

ジスルフィド／チオレートレドックスに関する計算化学的研究

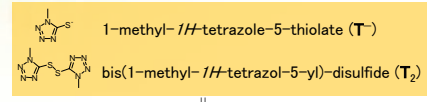
草間 仁

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

色素増感太陽電池(DSSC)におけるヨウ素レドックスの問題点として V_{oc} 向上、短波長の光吸収、腐食等がある。

有機硫黄化合物ジスルフィド/チオレート(T_2/T^-)レドックスが開発された。
M. Wang *et al.*, Nat. Chem. 2 (2010) 385.



色素還元機構、再結合機構はまだ分かっていない。
計算化学的研究により明らかにする。

実験結果及び計算方法

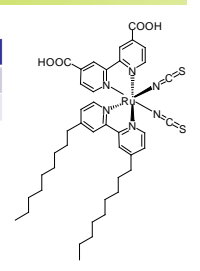
DSSC特性比較: Z907色素、面積0.158 cm², AM 1.5 G, 100 mW cm⁻²

電解質溶液	TiO ₂ films	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	Fill factor	η (%)
ジスルフィド/チオレート系 ^a	11 + 5 μm	0.681	16.18	0.58	6.44
ヨウ素系 ^b	8 + 5 μm	0.676	12.81	0.75	6.48

^a T₂/T⁻ (0.4 M/0.4 M), TBP (0.5 M), LiClO₄ (0.05 M), AN/EC溶媒 (6/4 (vol.))
^b DMII/I₂ (0.8 M/0.4 M), AN/EC溶媒 (6/4 (vol.))

【計算方法】

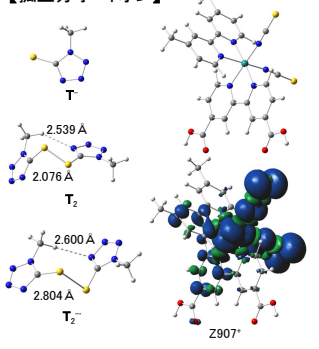
ソフトウェア Gaussian 16, Gaussian 16W, Revision A.03
密度汎関数法(DFT)、汎関数 mPW1PW91
基底関数 DGDZVP
溶媒効果 C-PCM, AN
電子、スピン密度 Hirshfeld, Mulliken, NPA population解析



Z907色素: 計算ではnonyl基をmethyl基で簡略化した。

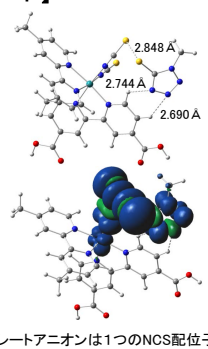
計算結果: チオレートアニオンとの相互作用

【孤立分子・イオン】



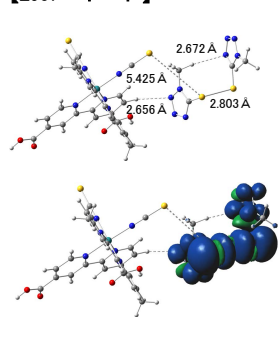
● スピン密度(右下)は、α軌道の電子密度からβ軌道の電子密度を引いた差密度により対電子が存在可能な領域を表示しており、主に2つのイソチオシアナト(NCS)配位子に存在する。

【Z907⁺-T⁻】



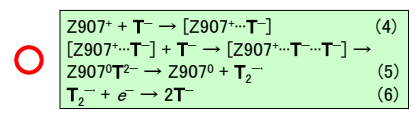
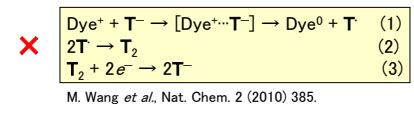
● チオレートアニオンは1つのNCS配位子とS...S結合を形成する。
● 対電子がRuやTと結合しているNCS配位子に多く残り、1つのチオレートアニオンでは完全に還元されない

【Z907⁺-T⁻-T⁻】



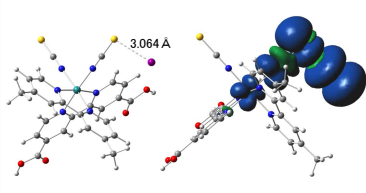
● S...S距離は大きく増大する。
● S-S結合距離は孤立T₂と一致する。
● 対電子はすべてT-T対に移動しZ907⁺からZ907⁰へ完全に還元される。

【色素還元機構】



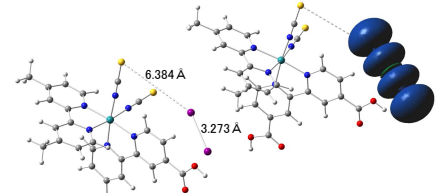
計算結果: ヨウ化物イオンとの相互作用

【Z907⁺-I⁻】



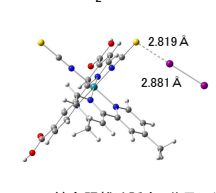
● ヨウ化物イオンは1つのNCS配位子とS-I結合を形成する。
● 対電子がRuやIと結合しているNCS配位子に多く存在し、1つのヨウ化物イオンでは完全に還元されない。

【Z907⁺-I⁻-I⁻】



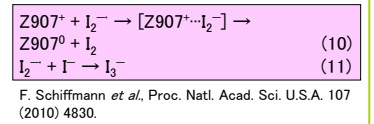
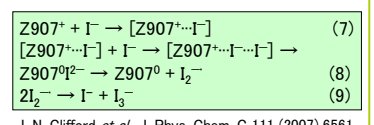
● S-I距離が大きく増大する。
● I-I結合距離は孤立I₂⁻に相当する。
● 対電子は全てI-I対に移動し、Z907⁺からZ907⁰へ完全に還元される。

【Z907⁺-I₂⁻】

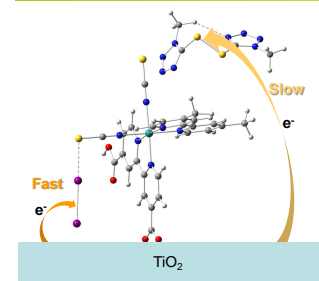


● I-I結合距離は孤立I₂分子に近づく。
● もう1つのNCS配位子と同様な安定構造が得られる。
● Z907⁺とT₂²⁻との相互作用では安定構造が得られなかった。

【色素還元機構】



考察: 再結合機構



● [Z907⁺...I₂⁻]は[Z907⁺-I₂⁻]であるから、TiO₂内の電子とI₂アクセプターとの再結合が加速する。
B. C. O' Regan *et al.*, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1799.
● Z907とT₂との相互作用では安定構造が得られないことから、ヨウ素レドックスに比べジスルフィド/チオレートレドックスの方がTiO₂内電子とレドックス電解質酸化体との再結合が遅いという実験結果の原因を説明できる。
M. Wang *et al.*, Nat. Chem. 2 (2010) 385; X. Xu *et al.*, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 25233.

結論

- ジスルフィド/チオレートレドックスによる色素還元機構は、2つのチオレートアニオンとの逐次反応であることを初めて見いだした。
- 1つのチオレートアニオンによる色素還元機構は(実験的にも)立証できなかった。
- 色素酸化体とジスルフィドラジカルアニオンとの相互作用において安定構造が得られなかったことは、ヨウ素ラジカルアニオンによる色素還元機構と異なることを示す。
- 色素-ジスルフィド分子複合体が確認できず、安定な色素-ヨウ素分子複合体は複数存在することから、ジスルフィド/チオレートレドックスの再結合反応はヨウ素レドックスに比べて遅いことが説明される。

【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。