

色素増感太陽電池におけるTEMPOとヨウ素レドックスの 計算化学的研究

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

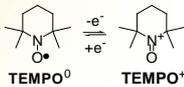
研究の目的

ヨウ素レドックスの問題点: 低い V_{oc} , 短波長の光吸収、腐食等

新規レドックスの開発

有機ラジカル2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)

Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 341-346



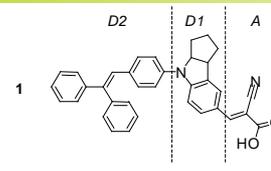
色素の再還元機構や再結合機構については不明

ヨウ素レドックスとの違いも不明

本研究にて検討

計算方法

- 密度汎関数理論法(DFT)
- ソフトウェア Gaussian 09, Gaussian 09W
- 汎関数 mPW1PW91
- 基底関数 DGDZVP
- 溶媒効果 C-PCM, アセトニトリル
- 電子、スピン密度 Hirshfeld, Mulliken, NPA population解析



D131
Horiuchi *et al.*, Chem. Commun. 2003 3036-3037.
Kato *et al.*, Chem. Lett. 39 (2010) 464-465.

図 ドナー-アクセプター(D-A)有機増感色素の構造

色素酸化体とTEMPO⁰との相互作用

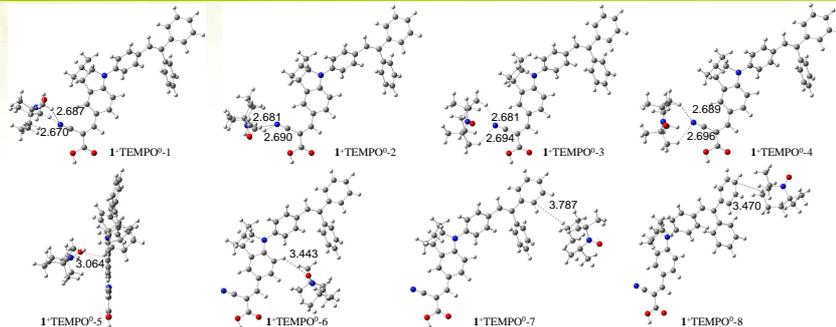
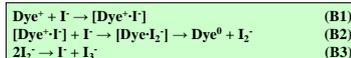


Table 1
 ΔE (kJ mol⁻¹) and atomic charge (e) on TEMPO for dye⁺-TEMPO⁰ species.

Species	ΔE		Atomic charge		
	dye ⁺ -TEMPO ⁰	dye-TEMPO ⁰	Hirshfeld	Mulliken	NPA
1 ⁺ TEMPO ⁰ -1	-9.67	-8.37	0.910	0.972	0.996
1 ⁺ TEMPO ⁰ -2	-9.48	-8.19	0.904	0.971	0.995
1 ⁺ TEMPO ⁰ -3	-9.39	-8.10	0.900	0.969	0.993
1 ⁺ TEMPO ⁰ -4	-9.37	-8.07	0.897	0.968	0.992
1 ⁺ TEMPO ⁰ -5	-6.24	-4.95	0.882	0.916	0.911
1 ⁺ TEMPO ⁰ -6	-3.00	-1.71	0.991	0.999	1.000
1 ⁺ TEMPO ⁰ -7	-2.52	-1.23	0.989	0.999	1.000
1 ⁺ TEMPO ⁰ -8	-2.24	-0.95	0.975	1.000	0.999

- ドナー部位5-8)に比べ、シアノ基のN原子1-4)の方が強い分子間相互作用
- TEMPOの電子密度は+1 ⇒ 色素酸化体がTEMPO⁰により完全に再還元されることを確認(再還元機構Aは当てはまる)

色素酸化体と2つのI⁻との相互作用



Clifford *et al.*, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 6561-6567.

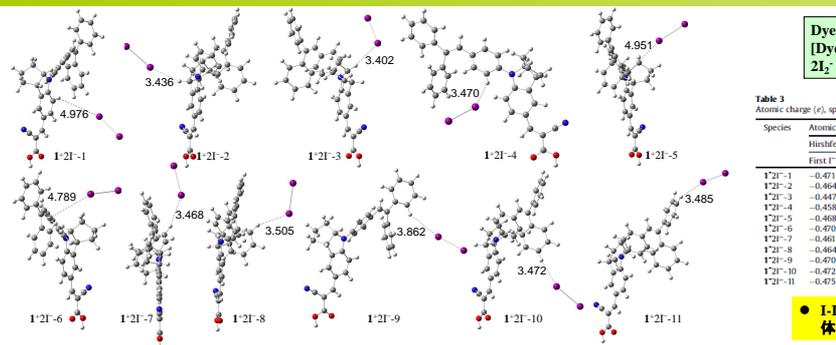
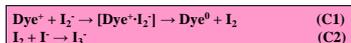


Table 3
Atomic charge (e), spin density, and I-I distance (Å) for dye⁺-2I⁻ species.

Species	Atomic charge						Spin density						I-I distance	
	Hirshfeld		Mulliken		NPA		Hirshfeld		Mulliken		NPA		First I ⁻	Second I ⁻
1 ⁺ 2I ⁻ -1	-0.471	-0.498	-0.502	-0.497	-0.501	-0.498	0.491	0.501	0.497	0.502	0.498	0.502	3.271	3.271
1 ⁺ 2I ⁻ -2	-0.464	-0.498	-0.501	-0.496	-0.500	-0.497	0.486	0.501	0.494	0.503	0.496	0.502	3.273	3.272
1 ⁺ 2I ⁻ -3	-0.447	-0.481	-0.486	-0.486	-0.497	-0.486	0.484	0.502	0.497	0.503	0.496	0.503	3.272	3.272
1 ⁺ 2I ⁻ -4	-0.458	-0.493	-0.501	-0.496	-0.500	-0.497	0.487	0.501	0.485	0.502	0.496	0.502	3.270	3.270
1 ⁺ 2I ⁻ -5	-0.468	-0.500	-0.500	-0.499	-0.499	-0.500	0.492	0.500	0.499	0.500	0.499	0.500	3.274	3.274
1 ⁺ 2I ⁻ -6	-0.470	-0.489	-0.489	-0.489	-0.489	-0.500	0.495	0.500	0.495	0.500	0.495	0.500	3.274	3.274
1 ⁺ 2I ⁻ -7	-0.461	-0.494	-0.501	-0.496	-0.500	-0.497	0.489	0.502	0.485	0.503	0.496	0.503	3.273	3.273
1 ⁺ 2I ⁻ -8	-0.464	-0.490	-0.499	-0.499	-0.499	-0.499	0.495	0.500	0.499	0.501	0.499	0.501	3.271	3.271
1 ⁺ 2I ⁻ -9	-0.470	-0.500	-0.501	-0.499	-0.499	-0.500	0.491	0.500	0.498	0.500	0.499	0.500	3.275	3.275
1 ⁺ 2I ⁻ -10	-0.472	-0.498	-0.501	-0.497	-0.500	-0.498	0.490	0.501	0.496	0.502	0.497	0.502	3.272	3.272
1 ⁺ 2I ⁻ -11	-0.475	-0.498	-0.503	-0.496	-0.501	-0.497	0.487	0.501	0.484	0.503	0.496	0.502	3.271	3.271

- I-Iの電子密度は-1, スピンは1, 結合距離はI₂ 孤立分子3.270 Åに類似 ⇒ 色素酸化体は2つのI⁻により完全に還元される(再還元機構Bは当てはまる)

色素酸化体とI₂⁻との相互作用



Schiffmann *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 107 (2010) 4830-4833.

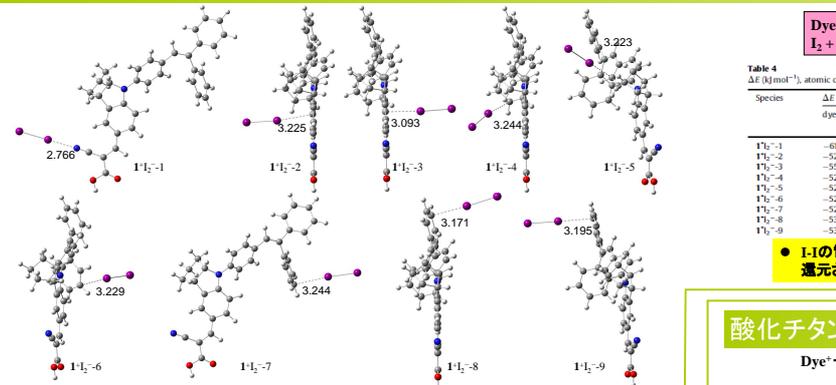
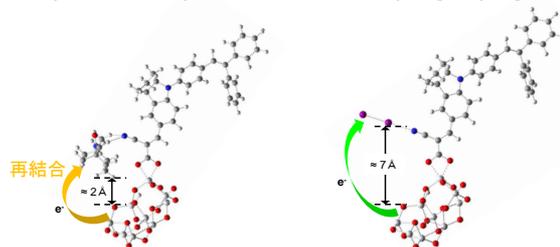


Table 4
 ΔE (kJ mol⁻¹), atomic charge (e), and I-I distance (Å) for dye⁺-I₂⁻ species.

Species	ΔE						Atomic charge						I-I distance
	dye ⁺ -I ₂ ⁻		dye-I ₂ ⁻		NPA		Hirshfeld		Mulliken		NPA		
1 ⁺ I ₂ ⁻ -1	-61.62	-12.14	-0.053	-0.015	0.060	-0.138	0.051	-0.109	0.051	-0.109	0.051	2.737	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -2	-52.21	-7.73	-0.029	-0.057	0.033	-0.072	-0.006	-0.048	0.033	-0.072	-0.006	2.735	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -3	-55.10	-10.62	-0.054	-0.082	0.032	-0.099	-0.007	-0.074	0.032	-0.099	-0.007	2.748	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -4	-52.60	-8.12	-0.025	-0.048	0.022	-0.068	-0.002	-0.044	0.022	-0.068	-0.002	2.772	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -5	-52.42	-7.94	-0.026	-0.052	0.039	-0.069	0.001	-0.042	0.039	-0.069	0.001	2.730	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -6	-52.06	-7.57	-0.027	-0.050	0.026	-0.064	0.000	-0.040	0.026	-0.064	0.000	2.729	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -7	-52.71	-8.23	-0.033	-0.053	0.024	-0.067	-0.001	-0.044	0.024	-0.067	-0.001	2.730	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -8	-53.59	-9.11	-0.048	-0.067	0.023	-0.080	-0.002	-0.057	0.023	-0.080	-0.002	2.737	
1 ⁺ I ₂ ⁻ -9	-53.14	-8.66	-0.043	-0.063	0.023	-0.076	-0.002	-0.053	0.023	-0.076	-0.002	2.735	

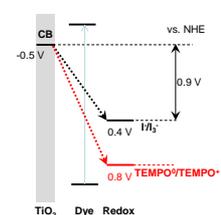
- I-Iの電子密度は0, 結合距離はI₂ 孤立分子2.734 Åに類似 ⇒ 色素酸化体はI₂⁻で完全に還元される(再還元機構Cは当てはまる)

酸化チタン表面でのレドックス分子との相互作用



- 色素・レドックスの種類にかかわらずシアノ基のN原子における相互作用が最も起こり易い
- TEMPOでは4つの配置を取り得るがヨウ素では1つ、かつ酸化チタン表面からの距離がかなり近い
- 色素から注入された酸化チタン内の電子とTEMPO⁰との再結合が起こり易い ⇒ 低い V_{oc}

色素増感太陽電池の開放電圧について



TEMPOレドックスを用いた場合、理論上 V_{oc} はヨウ素レドックスに比べ0.4 V大きくなると考えられるが、実際の実験結果は0.09-0.19 Vの小幅な増大にとどまった

Chem. Lett. 39 (2010) 464-465.

Grätzelらは酸化チタン内の電子とTEMPOカチオンとの再結合がより速いためであると考察している

Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 341-346.

計算結果で証明できるか?