

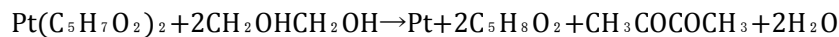
2P028

色素増感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) ○浅野奈美、古郡玲、見附孝一郎

Syntheses and analyses of Pt nanoparticles on the cathode of
dye sensitized solar cells
(Josai Univ.) ○Nami Asano, Ryo Furugori, Koichiro Mitsuke

【序】

白金触媒は多くの分子やイオンと結合し化学反応を促進させる働きを持つため、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)の陰極上にも白金ナノ粒子が担持されており、その表面で酸化還元反応 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ が進行する。通常は白金を核とする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 で焼成する担持法が採られている。これに対して、アセチルアセトナート白金から白金ナノ粒子を有機合成する手法¹⁾



には、粒径や塗布密度を制御できるという利点がある。また、合成されたナノ粒子を FTO 基板に塗布したのち、高温処理が省ける可能性もある。本研究では合成温度、塗布手順、加熱処理温度の最適条件を検討した。白金触媒の表面積の割合を増やし貴重な白金資源の消費量を減らすために、平均径の小さなナノ粒子を、凝集を抑制しつつ高収率で合成することを目的としている。

【実験】

- エチレングリコール 20mL に窒素を流し込んで脱気した。
- これにアセチルアセトナート白金 90mg を加え、窒素雰囲気下で激しく攪拌しながら還流冷却させた。反応混合物の液温 T_s は温度計で直接監視した。今回は $T_s = 147, 140, 138, 135$ °C の異なる 4 点を選択して、合成を行った。
- 冷却後に固形物を濾別し、濾液をスピコート法または滴下法で FTO ガラスに塗布して乾燥し加熱処理した。加熱温度 T_H は 120, 220, または 400°C の 3 条件で比較した。
- 対照実験として、別の FTO ガラスに白金ペーストをスキージー法で塗布し 400°C で焼成した。
- 基板(c)または基板(d)を陰極とする DSSC を組み立てた。ただし、陽極は既に報告した手順²⁾ で、Ru 金属錯体色素と TiO₂ ナノ粒子から作製した。
- 基板(c)と(d)および DSSC を電気化学的方法で評価した。

【結果と考察】

合成温度を 148°C まで上げると凝集が急激に進行し反応液は黒変した。残留物を透過型電子顕微鏡で観測すると、平均直径 5nm 以下のナノ粒子と 1 μm 以下の凝集体が共存していた。高温下の反応のため、白金ナノ粒子の表面エネルギーが増加して、凝集が促進されたと考えられる。

ナノ粒子を $T_s=140$ °C で合成し陰極に滴下法で塗布し $T_H=400$ °C で加熱処理した場合、組み上がった DSSC の電力変換効率は 4.0% となった。白金ナノ粒子をスピコート法で陰極に塗った DSSC の変換効率は $T_s=135$ °C、 $T_H=400$ °C のときに最大となり 3.1% であった。これはスピコート法が均一な塗布を可能とする反面、ナノ粒子の表面密度が低くなってしまったためと解釈できる。

3 種類の加熱処理温度の中では、最高温の $T_H = 400$ °C が最もよい結果を与えた。120°C ではナ

ノ粒子はほとんど存在せず、粒径が数百 nm の凝集体および未反応物または副生成物と思われる油膜状物質のみ観測された。こういった油膜状物質は $T_H = 220^\circ\text{C}$ にすると完全に排除でき、さらに 400°C まで上昇させると、白金粒子の平均直径の大幅な低減 (5 nm 以下) が認められた。DSSC の内部抵抗も処理温度が高くなるほど小さくなり、 $T_H = 400^\circ\text{C}$ の条件では白金ペーストに匹敵する低い抵抗値が得られた。

合成した白金ナノ粒子を用いた DSSC の最大電力変換効率は 4.0% であった ($T_S = 140^\circ\text{C}$ 、 $T_H = 400^\circ\text{C}$ 、滴下法)。この値は、白金ペーストが陰極に塗布された DSSC の値 3.58% よりも高い。これら 2 種類の陰極をサイクリックボルタンメトリーで評価すると、酸化還元反応における触媒活性は白金ペーストの方が高いことが分かった。白金ペーストを塗布しても焼成によってナノ粒子に転換されることから、最終形態のナノ粒子の触媒能を比較する限りは、有機合成法に比べて白金ペースト塗布法が優ると推測される。しかし、前述の通り、DSSC の性能で見ると有機合成した白金ナノ粒子から作製した電池の方がよい結果を与える。これは高い吸着密度の効果と考えられ、このことは図 1 と 2 の走査型電子顕微鏡 (SEM) の画像からも明らかである。

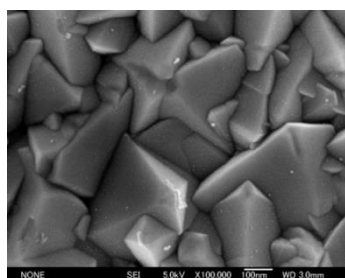


図 1. スキージー法で塗布した白金ペーストの SEM 画像

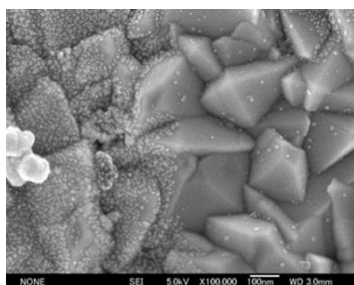


図 2. 滴下法で塗布した白金ナノ粒子の SEM 画像

	合成温度 (°C)	塗布法	加熱処理温度 (°C)	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (V)	形状因子 FF	電力変換効率 η (%)
ペースト	-	スキージー	400	8.19	0.658	0.672	3.58
ナノ粒子	147	スピコート	120	4.24	0.620	0.179	0.506
			220	4.37	0.603	0.200	0.509
		滴下	120	6.35	0.689	0.481	2.10
			400	4.33	0.587	0.172	0.446
	140	スピコート	120	4.89	0.617	0.170	0.518
			220	6.81	0.602	0.241	0.981
			400	7.36	0.645	0.386	1.83
		滴下	120	5.91	0.608	0.259	0.905
			220	8.52	0.631	0.701	3.78
			400	8.67	0.658	0.703	4.00
	138	スピコート	400	6.53	0.635	0.689	2.85
		滴下	400	8.40	0.650	0.723	3.95
135	スピコート	400	6.94	0.653	0.684	3.10	
	滴下	400	8.29	0.630	0.647	3.38	

図 3. DSSC の性能結果

- 1) 古郡ら 分子科学討論会 2013年9月 講演番号 2P041
- 2) 野村、佐藤ら 日本化学会春季年会 2013年3月 講演番号 2PD-011

[謝辞]

白金ナノ粒子の有機合成の作業では城西大学理学部の秋田素子教授にご指導をいただきました。