

—論文—

ポーラス酸化チタン皮膜形成上の 結晶形制御法とDSCへの展開

近畿大学 理工学部 藤野隆由

1. 緒言

近年、太陽電池は無限に存在する太陽エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換でき、環境に対して負荷の大きい排出物が生成しない点から、環境配慮型エネルギーという点で注目されている。その中でも色素増感型太陽電池（DSC）は軽量で、Si型太陽電池より大幅なコストダウンが期待できる。DSCは有機色素を用いて光起電力を得る太陽電池で、ルテニウム錯体などの色素を吸着させた酸化チタン層とPtを蒸着したガラス電極で電解質を挟み込んだ単純な構造を有している^{1)~8)}。一般的に、酸化チタン層はアナターゼ型酸化チタンであり、光触媒活性、安定性、持続性、無害性などに優れている^{9)~11)}。本来、酸化チタンは粉末状で得られるため、従来のDSCではガラス板上に固定化が行われているので耐久性が低いという問題点がある。

一方、軽量かつ剛性に優れ、熱的、化学的に安定であり耐食性に優れているチタンの基板に酸性溶液中で火花放電を伴うアノード酸化処理を施すことで、アナターゼ型酸化チタンの単一皮膜の作製が可能であるとわかっている。

そこで、チタン粉末をガラス板に塗布した従来のDSCよりも耐久性、密着性、安定性のあるDSCを作製するため、本研究では、チタンアノード酸化皮膜を用いたDSCを作製し、そのI-V特性について検討した。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

チタン板（1種 270C）
硫酸（関東化学(株)製、特級）
フッ化水素酸（森田化学工業(株)製、特級）
ルテニウム 535（フルウチ化学(株)製）
エタノール（関東化学(株)製、特級）
ヨウ素（関東化学(株)製、特級）
硝酸（関東化学(株)、特級）

2.2 装置

バイポーラ電源（KEPCO 製 BOP200-1M 型）
マルチメーター（KEITHLEY 製 2000 MULTIMETER）
X線回折装置（理学電機工業(株)社製 RINT2000）
分光光度計（(株)日立製作所製 U-3900H）

—論文—

超高分解能電解放出走査電子顕微鏡（株日立ハイテクノロジーズ製 S-4800 型）

キセノンランプ照射装置（ウシオ SX-UI501XQ）

日立マイクロスパッタ（株日立灰テクノロジーズ製 E-1030 型）

3. 実験方法

3.1 基材および前処理法

基板として純チタン板（1種 270C、30 × 50 × 0.5 mm）を用いた。前処理として、メタノール中で超音波洗浄を 10 分間行い、脱脂処理を施した。

3.2 チタンアノード酸化処理法

前処理を行ったチタン板を 1.0 M（以降、mol/dm³ を M と示す。）硫酸と 0.1 M フッ化水素酸混合浴中にて、対極は白金板とし 150 ~ 175 V の定電圧電解を 10 分間アノード酸化した後に、723 K で焼成処理を施した。また、アノード酸化処理による皮膜厚さへの影響についても検討した。

3.3 ルテニウム色素吸着操作法

作製したアノード酸化皮膜にルテニウム色素を吸着させるために、ルテニウム色素をアセトニトリル溶媒に溶解させた溶液中で 24 時間吸着処理を施した。

3.4 色素増感型太陽電池（DSC）の作製法

DSC の電極は、ルテニウム色素吸着処理を施したアノード酸化皮膜を対象として、対極に厚さ 0.02 μm 程度の Pt-Pd 蒸着を行った導電性ガラス板を用いた。電解液は、ヨウ素エタノール溶液を用いて DSC を作製した。また、比較対象としてグレッツェル型 DSC を作製した。pH3 に希釈した硝酸溶液中に粉体の二酸化チタンを加えペースト状にしたものを導電性ガラス板上に塗布し、723 K で焼成処理を施した後、ルテニウム色素を吸着させた。また、対極としては、厚さ 0.2 μm 程度の Pt-Pd 蒸着を行ったガラス板を用い、また電解液は上記のヨウ素エタノール溶液を用いて DSC を作製した。

3.5 粉末 X 線回析（XRD）

チタンアノード酸化処理によって得られた酸化皮膜の構造解析を行うため X 線回析を行った。測定条件は、管球に CuK α 線を用い、電圧 40 kV、電流 80 mA とし、操作アングル範囲を 10° ~ 90° とした。

3.6 電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）による表面観察

チタンアノード酸化皮膜の密着性に及ぼす影響を確認するため、走査型電子顕微鏡を用いて、チタンアノード酸化皮膜の表面観察を行った。なお、アノード酸化皮膜表面へ、厚さ 0.02 μm 程度の Pt-Pd 蒸着を行った。

—論文—

3.7 紫外・可視吸収スペクトル分析 (UV-vis)

作製したアノード酸化皮膜を、ルテニウム色素溶液中に 24 時間浸漬させたときの皮膜の光吸収帯を検討するために、波長 300-800 nm の領域で、紫外-可視光吸収スペクトル測定を行った。また、比較対象として、ルテニウム色素溶液およびルテニウム色素溶液未浸漬の基板の測定を行った。

3.8 I-V 特性評価

作製した DSC にキセノンランプを光源として、電流-電圧変換効率 (I-V 特性曲線) を測定し、光エネルギーの電気エネルギーへの光電変換効率を算出した。また、比較対象として、上記のグレッツェル型の DSC の I-V 特性評価も行った。

DSC の光電変換効率評価をするための、等価回路を Fig.1 に示す。

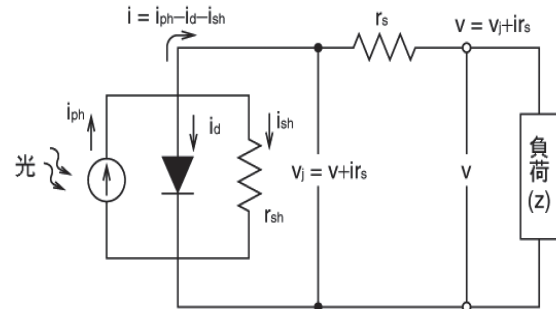


Fig.1 The equivalent circuit of DSC

4. 結果および考察

4.1 チタンアノード酸化皮膜の作製

Fig.1 に電流密度、皮膜厚さおよび電解時間の関係を示した。その結果、電解開始 50 秒まで高電流が流れ、激しく火花放電が起こった。それに伴い急激な皮膜成長が確認された。またそれ以降火花放電は終息し、製膜速度は著しく低下した。電解時間 10 分での皮膜の厚さは約 1.2 μm であった。また、電解中に発生する火花放電はチタン板全面で発生し、非常に均一な皮膜を作製した。その後、10 分以上電解を行っても皮膜の成長は確認できなかった。

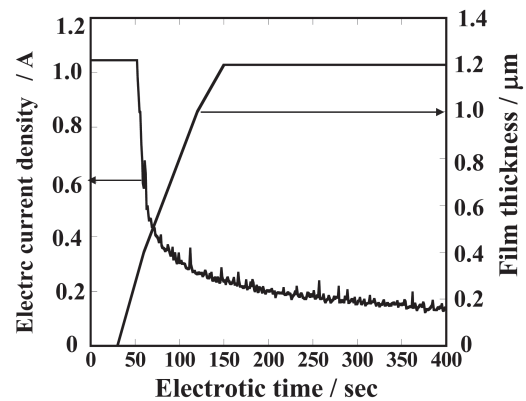


Fig.1 I vs.T and d vs.T curves

4.2 薄膜 X 線回折法 (XRD) 結果

チタンアノード酸化皮膜を同定するため、薄膜 X 線回折装置を用いて皮膜の結晶性を検討した結果を Fig.2 に示した。この結果から、チタンアノード酸化皮膜にはルチル型酸化チタンを含んだアナターゼ型酸化チタンが生成していることが確認できた。この皮膜にはアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタンおよび基板であるチタンの回折ピーク以外は検出されず、低次酸化チタンの存在は確認されなかった。未焼成の酸化皮膜と 723K において焼成処理を施した酸化皮膜を比較した際、焼成によりアナターゼ型酸化チタンの結晶性が向上したことが確認された。また、155V 以上に電圧を上げていくと、ルチル型酸化チタンの生成率が增大することがわかり、したがって、アナターゼ型酸化チタンの結晶性が最も高くなる電解条件が 155V であることがわかった。電圧を上げていくとルチル型酸化チタンが生成した理由として、表面温度の上昇によるものと考えられる。

—論文—

$$(i) \quad J = E (V) \times I (A) \times t (S)$$

上記のジュールの法則 (i) より、電圧を上げていくことによりジュール熱が増大していくことが予想され、チタン基板表面上の温度が増加し、ルチル型酸化チタンが形成されたと考えられる。

4.3 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による表面観察

FE-SEM により作製した皮膜の皮膜表面の観察を行い、結果を Fig.3 に示した。その結果、酸化皮膜は孔径 50 ~ 250 nm の多孔質皮膜であることが確認できた。また、それぞれの電解条件における皮膜を比較した際、皮膜表面状態に変化は見られず、ルテニウム色素吸着後の皮膜と比較した際にも、皮膜表面状態に変化は見られなかった。

4.4 紫外・可視吸収スペクトル分析 (UV-Vis) 結果

Fig.4 にルテニウム色素吸着後の酸化チタン皮膜の UV-Vis 測定結果を示した。色素吸着を行った皮膜はいずれも 530 nm 付近に吸収ピークが確認された。ルテニウム色素の最大吸収ピークは 530 nm 付近に現れる。さらに基板の中で吸収スペクトルが一番大きくなったのは、155 V のアナターゼ型酸化チタンであり、これはルチル型酸化チタンよりもアナターゼ型酸化チタンの方が、触媒能が高いため、ルテニウム色素の吸着量もルチル型酸化チタンよりも高くなることが考えられる。次に 150 V で作製した皮膜は、基板自体が黒く、全吸収していることからルテニウム色素が吸着していないことが予想される。また、全基板に約 420nm に吸収端が認められるが、これはアナターゼ型酸化チタンの吸収端であることが考えられる。

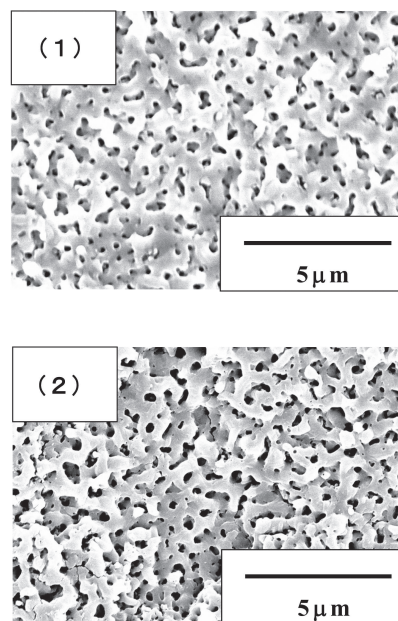
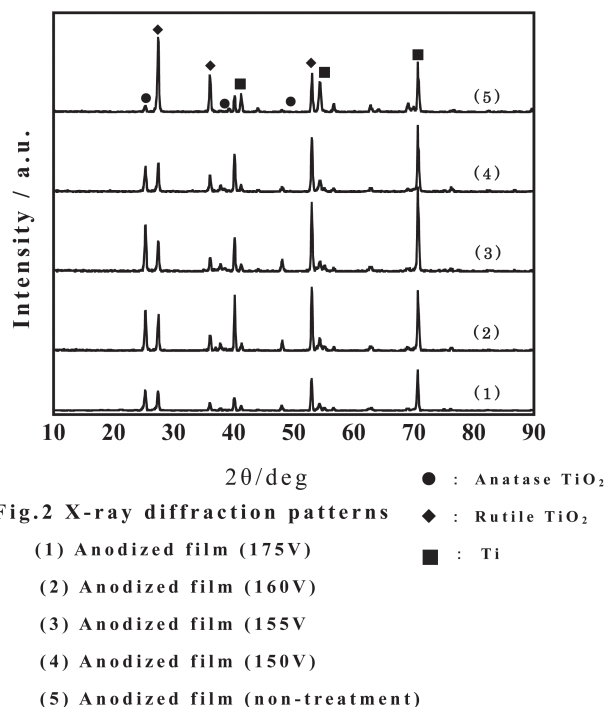


Fig.3 Scanning electron micrographs of the surface of TiO₂ films
(1) Before absorb Ruthenium dye
(2) After absorb Ruthenium dye

—論文—

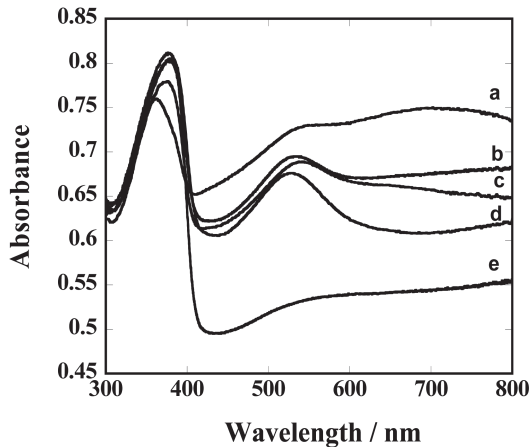


Fig.4 UV-Vis spectra of TiO₂ films which did Ruthenium dye adsorption
 a) Anodized at 150V
 b) Anodized at 155V
 c) Anodized at 160V
 d) Anodized at 175V
 e) Non-treatment

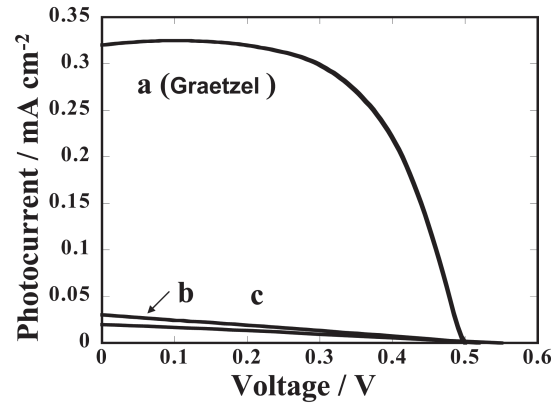


Fig.5 I-V curve for indication of efficiency of DSC using Ti anodized film

- a) Graetzel
- b) Anodized at 155V
- c) Anodized at 175V

4.5 I-V 特性評価結果

作製したDSCのI-V特性曲線を Fig.6 に示した。また、照射した光の波長の照度から、キセノンランプの照射エネルギー (E) は 5.92 mW/cm² であった。

DSCの形状因子 (ff) はI-V特性曲線からの、短絡回路電流 (J_{SC})、開放回路電流 (V_{OC})、最適動作電流 (J_{OPT})、最適動作電圧 (V_{OPT}) より、次式によって与えられる。

$$ff = \frac{J_{OPT} \times V_{OPT}}{J_{SC} \times V_{OC}}$$

さらに、DSCの光電変換効率 (η) は、キセノンランプの照射エネルギー (E)、短絡回路電流 (I_{SC})、開放回路電流 (V_{OC})、形状因子 (FF) より次式で与えられる。

$$\eta = \frac{W_{MAX}}{E} = \frac{J_{SC} \times V_{OC}}{E} \times ff$$

I-V特性曲線からそれぞれの値を求め、形状因子および変換効率を Table1 に示した。Table1より175 Vで作製した酸化チタン皮膜のDSCの光電変換効率は0.0491 %であった。次に、155 Vで作製した酸化チタン皮膜のDSCの光電変換効率は0.0689 %であり、アノード酸化を施したチタン基板を用いても、DSCとして機能することが確認できた。155 Vと175 VのDSCの光電変換効率を比較してみると、

Table-1 Photoelectric conversion efficiency of DSC

	J _{sc} (mA)	V _{oc} (V)	J _{opt} (mA)	V _{opt} (V)	ff	η(%)
a)	0.33	0.5	0.27	0.35	0.58	1.57
b)	0.03	0.5	0.015	0.27	0.27	0.07
c)	0.0198	0.55	0.011	0.26	0.26	0.04

- a) Graetzel
- b) Anodized at 155V
- c) Anodized at 175V

-論文-

155 V の DSC の方が 175 V の DSC よりも光電変換効率が高くなることがわかる。これは、UV-Vis 結果より、155 V の方がルテニウム色素を多く吸着しているため、発電する面積が増大し、光電変換効率が上がったと考えられ、アナターゼ型酸化チタンの方がルチル型酸化チタンよりも光電変換効率が高くなることがわかった。また今回比較とした、ガラス板状に粉体の酸化チタンをペーストした一般的な DSC の光電変換効率は 1.60 % であった。

このアノード酸化を施したチタン基板を用いた DSC と粉体の酸化チタンをペーストした一般的な DSC との光電変換効率の差は、アノード酸化を施したチタン基板を用いた DSC の色素吸着が不十分であったため、光電変換効率が一般的なものよりも低かったと考えられる。また、アノード酸化を施したチタン基板を用いた DSC は酸化チタン基板自体が光を通さないため、色素を電子励起することができず、対極から光を当てることになるため、形状因子が小さくなり変換効率が下がったと考えられる。

5. 結言

Ti アノード酸化した皮膜にルテニウム色素を吸着させ、電流 - 電圧変換効率 (I-V 特性曲線) を解析し、光エネルギーの電気エネルギーへの光電変換効率を算出した結果、以下のような結論が得られた。

- ① XRD 観察結果より、ルチル型酸化チタンを含んだアナターゼ型酸化チタンが生成していることが確認でき、155V 以上に電圧を上げていくと、ルチル型酸化チタンが生成していくことがわかり、アナターゼ型酸化チタンの結晶性が最も高くなる電解条件が 155V であることがわかった。
- ②チタンアノード酸化皮膜は多孔質であることが確認できた。また、それぞれの電解条件における皮膜を比較した際に、皮膜表面状態に変化は見られないことがわかった。
- ③ UV-Vis 結果より作製したチタンアノード酸化皮膜にルテニウム色素が結晶形に伴った吸着現象が認められた。
- ④皮膜組成中にルチル型酸化チタンよりもアナターゼ型酸化チタンの存在比が高い方がより一層に光電変換効率が高くなることがわかった。

参考文献

- 1) Maggie Paulose, Karthik Shanakar, Oomman K Varghese, Gopal K Mor and Craig A Grimes, 39, 2498-2503, 2006
- 2) Adachi M Murata Y, Okada I and Yoshikawa S, J. Electrochem. Soc., 150, G488, 2003
- 3) Law M Greene L E Johoson J C Saykally R and Yang P D, Nature Mater., 4, 455, 2005
- 4) O' Regan B, Moser J, Anderson M A and Gratzel, M J. Phys. Chem., 94, 8720, 1990
- 5) O' Regan B, and Gratzel M, Nature, 353, 737, 1991
- 6) Gratzel M, J. Photochem. photobio. A-Chem., 168, 235, 2004
- 7) Peng T Y, Hasegawa A, Qiu J R and Hirao K, Chem. Mater., 15, 2011, 2003
- 8) Tenne R and Rao C N R, Phil. Trans. Soc Lond. A Math. Phys. Eng. Sci., 362, 2099, 2004
- 9) Mor G K Shanker K, Paulose M Varghese O K and Grimes C A, Nano Lett., 5, 191, 2005
- 10) 柳田祥三；色素増感型太陽電池の基礎と応用 “技術教育出版 (2001)
- 11) 色素増感型太陽電池及び太陽電池の最前線と将来展望 “情報機構 (2002)