

天然クロロフィル関連のポルフィリン並びにクロリン色素を用いた色素増感太陽電池に関する理論的研究

北尾修¹・王晓峰²

¹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・²吉林大学

研究の目的

より安価で環境に優しい色素増感太陽電池を目指し、購入可能な天然クロロフィル関連のポルフィリン並びにクロリン増感色素を取り上げる[1]。

DFT計算並びにTD-DFT計算を用いて色素の電子状態を検討し、色素増感太陽電池の効率の傾向を議論する。

計算

全系は CAM-B3LYP [2-4] 交換相関汎関数と 6-31G(d,p) [5] 基底関数を用い、CPCM (ethanol) [6]法にて溶媒と効果を取り込んだDFT計算にて構造最適化した。励起状態は最適化された構造にてTD-DFT計算にて行った。
全ての計算はGaussian 09 [7]で取り扱った。

天然クロロフィル関連のポルフィリン増感色素の例

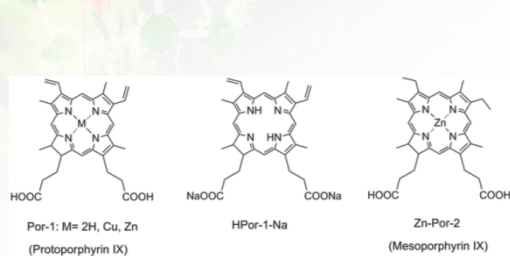


Figure 1. The chemical structures of chlorophyll related porphyrin sensitizers.

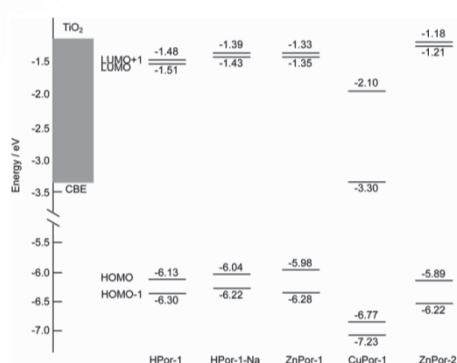


Figure 2. Comparison of energy levels of the HOMO-1, HOMO, LUMO, and LUMO molecular orbitals of the Porphyrin sensitizers to that of the CBE of TiO₂.

Table 1. Photovoltaic performance of DSSCs using chlorophyll derivatives having porphyrin macrocycle.

Dye sensitizer	Jsc / mA·cm ⁻²	Voc / V	FF	%
HPor-1	5.8	0.62	0.71	2.6
HPor-1-Na	3.3	0.55	0.71	1.3
CuPor-1	3.9	0.55	0.71	1.5
ZnPor-1	7.0	0.61	0.68	2.9
ZnPor-2	6.1	0.66	0.69	2.8

天然クロロフィル関連のクロリン増感色素の例

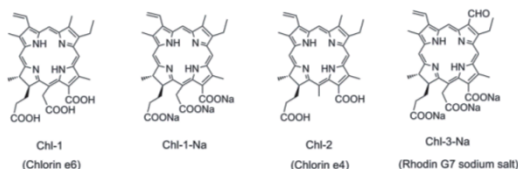


Figure 3. The chemical structures of chlorophyll related chlorin sensitizers.

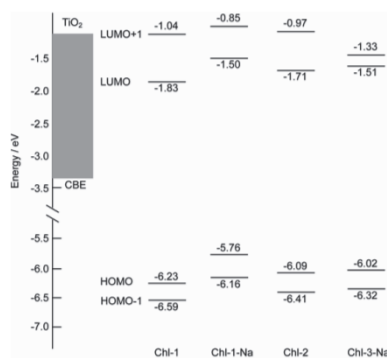


Figure 4. Comparison of energy levels of the HOMO-1, HOMO, LUMO, and LUMO molecular orbitals of the chlorin sensitizers to that of the CBE of TiO₂.

Table 2. Photovoltaic performance of DSSCs using chlorophyll derivatives having chlorin macrocycle.

Dye sensitizer	Jsc / mA·cm ⁻²	Voc / V	FF	%
Chl-1	2.5	0.47	0.72	0.9
Chl-1-Na	5.7	0.65	0.72	2.7
Chl-2	4.9	0.61	0.69	2.1
Chl-3-Na	1.4	0.50	0.73	0.5

結果と考察

- ポルフィリンの例で中心金属は電池の効率に大きく影響する。Zn-Por-1が一番効率がよく2.9%。中心金属にZnを入れることでLUMOのレベルが上がり、電子注入を加速したとみられる。これはZn-Por-2でも同様である。
- 一連の色素でLUMOは酸化チタンのCBEに比べて十分に高いので電池の効率を主に決めているのはHOMOのレベルと思われる。HOMOが低いほど酸化チタンからの逆電子移動を加速する。
- ポルフィリンのNa塩は溶解度は悪くて、クロリンのNa塩は逆に溶け易い。すなわち、その場合前者は酸化チタンに吸着が悪くて、後者は吸着し易い。この結果が効率の変化で確認できている。

参考文献

- [1] Wang, X-F.; Kitao, O., *Molecule*, **2012**, *17*, 4484. [2] Beck, A.D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648. [3] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G., *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785. [4] Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *393*, 51. [5] Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A., *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257. [6] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J., *Chem. Phys.*, **1981**, *55*, 117. [7] Frisch, M.J. *et al.*, *Gaussian 09*, revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.

謝辞

本研究の理論計算は、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。