

論文の内容の要旨

論文題目 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)

氏 名 全 俊豪

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。色素増感太陽電池は、色素で色付けした多孔質TiO₂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。

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、TiO₂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、TiO₂粒子同士が結合(ネッキング)し、TiO₂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。しかしプラスチック基板は高温に弱いので焼成温度を150度まで下げざるをえず、その結果TiO₂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、TiO₂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TiO₂ 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。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。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。しかし、他の技術を見てもまだガラス基板型と同程度の変換効率を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。

筆者は、この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を研究目的とする。筆者が開発した低温焼成法の概念図を図1に示す。従来法では、TiO₂ ナノ粒子を溶媒に混ぜてペースト状にしたものを基板上に塗布し、450 度で焼成する。焼成によりペースト中の有機バインダー(エチルセルロース等) を気化して除去し、TiO₂ナノ粒子同士が焼結して、導電性をもつ多孔質TiO₂ 膜が完成する。このTiO₂ 膜に色素を吸着させ、後処理を行って太陽電池が完成する。一方、筆者の開発手法では、TiO₂ ペーストを150 度程度の低温焼成に大気圧プラズマ、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 度の高温焼成に近い変換効率を持つ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燃限界であるので、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。高温焼成時と構成材料を変えないで低温焼成法を開発するのは、世界初の試みである。そして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。

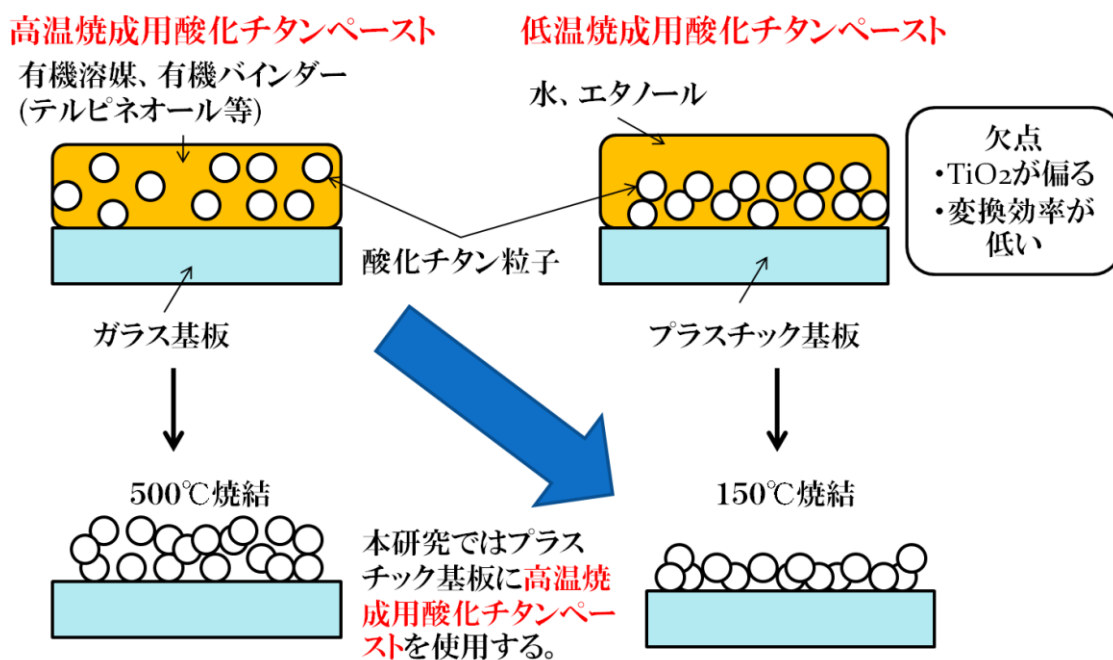


図1 本研究の概念図

筆者が開発した 150 度低温焼成技術を図 2 に示す。本手法は紫外線処理と低温焼成、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 度という低温での焼成で色素増感太陽電池を作成できる特徴を持つ。具体的な色素増感太陽電池の作成方法を述べる。まずはガラス基板 (AGC Fabritech Co.Ltd. $20 \Omega/\square$) もしくはプラスチック基板 (Peccell Technologies, Inc. $12 \Omega/\square$) に市販品の高温焼成用 TiO_2 ペースト (JGC Catalysts and Chemicals Ltd., PST-18NR) をスクリーンプリント法で $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ に塗布し、従来手法の 500 度焼成の代わりに、150 度低温焼成と低圧水銀ランプ UV 処理を同時に 6 時間以上焼成する (以降 Hot UV 焼成と呼ぶ)。Hot UV 焼成後は大気圧プラズマ放電処理を施し、 TiO_2 電極を作製する。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 sin 波形状の電圧波形を作り、交直両用アンプリファイア (Tre k 社、MODEL 30/20A) で 3000 倍に増幅させたのち放電リアクタ (図 1 参照) を通して放電を行っている。放電リアクタはアクリルで密閉されており、背景ガスは室内空気 (25°C 、相対湿度 50 %以上) である。陽極に銅板とガラス板を使用し、陰極には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_2 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。本実験では基本的に印加電圧 $V_{p-p}=36 \text{ kV}$ 、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。

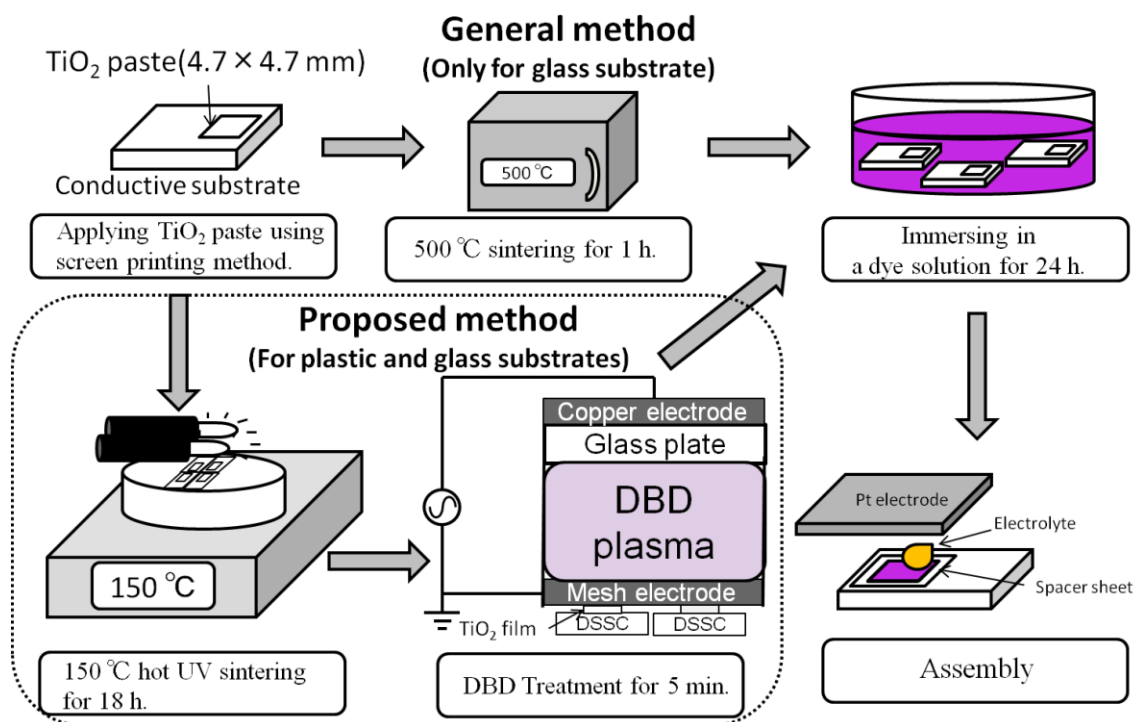


図 2 筆者が開発した 150 度低温焼成手法

大気圧プラズマ処理後に TiO₂ 電極をルテニウム色素溶液 (Solaronix N-719, 1.9 mM/L in ethanol, 25 °C) 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 Iodyte AN 50) を注入した後、接着することで色素増感太陽電池の製作は完了する。

上記の 150 度低温焼成法を用いて、膜厚 4 μm の薄膜 TiO₂ 光電極において 500 度の高温焼成時に匹敵する変換効率を得ることができた。また膜厚 11 μm の厚膜の TiO₂ 光電極においても 500 度の高温焼成時の 8 割以上の変換効率を得ることができた。さらに、同じ手法を用いて世界で初めて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 TiO₂ ペーストを用いた TiO₂ 電極の製造に成功した。

さらに筆者は走査型電子顕微鏡測定、X 線光電子分光測定、可視光吸光度測定、電気化学インピーダンス測定を用いて、上記の 150 度低温焼成法を用いて作成した色素増感太陽電池を解析した結果、低温焼成には 4 つの効果があることがわかった。

- 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。
- 本低温焼成法を用いることで 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。
- 従来手法である 500 度焼成時に起きた基板シート抵抗上昇によるフィルファクター低下を、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 TiO₂ 電極内での電子拡散長は 8.4 μm 程度であり、過去に報告された 150 度焼成の TiO₂ 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。これはこれまで低温焼成した酸化チタン膜の品質が悪かったため、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。将来的には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。