

3B07

## 色素増感太陽電池電極アナターゼ $\text{TiO}_2$ (101)/アセトニトリル界面における水分子の影響

(物材機構 WPI-MANA<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) 隅田 真人<sup>1</sup>, 袖山 慶太郎<sup>1,2</sup>, 館山 佳尚<sup>1,2</sup>

### Water contamination effect on liquid acetonitrile / $\text{TiO}_2$ anatase (101) interface for durable dye-sensitized solar cell

(NIMS WPI-MANA, JST-CREST) Masato Sumita, Keitaro Sodeyama, Yoshitaka Tateyama

【序論】色素増感太陽電池 (DSSC) は、安価な原材料から簡便な製造過程を経て作成され、低コスト太陽電池として実用化が期待されている。しかし、DSSC の実用化には効率性や耐久性の更なる向上が必要である。アナターゼ型二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )とアセトニトリル(MeCN)などの非プロトン性電解質溶媒の組み合わせは DSSC に高効率をもたらす。水やアルコールなどのプロトン性溶媒と  $\text{TiO}_2$  の組み合わせでは耐久性や効率性に問題がある事が報告されている。しかし、簡便な製造過程において MeCN 溶液への水分子の混入は避ける事が出来ない。本研究では、アナターゼナノ粒子で最も大面積を占める(101)面/MeCN 溶液界面に混入した水分子の影響を、第一原理密度汎関数法分子動力学計算を用いて調べた。

【計算】CPMD コードを用いた DFT Car-Parrinello 分子動力学計算を行った。計算では周期的境界条件を課しており、図1のような単位セルを用いた。k点としては $\Gamma$ 点のみを用い、交換相関汎関数には BLYP を用いた。Kohn-Sham 軌道には 70 Ry まで展開した平面波を用いた。Troullier-Martin 擬ポテンシャルを全ての原子に適用し、分子動力学については Nose thermostat を用いて 300K の NVT アンサンブルを取った。

アセトニトリル分子の数は、実験値の密度、約  $0.78 \text{ g/cm}^3$  になるように調整し、アセトニトリル分子間距離が実験値と対応する事を、動径分布関数により確認した。

【結果】まず、 $\text{TiO}_2$  フィルムが純粋 MeCN 溶液に浸された場合を考え、 $\text{TiO}_2/(\text{MeCN})_{47}$  の系について動力学計算を行い、平行状態の構造を調べた。この結果、MeCN の  $\text{TiO}_2$  表面に対する吸着率は 60%程度であり、吸着部位である五配位 Ti ( $\text{Ti}_{5C}$ ) が 40%程残っている (図2)。この事から、MeCN 以外の分子が存在した場合、表面に吸着可能と思われる。そこで、水分子の混入を想定した。水分子混入の仕方として、 $\text{TiO}_2$  フィルム

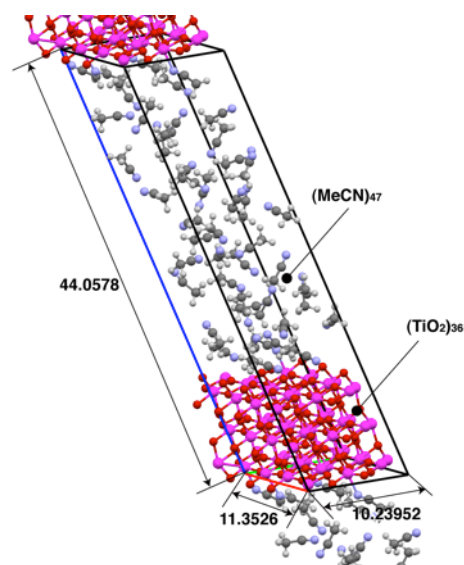


図1. アナターゼ  $\text{TiO}_2$  (101)/液体アセトニトリル(MeCN)の単位セル. 数値の単位は  $\text{\AA}$ .  $\alpha=111.7^\circ$ のモノクリニックセル.

ムが MeCN 溶液に浸された後に水分子が混入した場合と、MeCN 溶液に浸す前に水分子が TiO<sub>2</sub> 表面に吸着されている場合を想定した。この結果、図 3 に示すような三つの準安定状態を見つける事が出来た。状態 I は水分子が MeCN 溶液の中に存在する状態

で、水分子は MeCN 分子で覆われた TiO<sub>2</sub> (101)面に潜り込む事は出来ない。一方、先に水分子が TiO<sub>2</sub> 表面に吸着している場合は、状態 III を経由した後、水分子の H が表面 O<sub>2c</sub> と水素結合を形成した状態 II になり、表面から脱離しない。さらにサンプリング中のエネルギーのヒストグラムと平均値によると、状態 II はエネルギー的にも最も安定な構造である。Projected density of state (PDOS, 図 4)による解析では、II の構造では、水の 1b<sub>1</sub> 軌道が TiO<sub>2</sub> 価電子帯トップの直下にあり、TiO<sub>2</sub> (101)面にホールが出来た場合、ホールを受け取りやすい。ホールを受け取った水分子はラジカル化し、表面に吸着している色素分子にダメージを与える可能性があるといえる。

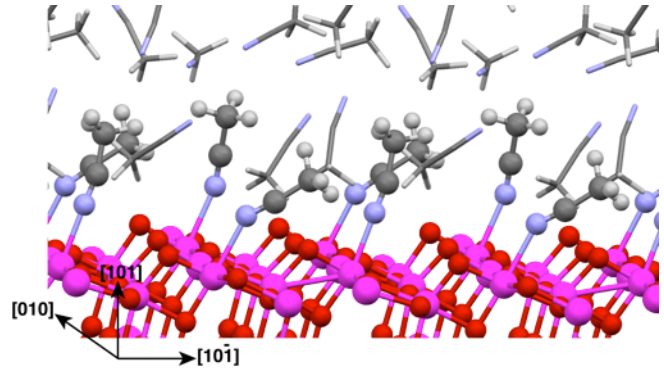


図 2. アナターゼ TiO<sub>2</sub>(101)/(MeCN)<sub>47</sub> 界面のスナップショット。活性部位となる Ti<sub>5c</sub>が残っている。

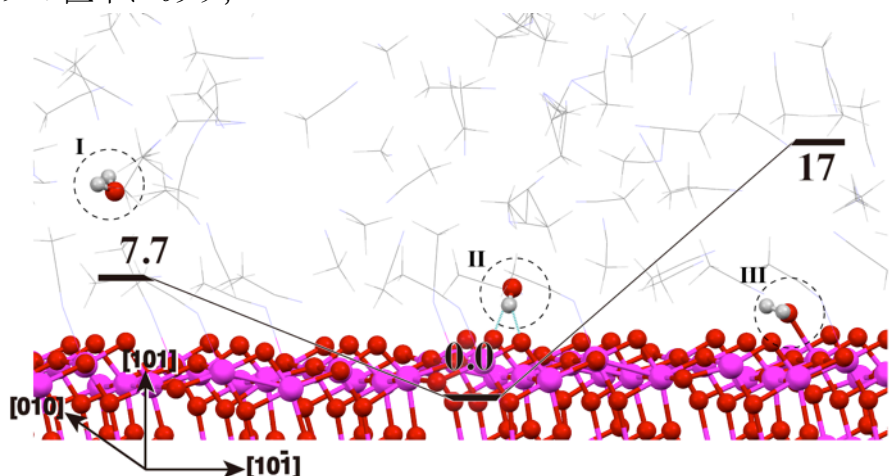


図 3. DFT 分子動力学計算によって見つかった三つの状態。数値は相対エネルギー(kcal mol<sup>-1</sup>)。I: H<sub>2</sub>O が MeCN 溶液中にある状態。II: H<sub>2</sub>O が表面の酸素原子と水素結合で吸着されている。III: H<sub>2</sub>O が表面の Ti に配位している。

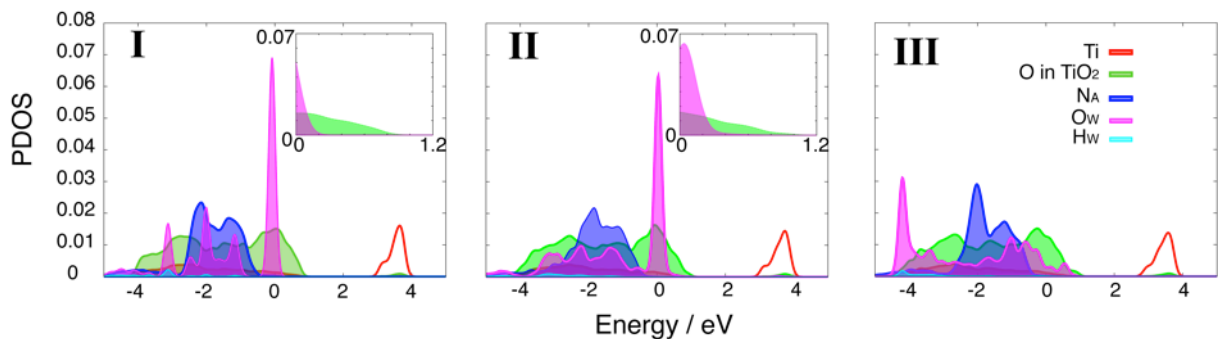


図 4. Projected density of states (PDOSs). 荷電子帯/占有軌道は色を塗ってある領域。伝導体/非占有軌道は白抜き領域。

[1] M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han, and Y. Tateyama *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 19849.