平成27年12月24日

## 化学システム工学基礎論

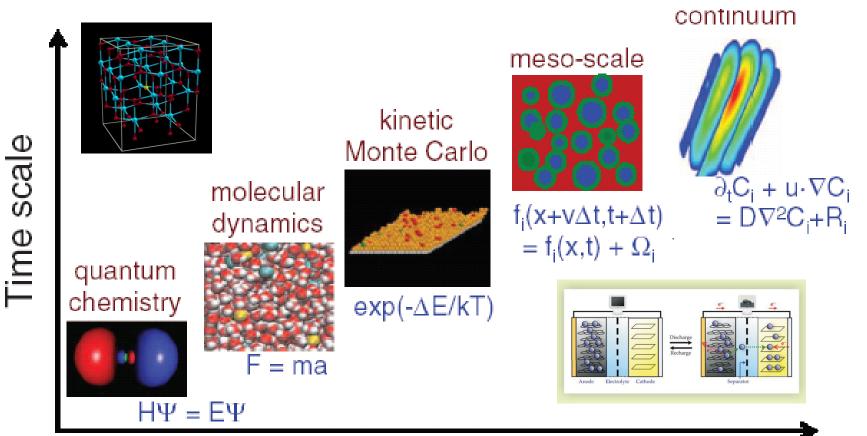
## 「エネルギー変換の理論計算化学」

山下晃一

## 計算物質科学







Length scale

## 化学反応論

# 理論化学・計

算

化

学

#### ダイナミクス

古典軌跡法 量子散乱理論 量子波束法

#### 化学統計力学

分子動力学法 モンテカルロ法 経路積分法

#### 量子化学

**Pople** 

電子状態理論

Karplus Levitt Warshel

QM/MM, ONIOM

#### 化学反応論 Eyring

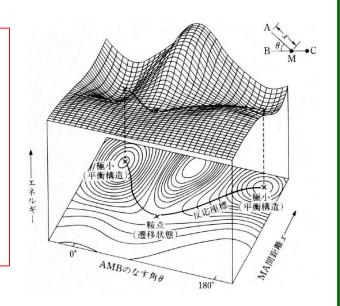
遷移状態・絶対反応速度論 ポテンシャル面

#### 福井謙一

HOMO-LUMO相互作用 極限的反応経路

#### **Marcus**

溶液内電子移動反応速度



#### Ab initioケミストリー

"on the fly"

Ab initio分子動力学法 Ab initio経路積分法 Ab initio電子ダイナミクス

## 計算物質科学

エネルギー 変換

超並列計算



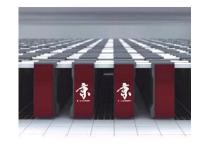
#### 物性物理・計算物理

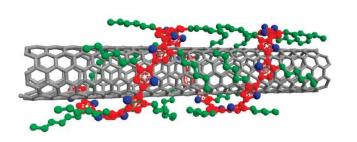
バンド理論

#### Kohn

密度汎関数法 時間依存密度汎関数法

# **Computational Materials Science For Energy Conversion**





Photon E<sub>v</sub>

Photovoltaic Solar Cells

## Woe-h

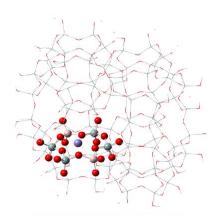
with e-h

with e-h

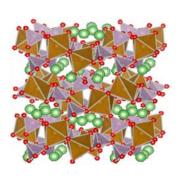
and a second s

**Photocatalysis** 

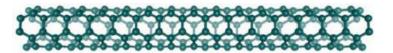
**Interfacial Carrier Transport** 



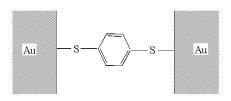
**Automobile Catalysis** 



**Rechargeable Battery** 

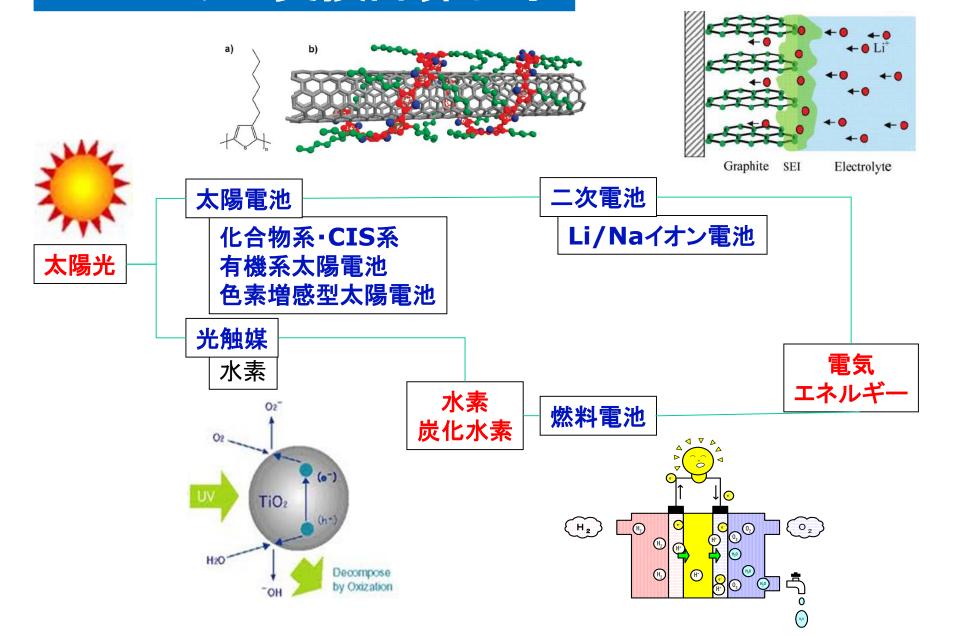


Thermal Transport



Molecular Electronics

## エネルギー変換計算化学

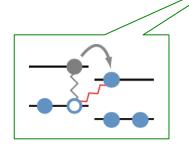


## 太陽光エネルギー変換過程

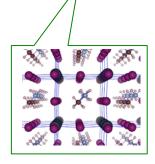




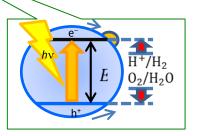
キャリアを高効率に生成・利用する



有機薄膜太陽電池



ペロブスカイト太陽雷池



水分解光触媒

エキシトンの生成 →エキシトンの解離によるキャリアの生成 →キャリアの拡散

#### 界面でのキャリア再結合

有機物の誘電率が小さい →変換効率が低い

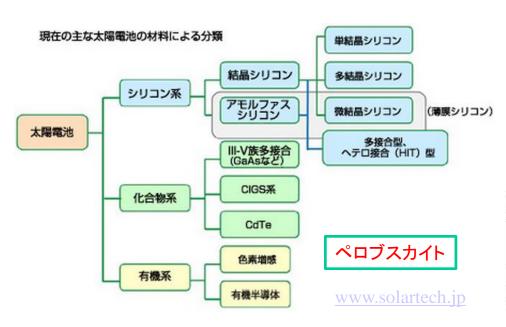
#### 自由キャリアの生成

キャリアの寿命が長い →高い変換効率

キャリアの生成と緩和過程? 酸化還元反応

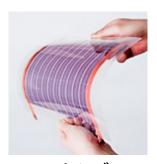
→変換効率が低い

## 太陽電池の種類と変換効率の推移



#### 有機太陽電池のメリット

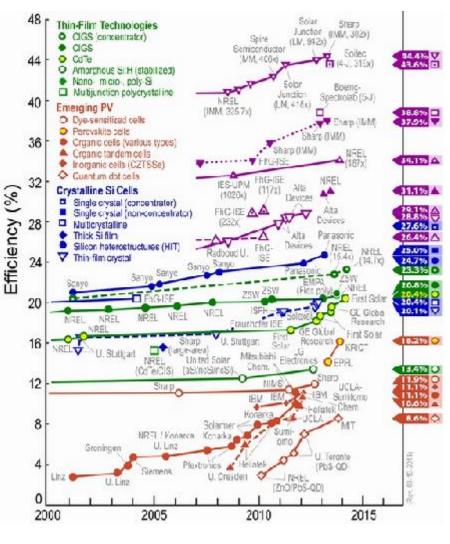
・塗るだけ、大規模化、資源的優位性、生産コスト



フレキシブル



屋根に有機薄膜太陽電池を設置



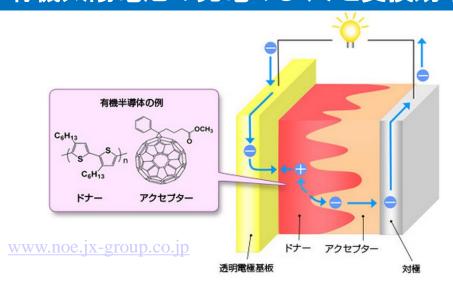
http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\_chart\_jpg

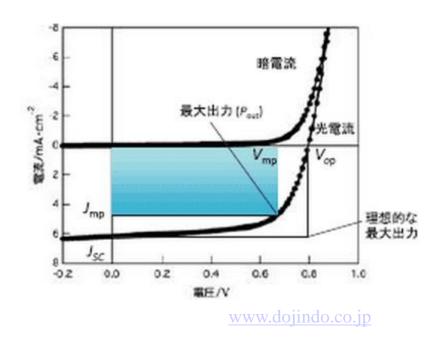
www.sumitomo-chem.co.jp

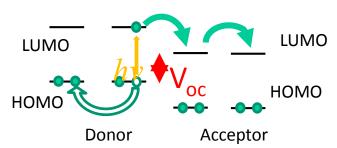
www.nikkei.con

## 有機太陽電池材料の設計

#### 有機太陽電池の発電のしくみと変換効率







### エネルギー変換効率

 $V_{\rm oc}$ : 閉放端電圧

 $J_{ ext{SC}}$ : 短絡電流密度

FF:曲線因子

$$\eta = \frac{J_{\rm sc}V_{\rm oc}FF}{P_{\rm in}}$$

#### 内部量子効率

 $\eta_{\text{IQE}} = \eta_{\text{A}} \eta_{\text{ED}} \eta_{\text{CT}} \eta_{\text{CC}}$ 

#### シリコン太陽電池

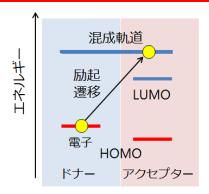
Shockley-Queisser理論限界 <31%

有機系太陽電池 理論限界~20-24%8

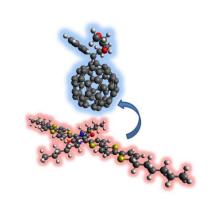
## 課題 有機太陽電池材料の設計



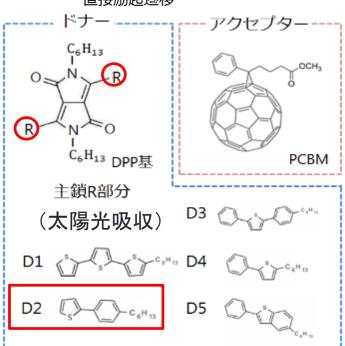
#### J<sub>sc</sub>向上への設計指針:界面電荷移動型光励起



高効率なドナーは光励起により 直接電荷移動している (界面電荷移動型光励起)



#### 直接励起遷移



#### 励起スペクトルの理論計算

- 光励起による双極子変化 Δ μ ge
- $lacksymbol{\blacksquare}$  光励起による電荷移動量 $\Delta C_{
  m ge}$

Donor	$J_{ m SC}$ [mA/cm $^2$ ]	$\Delta$ $\mu$ <sub>ge</sub> [D]	$\Delta~\mathcal{C}_{ m ge}$ [a.u.]
D1	- 2.13	3.73	0.462
D2	- 5.74	4.05	-0.461
D3	- 0.88	2.88	-0.002
D4	-1.52	3.89	-0.195
D5	- 0.67	2.18	0.091

J<sub>sc</sub>実験(九大院安田琢磨教授)



## 課題 有機太陽電池材料の設計



#### 高比誘電率有機材料の理論設計に成功

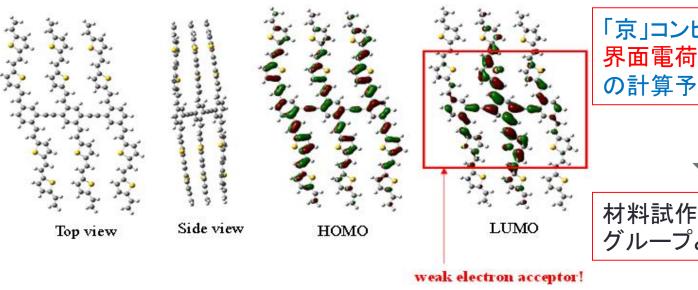
比誘電率増加による電子—正孔間クーロン引力減少

フリーキャリア―への容易な解離



J<sub>SC</sub>、V<sub>OC</sub>の増加

設計コンセプト: π 共役高次元化による分極率の増加



「京」コンピュータによる 界面電荷移動型光励起) の計算予測



材料試作に向けた合成グループとの共同研究

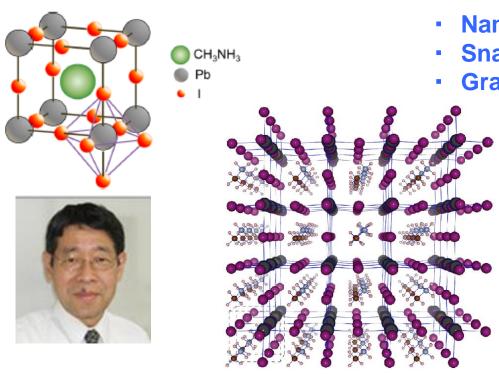
 $\varepsilon_r = 13.6$ 



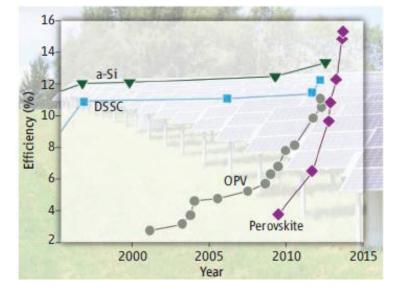
## 課題 ペロブスカイト太陽電池の機構解明



#### メチルアンモニウム鉛ペロブスカイト(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>)



- Nam-Gyu Park (2011, PCE=6.5%)
- Snaith Group (2012, PCE=12%)
- Gratzel, Seok Group (2012, PCE=12%)



J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 2597-2598

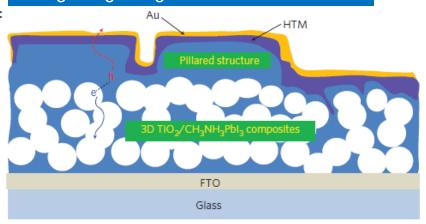
- D. Weber (1978)
- 発光材料
- 宮坂グループ(横浜桐蔭大) (良く光る材料は良く光を吸収する) 太陽電池光吸収材料(2009、PCE=3.8%)

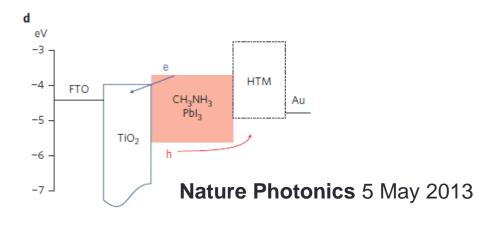


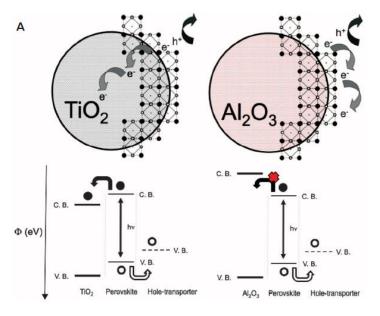
## 課題 ペロブスカイト太陽電池の機構解明



#### CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>のブレークスルー







光吸収材料 Ambipolar電荷輸送材料 ・電子輸送・ホール輸送

- 光誘起物性の解明
- 非鉛化に向けた材料設計

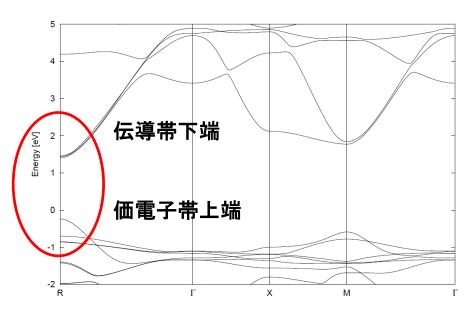


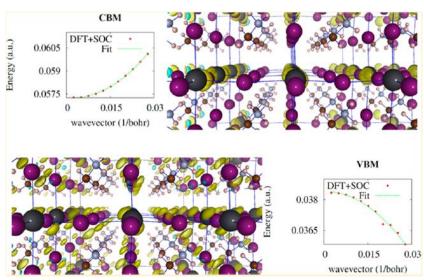
## 課題2 ペロブスカイト太陽電池の機構解明



#### Ambipolarな電荷輸送性の理論的解析

Giorgi, Fujisawa, Segawa, Yamashita, J. Phy. Chem. Lett., 4, 4213 (2013)





伝導帯下端と価電子帯上端の曲率からキャリアの有効質量を計算

- 有効質量 m<sub>p</sub>\*=0.29 m<sub>o</sub>
- $m_e^* = 0.23 \ m_o$
- ほぼシリコンと同じ キャリアの高伝導性

伝導帯下端:鉛 6p軌道+ヨウ素 5s軌道 価電子帯上端:鉛 6s軌道+ヨウ素 5p軌道

電子と正孔の伝導パスの分離性

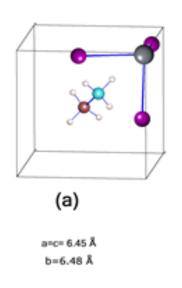


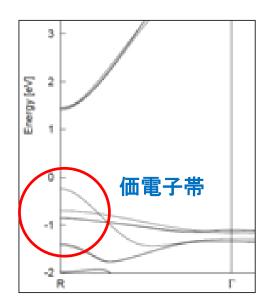
## 課題2 ペロブスカイト太陽電池の機構解明

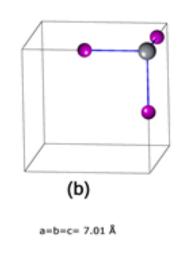


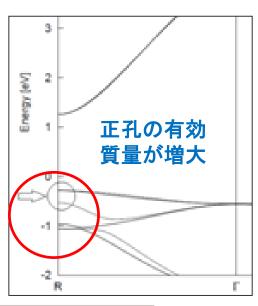
#### 有機化合物(メチルアンモニウム)の役割を解明

Giorgi, Fujisawa, Segawa, Yamashita, J. Phy. Chem. C, 118, 12176 (2014)









メチルアンモニウムカチオン Pbl<sub>3</sub>骨格は負電荷をもつ

クーロン相互作用による格子の収縮

反結合性の価電子帯の エネルギー準位が上昇

非結合性の価電子帯のエネルギー準位は変化しない

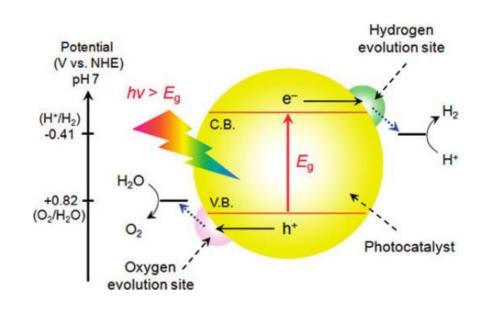
メチルアンモニウムカチオンによりAmbipolarな電荷輸送性が発現



## 可視光応答性光触媒系の探索

## 光触媒材料のスクリーニング

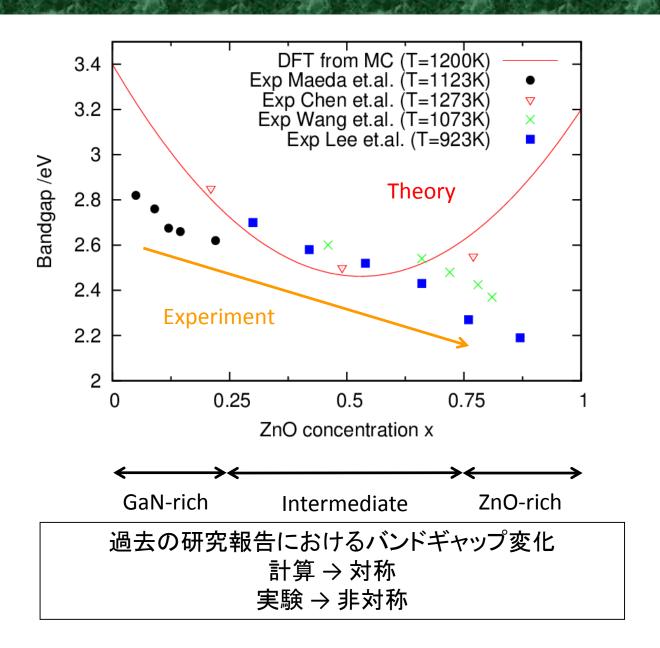
- $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$
- $Ta_3N_5$
- TaON
- ペロブスカイト酸窒化物 BaTaO<sub>2</sub>N, LaTiO<sub>2</sub>N
- La<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>MS<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (M=Cu,Ag) ドーピング (La, Ti )



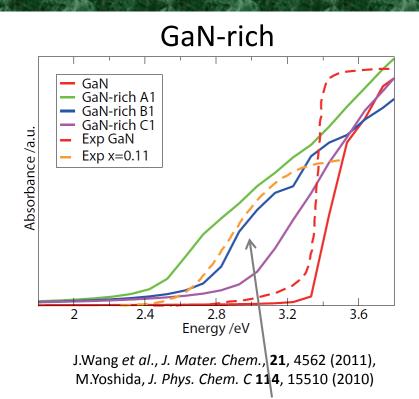
- バンドギャップ・エンジニアリング
- バンドエッジ・アライメント
- ・光誘起キャリア輸送

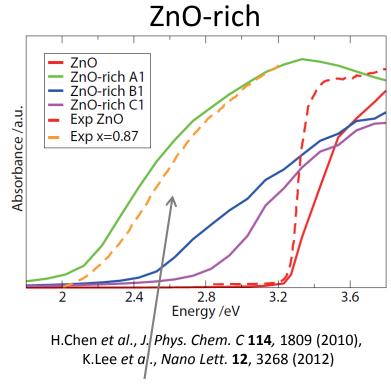
- ① 光吸収によるキャリア生成
- ② キャリアの表面への拡散
- ③ 表面での酸化・還元反応

## 組成比変化に対するバンドギャップ非対称性



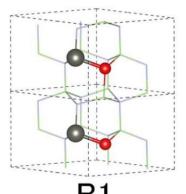
## BSE計算と実験の吸光度との比較



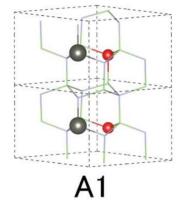


B1 (Zn-N **9.375** %)

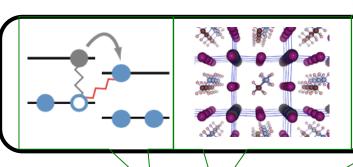
A1 (Zn-N 12.5 %)

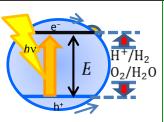


- VBがZn-N結合に局在化しているため 不純物準位のようなBroadなスペクトル
- ZnO-rich 固溶体には Zn-N 結合が より多く含まれている



## 太陽光エネルギー高効率利用





相界面光誘起現象の素過程





エネルギー変換計算科学 実証実験研究

- 有機系(有機/有機、有機/無機)太陽電池
  - 電荷分離過程の解明による光電変換効率向上
  - ・ナノスケールモルフォロジーの最適化によるエネルギー変換効率向上
  - 新規有機薄膜太陽電池材料の探索
  - 有機金属ペロブスカイト材料の光誘起物性の解明と新規材料探索
- 光触媒相界面
  - バンドギャップ・エンジニアリング、バンドエッジ・アライメント制御
  - ・光触媒機能の基礎学理と光触媒材料のスクリーニング