L106

• チタニアナノチューブアレイを用いた色素増感太陽電池

(同志社大理工)(学)倉田 丈裕・(正)土屋 活美・(正)森 康維・ (富士化学)内田 文生・(同志社大理工・富士化学)○(正)足立 基齊^{*}

1. 緒言 前報¹⁾において,定電位電解による チタニアナノチューブアレイ(TNTA)は,文献²⁾ にも報告されているように 1 次元に規則配列 した電極構造を実現し得る有望なチタニア材 料であることを示した.前回の報告では, TNTA を用いた色素増感太陽電池(DSSC)の作 成には至らなかった.今回,電解後の二段階焼 成を行いアモルファス状の TNTA をアナター ゼ結晶にした後,TiO₂の微粒子膜を塗布した ITO 基板上に TNTA 膜を固定する方法で, DSSC を組むことに成功したので報告する.

<u>2. 実験方法</u>

<u>2.1 TNTA の作製</u> チタン金属(1 cm×2 cm, 厚 み 0.2 mm)を作用電極とし,白金(1 cm×1 cm, 厚み 0.1 mm)を対極として,0.5wt% NH₄Fを 加えたグリセリン溶液中で,10 V~40 Vで定 電位電解を行うことでチタン金属上にTNTA (Ti-TNTA 試料)を作製した.

2.2 TNTA を用いた色素増感太陽電池の作製

Ti-TNTA 試料を 250℃で 2 時間焼成した後, さらに450℃で2時間焼成を行い、アナターゼ 結晶構造を持つ TNTA を得た. この TNTA を ITO 基板に接合するために、F127 ブロックコ ポリマーより作製される TiO₂ 微粒子³⁾ (F127 ゲル)を用いた. 先ず, ITO 基板に F127 ゲル を塗布し、450℃で焼成してチタニア層を形成 した. 次に, Ti-TNTA 試料をエタノールに十分 浸漬させ, F127 ゲルを作製する反応原液 (F127 原液)をエタノールに混合し、40℃で1日浸漬 後,80℃下で重縮合反応を4日間進行させ, F127 ゲルを TNTA のチューブ内, チューブの 上部,及び,チューブの外壁に析出させて, 450℃で2時間焼成を行った. この Ti-TNTA 試 料を ITO 基板上にのせ、臭素メタノール溶液 を滴下することでチタン金属を溶解除去した. TNTA と ITO 基板上のチタニア層との結合を 強化するため、両者の間隙に F127 原液を浸み 込ませ,80℃で1時間反応させた後550℃で2 時間焼成した.この結合強化操作は2回行った. さらに、この ITO 基板上の TNTA を 80 mM の TiCl₄水溶液に 80℃で 1.5 時間浸漬後, 600℃で 2時間焼成し、チタニア電極を作製した.常法 に従い、3×10⁻⁴ Mの N719 ルテニウム色素溶 液にチタニア電極を 40℃で 2 日浸漬した.対 極は, ITO ガラスに白金をスパッターした白金

電極を用い,ハイミランで両電極を接合した. 白金電極の穴から電解質溶液(0.6M BMII, 0.1M guanidine thiocyanate, 0.05M I₂, 0.5M TBP in acetonitrile-valeronitrile)を挿入して,セルを 完成させた.山下電装の擬似太陽光で I-V 測定 を行った.

3. 実験結果 450℃で 2 時間焼成を行った TNTAの高分解能 TEM 像を Fig 1 に示す. TNTA はアナターゼ結晶であり, ナノチューブの軸方 向に沿って(101)が伸びた単結晶であることが, 分かる. 焼成後の TNTA の SEM 画像及び, F127 ゲル反応原液を浸透させた後, 重縮合反応によ り TNTA とチタニア層界面に F127 ゲルを形成 させて接合した場合 (F127 liquid) と, 既に形 成済みの F127 ゲルを浸透させて接合した場合 (F127 gel)の I-V 測定結果を Fig 2 に示す. チ タン金属に対して垂直に TNTA が立っている 様子が Fig 2 から観察できる. また I-V 測定結 果から, F127 liquid では 3%以上の光電変換効 率が得られたが, F127 gel では 1.2%であった. 今後, 改良を重ね, 高効率を目指す.



Fig 1. HRTEM images of TNTA upon calcination.



Fig 2. SEM images of TNTA upon calcination (left) and I-V curve for DSSC.

参考文献

 [1] 倉田, 足立ら 化工第41回秋季大会 AD315
(2009)
[2] P. Schmuki, et al., Nano Letters, 6, 215-218
(2006)
[3] J.Jiu et al., J.Electrocheml Soc, 151, A1653-A1658 (2004)

Motonari Adachi: TEL: 0774-65-6420 E-mail: rca07002@mail.doshisha.ac.jp