

2P041

有機系太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価

(城西大学) ○古郡 玲、河野 睦、見附孝一郎、秋田素子

Syntheses and analyses of Pt nanoparticles on the cathode of organic molecules-based solar cells

(Josai Univ.) ○Ryo Furugori, Mutsumi Kawano,
Koichiro Mitsuke, Motoko Akita

【序論】白金触媒には多くの分子やイオンと結合し化学反応の促進させる働きがあるため、各種電池の電極表面に利用されている。色素増感太陽電池(DSSC)の正極上にも白金ナノ粒子が担持されており、そこで表面酸化還元反応 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ が進行する。通常は、白金を含む有機金属化合物のペーストを導電性ガラス (FTO) に塗布して 400°C で焼成する担持方法が採られている。しかし、DSSC の製造コスト削減やフレキシブル化には不向きである。本研究では高温条件を避ける目的で、白金ナノ粒子をポリオール法で合成し FTO に塗布する方法を開発した。表面積の割合を極力大きくする一方で貴重な白金の消費量を極力減らすためには、粒子径が小さく凝集の少ない白金ナノ粒子触媒を高収率で合成する必要がある。昨年の討論会では塩化白金酸を原料に用いたが、今回はそれに加えてアセチルアセトナート白金を原料とするポリオール合成も試みた。

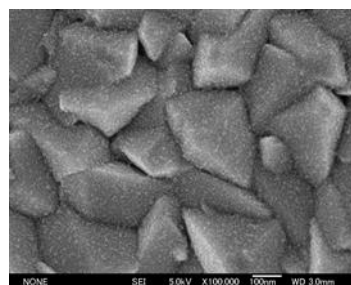


図1.合成した白金ナノ粒子

【塩化白金酸を用いた白金ナノ粒子の合成実験】 (a)加熱した三口フラスコに塩化白金酸 19.3mM 水溶液とエチレングリコールを注ぐ。(b)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。(c)固形物を濾別し、エバポレーターで濾液から水を除去する。(d)濾液を FTO 基板に塗布して乾燥させ、これを正極とした DSSC を作成する。(e)比較の為、市販の白金ペースト (Solaronix 社製) を FTO 基板に塗布し 400°C で焼成後に DSSC を作成する。(f)電気化学的方法で触媒性能を評価する。

【結果と考察】種々の還流冷却条件の検討から、凝集を防ぐためには液温と攪拌速度の選定が重要であることが分かった。液温 90°C 以下では原料混合後、約 20 分で溶液が黒変しナノ粒子の生成が開始した。液温 85°C では黒変まで約 45 分を要した。90°C を超えると表面エネルギーの増大によってナノ粒子の凝集が顕著に進行した。逆に、溶液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。ナノ粒子の収率が最大となる温度条件下でも、微

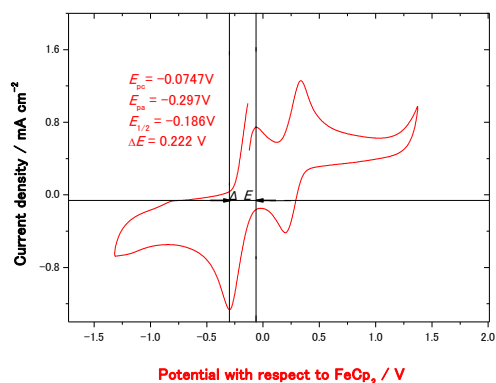


図2. サイクリックボルタモグラフ

粒子の同時生成は避けられない。濾過操作(c)での微粒子の完全な除去は困難である。事実、濾液の透過型電子顕微鏡画像には、平均直径 5nm 以下の白金ナノ粒子と直径 1 μm 以下の凝集体が含まれていた。(d)と(e)で作成した FTO 電極同士の比較を行った。まず走査型電子顕微鏡画像で比べると、有機合成したナノ粒子(図 1)の吸着密度は白金ペースト由来のナノ粒子のそれと比べ明らかに高い。次に、FTO 電極のサイクリックボルタンメトリの結果を図 2 に示す。酸化と還元ピークの電位差を ΔE とすると、有機合成したナノ粒子の方が小さな ΔE を与える。従って、酸化還元反応における触媒活性が高いと予想される。以上にも拘わらず、DSSC のエネルギー変換効率で比べると、(d)が約 4.0%で(e)が約 4.4%となり、有意な差は見られなかった。

【アセチルアセトナート白金を用いた白金ナノ粒子の合成実験】(g) 三口フラスコ中のエチレングリコール 20mL を窒素でバブリングして脱気させた。(h)窒素雰囲気下で、アセチルアセトナート白金 0.212 mmol を加えて激しく攪拌しながら加熱して還流冷却させた。80 分かけて 147°C まで液温を徐々に上昇させた。(i)放冷後に固形物を濾別し、濾液をエバポレーターにかけてエチレングリコールと濾過時の洗浄剤(エタノール)を除去した。これ以降は(d),(e),(f)の手順と同じである。但し、合成した白金ナノ粒子はスピンコート法で塗布し、120°C で 10 分間加熱して溶媒を蒸発させた。

【結果と考察】エチレングリコールに溶かしたアセチルアセトナート白金は 88.5°C で溶けきり、147.0°C で反応が終了した。120 ~ 145°C の範囲でナノ粒子の成長が進み、溶液が茶色に変色した。放冷開始後約 10 分で溶液が黒変し凝集の進行が見られた。現状ではナノ粒子に加えて、微粒子も多量に存在している。直径が 1 μm 以下の微粒子では濾別操作(i)による除去は困難なので、今後はナノ粒子の割合の増加を目指して、ポリオール法における反応時間・温度、試薬濃度等を最適化させたい。

図 3 に、製作した FTO 電極の走査型電子顕微鏡の画像を示す。FTO の結晶表面に溶媒のエチレングリコールと思われる物質が付着している。また、白金ナノ粒子に加えてその凝集体も生成している。図 1 に比べて白金ナノ粒子の吸着量は明らかに少ない。スピナーの回転数が高すぎて、滴下した大部分の白金ナノ粒子が飛び散ってしまった恐れがある。回転数を落とすか、通常の滴下法で溶媒を取り除く手順を採るべきであろう。

市販の白金触媒を用いた DSSC のエネルギー変換率は 3.859% だったのに対して、アセチルアセトナート白金から合成したナノ粒子を用いた DSSC では 0.538% と低くなった。今後は白金ナノ粒子の塗布法の改善を検討する予定である。

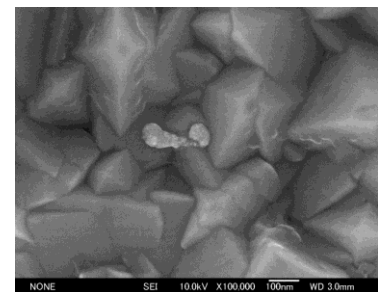


図 3. 白金ナノ粒子と凝集体

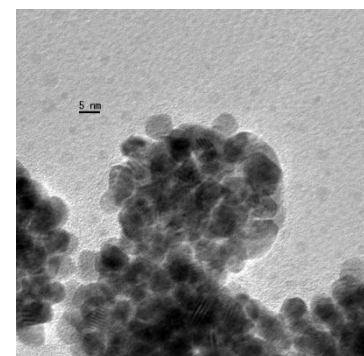


図 4. 白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像