

1. はじめに

地球温暖化防止の面から自然エネルギーへの期待は高まる一方だが、太陽光発電は世界をリードする日本でさえ現状では 60 万 kW、全エネルギー消費量の 1% にも満たない。次世代の発電システムの開発は待ったなしの状況にあるが、飛躍への課題は一にも二にもコストである。こうした背景において、「色素増感太陽電池」と呼ばれる新型の光電池が注目されるようになった。この電池は半導体用高純度シリコンを一切使わず、ヨウ素溶液を介したシンプルな電気化学セル構造を持つのが特徴である。また作製に大掛かりな設備を必要としないことなどから、低コストの太陽電池として大きな期待が寄せられている。

中でも本電池のフィルム化・プラスチック化は一つの悲願でもあった。なぜなら、透明電極にガラスではなく PET 樹脂等が使用できれば更にコスト低減が計れるばかりでなく、大面積化や曲面への対応が見込めるからである。即ち、これまで電力用途として屋外では主に屋根上に設置するしかなかったものが、軽量性を生かして建物の壁面も利用可能になるなど、大きな用途の拡大が期待できる。難しさは、酸化チタン粒子から構成される膜を焼成しなければいけないが（通常 500 °C 1 h）、樹脂基板は痛めないようにしなければならない所にある。本研究では特殊なマイクロ波を用いて酸化チタン膜のみを選択的に加熱することでこれを実現した（図 1）。

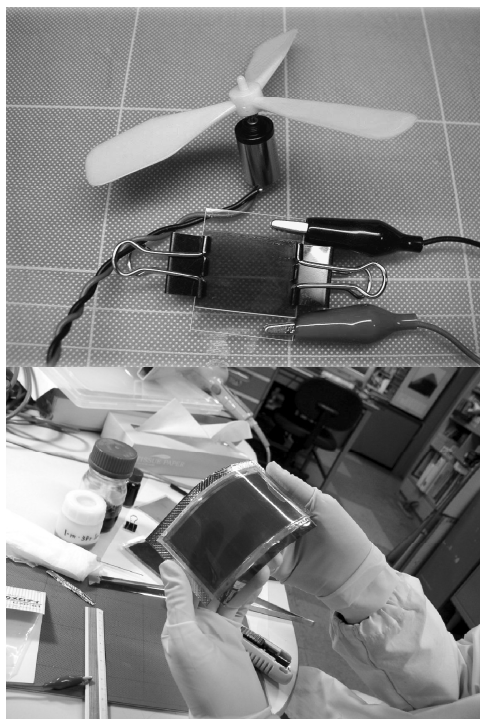


図 1 従来型ガラス板電極の色素増感太陽電池（上）とフィルム状色素増感太陽電池（下）

2. マイクロ波の特徴と加熱原理

これまで、上述の酸化チタン膜の焼成には電気炉が用いられてきた。電気炉加熱では高温になった空気からの熱伝導により物質が加熱されるが、マイクロ波を用いた場合はこれと異なり、物質自身がマイクロ波を吸収することで加熱される。より具体的には、マイクロ波の照射により被照射物質の電気双極子がマイクロ波の持つ電界に応じて向きを揃えようとするが、周波数が高くなるにつれて追従できなくなり、振動や回転による分子相互の摩擦として発熱する。このエネルギー損失が“誘電損失”であり、被照射物質が吸収するエネルギー(P)は以下の式で表される。

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta E^2 V_s \theta \quad [W] \quad (1)$$

ここで f は周波数 [GHz]、 ϵ_0 は真空の誘電率 [$F \cdot m^{-1}$]、 ϵ_r は比誘電率 [-]、 E は電界強度 [$V \cdot m^{-1}$]、 V_s は体積 [m^3]、 θ は形状係数 [-] である。この式より照射波長(周波数)領域に誘電損失($\epsilon_r \tan \delta$)を持たない物質は加熱されないことが分かる。即ち、金属(→ 反射)や有機物(→ 透過)等、照射するマイクロ波の波長領域に誘電損失をもたないものはいくらエネルギーを投入しても加熱されない。この性質を利用すれば選択的な加熱が可能になり、プラスチック基板上の酸化チタン膜を焼成することができると期待される。また物質内部が直接加熱されることから、従来の電気炉加熱に比べてはるかに短時間で焼成できるのも大きな特徴である。

図2に本実験で使用したマイクロ波照射装置の写真を、表1に装置の仕様を示す。中央、筒状のチャンバーが焼結炉で、後ろの四角い部分が発振装置である。本装置の発信周波数は28 GHzで、波長に換算すると10.7 mmである。これは調理用電子レンジで用いられる2.45 GHz、122 mmに比べて1/10以下と短いため、チャンバー内に均一な電磁界分布を

表1 28 GHz マイクロ波焼結装置

形式	: FMS 10 28
製造	: 富士電波工業株式会社
発振周波数	: 28 GHz
発振管	: ジャイラトロン
照射方式	: マルチモード
電磁波出力	: ~10 kW
真空度調節	: ~13.3 Pa (0.1 Torr)

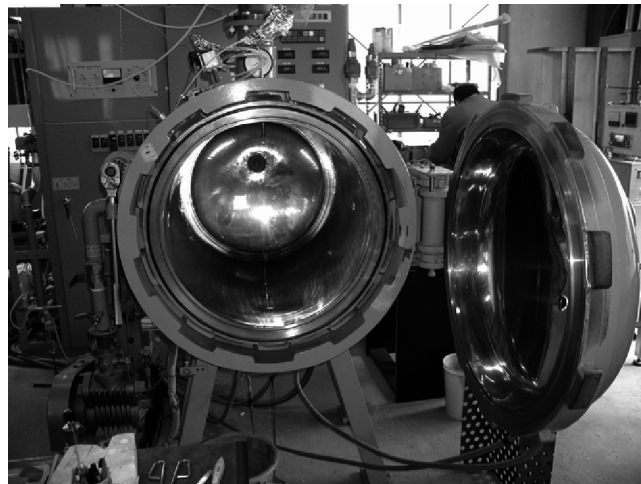


図2 28 GHz マイクロ波焼成装置
富士電波工業(株)製 FMW 10 28

形成しやすく制御が容易である。このため、導電性ガラスやフィルムに対して安定して高い出力でマイクロ波照射することができる。逆に 2.45 GHz では電界分布が不均一なため、熱歪みによるひび割れが生じたり、局所的なプラズマ・スパークが発生したり等の問題が生じ、扱いが難しい。

3. 色素増感太陽電池への応用

実際にマイクロ波照射による酸化チタン膜の焼成を行い、実際にオールプラスチックの色素増感太陽電池として特性評価した結果の一例について述べる。なお、ここでは酸化チタンに P25（日本アエロジル社）粉末を使用し、基板には ITO/PET フィルムを、対極には Pt 蒸着した ITO/PET フィルムを用いた。結果を表 2 と図 3 に示す。

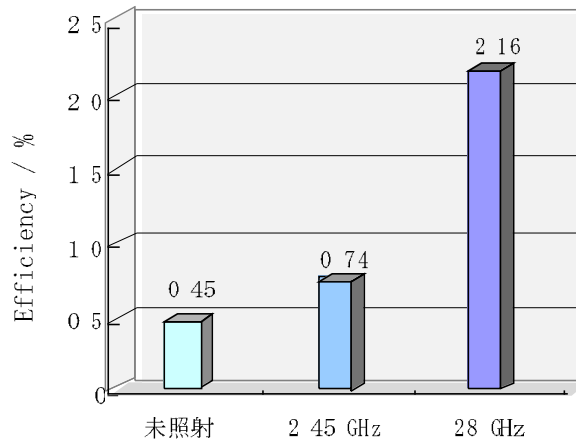
表 2 マイクロ波で焼成したフィルム基板セルの光起電力特性

照射条件	V_{OC} / mV	J_{SC} / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	P_{max} / mW	η / %	FF
未照射*	611	1.28	0.07	0.45	0.57
2.45 GHz†	657	1.76	0.10	0.74	0.64
28 GHz‡	685	4.91	0.24	2.16	0.64

動作面積：*0.148 cm^2 、†0.142 cm^2 、‡0.112 cm^2

評価条件：AM 1.5G、100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

照射前は 0.45 % であったオールプラスチックセルの効率は 2.45 GHz のマイクロ波照射で 0.74 %、28 GHz では 2.16 % まで向上した。



4. 焼成状態の評価

最後に、蛍光寿命測定による酸化チタン膜中の光電子移動と焼成状態との関係について紹介する。図 4 に示すように、 TiO_2 はバンドギャップ

以上の光が照射されると励起し、電子とホールを生成する。電子はその後①蛍光を放出して

【酸化チタン電極】

基板：ITO / PET film, 酸化チタン：P-25 (no binder)

【対極】Pt coated ITO / PET film

【電解液】0.1M LiI, 0.05M I₂, 0.5M TBP, 0.6M DMP11 / Acetonitrile

図 3 マイクロ波照射で酸化チタン膜を焼成したオールプラスチックセルの光電変換効率

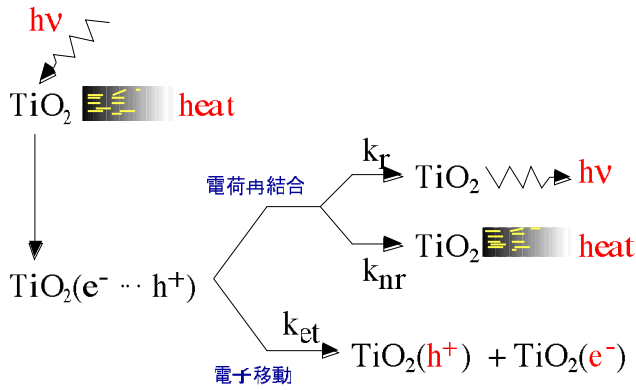


図4 光励起した TiO₂ の緩和過程

再結合、②熱を放出して再結合、③隣接する粒子に移動の三つの過程に大別される。

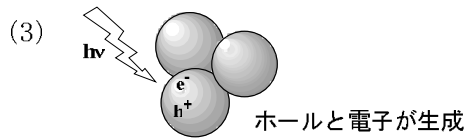
それぞれの速度定数を k_r , k_{nr} , k_{et} とすると、蛍光寿命は次の式(2)で表される。

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{et}} \quad (2)$$

一連の過程は TiO₂ の焼成状態すなわちバンドの状態密度を反映するので、蛍光寿命測定から焼成状態および電子移動に関する知見が得られると考える。TiO₂ の放射遷移の過程は多数あると考えられるが、ここでは二次の指数関数、式(3)で減衰曲線全体をフィッティングし、平均発光寿命 $\langle \tau \rangle$ 式(4)について検討した。

$$[A^*] = [A_1]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + [A_2]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3)$$

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (4)$$



励起光 395 nm、タイムスケール 5 ns、パルス幅 25 ps、観測センター波長 505 nm の条件で測定を行ったところ、電気炉 (300 °C, 500 °Cで 1 h) もしくはマイクロ波 (0.5 kW で 1, 5 min) で焼成した TiO₂ 電極の平均発光寿命はそれぞれ順番に 1.32, 2.60, 1.08, 2.11 ns であった。焼成方法による大

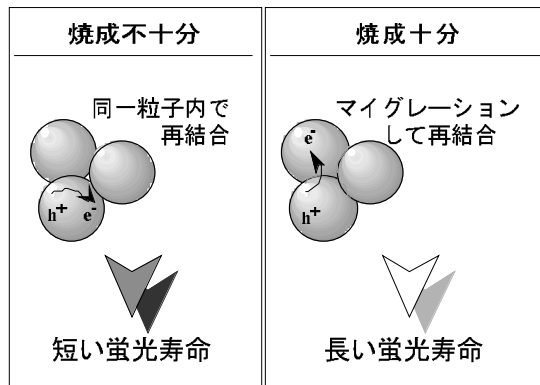


図5 焼成状態による平均発光寿命変化の模式図

きな違いはなく、平均発光寿命は焼成が不十分な場合には短くなり、焼成が進んだ条件では長くなる傾向を示した。この理由は図5に示す様に、焼成が不十分な場合には光照射により生成した電子とホールが同一粒子内で再結合しやすいのに対し、焼成が十分な場合には粒子間の接触が改善されることで、マイグレーションしてから再結合する割合が増えるためと解釈される。

このことは発光強度の変化からも裏付けられ、図6に示す通り、より高温あるいは高マイクロ波出力の条件下での焼成が十分に進んでいると思われる試料では発光強度の減少が観察される。即ち、キャリア同士の再結合確率が減るためこのようなことが起きたと考えられる。

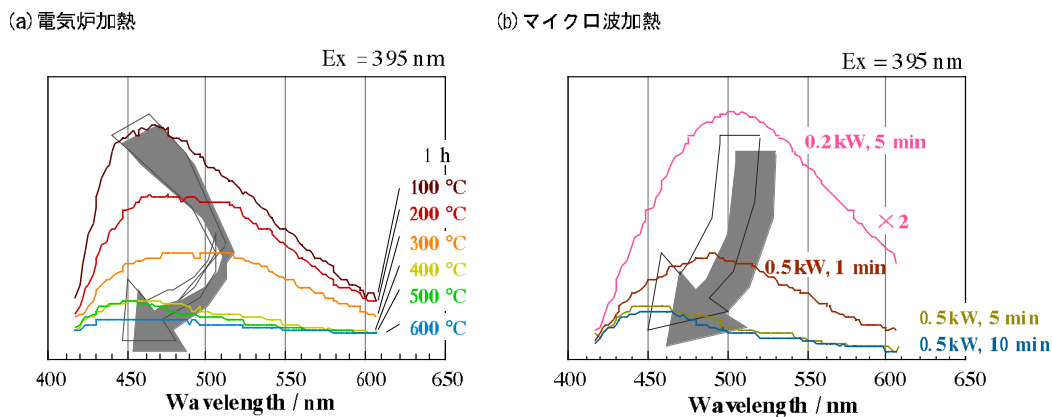


図6 種々の加熱条件下における酸化チタン膜の発光プロファイル

興味深いのは発光スペクトルで、焼成の進行状況に伴いスペクトルの中心波長に違いが見られた。電気炉 300 °C・500 °C、マイクロ波 1 min・5 min で焼成した電極の発光スペクトルのピーク波長はそれぞれ 490・445、490・

450 nm であった。このピーク波長に対して同電極を用いて色素増感太陽電池を構成した時の光電変換効率をプロットした結果を図7に示す。マイクロ波加熱・電気炉加熱、いずれも効率が数%程度の焼成が不十分な条件ではピーク波長は長く、焼成が進み効率も向上するにつれてピーク波長は短波長側にシフトした。これは TiO₂ の結晶化が不十分な時には伝導帯が広がりバンドギャップが狭くなっているが、焼成が進むことで状態密度が収束しバンドギャップが広がるため（本来の理想

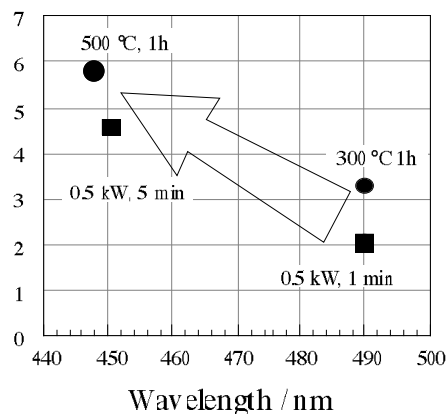


図7 電気炉およびマイクロ波で焼成した TiO₂ 膜電極の光電変換効率と蛍光スペクトルのピーク波長との関係

的な TiO_2 の値に近づくため)、発光スペクトルのピーク波長が短波長側へシフトしたためと考えられる。以上の平均発光寿命および蛍光スペクトルの焼成条件に伴う変化は、蛍光寿命測定が酸化チタン膜の焼成状態を評価する指標になることを示唆している。

5. 終わりに

ここでは 28 GHz マイクロ波照射という特殊な方法を用いて、ナノ結晶酸化チタン膜の焼成について紹介した。またその選択加熱性からプラスチック基板へも適用でき、塗布技術との組み合わせによってオールプラスチックセルへの展開も可能であることを実証した。図 8 は本法で得られたセルの写真である。大きさは $20 \times 40 \text{ cm}^2$ のほぼ B4 サイズで、大面積化に挑戦した最初の試作品である。実際の生産現場においても、マイクロ波加熱は短時間で焼成が可能なることから、生産性向上と



図 8 世界最大級 (B4 サイズ) のオールプラスチック型色素増感太陽電池

いう意味でも大きなアドバンテージがある。フィルム型の色素増感太陽電池が実用化に至るには性能とコストと耐久性の全てをバランスさせる必要があり、まだまだ解決すべき課題も多いが、軽い・薄い・フレキシブルで柔らかいという特徴を生かした用途開発も含めて今後の展開が大いに期待される。

参考文献

- 1) B. O' Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991)
- 2) 宮本正司, 佐治他三郎, 筋原裕一ら, "セラミックスの高速焼結技術", (株) ティー・アイ・シー (1998).
- 3) T. Kimura, H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2961 (1998)
- 4) M. Iwasaki, H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo and M. Shimada, *J. Mater. Chem.*, 8, 2765 (1998)
- 5) H. Takizawa, K. Uheda and T. Endo. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2321 (2000)
- 6) H. Takizawa, N. Haze, K. Okamoto, K. Uheda and T. Endo, *Mat. Res. Bull.*, 37, 113 (2002)
- 7) H. Takizawa, M. Iwasaki, T. Kimura, A. Fujiwara, N. Haze and T. Endo, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 27(1), 51 (2002)
- 8) S. Uchida, M. Tomiha, N. Masaki, A. Miyazawa and H. Takizawa, "Preparation of TiO_2 nanocrystalline electrode for dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 81/1, pp.135-139 (2004)
- 9) S. Uchida, M. Tomiha, N. Masaki, A. Miyazawa and H. Takizawa, "Flexible Dye-Sensitized Solar Cells by 28 GHz Microwave Irradiation.", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 164, 93-96 (2004)
- 10) 内田 聡, "色素増感太陽電池の量産化に向けた課題と基礎技術", *エコインダストリー*, 6(7), 5-16 (2001).
- 11) 内田 聡, "色素増感太陽電池の縁", *テクノニュースちば*, 7月号, 8-9 (2001).
- 12) 内田 聡, "色素増感太陽電池に向けた酸化チタンペーストの調製と界面化学", *ニュースレター / 日本化学会コロイド界面科学部会*, 27(1), 2-5 (2002).
- 13) 内田 聡, "粉末試料での電極作製", *Electrochemistry*, 71(4), 292-294 (2003).
- 14) 内田 聡, 富羽 美帆, 正木 成彦, "色素増感太陽電池に向けたナノ酸化チタンコロイド

の水熱合成”, 機能材料, 23(6), 51-57 (2003).

- 15) 富羽 美帆, 内田 聡, 滝澤 博胤, “28 GHz マイクロ波による酸化チタン膜の焼成と色素増感太陽電池への応用”, 機能材料, 23(6), 58-63 (2003).
- 16) 富羽 美帆, 内田 聡, 滝澤 博胤, “28 GHz マイクロ波を利用したフィルム状色素増感太陽電池の作製”, マテリアルステージ, 3(5), 42-51 (2003).
- 17) 内田 聡, “酸化チタンナノチューブの水熱合成”, 色素増感太陽電池の最新技術と普及への課題(NTS出版), 第7稿, 168-193 (2003).
- 18) 内田 聡, “酸化チタン電極の最適化”, Electrochemistry, 72(1), 891-895 (2004).
- 19) 内田 聡, 富羽 美帆, 長塩 尚之, “電子線照射によるナノ酸化チタン粒子の焼成と色素増感太陽電池への応用”, エコインダストリー, 9(2), 5-10 (2004).
- 20) 正木 成彦, 内田 聡, “ナノチューブを利用した色素太陽電池!”, 化学, 59(3), 58-59 (2004).
- 21) 内田 聡, “軽い、薄い、フレキシブルで柔らかい次世代型色素増感太陽電池”, ハイテクインフォメーション, 151, 14-18 (2004).
- 22) 富羽 美帆, 内田 聡, 滝澤 博胤, “マイクロ波焼結による酸化チタン多孔質膜の接合”, セラミックス, 39(6), 435-438 (2004).
- 23) 実平 義隆, 内田 聡, 落合 満, 鈴木 茂, “色素増感太陽電池に使用される酸化チタン粉末”, J E T I, 52(9), 43-46 (2004)
- 24) 内田 聡, “電子線利用による色素増感光電池のプラスチックフィルム化” 薄膜太陽電池の開発最前線(NTS出版), 第4章, 240-253 (2005).