

# p型色素増感太陽電池における色素還元体の再酸化機構

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

## 研究の目的および計算方法

### 【目的】

- n型色素増感太陽電池(n-DSSC)セルの  $\eta$  は公認値で最大12%程度
- $\eta$  向上の一案としてp型(p-DSSC)と組み合わせたタンデム型 (pn-DSSC)があり、理論限界は43%といわれている(J. Phys. Chem. B **2005**, *109*, 19403.)
- n-DSSCに比べp-DSSCの研究開発は相当遅れており色素再酸化機構など未だ不明
- 太陽電池のみならず色素増感光電極反応の観点からも重要
- p型色素とヨウ素レドックスとの相互作用に関する計算化学的研究を行い、色素還元体の再酸化機構を解明する

### 【量子化学計算方法】

- 密度汎関数法(DFT)
- ソフトウェア Gaussian 16, Gaussian 16W, Revision A.03
- 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, 自然密度解析(NPA)

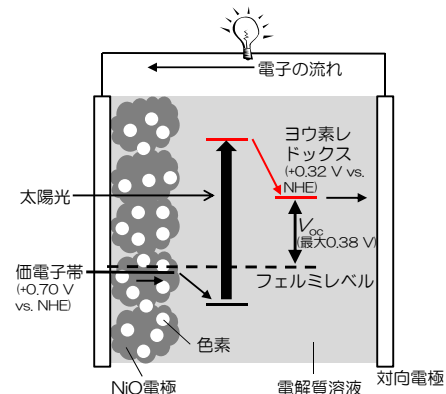
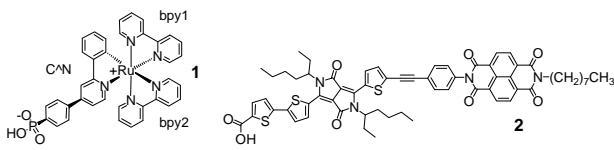


図 p-DSSCの模式図

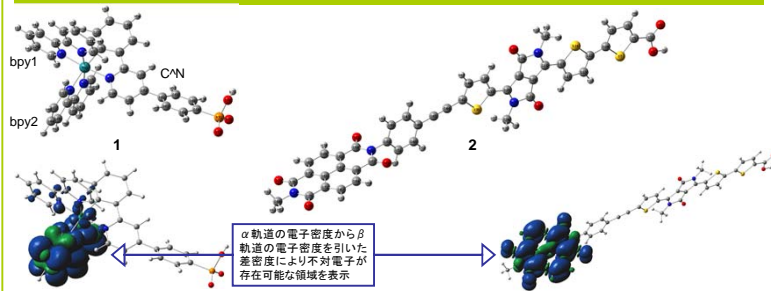
## p-DSSC特性比較

色素	$J_{sc}$ , mA cm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ , mV	FF, %	$\eta$ , %	出典
1	4.06	95	36	0.139	Sustainable Energy Fuels <b>2017</b> , <i>1</i> , 626.
2	7.38	147	32	0.35	ChemSusChem <b>2017</b> , <i>10</i> , 2618.

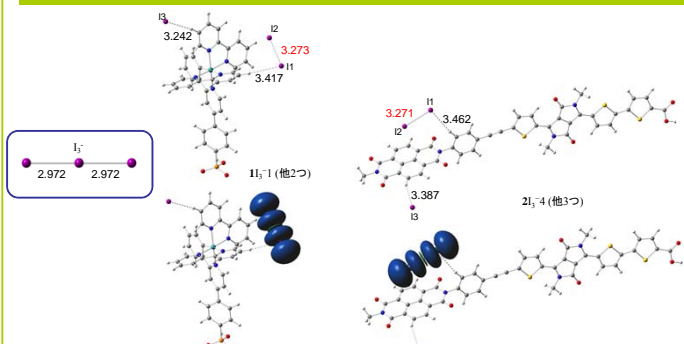
ヨウ素レドックス, 面積0.25 cm<sup>2</sup>, AM 1.5 G, 100 mW cm<sup>-2</sup>



## 色素還元体の最適化構造(上)およびスピン密度(下)

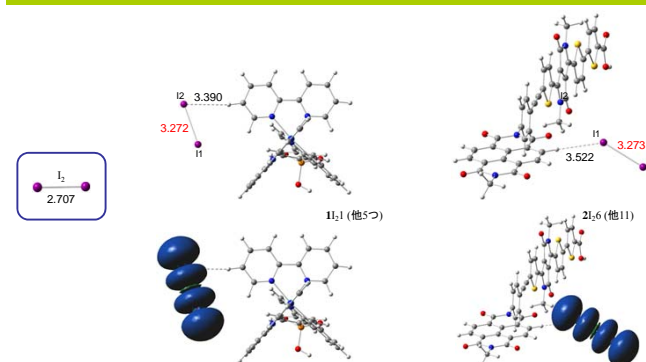


## I<sub>3</sub><sup>-</sup>およびdye<sup>-</sup>-I<sub>3</sub><sup>-</sup>複合体の最適化構造



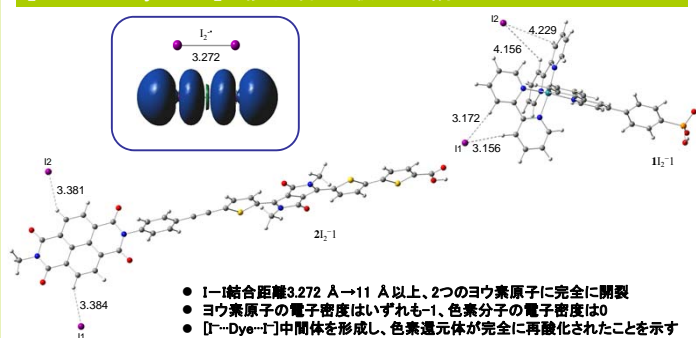
- I<sub>2</sub>-I<sub>3</sub>結合距離2.972 Å → 8 Å以上、I<sub>1</sub>-I<sub>2</sub>とI<sub>3</sub>に完全に開裂
- I<sub>1</sub>-I<sub>2</sub>結合距離3.272 Åは孤立I<sub>2</sub><sup>-</sup>に相当
- I<sub>1</sub>-I<sub>2</sub>およびI<sub>3</sub>の電子密度はいずれも-1、色素分子の電子密度は0
- スピンは完全に移動し、I<sub>1</sub>-I<sub>2</sub>およびI<sub>3</sub>のスピン密度は1および0
- [I<sub>2</sub><sup>-</sup>-Dye<sup>-</sup>-I<sup>-</sup>]中間体を形成し色素還元体が完全に再酸化されたことを示す

## I<sub>2</sub>およびdye<sup>-</sup>-I<sub>2</sub>複合体の最適化構造



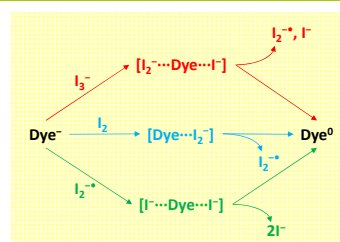
- I-I結合距離2.707 Å → 約3.27 Åは孤立I<sub>2</sub><sup>-</sup>に相当
- I-Iおよび色素の電子密度は-1および0
- スピンは完全に移動し、I-Iおよび色素のスピン密度は1および0
- [Dye<sup>-</sup>-I<sub>2</sub><sup>-</sup>]中間体を形成し、色素還元体が完全に再酸化されたことを示す

## I<sub>2</sub><sup>-</sup>およびdye<sup>-</sup>-I<sub>2</sub><sup>-</sup>複合体の最適化構造



- I-I結合距離3.272 Å → 11 Å以上、2つのヨウ素原子に完全に開裂
- ヨウ素原子の電子密度はいずれも-1、色素分子の電子密度は0
- [I<sup>-</sup>-Dye<sup>-</sup>-I<sup>-</sup>]中間体を形成し、色素還元体が完全に再酸化されたことを示す

## まとめ:p-DSSCでの色素還元体再酸化機構を初めて提案



J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **2018**, *357*, 60.

[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。また本研究はJSPS科研費 JP16K05889の助成を受けたものである。