

# Ru錯体の計算化学的研究と色素増感太陽電池性能への考察

草間 仁  
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 機能性材料チーム

## 研究の目的

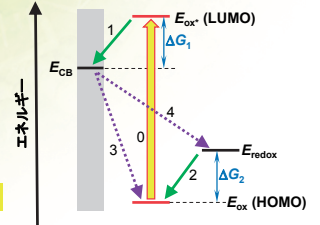
トリカルボキシアゾピリジン系Ru錯体色素において、二座配位子(N^O)の種類が色素増感太陽電池(DSSC)の $J_{sc}$ 値に大きな影響を及ぼす要因を量子化学計算から明らかにする。特に、色素のHOMOとヨウ素レドックスとのエネルギー差 $\Delta G_2$ では説明できない $J_{sc}$ 値支配因子について考察する。

$$J_{sc} = \int e \text{IPCE}(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda$$

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{reg} \times \eta_{coll}$$

LHE( $\lambda$ ): 増感色素の光吸収効率  
 $\phi_{inj}$ : 電子注入効率 1  
 $\eta_{reg}$ : 色素再還元効率 2  
 $\eta_{coll}$ : 電子収集効率 3, 4

LHE、 $\phi_{inj}$ 、 $\eta_{reg}$ 、 $\eta_{coll}$ の $J_{sc}$ 値への影響を検討



## 実験結果

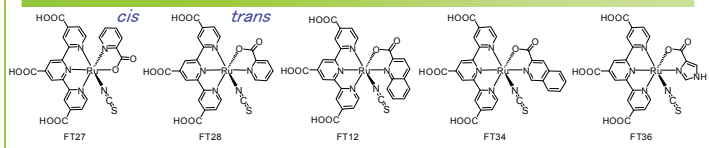


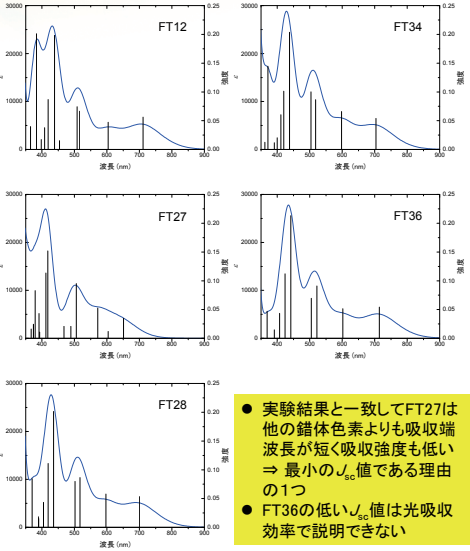
表1 DSSC 実験値

Dye	$\Delta G_{1,exp}$ (eV)	$\Delta G_2$ (eV)	IPCE <sub>max</sub> (%)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )
FT12	0.18	0.48	73	19.9
FT27	0.18	0.54	62	13.8
FT28	0.25	0.50	73	18.8
FT34	0.27	0.45	65	19.0
FT36	0.29	0.38	62	15.7

T. Funaki et al. J. Mater. Chem. A 2014, 2, 15945.

## 計算結果

### 【光吸収効率: TD-DFTによる吸収スペクトルの計算】



- 実験結果と一致してFT27は他の錯体色素よりも吸収端波長が短く吸収強度も低い ⇒ 最小の $J_{sc}$ 値である理由の一つ
- FT36の低い $J_{sc}$ 値は光吸収効率で説明できない

### 【電子注入効率】

$$\Delta G_{1,cal} = E_{dye^*} - E_{CB}$$

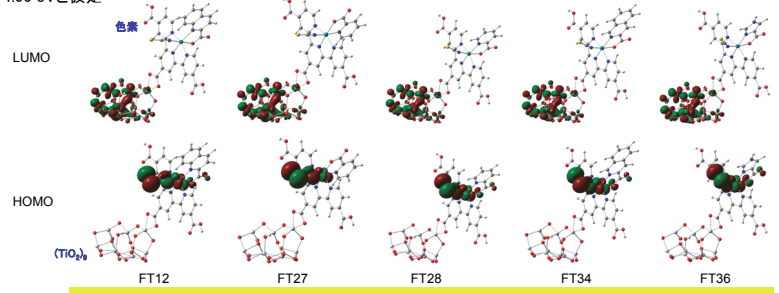
$$E_{dye^*} = E_{dye} - E_{\lambda_{max}}$$

$E_{dye^*}$ : 励起状態の色素の酸化ポテンシャル  
 $E_{dye}$ : 基底状態の色素の酸化ポテンシャル  
 $E_{\lambda_{max}}$ : 吸収端での励起エネルギー  
 $E_{CB}$ : 半導体の伝導帯エネルギー準位、TiO<sub>2</sub>では-4.00 eVと仮定

表2  $E_{dye}$ ,  $E_{\lambda_{max}}$ ,  $E_{dye^*}$ ,  $\Delta G_{1,cal}$  計算結果(eV).

Species	$E_{dye}$	$E_{\lambda_{max}}$	$E_{dye^*}$	$\Delta G_{1,cal}$
FT12	-5.09	-1.74	-3.35	0.65
FT27	-5.23	-1.90	-3.33	0.67
FT28	-5.09	-1.77	-3.32	0.68
FT34	-5.07	-1.76	-3.31	0.69
FT36	-5.03	-1.74	-3.29	0.71

- 計算結果 $\Delta G_{1,cal}$ は実験結果 $\Delta G_{1,exp}$ と相対的に一致
- FT12の $\Delta G_{1,cal}$ は最小だが $J_{sc}$ 値が最大 ⇒ FT27とFT36の低い $J_{sc}$ 値は $\Delta G_{1,cal}$ では説明できない



- HOMOは主にRu、NCS配位子、N^O配位子のO原子に局在しているが、FT27ではN^O配位子のO原子には無い ⇒ FT27では再還元反応がこのサイトで起こらない可能性
- LUMOは主にTi 3d軌道: 伝導帯下端に局在 ⇒ (TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>クラスターモデルで励起色素からの電子注入を再現できた
- このモデルを用い基底状態と励起状態の電荷密度を計算 ⇒ 電子注入効率の見積(表3)

### 【再還元効率】

表4 酸化型錯体のスピン密度分布 (正孔分布)

Species	Hirshfeld				NPA			
	Ru	NCS	N^O	H <sub>3</sub> tctpy	Ru	NCS	N^O	H <sub>3</sub> tctpy
FT12	0.6947	0.2019	0.0792	0.0242	0.7068	0.1993	0.0829	0.0110
FT27	0.7503	0.1160	0.0553	0.0785	0.7704	0.1106	0.0543	0.0647
FT28	0.6830	0.2203	0.0725	0.0243	0.6940	0.2185	0.0758	0.0118
FT34	0.6863	0.2122	0.0779	0.0236	0.6973	0.2100	0.0817	0.0111
FT36	0.6865	0.2099	0.0804	0.0232	0.6981	0.2075	0.0842	0.0102

- FT27のスピン密度はRuとH<sub>3</sub>tctpy配位子で大きく、NCSとN^O配位子で小さい ⇒ NCS配位子及び/又はN^O配位子での再還元効率が小さい ⇒ 低い $J_{sc}$ 値

表3 基底状態及び励起状態の(TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>電荷密度(e)とその変化( $\Delta q$ , e).

Species	Hirshfeld			NPA		
	ground state	excited state	$\Delta q$	ground state	excited state	$\Delta q$
FT12	0.1504	-0.7086	0.8590	0.4469	-0.4182	0.8651
FT27	0.1453	-0.6343	0.7796	0.4428	-0.3428	0.7856
FT28	0.1457	-0.6823	0.8280	0.4428	-0.3914	0.8342
FT34	0.1437	-0.7081	0.8518	0.4410	-0.4172	0.8582
FT36	0.1393	-0.7102	0.8495	0.4370	-0.4189	0.8559

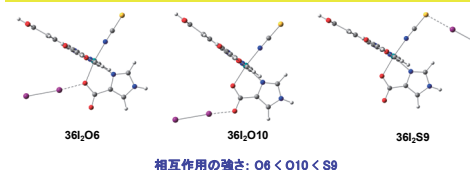
- いずれの方法でも $\Delta q$ はFT12(FT27)で最大値(最小値) ⇒ FT12(FT27)の電子注入量が最大(最小) ⇒  $J_{sc}$ 値の傾向と一致

### 【電子収集効率: 注入された電子の消失、再結合係数 $k_{rec}$ に支配】

$$k_{rec} = k_{rec3} + k_{rec4}$$

$k_{rec3}$ : 注入電子と酸化型色素との再結合過程 3  
 $k_{rec4}$ : 注入電子とレドックス電解質との再結合過程 4

- FT27ではH<sub>3</sub>tctpyのスピン密度が大き ⇒ TiO<sub>2</sub>表面にH<sub>3</sub>tctpyの-COO(H)を介して結合するのでここで再結合3が起こり易 ⇒  $k_{rec3}$ 大きく低い $J_{sc}$ 値
- $k_{rec4}$ は色素のヨウ素分子I<sub>2</sub>との結合に大きく関係する ⇒ Ru錯体-I<sub>2</sub>分子間相互作用の計算 (Table 5)



- FT36は相互作用エネルギー $\Delta E$ 、I-I距離、電荷移動量CTが大きく、X...I距離が小さいのでI<sub>2</sub>分子との相互作用大き ⇒  $k_{rec4}$ 大きく低い $J_{sc}$ 値

表5 色素-ヨウ素分子間相互作用エネルギー(kcal mol<sup>-1</sup>)、原子間距離(Å)、電荷移動量(e)

Species	$\Delta E$	Distance			CT
		X...I	I-I	Hirshfeld	
12I_06	-9.98	2.424	2.975	0.3824	0.2492
12I_09	-17.05	2.794	3.064	0.5444	0.4772
12I_010	-14.27	2.337	3.006	0.4556	0.2851
27I_06	-11.22	2.406	2.987	0.4068	0.2617
27I_09	-16.93	2.793	3.060	0.5542	0.4698
27I_010	-14.83	2.327	3.010	0.4622	0.2893
28I_06	-10.69	2.406	2.983	0.3975	0.2588
28I_09	-17.13	2.792	3.067	0.5452	0.4820
28I_010	-14.30	2.333	3.008	0.4590	0.2870
34I_06	-11.35	2.393	2.990	0.4109	0.2666
34I_09	-17.46	2.785	3.071	0.5306	0.4842
34I_010	-15.06	2.323	3.015	0.4714	0.2947
36I_06	-12.47	2.374	3.001	0.4337	0.2804
36I_09	-17.87	2.791	3.072	0.5587	0.4909
36I_010	-16.40	2.307	3.028	0.4937	0.3106

## 結論

1. FT27の $J_{sc}$ 値が最小である理由は、cis N^O配位子の影響により光吸収効率や電子注入効率が低く、酸化型はTiO<sub>2</sub>に注入された電子と再結合し易く電子収集効率が低いためである。
2. FT36の $J_{sc}$ 値が2番目に低い理由は、光吸収効率、電子注入効率、及び再還元効率は変わらないが、4-イミダゾールカルボキシレート配位子の影響でヨウ素レドックス電解質と再結合し易く電子収集効率が低いためである。
3. FT12のような高い $J_{sc}$ 値を得るためには、N^O配位子はアゾールよりもピリジンやキノリン誘導体が好ましく、その配置はtransが必須である。
4. DSSCにおいて $\Delta G_1$ や $\Delta G_2$ のみならず光吸収、電子注入、電子収集、再還元効率を考慮することが $J_{sc}$ 値を向上させる増感色素開発に必要である。

[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。[参考文献] H. Kusama et al. J. Photochem. Photobio. A: Chem. 314 (2016) 171-177.