

3P045

化学水浴成長法による ZnO および ZnO—TiO₂ ナノロッドの合成と評価

(城西大院・理)○内藤 智崇, 見附 孝一郎

Syntheses and evaluation of ZnO or ZnO-TiO₂ nanorods by chemical bath deposition

(Josai Univ.) ○Tomotaka Naito, Koichiro Mitsuke

【序論】

色素増感太陽電池 DSSC 中の多孔質半導体素材として、低温焼成が可能な酸化亜鉛 ZnO は酸化チタン TiO₂ の有力な代替品である。特に ZnO ナノロッド表面では、TiO₂ ナノ粒子表面への吸着量に匹敵する色素吸着量が予測される。本研究では、直径が数百 nm の ZnO ナノロッド、または TiO₂ 被覆されたコアシェル型 ZnO ナノロッドを化学水浴成長法 (CBD 法) によって導電性ガラス上に作製した。これらのナノロッドの形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) やエネルギー分散 X 線元素マッピング (EDX) で観測した。さらにナノロッド薄膜を陽極とする DSSC を組立てて、電解液や色素の違いが発電性能に与える影響を、電気化学測定の結果に基づいて評価した。

【実験方法】

フッ素ドーパ酸化錫ガラス (FTO) の導電面に酢酸亜鉛のエタノール溶液を数滴垂らし、300°C で 1.5 時間焼成することで ZnO シード層を作製した。この基板を、硝酸亜鉛、ヘキサメチレンテトラミン (HMT)、ポリエチレンイミン (PEI) の混合水溶液中に 95°C の条件下 16 時間保持し、CBD 法で基板法線方向に結晶をエピタキシャル成長させた。その後、基板を純水で洗浄し、450°C で 1 時間焼成することで ZnO ナノロッドを得た。このナノロッドにルテニウム色素の N719 やインドール色素の D149、D205 を吸着させ、定法に従って DSSC を組立てた。陰極には Solaronix SA 製の白金触媒ペーストを焼成したものを、電解液には同社の I₃⁻/I⁻ 酸化還元対溶液をそのまま利用した。後者では、溶媒がアセトニトリルである AN50 と HI30、およびプロピオニトリルである PN50 の 3 種類の中から何れか一つを選択した。

TiO₂-ZnO コアシェル型ナノロッドを成長させる場合は、一旦、CBD 法で ZnO ナノロッドを作製し、基板を TiCl₄ 水溶液に漬けて、約 5°C の冷蔵庫内で 0.5~2 時間ほど静置した。その後、基板を純水で洗浄し、1 時間かけて 450°C で焼成した。DSSC の組立て手順は ZnO ナノロッドの場合と同じである。

【結果と考察】

ZnO ナノロッドの正面 SEM 画像を図 1 (a)に示した。平均直径 D が 80nm、平均長 L が $3.5\ \mu\text{m}$ のナノロッドが FTO 基板の法線方向に伸びている。一方、図 1 (b)はコアシェル型ナノロッドの画像で、CBD 処理ののち TiCl_4 に 1 時間漬けた試料である。 TiO_2 のナノ粒子(平均直径 10nm)の凝集体が、芯となるナノロッドの表面全体に付着している。また、強酸性の TiCl_4 の浸食で、一部のナノロッド芯の中心軸付近が空洞になっていることが分かる。以上の結果は、図 2 の EDX 画像からも支持された。図 1 (a)と(b)の基板を陽極にして DSSC を作製したところ、それぞれ 0.34 %と 1.11 %のエネルギー変換効率を得られた。ZnO を TiO_2 で覆うことで色素の吸着面積が大幅に増加し、DSSC の変換効率が向上すると結論された。

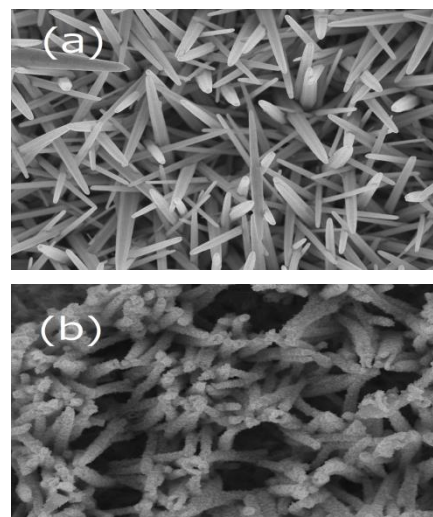


図 1. SEM で観測した正面画像. (a) ZnO ナノロッド、(b) TiO_2 で被覆された ZnO ナノロッド.

【電解液、色素の条件変化】

(1) 電解液

図 1 (b)のコアシェル型ナノロッドを陽極とする DSSC を組み立てて、異なる電解液を注入して光電変換効率を比較した。通常は、低粘度のアセトニトリル中の I^- の方がナノロッドの深部まで浸透できるため、短絡電流密度 J_{sc} が大きくなると推測される。しかし、この予測に反して、エネルギー変換効率は、プロピオニトリルを溶媒とする PN50 の値が 0.72%であったのに対して、アセトニトリルを溶媒とする AN50 と HI30 では 0.55%と低くなった。この理由は現在、検討中である。

(2) 色素

コアシェル型ナノロッドを用いた DSSC の増感色素を、N719、D149、D205 と変えて比較したところ、エネルギー変換効率は N719 が 1.11%、D149 が 0.114%、D205 が 0.106%となり、N719 の効率が最も高かった。これは、N719 に比べて、D149 または D205 の場合、シェルである TiO_2 表面に吸着した分子同士の静電反発が高くなり分子密度が低くなって J_{sc} が減少したためと考えられる。

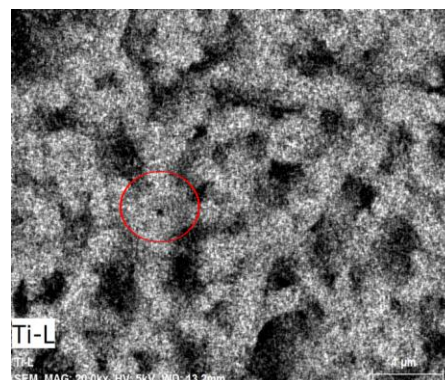


図 2. EDX による Ti の元素マッピング (正面図)
※丸で記してある所はコアシェル構造の空洞部分