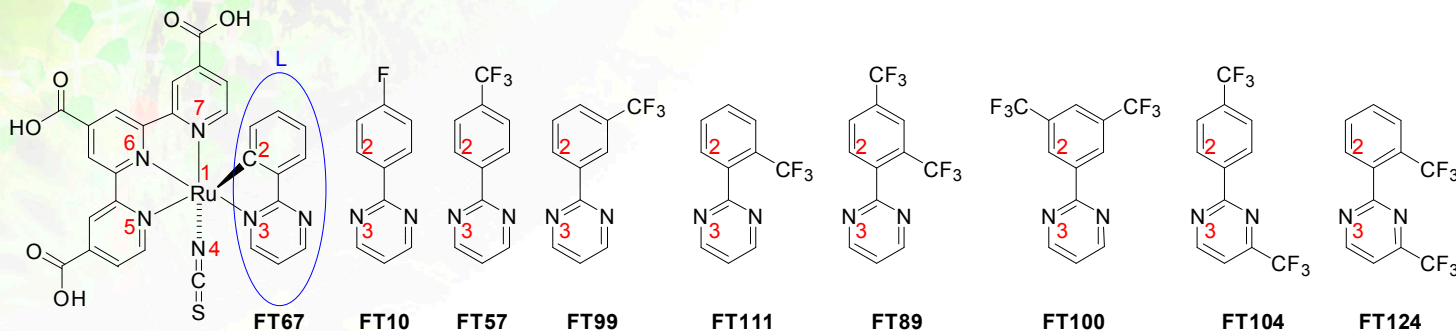


DFT計算によるシクロメタル化Ru錯体 色素増感太陽電池性能の考察

○草間 仁・船木 敬・佐山和弘
太陽光発電工学研究センター 革新材料チーム
(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)

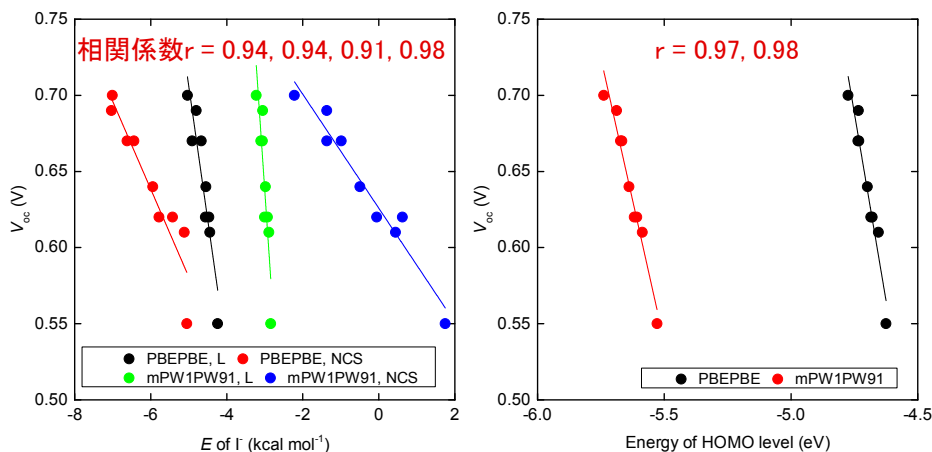
色素増感太陽電池(DSSC)の光電変換効率向上を目指し、近赤外光を有効利用できるシクロメタル化ルテニウム(Ru)錯体色素の開発を行った。その結果、ブラックダイを凌駕する高性能な色素FT89の開発に成功した(Funaki, T. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7528)。ここで V_{oc} 向上への色素開発指針は得られているが、 V_{oc} についてはまだ分かっていない。そこで本研究ではシクロメタル化Ru錯体において、2-フェニルピリジミナト配位子Lの違いが V_{oc} に及ぼす影響を、密度汎関数法(DFT)により理論的に研究し考察した。その結果 V_{oc} 向上への色素開発指針、①色素酸化体とヨウ化物イオン(I⁻)との強い相互作用、②大きな ΔG_2 値を初めて見いだした。



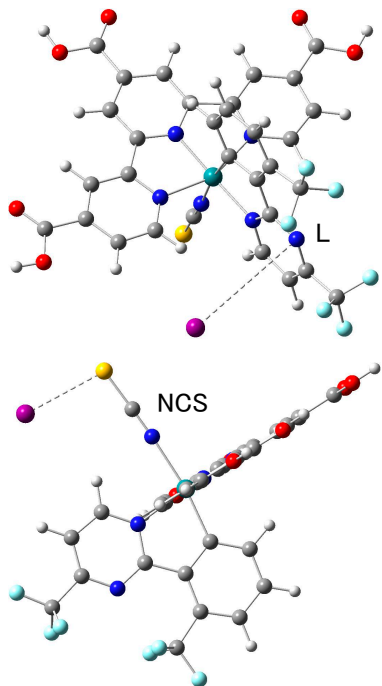
DSSC性能

色素	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	ff	η (%)	E_{ox} (V vs. SCE)
FT67	0.55	7.9	0.72	3.1	0.42
FT10	0.61	15.6	0.69	6.5	0.48
FT57	0.62	20.1	0.66	8.2	0.49
FT99	0.64	21.9	0.63	8.9	0.51
FT111	0.62	20.9	0.65	8.4	0.49
FT89	0.69	22.0	0.68	10.2	0.52
FT100	0.70	19.6	0.66	9.1	0.56
FT104	0.67	21.6	0.67	9.6	0.55
FT124	0.67	21.7	0.65	9.4	0.53

計算結果と V_{oc} との相関



DFT計算の結果:
FT124酸化体とI⁻との相互作用



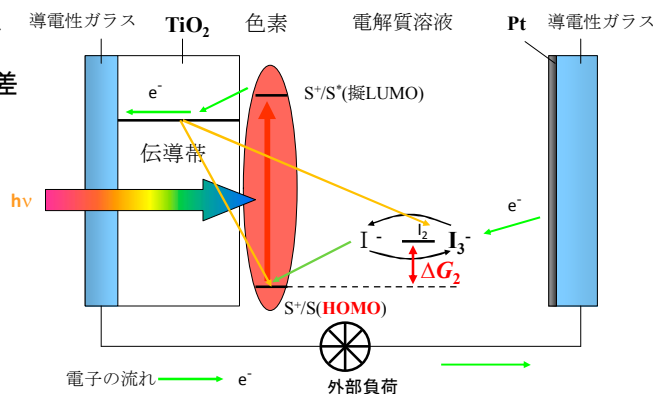
考察

色素酸化体とI⁻との相互作用が弱い、
色素HOMOのエネルギーレベルとレ
ドックスポテンシャルとのエネルギー差
(ΔG_2)が小さい

↓
色素酸化体の再還元反応が遅い

↓
TiO₂内の電子と色素酸化体との再結
合(逆反応)が起こり易い
(Robson, K. C. D. et al. *J. Am. Chem.
Soc.* 2013, 135, 1961)

↓
 V_{oc} 低下



【謝辞】本研究の一部は、日本学術振興会の最先端研究開発プログラムにより、助成を受けたものである。また、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。