

3P-060

N749Ru 色素の TiO₂ アナターゼ(101)表面吸着構造および 励起状態に関する理論的研究

(物材機構 MANA¹、JST CREST²、JST さきがけ³)

袖山慶太郎^{1,2}、隅田真人^{1,2}、館山佳尚^{1,2,3}

Protonated Carboxyl Anchor for Stable Adsorption of Ru N749 Dye (Black Dye) on the TiO₂ Anatase (101) Surface

(NIMS MANA¹、JST CREST²、JST PRESTO³)

Keitaro Sodeyama^{1,2}、Masato Sumita^{1,2}、Yoshitaka Tateyama^{1,2,3}

【緒言】色素増感太陽電池(DSC)は、その低製造コストにより実用化が期待されている次世代型太陽電池であり、高効率化に向けて電極と色素分子界面の原子・分子レベルにおける反応メカニズムの解明が求められている¹。これまでに様々な色素分子が合成されてきたが、現在最も光電変換効率が高い色素として Ru(II) polypyridyl 錯体があり、その中でも特に2つの bipyridine 環を持つ N719 色素と、1つの terpyridine 環を持つ N749 色素(black dye)が知られている。N719 色素の表面吸着に関しては既に第一原理計算の結果が複数報告されている^{2,3}。その中では、(1) 1分子中に存在する4つの-COOH 基のうち何本が表面と吸着するか、(2) -COOH のプロトンは錯体側に残るか表面に移るか、の2点について様々な議論がなされており、(1) 2本あるいは3本が安定、(2) プロトンは表面に移動する方が安定、という結果が得られている。本研究ではこれまでに報告のない black dye の真空中における表面吸着構造および励起状態に関する第一原理計算解析を行った⁴。

【計算】Black dye/TiO₂ 吸着構造に関して平面波基底を用いた DFT による構造最適化を行った。周期境界条件を課し、平面波基底のカットオフエネルギーは 70 Ry、汎関数に BLYP を用いた。COOH 基が1本あるいは2本で吸着する構造及び図 1(b)-(e)に示すプロトンの吸着位置について探査した。得られた各構造に関して TDDFT による UV スペクトルの計算を行い実験値と比較した。TDDFT 計算においては色素のみの最適化構造を用いた。また汎関数には B3LYP を用い、CPCM を用いてアセトニトリルの溶媒効果を考慮した。

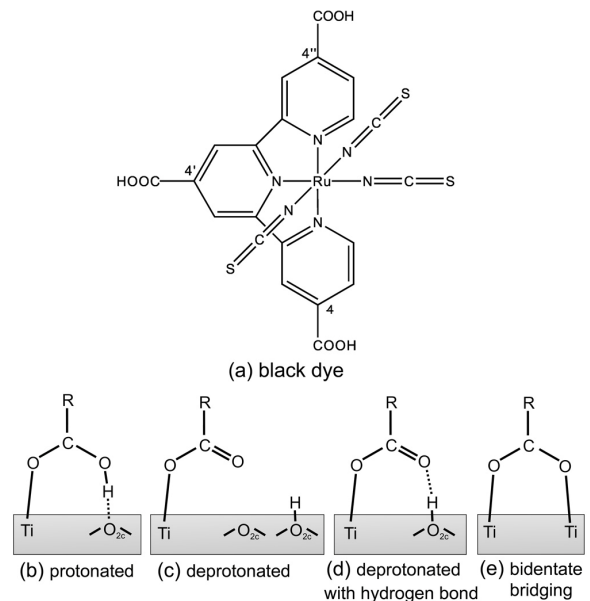


図 1. 取り得る吸着構造の概念図

【結果と考察】構造探索の結果、1分子中に3つあるCOOH基のうち1つだけが表面に吸着する構造が最安定であることを発見した(図2)。これは、1本での吸着構造では吸着したCOOH基の水素原子と表面に存在する2配位の酸素原子との間に水素結合が生じるのに対し、2本で吸着した場合にはCOOH基の向きが制限され水素結合を作れないためである。またN719色素の場合とは異なりblack dyeでは表面吸着に際しCOOH基のプロトンが表面に移らず色素にとどまっている方が安定であるという結果を得た(図2)。

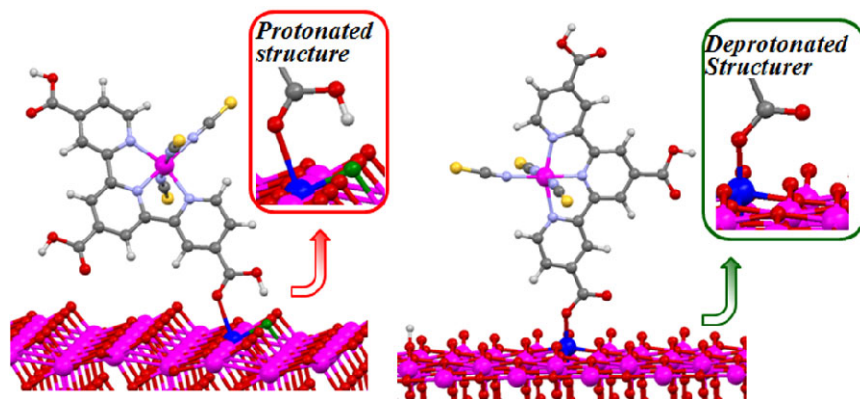


図2. TiO₂ anatase (101) 表面に吸着した black dye の最適化構造。(a)カルボキシル基のプロトンが色素側に存在する protonated 構造, (b)プロトンが表面に移動する deprotonated 構造

この結果の妥当性を確かめるため、プロトン位置の異なる吸着構造に関してUVスペクトルを計算により求め、実験と比較した(図3)。B3LYPを用いた金属錯体のTDDFT計算ではピークの絶対値がシフトすることが知られているので、N719色素の吸着構造を用いた計算結果をエネルギーの基準として使用した。その結果、プロトンが色素にとどまる構造が最もよく実験結果に一致することを確認した。このプロトン位置は界面電子状態に影響を与えることから、DSCの効率向上に対して新たな知見を与える物である。

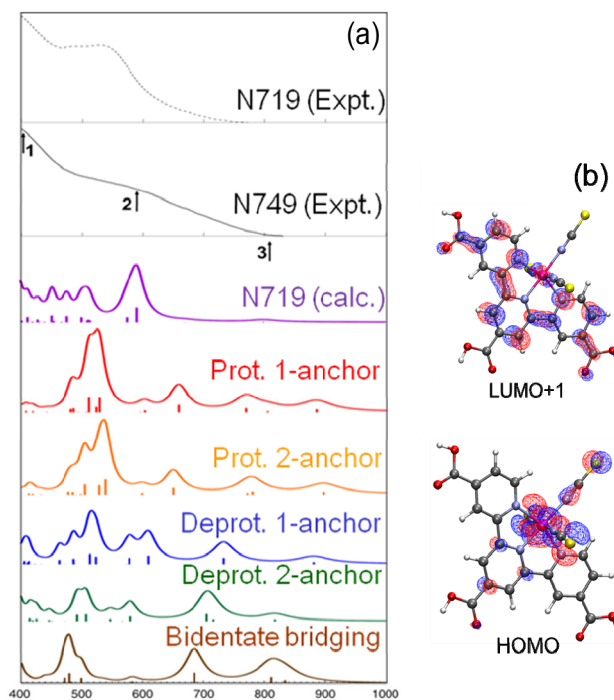


図3. (a)TDDFT計算により求めた各吸着構造におけるblack dye分子およびN719分子のUVスペクトル。図上部の黒線は実験値。(b)Kohn-Sham軌道のHOMOおよびLUMO+1(protonated 1-anchor構造における657 nmのピークにおける主励起配置)

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740. [2] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6054-6061. [3] F. Schiffmann, J. VandeVondele, J. Hutter, R. Wirz, A. Urakawa, A. Baiker, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8394-8404. [4] K. Sodeyama, M. Sumita, C. O'Rourke, U. Terranova, A. Islam, L. Han, D. R. Bowler, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 472-477.