

太陽電池電極と光触媒用酸化チタンの開発

1) 酸化チタン薄膜による Si 太陽電池の PID 抑制

一ノ瀬 弘道¹、釘島 裕洋¹、原 浩二郎²

¹ 佐賀県窯業技術センター

² 独立行政法人産業技術総合研究所

Si 太陽電池の PID の原因と考えられるフロントガラスから Si 表面への Na 化学種の拡散を抑制するため、ペルオキシチタン液、アナタースゾル、SiO₂ ゾル含有ペルオキシチタン液を原料とした薄膜をフロントガラス内面上に 200℃以下で形成した。PID 促進試験を行った結果、薄膜を施した太陽電池モジュールでは Na 化学種の拡散量が減少し、著しい PID 抑制効果が認められた。とくにペルオキシチタン液を原料として 200℃で熱処理した膜厚 100、200nm の薄膜の場合がより高い抑制効果を示した。

Study of titanium dioxide for solar cell and photocatalyst

1) Si photovoltaic modules based on titanium dioxide-coated cover glass against potential-induced degradation

Hiroichi Ichinose¹, Masahiro Kugishima¹, Kohjiro Hara²

¹ Saga Ceramics Research Laboratory

² Research Center for Photovoltaic Technologies, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Potential-induced degradation (PID) of crystalline Si photovoltaic module was estimated by applying -1000V from cover glass to Si cell at 85°C. Concentration of Na-species on Si cell surface rather increased after PID test, and solar energy-to-electricity conversion efficiency decreased remarkably. When titanium dioxide thin films were coated onto the inside of the cover glass, prepared at 200°C using peroxotitanium complex, anatase sol and a mixture of peroxotitanium complex and SiO₂ sol, Na-species diffusion from cover glass to Si cell surface and PID were significantly prevented. Especially thicker film more than 100nm using peroxotitanium complex was sufficient to completely suppress PID.

1. はじめに

太陽電池は光エネルギーを直接電気に変換することができるため、クリーンで再生可能なエネルギー源のひとつとして世界で普及が進んでいる。多結晶 Si 型モジュールを組み合わせた太陽電池パネルが最も一般的に利用され、さらに多数のパネルを結合したメガソーラー発電は大電力を得る手段として非常に期待されている。この太陽電池による電力供給をさらに推進するためには、モジュール変換効率(η)の改善、システム全体の耐久性向上、生産コストの低減が大きな課題となっている。

最近、Si 太陽電池モジュールを直列に多数結合し高電圧を発生させるシステムで potential-induced degradation (PID)、つまりシステムの変換効率が著しく低下するという問題が報告された^{1,2)}。この現象は、高温、高湿度下で高

電圧がモジュールに印加されると、フロントガラス中の Na⁺等のイオンが Si セル上に拡散し発電を阻害するためであると言われている³⁾。

この Na イオン化学種の Si セル上への拡散を長期間防ぐ太陽電池を得るには、フロントガラス表面に緻密な透明セラミックス膜を拡散防止膜として形成することが有効であると考えられる。安価に透明セラミックス薄膜を形成するには塗布液を用いた大気中の熱処理が望ましいが、フロントガラスである強化ガラスの耐熱温度は約 200℃であり、一般にその温度では緻密な薄膜形成が困難であるという問題がある。

ペルオキシチタン液は比較的安価であり 200℃以下で緻密で透明な非晶質酸化チタン薄膜を形成することができる⁴⁾。本研究では、ペルオキシチタン液あるいはアナタ

ースゾルを主原料として 200℃以下で透明薄膜をフロントガラス表面に形成することによって、高電圧バイアス下で起きるNa化学種の拡散を抑制し、PIDを防止することを試みた⁵⁾。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作成

標準太陽電池パネル用フロントガラス(Asahi Glass Co.,Ltd., soda lime glass, 180x180x3.2mm)のSiセル側のエンボス面上に、一定量の 0.1mol/L のペルオキシチタン液⁴⁾及びアナタースゾル液⁴⁾をそれぞれ塗布乾燥し、100、150、200℃で1時間熱処理した。塗布量はTiとして12、23、46 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、それぞれ最終的な膜厚は約50、100、200nmである。その他の塗布材料として、SiO₂(日産化学工業社製コロイダルシリカスノーテックスN)50mol%含有ペルオキシチタン液も用いた。塗布量は蛍光X線分析、熱処理後の結晶相は粉末X線回折(XRD)によって測定した。

2.2 太陽電池モジュールの作成

多結晶 p-Si 太陽電池セル(Q.Cells Co., 156x156x0.18mm)を2枚のEVAフィルム(fast-cure type)で挟み、上部にフロントガラス、下部にバックシート(PVF/PET/PVF)を配し、ラミネーター(LM-50x50、NPC Inc.)を用いて真空下、135℃、15分間処理してラミネートした。図1に酸化チタン薄膜を施したモジュールの概念図を示す。

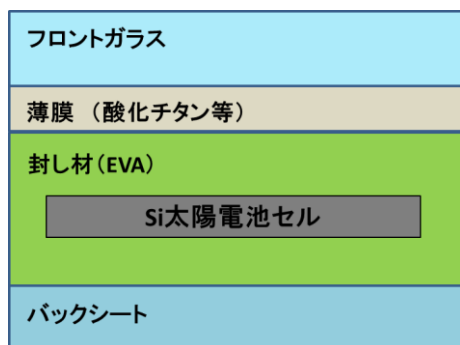


図1 酸化チタン薄膜を導入したSi太陽電池モジュールの概念図

2.3 PID テスト

フロントガラスを覆うようにAl板(0.3~0.5mm)を電極と

して密着させ、セルに向かって-1,000Vのバイアスを2時間印加した。湿度はとくに制御しなかったが85℃で約RH2%であった。PIDテストの前後の変換効率(η)はソーラーシミュレーター(Yamashita Denso Co., YSS-150A、1000W Xe lamp、AM filter)を光源としてI-V曲線を測定することによって算出した。

3.結果と考察

3.1 ペルオキシチタン薄膜の結晶化

図2に熱処理したペルオキシチタン薄膜のXRDパターンを示す。既報⁴⁾と同じように100℃と200℃では、非晶質で層状であるペルオキシチタン水和物や酸化チタンの層間隔に由来する底面反射が $2\theta=10^\circ$ 付近に認められた。300℃以上ではアナタースに結晶化した。アナタース薄膜は光触媒活性を示し樹脂製の封し材(EVA)を劣化させる可能性があるため、PIDテストに供する膜の熱処理温度は200℃以下とした。

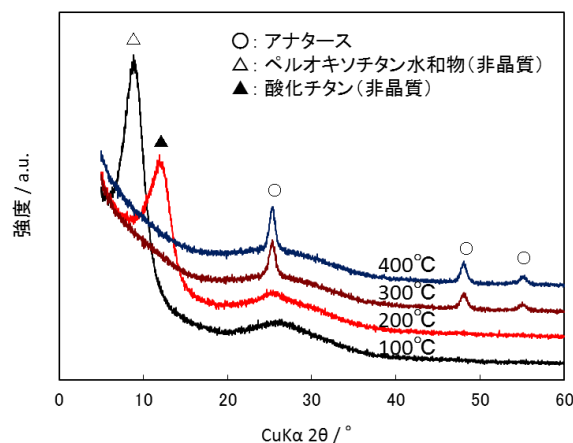


図2 ペルオキシチタン薄膜の熱処理温度毎のX線回折パターン。

3.2 PID

HoffmannとKoehl⁶⁾はフロントガラス表面にAlフォイルを密着させて高電圧を印加するとPID現象が非常に加速されることを見出している。本実験もAl板を用いた同じ試験で短時間の耐久試験を行った。図3に標準のSi型太陽電池モジュールのPIDテスト(-1000V、85℃、2h)前後のI-V曲線を示す。 η の値は試験前15.9%であったが、試験後は0.6%と大きく低下した。逆に電圧バイアスを+1000VとするとPID現象はまったく起こらなかった。PID現象前後のSi表面のSIMS分析によれば、PID現象後にはNa化学種(Na^+ 、 Na_2OH^+ 、 Na_3CO_3^+)がかなり増大していることが

判明した。また、 Na^+ の代わりに K^+ を含むガラスを用いた場合には PID 現象は起きなかった。これらの結果から、PID の原因はフロントガラスからの Na 化学種の拡散であることが示唆された。

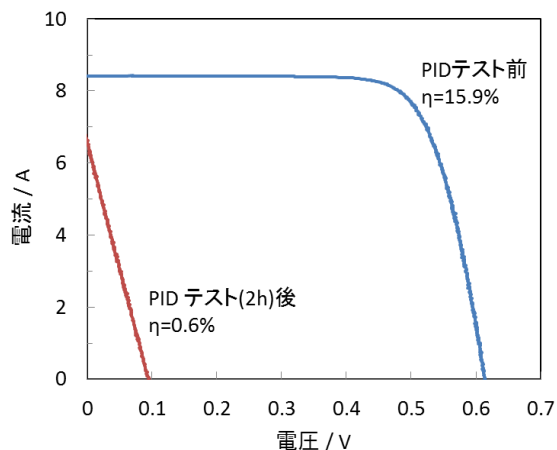


図3 Si 太陽電池の PID テスト前後の V-I 曲線
光源: Solar simulator AM 1.5G, 100 mW/cm².
PID テスト条件: -1000V, 85°C.

3.3 酸化チタン薄膜による PID 現象抑制効果

太陽電池用のフロントガラスは表面強化されており、常用温度の上限は約 200°C である。そのため、薄膜の熱処理温度は 200°C 以下であることが要求される。そこ 200°C 以下で酸化チタン薄膜を形成することができるペルオキシチタン液及びそのペルオキシチタン液を水熱して得られるアナターズルを主原料とした薄膜を 200°C 以下でフロントガラス内面に形成し、PID 現象の原因であると考えられるフロントガラスからの Na 化学種拡散の遮断を試みた。

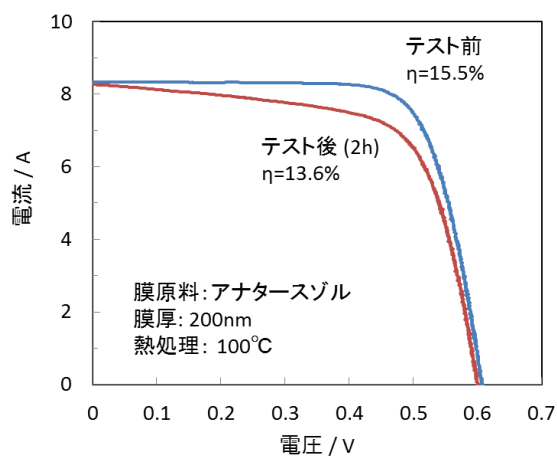


図 4 にアナターズルを用いてフロントガラスエンボス面に膜厚 200nm の薄膜を形成した場合の PID テストの結果を示す。薄膜がない場合と比較すると著しい PID 抑制効果が認められた。また、薄膜の熱処理温度が 100°C よりも 200°C の方がより高い効果が認められ、変換効率 η の維持率は 95.5% であった。

図 5 にペルオキシチタン液を原料とした場合の PID テストの結果を示す。膜厚 200nm の場合、PID テスト後の η の維持率は 96.8% となり、アナターズルの場合より高い PID 抑制効果が認められた。膜厚 100nm でも η の維持率は 95.5~97.5% と高い値であった。しかし、膜厚が 50nm の場合は、51%~68.1% と低下した。PID テスト前後のモジュールの電光変換効率 (EL) を測定すると、膜厚 100nm 以上で EL の変化はほとんどなくなった。つまり、100nm 以上の膜厚ではフロントガラス中の Na 化学種の Si 表面上への拡散が著しく抑制されていることが示唆された。

酸化チタン薄膜を塗布すると η が 1~3% 程度低下する。その理由は、酸化チタン膜の高い屈折率に起因する入射光の反射と吸収による光の透過率低下の影響があるためである。そこでペルオキシチタン液に 50mol% SiO_2 を混合した液で薄膜形成した場合の PID テストを行った。その結果を図 6 に示す。 η の維持率は 87~91% で酸化チタンのみの膜より低下した。これは、 SiO_2 の粒径が約 20nm であるためペルオキシチタン膜の場合より薄膜の緻密さが低下し、 Na 化学種の拡散防止能力が低下したためであると考えられる。

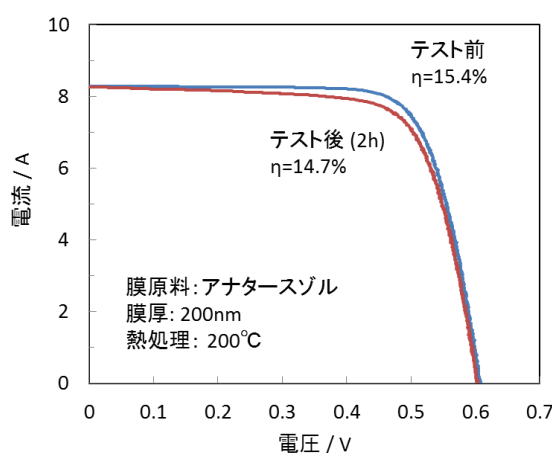


図4 Si 太陽電池の PID テスト前後の V-I 曲線
拡散防止膜あり (原料: アナターズル)

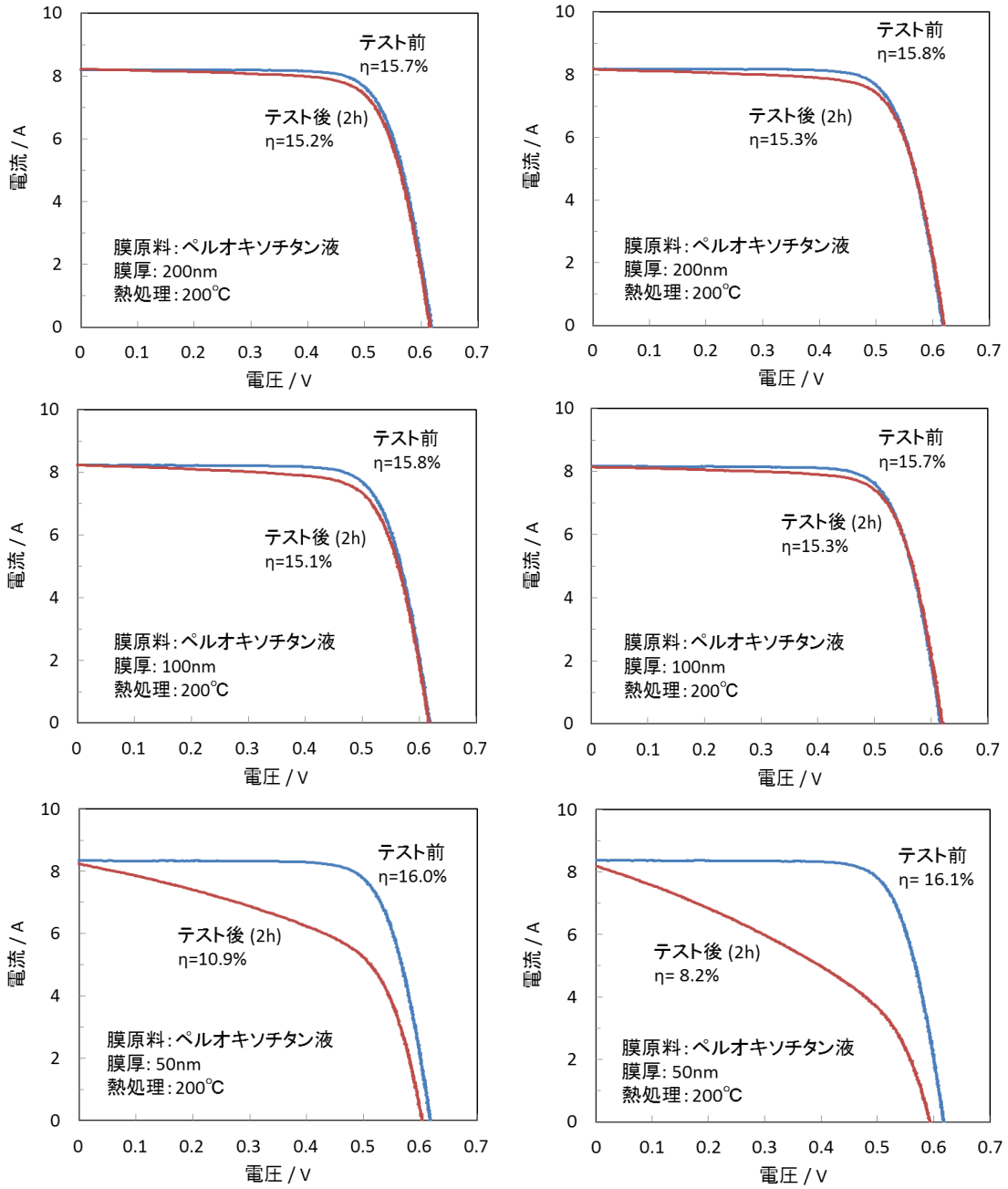


図5 Si太陽電池のPIDテスト前後のV-I曲線
拡散防止膜あり(原料:ペルオキシチタン液)

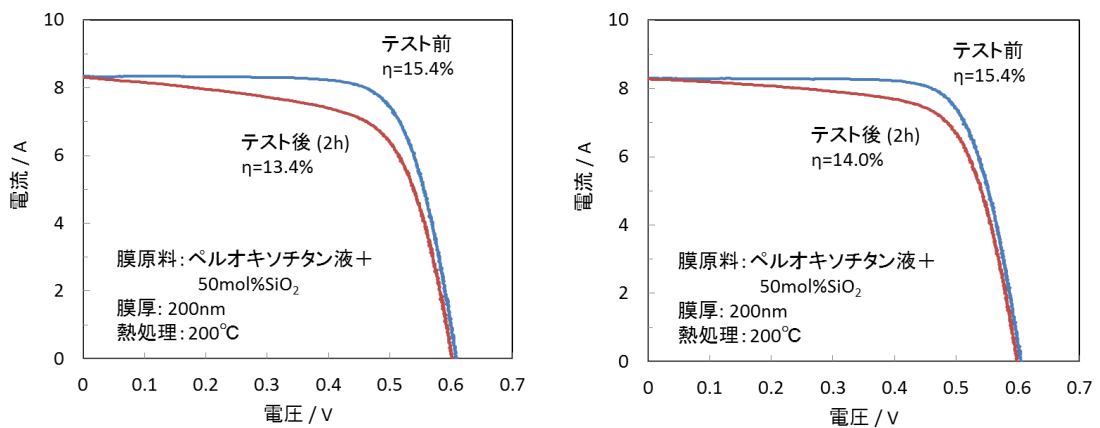


図6 Si太陽電池のPIDテスト前後のV-I曲線
拡散防止膜あり(原料:ペルオキシチタン液+50mol%SiO₂)

これまで、PID 現象抑制は SiO_2 や SiNx のようなシリコンベースの薄膜によっても試みられている^{7,8)}。現在の段階ではそれらの薄膜材料と本研究で使用したものとの PID 抑制効果の優劣は検討しておらず、今後のさらなる詳細な研究が必要である。

4. まとめ

太陽電池の PID の原因のひとつとして、フロントガラスからの Na 化学種の拡散であることが示唆された。また、経済的に安価な改善方法として 200℃で緻密となるペルオキシチタン液やアナタースゾルを原料とした酸化チタン薄膜の形成が有効であることを示すことができた。とくにペルオキシチタン液のみで形成した膜厚 100nm 以上の酸化チタン薄膜の PID 抑制効果は顕著であった。太陽光発電における PID は深刻な問題であり、今後はさらにどのような薄膜がより効果的であるのかを詳細に検証していく必要がある。

(本研究の一部の内容は The Royal Society of Chemistry Advances 誌上で既に発表されたものである⁵⁾。また、太陽電池モジュールの作成、PID 試験、SIMS 分析、EL 観察は産総研九州センターにおいて行われた。)

参考文献

- 1) S. Pingel, O. Frank, M. Winkler, S. Daryan, T. Geipel, H. Hoehne and J. Berghold, Proc. the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, p.2817-2822 (2010).
- 2) H.-C.Liu, C.-T.Huang, W.-K.Lee and M.-H.Lin, Energy Power Eng., 5, 455-458 (2013).
- 3) J. Bauer, V. Naumann, S. Großer, C. Hagendorf, M. Schütze and O. Breitenstein, Phys. Status Solidi RRL, 6, 331-333 (2012).
- 4) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 715-718 (1996).
- 5) K. Hara, H. Ichinose, T. N. Murakami and A. Masuda, The Royal Society of Chemistry Advances, 4, 44291-44295 (2014).
- 6) Hoffmann and Koehl, Prog. Photovoltaics, 22, 173-179 (2014).

- 7) J. Zita, J. Maixner and J. Krysa, J. Photochem. Photobiol., A, 216, 194-200 (2010).
- 8) E. Aubry, J. Lambert, V. Demange and A. Billard, Surf. Coat. Technol., 206, 4999-5005 (2012).