

2P075

色素増感太陽電池の正極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価

(城西大理) 河野睦、見附孝一郎、秋田素子
(サントトーマス大理) モレノス アンジェリ レイ、トンゴル ベルナルド

Syntheses and analyses of Pt nanoparticles used for the cathode of dye-sensitized solar cells

(Josai Univ.) Mutsumi Kawano, Koichiro Mitsuke, Motoko Akita
(Santo Tomas Univ.) Lei Anjeli Morenos, Bernard Tongol

【序】 色素増感太陽電池(DSSC)に用いられるカソード電極は、ヨウ素イオンが関わる酸化還元反応を効率よく進行させる役目を持つ。白金固体は様々な分子やイオンを吸着し適度な結合力を持つことから、化学反応触媒としての機能に優れ、各種電池の電極に利用されている。しかし、白金は極めて高価であるため、出来るだけ少量で触媒効果が発揮されるよう比表面積を大きくすること、すなわち粒子径を出来るだけ小さくすることが望まれる。我々は、塩化白金酸とエチレングリコールを原料として白金ナノ粒子を有機合成した。次に白金ナノ粒子のサイズ分布と吸着状態を電子顕微鏡で観測し、酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリで測定した。さらに DSSC を実際に組み立てて、そのエネルギー変換効率とサイズ分布との関連性を調べた。

【実験】 白金ナノ粒子は以下に述べる手順で合成した。

- (a) 純水 10mL に塩化白金酸 0.1 g を溶解する。
- (b) エチレングリコール 5mL と(a)の水溶液を、加熱したフラスコに注ぐ。
- (c) 上記混合物を激しく攪拌しながら、90°Cで4時間還流冷却する。
- (d) 放冷後に固形物を濾別し、エバポレーターを用いて濾液から水を除去する。

生成した白金ナノ粒子を透明導電性ガラス(フッ素ドーパド酸化錫 FTO) にスピンコート法で塗布し、走査型電子顕微鏡で FTO 結晶上のナノ粒子の吸着形態を調べると共に、プレート電極評価セル(BAS, 011951) と電気化学分析装置(北斗電工、HSV-100) を用いてサイクリックボルタモグラムを測定した。さらに、白金ナノ粒子を塗布した FTO を正極とした DSSC を組み立てて、作用スペクトル測定装置(ペクセルテクノロジー、PEC-S20) で入射光子外部電流変換効率 IPCE と短絡電流密度 J_{sc} を測定した。白金ナノ粒子のサイズ分布は透過型電子顕微鏡の画像から推定した。

【結果と考察】

(1) 白金ナノ粒子の合成

還流冷却を 90°Cで行った場合、開始してから約 20 分で溶液の色が黒く変化し始めた。一方、85°Cで行った場合には約 45 分を所要した。合成条件を検討した結果、反応温度の制御と溶液の高速攪拌が重要であると判断された。例えば、液温が 90°Cを超えるとナノ粒子の凝集が顕著に進行した。これは、ナノ粒子の表面エネルギーの増加に

よって、凝集が促進される為と考えられる。逆に、反応溶液の水面がオイルバスの油面よりも高いと、冷えたフラスコ壁面での凝集が観測された。現状の最善な条件下でも、ナノ粒子に加えて、微粒子が多量に生成している。直径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子は濾過操作(d)での除去は困難なので、今後はナノ粒子の収量の向上を目指して、反応温度、反応時間、攪拌速度等を最適化する予定である。

(2) 電子顕微鏡による観測

透過型電子顕微鏡の画像観察から、(d)の濾液には平均直径 5nm 以下の白金ナノ粒子 (図1) とその凝集体が含まれていることがわかった。ナノ粒子には層状構造をした結晶面が並んでいる。様々な粒子数を持つ凝集体や微粒子の画像解析から、 10^3 程度のサイズまではナノ粒子は2次元的に凝集し、さらに大きくなると次第に3次元的に成長していくと推測される。図2にFTOに吸着した白金ナノ粒子の画像を示す。通常我々がDSSC作成に利用している市販の白金触媒 (Solaronix SA、Plastisol T/SP) の吸着密度に比べて、今回新規に合成した白金ナノ粒子の密度の方が明らかに高い。

(3) DSSCの作成と短絡電流密度の測定

市販の白金触媒と白金ナノ粒子を正極に用いて、それぞれ独立にセルを組み立てた。白金触媒は、スキージング法でそのペーストをFTOに塗布し 400°C で焼成した。白金ナノ粒子については、(d)の溶液をFTOガラスに滴下して、 120°C 、30分間加熱して溶媒を蒸発させた。市販の白金触媒を用いたセルの J_{SC} が $9.11 \pm 0.27\ \text{mA}/\text{cm}^2$ であったのに対して、白金ナノ粒子を用いたセルの J_{SC} は $9.52 \pm 0.17\ \text{mA}/\text{cm}^2$ と測定された。過去のLeiらの研究では、これら2種類のセルを比較したとき、 J_{SC} の値は誤差範囲内で一致していた。しかし、本研究に基づけば白金ナノ粒子を正極に用いたセルの発電性能の方が明らかに勝っていると結論できる。他の主要基本性能である曲線因子(FF)、開放電圧(V_{oc})についても近々比較する予定である。

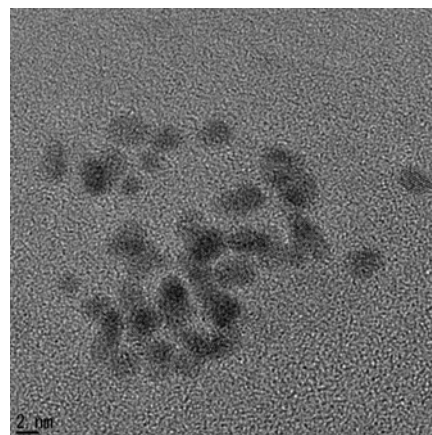


図1 有機合成した白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像

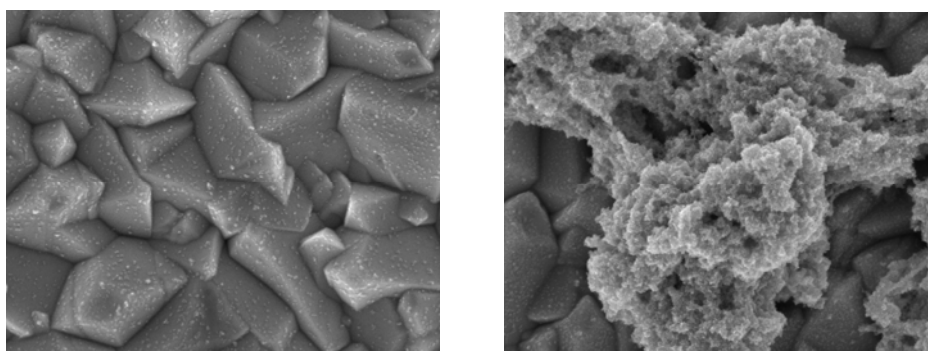


図2. 有機合成した白金ナノ粒子の走査型電子顕微鏡画像。(左) FTO結晶面に吸着した白金ナノ粒子、(右) 凝集した白金微粒子。