

# 交直ハイブリッド電解法によるチタンアノード酸化皮膜を 電極とした色素増感型太陽電池への応用

## Application to the Dye-sensitization Type Solar Cell which assumed Titanium Anode Oxide Film an Electrode by AC-DC Hybrid Electrolytic Process

藤野 隆 由, 竹 内 宗 幸<sup>1)</sup>  
Takayoshi FUJINO, Muneyuki TAKEUCHI

### 1. 緒言

酸化チタンは非常に安定で化学的にも侵されにくく、強い耐食性を有する金属であり、室温では完全な絶縁体であるが、これを加熱あるいは紫外線照射など外部から適当なエネルギーを加えると n 型半導体として作用する<sup>1)2)</sup>。この酸化チタンを金属チタンのアノード酸化法で作製し、孔径や膜厚を制御することで光触媒や太陽電池などへの幅広い応用が期待できる。その中でも色素増感型太陽電池(DSC)は軽量で、シリコン型太陽電池より大幅なコストダウンが期待できるだけでなく、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安定な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間で電解質(液体、固体)を挟み込んだ単純な構造を有している<sup>3)-9)</sup>。

本研究では、チタン基板上に酸性溶液中で火花放電を伴う交直ハイブリッドアノード酸化を行うことで、アナターゼ型酸化チタンの単一皮膜を作製し、チタン粉末をガラス板に塗布した従来の DSC よりも耐久、安定性のある DSC を作製し、構造制御された光応答性酸化チタン電極が、光電変換効率に及ぼす影響について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 基材および前処理

基板として純チタン板(1種 270C)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。

#### 2.2 チタンアノード酸化

前処理を行ったチタン板を硫酸混合浴(1.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.05 MH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0.3 MH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)中にて、2 Adm<sup>-2</sup>の定電流で直流電解と周波数(0.1~500 Hz)、基底電流 1 Adm<sup>-2</sup>、振幅 2 Adm<sup>-2</sup>の交直ハイブリッド電解を 15 分間行った後に、723 K で 30 分間焼成した。対極は白金板とした。また、周波数による皮膜厚さへの影響についても検討した。

#### 2.3 後処理

金属チタンと酸化チタン界面とのバリアー膜を溶解するために 25% HF 水溶液に 15 秒間浸漬した。

#### 2.4 ルテニウム色素吸着処理

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に溶解させた溶液中で 24 時間吸着処理を施した。

#### 2.5 色素増感型太陽電池(DSC)の作製

ルテニウム色素を吸着させたチタンアノード酸化皮膜を DSC の電極として用い、対極としては 15 秒間 Pt-Pd 蒸着を行った導電性ガラス

1) 近畿大学 理工学部 (Kinki University, Department of Science and Engineering)

—論文—

板(ITO)を用いた。電解液としてはヨウ素溶液(ヨウ化カリウム)を用いてDSCを作製した。また、比較対象として18NR、400Cのアナターズ型酸化チタンペーストを導電性ガラス板上に塗布し、723 Kで焼成した後、ルテニウム色素を吸着させた。

**2.6 粉末X線解析 (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線回折を行った。測定条件は、管球にCuを用い、電圧40 kV、電流80 mAとし、操作アングル範囲を $\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ とした。

**2.7 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)**

による表面観察

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。その際に、アノード酸化皮膜表面へ厚さ0.02  $\mu\text{m}$ 程度のオスミウム蒸着を行った。

**2.8 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時間浸漬させた時の皮膜の光吸収帯を調べるために、波長100 - 800 nmの領域で、紫外-可視光吸収スペクトルを測定した。

**2.9 光電変換効率測定**

一定面積のDSCにキセノンランプを光源とし、試験電池片は光源から50 cm離し、マルチメーターを使用して電流と電圧を測定し、光電変換効率を計算した。

**3. 結果および考察**

**3.1 チタンアノード酸化皮膜の作製**

前処理を行ったチタン板を硫酸混合浴中にて周波数0.1Hzと500 Hzの交直ハイブリッド電解を15分間行った。Fig.1に0.1Hzと500Hzで電解した際の電圧および電解時間の関係を示した。その結果、0.1Hzでは700秒付近で昇圧しているのに対し500Hzでは350秒付近で昇圧が確認された。このことからドラスチックに

昇圧したところで火花放電が発生し、製膜速度が上昇し、皮膜が厚くなると考えられる。

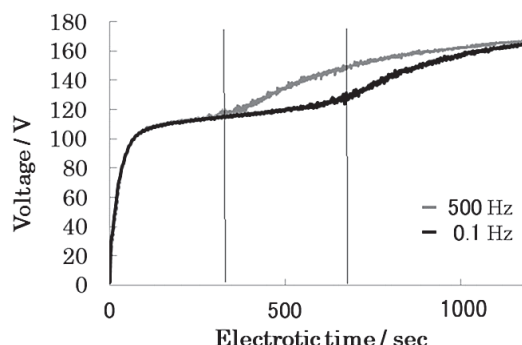


Fig.1 Relationships between the voltage and time of TiO<sub>2</sub> films.

**3.2 X線回折法 (XRD)**

X線回折装置を用いてチタンアノード酸化皮膜の構造解析を行った結果をFig.2に示した。この結果から、直流、500Hzで電解し作製した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が、0.1Hzで電解した皮膜にはルチル型酸化チタンは確認できなかった。またFig.1の昇圧前と昇圧後のXRD解析結果をFig.3に示した。このことから昇圧後にルチル型酸化チタンが生成していることが確認できた。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。 $J = E(V) \times I(A) \times t(S)$ からなるジュールの法則より、電圧を上げていくことによりジュール熱(約75kJ以上)が増大し

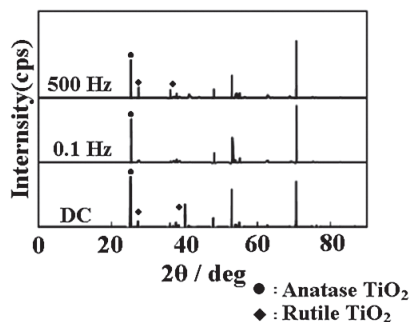
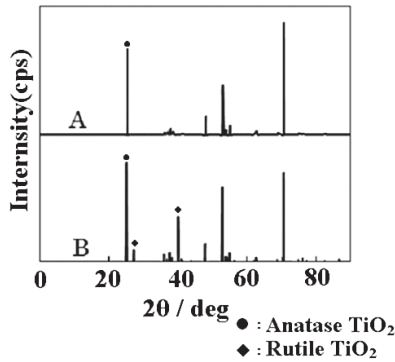


Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> films.

—論文—



**Fig.3 X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> films.**  
**A: Before rise of voltage.**  
**B: After rise of voltage.**

ていくことがわかり、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生成したと考えられる。すなわち、結晶構造の制御を電解方法によって可能とするように思われる。

**3.3 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による表面観察**

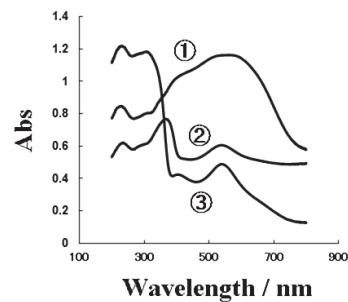
FE-SEMにより皮膜の表面の観察を行った結果を Fig.4 に示した。チタン酸化皮膜は、約  $\phi$  0.5 $\mu$ m の孔径を有する多孔質皮膜であることが確認できた。また、それぞれの電解条件における皮膜表面状態に変化は見られず、更に、ルテニウム色素吸着後の皮膜およびフッ化水素酸で後処理した際にも、大きな皮膜表面状態に変化が認められなかった。

したがって、電極として活用するための安定な表面積の増大を達成したと思われる。

**3.4 紫外可視吸収スペクトル分析 (UV-Vis)**

Fig.5 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 (530 nm) と一致したため、酸化チタン皮膜はルテニウムを吸着したと考えることができる。さらに本基板中で吸収ピークが最も大きくなったのは、18NR の酸化チタンペーストを塗った皮膜で、次にペーストなし、400C の順になり、DSC の光電変換効率もこの順に高くなることが予想された。



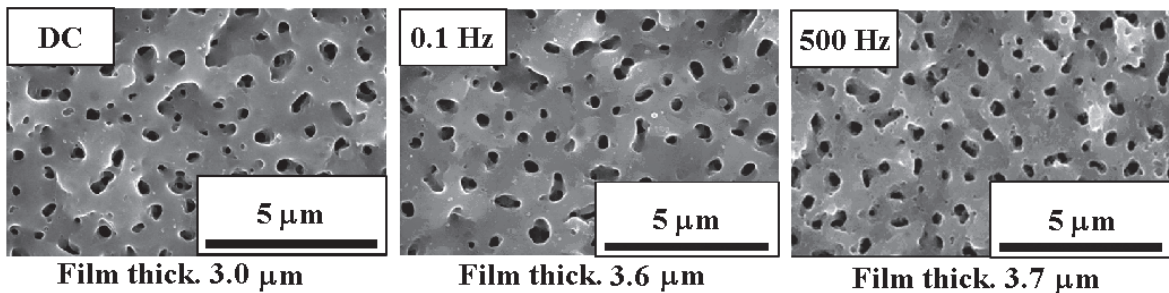
**Fig.5 UV-Vis spectra of TiO<sub>2</sub> films.**  
 ① 18NR ② No paste ③ 400C

**3.5 DSC 変換効率測定**

作製した DSC の変換効率を Table 1 に示す。また、キセノンランプの照射エネルギー (E) は 5.92 mW/cm<sup>2</sup> 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<sub>SC</sub>)、開放回路電流 (V<sub>OC</sub>)、最適動作電流 (J<sub>OPT</sub>)、最

**Table 1 Photoelectric conversion efficiency of DSC.**

Electrolytic conditions	DC	0.1 Hz	500Hz
NO paste	0.8%	0.61%	0.82%
18NR	1.0%	1.5%	1.1%
400C	0.1%	0.2%	0.1%



**Fig.4 SEM surface of TiO<sub>2</sub> films.**

## —論文—

適動作電圧( $V_{OPT}$ )より、次式によって与えられる。<sup>10), 11)</sup>

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

また、DSCの光電変換効率( $\eta$ )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。

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

次に、Table 1より0.1Hzで電解した皮膜と18NRのペーストを組み合わせたものが変換効率4.1%と最も高くなった。酸化チタン皮膜のみでペーストを用いなかったDSCの変換効率は約1%と低い値になった。これはアノード酸化を施したチタン基板の細孔に18nmと小さな酸化チタン粒子が入ることで表面積が大きくなりルテニウムが、より一層、吸着し易くなったために変換効率が高くなったと考えられる。またFig.2からルチル型酸化チタンを含まないことが変換効率を高める要因になったと考えられ、色素吸着量と光電変換効率との相関関係が考えられる。一方、導電性ガラスに直接ペーストを塗り作製したDSCの変換効率は高くなかった。これは導電性ガラスの抵抗が大きいことと、ルテニウムの吸着が良くなかったためと考えられる。

#### 4. 結言

チタンを様々な条件によりアノード酸化した皮膜にルテニウム色素を吸着、ペーストを塗ったものでDSCを作製し、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 観察結果から0.1Hzで電解することによってルチル型酸化チタンを含有しないアナターゼ型酸化チタンが形成されることがわかった。すなわち、結晶構造の制御を電解法によって行えることができた。
2. SEM 観察結果からチタンアノード酸化皮膜

は、約 $\phi$  0.5 $\mu$ mの孔径を有する多孔質であることがわかり、重要な電極特性としては、表面積の増大を可能とした。

3. 0.1Hzで作製した皮膜と18NRを組み合わせることで光電変換効率が最も高くなることがわかった。
4. 色素吸着量と光電変換効率との相関関係が実証できた。

課題としては、フッ化水素酸により溶解したと仮定されるバリアー層が、ほぼ溶解できておらず、そのために高い抵抗率を示し、期待される変換効率が得られなかったと思われる。

#### 参考文献

- 1) Adachi M, Murata Y, Okada I and Yoshikawa S, J. Electrochem. Soc., 150 G488, 2003.
- 2) Law M, Greene L, E Johoson J, C Saykally R and Yang PD, Nature Mater., 4 455, 2005.
- 3) O' Regan B, Moser J, Anderson M A and Gratzel M, J. Phys. Chem., 94 8720, 1990.
- 4) O' Regan B and Gratzel M, Nature, 353 737, 1991.
- 5) Gratzel M, J. Photochem. photobio. A-Chem., 168 235, 2004.
- 6) Peng T Y, Hasegawa A, Qiu J R and Hirao K, Chem. Mater., 15 2011, 2003.
- 7) Tenne R and Rao C N R Phil. Trans. Soc Lond. A, Math. Phys. Eng. Sci., 362 2099, 2004.
- 8) Gratzel M, J. Photochem. Photobiol. A-chem., 168 235, 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).