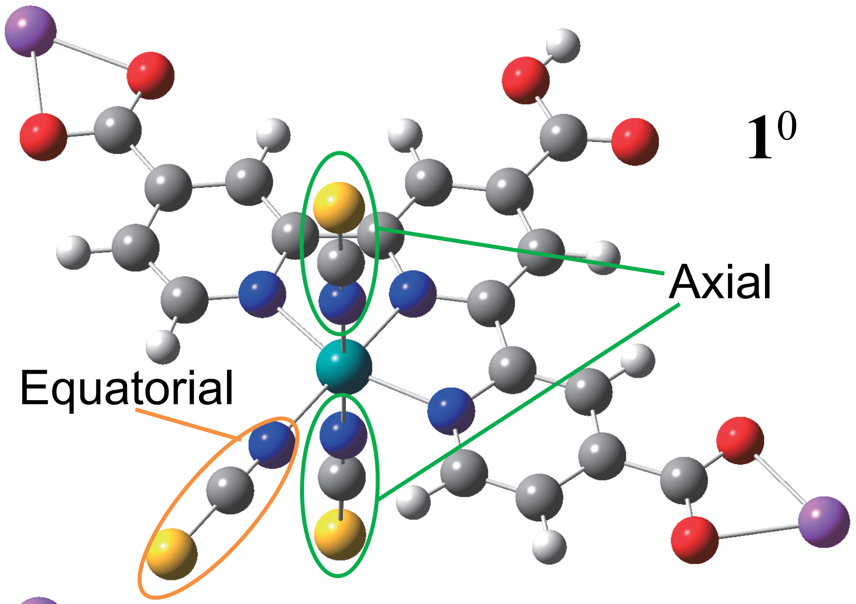
色素増感太陽電池におけるブラックダイとヨウ化物イオンとの相互作用に関する理論的研究

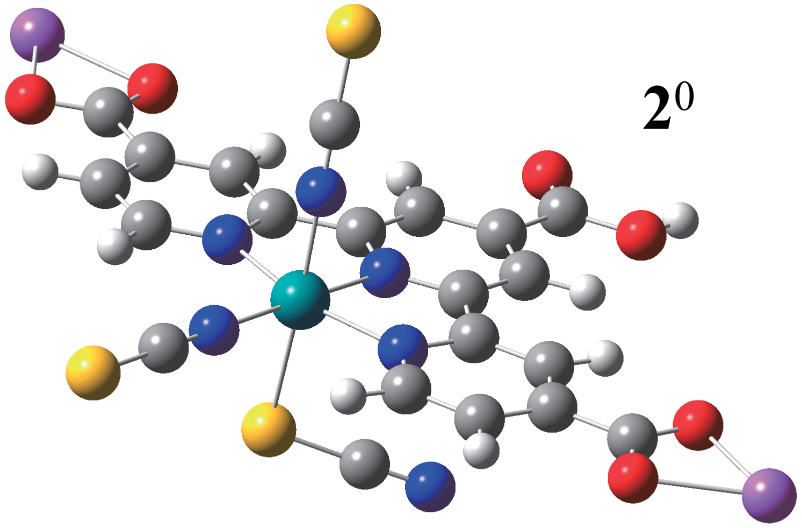
革新材料チーム　草間　仁

- 色素増感太陽電池(DSSC)において、現在世界最高性能（公認値）を与える色素はブラックダイ(BD)である。
- BDには、イソチオシアナート(NCS)配位子の配位様式の異なるいくつかの連結異性体が存在する。
- 高い性能を得るためにはBD異性体を精製してセルを作製する必要があることが知られている。
- 主な4種類のBD異性体についてヨウ化物イオンとの相互作用を密度汎関数法(Gaussian 09, B3LYP/LanL2DZ) により検討し、BDの再還元反応機構と異性体の影響について考察する。

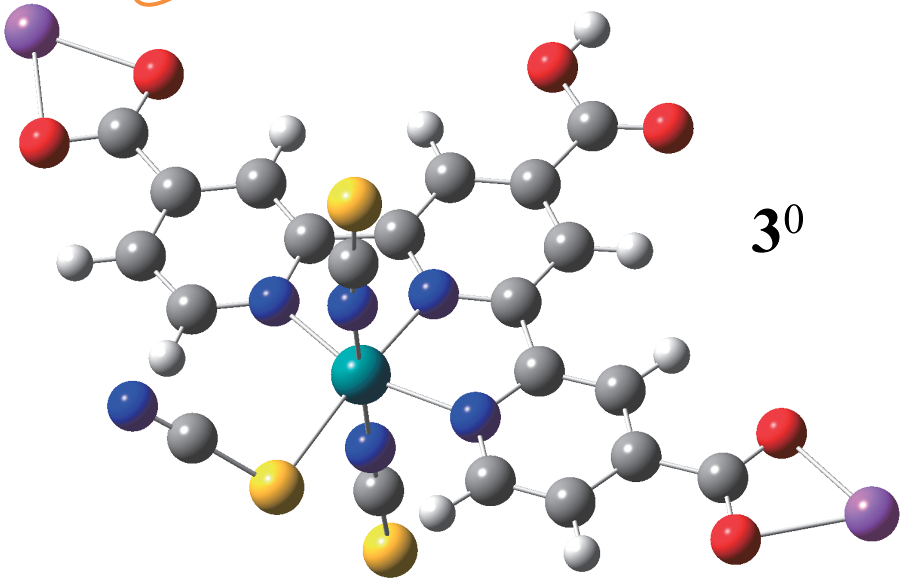
酸化型BDの構造最適化



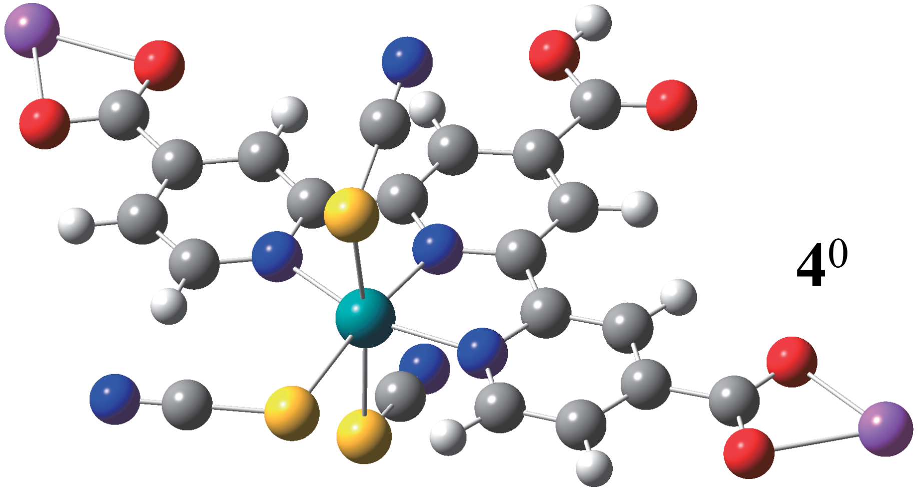
1^0



2^0



3^0

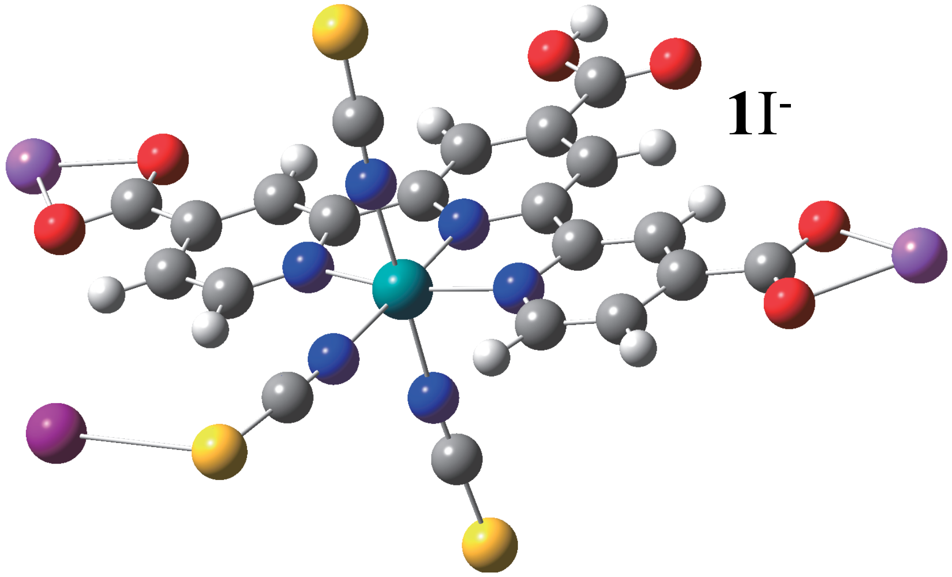


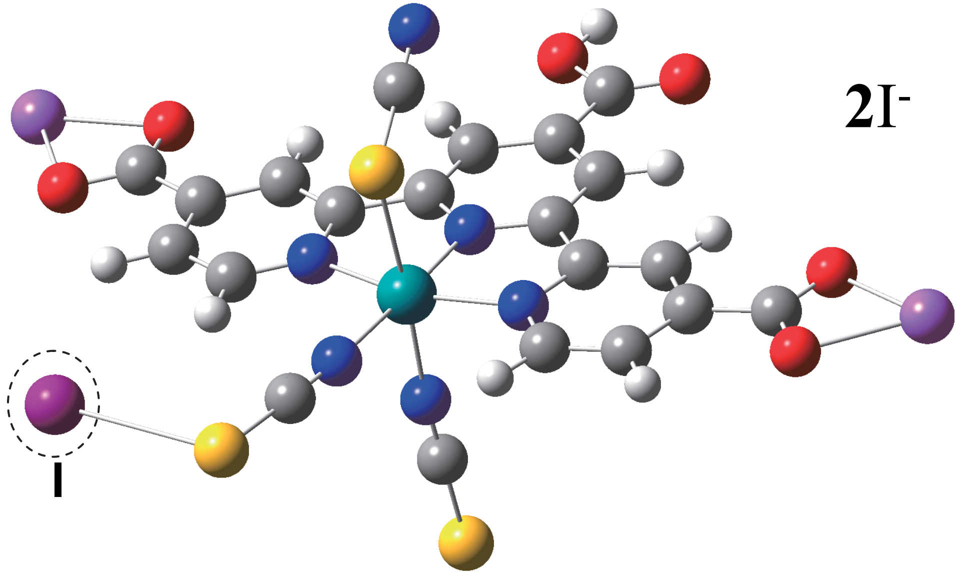
4^0

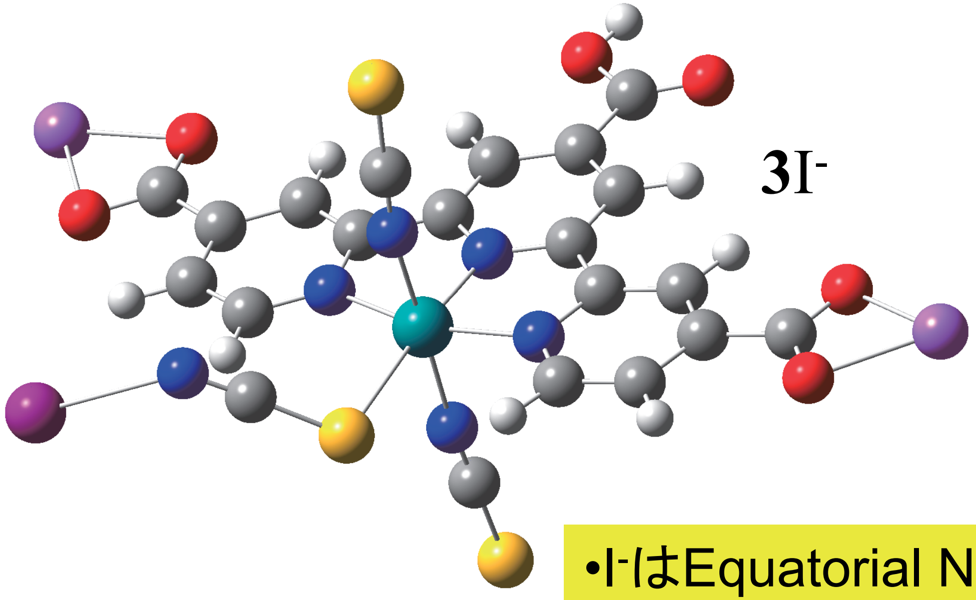
●: Ru, ●:N, ●:C, ●: S, ●: O, ○:H, ●:Na

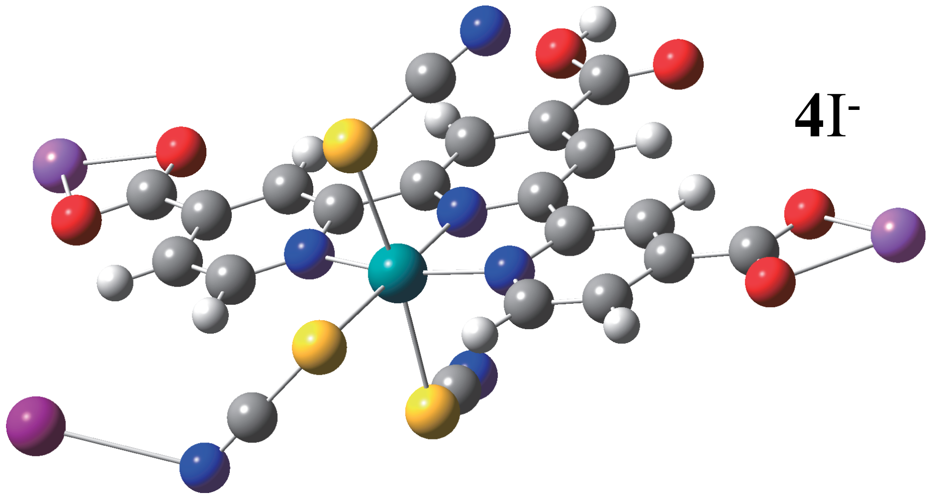
生成物組成 **1** : **2**+**3** : **4** = 6 : 3 : 1 ⇒ 異性体の影響を無視できない

BD－I^-の構造



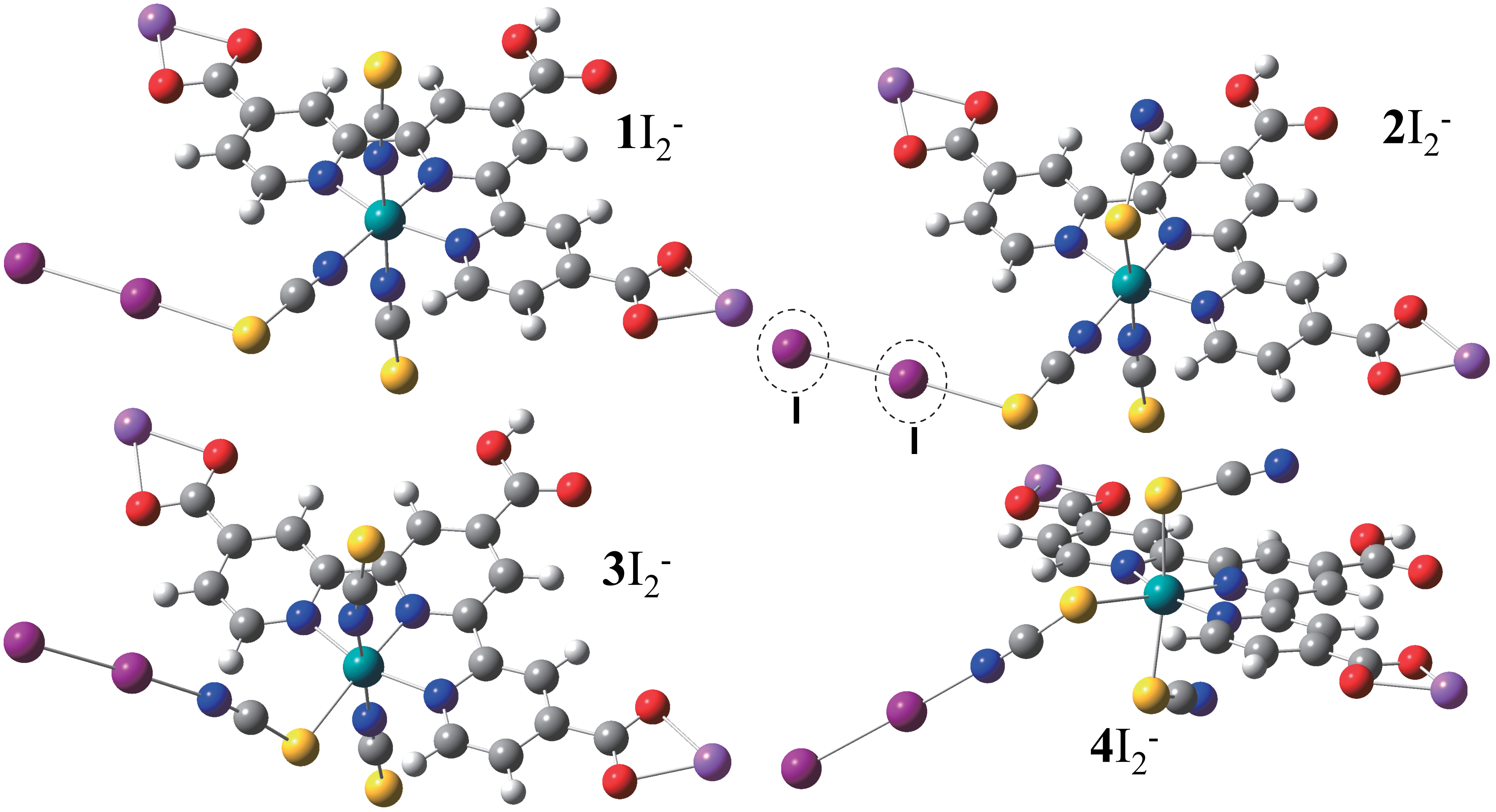






- I^-はEquatorial NCS(SCN)のみ相互作用
- 相互作用エネルギー：3 < 4 < 2 < 1

BD－I_2^-の構造



相互作用エネルギー：3 < 4 < 2 < 1 ⇒ DSSC性能と一致

謝辞：本研究の理論計算の一部は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により行ったものである。

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
AIST

RCPVT 太陽光発電工学研究センター

色素増感太陽電池におけるブラックダイと ヨウ化物イオンとの相互作用に関する理論的研究

草間 仁（Hitoshi KUSAMA）
革新材料チーム付兼務
（エネルギー技術研究部門太陽光エネルギー変換グループ）

研究の背景と目的

〇色素増感太陽電池(DSSC)において、現在世界最高性能（公認値）を与える色素はブラックダイ(BD)である。

11.0±0.3%@1.007 cm²(SHARP)
11.4±0.3%@0.27 cm² (NIMS)

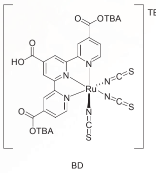
Hishikawa, Y. et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 12–20.

〇BDには、イソチオシアナート(NCS)配位子の配位様式の異なるいくつかの連結異性体が存在する。

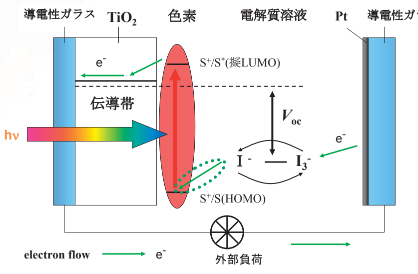
〇高い性能を得るためにはBD異性体を精製してセルを作製する必要があることが知られている。

Nazeeruddin, M. K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624; *J. Photochem. Photobio. A : Chem.* **2001**, *145*, 79–86.

〇主な4種類のBD異性体についてヨウ化物イオンとの相互作用を密度汎関数法(Gaussian 09, B3LYP/LanL2DZ)法により検討し、BDの再還元反応機構と異性体の影響について考察する。



酸化型色素の再還元反応



A: Clifford, J. N. et al. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561–6567

$S^+ + I^- \rightarrow [S^+{\cdot}I^-]$ (A1)
$[S^+{\cdot}I^-] + I^- \rightarrow [S{\cdot}I_2^-] \rightarrow S^0 + I_2^-$ (A2)
$2I_2^- \rightarrow I^- + I_3^-$ (A3)

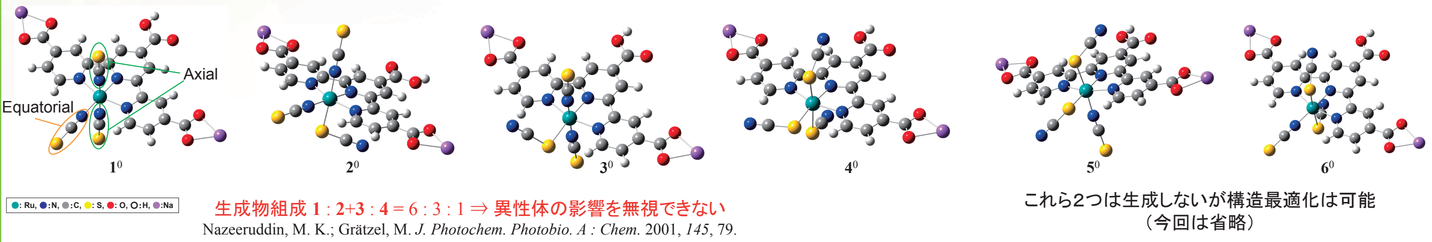
B: Schiffmann, F. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 4830–4833

$S^+ + I_2^- \rightarrow [S^+{\cdot}I_2^-] \rightarrow S^0 + I_2$ (B1)
$I_2^- + I^- \rightarrow I_3^-$ (B2)

C: Anderson, A. Y. et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2439–2447

$S^+ + I^- \rightarrow [S^+{\cdot}I^-] \rightarrow S^0 + I$ (C1)
$I + I^- \rightarrow I_2^-$ (C2)

酸化型BDの構造最適化



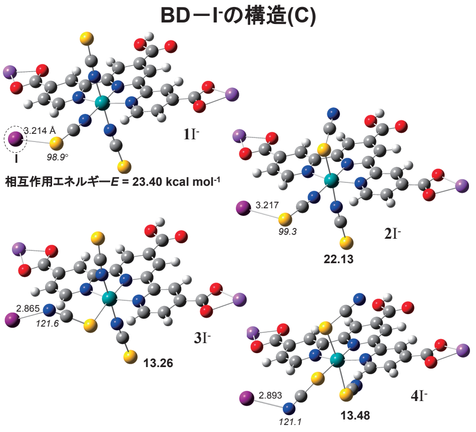
生成物組成 1 : 2+3 : 4 = 6 : 3 : 1 ⇒ 異性体の影響を無視できない

Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Photochem. Photobio. A : Chem.* 2001, *145*, 79.

これら2つは生成しないが構造最適化は可能（今回は省略）

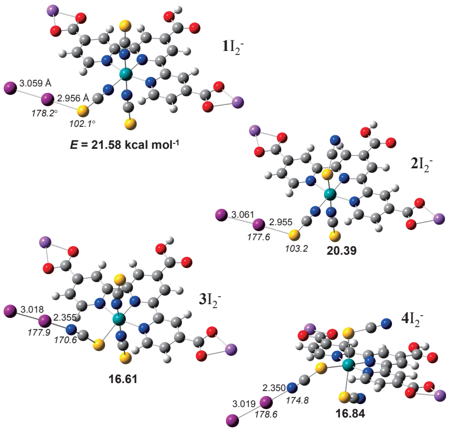
酸化型BDとヨウ化物イオンとの相互作用

BD－I⁻の構造(C)

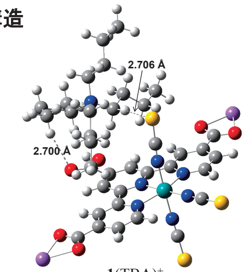


I⁻はEquatorial NCS(SCN)のみ相互作用

BD－I_2^-の構造(B)



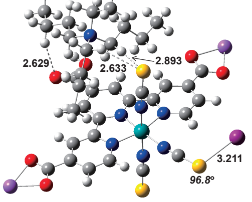
TBA－BDの構造



1(TBA)⁺

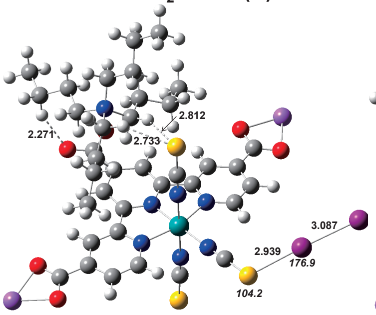
異性体1のみテトラブチルアンモニウム(TBA)－BDの構造最適化出来た。

TBA－BD－I の構造(C, A)



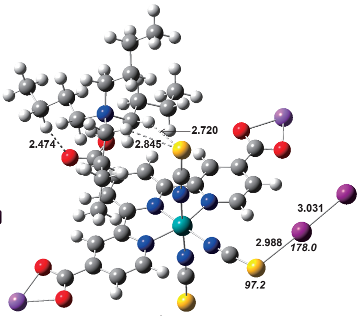
1(TBA)I⁰

TBA － BD－I_2^-の構造(A)



$1(TBA)I_2^-$

TBA － BD－I_2^0の構造(B)



$1(TBA)I_2^0$

結論

●BDにおいて、NCS(SCN)配位子とヨウ化物イオンとの相互作用が観察されたが、quatorial位置のNCS(SCN)配位子とのみであった。
●相互作用の強さ（安定性）を異性体間で相対的に比較すると、3 < 4 < 2 < 1であった。
●3つともN配位である1のみ、提案されている3種類の反応機構によって再還元されることが示唆された。
●再還元反応の観点から、3イソチオシアナートかつ3TBAのBDが最も高い電池性能を示すことを裏付けた。
●DSSC性能向上には、増感色素に関してその異性体及びカウンターイオンの数を考慮すべきである。

謝辞

本研究の理論計算の一部は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により行ったものである。