

TiO₂表面上における Ru/Squaraine 色素共増感効果の第一原理計算解析

(物材機構¹、京大 ESICB²、JST-CREST³)

○大谷優介¹、袖山慶太郎²、韓礼元¹、館山佳尚^{1,2,3}

First-principle investigation of Ru/squaraine dye cosensitization effect on TiO₂ surface

(NIMS¹, ESICB Kyoto Univ.², JST-CREST³)

○Yusuke Ootani¹, Keitaro Sodeyama², Liyuan Han¹, Yoshitaka Tateyama^{1,2,3}

【序】

色素増感太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell : DSC)は半導体電極に塗布した色素が光を吸収し、励起した色素が電子を電極へ注入することで発電する太陽電池である。軽量で製造コストが安く、室内光でも効率的に発電可能であることから、シリコン型太陽電池を補完する次世代の太陽電池として期待されている。しかし、色素増感太陽電池のエネルギー変換効率は未だに不十分であり、実用化に向けてさらなるエネルギー変換効率の向上が求められている。

共増感は光の吸収帯の異なる複数の色素を混合することにより、DSC のエネルギー変換効率を向上させる手法である。しかし、色素の組み合わせ方によっては性能が向上しない場合や、低下する場合もあり、適切な色素の組み合わせ方は明らかになっていない。典型的な例として最近、2 種類の Ru 色素/有機色素の組み合わせを比較した結果が報告された。^[1] Ru 色素として N3、有機色素として HSQ1 と SQ1 を用い、N3/HSQ1、N3/SQ1 という 2 種類の色素の組み合わせで共増感 DSC を作成し、N3 単体の場合と Incident photon to current conversion efficiency (IPCE)を比較した結果が報告された。N3/SQ1 は N3 単体の場合と IPCE がほとんど変わらなかった一方、N3/HSQ1 は幅広い波長領域で N3 単体の場合よりも高い IPCE を示した。HSQ1 と SQ1 は似た分子構造を持っているが、この実験結果が示す通り、共増感 DSC では色素の組み合わせ方が性能に大きな影響を与える。そのため、電極界面での異なる色素間の相互作用に関する知見が共増感にとって重要になる。

本研究では第一原理計算から N3/HSQ1 と N3/SQ1 の TiO₂ 上での共吸着構造と電子状態を解析し、なぜ HSQ1 のみが性能を向上させるかについて調べた。

【手法】

DSC の電極界面をアナターゼ TiO₂(101)スラブとそこに吸着する色素と溶媒分子(アセトニトリル: AN)でモデル化した。N3/HSQ1、N3/SQ1 と AN を TiO₂ 上に配置し、平面波基底を用いて周期境界条件(Periodic boundary condition: PBC)下で第一原理分子動力学計算を行い、安定な共吸着構造の探索と電子状態の解析を行った。吸収スペクトルの計算は吸着構造から色素分子のみを取り出し、時間依存密度

汎関数(Time-dependent density functional theory: TDDFT)法で行った。PBC 計算と TDDFT 計算にはそれぞれ CPMD と Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】

N3/HSQ1、N3/SQ1 の共吸着構造を図 1 に示す。N3/HSQ1 は立体障害があり、互いに離れた位置に吸着する一方、N3/SQ1 は表面上で水素結合を形成し、SQ1 が N3 を覆っていることがわかった。また、これらの共吸着構造での色素の電子状態(図 2)と吸収スペクトルは、それぞれの色素が孤立吸着している場合とほぼ同じであった。

SQ1 は N3 を覆うように吸着していることから、酸化した N3($N3^+$)が電解質(I^-)から電子を受け取るとを妨げると考えられる。これは TiO_2 から $N3^+$ への逆電子移動を引き起し、エネルギー変換効率を低下させる原因となる。また、状態密度(図 2)より、N3 から酸化された SQ1($SQ1^+$)への電子移動がスムーズに起こると考えられる。SQ1 $^+$ が電解質からではなく N3 から電子を受け取ると、前述のように N3 $^+$ が電解質から電子を受け取ることが妨げられるため、逆電子移動が引き起こされる。一方、HSQ1 は N3 との立体反発のため離れた位置に吸着し、このような性能を低下させる効果は起こらないと考えられる。

以上から SQ1 は N3 と水素結合により DSC の性能を低下させ、一方の HSQ1 は N3 と独立吸着し、本来の色素としての役割を果たすことが示された。^[2]

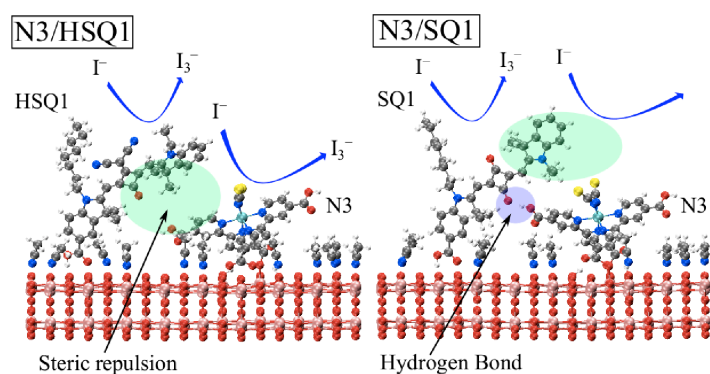


図 1. N3/HSQ1(左)と N3/SQ1(右)の共吸着構造

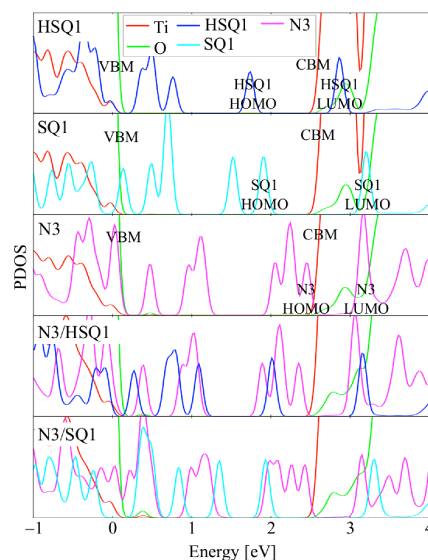


図 2. 色素吸着構造の状態密度

【参考文献】

- [1] C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, A. Islam, X Yang, K. Sodeyama, Y. Tateyama, L. Han, Adv. Funct. Mater. 23, 3782–3789 (2013).
- [2] Y. Ootani, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, submitted.