T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

論題	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
Title	Development of Low-Temperature Sintering Technique for Dye- Sensitized Solar Cells Using Reactive Oxygen Species
Authors	Shungo Zen, Ryo Ono, Tetsuji Oda
出典	 静電気学会誌, Vol. 38, No. 1, pp. 16-21
Citation	J. Inst. Electrostat. Jpn., Vol. 38, No. 1, pp. 16-21
発行日 / Pub. date	2014, 1

J. Inst. Electrostat. Jpn. 論 文

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

全 俊豪*.1, 小野 亮*, 小田 哲治**

(2013年9月10日受付;2013年11月5日受理)

Development of Low-Temperature Sintering Technique for Dye-Sensitized Solar Cells Using Reactive Oxygen Species Shungo ZEN^{*,1}, Ryo ONO^{*} and Tetsuji ODA^{**}

(Received September 10, 2013; Accepted November 5, 2013)

Dye-sensitized solar cell (DSSC) requires sintering of TiO₂ photoelectrode at $450 \sim 550^{\circ}$ C to be manufactured. However, the high-temperature sintering is disadvantageous because it limits the use of materials that cannot withstand high temperatures. In our previous work, we proposed plasma and low-pressure mercury (Hg) lamp ultraviolet (UV) treatments of the TiO₂ electrode to reduce the sintering temperature. It was concluded that the effect of the surface treatment is due to reactive oxygen species (O₃, O, OH) produced by the plasma and UV light. In this paper, we investigate the effect of each reactive oxygen specie by changing background gas of the treatment of the TiO₂ photoelectrode. It is shown that both O and OH radicals can cause necking of TiO₂ nanoparticles, while O₃ causes vaporization of solvent and organic binder in the TiO₂ paste. In addition, we propose a new treatment technique for the TiO₂ photoelectrode using a Xe₂ excimer lamp, which efficiently produces O and OH radicals compared with the low-pressure Hg lamp. For the 250- °C sintering, the UV treatment time is reduced by an order of magnitude by using the Xe₂ excimer lamp instead of the low-pressure Hg lamp.

1. はじめに

色素増感太陽電池(DSSC: dye-sensitized solarcells)は低 コスト次世代太陽電池として,注目されている¹⁾. DSSC は透明ガラス基板電極の上に多孔質構造の TiO₂ 薄膜を形 成し,増感色素を吸着させて発電する¹²⁾. 良質な多孔質 構造の TiO₂ 電極製作には 450°C の高温で焼成することが 必要だが,基板や透明電極材料は 450°C の高温に耐える 必要があるため,この高温プロセスは太陽電池材料に制 約を強いている.例えばガラス基板の他に,プラスチック 基板 DSSC も,その低コスト,軽量性,フレキシブル性か ら盛んに研究されてきたが,150°C までしか熱に耐えられ ないため,エネルギー変換効率(η)はガラス基板 DSSC に比べてかなり低かった³⁷⁾. このような背景から,プラス チック基板でも高いηを実現しようと様々な低温焼成技

キーワード:色素増感太陽電池, プラズマ, 低温焼成 * 東大新領域

(〒227-8568 千葉県柏市柏の葉 5-1-5)

Department of Advanced Energy, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 227-8568. Japan *** 東大工

(〒113-0032 東京都文京区本郷 7-3-1)

Department of Electrical Engineering, The University of Tokyo, 2-11-16 Engineering department 10-200, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0032, Japan

¹ zen@streamer.t.u-tokyo.ac.jp

術が研究されるようになった⁸⁻¹⁶. 著者は先行研究で, TiO₂ 電極をプラズマ処理や低圧水銀ランプ UV 処理を施 すことで,焼成温度を下げる手法を開発した^{15,16}. そして, プラズマや UV で生成される O₃, O, OH などの活性種が, TiO₂ 電極に対して強い処理効果を持つことを示した.

本稿では様々な背景ガス組成において、TiO₂ 電極のUV 処理を行い、どの活性種に処理効果があるかを詳しく調べ る.また、OH や、O の効果が高いという知見に基づき、 低圧水銀ランプ(185 nm, 254 nm)を、より短い波長の紫 外線を発生するエキシマランプ(172 nm)に変更すること で、はるかに短い処理時間で同等の処理効果を得られる新 手法を提案する.185 nm の紫外線が空気中の O₂ を光解離 する際の吸収断面積は 1.0×10^{-20} cm² であり、空気中の H₂O を光解離する際の吸収断面積は 7.2×10^{-20} cm² であ る¹⁹⁾.一方 172 nm の紫外線が空気中の O₂ を光解離する 際の吸収断面積は 4.5×10^{-19} cm² であり²⁰⁾,空気中の H₂O を光解離する際の吸収断面積は 4.5×10^{-18} cm² であ る²¹⁾.これはつまり 172 nm 光は同じ光量下なら 185 nm 光の数十倍の密度の活性種を生成できることを意味して いる.処理時間を大幅に短縮することができる.

2. 実験装置および実験方法

2.1 太陽電池セル製作

DSSC の従来製作法と、著者らの先行研究の製作法お



Fig. 1 DSSC manufacturing methods.

よび本稿の新提案製作法を Fig.1 にまとめた.透明導電 性 TCO (フッ素ドープ酸化スズ) ガラス基板 (AGC Fabritech Co.Ltd. 20 Ω/\Box) \gtrsim 12.5 mm \times 16.6 mm \times 1.8 mm に切断する. その後, 高温焼成用 TiO₂ ペースト (JGC Catalysts and Chemicals Ltd., PST-18NR) $\delta z \partial U - \gamma J$ リント法で5mm×5mmに塗布し、電気釜で250℃、5 時間焼成する. 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, Inc. Dektak 6M)で行う. 焼成後はプラズマ処理, 低圧水銀ランプ UV 処理,エキシマランプUV 処理のうちいずれか,も しくは2種類以上組み合わせて処理を行う. プラズマ処 理,低圧水銀ランプUV処理による単独処理は著者がす でに発表しており^{15,16)}, エキシマランプUV 処理は本稿 新提案手法である. 各処理法については 2.2~2.4 節で述 べる. 処理後にルテニウム色素溶液 (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 Iodyte AN 50) を注入した後、接着させる、著者らの研究段階では、 4%のηを維持したまま下げられる焼成温度が250℃なの で、本稿での焼成温度も250℃に設定している.しかし、

本研究の最終目標は、ηを維持したまま焼成温度をプラス チック基板が耐えられる 150℃ まで下げることである.

2.2 プラズマ処理

プラズマ処理の手法と結果は著者がすでに発表してい たが¹⁵⁾,本稿でも行っているので再掲載する.プラズマ 処理には直接プラズマ処理と間接プラズマ処理の2種類 あるが、本稿では間接プラズマ処理のみ用いている. ま ずは本稿で用いている間接プラズマ処理について説明す る. 間接プラズマ処理方法を Fig. 2 に示す. 密閉したア クリル製のリアクタ内でバリア放電を発生させ、DSSC を電極から離れた場所に置く. 陽極に銅板 (5 cm × 10 cm)とガラス板を使用し, 陰極には銅板のみを用いた. ガラス板から陰極までの放電ギャップ長は4mm, ガラ ス板の厚みは1mmである.背景ガスをO2100%で満た し,印加電圧 V_{P-P}=33 kV, 周波数 200 Hz で 2 分間放電し, そのまま8時間放置する.印加電圧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) で正弦波を作り、交直両用アンプリファイア (Trek 社, MODEL 30/20 A) で 3000 倍に増幅させて生成 する. 放電により,背景ガスの O2 は一部 O3 へと変化す る. 強力な酸化力のある O₃ をもって残留バインダを揮 発させるのが間接プラズマ処理である.

次に直接プラズマ処理について説明する. 直接プラズ



Fig. 2 Indirect dielectric barrier discharge (DBD) treatment¹⁵⁾.



Fig. 3 Direct DBD treatment¹⁵⁾.

マ処理は本稿で使用してないが 3.2 節で比較のために処 理結果を再掲載している. 直接プラズマ処理のリアクタ を Fig. 3 に示す. 放電リアクタはアクリルで密閉されて おり,処理時間は 5 分間である. 陽極に銅板とガラス板 を使用し, 陰極には銅板のみを用いた. ガラス基板は, TiO2 電極部分を除いて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 TiO2 電極膜に集中させる効果がある.

2.3 低圧水銀ランプUV 処理¹⁶

低圧水銀ランプ紫外線処理リアクタを Fig. 4 に示す. 密閉したアクリル製のリアクタ内で TiO₂ 電極を低圧水 銀ランプ(Hamamatsu, L937-01) で照射する. 背景ガスは, 大気圧室温下で様々に変化させる.処理時間は 3 時間で ある.

2.4 エキシマランプUV 処理

本稿で新たに提案する,エキシマランプ紫外線処理リ アクタを Fig. 5 に示す. TiO₂ 電極を Xe₂ エキシマランプ (USHIO, Min-Excimer, 172 nm, 10 mW/cm²)の真上,1 mm 離れた場所に配置し,3分間処理を行う.172 nm 光は空 気中で激しく減衰するため,TiO₂ 電極と Xe₂ 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 UV 処理は背景ガスを調整せず,室内空気(25°C, 湿度 50%)のもとで行う.



Fig. 5 Excimer lamp UV treatment.

2.5 電流電圧特性測定法

四端子法で DSSC の電流電圧特性計測を行う. 擬似太 陽光の光源として, 100 mW/cm² (Hamamatsu,L2274, 150 W, Xe lamp, 200 nm-800 nm)のキセノンランプ白色光を 照射する.

3. 実験結果および考察

3.1 酸化系活性種による処理効果

間接プラズマ処理と低圧水銀ランプUV処理法を併用 し、UV処理時の背景ガスの種類を変えて、個々の活性 種の効果推定を行った.最初にO₅とOHの処理効果を 調べた結果をFig.6に示す.250℃の低温焼成した DSSCに、間接プラズマ処理とUV処理を様々に組み合 わせて作成したDSSCの電流電圧特性を示している. UV処理の背景ガスは、加湿 N₂もしくは乾燥 N₂とする. 前者ではOHが生成され、後者では活性種は生成されな い¹⁹⁾.両者を比較することで、OHの処理効果を調べる ことができる.また、間接プラズマ処理の有無により、 O₅の処理効果を調べられる.Fig.6には、いずれの処理 も用いずに作成した、250℃及び 500℃焼成 DSSC の特 性も、比較のため示している.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± 5% 以下である.

UV 処理の背景ガスを乾燥 N₂にした場合,UV による 光解離反応は起きずに,活性種は全く生成しない¹⁹⁾. Fig. 6 の (c) と (d) を比較すると,乾燥 N₂ の UV 処理 を施すと,間接プラズマ処理のみを施した場合より,短



Fig. 6 Voltage-current characteristics of UV treated DSSCs. Backgound gas is N₂.

絡電流(J_s)とηが少し低下している.低下の原因は今のところ不明だが、少なくともUV単独で活性種を伴わない場合、処理効果はほとんどないことがわかる.すなわち、UV処理による変換効率向上の効果は、UV 自体に依存しているわけではなく、活性種の反応に依存していることがわかる.

背景ガスを加湿 N₂ にした場合,紫外線により H₂Oの 解離反応が起きて,OH が生成される.その結果,(b) と(c)を比較して分かるように,間接プラズマ処理の みを施した場合より, J_s と η が大幅に向上し,500°C 焼 成時や,プラズマ処理時とほぼ同等の性能になる.しか し,(b)と(e)を比較すると分かるように,間接プラ ズマ処理を施さなかった場合はほとんどが上がってい ない.これは,OH には O₃のような残留有機溶媒除去 の効果はなく,(e)では TiO₂ 電極内に有機溶媒がまだ 残留していることを示している.

背景ガスを № から O₂ (25°C) に変更し,同様の実験 を行った結果を Fig. 7 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± 5% 以下である.

UV 処理の背景ガスを加湿 O_2 にした場合,光解離反応 で O と OH が生成される.そして, J_s と η が大幅に向 上し,500°C 焼成時とほぼ同等の性能になる.一方,背 景ガスを乾燥 O_2 にした場合,生成する活性種は O のみ である.しかし, J_s と η が大幅に向上し,500°C 焼成時 や加湿 O_2 の UV 処理時とほぼ同等の性能になることか ら,O だけでも η は大幅に向上することがわかった.以 上の結果から OH には残留有機溶媒除去の効果はない



Fig. 7 Voltage-current characteristics of UV treated DSSCs. Backgound gas is O₂.



Fig. 8 Electrochemical change of TiO₂.

が, OH, O のどちらにも低温焼成後に O₃ でバインダ除 去した DSSC のηを大きく向上させる効果がある.

上記の実験結果をもとに、従来手法と本稿の実験手法 においての酸化チタンペーストの変化を Fig. 8 にまとめ る.従来手法では 500°C の高温焼成で酸化チタンペー ストに含まれる有機溶媒を除去し、酸化チタン同士を結 合させ、多孔質の酸化チタン膜を製作する.一方提案手 法では、まず 250°C の低温焼成で有機溶媒をある程度 除去し、プラズマ処理や UV 処理で生成される O₃ で残 留有機溶媒を完全に除去する.その後、プラズマ処理、 UV 処理で生成される O, OH の効果で酸化チタン同士 を結合させ、500°C の高温焼成と同等の酸化チタン膜を 製作していると考えられる.

3.2 エキシマランプUV 処理

次に、本稿で新しく提案手法するエキシマランプUV 処理法について述べる.エキシマランプUV処理を用い たDSSCと、様々な低温焼成技術を用いた250°C焼成 のDSSCの電流電圧特性をFig.9にまとめた^{15,16)}.すべ



Fig. 9 Voltage-current characteristics of DSSCs. η is energy conversion efficiency $^{\rm 15,\,16}.$

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± 5% 以下である. 従来手法で 250°C, 5 時間焼成で DSSC を作成しても, η はほぼ0 で あることが Fig. 9 からわかる. 一方, プラズマ処理, UV 処理を施した 250°C 焼成 DSSC の解放電圧 (V_{cc}), $J_{sc} と \eta が大きく向上している. すべての手法において,$ $<math>J_{sc}$ の値は 500°C 未処理のものに比べて, 少し低いものの, フィルファクター (FF) の向上もあり, η はほぼ同等の 水準になっていると言える. また, プラズマ処理を施し た 250°C 焼成 DSSC は, UV 処理のものや未処理のもの に比べて V_{sc} が向上している. 今のところ原因は分かっ ていないが, プラズマ処理でのみ生成される N 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 ドープされた酸化チタンはエネルギーバンドが広くなっ たという報告がある^{22,23)}.

次に,各提案手法の処理時間について述べる.直接プ ラズマ処理は短時間で高い処理効果が得られる反面,10 分以上の長時間処理ではガラス基板自体にダメージを与 え,逆にηが低下する¹⁵⁾.このことから処理時間は5分 間とし,基板にダメージを与えない間接プラズマ処理を 事前に行うことで直接プラズマ処理の効果向上を図って いる.

低圧水銀ランプUV 処理とエキシマランプUV 処理の 処理時間の長さとη向上効果の関係をFig. 10 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.UV 処理なしの250°C 焼成 DSSC のη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ηは急激に増加し,1時間以上の照射



Fig. 10 Conversion efficiencies of DSSCs.Broken line represents η of 500°C sintered DSSCs.

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ηに達する.一方エキシマランプは1分以上 の照射でη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 η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)の数十 倍の密度の活性種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UV処理と同様な効果 が得られると考えられる.どちらのUV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、Fig. 10でもわかるようにηが頭打ちになっていることから、 上記の処理時間でUV処理による効果は飽和していると 言える.

4. 結 論

本稿では低圧水銀ランプUV 処理法と間接プラズマ処 理法を併用して,DSSCの低温焼成技術に有効な酸化系 活性種の特定を行った.その結果OH,Oのどちらにも, 低温焼成後にO₃でバインダ除去したDSSCのηを大き く向上させる効果があることがわかった.また,先行研 究で開発したプラズマ処理および低圧水銀ランプUV 処 理と,本稿の提案手法であるエキシマランプUV 処理を 比較した.その結果,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.この大幅な処理時 間短縮により,UV 処理を用いたDSSCの低温焼成法は 実用化に向けて大きく進歩したと言える.

参考文献

- B. O'regan and M. Grätzel : A low-cost, highefficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature, **353** (1991) 737
- M. Grätzel : Photoelectrochemical cells. Nature, 414 (2001) 338
- T. Miyasaka and Y. Kijitori : Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO₂ Layers. J. Electrochem. Soc., 151 (2004) 1767
- S. Uchida, M. Timiha, H. Takizawa, and M.Kawaraya : Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation. J. Photochem. Photobiol.A., 164 (2004) 93
- 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
- 6) L. Y. Lin, P. C. Nien, C. P. Lee, T. W. Tsai, M. H.Yeh, R. Vittal, and K. C. Ho: Low-Temperature FlexiblePhotoanode and Net-Like Pt Counter Electrode for Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. C., **114** (2010) 21808.
- A. Vomiero, V. Galstyan, A. Braga, I. Concina, M.Brisotto, E. Bontempi, and G. Sberveglieri : Flexible dye sensitized solar cells using TiO₂ nanotubes. EnergyEnviron. Sci., 4 (2011) 3408
- X. C. Zhao, H. Lin, X. Li, and J. B. Li : The effect of compression on electron transport and recombination in plastic TiO₂ photoanodes. Electrochim. Acta., 56 [18] (2011) 6401
- T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, and H.Arakawa : Highly efficient plastic substrate dyesensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO₂ photoelectrodes. Chem. Commun., 45 (2007) 4767
- Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H.Arakawa : Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. Coordin. Chem.Rev., **248** (2004) 1381
- 11) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H.Sugihara, and H. Arakawa : Highly efficient photonto-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. Sol. Energ.Mater. Sol. C, 64 [2] (2000) 115
- 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. Energ. Mater. Sol. C, 94 [5] (2010) 812

- 13) T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka : UV Light-assisted Chemical Vapor Deposition of TiO₂ for Efficiency Developmentat Dyesensitized Mesoporous Layers on Plastic Film Electrodes.Chem. Lett., **32** (2003) 1076
- 14) T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka : Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation. J. Photochem. Photobiol. A, **164** (2004) 187
- 15) S. Zen, Y. Teramoto, R. Ono, and T. Oda : Development of Low-Temperature Sintering Technique for Dye-Sensitized Solar Cells Combined with Dielectric Barrier Discharge Treatment. Jpn. J. Appl. Phys., **51** [5] (2012) 056201
- S. Zen, D. Saito, R. Ono, and T. Oda : Lowtemperature-sintered Dye-sensitized Solar Cell Using Surface Treatment of TiO₂ Photoelectrode with Ultraviolet Light. Chem. Lett., 42 [6] (2013) 624
- J. R. Vig : UV/ozone cleaning of surfaces. J. Vac. Sci.Technol.
 A, 3 (1985) 1027
- 18) 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
- 19) 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, HO₂ and RO₂ radicals.Geophys. Res. Lett. 27 (2000) 1651
- 20) K.Yoshino, W.H. Parkinson, K. Ito, and T. Matsui : Absolute absorption cross-sections measurements of Schumann-Runge continuum of O₂ at 90 and 295 K.J. Mol. Spectrosc., 229 (2005) 238
- 21) 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. Chemical Physics, 211 (1996) 387
- 22) J. Weidmann, Th. Dittrich, E. Konstantinova, I.Lauermann, I. Uhlendorf, F. Koch : Insuence of oxygen and water related surface defects on the dye sensitized TiO₂ solar cell. Sol. Energy. Mater. Sol. Cells, **56** (1999) 153
- 23) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S.Sugihara, K. Takeuchi : Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. J. Mol. Catal. A, **161** (2000) 205