

【緒言】色素増感太陽電池 (DSSC) は現在実用化されているシリコン半導体太陽電池とは異なり、大がかりな製造設備を必要とせず安価で製造できるとして期待されている。しかし、太陽電池の性能を示す発電効率が低いという課題が存在するため、現在さまざまな研究がなされている。本研究室では、金属ナノ粒子の表面プラズモンによる電場増強を利用して、色素の吸光度を増加させることで DSSC の効率を向上させる研究を行っている。現在までに銀ナノ粒子の表面プラズモンを用いた DSSC の発電効率の向上を報告している^[1,2,3,4]。また、アミン系およびチオール系修飾物を持つ金ナノ粒子によって Black Dye (BD) **【RuL(NCS)₃:3TBA (L = 2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylic acid ; TBA = tetrabutylammonium)】** の吸光度が増大することを報告した。金ナノ粒子は BD に対して吸光度の増大率が高いこと、金ナノ粒子を 300°C 程度で熱処理することで修飾物の分解が起こり、その結果色素がナノ粒子のより近傍に存在できるようになりより吸光度の増大が起こること、修飾物が選択可能な液相還元法による金ナノ粒子の合成法^[5]について報告した。

そこで本研究では、TiO₂ 膜に金ナノ粒子を担持した DSSC の作製と、その添加効果を明確にすることを目的とし、金ナノ粒子の表面修飾物の構造を赤外吸収スペクトルの測定によって調べた。さらに、石英基板上での金ナノ粒子による色素の吸光度の増大効果をより詳細に検討するため、その金ナノ粒子および色素濃度依存性を調べた。

【実験】金ナノ粒子の合成

塩化金酸 3 水和物と修飾物として加えるチオールのモル数の比を約 4 対 1 にして、液相還元法により合成した。合成した金ナノ粒子のエタノール溶液中における光吸収スペクトルの測定を行った。また、動的光散乱法を用いて合成したナノ粒子の粒径測定を行った。

金ナノ粒子の赤外吸収スペクトルの測定

合成した金ナノ粒子エタノール溶液を KBr ディスク上に滴下し、乾燥させた。その後、透過法による赤外吸収スペクトルの測定を行った。

金ナノ粒子と色素の複合膜の光吸収スペクトルの測定

合成したナノ粒子エタノール溶液を 400μl 調整した。このエタノール溶液の濃度を a とし、0.5a、0.3a、0.15a、0.05a の溶液を調整した。調整した溶液をそれぞれ石英基板上に 10μl 滴下した。さらに濃度 3x10⁻³M の BD エタノール溶液を 10μl 滴下、複合膜を作製し、複合膜の光吸収スペクトルを測定した。次に金ナノ粒子の濃度一定に対し、色素の濃度を変化させて複合膜の光吸収スペクトルを測定した。濃度 a の金ナノ粒子を石英基板上に 10μl 滴下し、濃度がそれぞれ 3x10⁻³M、2x10⁻³M、1x10⁻³M、5x10⁻⁴M の BD を 10μl 滴下した。

【結果と考察】液相還元法により合成した金ナノ粒子エタノール溶液の光吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 1 に示す。約 515nm にピークを有し、プラズモン由来と考えられる吸収を示した。KBr プレート上で乾燥させた金ナノ粒子と修飾物として用いた 16-メルカプトヘキサデカン酸の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。修飾物のスペクトルと金ナノ粒子のスペクトルがほぼ同様のピークを持っていることが分かる。この結果から金ナノ粒子表面には 16-メルカプトヘキサデカン酸が表面修飾物として結合していることが分かった。また、

CH₂ 対象伸縮振動が 2850cm⁻¹ と CH₂ 逆対象伸縮振動が 2917cm⁻¹ に存在している。KBr プレート上ではあるものの、この対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の 2 つのピーク位置から修飾物の炭素鎖が一つの平面上に存在する all trans zig-zag 構造を有している可能性が高い^[6]。次に、石英上に作製した複合膜の光吸収スペクトルの金ナノ粒子濃度依存性および BD 濃度依存性を Fig. 3 に示す。金ナノ粒子の濃度が高くなるほど、増大率が大きくなることが分かった。これは金ナノ粒子の濃度が高くなるほど、金ナノ粒子の数が多くなり、その周辺の増強電場中に BD がより多く存在できるようになったためと考えられる。一方、金ナノ粒子を一定とし、色素の濃度を大きくした場合、BD の濃度を高くするにつれて、増大率が低下することが分かった。これは金ナノ粒子の濃度が一定であるため、金ナノ粒子の表面に存在できる BD の量も一定となる。これにより BD の濃度の増加とともに、電場増強効果を受けられない BD の量が増加し、相対的に増大を受ける BD の比率が減少するためである。

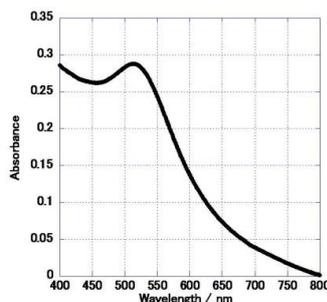


Fig. 1 合成した金ナノ粒子エタノール溶液中の光吸収スペクトル

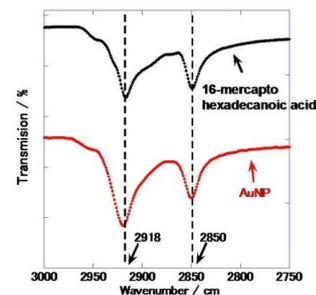


Fig. 2 KBr 上に滴下乾燥させた金ナノ粒子と修飾物の赤外吸収スペクトル

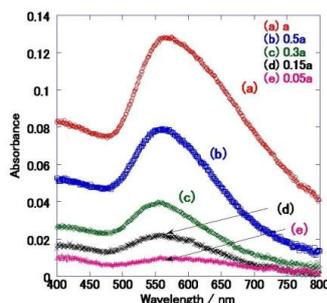


Fig. 3 複合膜の光吸収スペクトルと金ナノ粒子の濃度との関係

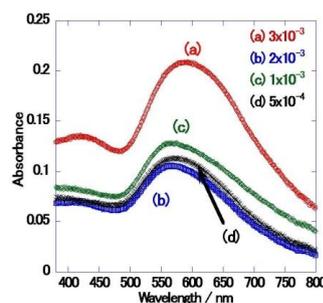


Fig. 4 複合膜の光吸収スペクトルと BD の濃度との関係

- 【文献】** [1] M. Ihara et al, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5153, (1997).
 [2]伊原 他 2006 年電気化学会秋季大会講演要旨集 **1B31**
 [3]井上 他 2006 年化学工学会秋季大会講演要旨集 **O204**
 [4] R. Ito et al, *PVSEC-17 extended abstract*, 6P-P5-05.
 [5]谷口 他 2009 年化学工学会秋季大会講演要旨集 **AD318**
 [6]M.Coll et al, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 6,(2009)

*Tel&Fax : 03-5734-3337

E-mail : mihara@chem.titech.ac.jp