

高効率な色素増感太陽電池材料の設計に向けた理論的研究  
(理研・AICS<sup>1</sup>, 岐阜大・地域<sup>2</sup>) 今村 穰<sup>1</sup>, 神谷 宗明<sup>1,2</sup>, 中嶋 隆人<sup>1</sup>

Theoretical study on design for efficient dye sensitized solar cell materials  
(RIKEN AICS<sup>1</sup>, Gifu Univ.<sup>2</sup>)

Yutaka Imamura<sup>1</sup>, Muneaki Kamiya<sup>2</sup> and Takahito Nakajima<sup>1</sup>

### 【緒言】

エネルギー問題の解決を目指して化石燃料に替わるグリーンエネルギーの開発・確立が現在試みられており、太陽電池はその中でももっとも有望な代替エネルギーの一つである。これまで、太陽電池の材料として、結晶シリコン太陽電池を代表とするバルク太陽電池、アモルファスシリコン、化合物太陽電池などの薄膜太陽電池が開発されてきた。一方、生産コストの面などから、本質的にエネルギー問題を解決するにはコストが低い次世代太陽電池の開発が必要不可欠であることも指摘されている。次世代太陽電池として有機系太陽電池である色素増感太陽電池が、低コスト・軽量の面などから注目されている。色素増感太陽電池は、1991年にローザンヌ工科大学の Grätzel 教授らにより提案された湿式太陽電池 [1] であり、光電変換効率は 10% 越える。今後、更なる光電変換効率の向上を図るには、色素の光吸収の広域化が重要であり、特に長波長領域の光吸収が鍵となっている。

最近、東京大学の瀬川グループが太陽電池材料として開発を行った DX1 色素 [2] では長波長領域においてスピン禁制励起が観測された。そのため、長波長の太陽光を吸収することが可能であり、10% を超える高い光電変換効率を示す。以前、我々は、DX1 色素を少ない計算コストでスピン-軌道(SO)相互作用が考慮可能な Tamm-Dancoff 近似に基づく 2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論(SO-TDDFT/TDA)を用いて検討 [3] を行った。SO-TDDFT/TDA 計算によりスピン禁制励起の再現に成功し、また、従来の色素との比較を通してスピン禁制励起の発現機構に関して考察を行った。今回は、さらに、DX1 色素よりも効率の高い色素の構築を目指し、DX1 色素中心の遷移金属元素の役割に関して理論的な検討を行った。

### 【計算手法】

図 1 に示したエステル化した DX1 分子(図 1)およびその中心遷移元素を Fe, Os に変えた DX1-Fe, DX1-Os の計算を行った。基底関数として、軽原子には、cc-pVDZ-DK、Fe, Ru, Os 原子には、Sapporo-DKH3-DZP2012 の基底関数を用いた。スカラー相対論効果は 3 次 Douglas-Kroll (DK3)法で、SO 相互作用は Screened-nuclear SO 近似に基づく 1 次 DK 法で考慮した。交換相関汎関数には、PBE1PBE 汎関数を採用した。すべての計算は分子科学計算ソフトウェア NTCHEM に実装された SO-TDDFT/TDA を用いて行った。

### 【DX1 分子の吸収スペクトル】

まず、DX1 の光吸収スペクトルを検討した。SO 相互作用を考慮して計算された光吸収スペクトルを図 2(a)に示す。比較のため SO 相互作用を考慮していない吸収スペクトルも示した。SO 相互作用を考慮しない計算では現れなかったスピン禁制の金属-配位子間電荷移動遷移のピークが 1.35 eV に現れ、長波長領域の光の吸収することがわかった。しかし、その他の光吸収ピークでは SO 相互作用の寄与が比較的小さかった。これは、スピン禁制励起の起こりやすさの指標である  $H_{SO}/E_S - E_T$  において、2 つの要素である一重項と三重項状態間のエネルギー差

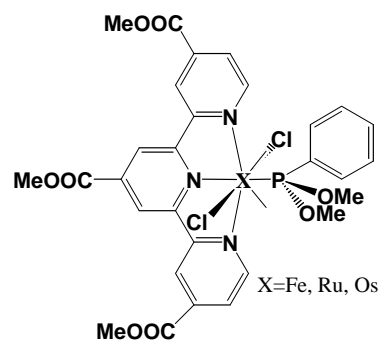


図1 エステル化した DX1 色素

$E_S - E_T$ 、2 状態間のカップリング  $H_{SO}$  の値が特定の場合のみスピン禁制励起の強度が強くなることを示している。その他の長波長領域のピークも、金属-配位子間電荷移動遷移に帰属される。d-d 遷移は、2 eV より高いエネルギー領域で確認できたが、振動子強度が小さく吸収スペクトルとしては確認が困難であった。

#### 【DX1-Os、DX1-Fe 分子の吸収スペクトル】

DX1 の中心の遷移金属を Ru から Os(図 2(b)) および Fe(図 2(c)) に変えた場合の光吸収スペクトルに関して検討を行った。DX1-Os の場合、SO 相互作用を考慮することで DX1 よりもピークがより大きくシフトした。一方、DX1 の吸収スペクトルとの形状の類似性も確認できる。SO 相互作用により現れた 1.1 eV 付近の吸収ピークは、スピン禁制の金属-配位子間電荷移動遷移であり、DX1 よりもさらに長波長側にシフトした。2.75 eV 以下のエネルギー領域の光吸収ピークはすべて金属-配位子間電荷移動遷移であった。d-d 遷移は 2.8 eV 付近に初めて現れ、DX1 より短波長領域にシフトした。この傾向は以前の理論研究[4]とも矛盾しない傾向である。DX1-Os は SO 相互作用により長波長の光が吸収できるようになったが、一方で、広いエネルギー領域に吸収ピークが現れたため DX1 と比較して光吸収が弱い領域が拡大した。

DX1-Fe は、DX1 や DX1-Os の場合と比較し、d-d 遷移が長波長領域に最初に現れる点が大きく異なる。それらの遷移は、基本的に振動子強度が小さいため、スペクトルとして確認は困難である。また、DX1-Fe の場合は、SO 相互作用による吸収スペクトルの変化は小さいことも確認できる。スピン禁制励起の金属-配位子間電荷移動遷移は、1.53 eV のピークに対応するが、振動子強度はかなり小さい。長波長領域で高い振動子強度をもつ金属-配位子間電荷移動遷移のピークは、1.7 eV 付近に現れた。DX1 や DX1-Os と比較し、より短波長の光しか吸収できないことがわかった。

以上の検討から広域の光が吸収できる DX1 色素に対して、DX1-Fe の場合、長波長領域の光が吸収できず、DX1-Os の場合、より長波長領域の光が吸収できるが、光吸収の強度が弱い領域があることがわかった。発表では、さらに DX1 の誘導体についても詳細な検討を行い、効率的な色素設計に関して考察する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737.
- [2] T. Kinoshita, J. Ting Dy, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, Nature Photonics 7 (2013) 535.
- [3] 今村穰, 神谷宗明, 中嶋隆人, 第 17 回理論化学討論会(名古屋), 2L17 (2014).
- [4] E. M. J. Johansson, M. Odelius, S. Plogmaker, M. Gorgoi, S. Svensson, H. Siegbahn, and H. Rensmo, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 10314.

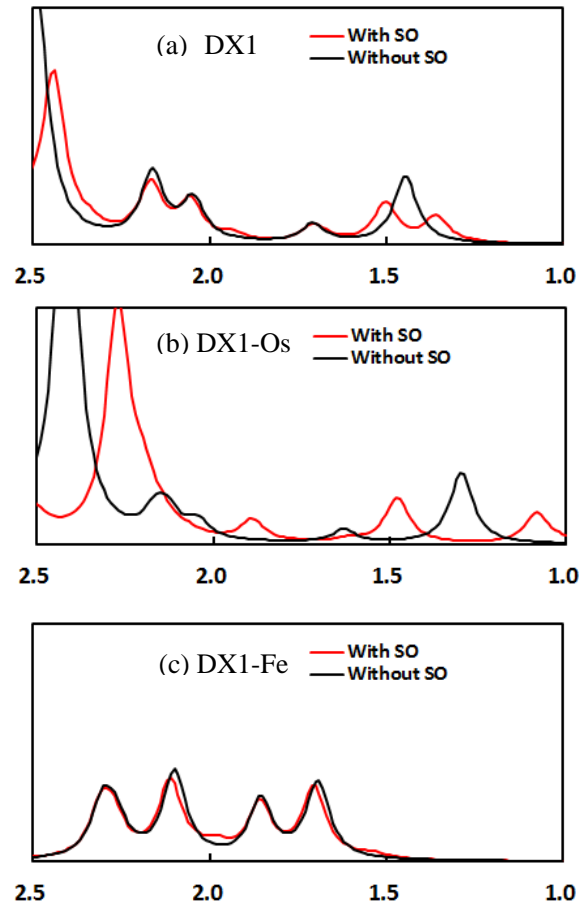


図 2 SO-TDDFT/TDA を用いて計算した(a)DX1, (b)DX1-Os, (c)DX1-Fe の光吸収スペクトル(eV)