

## 色素増感太陽電池における電子移動過程に関する理論的研究

東大院工 ○伊藤由佳、城野亮太、神坂英幸、山下晃一

## 背景・目的

現在、色素増感型太陽電池を普及させるのに障害となっている課題の1つとして、エネルギー変換効率が薄膜シリコン型と比較して低いことが上げられている[1]。しかし最近、本学の先端科学技術研究センター・工学系研究科応用化学専攻の瀬川研究室で、TCNX 色素(図1)を用いた高効率な太陽電池の合成が報告された[2]。この系では色素の励起状態を経る間接励起だけでなく、色素の電子が直接  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に注入される直接励起も起こっていると考えられている。この直接励起の機構を解明することで、汎用的かつ効率的な太陽電池の開発へつながると期待されている。本研究では色素の電子励起状態、および  $\text{TiO}_2$  伝導バンドとの電子的結合を密度汎関数法により解析することで直接励起の機構を明らかにすることを目的とした。

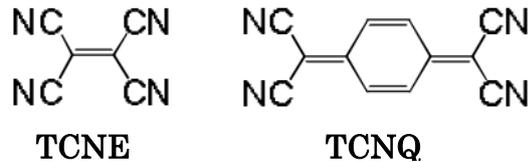


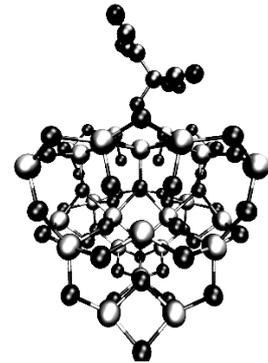
図1 色素分子

## 計算手法

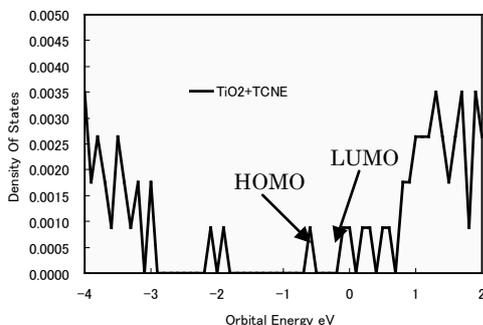
計算には Gaussian09 を使用し、計算手法には密度汎関数法および時間依存密度汎関数法 (B3LYP/LANL2DZ) を用いた。実験より色素分子と  $\text{TiO}_2$  は O 原子を介して結合していると提案されている。

## 結果

$\text{TiO}_2$  系にはバンドギャップを再現するクラスターが提案されている[3]。このクラスターモデルを構造最適化したところ状態密度は図3のようになった。HOMO-LUMO ギャップは 3.02 eV となり、周期境界条件を用いた場合の結果[4]とも一致するためこの  $(\text{TiO}_2)_{26}$  クラスターを  $\text{TiO}_2$  のモデルとして用いることにした。吸着系  $\text{TiO}_2$ +TCNE 系の軌道は、HOMO, HOMO-1, HOMO-2 および LUMO+124, LUMO+125 が主に色素に局在化していた。間接励起(図4)は色素の HOMO から LUMO に電子が励起され  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に遷移することである。まず色素の HOMO から LUMO への励起に

図2  $\text{TiO}_2$ +TCNE系

関しては、HOMO, HOMO-1, HOMO-2 と LUMO+124, LUMO+125 は軌道の重なりが存在するため電子の励起は可能であると考えられる。そして、色素の LUMO から  $\text{TiO}_2$  の伝導帯への遷移については、

図3  $\text{TiO}_2$ +TCNE系の状態密度

LUMO+124, LUMO+125 と  $\text{TiO}_2$  クラスターの LUMO との重なりが存在するため同様に遷移は可能であると考えられる。このようにして、間接励起が起こっていると考えられる。一方、直接励起(図5)は電子が色素の HOMO から直接  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に遷移されることである。HOMO, HOMO-1, HOMO-2 と  $\text{TiO}_2$  クラスターの LUMO には軌道の重なりが存在するため直接励起が起こりうる可能性があると考えられる。

TDDFT 法を用いて、 $\text{TiO}_2$  クラスターのみ、 $\text{TiO}_2$  クラスターに TCNE を吸着させた系での電子励起に伴う遷移強度を計算したところ、図 6,7 のようになった。まず  $\text{TiO}_2$  クラスターのみではピークが 2.8 eV 付近に見られるのに対して、 $\text{TiO}_2$  クラスター+

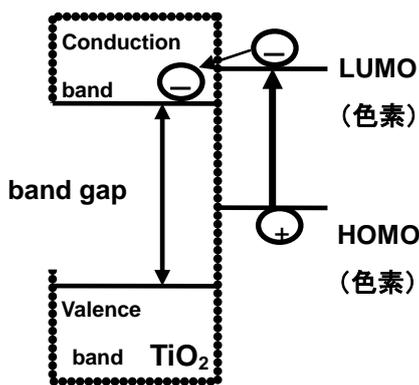


図4 間接励起

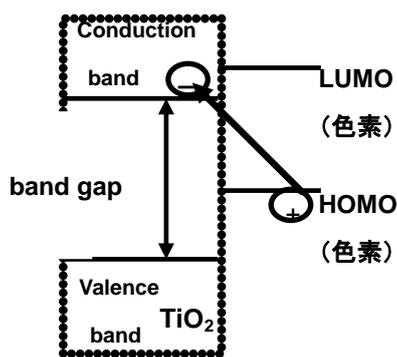


図5 直接励起

TCNE系ではピークが2.3 eV付近へとシフトしたが、これはNstates=99の計算結果であり、高励起遷移の影響が反映されていないためである。特徴的なのは0.8 eV付近に2つの新しい吸収が見られたことである。これらの遷移の性質を表1に示す。これらの吸収は色素のHOMOからTiO<sub>2</sub>クラスターに局在したLUMO+5,LUMO+6,LUMO+7,LUMO+9(図8)への電子移動型遷移、つまり直接励起が比較的高い確率で起きていることを示している。TCNQを吸着させた場合については、当日報告する。

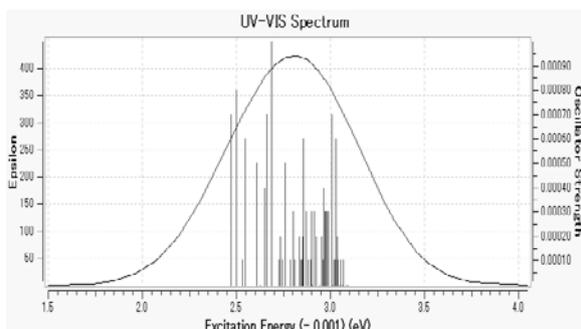


図6 TiO<sub>2</sub>クラスターの遷移スペクトル

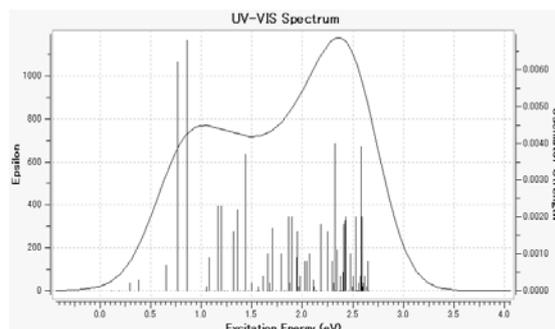


図7 TiO<sub>2</sub>クラスター+TCNE系の遷移スペクトル

表1 TiO<sub>2</sub>クラスター+TCNE系の励起エネルギー

エネルギー(eV)	電子励起配置	遷移強度
0.7697	HOMO →LUMO+5	0.0062
0.8580	HOMO →LUMO+5(0.10020),LUMO+6(0.45250), LUMO+7(0.51101),LUMO+9(-0.12592)	0.0068

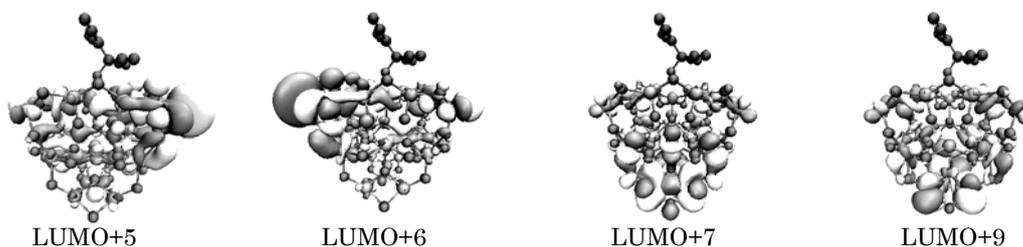


図8 TiO<sub>2</sub>クラスター+TCNE系のKohn-Sham軌道

### 参考文献

- [1] (a) A. Islam et al, Chemistry Letters 34 344 (2005), (b) D.J. Friedman et al, Prog.Photovolt:Res.Appl 9 173 (2001), [2] [http://www.ist.go.jp/sicp/ws2009\\_finland/presentation/wg2\\_02segawa.pdf](http://www.ist.go.jp/sicp/ws2009_finland/presentation/wg2_02segawa.pdf), [3] A.Valdes et al, J.Phys.Chem. C 114 1701 (2010), [4] M.Nilsing et al, J.Phys.Chem. C 111 12116 (2007)