

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月10日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655169

研究課題名（和文） 量子論に基づく色素増感太陽電池マルチレベルシミュレータの開発

研究課題名（英文） Development of Multilevel Simulator of Dye-Sensitized Solar Cell Based on Quantum Theory

研究代表者

畠山 望 (HATAKEYAMA NOZOMU)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：50312666

研究成果の概要（和文）：

独自の超高速化量子分子動力学シミュレーションに基づき、動的モンテカルロ法によるキャリア移動シミュレータ、電極材料の μm ～ mm スケールのメソ構造を構築・解析する多孔質シミュレータ、そして実測との比較が可能なマクロIV特性シミュレータを融合することにより、実践的な色素増感太陽電池マルチレベルシミュレータを開発した。特に、漏液や揮発性・耐久性の観点から、固体電解質やイオン液体を用いた系への対応を行った。

研究成果の概要（英文）：

Based on the original ultra-accelerated quantum chemical molecular dynamics simulator, the carrier transfer simulator by the kinetic Monte Carlo method, the porous media simulator which constructs and analyzes micrometer- to millimetre-scaled mesoscopic structures of electrode material, and the macroscopic IV characteristic simulator, a practical multilevel simulator of dye-sensitized solar cell has been developed. Especially from a viewpoint of a liquid leakage, volatility and durability, the simulator has been developed so as to perform calculation of the system using a solid electrolyte or an ionic liquid.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：太陽電池，シミュレーション工学，化学工学

1. 研究開始当初の背景

(1) 国内・国外の研究動向及び本研究の位置づけ

本研究の予備的成果については、電気化学会や電池討論会など、国内会議で発表してきた。何れの会議でも、ほかに競合するような色素増感太陽電池(DSC)シミュレーションに関する研究は見当たらなかった。DSCのIV特性計算手法は2000年前後に提案されているが、以降は際立った発展がなされていないようである。本研究では、そのようなDSCのマクロレベルIV特性計算手法を拡張する形で、

電極表面に吸着した色素分子の電子状態、光励起に伴う電子移動、電極多孔体空隙における色素および電解質パッキング、電解質内ヨウ素泳動反応などを融合することにより、マルチレベルシミュレータを実現する。分子レベルの nm スケールからメソの μm ～ mm スケールまで、量子論に基づき、実材料構造を反映してDSCのIV特性を算出する研究は、国外も含めて皆無といえる。

(2) これまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯

これまでの予備的な研究で、量子レベル計算による色素の光吸収スペクトルと、メソレベルの多孔質電極における屈曲度算出および電子移動シミュレーションの結果に基づいてIV特性を算出する、DSCマルチレベルシミュレーションを開発してきた。現状では、メソレベル以下の情報の反映が限定的であり、DSC材料設計に用いるツールとしては未だ不完全な状態にある。量子化学計算やメソ構造の解析結果をフルに活用した、より実践的なシミュレータへの発展を考えるに至った。

2. 研究の目的

色素増感太陽電池は、10%程度という実用的な変換効率で、安価に製造でき、デザイン性も高いために、シリコン太陽電池と用途を住み分ける形で実用化が始まっている。現在の課題は、色素の劣化や電解質溶液の漏れに起因する耐久性の改善に加えて、より一層の高効率化である。そこで本研究では、独自の超高速化量子分子動力学シミュレーションに基づき、動的モンテカルロ法によるキャリア移動シミュレータ、電極材料の μm ~ mm スケールのメソ構造を構築・解析する多孔質シミュレータ、そして実測と比較できるIV特性シミュレータを融合し、実践的な色素増感太陽電池マルチレベルシミュレータを開発して材料開発を加速化することを目的としている。特に、メソ構造の工夫によって諸問題を改善する可能性を探るツールとすべく、開発を進める。

3. 研究の方法

本研究では、色素増感太陽電池の材料開発を加速するための実践的マルチレベルシミュレータを開発し、電極複合材料および固体電解質に適用して応用の可能性を確認するところまでを行う。各レベルの要素シミュレータは、(1)大規模系へ適用可能な光励起解析を含む量子化学計算シミュレータ、(2)メソレベル多孔質シミュレータにより構築したモデル構造に対する種々の特性評価シミュレータ、(3)それらの解析情報を反映したIV特性シミュレータである。(2)について具体的には、開発済みの多孔質構造シミュレータにより構築したモデルに対して、空隙率や屈曲度等を解析する多孔質特性解析シミュレータ、空隙へ色素および電解質をパッキングするモンテカルロ法シミュレータ、それら全体の電子や物質移動を解析する動的モンテカルロシミュレータの開発を行う。それぞれ予備的な開発は進んでおり、本研究では各要素の精密化と融合化を推進する。

4. 研究成果

(1) 量子化学計算シミュレーション

電極表面上の色素分子の光励起を解析するためには、大規模系を高速に解析することができる量子化学計算シミュレーションが必要となる。そのため、従来の第一原理的手法より5,000倍高速なtight-binding量子化学計算法、さらにその結果をポテンシャル化して分子動力学法に展開する超高速化量子分子動力学法という、独自開発のシミュレーション手法を使用する(図1)。本手法をすでにアナターゼ $\text{TiO}_2(001)$ 面上の有機色素に適用して、予備的な結果を得ている。これをさらに精密化して、各種電極材・色素分子へ展開するためのモデル化を進めた。

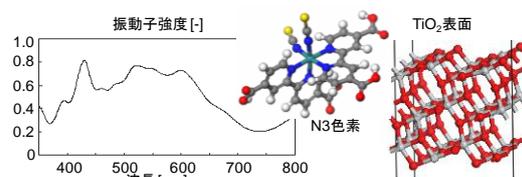


図1 量子化学計算による振動子強度算出

(2) 各種メソレベル・シミュレータの開発

すでに基本部分は開発済みの多孔質構造シミュレータを用いて、電極構造モデリング機能をテストし改良を行いながら、構築したモデルに対して物性を評価する各種シミュレータを開発した。具体的には、以下の3つのシミュレータを構築した。

① 多孔質特性解析シミュレータ

高速だが簡易的なスキームを用いて既開発の、空隙率分布や屈曲度(図2)を解析するプログラムについて、アルゴリズムを精密化し計算精度を高めた。

$$\text{屈曲度} = \frac{\text{多孔質空間での経路長 } L_p}{\text{自由空間での経路長 } L_n}$$

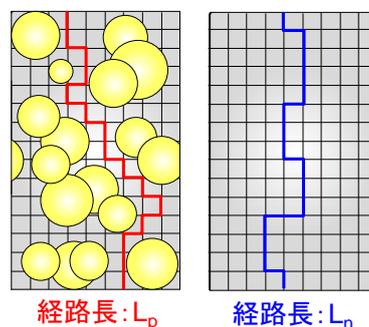


図2 屈曲度シミュレーション

② 色素・電解質パッキングシミュレータ

モンテカルロ法等を用いて、多孔質電極の空隙に色素を吸着パッキングし、その上から

電解質をパッキングするシミュレータを開発した。アナターゼチタニアのメソポーラス材料である、チタニアナノスケルトンに適用した例を図3に示す。電解質は、溶液のみならず、固体にも対応できるようにするため、多孔質構造シミュレータも含めた形での開発が必要であった。

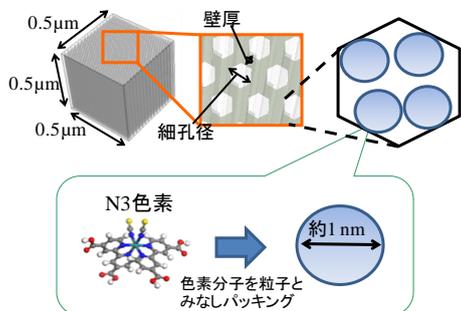


図3 色素パッキングシミュレーション

③電気伝導・物質移動シミュレータ

動的モンテカルロ法によりチタニア電極多孔質の電子移動シミュレータと、電極多孔質空隙を満たす電界液中のヨウ素イオン I^-/I_3^- 移動シミュレータを開発した (図4)。

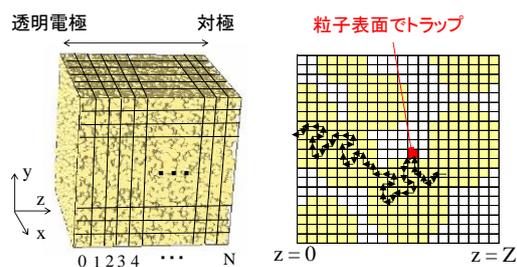


図4 電子移動シミュレーション

(3) IV 特性シミュレータの開発

Grätzel セルを対象として基本的には完成している IV 特性シミュレータに対して、支配方程式まで立ち戻った精密化と、固体電解質へ適用するための改良を行った。レッドダイ (N719) と固体電解質 CuI の系についてシミュレーションを行った例を図5および図6に示す。実測値に近い短絡電流、解放電圧が得られている。

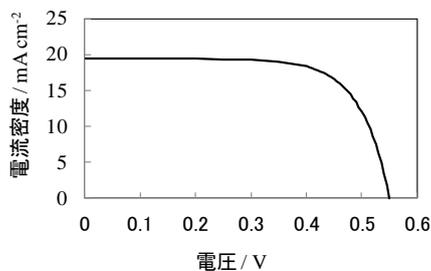


図5 $TiO_2/N719/CuI$ 固体電解質 DSC の IV 特性シミュレーション結果

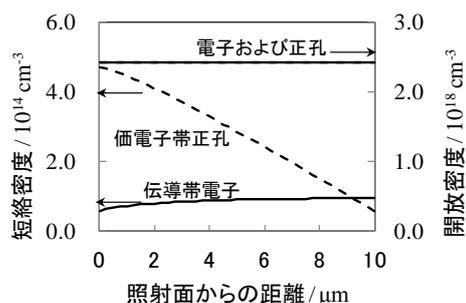


図6 キャリア密度の空間分布

さらに、耐揮発性、耐久性の面で有力視されている、イオン液体を溶媒とする場合についても解析できるようにするための拡張を行った。拡散が律速となる新規スキームを組み込むことにより、粘度の大きな電解液を用いる系についても解析することが可能となった。

(4) 得られた成果の位置づけとインパクト

独自の大規模量子化学計算に基づいて、より「本物」に近い、複雑な電極・色素・電解質構造を反映しながら、実測と比較し得る IV 特性が得られるということが最大の特色である。これまでシミュレーション分野では扱いの困難であった、メソレベルのモデリングをシミュレータに取り入れた意義は大きい。後述の市販ソフトウェアに本研究の成果が取り込まれており、実際に国内で利用されている。より実際の製品に近い構成要素を盛り込む改良を進めており、今後 DSC の製品開発にさらに貢献することが可能となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Nozomu Hatakeyama, Mari Onodera, Kotaro Okushi, Ryo Nagumo, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Hideyuki Tsuboi, Hiromitsu Takaba, Sumio Kozawa, Hiroshi Fukui, Mark C. Williams, Takeshi Endo, Hideki Sakai, Masahiko Abe, Naokiyo Koshikawa, and Akira Miyamoto, Experiments integrated modeling of TiO_2 nanoskeleton and its application by computational chemistry, Extended Abstracts of ZMPC2012 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals), 査読無, 2012年, 論文番号 OC09 (2ページ, USBメモリ)

2. Akira Miyamoto, Mari Onodera, Kotaro Okushi, Ryo Nagumo, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama,

Hiromitsu Takaba, Sumio Kozawa, Hiroshi Fukui, Mark C. Williams, Masahiko Abe, and Naokiyo Koshikawa, Development of experiments integrated multi-scale, multi-physics computational methods based on ultra-accelerated quantum chemical molecular dynamics for nanoskeleton TiO₂ synthesis for microgravity experiments, Extended Abstracts of ZMPC2012 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals), 査読無, 2012 年, 論文番号 P123 (2 ページ, USB メモリ)

[学会発表] (計 3 件)

1. Nozomu Hatakeyama, Mari Onodera, Kotaro Okushi, Ryo Nagumo, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Hideyuki Tsuboi, Hiromitsu Takaba, Sumio Kozawa, Hiroshi Fukui, Mark C. Williams, Takeshi Endo, Hideki Sakai, Masahiko Abe, Naokiyo Koshikawa, and Akira Miyamoto, Experiments integrated modeling of TiO₂ nanoskeleton and its application by computational chemistry, ZMPC2012 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals), 2012 年 7 月 31 日, 広島

2. Akira Miyamoto, Mari Onodera, Kotaro Okushi, Ryo Nagumo, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Hiromitsu Takaba, Sumio Kozawa, Hiroshi Fukui, Mark C. Williams, Masahiko Abe, and Naokiyo Koshikawa, Development of experiments integrated multi-scale, multi-physics computational methods based on ultra-accelerated quantum chemical molecular dynamics for nanoskeleton TiO₂ synthesis for microgravity experiments, ZMPC2012 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals), 2012 年 7 月 29 日, 広島

3. 嶋山 望, 南雲 亮, 三浦 隆治, 鈴木 愛, 坪井 秀行, 高羽 洋充, 宮本 明, 固体型色素増感太陽電池のマルチレベルシミュレーション, 電池討論会, 2011 年 8 月 20 日, 東京

[その他]

1. 2012 年 11 月 20 日, 文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム「次世代自動車宮城県エリア」の人材育成プログラム, Advanced Phase 基礎において, 地域企業の社会人を対象とした講義を行い, 本研究に関連する成果の一部を紹介した.

2. 本研究成果の一部を盛り込んだ太陽電池

マルチレベルシミュレータ DenDen-PV が, (株) 菱化システムやペガサスソフト(株)などのソフト会社を通じ, 市販ソフトウェアとして国内外の大学, 企業などに提供されている.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

嶋山 望 (HATAKEYAMA NOZOMU)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授
研究者番号 : 50312666

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし