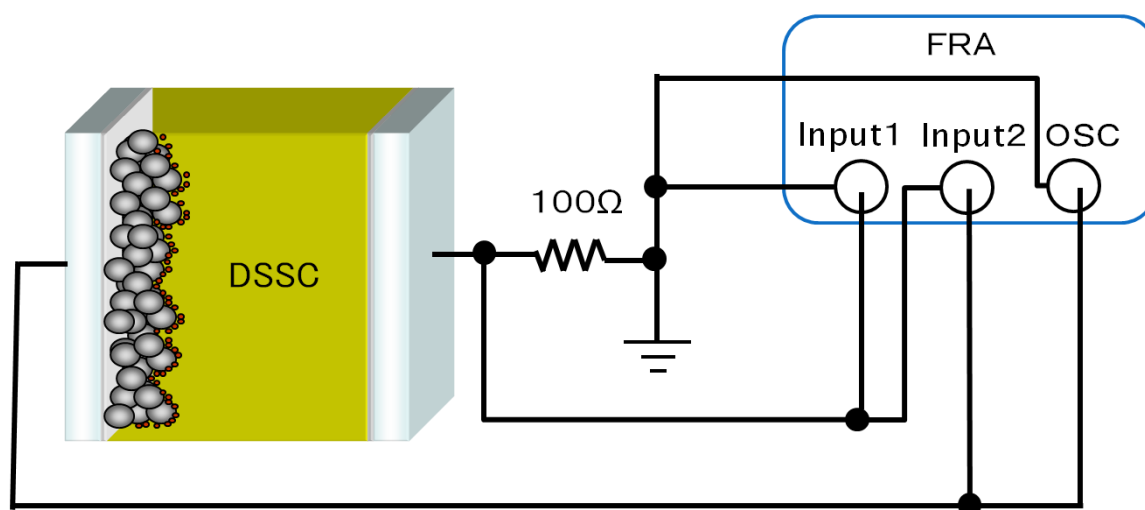


図 4.6 色素増感太陽電池の電気化学インピーダンス測定法

equation) の 2 つの式を出発点としている。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \text{ (continuity equation)} \quad (4.3)$$

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \text{ (constitutive equation)} \quad (4.4)$$

ただし  $n$  は粒子数密度、 $J$  は流束、 $D$  は拡散係数を表す。そして、式 (4.3)、式 (4.4) を連立して計算すると以下の式 (4.5) が得られる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

ここで、連続の式に対して  $k$  を定数、 $n_0$  を平衡密度として  $k(n - n_0)$  の速度で粒子が消滅すると考えると、式 (4.3) は以下の式 (4.6) に書き換えられる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - k(n - n_0) \quad (4.6)$$

この  $k(n - n_0)$  は電子の再結合反応を模擬している。式 (4.6) を用いると、式 (4.4) は以下の式 (4.7) に書き換えられる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - k(n - n_0) \quad (4.7)$$

また、定数  $k$  と電子寿命  $\tau_n$  について以下の関係式が成り立つ。

$$\tau_n = k^{-1} \quad (4.8)$$

定常状態では  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$  より、式 (4.9)、(4.10) が得られる。

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n - n_0}{L_n^2} = 0 \quad (4.9)$$

$$L_n = \sqrt{D\tau_n} \quad (4.10)$$

ここで、膜厚  $L$  の中を電子が拡散していくことを考える。 $x = 0$  における電子密度は過電圧  $E$  (色素増感太陽電池の場合は解放電圧  $V_{oc}$ ) で決まるとし、 $x = L$  における境界条件として反射条件と吸収条件の 2 通りを考える。

(i) 反射条件

$x = L$  における境界条件は式 (4.11) で表される。

$$\frac{\partial n}{\partial x} = 0 \quad (x = L) \quad (4.11)$$

また、TiO<sub>2</sub> 電極と導電性基板の境界 ( $x = 0$ ) における電流  $i$  は式 (4.12) で表される。

$$i = -qAD \frac{\partial n}{\partial x} \quad (x = 0) \quad (4.12)$$

ただし  $q$  は電気素量、 $A$  は電極面積を表す。更に、電極表面 ( $x = 0$ ) における電子密度  $n_s$  は過電圧  $E$  を用いて

$$n = n_s = n_0 f(E) \quad (x = 0) \quad (4.13)$$

と表される。ここで、 $f(E)$  は熱力学的に決まる関数であり、理想状態では以下のボルツマン分布関数で表される。

$$f(E) = \exp\left(\frac{-qE}{k_B T}\right) \quad (4.14)$$

式 (4.9)、式 (4.12)、式 (4.14) より定常状態の電子密度分布に関して以下の式 (4.15) が得られる。

$$\bar{n} = n_0 + n_0[f(\bar{E}) - 1] \left[ \cosh\left(\frac{x}{L_n}\right) - \coth\left(\frac{L}{L_n}\right) \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right) \right] \quad (4.15)$$

#### (ii) 吸収条件

吸収条件では到達した電子が全て吸収されるため、 $x = L$  における境界条件は式 (4.16) のようになる。

$$n = n_0 \quad (x = L) \quad (4.16)$$

反射条件のときと同様にして電子密度分布を求めると以下の式 (4.17) が得られる。

$$\bar{n} = n_0 + n_0[f(\bar{E}) - 1] \left[ \cosh\left(\frac{x}{L_n}\right) - \tanh\left(\frac{L}{L_n}\right) \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right) \right] \quad (4.17)$$

以上の解析から定常状態における抵抗を求める。反射条件について、直流電流  $\bar{i}$  は式 (4.12) と式 (4.15) から以下のように求められる。

$$\bar{i} = \frac{qADn_0}{L_n} [f(\bar{E}) - 1] \tanh\left(\frac{L}{L_n}\right) \quad (4.18)$$

これより、抵抗  $R_{dc} = \frac{d\bar{E}}{d\bar{i}}$  は式 (4.19) のようになる。

$$R_{dc} = \frac{L_n \coth\left(\frac{L}{L_n}\right)}{qADn_0 f'(\bar{E})} \quad (4.19)$$

同様にして、吸収条件について以下の 2 式が得られる。

$$\bar{i} = \frac{qADn_0}{L_n} [f(\bar{E}) - 1] \coth\left(\frac{L}{L_n}\right) \quad (4.20)$$

$$R_{dc} = \frac{L_n \tanh\left(\frac{L}{L_n}\right)}{qADn_0 f'(\bar{E})} \quad (4.21)$$

さらに、上記の考察を基にインピーダンス解析を行う。インピーダンス解析には微小交流電流を用いる ( $J = \bar{J} + \tilde{J}$ ,  $n = \bar{n} + \tilde{n}$ )。式 (4.3)、式 (4.4) を基に再結合を考慮して以下の 2 式が導かれる。

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} = -\frac{\partial \tilde{J}}{\partial x} - k\tilde{n} \quad (4.22)$$

$$\tilde{J} = -D \frac{\partial \tilde{n}}{\partial x} \quad (4.23)$$

これらをラプラス変換したものは以下の式 (4.24)、式 (4.25) となる。

$$(s + k)C = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (4.24)$$

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.25)$$

これらをまとめると以下の式 (4.26) となる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{\lambda^2} C = 0 \quad (4.26)$$

$$\lambda(s) = \left( \frac{\omega_d}{s + k} \right)^{\frac{1}{2}} L \quad (4.27)$$

これから各境界条件におけるインピーダンスを求めると以下の式が得られる (式 (4.28) は反射条件、式 (4.29) は吸収条件におけるインピーダンス表す)。

$$Z = \left( \frac{R_W R_k}{1 + i\omega/\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \coth \left[ \left( \frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + i \frac{\omega}{\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.28)$$

$$Z = \left( \frac{R_W R_k}{1 + i\omega/\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \tanh \left[ \left( \frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + i \frac{\omega}{\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.29)$$

ただし、 $\omega_k$  と  $R_k$  は次の関係式を満たす。

$$\omega_k = k \quad (4.30)$$

$$R_k = \frac{\omega_d}{k} R_W \quad (4.31)$$

式 (4.28) と式 (4.29) を実際ナイキストプロット上でプロットした結果、反射条件の電子拡散インピーダンスは実際測定された結果と良い一致を示している。従って実際の酸化チタン膜の境界条件は反射条件であると考えられ、Bisquert は式 (4.28) が電子拡散インピーダンスであると結論付けた。

#### 電気化学インピーダンス解析法

本研究の電気化学インピーダンス解析手法を足立らの論文に基づいて説明する [75]。Bisquert の電子拡散理論で酸化チタン界面の電気インピーダンス  $Z_2$  を以下の式 (4.32) で表現できた。

$$Z_2 = \left( \frac{R_W R_k}{1 + i\omega/\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \coth \left[ \left( \frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + i \frac{\omega}{\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.32)$$

ただし、 $R_w$  は電子拡散インピーダンス、 $R_k$  は再結合インピーダンス、 $\omega$  は変調した周波数を表す。また、 $R_w$  と  $R_k$  には式 (4.33) の関係が成り立ち、 $\omega_d$  は式 (4.34)、 $\omega_k$  は式 (4.35) で定義した。

$$\frac{R_k}{R_w} = \frac{\omega_d}{\omega_k} \quad (4.33)$$

$$\omega_d = \frac{D_{\text{eff}}}{l^2} \quad (4.34)$$

$$\omega_k = \frac{1}{\tau} \quad (4.35)$$

ただし、 $D_{\text{eff}}$  は電子拡散係数、 $l$  は酸化チタンの膜厚、 $\tau$  は電子寿命をそれぞれ表す。

ここで、(1)  $R_k \rightarrow \infty$  の場合、(2)  $R_k \gg R_w$  の場合、(3)  $R_k \ll R_w$  の場合の三つに場合分けして考える。

(1)  $R_k \rightarrow \infty$  の場合、式 (4.32) は式 (4.36) に近似できる。

$$Z_2 = R_w \sqrt{\frac{\omega_d}{i\omega}} \coth \sqrt{\frac{i\omega}{\omega_d}} \quad (4.36)$$

この場合  $\omega$  を小さく変化させたら  $Z_2$  は虚数軸方向に発散することから、式 (4.36) は色素増感太陽電池の  $Z_2$  を表現出来ていない。つまり、 $R_k$  は無限大に近い値ではなく有限の値であることが計算上でも確かめられた。



(2)  $R_k \gg R_w$  の場合、式 (4.32) は式 (4.37) に近似できる。

$$Z_2 = \frac{1}{3}R_w + \frac{R_k}{1 + \frac{i\omega}{\omega_k}} \quad (4.37)$$

この場合  $Z_2$  は  $\omega = \omega_{\max} = \omega_k$  の時に虚数成分が最大値である  $\frac{R_k}{2}$ 、 $\omega = 0$  の時に実数成分が最大値である  $\frac{R_w}{3} + R_k$  となる。この式 (4.37) をナイキストプロット上にプロットすると  $\omega = 0$  の実数成分が  $\frac{R_w}{3} + R_k$ 、虚数成分の半径が  $\frac{R_k}{2}$  の半円のような図となる。これは実測した色素増感太陽電池の  $Z_2$  をよく表現出来ている。そのため電気インピーダンス測定結果のナイキストプロット上の  $Z_2$  パートである 10-100 Hz のレンジに現れる半円の円弧の頂点の周波数  $\omega_{\max}$  から電子寿命  $\tau = 1/\omega_{\max}$  を算出することができる。

次に  $Z_2$  パートの虚数軸半径から再結合反応インピーダンス ( $R_k$ ) を算出できる。また  $Z_2$  パートの実数軸成分と  $R_k$  から電子拡散インピーダンス ( $R_w$ ) を算出し、 $R_k/R_w$  を計算する。その結果を用いて  $\text{TiO}_2$  電極内での電子拡散係数  $D_{\text{eff}}$  は式 (4.33)-(4.35) を変形させた式 (4.38) で計算する。

$$D_{\text{eff}} = \frac{R_k}{R_w} l^2 \frac{1}{\tau} \quad (4.38)$$

最後に電子の拡散長  $L$  は以下の式 (4.39) で計算する。

$$L = \sqrt{D_{\text{eff}} \tau} \quad (4.39)$$

このようにして、ナイキストプロットを解析することで、再結合インピーダンス ( $R_k$ )、電子拡散インピーダンス ( $R_w$ )、電子寿命  $\tau$ 、電子拡散係数  $D_{\text{eff}}$ 、電子の拡散長  $L$  など酸化チタン薄膜の各種パラメーターを算出することができる。

(3)  $R_k \ll R_w$  の場合、式 (4.32) は式 (4.40) に近似できる。

$$Z_2 = \sqrt{\frac{R_w R_k}{1 + \frac{i\omega}{\omega_k}}} \quad (4.40)$$

この場合  $Z_2$  は  $\omega = \omega_{\max} = \sqrt{3}\omega_k$  の時に虚数成分が最大値をとり、 $\omega = 0$  の時に実数成分が最大値である  $\sqrt{R_w R_k}$  となる。この式 (4.40) をナイキストプロット上にプロットすると実数軸が虚数軸の約 3 倍の大きさのつぶれた楕円のような図となる。実際に測定したナイキストプロットが (2) の場合であるのか (3) の場合であるのかは実数成分と虚数成分の比でわかる。 $R_k$ 、 $R_w$  を算出した後の計算は (2) の場合と同じ方

法でその他のパラメーターを算出する。しかし、この場合酸化チタン膜内の電子拡散インピーダンスが再結合インピーダンスより大きいため、電子は拡散するよりも電解液と再結合しやすい。そのため、色素増感太陽電池はエネルギー変換効率は必然的に非常に低いことになる。

### 4.3 実験結果及び考察

#### 4.3.1 Hot UV 焼成手法の様々なパラメーターの依存性

ここでは様々な実験パラメーターを変化させて、Hot UV 焼成手法の様々なパラメーターの依存性調べることを目的としている。

最初に Hot UV 焼成の焼成時間と変換効率の関係を調べた。低圧水銀ランプの照射距離は実験の都合上 5 mm に固定した。その結果、Hot UV 焼成と変換効率は図 4.7

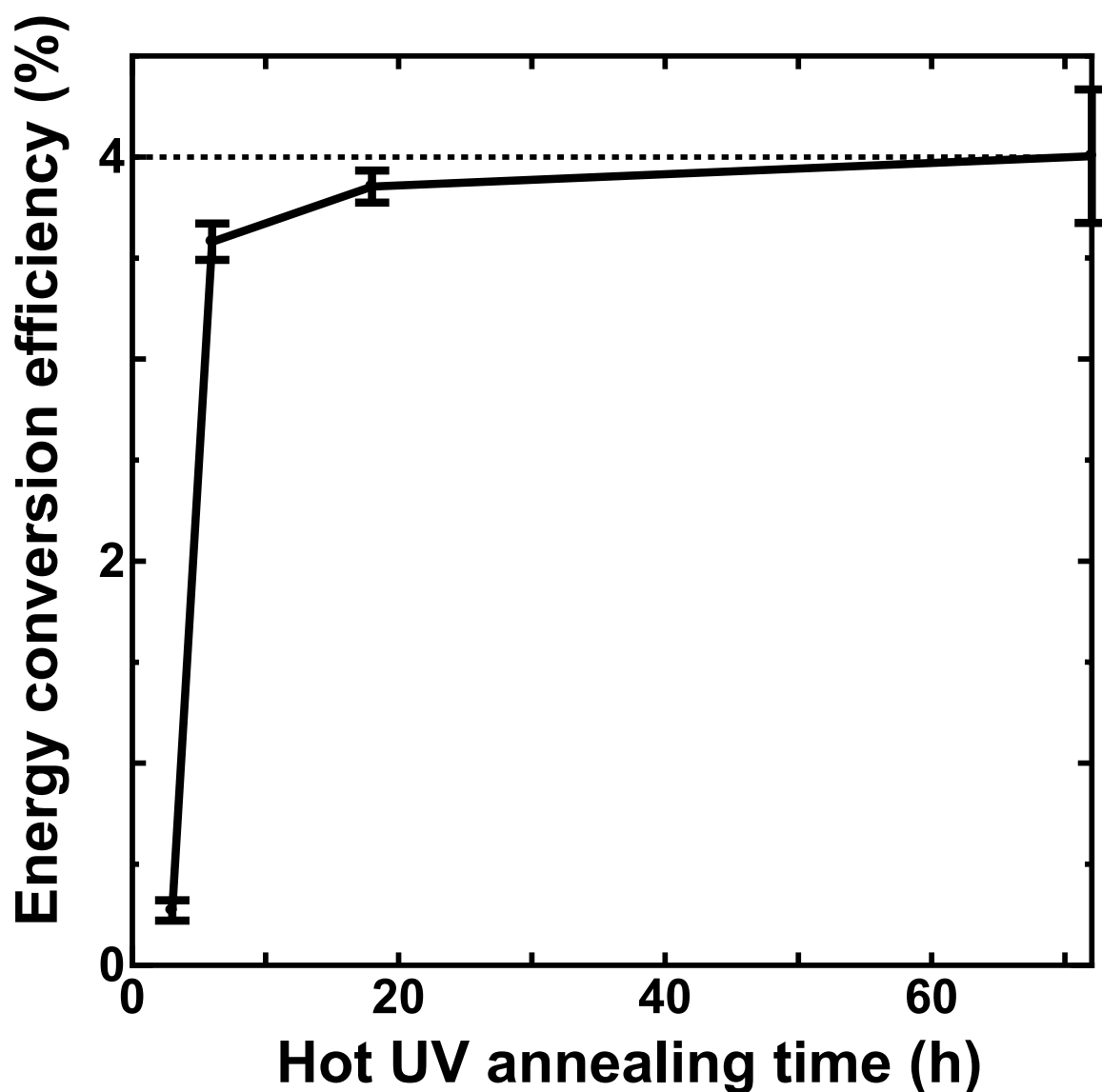


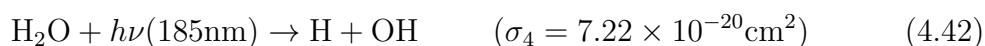
図 4.7 Hot UV 焼成時間と色素増感太陽電池の変換効率の相関。破線は 500 °C 焼成時の変換効率を示す。

のような関係があることがわかった。図 4.7 に従来手法の 500 度焼成した色素増感太陽電池の変換効率 4.0% も示しており、本低温焼成法の目標値である各条件で測定したサンプルの数は 4 個で、エラーバーは標準偏差をもとに算出した。6 時間以上 Hot UV 焼成を施すと  $\eta$  は急激に増加し、18 時間以上で 500 度焼成時とほぼ同等の変換効率に達することがわかった。この実験結果から Hot UV の焼成時間は 18 時間に設定した。Hot UV 焼成手法を用いることで、酸素系活性種と有機添加物の反応速度が増加し、より短時間で有機添加物を除去することができると考えられる。3 章の 150 度低温焼成の焼成時間である 72 時間と比べて、Hot UV 焼成手法の時間短縮効果は明確である。

次に、Hot UV 焼成の焼成温度と変換効率の関係を図 4.8 に示す。各条件で測定したサンプルの数は 4 個で、エラーバーは標準偏差をもとに算出した。Hot UV 焼成時間は図 4.7 から十分長いと考えられる 18 時間に固定している。その結果、100 度程度まで焼成温度を下げてほぼ同様な変換効率を得ることができた。本低温焼成法の目標の焼成温度はプラスチック基板の耐熱温度である 150 度での焼成に問題がないので、焼成温度を 150 度に設定した。本低温焼成法で 3 章の低温焼成限界である 250 度よりも 100 度以上焼成温度を低下できることから、紫外線照射と焼成は同時に行うことで活性種生成量の増加などの相乗効果が考えられる。

最後に照射距離の影響を調べる実験を行う。その予備実験として本実験で使用した低圧水銀ランプ (Hamamatsu, L937-01) の照射距離を変化させた際の 185 nm の紫外線光量の変化を紫外線積算光量計 (Hamamatsu, C9536) を用いて測定した。また、低圧水銀ランプを半径 3 mm の円柱光源として近似して計算した 185 nm、254 nm の紫外線光量の相対値変化も合わせて、図 4.9 に示す。

以下計算手法について簡単に述べる。185 nm の光強度  $I_{185}$  は光が空気を通過した距離  $x$  に従って減少する。この時に考慮した光化学反応は式 (4.41)、(4.42) の二つである [59]。ただし  $\sigma$  は吸収断面積である。



またこの時大気中に含まれる  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  の数密度  $N_1 = 5.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $N_2 = 3.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  を用いて、式 (4.43) の関係が成り立つ。

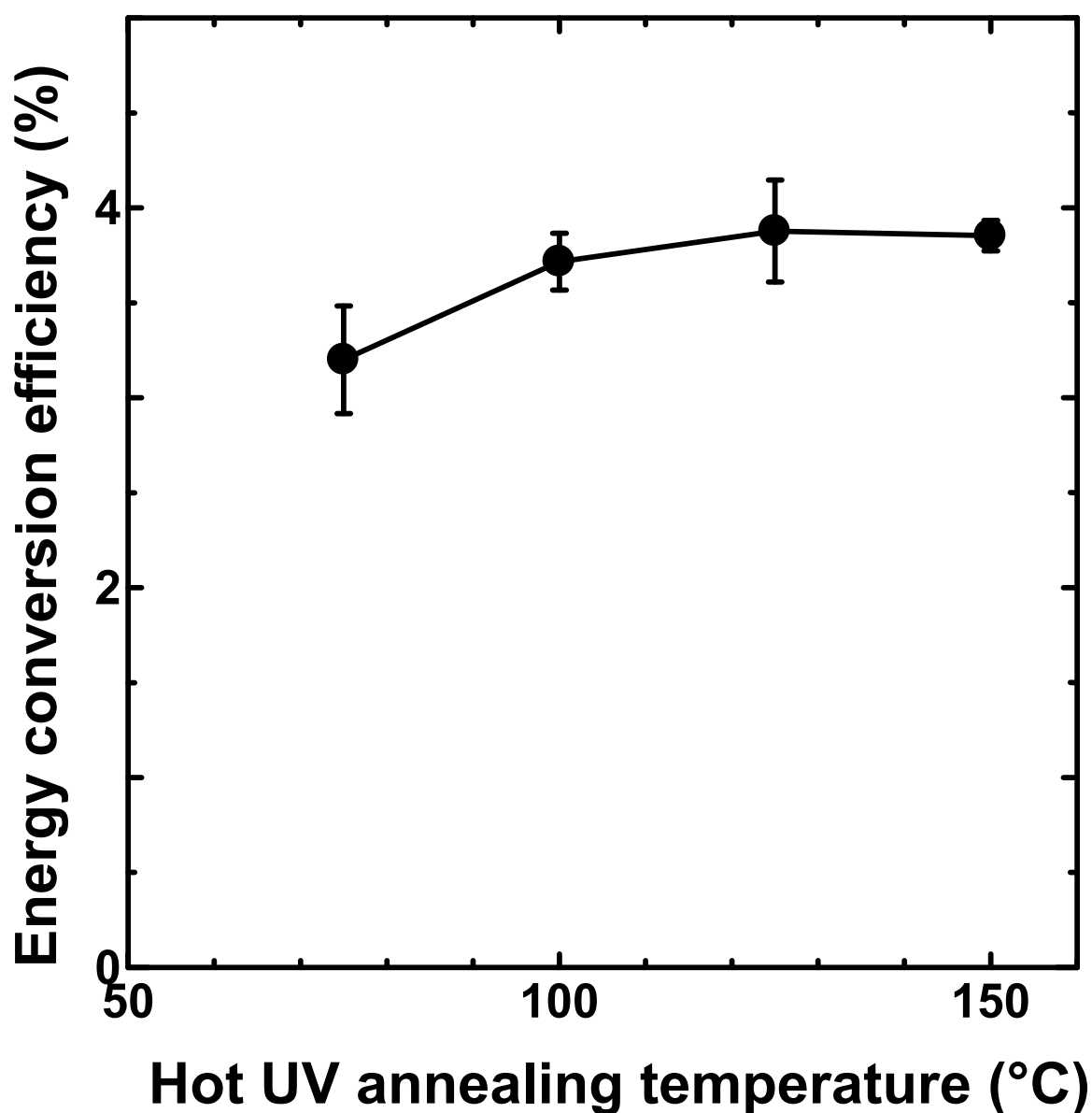


図 4.8 Hot UV 焼成温度と変換効率の関係

$$\frac{dI}{dx} = -(\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2)I \quad (4.43)$$

式 (4.43) を積分して解くと、式 (4.44) を得ることができる。

$$I_{185}(x) = I_0 \exp(-(\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2)x) \quad (4.44)$$

一方 254 nm の光強度  $I_{254}$  は光は  $O_3$  を含む空気を通じた距離  $x$  に従って減少す

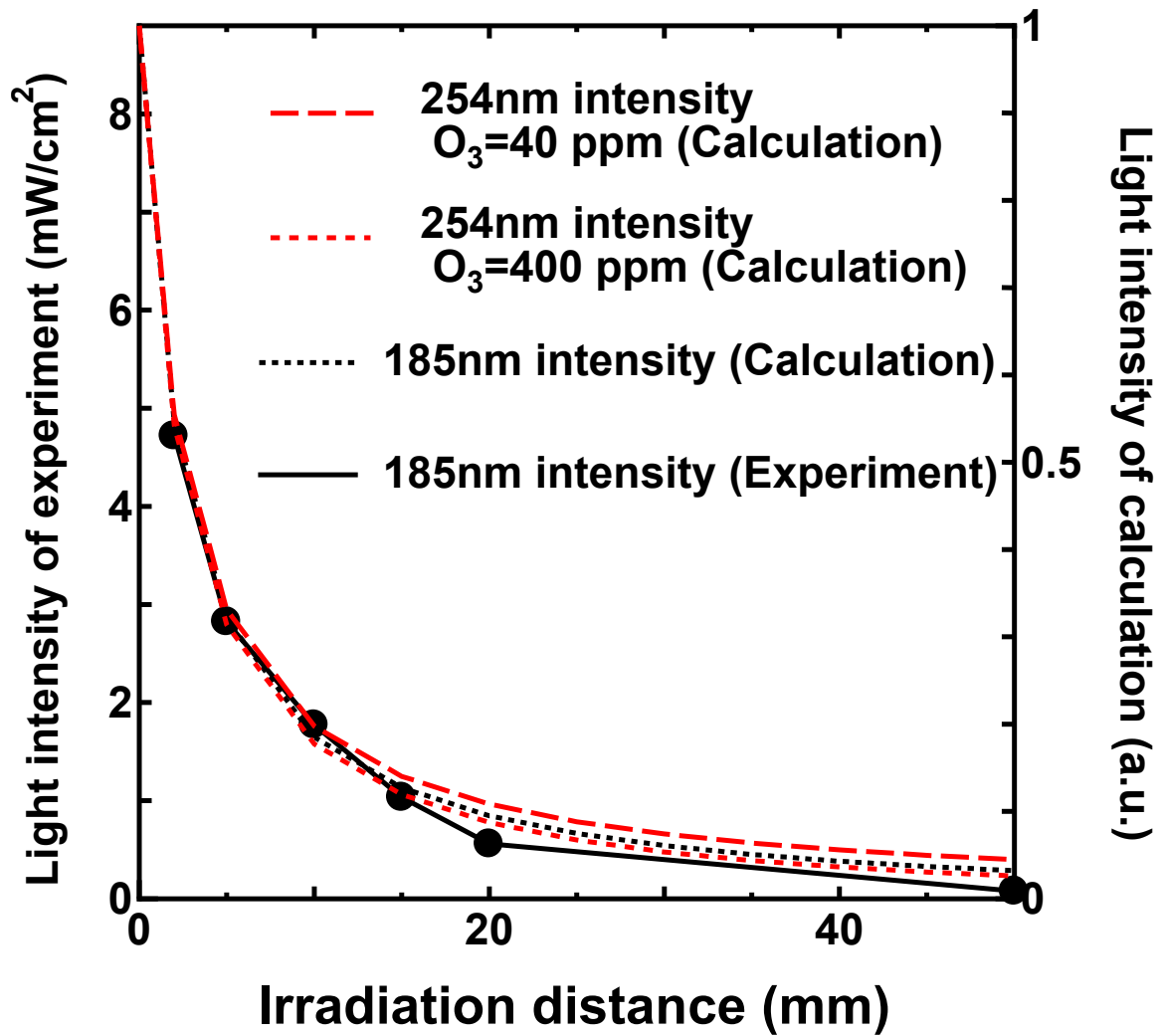
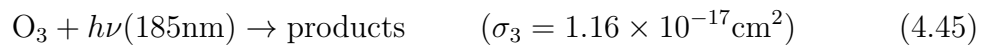


図 4.9 紫外線光量の照射距離依存性

る。この時に考慮した光化学反応は式 (4.45) のみである [63]。



今回用いた低圧水銀ランプは出力が低い物を使用しているので、生成できる  $\text{O}_3$  濃度は 40 ppm~400 ppm 程度 ( $N_3 = 1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) と仮定した [58]。そして、式 (4.46) の関係から  $I_{254}$  を計算する。

$$\frac{dI}{dx} = -(\sigma_1 N_3) I \quad (4.46)$$

式 (4.46) を積分して解くと、式 (4.47) を得ることができる。

$$I_{254}(x) = I_0 \exp(-\sigma_3 N_3 x) \quad (4.47)$$

さらに、低圧水銀ランプを円柱として近似しているため、照射距離に反比例する立体角による光強度の減少分を考慮すると図 4.9 に示す計算値が得られる。実験結果の 185 nm の紫外線の実測値と計算値は非常に良い一致を示しており、照射距離 20mm 以上での解離は低圧水銀ランプの長さ部分を見放した近似計算が原因であると考えられる。図 4.9 から 185 nm の紫外線は約 5 mm 離れることに光量が半分に減衰しており、5 cm 以上の照射距離にはほとんど紫外線が届いていないことがわかる。254 nm の紫外線も同様に減衰しているが、185 nm の紫外線よりは減衰が緩やかである。しかし、低圧水銀ランプの 254 nm 出力は 185 nm の 100 倍程度高いことから、同様に減衰しても 254 nm の光は 185 nm の 100 倍以上の照度がある。したがって、照射距離を 1 ～ 50 mm で変化させれば Hot UV 焼成効果に大きく影響がでると推測される。

そこで、次に Hot UV 焼成効果の紫外線照射距離依存性を調べる実験を行った。まずは Hot UV 焼成時の低圧水銀ランプとサンプルの照射距離を変化させた時の色素増感太陽電池の変換効率との関係を図 4.10 に示す。

この実験では焼成温度を 150 度、Hot UV 焼成時間を 6 時間と十分長いと考えられる 24 時間に固定している。焼成時間が 6 時間の場合、10 mm 以下の照射距離はほぼ一定の変換効率を得ることができた。しかし、照射距離 20 mm の場合は変換効率がほぼ 0% である。また焼成時間が 24 時間の場合は照射距離を 3 mm から 50 mm までほぼ一定の変換効率を得ることができた。しかし本実験の TiO<sub>2</sub> 膜の膜厚は 4 μm であるので、電子拡散長が 4 μm 以上の場合はすべて変換効率が同程度となる。そのため、焼成効果が本当に飽和しているかを確かめるには電子拡散長の測定も必要となる。そこで Hot UV 焼成時の低圧水銀ランプとサンプルの照射距離を変化させた時の色素増感太陽電池の電子拡散長との関係を図 4.11 に示す。この実験では焼成温度を目標値である 150 度、Hot UV 焼成時間を十分長いと考えられる 24 時間に固定している。各条件で測定したサンプルの数は 4 個で、エラーバーは標準偏差をもとに算出した。

実験結果から紫外線照射距離を 3 mm から 50 mm まで変化させても、色素増感太陽電池の電子拡散長はほとんど変化していなかったことがわかる。一方図 4.9 で示したように、照射距離を長く取るにつれて紫外線光量はかなり減衰していることがわかる。このことから 24 時間の Hot UV 焼成時間は十分に長く、照射距離 50 mm の微弱

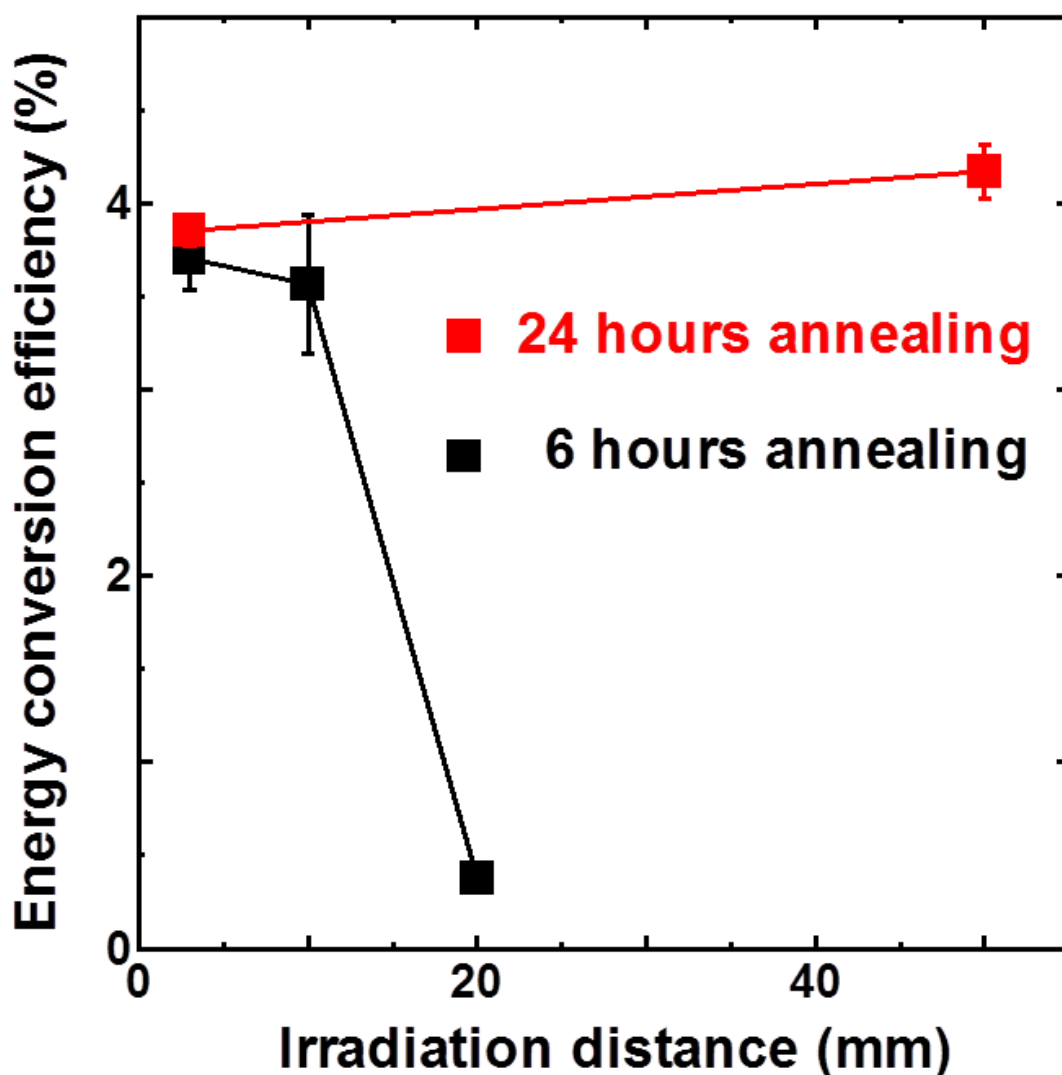


図 4.10 Hot UV 焼成時の紫外線照射距離と変換効率の関係

な光量の紫外線でさえ処理効果が飽和しているためと考えられる。

図 4.10 と図 4.11 の結果から 10 mm 以下の照射距離では 6 時間で十分な焼成が可能であるが、照射距離 10 mm~50 mm の場合は 6 時間では焼成できず、24 時間かければ十分焼成できることがわかった。このことから紫外線の光強度が強い場合は必要な焼成時間が短くなるということがわかる。また、十分の焼成時間で Hot UV 焼成の焼成効果は飽和することもわかる。従ってこれらの結果から、紫外線の光強度をさらに上げることができれば、焼成時間は短縮できることを示唆している。本研究では安定



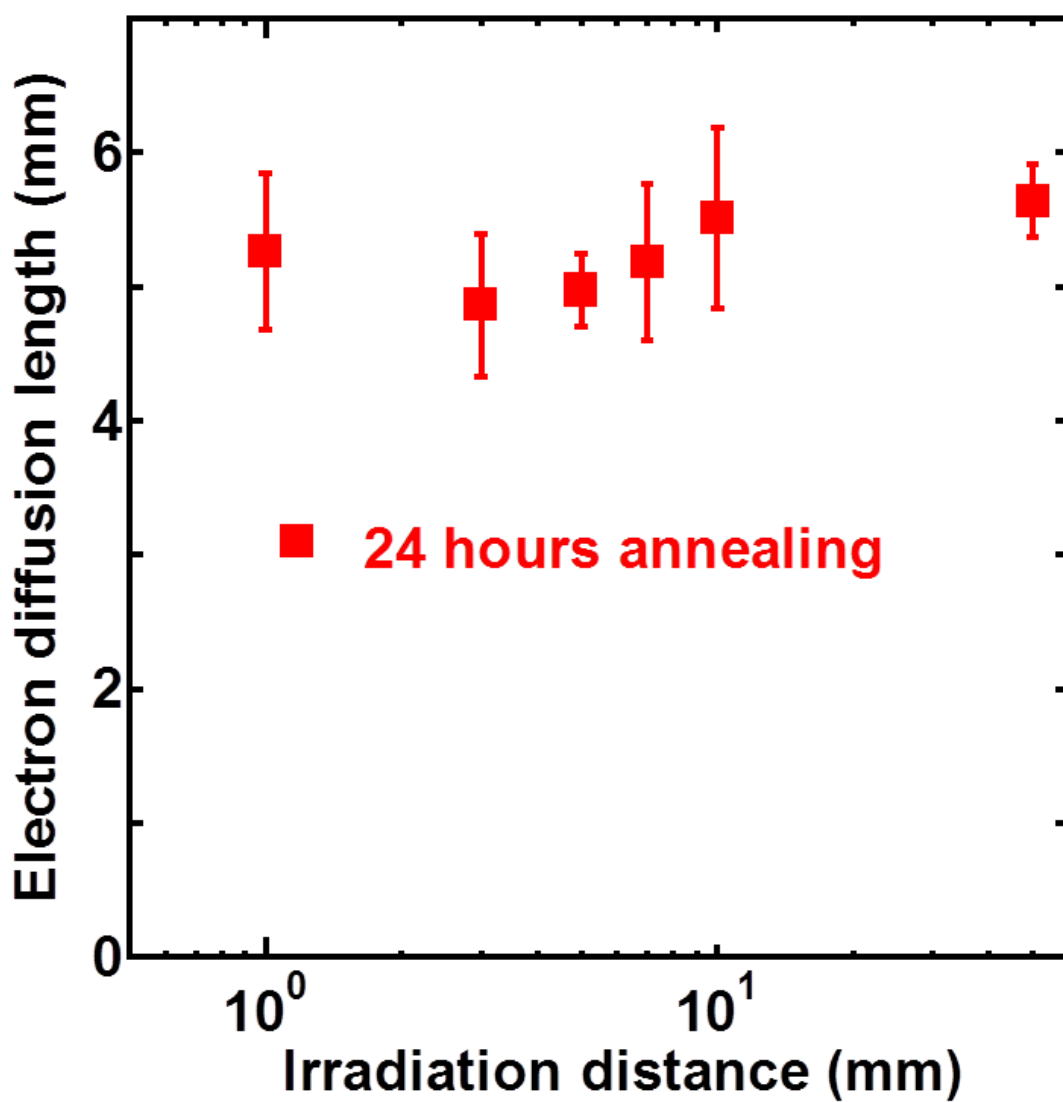


図 4.11 Hot UV 焼成時の紫外線照射距離と色素増感太陽電池の電子拡散長の関係

して実験が行うことができる実験装置の兼ね合いから、紫外線照射距離を 5 mm に設定した。

### 4.3.2 大気圧プラズマ処理の様々なパラメーターの依存性

ここでは Hot UV 焼成後の大気圧プラズマ処理の様々なパラメーターの依存性を調べることを目的としている。

まずは大気圧プラズマ処理の背景ガスによる影響を測定した。Hot UV 焼成後の大気圧プラズマ処理時の背景ガスを変化させて作成した色素増感太陽電池サンプルの代表的な EIS 測定結果をナイキストプロットを図 4.12 に示す。この結果から、足立らの手法を用いて解析した様々なパラメーターを表 4.1 に示す。表 4.1 の各測定点でのエラーバーは 5 サンプルの標準偏差を元に計算されている。実験結果から 150 度 Hot UV 焼成後の大気圧プラズマ処理において、すべての背景ガスに対して処理効果は確認でき、電子拡散長は未処理に比べて概ね 2-3  $\mu\text{m}$  伸びることがわかった。このことから、150 度 Hot UV 焼成後の大気圧プラズマ処理効果は化学的活性種よりも、電子衝突や放電電流など、放電による直接的な改質が原因ではないかと考えられる。Hot UV 焼成時は有機添加物を除去するために、酸素系活性種が必要だったが、Hot UV 焼成後の  $\text{TiO}_2$  膜には残留有機溶媒はほとんどないため、このような実験結果になったと考えられる。以上の実験結果より、大気圧プラズマ処理は背景ガスによらず処理効果があるため、今後の実験では背景ガスを通常の室内空気とした。

次に処理時間による大気圧プラズマ処理効果の影響を測定した。Hot UV 焼成後の大気圧プラズマ処理時の処理時間を変化させて作成した色素増感太陽電池サンプルの代表的な EIS 測定結果をナイキストプロットを図 4.13 に示す。この結果から、足立らの手法を用いて解析した様々なパラメーターを表 4.2 に示す。表 4.2 の各測定点でのエラーバーは 5 サンプルの標準偏差を元に計算されている。実験結果から大気圧プラズマ処理の処理時間 5 分までは色素増感太陽電池の電子拡散長が上昇し性能向上しているが、10 分間処理を行っても 5 分間処理以上の効果を得ることが出来ないことがわかった。これはつまり、大気圧プラズマ処理には効果の上限があり、現在の放電パラメーターでは 5 分間の処理で十分な処理効果を得ることが出来ることがわかった。また、3 分間処理時の色素増感太陽電池の電子拡散長のエラーバーが大きいことから、処理効果はまだ安定していないと考えられる。以上の実験結果から、大気圧プラズマ処理の処理時間は 5 分間が最適値であると判断した。

表 4.1 図. 4.12 より計算した各パラメーター。 $R_w$ :電子拡散抵抗、 $R_k$ :再結合抵抗、 $\tau$ :電子寿命、 $D_{\text{eff}}$ :電子拡散係数、 $L$ :電子拡散長。

	dry N <sub>2</sub> DBD treatment	humid N <sub>2</sub> DBD treatment	dry O <sub>2</sub> DBD treatment	humid O <sub>2</sub> DBD treatment
$R_k(\Omega)$	22±1	23±2	24±2	23±2
$R_w(\Omega)$	4.6±0.5	4.2±0.5	5.9±0.9	5.9±0.3
$\tau(10^{-2} \text{ s})$	2.4±0.3	2.2±0.2	2.1±0.1	2.1±0.2
$D_{\text{eff}}(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	3.1±0.5	4.0±0.3	3.1±0.4	2.9±0.4
$L(10^{-6} \text{ m})$	8.7±0.7	9.3±0.7	8.0±0.7	7.8±0.3

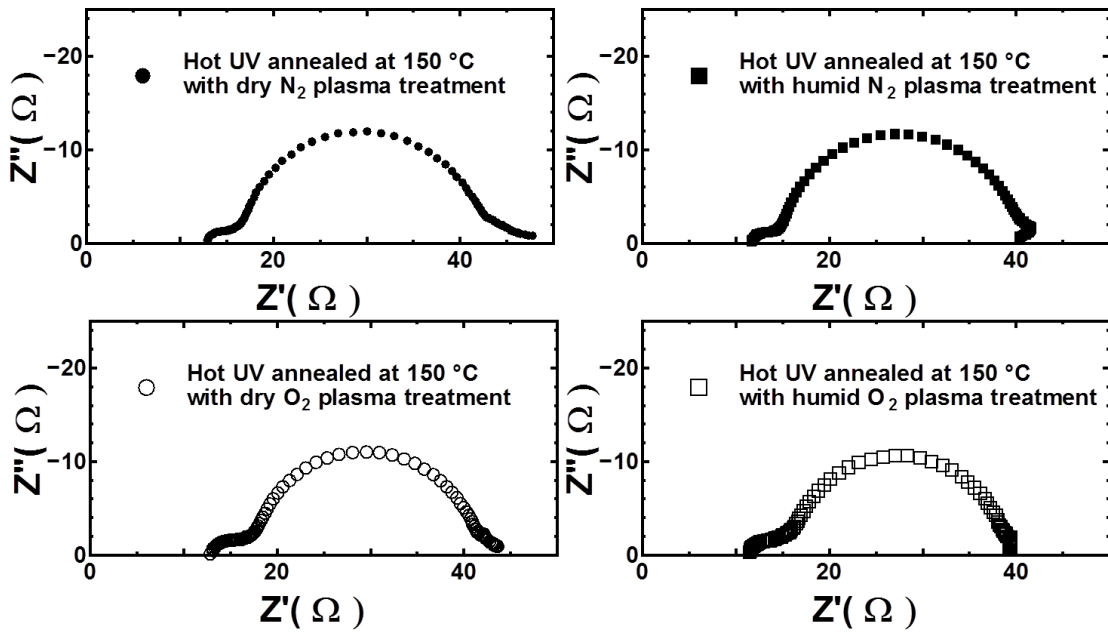


図 4.12 ナイキストプロット (大気圧プラズマ処理時の背景ガスによる変化)

表 4.2 図 4.13 より計算した各パラメーター。 $R_w$ :電子拡散抵抗、 $R_k$ :再結合抵抗、 $\tau$ :電子寿命、 $D_{\text{eff}}$ :電子拡散係数、 $L$ :電子拡散長。

	w/o DBD treatment	3 min DBD treatment	5 min DBD treatment	10 min DBD treatment
$R_k(\Omega)$	$25 \pm 4$	$25 \pm 2$	$21 \pm 1$	$22 \pm 2$
$R_w(\Omega)$	$9.8 \pm 1.4$	$5.8 \pm 2.5$	$4.8 \pm 0.3$	$5.9 \pm 0.9$
$\tau(10^{-2} \text{ s})$	$1.5 \pm 0.1$	$2.6 \pm 0.3$	$2.2 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.1$
$D_{\text{eff}}(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$2.9 \pm 0.3$	$2.9 \pm 0.6$	$3.2 \pm 0.12$	$2.9 \pm 0.2$
$L(10^{-6} \text{ m})$	$6.5 \pm 0.4$	$8.6 \pm 1.5$	$8.4 \pm 0.2$	$7.7 \pm 0.4$

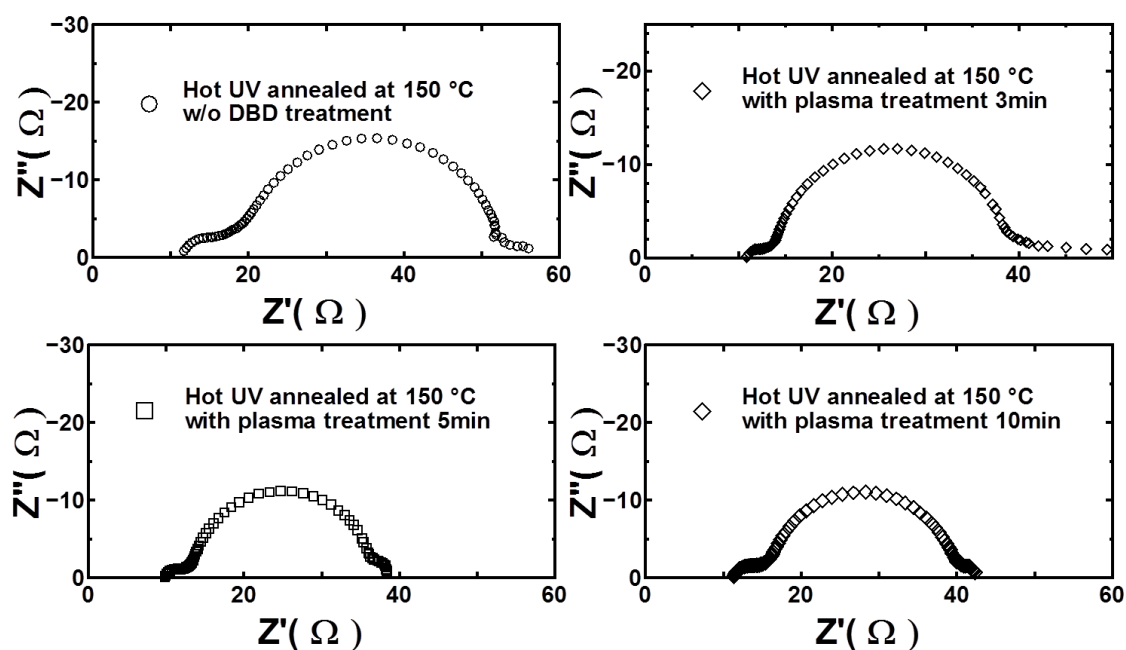


図 4.13 ナイキストプロット (大気圧プラズマ処理時の処理時間による変化)

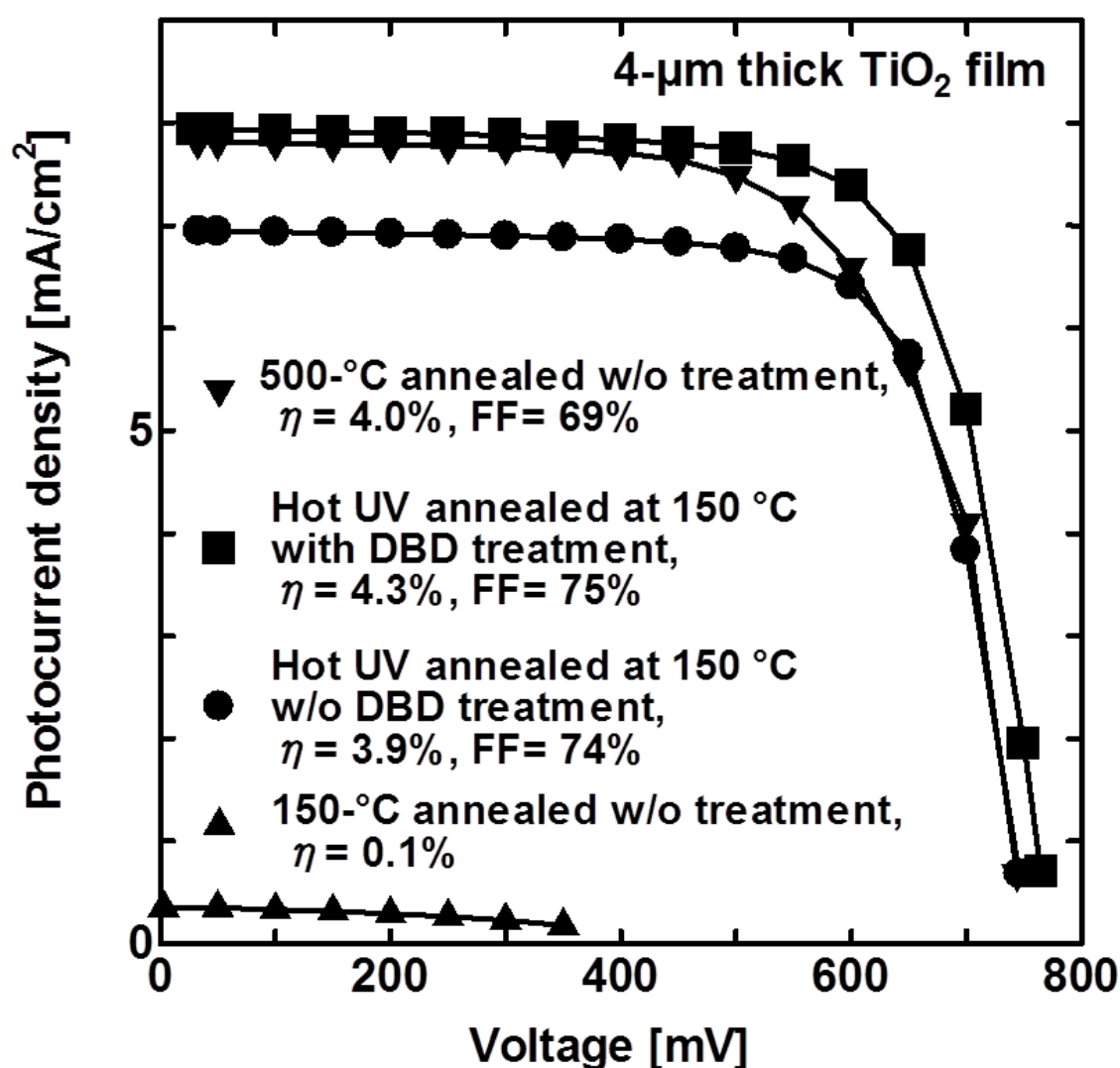
## 4.3.3 電圧電流特性測定

## 従来手法との比較

本低温焼成法で製作した色素増感太陽電池の電流電圧特性を図 4.14 に示す。すべての電流電圧特性は 4 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm 5\%$  以下である。150°C 焼成のみ色素増感太陽電池サンプルの変換効率はほぼ 0%だが、Hot UV 焼成のみで製作した色素増感太陽電池は 3.9%の変換効率を得ることに成功した。さらに、大気圧プラズマ処理を加えた本低温焼成法で製作した色素増感太陽電池は解放電圧やフィルファクターの向上に加えて、解放電圧も向上した結果、変換効率は 4.3%まで到達した。このことから、本稿提案手法は 150°C の低温焼成にも関わらず、従来手法の 500°C 焼成以上の性能の  $\text{TiO}_2$  電極を作製することができることがわかった。市販の高温焼成  $\text{TiO}_2$  ペーストの性能を維持しながら 150 度の低温で製膜したのは世界初の快挙である。変換効率を維持しながら焼成温度を 150 度まで低下できる本低温焼成法は 3 章でも考察したようにガラス基板の低コスト化にもつながる。従来色素増感太陽電池に使用していたのは高価な耐熱ガラスのみであったが、焼成温度を 150 度まで低下できるならほぼ全てのガラス基板を色素増感太陽電池に使用することができる。色素増感太陽電池の製作コストの大半が高価な耐熱ガラス基板のコストであることから、この基板コストダウンは低コスト太陽電池である色素増感太陽電池にとって極めて有意義である。

図 4.14 では  $\text{TiO}_2$  電極の塗布回数を 1 度としたのは製作時間が短いためである。しかし、色素増感太陽電池に適している膜厚は  $\text{TiO}_2$  電極 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  である。そこで、図 4.15 には本章の低温焼成法を 3 度重ね塗りして、 $\text{TiO}_2$  電極の膜厚が 11  $\mu\text{m}$  と成るように製作した色素増感太陽電池の電流電圧特性を示す。すべての電流電圧特性は 4 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm 5\%$  以下である。当然 150°C 焼成のみ色素増感太陽電池の変換効率はほぼ 0 %だが、本提案手法を 3 度行った色素増感太陽電池の変換効率は 5.1 %を達成した。しかし、500°C 焼成を 3 度行った色素増感太陽電池の変換効率 6.0 %にはまだ達していないので、重ね塗り時の表面処理には改良の余地があることがわかる。世界のトップデータは変換効率が 12%に達しているが、本実験のように市販の材料を使った色素増感太陽電池のデモンストレーション用セルのカタログ変換効率は 6%程度が一般的なので、本実験の変換効率 6.0%も妥当な値である。

膜厚 4  $\mu\text{m}$  の色素増感太陽電池において本章の低温焼成法は従来手法である 500 度

図 4.14 膜厚 4  $\mu\text{m}$  の色素増感太陽電池の電流電圧特性

焼成を上回る変換効率を記録したのに対して、膜厚 11  $\mu\text{m}$  の場合は変換効率が従来手法に届いていない。このことから本章の低温焼成法は従来手法に比べると TiO<sub>2</sub> 粒子同士のネッキングが不十分で、TiO<sub>2</sub> 電極の電子拡散長が十分でないことが考えられる。しかし、従来の低温焼成法に比べるとはるかに高い変換効率を示していることから本章の低温焼成法でもある程度の TiO<sub>2</sub> 粒子同士のネッキング効果があると考えられる。TiO<sub>2</sub> 粒子同士のネッキング及び TiO<sub>2</sub> 電極の電子拡散長については 4.4.4 節で考察する。

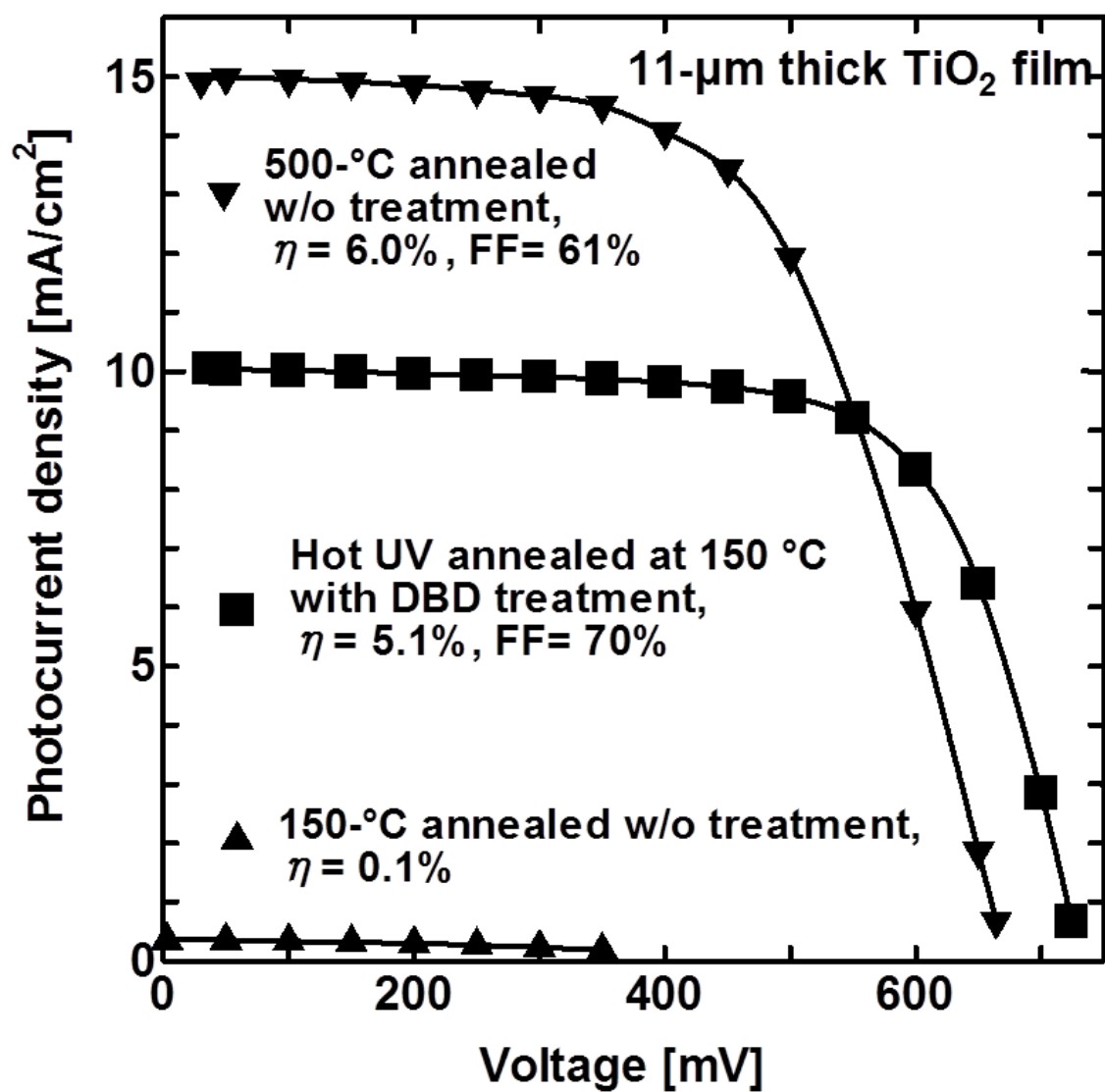


図 4.15 膜厚 11  $\mu\text{m}$  の色素増感太陽電池の電流電圧特性

### プラスチック基板型色素増感太陽電池への低温焼成法の適応

最後に、本提案手法の最終目的であるプラスチック基板上で高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストを用いて  $\text{TiO}_2$  電極を製作した色素増感太陽電池の電流電圧特性を図 4.16 に示す。電流電圧特性は 4 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm 5\%$  以下である。実験結果により本稿提案手法はプラスチック基板にも使用することができ、 $3.1\%$  の変換効率を得ることに成功した。高温焼成用  $\text{TiO}_2$  ペーストをプラスチック基板上で製作したのも世界初の快挙である。しかし、解放電圧、短絡電流、フィルファクターはまだガラス型基板の性能に達していないので、改善する余地がある。原因としては、ITO 膜の UV 照射、プラズマ処理による ITO 膜の劣化が考えられる。実際 ITO 膜のシート抵抗は数倍程度上昇していたことを確認している。このシート抵抗上昇はフィルファクターの性能低下につながると考えられる [76]。もし、酸化により強い FTO 膜 (現在のガラス基板の導電膜) のプラスチック基板であれば、この問題は改善できると考えられる。しかし、焼成温度という観点では本研究手法は十分にプラスチック基板に適応できたと言える。



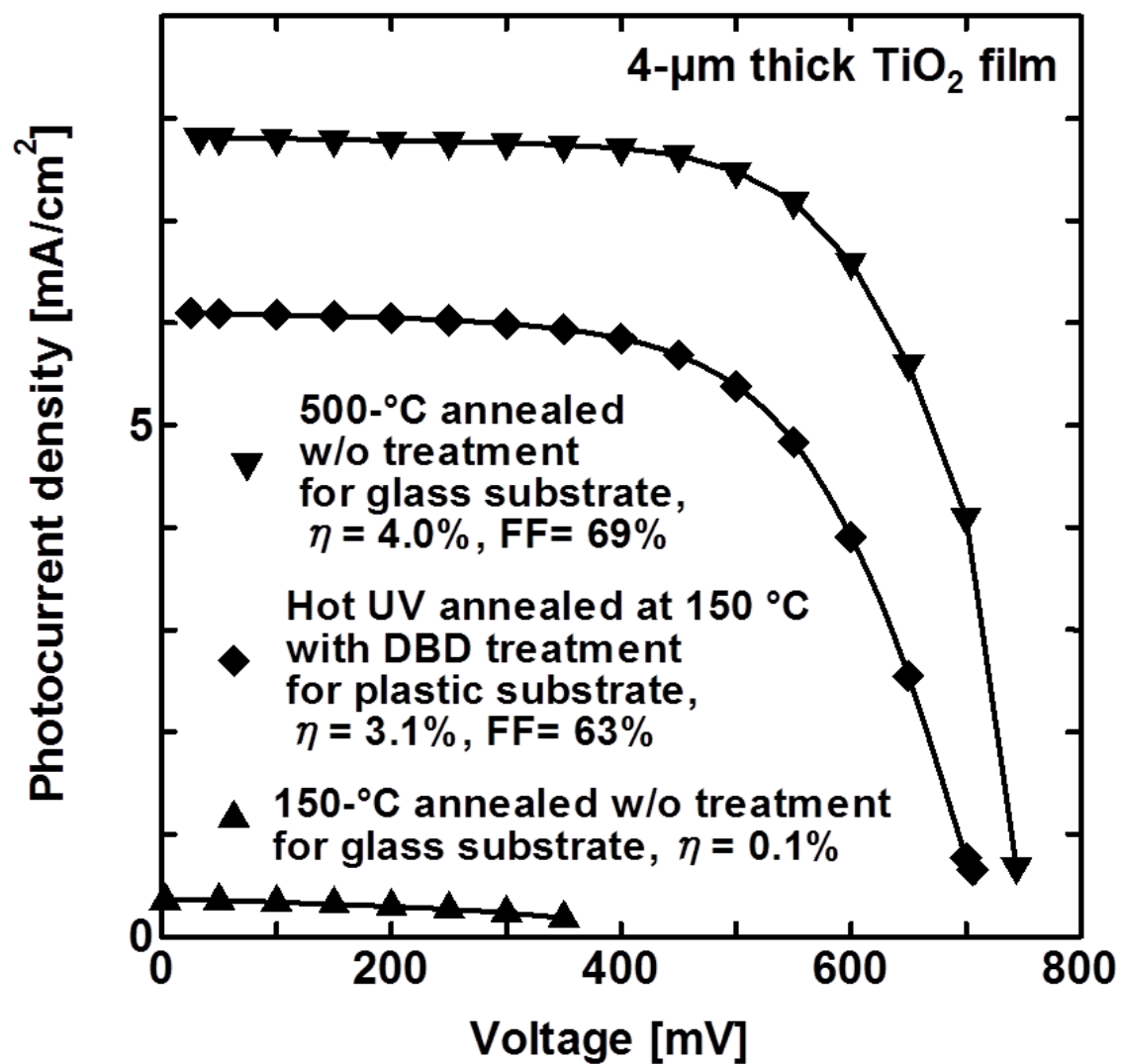


図 4.16 プラスチック基板型色素増感太陽電池の電流電圧特性

## 4.3.4 SEM による表面形状および表面組成測定

本研究で開発した 150 度低温焼成法を含む様々な製法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極サンプルに対して走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び X 線光電子分光法 (XPS) を用いて原子組成を分析した。図 4.17 は様々な製法で作成した色素増感太陽電池サンプルの 10 万倍拡大の SEM 写真で、図 4.18 は各種サンプルの最大拡大倍率での SEM 写真である。全ての条件において  $\text{TiO}_2$  電極表面の多孔質状の表面形状に大きな違いが見受けられなかった。これはつまり、焼成法の違いによって  $\text{TiO}_2$  電極の形状の変化はないことがわかった。

さらに様々な製法で作成した色素増感太陽電池サンプルに対してエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 測定を行い、その結果得られた表面の構成元素の mol 比率を Table 4.3 示す。特に注目すべき元素は炭素であり、これは  $\text{TiO}_2$  電極に残留する有機バインダーの総量を示す。500 度焼成未処理、150 度 Hot UV 焼成法、150 度 Hot UV 焼成後にプラズマ処理を施した色素増感太陽電池サンプルの残留炭素成分は 3.0 % 以下の検出不能レベルであるのに対して、150 度焼成未処理の色素増感太陽電池サンプルの残留炭素成分は約 3 倍以上に当たる 9.2 % に上る。これはつまり通常の 150 度低温焼成では大量の有機バインダーが残留しているのに対して、150 度 Hot UV 焼成法を用いると従来手法の 500 度焼成時と同等のレベルまで有機バインダーを除去できることを意味している。また、結果はのせていないが、 $\text{TiO}_2$  電極から窒素が検出されていないことから大気圧プラズマ処理による酸化チタンへの窒素ドーピングの証拠はなかった。

表 4.3 EDX 法による  $\text{TiO}_2$  薄膜内の炭素含有量測定 (mol%)。

Annealing methods	Carbon content (mol%)
500-°C annealing	Undetectable level ( $< 3.0$ )
150-°C annealing	9.2
Hot UV annealing w/o DBD	Undetectable level ( $< 3.0$ )
Hot UV annealing with DBD	Undetectable level ( $< 3.0$ )

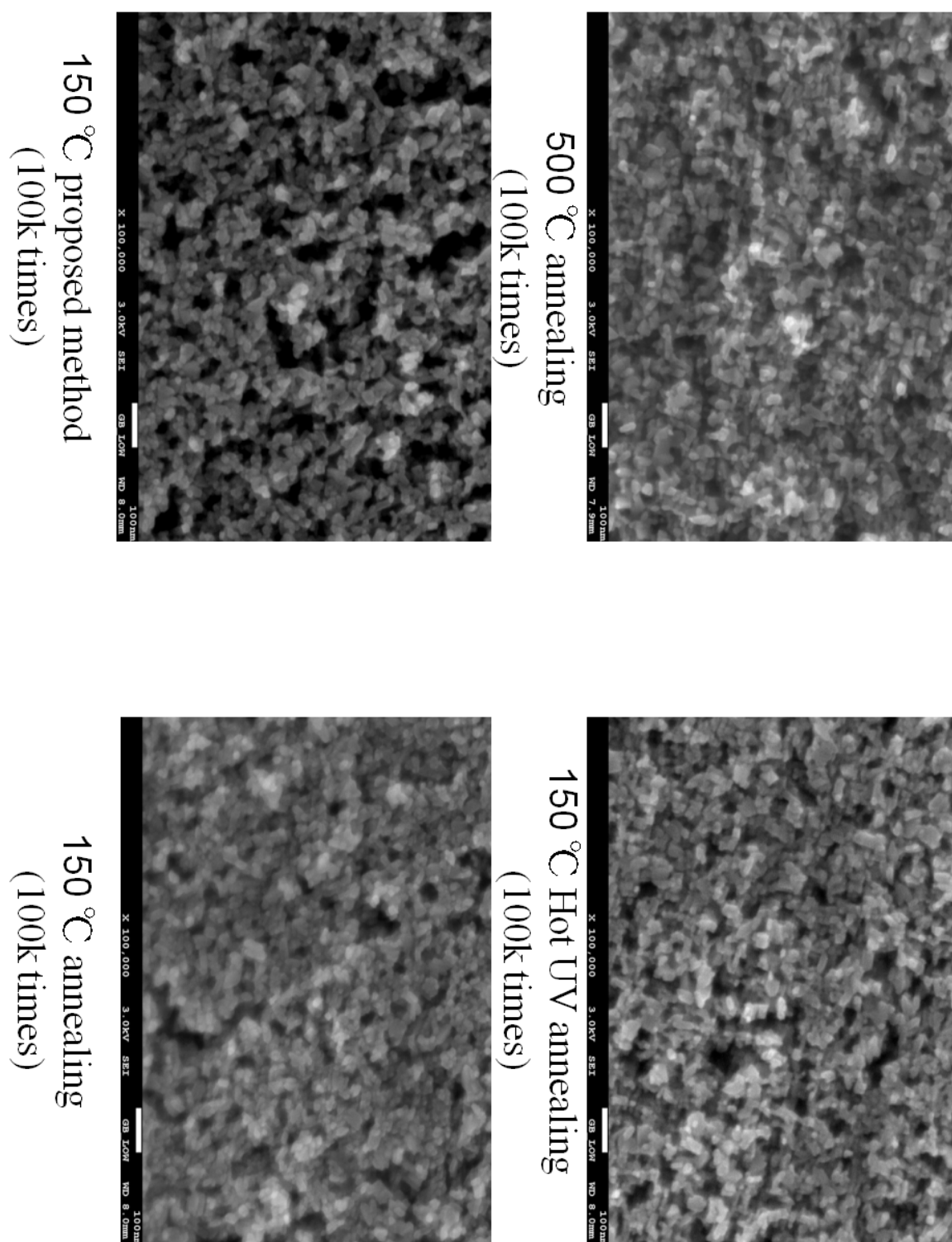


図 4.17 各種色素増感太陽電池の 10 万倍拡大 SEM 写真

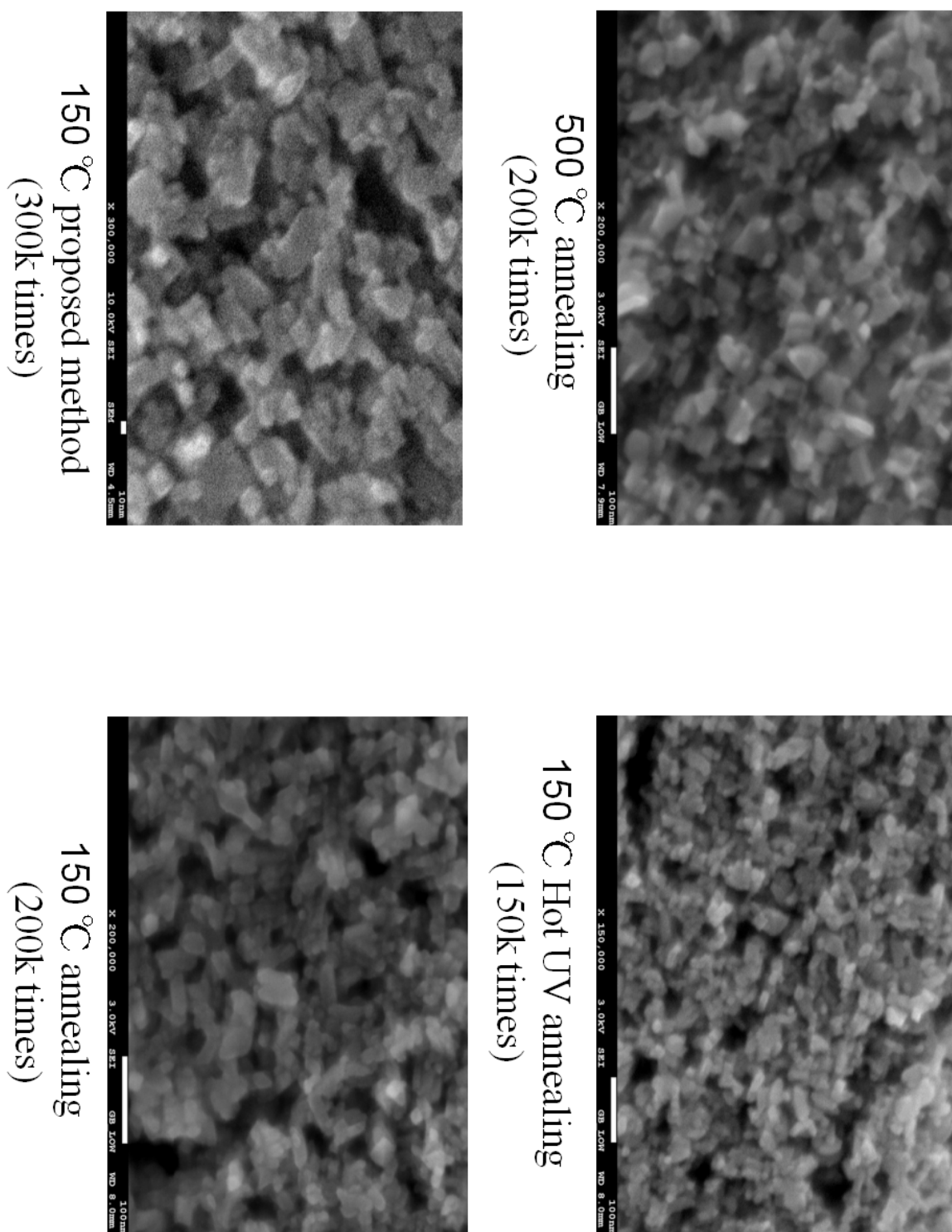


図 4.18 各種色素増感太陽電池の最大拡大倍率の SEM 写真

### 4.3.5 XPS による表面化学結合測定

図 4.19 は様々な製法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極サンプルに対して X 線光電子分光法 (XPS) 測定を行った結果の炭素の結合ピークを示す。500 度焼成時に検出された炭素結合ピークは大気に含まれている不純物で通常必ず出るノイズのようなピークであるので、従来手法の 500 度焼成で製作した  $\text{TiO}_2$  電極は極めて  $\text{TiO}_2$  の純度が高いことがわかる。XPS 測定の結果でも 500 度焼成未処理、150 度 Hot UV 焼成、150 度 Hot UV 焼成法後に大気圧プラズマ処理を施した色素増感太陽電池サンプルの 3 つは同じような結合状態を示しているのに対して、150 度焼成未処理の色素増感太陽電池サンプルのみ、C-O の結合が突出して多い。この C-O の結合は今回使用した有機バインダーであるエチルセルロース由来であると考えられる。この結果からも電気炉を用いた 150 度の低温焼成は  $\text{TiO}_2$  電極内に多くの有機バインダーが残留しているが、150 度 Hot UV 焼成を用いると  $\text{TiO}_2$  ペーストに含まれる有機バインダーの成分を 500 度焼成と同等以上のレベルに除去できることがわかる。

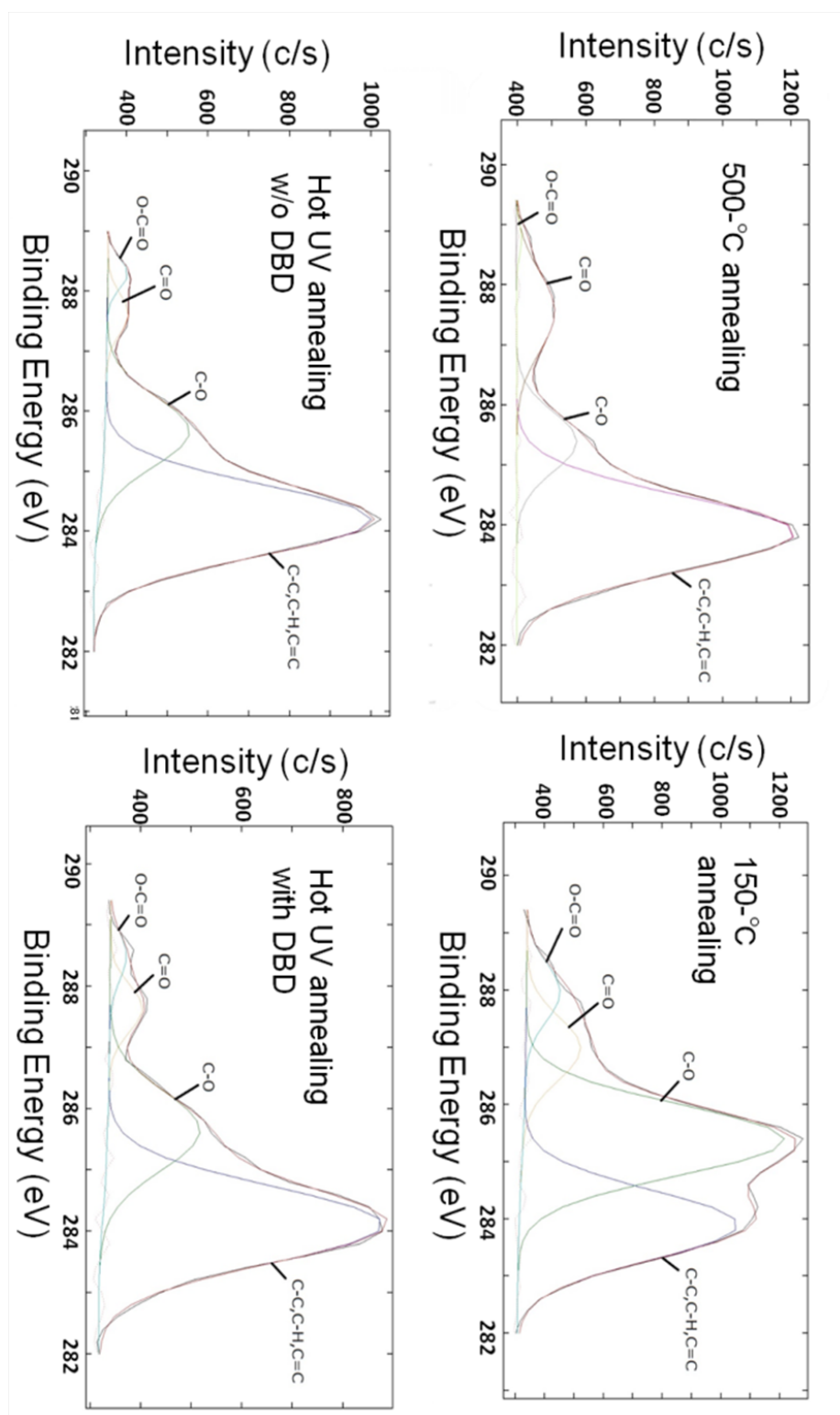


図 4.19 色素増感太陽電池の XPS 分析

## 4.3.6 吸光度測定解析

図 4.20 に示した実験結果の吸光スペクトルの形は図 2.4 に示した N719 色素の理論吸光スペクトルと良く一致した。各測定点とエラーバーはそれぞれ 4 サンプルの平均値と標準偏差である。理論上 N719 色素では吸収できない 800nm 付近でも吸光度が 60%程度あるのは平均直径 20 nm の  $\text{TiO}_2$  粒子に直径 1nm の色素が表面全部に吸着したことで、 $\text{TiO}_2$  電極内での空洞が小さくなり、色素未吸着の  $\text{TiO}_2$  電極に比べて光散乱が増えたことが原因の一つとして考えられる。しかしエラーバーが大きいこともあり 800nm 付近では表面処理の違いによる有効な差異は見られなかった。

それでも、少なくとも N719 色素の吸光範囲内での Hot UV 焼成法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極内での吸光度は 500 度焼成に比べて 3%、本研究の 150 度低温焼成法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極では 5 %増加した。さらに光散乱などによる吸光度のベースアップ分は波長によらず 60%程度と仮定した場合の本研究手法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極の吸光度の増加は 15%程度になる。これはつまり本研究の低温焼成法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極は従来手法の 500 度焼成で作成した  $\text{TiO}_2$  電極より 5 ~ 15 %程度吸着色素量が多いことを示唆している。実際本研究の低温焼成法で作成した  $\text{TiO}_2$  電極サンプルと 500 度焼成で作成したものとは目視でも色の違いがわかるほど、吸着色素量が多かった。

吸着色素量が増加した原因は二つ考えられる。一つ目の理由としては紫外線処理と大気圧プラズマ処理で生成した OH ラジカルが  $\text{TiO}_2$  粒子表面の再水和が起きにくく部分も化学修飾することで、 $\text{TiO}_2$  表面の OH 基が増加したことが考えられる。二つ目の理由としては大気圧プラズマ処理の処理効果で  $\text{TiO}_2$  電極の比表面積が増加したと考えられる。過去に本研究室の先行研究で大気圧プラズマ処理による高温焼成した  $\text{TiO}_2$  電極の比表面積が増加したことが報告されている [77]。

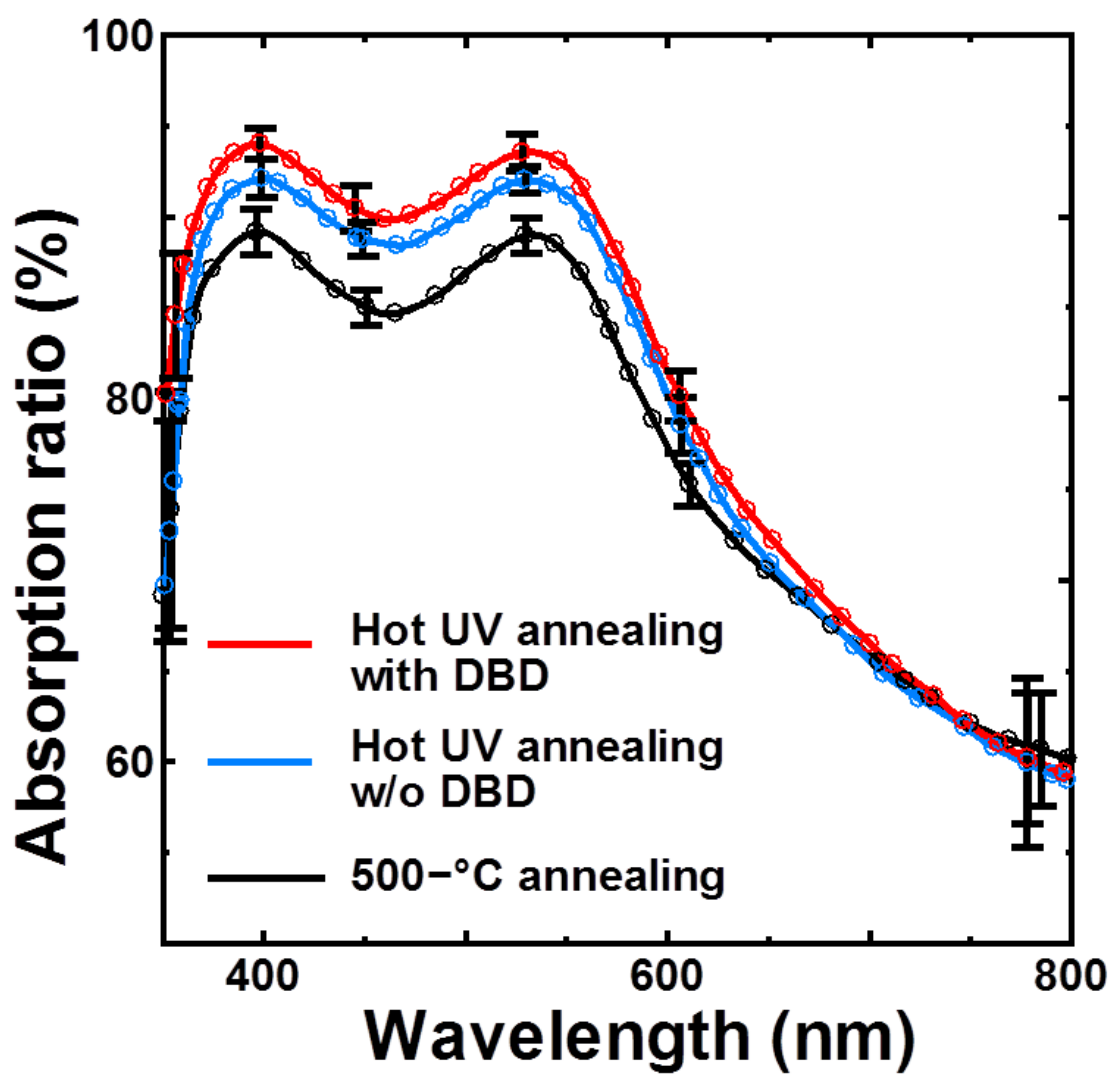


図 4.20 色素増感太陽電池 (N719) の吸光度測定



## 4.3.7 電気化学インピーダンス解析

本節では様々な製法で作成した色素増感太陽電池サンプルの電気化学インピーダンスを測定した。典型的な測定結果のナイキストプロットを図 4.21 に示す。また、この結果から足立らの手法を用いて解析した様々なパラメーターを表 4.4 に示す。表 4.4 の各測定点でのエラーバーは 5 サンプルの標準偏差を元に計算されている。本計測は  $\text{TiO}_2$  電極の電子輸送キャリアの評価であるため、電子拡散長  $L$  が長いものであるほど、電子輸送に優れた  $\text{TiO}_2$  膜を意味している。

ガラス基板のシート抵抗  $R_h$  に関しては 500 度焼成を行った場合のみ上昇したことがわかる。本研究で用いた TCO ガラス基板は耐熱ガラスではない安価な薄膜太陽電池用基板の市販品であるため、200 度以上の焼成温度では  $R_h$  が上昇する。その理由として本研究のガラス基板の熱膨張率が表面の FTO 膜に比べて大きく、200 度以上の焼成時の熱膨張の差で FTO 膜が損傷し  $R_h$  が上昇する。そのため、このような加熱による  $R_h$  上昇を防ぐには熱膨張率の小さい高価な耐熱ガラスを使用するしかない。この  $R_h$  の上昇は、3 章の実験結果でも見られるように 500 度焼成色素増感太陽電池のフィルファクター ( $FF$ ) 低下を引き起こした [76]。しかし一方で、このような安価で耐熱性が低い TCO ガラス基板を用いても、150 度低温焼成法では  $R_h$  の上昇を引き起こさずに色素増感太陽電池を製作できるため、本手法は FTO ガラスのコスト削減にも貢献できることがわかった。

$\tau$  に関しては 500 度焼成未処理  $\text{TiO}_2$  電極が最も長い結果となった。150 度 Hot UV 焼成のみの  $\text{TiO}_2$  電極内での  $\tau$  は 15 ms 程度と 500 度焼成の 57 ms と比較すると短い。プラズマ処理を施したところ  $\tau$  は 22 ms まで改善できた。 $D$  に関しては 500 度焼成未処理の場合のみ  $6.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  と大きく、本実験の 150 度焼成の 3 種の色素増感太陽電池サンプルはいずれも  $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  と大きな差が見られなかった。 $L$  は 150 度 Hot UV 焼成の  $\text{TiO}_2$  電極内での  $L$  は  $6.5 \mu\text{m}$  であり、プラズマ処理を施したことで  $8.4 \mu\text{m}$  まで伸びることがわかった。この値は Nakade らが 2002 年に報告した、150 度焼成の  $\text{TiO}_2$  電極の電子拡散長の 2~4 倍ほど長い [25]。

電流電圧特性の結果で膜厚  $4 \mu\text{m}$  の場合、150 度低温焼成法と 500 度焼成法で作成した色素増感太陽電池の  $\eta$  はほぼ同程度であったが、膜厚  $11 \mu\text{m}$  の場合、150 度低温焼成法の  $\eta$  は 500 度焼成の 80% 程度まで減少した。表 4.4 の結果はこの理由をうまく説明できる。 $8.4 \mu\text{m}$  の  $L$  は本実験で使用する  $\text{TiO}_2$  電極の膜厚である  $4 \mu\text{m}$  を大きく超えていることから、本実験の色素増感太陽電池の変換効率に大きく影響しないこと

がわかる。しかし色素増感太陽電池でもっとも変換効率の高いと言われる膜厚  $10\ \mu\text{m}$  よりは小さいため、 $150$  度低温焼成法で作成した膜厚  $11\ \mu\text{m}$  色素増感太陽電池の変換効率  $5.1\%$  が  $500$  度焼成未処理の  $6\%$  を少し下回る原因になっていると考えられる。低温焼成時の  $L$  を  $10\ \mu\text{m}$  以上まで伸ばすのは今後の課題である。

表 4.4 図. 4.21 より計算した各パラメーター。 $R_w$ :電子拡散抵抗、 $R_k$ :再結合抵抗、 $\tau$ :電子寿命、 $D_{\text{eff}}$ :電子拡散係数、 $L$ :電子拡散長。

	500-°C annealing	Hot UV annealing w/o DBD	Hot UV annealing with DBD
$R_h(\Omega)$	$18\pm1$	$12\pm1$	$13\pm2$
$R_k(\Omega)$	$33\pm4$	$25\pm4$	$21\pm1$
$R_w(\Omega)$	$1.4\pm0.1$	$9.8\pm1.4$	$4.8\pm0.3$
$\tau(10^{-2}\ \text{s})$	$5.7\pm0.3$	$1.5\pm0.1$	$2.2\pm0.1$
$D_{\text{eff}}(10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s})$	$6.7\pm0.5$	$2.9\pm0.3$	$3.2\pm0.12$
$L(10^{-6}\ \text{m})$	$20\pm1$	$6.5\pm0.4$	$8.4\pm0.2$

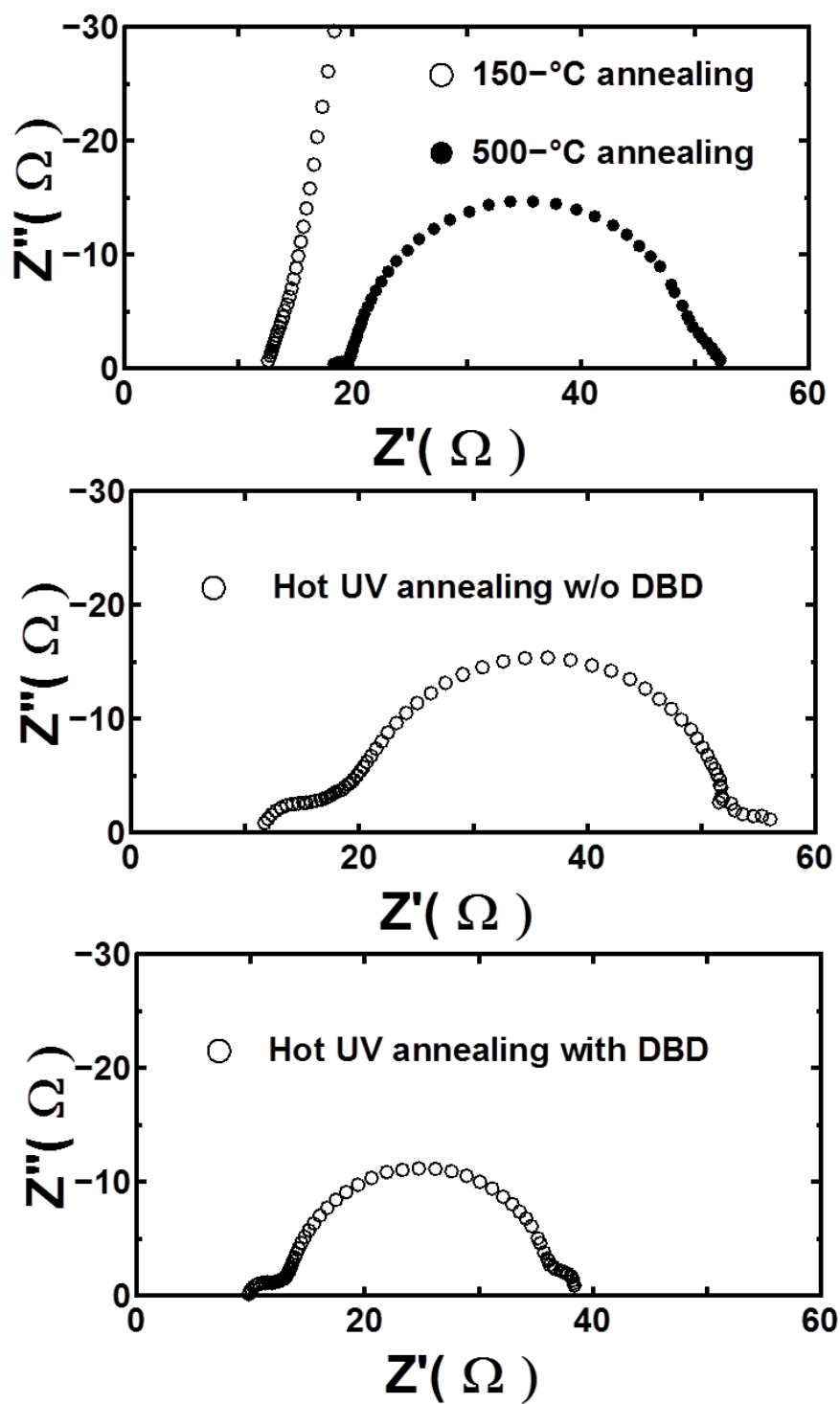


図 4.21 ナイキストプロット (各製造手法による変化)

#### 4.4 本章のまとめ

本章では Hot UV 焼成法と DBD プラズマ処理を組み合わせる新しい低温焼成法を提案し、焼成温度をプラスチック基板の耐熱温度 (150°C) まで下げても高温焼成と同等の性能をもつ色素増感太陽電池を製作することに成功した。また、同じ手法でプラスチック基板上に有機溶媒 (テルピネオール等) 入りの  $\text{TiO}_2$  ペ - ストを用いた  $\text{TiO}_2$  電極の製造に成功し、3.1%の変換効率を得ることに成功した。さらにプラスチック基板のシート抵抗上昇の防止を実現できれば、プラスチック基板色素増感太陽電池の変換効率をさらに向上させる可能性もある。

本章ではさらに提案した低温焼成法の具体的な処理効果を解明した。その結果、提案手法の低温焼成効果は 4 つあることがわかった。一つ目は Hot UV 焼成は 500 度焼成と同程度に有機溶媒を除去することができることがわかった。二つ目は提案手法を用いることで 500 度焼成時より 1 割以上色素を多く吸着していることがわかった。三つ目は 500 度焼成時に起きた  $R_h$  上昇による  $FF$  低下を、提案手法を用いることで抑えることができることがわかった。四つ目は提案手法を用いることで作成できる  $\text{TiO}_2$  電極内での電子拡散長  $L$  は  $8.4 \mu\text{m}$  程度であり、過去に報告された 150 度焼成の  $\text{TiO}_2$  電極は電子拡散長の 4 倍ほど長い、500 度焼成法の電子拡散長  $L$  の  $20 \mu\text{m}$  には届いていないことがわかった。本提案手法はプラスチック基板と同様に低コストで耐熱ガラスではない TCO ガラスにも適応できることがわかった。

## 第 5 章 総括

本研究を通して、色素増感太陽電池の材料を変更することなく、150 度焼成で従来手法 (500 度焼成) と同程度の変換効率、元素組成を保つ新たな低温焼成技術を開発した。また本低温焼成技術を用いてプラスチック基板上で有機溶媒入り高温焼成用酸化チタンペーストを用いて製膜することに世界で初めて成功した。本低温焼成技術の特徴は真空紫外線や大気圧プラズマで生成出来る酸素系活性種を利用して、従来は高温焼成でしか除去できない有機バインダーを低温で除去すると同時に  $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングを強化できるところにある。そのため、低温焼成でも品質の高い  $\text{TiO}_2$  薄膜を製造することが出来、高い変換効率を達成できたと考えられる。

各々の酸素系活性種の処理効果を調査した結果は以下の通りである。ただし、酸素系活性種を組み合わせても、処理効果には上限があることがわかった。

- $\text{O}_3$

間接プラズマ処理で  $\text{O}_3$  のみを供給することができる。 $\text{O}_3$  は低温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜に残留する有機バインダーをある程度除去することができるが、完全には除去できないため、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキング強化効果は弱く、変換効率向上効果も弱い。

- O ラジカル

背景ガスを乾燥空気にした紫外線処理を用いることで  $\text{O}_3$ 、O 原子と O ラジカルのみを供給することができる。O ラジカルは低温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜に残留する有機バインダーを完全に除去し、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングを大幅に強化でき、500 度焼成時と同等の変換効率向上効果がある。

- OH ラジカル

背景ガスを加湿窒素にした紫外線処理を用いることで水を光解離した際出来る OH ラジカルのみを供給することができる。OH ラジカルも低温焼成した  $\text{TiO}_2$  薄膜に残留する有機バインダーを完全に除去し、 $\text{TiO}_2$  粒子同士のネッキングを大幅に強化でき、500 度焼成時と同等の変換効率向上効果がある。

さらに本低温焼成技術で作成した色素増感太陽電池を SEM-EDX 分析、XPS 分析、分光分析、電気化学インピーダンス分析など様々な手法で分析した結果、以下の 4 つの知見を得ることができた。

- Hot UV 焼成は 500 度焼成と同程度に有機溶媒を除去することができることがわかった。そのため、有機溶媒除去に関しては研究目的を達成したと言える。
- 本低温焼成技術を用いることで 500 度焼成時より 1 割以上色素を多く吸着していることがわかった。そのため、吸着色素量に関しては研究目的を達成したと言える。
- 500 度焼成時に起きた  $R_h$  上昇による  $FF$  低下を、本低温焼成技術を用いることで抑えることができることがわかった。
- 本低温焼成技術で作成できる  $\text{TiO}_2$  電極内での電子拡散長  $L$  は  $8.4 \mu\text{m}$  程度であり、過去に報告された 150 度焼成の  $\text{TiO}_2$  電極は電子拡散長の 4 倍ほど長いことがわかった。本研究の電子拡散長の目標値は通常の酸化チタン膜厚である  $10 \mu\text{m}$  であるので、本研究成果では少し不足しているため、まだ改良する必要がある。

本研究の研究成果で開発した低温焼成法は 150 度という低温焼成にも関わらず、従来手法の 500 度焼成にも匹敵する品質の酸化チタン膜を製膜することができる。本研究成果はこれまで変換効率が低かったプラスチック基板型色素増感太陽電池の性能を大幅に改善できると期待できる。例えばプラスチック基板型色素増感太陽電池でモジュール変換効率 12%、耐用年数 10 年を達成できれば、2030 年の太陽電池発電コスト目標である 7 円/kWh が達成できると考えられる。将来、本研究が低コストの色素増感太陽電池の普及に貢献し、世界中でクリーンエネルギーの利用がますます拡大していくことを期待している。

# 参考文献

## 参考文献

- [1] SoDa (Solar radiation data) ホームページ ([http : //www.soda - is.com/eng/map/maps\\_for\\_free.html](http://www.soda-is.com/eng/map/maps_for_free.html)).
- [2] B.Sorensen:“ Renewable energy: A technical overview ”, Energy Policy, 19 4 (1991) 386.
- [3] (独)新エネルギー産業技術総合開発機構発行 NEDO 技術開発機構「太陽光発電ロードマップ (PV2030+)」概要版
- [4] (独)新エネルギー産業技術総合開発機構発行 NEDO 技術開発機構「太陽光発電開発戦略 (NEDO PV Challenges)」
- [5] (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構「NEDO 再生可能エネルギー技術白書」, エネルギーフォーラム, 2010.
- [6] アメリカエネルギー省再生可能エネルギー研究所ホームページ ([http : //www.nrel.gov/](http://www.nrel.gov/))
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka:“ Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells ”, J. Am. Chem. Soc., **131** (2009) 6050.
- [8] B. O'regan and M. Grätzel:“ A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films ”, Nature, **353** (1991) 737.
- [9] M. Grätzel:“ Photoelectrochemical cells ”, Nature, **414** (2001) 338.
- [10] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka:“ UV Light-assisted Chemical Vapor Deposition of TiO<sub>2</sub> for Efficiency Development at Dye-sensitized Mesoporous Layers on Plastic Film Electrodes ”, Chem. Lett., **32** (2003) 1076.
- [11] S. Uchida, M. Timiha, H. Takizawa, and M. Kawayaya:“ Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation ”, J. Photochem. Photobiol., **164** (2004) 93.
- [12] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, and H. Arakawa:“ Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6% ”, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells, **94** (2010) 812.

- [13] T. Miyasaka and Y. Kijitori:“ Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Layers ”, J. Electrochem. Soc., **151** (2004) 1767.
- [14] T. Miyasaka, M. Ikegami, and Y. Kijitori:“ Photovoltaic performance of plastic dye-sensitized electrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania ”, J. Electrochem. Soc., **154** (2007) 455.
- [15] L. Y. Lin, P. C. Nien, C. P. Lee, T. W. Tsai, M. H. Yeh, R. Vittal, and K. C. Ho:“ Low-Temperature Flexible Photoanode and Net-Like Pt Counter Electrode for Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells ”, J. Phys. Chem. C., **114** (2010) 21808.
- [16] A. Vomiero, V. Galstyan, A. Braga, I. Concina, M. Brisotto, E. Bontempi, and G. Sberveglieri:“ Flexible dye sensitized solar cells using TiO<sub>2</sub> nanotubes ”, Energy Environ. Sci., **4** (2011) 3408.
- [17] M. Grätzel, Abstract of The first Conference of Future Generation Photovoltaic Technologies, NREL, March 24, Denver, Colorado, USA(1997).
- [18] L. D. Partaim,“ Solar Cells and Their Applications ”, John and Wiley, P-24.
- [19] 荒川裕則. 色素増感太陽電池の最新技術 II, 2007.
- [20] 岡田顕一, 松井浩志, 田辺信夫. 「色素増感太陽電池の屋外発電特性」フジクラ技報, Vol 1, 第 120 号, 2011.
- [21] G. Boschloo, H. Lindstrom, E. Magnusson, A. Holmberg, and A. Hagfeldt:“ Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method ”, J. Photochem. Photobiol. A., **148** (2002) 11.
- [22] J. G. Doh, J. S. Hong, R. Vittal, M. G. Kang, N. G. Park and K. J. Kim:“ Enhancement of Photocurrent and Photovoltage of Dye-Sensitized Solar Cells with TiO<sub>2</sub>Film Deposited on Indium Zinc Oxide Substrate ”, Chem. Mater., **16** (2004) 493.
- [23] T. Kawashima, H. Matsui, and N. Tanabe:“ New transparent conductive films: FTO coated ITO ”, Thin Solid Films, **445** (2003) 241.
- [24] S. Mori, S. Yanagida:“ Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion ”, Chapter 7, Elsevier Science, Amsterdam(2006).
- [25] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, and S. Yanagida:“ Dependence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Preparation Methods and Annealing Temperature on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells ”, J. Phys. Chem. B, **106** (2002) 10004.
- [26] G. Schlichthorl, SY. Huang, J. Sprague, and AJ. Frank:“ Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy ”, J. Phys. Chem. B, **101** (1997) 8141.



- [27] AC. Fisher, LM. Peter, EA. Ponomarev, AB. Walker, and KGU. Wijayantha: "Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells ", *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 949.
- [28] X. C. Zhao, H. Lin, X. Li, and J. B. Li: "The effect of compression on electron transport and recombination in plastic TiO<sub>2</sub> photoanodes ", *Electrochim. Acta.*, **56** (2011) 6401.
- [29] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, and H. Arakawa: "Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO<sub>2</sub> photoelectrodes ", *Chem. Commun.*, **45**(2007) 4767.
- [30] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H. Arakawa: "Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell ", *Coord. Chem. Rev.*, **248** (2004) 1381.
- [31] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa: "Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells ", *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **64** (2000) 115.
- [32] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka: "Low temperature preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation ", *J. Photochem. Photobiol. A*, **164** (2004) 187.
- [33] H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S.-E. Lindquist, L. Malmqvist, and A. Hagfeldt: "A New Method for Manufacturing Nanostructured Electrodes on Plastic Substrates ", *Nano Lett.*, **1** (2001) 97.
- [34] A.Kay, and M. Gratzel: "Dye-Sensitized Core-Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide ", *Chem.Mater.*, **14** (2002) 2930.
- [35] S.G.chen, S.Chappel, Y.Diamant, and A.Zaban: "Preparation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Coated TiO<sub>2</sub> Nanoporous Electrodes and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells ", *Chem.Mater.*, **13** (2001) 4629.
- [36] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, and Nouv: "Chemical storage of light energy-catalytic generation of hydrogen by visible-light or sunlight-Irradiation of neutral aqueous-solutions ", *J. Chim.*, **1** (1977) 449.
- [37] M. Grätzel: "Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex ", *Chem. Comm.*, **18** (1997) 1705.
- [38] Mandal, K.C.: "Low-Cost, Large-Area Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Polymer Solar Cells on Flexible Plastics ", *Material Reserch Society Symposium Proceedings.*, **737** (2003) 739.

- [39] H. Lindstroem, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist and A. Hagfeldt:“ A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature ”, J. Photochem.Photobiol. A, **145** (2001) 107.
- [40] J.M.Rehm, G.L.McLendon, Y.Nagasawa,K.Yoshihara, J.Moser, and M. Grätzel:“ Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye-Semiconductor (TiO<sub>2</sub>) Interface ”, J.Phys.Chem., **100** (1996) 9577.
- [41] T.Markvart and L.Castaner:“ Practical Handbook of Photovoltaics-Fundamentals and Applications ”,(Elsevier, Oxford, 2003).
- [42] L.Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitake:“ Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells ”, App. Phys. Lett., **84** (2004) 2433.
- [43] 関口忠編集. 「プラズマ理工学」, オーム社, 1979.
- [44] 菅井秀郎編集. 「プラズマエレクトロニクス」, オーム社, 2000.
- [45] Chang J S:“ Physics and chemistry of plasma pollution control technology ”, Plasma Sources Sci. Technol., **17**,(2008) 045004.
- [46] A. Komuro, R. Ono, and T. Oda:“ Numerical simulation for production of O and N radicals in atmospheric-pressure streamer discharge ”, J. Phys. D: Appl. Phys., **45**, (2012) 265201.
- [47] I. Yagi, Y. Shirakawa, K. Hirakata, T. Akiyama, S. Yonemori, K. Mizuno, R. Ono and T. Oda:“ Measurement of OH, O, and NO densities and their correlations with mouse melanoma cell death rate treated by a nanosecond pulsed streamer discharge ”, J. Phys. D: Appl. Phys., **48**, (2015) 424006.
- [48] A. Komuro, R. Ono, and T. Oda:“ Behaviour of OH radicals in an atmospheric-pressure streamer discharge studied by two-dimensional numerical simulation ”, J. Phys. D: Appl. Phys., **46**, (2013) 073304.
- [49] Y. Nakagawa, R. Ono, and T. Oda:“ Density and temperature measurement of OH radicals in atmospheric-pressure pulsed corona discharge in humid air ”, J. Appl. Phys., **110**, (2011) 073304.
- [50] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba and L. Han:“ Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit ”, J. Photochem. Photobiol., A **182** (2006) 296.
- [51] J. R. Vig:“ UV/ozone cleaning of surfaces ”, J. Vac. Sci. Technol. A, **3** (1985) 1027.
- [52] M. Salvermoser, D. E. Murnick, and U. Kogelschatz:“ Influence of Water Vapor on Photochemical Ozone Generation with Efficient 172 nm Xenon Excimer Lamps ”, Ozone Sci. Eng., **30** (2008) 228.
- [53] 越智光一監修. 「表面解析・改質の化学」, 日刊工業新聞社, 2003.

- [54] J. P. Burrows, R. A. Cox, and R. G. Derwent:“ Modulated photolysis of the ozone-water vapour system: kinetics of the reaction of OH with HO<sub>2</sub> ”, *J. Photochem.*, **16** (1981) 147.
- [55] M. J. Salvermoser, U. Kogelschatz, and D. E. Murnick:“ Influence of humidity on photochemical ozone generation with 172 nm xenon excimer lamps ”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **47** (2009) 22812.
- [56] K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, and Y. Kajii:“ Ultraviolet light-induced water-droplet formation from wet ambient air ”, *Proc. Jpn. Acad. B.*, **83** (2007) 320.
- [57] J. H. Wang, and M. B. Ray:“ Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase ”, *Sep. Pur. Technol.*, **19** (2000) 11.
- [58] R. Ono, Y. Nakagawa, Y. Tokumitsu, H. Matsumoto, and T. Oda:“ Effect of humidity on the production of ozone and other radicals by low-pressure mercury lamps ”, *J. Photochem. Photobiol., A* **274** (2014) 13.
- [59] D. J. Creasey, D. E. Heard and J. D. Lee:“ Absorption cross-section measurements of water vapour and oxygen at 185 nm. Implications for the calibration of field instruments to measure OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals ”, *Geophys. Res. Lett.*, **27** (2000) 1651.
- [60] D. Kartal, M. D. Andres-Hernandez, L. Reichert, H. Schlager, and J. P. Burrows:“ Technical Note: Characterisation of a DUALER instrument for the airborne measurement of peroxy radicals during AMMA 2006 ”, *Atmos. Chem. Phys.*, **10** (2010) 3047.
- [61] K. Yoshino, W. H. Parkinson, K. Ito and T. Matsui:“ Absolute absorption cross-section measurements of Schumann-Runge continuum of O<sub>2</sub> at 90 and 295 K ”, *J. Mol. Spectrosc.*, **229** (2005) 238.
- [62] R. Atkinson:“ Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry ”, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **21** (1992) 1125.
- [63] L. T. Molina and M. J. Molina:“ Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range ”, *J. Geophys. Res.*, **91** (1986) 14501.
- [64] J. C. Brock, and R. T. Watson:“ Ozone photolysis: determination of the O(<sup>3</sup>P) quantum yield at 266 nm ”, *Chem. Phys. Lett.*, **71** (1980) 371.
- [65] K. Yoshino, J. R. Esmond, W. H. Parkinson, K. Ito and T. Matsui:“ Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm ”, *Chem. Phys.*, **211** (1996) 387-391.
- [66] R. Ono, Y. Tokumitsu, S. Zen, and S. Yonemori:“ Production of reactive species using vacuum ultraviolet photodissociation as a tool for studying their effects in plasma medicine: simulations and measurements ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47** (2014) 445203.

- [67] R. Atkinson, Baulch D L, Cox R A, Crowley J N, Hampson R F, Hynes R G, Jenkin M E, Rossi M J, and Troe J:“ Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species ”, *Atmos. Chem. Phys.*, **4** (2004) 1461.
- [68] D. L. Baulch:“ Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II ”, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **34** (2005) 757.
- [69] H. G. Völz, G. Kämpf, and A. Klaeren: *Farbe Lack*, **82** (1976) 805.
- [70] J. Weidmann, Th. Dittrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlenndorf, and F. Koch:“ Influence of oxygen and water related surface defects on the dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell ”, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **56** (1999) 153.
- [71] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, and K. Takeuchi:“ Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal ”, *J. Mol. Catal. A*, **161** (2000) 205.
- [72] 清野 学. 「酸化チタン・物性と応用技術」, 技報堂出版, 1991.
- [73] J. Bisquert:“ Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer ”, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 325, (2002).
- [74] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther:“ Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions ”, *Electrochim. Acta*, **47**, 4213 (2002).
- [75] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, and S. Isoda:“ Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy ”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13872 (2006).
- [76] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, and R. Yamanaka:“ Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance ”, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 213501.
- [77] Y. Teramoto, T. Shiono, R. Ono, and T. Oda:“ Surface Treatment of TiO<sub>2</sub> Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells Using Low-Temperature and Low-Energy Dielectric Barrier Discharge in Air ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 036201.

# 研究業績

## 査読付き投稿論文 (筆頭著者)

1. **Shungo Zen**, Yuki Inoue and Ryo Ono,  
“ Low temperature (150 °C) fabrication of high-performance TiO<sub>2</sub> films for dye-sensitized solar cells using ultraviolet light and plasma treatments of TiO<sub>2</sub> paste containing organic binder ”  
J. Appl. Phys., Vol. 117, No. 10, 103302, (2015).
2. **Shungo Zen**, Yuta Ishibashi and Ryo Ono,  
“ Low-temperature sintering for plastic dye-sensitized solar cells using conventional TiO<sub>2</sub> paste containing organic binders ”  
Appl. Phys. Lett., Vol. 104, No. 21, 213904, (2014).
3. 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, Vol. 38, No. 1, pp. 16-21, (2014).
4. **Shungo Zen**, Daiki Saito, Ryo Ono and Tetsuji Oda,  
“ Low-temperature sintered dye-sensitized solar cell using surface treatment of TiO<sub>2</sub> photoelectrode with ultraviolet light ”  
Chem. Lett. , Vol. 42, No. 6, pp.624-626, (2013)
5. **Shungo Zen**, Yoshiyuki Teramoto, Ryo Ono, and Tetsuji Oda,  
”Development of low-temperature sintering technique combined with dielectric barrier discharge treatment for dye-sensitized solar cells”  
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 5, 056201 (2012)

## 査読付き投稿論文 (共著者)

1. Ryo Ono, Yusuke Tokumitsu, **Shungo Zen** and Seiya Yonemori,  
“ Production of reactive species using vacuum ultraviolet photodissociation as  
a tool for studying their effects in plasma medicine: simulations and measure-  
ments ”  
J. Phys. D, Vol. 47, No. 44, 445203, (2014).

## 国際会議発表

1. **Shungo Zen**, Yuta Komatsu and Ryo Ono,  
“ Investigation the cause of plasma treatment for low temperature annealed dye-sensitized solar cells, ”  
Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Application (PE-TEA 2015), Kyoto, Japan, PP-11, 2015. (Proceeding)
2. **Shungo Zen**, Yuta Komatsu and Ryo Ono,  
“ Investigation the cause of plasma treatment for low temperature annealed dye-sensitized solar cells, ”  
68th Annual Gaseous Electronics Conference, Honolulu, USA, LW1-130, 2015.
3. **Shungo Zen**, Yuki Inoue, and Ryo Ono,  
“ Development of Low-Temperature annealing Technique for Dye-Sensitized Solar Cells, ”  
SNU-UoT Joint Seminar 2015, Tokyo, Japan, A5, 2015. (Proceeding)
4. **Shungo Zen**, Ryo Ono and Tetsuji Oda,  
“ Development of low-temperature annealing technique for plastic dye-sensitized solar cells, ”  
3rd Korea-Japan Conference on Plasma and Electrostatics Technologies , Jeju, Korea, O26s, 2014.
5. **Shungo Zen**, Ryo Ono and Tetsuji Oda,  
“ Development of low-temperature sintering technique for plastic dye-sensitized solar cells, ”  
2014 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, Vancouver, Canada, EPC-0304, 2014. (Proceeding)
6. **Shungo Zen**, Yuta Ishibashi and Ryo Ono,

“ Dielectric barrier discharge surface modification treatment technique for dye-sensitized solar cells, ”

International Symposium on Electrohydrodynamics 2014, Okinawa, Japan, P26, 2014. (Proceeding)

7. **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, Granada, Spain, PS2-105, 2013. (Proceeding)

8. **Shungo Zen**, Daiki Saito, Ryo Ono and Tetsuji Oda,

“ Dielectric Barrier Discharge and Ultraviolet Surface Treatment Technique for Dye-Sensitized Solar Cells, ”

SNU-UoT Joint Seminar 2013, Seoul, Korea, D17, 2013. (Proceeding)

9. Ryo Ono, **Shungo Zen**, Yoshiyuki Teramoto, Keisuke Hanawa, Souichi Kobayashi and Tetsuji Oda,

”Surface treatment of dye-sensitized solar cell using dielectric barrier discharge,”

65th Annual Gaseous Electronics Conference, Austin, USA, DT3-4, 2012.

10. **Shungo Zen**, Ryo Ono, and Tetsuji Oda,

“ Dielectric Barrier Discharge Surface Modification and Ultraviolet Treatment Technique for Dye-Sensitized Solar Cells, ”

11th APCPST 25th SPSM, Kyoto City, Japan, 2Gr-O06, ABSTRACTS p27, 2012.

11. **Shungo Zen**, Yoshiyuki Teramoto, Keisuke Hanawa, Souichi Kobayashi, Ryo Ono, and Tetsuji Oda,

”Surface treatment of dye-sensitized solar cell using dielectric barrier discharge,”

Proc. 2012 Joint Electrostatics Conf., Cambridge, Ontario, Canada, B3, 2012. (Proceeding)



## 国内学会発表

1. 全 俊豪, 小松 祐太, 小野 亮,  
「色素増感太陽電池の低温焼成法の開発」  
平成 28 年電気学会全国大会, 東北大学, A202-A4, 2016.(発表予定)
2. 全 俊豪, 小松 祐太, 小野 亮,  
「色素増感太陽電池の低温焼成時間短縮化」  
第 17 回静電気学会春期講演会, 東京大学, 2016.(発表予定)
3. 全 俊豪, 小野 亮, 小松 祐太,  
「色素増感太陽電池の低温焼成技術の改良」  
第 39 回静電気学会全国大会, 首都大学東京, pp. 111-114, 2015.
4. 全 俊豪, 小野 亮,  
「色素増感太陽電池の低温焼成法におけるプラズマ表面処理の効果解明」  
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 15p-PB2-35, 2015.
5. 全 俊豪, 井上 湧貴, 小野 亮,  
「低温焼成した色素増感太陽電池の電気化学インピーダンス測定」  
日本化学会 第 95 春季年会, 日本大学, 2F9-05, 2015.
6. 全 俊豪, 井上 湧貴, 小野 亮,  
「色素増感太陽電池の 150 度低温焼成技術の原因解明」  
第 16 回静電気学会春期講演会, 東京大学, pp.19-22, 2015.
7. 全 俊豪, 井上 湧貴, 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技術の開発」  
Plasma Conference 2014, 新潟コンベンションセンター, 19pF-4, 2014.

8. 全 俊豪, 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技術の開発」  
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 18a-PB4-11, 2014.
9. 全 俊豪, 石橋 祐太, 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技術の開発」  
第 38 回静電気学会全国大会, 広島国際大学, pp. 109-112, 2014.
10. 全 俊豪, 石橋 祐太, 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 春季年会, 名古屋大学, 1PC-205, 2014.
11. 全 俊豪, 石橋 祐太, 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 春季年会, 名古屋大学, 3H2-16 , 2014.
12. 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」  
第 15 回静電気学会春期講演会, 東京工業大学, pp. 65-68, 2014.
13. 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」  
第 37 回静電気学会全国大会, 千葉大学, pp. 213-218, 2013.
14. 全 俊豪, 小野 亮, 小田 哲治,  
「大気圧プラズマ及び紫外線を用いた色素増感太陽電池の低温焼成技術の開発」  
第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 29a-G18-11, 2013.
15. 全 俊豪, 小野 亮, 小田 哲治,  
「大気圧プラズマ及び紫外線を用いた色素増感太陽電池の低温焼成技術の開発」  
日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2PD-018, 2013.

16. 全 俊豪, 齊藤 大揮, 小野 亮, 小田 哲治,  
「紫外線照射を用いた色素増感太陽電池の低温焼成技術の開発」  
第 14 回静電気学会春期講演会, pp. 47-50, 2013.
17. 全 俊豪, 小野 亮, 小田 哲治,  
「大気圧プラズマを用いた色素増感太陽電池の低温焼成技術の開発および原因  
解明」  
平成 24 度日本太陽エネルギー学会、日本風力エネルギー学会、合同研究発表会、  
北九州国際会議場, pp. 421-424, 2012.
18. 全 俊豪, 寺本 慶之, 小野 亮, 小田 哲治,  
「紫外線を用いた色素増感太陽電池のプラズマ低温焼成技術の原因解明及び  
改良」  
第 36 回静電気学会全国大会, pp. 171-174, 2012.
19. 全 俊豪, 寺本 慶之, 小野 亮, 小田 哲治,  
「プラズマ処理を併用した DSSC の低温焼成技術の開発」  
第 13 回静電気学会春期講演会, pp. 9-12, 2012.
20. 全 俊豪, 寺本 慶之, 小野 亮, 小田 哲治,  
「空気中のバリア放電による色素増感太陽電池の性能向上」  
電気学会パルスパワー研究会資料, PST-11-052, 2011.

## 受賞歴

### 1. 増田賞

2015 年度第 39 回静電気学会全国大会。静電気学会へ投稿論文及び全国大会での学会発表が評価され、毎年 2 名に送られる「増田賞」を受賞した。2015.9.24

### 2. トレック・穴戸賞

2014 年度第 38 回静電気学会全国大会。静電気関連国際会議発表が評価され、毎年 1 名に送られる「トレック・穴戸賞」を受賞した。2014.9.8

### 3. 優秀論文賞

第 13、14、16 回静電気学会春季講演会にて投稿論文を査読された結果、優秀な論文であると評価され「優秀論文賞」を合計 3 度受賞した。2015.3.5, 2013.3.7, 2012.3.6

### 4. エクセレントプレゼンテーションアワード

静電気学会全国大会、静電気学会春季講演会での口頭発表が明瞭かつ印象的と評価され「エクセレントプレゼンテーションアワード」合計 6 度受賞した。2015.9.25, 2015.3.5, 2014.9.8, 2014.3.5, 2013.3.7, 2012.3.6

### 5. 専攻長賞

東京大学新領域創成科学研究科先端エネルギー工学専攻。著者の修士課程における精力的な研究態度及び修士論文が評価され、専攻内で 3 名のみに与えられる「専攻長賞」を受賞した。2013.3

# 謝辞

本研究を行うにあたりその全般にわたって終始熱心にご指導いただきました東京大学新領域創成科学研究科先端エネルギー工学専攻の小野亮准教授に厚く御礼申し上げます。僕が学部生の時から小野亮准教授には研究のイロハから教えていただいたほか、小さな疑問から得られたデータの検討にいたるまで非常に丁寧なご指導をいただきました。また小野先生のおおらかでやさしい人間性にも大変感銘を受けました。将来は小野先生のような研究者・教育者になりたいと思います。僕がこのように博士論文を執筆できるようになったのは小野先生のおかげだと思います。心より御礼申し上げます。

僕が学部生の時から修士課程においてご指導いただきました東京大学工学部電気工学科小田哲治名誉教授には、研究者としての心構えを指導していただきました。また、研究の方向性に関して大局的に物事をとらえる重要性を教えていただきました。本当にありがとうございます。

研究室の先輩の中では 2013 年度に当研究室の博士課程を卒業された寺本慶之氏、中川雄介氏には特にお世話になりました。寺本さんは当研究室の色素増感太陽電池研究を立ち上げ、僕に研究を引き継がせていただきました。学部生の時は実験の進め方を一から教えていただき、またその原理についてもわかりやすく解説していただきました。日ごろのちょっとした疑問などにも優しく教えていただきました。中川さんからは LaTeX の使いかたや、プラズマの基礎についてたくさん教えていただきました。お二人には本当にお世話になりました。ありがとうございました。

学部生の小松君には僕の研究を引き継いでもらい、さらなる飛躍を期待しています。

本研究の一部は、文部科学省の支援を受けて、東京大学「超微細リソグラフィー・ナノ計測拠点」において実施されました。また、本研究は JSPS 特別研究員奨励費 261996 の助成を受けたものです。

最後に筆者を支えてくださった全ての方々に重ねて感謝の意を述べて本論文を閉じたいと思います。