

# ホール輸送剤の酸化過程における理論的研究

北尾修・佐山和弘

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

ペロブスカイト太陽電池や固体型色素増感太陽電池等で多用されるホール輸送剤 “2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene(Spiro-OMeTAD)”の酸化過程を具体的に以下の系を対象として理論的に検討する。

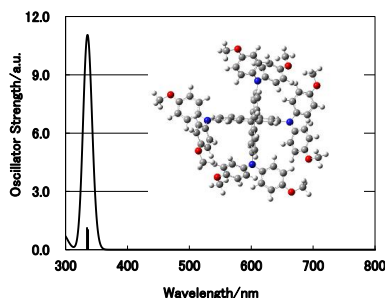
- Spiro-OMeTAD
- Spiro-OMeTAD+O<sub>2</sub>
- Spiro-OMeTAD+2O<sub>2</sub>
- Spiro-OMeTAD+4O<sub>2</sub>
- Spiro-OMeTAD+ O<sub>2</sub> + lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide (Li-TFSI)

## 計算

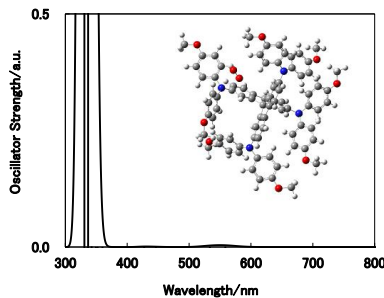
Gaussian09 [1]の利用  
 cam-b3lyp/6-31g(d,p) scrf=(solvent=chlorobenzene)  
 empiricaldispersion=gd3bj

- 1) DFT計算による構造最適化
- 2) TD-DFT計算に基づく吸収スペクトルのシミュレーション

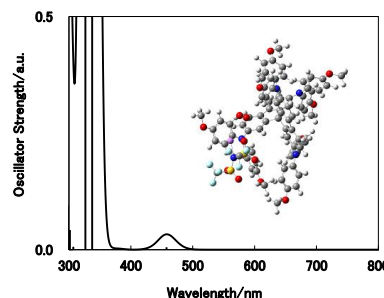
## 結果



Spiroの計算に基づく吸収スペクトル



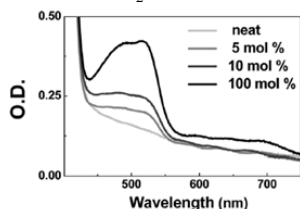
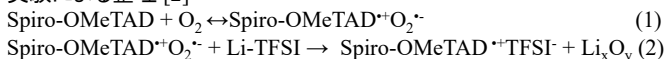
Spiro+O<sub>2</sub>の計算に基づく吸収スペクトル



Spiro+O<sub>2</sub>+Li塩の計算に基づく吸収スペクトル

## 考察

実験による整理 [2]



実験によるSpiro+ O<sub>2</sub> +Li塩の吸収スペクトル

計算による電荷分布の整理

	Spiro	O <sub>2</sub>	Li塩
Spiro+ O <sub>2</sub>	646.02	15.98	
Spiro+ 2O <sub>2</sub>	646.04	31.96	
Spiro+ 4O <sub>2</sub>	646.06	63.94	
Spiro+ O <sub>2</sub> + Li塩	645.81	15.95	140.24

・Li塩の添加によりLi塩への電荷移動増す

## 結論

- 1) Spiro-OMeTADの酸化過程及びLi塩の添加効果をDFT/TD-DFT計算にて調べた。
- 2) Spiroに酸素を加えていくほど「Spiro → O<sub>2</sub>」の吸収スペクトルでの電荷移動が大きくなることを見て取れた。
- 3) Spiro+酸素の系にLi塩を添加することで「Spiro → Li塩」の電荷移動が増加することが整理できた。

## 参考文献

- [1] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [2] A. Abate *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, (2013) 2572-2579.

謝辞

本研究は自然科学研究機構岡崎共通研究施設「計算科学研究センター」の計算機利用により行った。