

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
研究課題「色素増感太陽電池におけるデバイス物性に関する研究」

研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年3月

研究代表者：韓 礼元
(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット長

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、色素増感太陽電池の「色素分子の電子状態・配列」から「半導体物性やダイオード特性などのデバイス物理」までの動作原理を解明し、材料とデバイス開発により高効率化を目指す。韓グループと内藤グループが密に連携して、①材料・デバイス構造開発、②ダイオード・半導体物性の解析、③分子・デバイスシミュレーションという3つの項目で研究を推進した。

① 材料・デバイス構造開発

光閉じ込め効果の向上のため、光散乱効果が高い TiO_2 粒子の開発を行った。直径20 nmの微粒子が会合凝集した直径400 nmの階層構造(hierarchical)を有する TiO_2 粒子を簡便に合成することに成功し、色素吸着量の低下を抑えながら、光を閉じ込めることが可能となった。また、光活性の低い SnO_2 粒子が会合凝集した直径400 nmの階層構造を有する SnO_2 粒子を合成し、色素吸着量増大化と光を閉じ込めの効果を確認した。

新規色素について、Black Dyeより長波長光に感度のある色素(HIG-1)、高い吸収能力のある色素(HIS-2)を開発した。また、 TiO_2 上の色素の凝集を防ぐことが可能な色素として、色素構造に①長鎖アルキル基、②捻じれの構造、③サークルチェーングループを導入することを提案した。これらの色素を用いることでセルの性能が向上し、色素凝集を防ぐために有効な方法であることを証明した。

上記知見に基づき開発したアルキル基を有する共増感色素を用いたダイ・カクテル構造のセルで、2011年に色素増感太陽電池の変換効率記録を更新した(11.4%)。その後、共増感色素の改良により、変換効率11.6%に向上させた。

ペロブスカイト太陽電池においてはブロッキング層とペロブスカイト層のモフォロジー制御により、変換効率16.7%を達成した。

② ダイオード・半導体物性の解析

これまで、ダイオード特性を示す TiO_2 /色素/電解液界面において、色素の吸着状態や電解液中の添加剤による半導体特性の影響を調べた結果、4-tert-butylpyridine (TBP) による開放電圧(V_{oc})の増加が開放状態における擬フェルミ準位(QFL)の向上に起因することを確認した。また、色素のエネルギー準位測定により、色素のHOMOとLUMO準位の変化量がTBP処理による TiO_2 のQFLの変化量とほぼ同様で、色素/ TiO_2 界面において TiO_2 のQFLと色素のHOMO、LUMO準位が協調的にシフトすることを新たに見出した。TBPによる J_{sc} の低下は、色素/ TiO_2 界面における双極子変化が光励起状態の色素の分子軌道(ドナー準位)と TiO_2 のQFL(アクセプター準位)間の電子的結合に影響を与え、その結果として電子注入過程が変化しているためであるが明らかになった。この発見は、これまでの添加剤の作用機構に関する理解を一新する可能性がある。さらに、FT-IRや紫外可視吸収などの分光学的手法と計算化学の組み合わせにより、電解液中のTBPは水素結合を介してRu色素のカルボン酸と相互作用していることが判明した。

③ 分子・デバイスシミュレーション

TiO_2 膜中の電子輸送を電子拡散モデルで記述することにより、種々のデバイス構造を有する電池についてデバイス特性をシミュレーションすることができた。また、第一原理計算から求めた TiO_2 における色素吸着状態を明らかにし、長鎖アルキル基やねじれ構造を導入した新規色素を開発することに導いた。また、 TiO_2 中の電子拡散モデルに基づき、電子拡散係数、電子寿命、電子濃度などを与えることにより、色素増感太陽電池の電流電圧特性を得るデバイスシミュレーションが可能になった。

最後に、本研究を通して、色素増感太陽電池の高効率化ロードマップを提案できた。変換効率15-20%を達成するには4つの高効率アプローチがあり、今後の色素増感太陽電池の高効率化研究に有用な指針を作った。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 色素増感太陽電池における固液界面のエネルギー準位の直接測定

概要: 色素増感太陽電池の TiO_2 膜上に微小な第 3 電極を挿入して、 TiO_2 の擬フェルミ準位 (QFL) を直接に測定する方法を開発した。この QFL が電解液における 4-tert-butylpyridine (TBP) の添加量の増加と共に上昇することで、TBP による開放電圧 (V_{oc}) の増加は開放状態における QFL の向上に起因することを証明できた。この測定法は他のデバイス(太陽電池、2 次電池等)の界面エネルギー準位の測定への転嫁が可能である。

2. TiO_2 上の色素吸着状態の計算

概要: 高効率色素の代表格である Black dye について、 TiO_2 真空表面上の安定吸着構造を、化学計算を用いて検討した。吸着色素の光吸収スペクトル(励起エネルギー)について計算により予測された安定構造が実験に最も近いスペクトルを与えることを示し、カルボキシルアンカー吸着構造の安定性について新しい知見をもたらした。また、実セルに近い状態(電解液を含む)で計算を行い、色素吸着構造が電解液により変わることを世界にさきがけて発見し、論文発表した。

3. 固液界面における電子注入過程の新モデル

概要: 固液界面における電荷移動過程の阻害要因の解明について、材料のエネルギー準位の計測により、色素/ TiO_2 界面において TiO_2 の擬フェルミ(QFL)準位と色素の HOMO、LUMO 準位が協調的にシフトすることを新たに見出した。さらに、発光スペクトルの測定では、添加剤によって発光強度が向上したことを観察できた。これは電解液の添加物による短絡電流の低下に関する従来解釈と異なる。添加剤により、色素/ TiO_2 界面における双極子変化が光励起状態の色素の分子軌道(ドナー準位)と TiO_2 の QFL(アクセプター準位)間の電子的結合に影響を与え、その結果として電子注入過程が変化していることが明らかになった。この発見は、これまでの添加剤の作用機構に関する理解を一新した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 色素増感太陽電池の変換効率記録の更新

概要: TiO_2 表面の色素吸着状態の解析では色素が凝集すると光電流が低減することがわかった。この結果に基づき、色素構造に長鎖アルキル基を導入することで、色素の吸着状態を制御することができた。この知見に基づき開発した共増感色素を用いたダイ・カクテル構造のセルで、2011 年に色素増感太陽電池の変換効率記録の更新(11.4%)を達成した。その後、共増感色素の改良により、変換効率 11.6%に向上させた。その後、この方法は色素増感太陽電池の高効率化の新たなアプローチとして広く研究され、発表した論文が2年間で 200 回以上引用された。

2. 色素増感太陽電池の高効率アプローチの明確化

概要: 色素増感太陽電池のメカニズム、材料やデバイス構造などを検討した結果、変換効率を大幅に向上するため、 TiO_2 /色素/電解液の界面にに対する理解をもっと深めることが重要である。具体的な高効率化のアプローチとして、①広い IPCE スペクトルと高い V_{oc} を有する近赤外色素の開発、② J_{sc} - V_{oc} トレードオフ問題の解消、③色素増感太陽電池に適したマルチジャンクション構造の開発、④電子注入における過電位の低減を提案し、高効率化アプローチを明確にした。

3. 高再現性ペロブスカイト太陽電池の作製方法

概要: 色素増感太陽電池において色素の代わりにペロブスカイト材料、電解液の代わりに有機ホール輸送材料を用いたペロブスカイト太陽電池が高い変換効率を有するが、効率の再現性が非常に低いという欠点がある。この問題を解決するため、我々はペロブスカイト

の先駆体である PbI_2 の結晶化を抑制し、アモルファスの PbI_2 膜を形成することにより、ペロブスカイト結晶のサイズを揃えることができた。その結果、効率 13-14%程度の高い再現性を持つペロブスカイト太陽電池を作製できた。ペロブスカイト太陽電池の大面積化が可能な手法を提供した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「韓」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	研究参加期間
韓 礼元	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	ユニット長	H21.10～
Ashraful Islam	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	主幹研究員	H21.10～
柳田真利	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	主幹研究員	H21.10～
佐藤 宗英	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究員	H21.10～ H23.3
関口 隆史	(独)物質・材料研究機構 半導体材料センター	グループリーダー	H21.10～ H23.3
藤田 大介	(独)物質・材料研究機構 極限計測ユニット	ユニット長	H21.10～
鷺坂 恵介	(独)物質・材料研究機構 極限計測ユニット	主任研究員	H21.10～
館山 佳尚	(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点	独立研究者	H21.10～
張坤	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H22.7～ H23.5
張 樹芳	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H22.9～ H25.9.3
陳 振華	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H23.9～ H24.3
蔡 金華	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H21.10～ H23.2
Surya Prakash SINGH	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H23.4～ H23.9
袖山 慶太郎	(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点	博士研究員	H22.4～ H24.3
隅田 真人	(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点	博士研究員	H24.4～ H27.3
千勝 雅之	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H21.10～ H25.6
杉田 武	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H21.10～ H25.10

市橋 あい	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H21.10～ H23.3
伊藤 直美	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H23.9～ H25.12
沼田 陽平	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H25.4～ H26.3
秦 川江	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H25.4～ H26.8
楊 旭東	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H25.4～ H26.9
Wei CHEN	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H26.4～ H27.3
松本 悠	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H24.4～ H26.8
神田 明季	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H26.4～ H26.7
石川 拓司	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H26.4～ H27.3
木村 登士雄	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H26.4～ H27.3
下窪 千春	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	研究業務員	H26.5～ H27.3
YouFeng YUE	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H26.8～ H27.3
Novianatjitra SALIM	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H26.10～ H27.3
Yongzhen WU	(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット	博士研究員	H26.10～ H27.3

研究項目

- ・材料・デバイス構造開発
- ・ダイオード・半導体物性の解析
- ・分子・デバイスシミュレーション

②「内藤」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
内藤裕義	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	教授	H19.10～
小林隆史	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	准教授	H19.10～
永瀬 隆	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	助教	H21.10～
高木 謙一郎	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	D2	H21.10～
阿部 聡一郎	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M2	H21.10～

大面 隆範	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M2	H25. 4～
岡田 純	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M2	H25. 4～
小西 祐宇	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M2	H25. 4～
高田 政志	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M2	H25. 4～
丹羽 顕嗣	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M2	H25. 4～
成岡 達彦	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M1	H26. 4～
村田 憲保	大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻	M1	H26. 4～

研究項目

- ・ダイオード・半導体物性の解析
- ・分子・デバイスシミュレーション

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。ライフ分野では臨床医等を含みます。)

NIMS は現在大阪府立大学と共同で CREST 研究を行っているが、その他にも中国の上海交通大学と色素増感太陽電池用酸化物半導体の研究、華中科学技術大学とペロブスカイト太陽電池、台湾清華大学およびアメリカのノースカロライナ州立大学、インド科学技術研究所 IICT (Indian Institute of Chemical Technology) と色素の共同研究を行っている。また、スイスローザンヌ工科大学などと色素増感太陽電池に関する情報交換を行っている。産業界ではシャープ株式会社、株式会社フジクラとは常に情報交換を行い、また国内の関連材料メーカーに研究成果等情報を公開し商品化に向けて一助を担っている。外国企業ではサンゴバン株式会社と共同研究を行った。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 材料・デバイス構造開発（韓グループ）

① 研究のねらい

高性能な太陽電池素子を作製する技術を基盤としたダイオード・半導体物性の解析と分子・デバイスシミュレーションの各研究項目から得られた知見を用いた材料開発を行うことで高効率化アプローチを見出す。

② 研究実施方法

本研究項目においては半導体・電解質界面に着目して、半導体、色素の材料開発研究を以下3つの観点から実施した。

(1) 酸化チタンナノ粒子合成及び、新規セル構造探索（韓グループ）

入射した光を有効利用し、短絡電流 (J_{sc}) を向上させる目的のため、酸化チタンナノ粒子を開発し粒子サイズやモフォロジーを制御することによって、光閉じ込め効果を向上させる検討を行った。

(2) 新規色素（韓グループ）

光吸収波長領域が拡大し、色素の光吸収能を高めることで J_{sc} を向上させる目的で、色素の励起状態エネルギー準位 (LUMO) と基底状態エネルギー準位 (HOMO) を正確に制御した新しい色素を設計・合成した。

(3) 高効率化アプローチ（韓グループ）

1、光吸収波長領域の拡大、2、界面の色素吸着構造に着目し、それぞれにおける最大公約数を抽出することで高効率化を目指した。特に高効率色素における光吸収領域の問題、多くの表面処理の問題を整理することで新規増感色素の開発を試みた。

(4) ペロブスカイト太陽電池の検討

(1) 酸化物ナノ粒子合成及び新規色素の開発

TiO₂電極は色素増感太陽電池の中で色素の吸着、電子の輸送と収集、光学特性（光屈折や散乱）など様々な役割を担っているため、その材料開発と特性評価は重要である。光散乱効果はTiO₂において、太陽光を効率よく活用する為の重要な機能の一つである。粒子で光散乱を起こすには光の波長程度のサイズが必要で、通常は市販されている直径400 nm程度の巨大粒子をTiO₂電極の散乱層として用いる。散乱層は透明導電膜 (TCO) ガラスより入射し、対極側へ透過する光を散乱によって閉じ込める効果を有する、光電流向上の重要な機能である。特にTiO₂電極の厚みを増加させると光電変換効率が低下することから、薄膜化が必要であるが、色素の吸収強度が低下する可能性がある。

そこで散乱層を利用して薄膜内で光を閉じ込める効果が有効である。しかし一方で、巨大粒子は表面積が小さく色素吸着量が少なくなるため、巨大粒子上の色素の吸収強度が小さい。色素吸着量を増加させ、色素の吸収強度を向上させるためにはTiO₂粒子の粒径を50 nm以下にしなければいけない。また単一直径の粒子は特定の光波長のみ散乱させるため、広い波長領域で散乱する散乱粒子設計が求められていた。我々は直径20 nmの微粒子が会合凝集した直径400 nmの階層構造 (hierarchical) を有するTiO₂粒子を簡便に合成することに成功した (図1)。本研究で色素吸着量の低下を抑えながら、光を

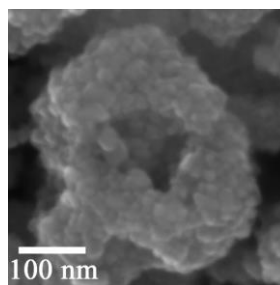


図1 階層構造 (hierarchical) を有する TiO₂ 粒子の SEM 像

閉じ込めることが可能となった。またナノ～サブマイクロメートルの広範囲のサイズに起因して、様々な波長の光を散乱できることから、全波長領域で効果的な太陽光利用が可能となり、IPCEが向上した。(§4 (1) -32)

色素増感太陽電池には通常、 TiO_2 電極を用いる。しかし、光触媒機能を有する TiO_2 粒子は350 nm付近の太陽光に含まれる紫外線を吸収し、色素や電解液を分解すると言われている。これらの耐久性を改善するため、光活性の低い SnO_2 粒子を用いることを試みた。短絡電流を向上させるため、単一の結晶の表面{101}を露出した微粒子が会合凝集した直径400 nmの階層構造(hierarchical)を有する SnO_2 粒子(SMS)を合成し、散乱層として用いた(図2)。ナノ粒子(NP)のみを用いたセルに比べると、色素吸着量増大化と光を閉じ込めの効果によって光を吸収する能力が高まり、短絡電流が向上した。さらにそれに伴って開放電圧が大きく向上した。これはSMS粒子がより強い光散乱特性を有し、 SnO_2 フェルミ準位が高エネルギー側へシフトすることを示唆している。さらに、光照射試験では、 TiO_2 粒子を用いた電池により、高い耐久性を示した。光活性の低い SnO_2 粒子のみで構成された光電極を用いると耐久性の向上に有効であることがわかった。(§4 (1)-14)

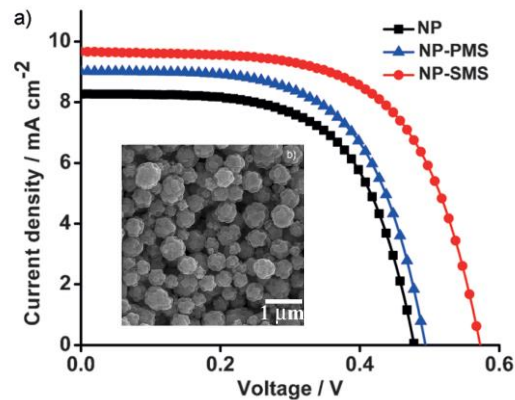


図2 SnO_2 粒子を用いたセルの特性(NP: ナノ粒子、SMS: 400nmの階層構造)

(2) 新規色素の合成

色素増感太陽電池の性能向上のためには光吸収を担う優れた色素の開発が必須であり、光電流を向上させるためには可視光から近赤外光領域において吸収強度の増大化が非常に重要な課題である。我々はRuターピリジン錯体をベースに各種アンテナ型官能基を導入することによって、吸収の長波長化及び吸収強度の向上を行った。ドナー側にアンテナ基としてトリフェニルアミン基を導入した β -ジケトナートを配位子として有するRu錯体(HIG-1)を新規に合成した。本Ru錯体は色素増感太陽電池に広く用いられ、光電変換効率が一番高いとされているBlack dyeと比べて、全波長領域で吸収強度が高く、その結果としてIPCEスペクトルにおいて700 nm以上の近赤外領域での量子効率の改善が見られ、光電流が増加した(図3)。(§4 (1)-64)

Ruターピリジン錯体をベースにした新規色素開発において、ターピリジン配位子にフェニルビニル置換基を導入したHIS-2色素を開発した。狙いはターピリジン配位子に π 共役系を導入することにより、短波長領域

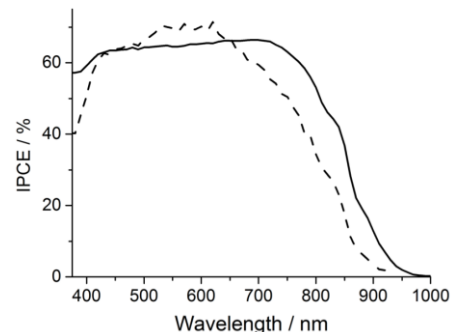


図3 新色素(—)と従来色素(---)の外部量子変換効率(IPCE)

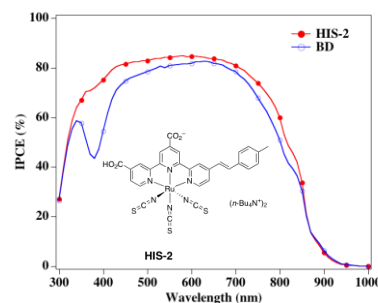


図4 HIS-2色素のIPCEスペクトル

に強い吸収をもつ錯体にすることである。HIS-2色素のモル吸光係数は、Black dyeと比べて、短波長領域のみならず、可視光の波長領域において高いことがわかった。図4のIPCEスペクトルに示すように、400 nm付近の波長領域で高い量子収率を示し、さらに500 nm-800 nmまでの光波長領域において、Black dyeを増感色素として用いた電池に比べて、高い量子効率を示した。結果として短絡電流23 mA/cm²の非常に大きな光電流を得ることができた。(§4 (1)-22)

色素がTiO₂に吸着して増感作用を示す際、その吸着状態が電子移動に大きな影響を与えるため、界面の直接観察が重要である。本研究では単結晶TiO₂表面におけるBlack dyeの吸着状態を走査型トンネル顕微鏡で詳細に観測した。色素がTiO₂表面上で凝集すると、電子をTiO₂へ注入しにくくなり、短絡電流と開放電圧が大きく低下することがわかった。この凝集を防ぐために色素とデオキシコール酸 (DCA) を共吸着させる方法が良く用いられてきた。濃度比や浸漬時間など吸着条件の最適化のために詳細な条件検討が必要であり、多くの時間や労力がある。また、DCAを用いることにより、セルの信頼性にも影響を及ぼす恐れがある。我々は色素に置換基などを導入することによって、色素そのものに凝集しにくくなる機能を付与する必要があると考えた。そこで、色素構造に長鎖アルキル基を導入することを試みた。図5(a)に示したRu色素のβ-ジケトナート基に長鎖アルキル基を導入すると、DCAを使わなくても、短絡電流と開放電圧が低下することがなくなり、色素凝集を防ぐことに成功した。(§4 (1)-19, 20)

また、色素構造にねじれ構造 (図5 (b)) を導入することでも色素の凝集を防ぐことができる。(§4 (1)-36)

有機色素は色素材料の低コスト化や大きな光吸収強度を有するなどの特長から研究が進められているが、Ru錯体に比べてTiO₂表面上で凝集しやすい。そこで凝集と分子構造を議論するため、図6に示すπ電子共役系を持つD-π-A型の有機色素を新規に開発した。有機色素においてねじれ構造を導入することによって凝集を防ぐ方法は一般に開放電圧の向上に有効であるが、π電子共役系が切れることによって光吸収特性が低下するために、多くの場合、短絡電流の低下を招いた。その問題を解決するため、サークルチェーンを有する新規有機色素 (LJ-3) を新規に合成した (図6)。サークルチェーンがない色素 (LJ-1) に比べ、サークルチェーンがある色素 (LJ-3) ではV_{oc}を大きく向上することができた。サークルチェーンがある色素 (LJ-3) では、サークルチェーンによって色素間の凝集を防ぐことができたと考える。また、サークルチェーンがある色素 (LJ-3) では、サークルチェーンによって色素のπ電子共役系の平面性が良くなったため、色素が光吸収する波長範囲が広がることにより、短絡電流も大きく向上させることができた。色素へサークルチェーン構造を導入することにより色素のπ電子共役系の平面性を保ちつつ、凝集を防ぐ新しい分子設計指針を提案することができた。(§4 (1)-19)

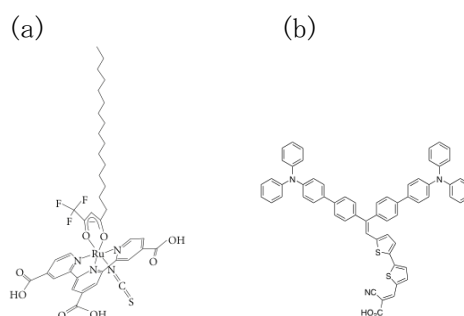


図5. DCAを必要としない新規色素

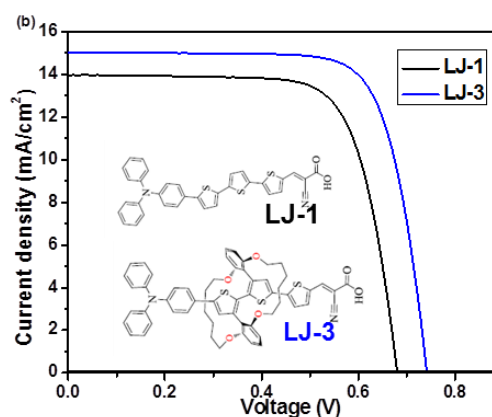


図6 新規色素とそのI-V曲線

(3) 高効率化アプローチの実証

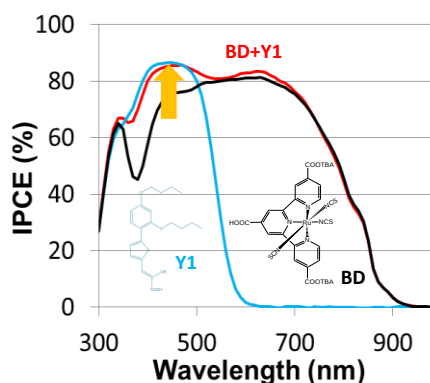
これまで得られた知見の中から共吸着系に着目し、Black dyeとの共吸着系で用いる新規共増感剤について検討を行った。

Black dyeを増感色素として用いた色素増感太陽電池のIPCE スペクトルを図7(a)の黒線で示した。Black dyeは400 nm近辺で量子効率が低下する。理由はBlack dyeのモル吸光係数の低さ、電解液の光吸収によるものである。400 nm近辺のIPCE スペクトルの谷を埋めるため新しい共増感剤Y1 (図7b)を開発した。この共増感剤は400 nmに強い吸収を有している

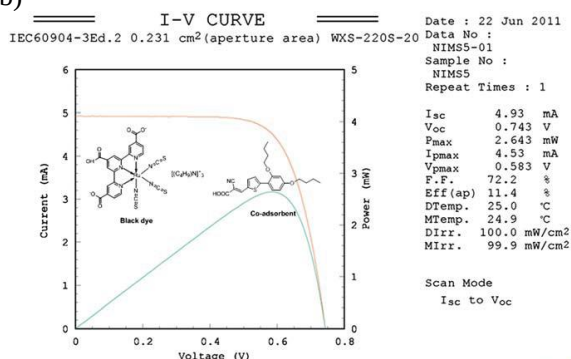
(図7(a)の青線)。また分子構造に n -BuO基を導入することにより色素同士の凝集を防ぐ機能も付与した。共増感剤Y1とBlack dyeを共吸着されることにより、400 nm近辺での量子効率は大きく改善した (図7(a)赤線)。また3種類のIPCE スペクトルの結果を比べると、Black dye単独と共増感剤Y1単独のIPCEスペクトルの和が、共増感剤Y1とBlack dyeの併用の場合に相当することがわかった。通常、共吸着系において、共増感剤が吸着することによってBlack dyeが吸着する面積が減少する。共増感剤も単独吸着に比べて、Black dyeの存在によって吸着が妨げられることにより、共増感剤の吸着量が減少する。2つの理由から、単独時の量子効率に比べ共吸着系では量子効率が低下する。しかしこの結果は共増感剤Y1の吸着によって、Black dyeの吸着が妨げられていないことがわかった。理由は共増感剤Y1の分子のサイズ、吸着サイトがBlack dyeと異なるなどが考えられる。

本共増感剤Y1 は(1) 400 nm近辺のIPCE スペクトルの谷を埋める、(2) 色素同士の凝集を防ぐ、(3) 共増感剤Y1はBlack dyeの吸着を妨げない、の特長を有し、特長(1)と(3)から大きな短絡電流を得ることができた。また特長(2)から

(a)



(b)



AIST

図 7 (a) 光電流アクションスペクトル、(黒) BD と共吸着剤 (新規色素)、(赤) 新規色素単独、(青) BD 単独。(b) 世界最高の公認変換効率 (電流-電圧曲線) 及び BD と共吸着剤の構造

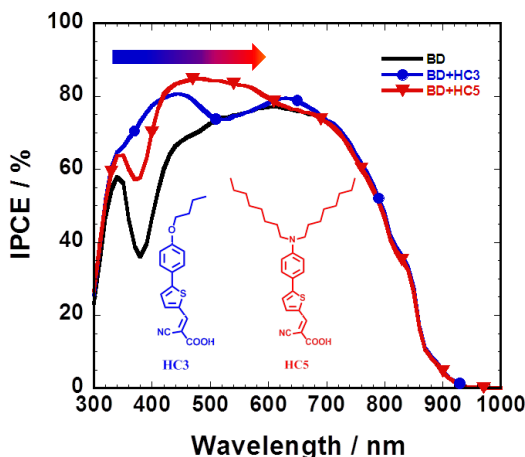


図 8 共増感剤の構造と Black dye と共吸着させた時の IPCE スペクトル

TiO₂から電解液への逆電子移動が抑制され、開放電圧が向上した。最終的に認定機関において変換効率測定を行い、2011年世界最高公認変換効率11.4%を達成した(図7b)。本研究によって共吸着系における共増感剤の設計指針を示すことができた。(§4 (1)-44)

さらなる光電変換効率の向上を目指して、新規共増感剤の開発(図8)を行った。ブトキシ基を有した色素(HC3)と電子供与能力が高いジオクチルアミン基を有した色素(HC5)を比較検討した。HC3は400 nm付近の量子効率の向上に寄与することができた。一方、ジオクチルアミンの強い電子供与性によりHC5の吸収ピークは500nm近辺までシフトした。

また HC5 は HC3 より吸収幅が広いと、400 nm 付近の量子効率をより広い範囲で向上させることができた。また HC5 は太陽光でもっとも強い光波長(500nm)で高い量子効率を示すことから、結果的に、Black dye と HC5 を共吸着させる事により、400-600 nm における光に対する量子効率を向上させることができ、変換効率 11.6%を得た。(§4 (1)-21)

(4) ペロブスカイト太陽電池の検討 (韓グループ)

ペロブスカイト太陽電池は図 9 に示すように、透明電極 (TCO)、ブロッキング層、多孔質酸化チタン層、ペロブスカイト層、ホール輸送材料の層、対極で構成されている。ペロブスカイト層において光照射により電子とホールが形成され、電子は酸化チタンまたは TCO へ、ホールはホール輸送層に注入される。このペロブスカイト太陽電池は構造的に色素増感太陽電池に似ており、色素の代わりにペロブスカイト材料、電解液の代わりに有機ホール輸送材料を使用されている。

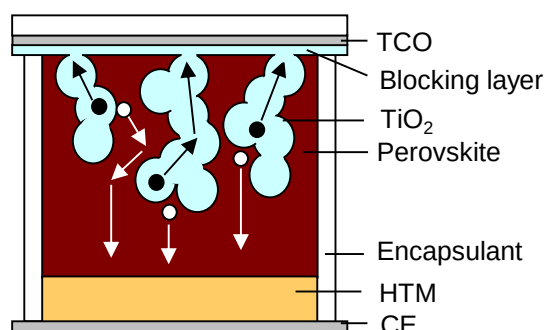


図 9 ペロブスカイト太陽電池の構造

(a) TiO₂ブロッキング層のモフォロジーの制御

TCO に注入された電子がペロブスカイト界面に存在するホールと再結合すると変換効率の低下につながる。この再結合の抑制には、ブロッキング層が効果的で、TiO₂ や ZnO などのバンドギャップの大きい材料がブロッキング層に用いられる。このブロッキング層は TCO の表面に薄く均一的に設ける必要がある。通常、この層は TiO₂ の前駆体のゾル液を用いて、スピンコーティング法またはスプレー法で作製される。我々はそれらの方法に ALD 法（原子層堆積）を加えて太陽電池性能への影響を調べた。

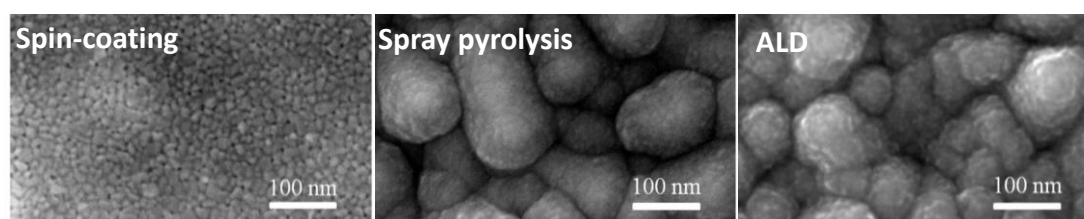


図 10 各種方法で作成した TiO₂ 緻密層の SEM 図

スピンコーティング、スプレー、ALD 法で作製した TiO₂ブロッキング層の表面モフォロジーを図 10 に示す。これらの SEM 写真中の大きな粒子(10-100nm)は TCO の粒子である。スピンの場合、小さい粒子が TCO の表面に均一にコーティングされ、かなり平坦な表面となった。また、多くのピンホールが見えた。一方、スプレー法と

ALD 法では、ブロッキング層に酸化チタン粒子は見え、ほぼ均一に TCO 粒子の表面に沿ってコーティングされており、目に見えるピンホールはなかった。ブロッキング層が TCO 表面をコーティングする度合いを測るために、図 11 (a) に示すように、その表面に一定間隔で、真空蒸着 (Ag Vapor) または Ag ナノペースト (Ag NP) を用いて Ag スポット (面積: $3 \times 3 \text{ min}^2$) を作った。任意の 2 つのスポット間の電気抵抗を測定し、それらの平均値から膜を評価する。その結果を図 11(b) に示す。ブロッキング層の抵抗はスピナーコーティング < スプレー < ALD の順に高くなっている。スピナーコーティング法で作製したブロッキング層には多くのピンホールがあるため、抵抗がもっとも低く、ALD 法では TCO 粒子表面に均一にコーティングされているため、

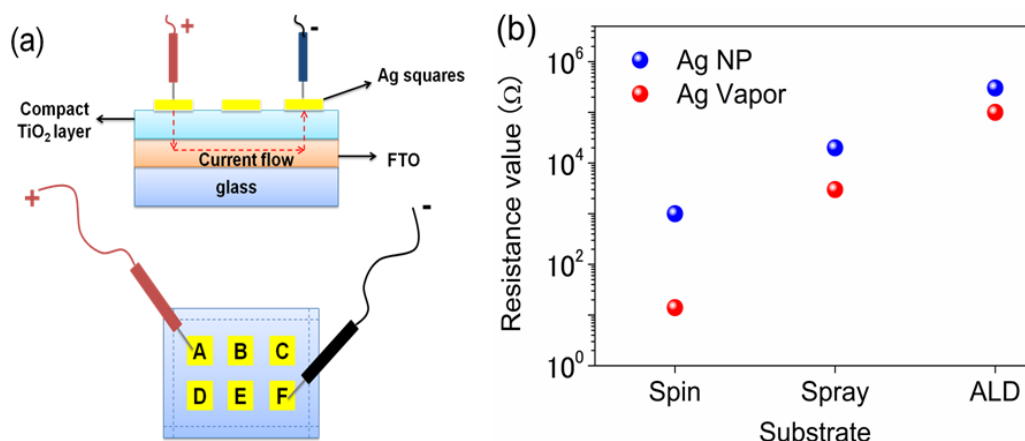


図 11 コンパクト層表面の Ag スポットのパターン(a)と平均抵抗(b)

抵抗がもっとも高い。また、Ag ナノペーストの抵抗は真空蒸着法のものより高い。これは真空蒸着法では Ag 原子が小さなピンホール中にも入り込むのに対して、Ag ナノペーストは大きなピンホールにしか入り込めないためである。スピナーコーティング法の場合、ピンホールのサイズ分布が大きく、両者の差が大きくなった。一方、ALD 法では、両者の差が小さいのは小さいピンホールが少ないためであり、スブロッキング層が緻密にコーティングされていることがわかった。

表 1 ペロブスカイト太陽電池の光電特性

Blocking layer	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	R_{sh} (Ω cm ²)	R_s (Ω cm ²)
ALD	18.74	0.93	0.72	12.6	4202	5.6
Spray	17.37	0.87	0.58	8.8	1182	7.1
Spin coating	15.30	0.79	0.54	6.5	567	11.3
Without	2.44	0.51	0.26	0.3	247	157.9

このようにスピナーコーティング、スプレー、ALD 法で作ったブロッキング層を用いて太陽電池を作製した。その光電特性を表 1 にまとめた。スピナーコーティング法は変換効率 6.5%と低いが、ALD 法は最も高い変換効率 12.6%を示した。(§4 (1)-9) その理由は太陽電池のシャント抵抗 (R_{sh}) の増加にある。 R_{sh} はコンパクト層の抵抗と同じ傾向で、スピナーコーティング<スプレー<ALD の順で増える。 R_{sh} は太陽電池の電子再結合と関係しており、電子再結合を抑えると R_{sh} が高くなる。また、開放電圧 (V_{oc}) も ALD 法の場合で 0.93V ともっとも高く、スピナーコーティングの場合は 0.79V と低

い。ブロッキング層を設けないと、 V_{oc} が 0.51V、 R_{sh} が 247Ω と非常に低く、TCO 表面において電子とホールの再結合が高い頻度で起こっていることがわかった。ペロブスカイト太陽電池の高効率化には、高性能なブロッキング層を作製することが不可欠である。

(b) ペロブスカイト層のモフォロジーの制御

これまでのペロブスカイト太陽電池の変換効率は概ね 15~19%と報告されている。しかしながら、公表されたものと同じ手法を用いて作成しても、変換効率のばらつきが大きい。つまり性能の再現性が低い。この再現性の低さは、ペロブスカイトのメカニズムの研究および実用化の大きな障害となる。再現性の低い原因はセルの作製方法、特にペロブスカイト層の作製にあると考えられる。現在、高効率のセルでは、ペロブスカイト層は2段階溶液法で作製される場合が多い。この2段階溶液法では、まず、FTO ガラスに形成された多孔質酸化チタン層上に PbI_2 の DMF 溶液をスピコートして PbI_2 層を形成する。次に、この膜をヨウ化メチル

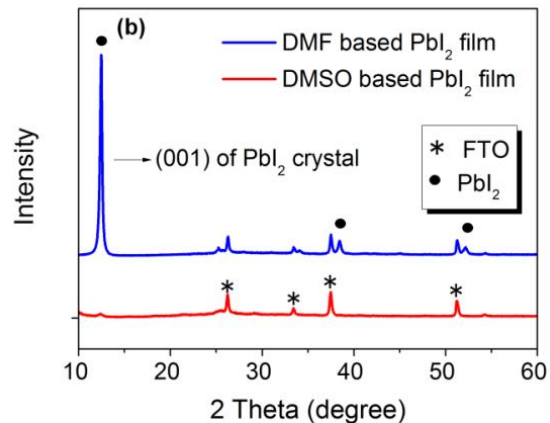


図12 DMFとDMSOを溶媒として用いた PbI_2 膜のXRDチャット

アミン (CH_3NH_3I) の IPA 溶液に数分浸漬しペロブスカイト層を形成する。この手法において、セルの特性に大きく影響するのは、① PbI_2 からペロブスカイトへの反応の不完全さ、②得られたペロブスカイトの膜のモフォロジーの異なり（粒子の形や粒径など）。一般的に、厚さが 200nm の PbI_2 が完全にペロブスカイトに変わるには 2-3 時間の浸漬が必要であり、この間に、形成されたペロブスカイト粒子が溶液に脱着する恐れがある。浸漬時間が短い（数分間まで）と、ペロブスカイトへの転換が不十分で、ペロブスカイトと PbI_2 の混合物が形成される。この混合物におけるペロブスカイトと PbI_2 の比率が制御できないため、変換効率にばらつきが生じる。一方、ペロブス

カイトの粒子分布はその前駆体 PbI_2 の結晶粒子に依存している。大きな PbI_2 結晶粒子がヨウ化メチルアミンとの反応性を低下させ、ペロブスカイトへの転換が不完全になる。また、 PbI_2 粒子のばらつきがペロブスカイト粒子の不均一性を招く。従って、再現性を向上させるため、 PbI_2 の結晶化を抑制することが重要だと考えられる。そこで、再現性を向上させるため、我々は DMF の代わりに、 PbI_2 と強く配位できる DMSO を

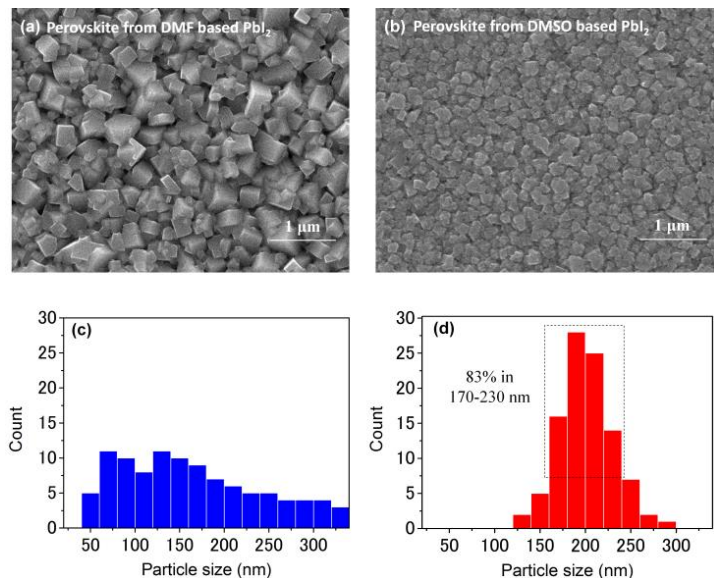


図13 形成されたペロブスカイトのSEM写真と粒径分布

カイトの粒子分布はその前駆体 PbI_2 の結晶粒子に依存している。大きな PbI_2 結晶粒子がヨウ化メチルアミンとの反応性を低下させ、ペロブスカイトへの転換が不完全になる。また、 PbI_2 粒子のばらつきがペロブスカイト粒子の不均一性を招く。従って、再現性を向上させるため、 PbI_2 の結晶化を抑制することが重要だと考えられる。そこで、再現性を向上させるため、我々は DMF の代わりに、 PbI_2 と強く配位できる DMSO を

溶媒として用い、 PbI_2 の結晶化を抑制することを試みた。 DMF と PbI_2 の結晶構造の解析結果によると、 DMF と PbI_2 が1:1で配位しており、 $\text{Pb}-\text{O}$ ボンドの長さは2.431Åである。一方、 DMSO が2:1の比率で PbI_2 と配位した場合は、 $\text{Pb}-\text{O}$ ボンドの長さは2.386Åである。すなわち、 DMSO は DMF より PbI_2 と相互作用が強い。そこで、測定などの簡略化のために、多孔質 TiO_2 層を設けず、平面構造のペロブスカイト層を有する太陽電池で検討を行った。

実際に作製した PbI_2 膜のXRDチャートを図12に示す。 DMF の場合、強い PbI_2 の001面の結晶ピーク($2\theta = 12.6^\circ$)が観察されるが、 DMSO の場合、このピークが検出されなかった。従って、 DMSO で製膜する場合、形成された PbI_2 膜はアモルファスである。この膜に DMSO が PbI_2 と安定な錯体が形成されたため、 PbI_2 の結晶化が妨げられた。熱重量分析を行った結果、この PbI_2 層における PbI_2 と DMSO の比率は1:5-6であり、配位していない DMSO も多く含まれていることがわかった。この過剰な DMSO の存在によって PbI_2 の結晶化が阻止され、アモルファス膜になった。

上記の PbI_2 膜をヨウ化メチルアミンのIPA溶液に浸漬してペロブスカイト層を形成する。作製されたペロブスカイト膜のモフォロジーを図13に示す。 $\text{DMF} \cdot \text{PbI}_2$ の場合、図13(a)と(c)に示すように、形成されたペロブスカイトの粒径分布は50nmから330nmまでと大きい。これに対して、 $\text{DMSO} \cdot \text{PbI}_2$ から形成されたペロブスカイトの80%の粒子は170nmから230nmという狭い領域に集中しており、粒子の均一性が高くなった(図13(b),(d))。我々が提案したアモルファス状態の PbI_2 膜はペロブスカイトの粒子の均一性の向上に有効であることが分かった。

上記の方法を用いて、それぞれ120個のペロブスカイト太陽電池を作製した。この場合、 TiO_2 ブロッキング層はALDで作製し、ホール輸送層にはLi塩がドーパされたspiro-OMeTADを用いた。得られた太陽電池の変換効率の分布を図14に示す。アモルファスの $\text{DMSO} \cdot \text{PbI}_2$ 膜から作製した太陽電池をグループA、結晶の $\text{DMF} \cdot \text{PbI}_2$ 膜から作製した太陽電池をグループBに分けた。グループAでは、最高変換効率が13.5%、最低変換効率は10.8%、平均変換効率は12.5%である。87%のセルが効率12%を超え、効率の均一性が非常によい。一方、グループBでは、最高変換効率は14.0%を超えたが、平均変換効率9.7%、9%以下のセルがかなり多いため、同じ作成方法でも効率のばらつきが大きいことが明らかである。従って、 DMSO を用いて作製されたアモルファス PbI_2 膜がペロブスカイト太陽電池の再現性を向上させる有効な方法の1つといえる。(§4 (1)-2)

このアモルファス PbI_2 膜を経て均一粒径を有するペロブスカイト層の作製方法を多孔質 TiO_2 層を有するペロブスカイト太陽電池(図9)に応用した。各層の膜厚を最適化することにより、得られたペロブスカイト太陽電池が $J_{sc} = 21.1 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 1.1 \text{ V}$ 、 $FF = 0.72$ で、変換効率は16.7%である。

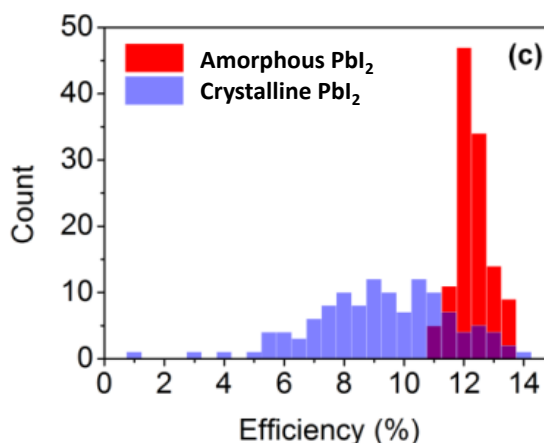


図14 変換効率の分布

3.2 ダイオード・半導体物性の解析（韓グループ、内藤グループ）

① 研究のねらい

色素増感太陽電池におけるターシャルブチルピリジン（TBP）添加による電流と電圧のトレードオフの解消の実現は高効率化の有効な手段である。そのため TiO_2 /色素/電解質界面とダイオード特性との相関を分子・原子レベルで明らかにする必要がある。世界最高水準のデバイスとその材料について、半導体、色素、添加剤などの物性評価、界面評価を行い、材料開発へフィードバックすることでダイオード特性を明らかにし、高効率化アプローチを明らかにする。

② 研究実施方法

以下の(1)から(3)の項目に分類して、研究を実施した。色素増感太陽電池のデバイス特性を変調光電流法、交流インピーダンス測定などの様々な光・電子分光法により評価することで、TBP の添加によるセル特性への影響を調べた。 TiO_2 表面における色素や添加物の吸着状態を分子レベルで解明するため、走査トンネル顕微鏡（STM）により酸化チタン単結晶表面を観察し、走査トンネル顕微分光（STS）で TiO_2 結晶表面のエネルギー状態を計測した。

(1)種々材料を用いたデバイスの I-V 特性評価及び電子・電気・電気化学手法による材料物性の評価（韓グループ）

開放電圧（ V_{oc} ）を増大化させる手法として TBP のような添加物が有効である。今まで、TBP 効果の解明とともに、色素吸着状態を改善できる新規添加物も開発することにより、高い光電流を維持しながら電圧を向上させる検討を行った。

(2)STM と STS による分子配列の観察（韓グループ）

単結晶 TiO_2 の半導体特性や表面特性および色素吸着状態を走査型トンネル顕微鏡で詳細に観測する。Scanning tunneling spectroscopy (STS) から分子の電子状態密度 (DOS) の測定を行い、高精度な第一原理電子状態計算から求めた分子の DOS との比較を行うことで、界面状態の解析を行った。

(3)光・電子分光法によるデバイス特性評価（内藤グループ）

色素増感太陽電池の各デバイス構造について、シャント抵抗、直列抵抗等の等価回路因子と電池性能との相関を交流インピーダンス分光法、励起変調光電流分光法などによって検討した。

(1) 種々材料を用いたデバイスのI-V特性評価及び電子・電気・電気化学手法による材料物性の評価

色素増感太陽電池では、電解液に含まれる 4-*tert*-butylpyridine (TBP) や LiI 等の添加剤やイオンにより TiO_2 の擬フェルミ準位 (QFL) をある程度コントロールすることが可能である。例えば TBP の添加では QFL が向上する事で V_{oc} が大きく向上するものの J_{sc} が減少する。このトレードオフを解消できれば著しい効率向上が見込めるが、添加剤の QFL への作用を直接観察することは出来ておらず、その詳細な作用機構などに関しては未だ不明な点が多い。我々はこの問題を解決すべく、セルに第3電極を導入することで QFL を測定する手法を開発した（図15の挿入図）。QFL が電解液における TBP の添加量の増加と共に上昇することで、TBP による開放電圧(V_{oc})の増加が開放状態における QFL の向上に起因することを証明できた。また、

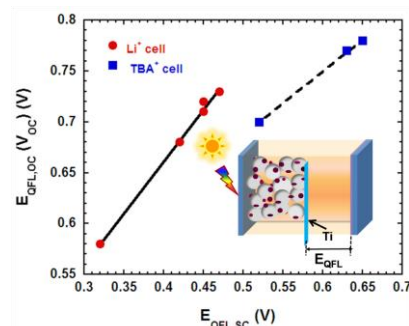


図15 QFLと開放電圧 (V_{oc}) の関係
(挿入図は三電極式色素増感太陽電池の模式図)

TBP、 Bu_4N^+ (TBA^+)、 Li^+ 等のサイズの異なるカチオン種や添加剤が QFL に与える影響を実験的に計測する事に成功した。例えばイオンサイズの小さな Li^+ の共存下で TBP の濃度を変化させて短絡状態の QFL と開放電圧 (V_{oc}) をプロットすると傾きがほぼ 1 であったのに対し、 TBA^+ の共存下で TBP の濃度を変化させて短絡状態の OFL と V_{oc} をプロットすると傾きが小さくなった (図 15)。TBP が TiO_2 に与える影響が、共存するカチオンによって変化することが分かった。これらイオンと TBP の相互作用を詳細に検討し、TBP の影響を制御することによりトレードオフの解消が可能であることが示唆される。

(§4 (1)-49, 54)

また FT-IR や紫外可視吸収などの分光学的手法と計算化学の組み合わせにより、電解液中の TBP は TiO_2 の QFL をシフトさせたり TiO_2 表面の空きサイトを塞いだりするだけでなく、水素結合を介して Ru 色素のカルボン酸と相互作用していることが示唆された (図 16)。(§4 (1)-42) この静電的な相互作用が TiO_2 への電子の注入効率に影響を与え、 J_{sc} の低下が起きていると予想される。これらの新たに得られた知見を活用することで、 J_{sc} 、 V_{oc} を共に向上させられる新たな添加剤の開発が期待できる。

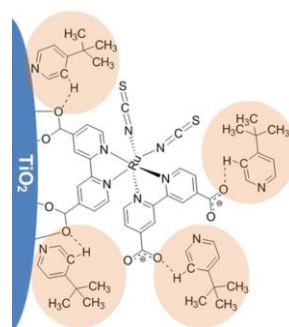


図 16 TiO_2 上の N719 色素と TBP の相互作用の模式図

一方、TBP による短絡電流の低下は色素の LUMO 準位が不変で、 TiO_2 の QFL の向上により、色素から TiO_2 への電子注入が困難になるためと解釈された。しかし、今までの研究では、TBP が色素への影響を考慮しなかった。ここで、今年度は、TBP などの添加剤が色素のバンドエネルギーにおける影響を調べた。TBP と Li イオンで処理した色素が吸着された TiO_2 膜を用いて大気中光電子分光装置 (AC-3) で色素の HOMO エネルギー準位を測定した。その結果、色素の HOMO 準位が TBP 処理により向上し、Li イオン処理で低下することが分かった。また、添加剤による色素の HOMO 準位の変化量は TiO_2 の QFL の変化量とほぼ同様であり、また、色素の吸収スペクトルはほぼ変化しないことは、色素の LUMO 準位も同様に変化することが示唆された。色素/ TiO_2 界面において TiO_2 の QFL と色素の HOMO、LUMO 準位が協調的にシフトすることを新たに見出した¹⁹⁾。これは短絡電流の低下に関する従来解釈と異なる。さらに、発光スペクトルの測定では、TBP 処理により、発光強度が向上したことを観察できた。TBP により、色素/ TiO_2 界面における双極子変化が光励起状態の色素の分子軌道 (ドナー準位) と TiO_2 の QFL (アクセプター準位) 間の電子的結合に影響を与え、その結果として電子注入過程が変化していることが明らかになった (図 17)。この発見は、これまでの添加剤の作用機構に関する理解を一新する可能性がある。(§4 (1)-24)

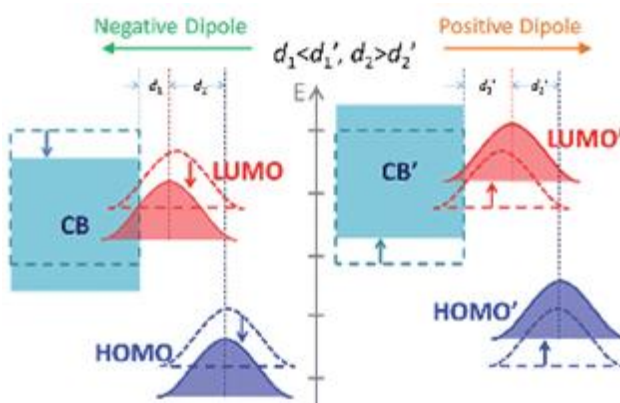


図 17 双極子の影響による界面準位シフト

また、電解液中の酸化還元種を変えて TBP による TiO_2 エネルギー準位のシフトを検討した (図 18)。ヨウ素電解質の場合、図 18 (a) に示すように、 TiO_2 の伝導帯 (E_c) のシフト、短絡状態 (SC) と開放状態 (OC) の各条件での擬フェルミ準位 (QFLs) のシフトは TBP の濃

度の変化によるシフト量が同じである。これは、TBPによるVocの向上はTiO₂のEcの変化によるものを示唆した。

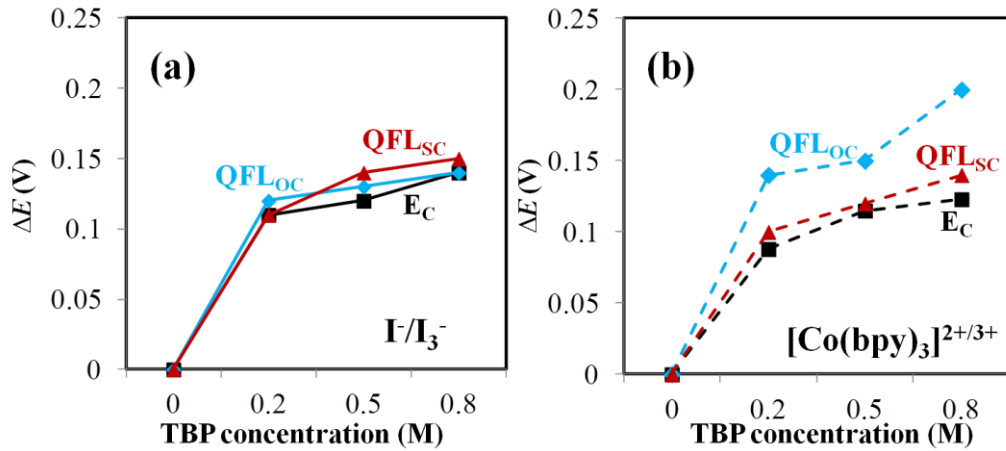


図 18 異なる酸化還元種における TBP が QFL と Ec に及ぼす影響

一方、コバイルト電解質 ([Co(bpy)₃]^{2+/3+}) の場合 (図18(b))、開放状態のQFLシフトが短絡状態のQFLシフトおよびEcのシフトに比較してかなり大きいことがわかった。

[Co(bpy)₃]^{2+/3+}電解質において、TBPの添加によるVocの増大はEcシフトだけでなく、TiO₂界面におけるキャリア再結合の減少に由来するものと示唆した。それゆえ、同量のTBP分子では、[Co(bpy)₃]^{2+/3+}電解質では、このキャリア再結合の抑制により、Vocの向上が大きくなる。従って、TBPによるJsc-Vocのトレードオフの解消には、今後、新規展開剤のみならず、電解質(酸化還元種)の研究も重要である。(§4 (1)-10)

(2) STMとSTSによる分子配列の観察 (韓グループ)

電極表面のTiO₂ナノ粒子はアナターゼ型の結晶構造からなることが知られているため、同結晶において最も安定な単結晶(101)面を用いた。簡単に平坦な表面が得られるルチル型結晶の表面に対して、アナターゼ表面の研究例は非常に少ない。米国Tulane大学のDieboldグループによる報告だけであり、清浄表面の作製法、STMイメージングの機構、電子状態、種々の欠陥特性など不明な点が多い。本プロジェクトにおいて、アナターゼ(101)表面をArイオンスパッタとアニールなどを用いて清浄

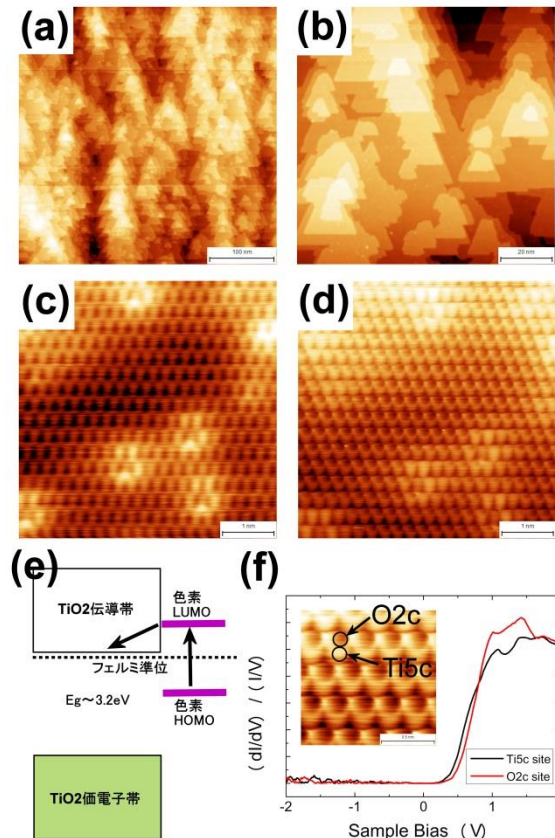


図 19 (a)(b) TiO₂ アナターゼ (101) 表面の STM 像.イメージサイズ:(a) 400nm×400nm, (b)100nm×100nm, サンプルバイアス: +2.0V, トンネル電流: 0.1nA, 試料温度:78K, (c)(d) 原子分解能 STM 像, イメージサイズ=5nm×5nm, サンプルバイアス: +1.0V, トンネル電流: (c)0.4nA, (d)2.0nA, 試料温度:78K, (e) TiO₂ と色素分子のバンド図, (f) アナターゼ表面の規格化トンネルスペクトル.

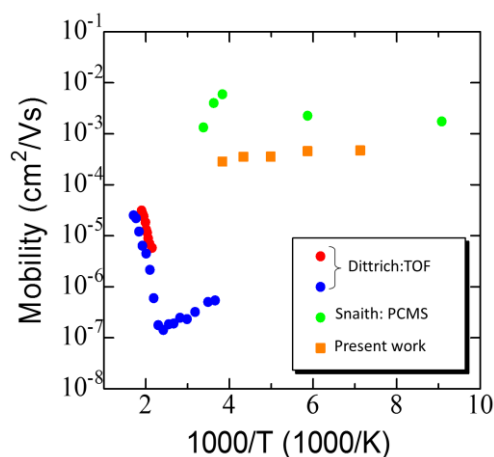
表面にし、STMで観測できた。図19(a)(b)にアナターゼ(101)表面の典型的なSTM像を示す。(101)方向に上底と下底を持つ台形状のテラスを持つことが特徴である。テラスサイズは最大でも20nm程度であるため、表面を占めるステップの割合が多いことがわかった。アナターゼ(101)表面を原子分解能で観察したSTM像を図19(c)(d)に示す。図19(c)ではO2cサイトの方が明るく観察されたが、トンネル電流を増やして、探針を表面に近づけると、図19(d)のようにTi5cサイトの方が明るく観察された。これら原因を調べるためSTS測定を行った(図19(f))。横軸は試料表面に印加した電圧(V)であり、ゼロ電圧がフェルミ準位、正(負)電位は非占有(占有)状態にそれぞれ対応する。縦軸はトンネル電流(I)を規格化した dI/dV 値で、近似的に局所状態密度に比例する物理量である。非占有状態はフェルミ準位から0.5eV程高いエネルギー位置から始まっており、TiO₂のバンドギャップは3eV以上であることから図中の占有状態には状態密度が確認されなかった。Ti5cサイトとO2cサイトのそれぞれで記録されたスペクトルを比較すると、0.7eVを境に状態密度の強度の逆転が起こっている(赤線と黒線が交差)。すなわち、0.7eV以下ではTi側に状態密度が強く存在し、0.7eV以上ではO側に強く存在することが判明した。したがって、STMで酸素側が明るく観察されたのは形状効果ではなく、電子状態的な効果のためであることがわかった。以上、アナターゼ(101)の清浄表面を観測し、その電子状態を明らかにした。(§4(1)-11)

(3) 光・電子分光法によるデバイス特性評価(内藤グループ)

インピーダンス分光により、等価回路解析および物性評価を行い、物性評価に当たっては、局在準位評価の際のエネルギー分解能を向上させ、また、接触抵抗の影響を明らかにした。

色素増感太陽電池におけるTiO₂ポーラス層の電子輸送については不明なところが多い。過去の報告においては様々な電子移動度の大きさ、および、その温度依存性が報告されている(例えば、Th. Dittrich, *et al.*, Materials Science and Engineering B69-70 (2000) 489-493. Th. Dittrich, *et al.*, Phys. Stat. Sol.(a) 182, 447 (2000). H. Snaith, *et al.*, J. Am. Chem. Soc.2008, 130, 12912)。N719を吸着させたナノポーラスTiO₂層を有するITO/ポーラスTiO₂:N719/Al構造素子を作製し、インピーダンス分光法により電子移動度の電界依存性、温度依存性を評価した。図20にTiO₂層の電子移動度の温度依存性を示す。測定した室温以下の温度域では、電子移動度は殆ど温度依存性を示さず、TiO₂層中の局在準位密度は極めて低いことが示唆される(局在準位が電子輸送に影響を与えていると電子移動度は熱活性化型の温度依存性を示す)。

TiO₂中の電子拡散モデルに立脚して色素増感太陽電池の電流-電圧特性を再現できるデバイスシミュレーションを行ったが、これにより得られた電子拡散係数からEinsteinの関係式により導出した電子移動度と図Xの電子移動度の値とはよく一致した。



インピーダンス分光法により色素増感太陽電池の等価回路を決定できることが韓らにより報告されている(Appl. Phys. Lett. **84**, 2433 (2004))。等価回路の直列抵抗、並列抵抗などが決定できるが、インピーダンス分光測定からこれら定数を評価するにはある程度の経験と処理に要する時間が必要となる。容易にこれらの定数を決定できるようにするため、太陽電池の等価回路に基づいた電流－電圧の理論式を遺伝的アルゴリズムと Levenberg–Marquardt アルゴリズムによるハイブリッドアルゴリズムを開発し、実験的に得られた電流－電圧特性から、直列抵抗、並列抵抗に加えて、光電流、ダイオードの理想因子、飽和電流を決定できるようにした。これを TBP 添加した色素増感太陽電池に適用し、TBP の添加効果を明らかにすることができた。

この他、光誘起吸収分光測定系を構築することができた。有機太陽電池であると反射配置で測定が可能であるが（バルクヘテロ構造が 100 nm 程度であるため）、色素増感太陽電池では TiO_2 層が $20\ \mu\text{m}$ 程度あるため、反射配置での測定が困難であった。光誘起吸収スペクトルの周波数依存性を評価することにより、キャリア寿命やキャリア移動度が得られることを実証した。

3.3 分子・デバイスシミュレーション（韓グループ、内藤グループ）

① 研究のねらい

固液界面で生じるダイオード特性の吸着色素、添加剤などの依存性を検証するために、 TiO_2 表面状態を電解質溶液も含めた第一原理電子状態計算を大規模に行うことによって、ダイオード特性に与える影響を解明する。一方で、研究項目「ダイオード・半導体物性の解析」で得られた物理定数を用いて太陽電池内の電界分布、キャリア分布などの更なる物性情報を引き出すため、高精度なデバイスシミュレーター開発へ道筋を定める。

② 研究実施方法

以下の(1)から(2)の項目に分類して、研究を実施した。 TiO_2 における界面状態や色素吸着状態について第一原理計算を用いた分子シミュレーションを実施し、STM 測定から得られる結果と対比させた。色素増感太陽電池で重要となる物理量を抽出、評価し、適正な物理量を入力値として用いたデバイスシミュレーション構築の道筋を検討した。

(1) 第一原理計算（韓グループ）

(2) デバイスシミュレーション及び、分子・デバイスシミュレーションの統合（内藤グループ）

(1) 第一原理計算（韓グループ）

色素増感太陽電池について様々な実験が行われてきたが、 TiO_2 電極-色素-電解質溶液界面の原子レベル描像はいまだ不明な点が多く、微視的メカニズムを基にした高効率化の実践にはほど遠い状況であった。そこで経験パラメータを用いない電子状態計算手法（密度汎関数理論）を基にした第一原理分子動力学計算を用いて、実験とは独立に電極-色素-溶液界面の原子配置および電子状態の探索を実行した。その結果、以下のような微視的描像を得た。

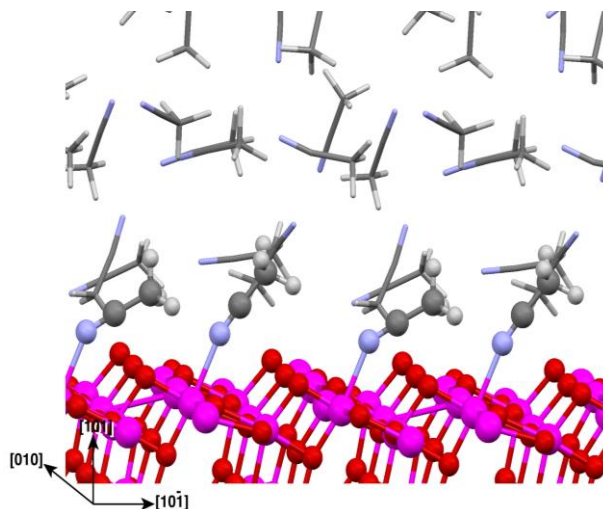


図 21 $\text{TiO}_2(101)$ /アセトニトリル溶液界面の計算結果

(a) 固液界面の代表例としてまず TiO_2 -水界面における界面構造、水吸着、界面水素結合を

解析し、実験と整合性を確認すると共に色素増感太陽電池系を解析するために必要な様々な計算技術を確認した。またこの計算結果から光触媒反応に関する微視的過程の提案も行った。(§4 (1)-36)

- (b) 色素増感太陽電池系の代表的界面である TiO_2 -アセトニトリル界面について、界面構造および電子状態を計算により求めた。さらに耐久性という観点から水が混在するケースを検討し、水がラジカルになる可能性があることを示唆した(図21)。(§4 (1)-21)
- (c) 高効率色素の代表格であるRu色素を用いて、 TiO_2 真空表面上の安定吸着構造の探索を行った。さらに吸着状態色素の光吸収スペクトル(励起エネルギー)計算を実行し、計算により予測された安定構造が実験に最も近いスペクトルを与えることを示し、カルボキシルアンカー吸着構造の安定性について新しい知見をもたらした(図22)。(§4 (1)-19)
- (d) さらにより現実的なアナターゼ TiO_2 -ブラックダイ-アセトニトリル界面の第一原理分子動力学シミュレーションを世界で初めて実行し、アセトニトリルの存在によって deprotonate 2 anchors (d2) 吸着様式が最安定化するとともに、また protonated 1 anchor (p1) 吸着様式もまた混在するという溶媒効果が顕在化した結果を得た。これらの光吸収スペクトルを計算すると、d2様式が TiO_2 電極への電子移動に対して高い駆動力をもつ励起電子を供給するのに対し、p1様式がブラックダイの長波長吸収を担うという構図が明らかになった。このような複数の吸着様式による panchromatic な光吸収がブラックダイの高効率の一つの要因であると考えられる。

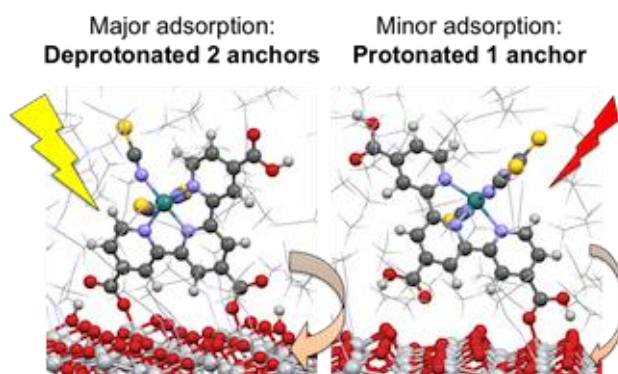


図 22 高効率 Ru 色素の $\text{TiO}_2(101)$ /アセトニトリル溶液界面における吸着状態

- (e) 多くの色素増感太陽電池ではアセトニトリル溶媒におけるI-/I₃-レドックスカップルの組み合わせは効率が高いとされている。しかしI-/I₃カップルがなぜ効率が良いのかは不明な点も多い。そこで熱力学サイクル法を用いてI-/I₃レドックス反応の各素過程の酸化還元電位の絶対値を計算し、その電荷伝達機構について検討を加えた。その結果、中間状態であるI₂, I₂⁻が大きな役割を果たすことが示された(図23)。

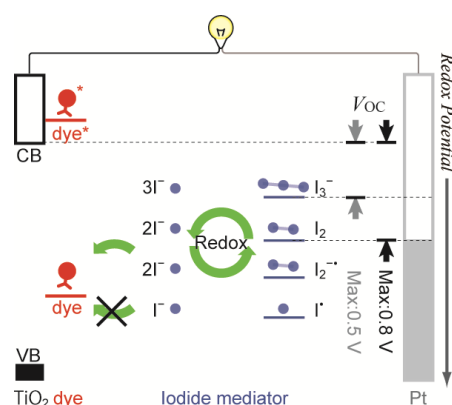


図 23 アセトニトリル溶媒中のI-/I₃-レドックス反応中間状態の酸化還元電位

- (f) ここ数年ペロブスカイト太陽電池への注目も高まっている。その特徴であるキャリア伝導性について $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ またはその置換体のバルクの性質の理論計算探索は数多く行われてきたが、表面界面についてはほとんど調べられていなかった。そこで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の表面終端の安定性とその電子状態の

世界初の解析を試みた。その結果、表面終端としては空孔を伴う構造が最安定で、**PbI₂**リッチな平坦終端は準安定という結果を得た。このうち後者の方は表面に光励起ホールが集まりやすい電子状態が集まりやすいことが明らかになり、この界面がホール輸送材料へのホール移動を促進することが推測される。これは**PbI₂**リッチ条件で合成された材料は効率が高いという傾向と合致する（図24）。 (§4 (1)-5)

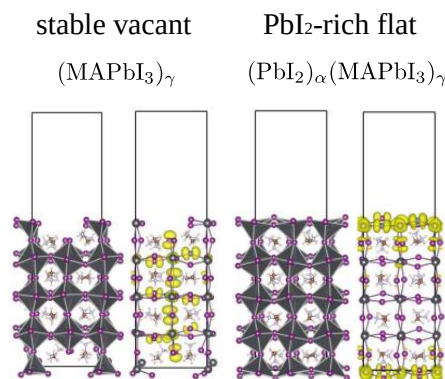


図 24 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の安定な表面終端構造。
準安定の左者がホール受容状態を表面にもつ

(2) デバイスシミュレーション及び分子・デバイスシミュレーションの統合 (内藤グループ)

デバイスシミュレーションについて第一原理計算による色素吸着状態（研究項目3の第一原理計算（韓グループ））に加え、(a)TiO₂膜中の電子輸送と電子移動について理論的考察と(b)ダイオード特性を考慮した電子拡散モデルの構築と有用性の検証を行った。

(a) TiO₂膜中の電子輸送と電子移動について理論的考察

ナノ粒子から形成されるTiO₂膜中の電子の輸送は粒子中または粒子/電解液界面に存在する不純物準位にトラップ—デトラップする拡散といわれてきた。しかし高効率な色素増感太陽電池において、TiO₂は高純度であり、界面の準位も帰属ができていない。また粒子サイズに拡散係数が依存する実験結果を説明することができていなかった。そこで我々は不純物準位に由来するものではなく、粒子間が接する粒界にポテンシャル障壁があるとしてモデルを構築し、電子密度によってこのポテンシャル障壁を変える確率が変化すると仮定した（図25）。するとこのモデルからポテンシャル障壁の幅が4 nmの場合に求められる電子拡散係数は実験値と一致し、拡散係数の粒径依存性を説明することができた。一方、TiO₂/電解液界面における電子移動について、界面のポテンシャル障壁に依存した電子移動を考察した。界面の電子移動は溶媒の極性、表面状態で大きく変化する為、単純なモデルの適用は困難であったが、誘電率をパラメータとして用いることで電子移動を説明することができた。以上により電子輸送過程について新しいモデルを提唱できた。 (§4 (1)-48)

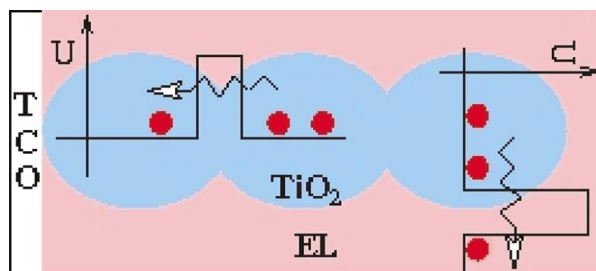


図 25 TiO₂膜中の電子輸送と TiO₂/電解液界面における電子移動の模式図。
TiO₂ 膜中の電子輸送について本モデルは粒界のポテンシャル障壁に依存した電子拡散モデルを提唱した。
TiO₂/電解液界面における電子移動について、界面のポテンシャル障壁に依存した電子移動を提唱した。

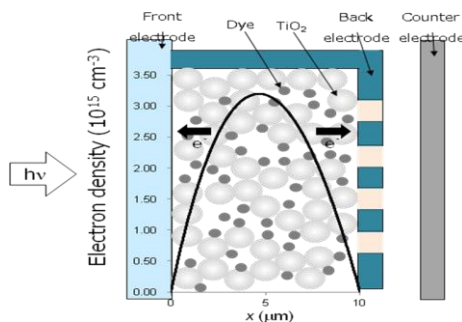


図 26 電子拡散モデルを用いて求めた SWDSC における電子密度分布

(b) ダイオード特性を考慮した電子拡散モデルの構築と有用性の検証

電子拡散モデルを用いてBCDSCとFCDSCの電池性能を説明することができたが、次に新規構造であるSWDSCの電池性能について電子拡散モデルを適用し、実験値と比較した。図26から分かるようにSW構造においてはフロント電子収集電極とバック電子収集電極にそれぞれ電子が輸送され、電子の密度分布が形成されていることが分かった。2つの電極に挟まれると電子取り出し速度が高まり、光電流の光応答が高まることが分かった。またSWDSCでは電子拡散長に対する依存性が少ないことを見出した。(§4 (1)-32) TiO_2 中の電子拡散モデルに基づき、電子拡散係数、電子寿命、電子濃度などを与えることにより、色素増感太陽電池の電流電圧特性を得るデバイスシミュレーションが可能になった。

各研究項目で得られた因子をデバイスシミュレーションの入力量として用いることができれば分子・デバイスシミュレーションの統合が可能となる。しかし電子輸送、界面電子移動、電解液の各イオン種や添加剤の影響など種々の因子が相関している。分子・シミュレーション統合に向けて、実験結果による色素吸着構造計算の検証、電子拡散における新モデルの更なる検証、電解液の影響をQFL測定のパラメータ抽出を行っている。

3. 4 高効率アプローチの明確化(韓グループ)

色素増感太陽電池に関して、数多くの研究論文が発表されたことに対して、変換効率の向上が少ないのが現状である。これまで、試行錯誤の材料開発やデバイスの最適化作業に多くの労力が費やされていたためである。効果的な効率の改善にはもっと発電メカニズムに関する深い理論研究が必要である。そこで、本研究では、 TiO_2 /色素/電解液の界面における色素の吸着状態を検討することにより、5年ぶりに変換効率記録の更新できた。従って、今後、この界面に対する理解をもっと深めることが重要と考えられる。具体的な高効率化のアプローチとして、①広いIPCEと高い V_{oc} を有する近赤外色素の開発、② J_{sc} - V_{oc} トレードオフ問題の解消、③色素増感太陽電池に適したマルチジャンクション構造の開発、④電子注入における過電位の低減である。そのため、我々は二つの異なったDSC開発の方向を想定している(図27)。ひとつのアプローチは試行錯誤による新材料とデバイスの研究で、効率向上には経験の蓄積が重要であるため、今までと同じように、効率の向上には長期間を要する。もう一つのアプローチは色素増感太陽電池の物理的と化学的なメカニズムを明らかにすることにより、効率的に研究開発を進めることである。この場合、特に光から電流へのエネルギー変換が起こる TiO_2 /色素/電解質の接合界面の部分の理解を深める必要である。(§4 (1)-23)

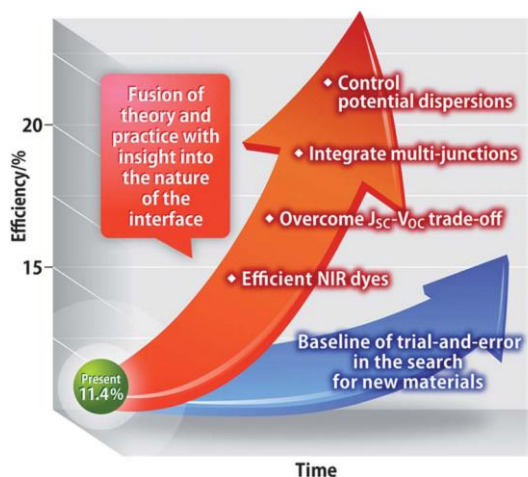


図 27 色素増感太陽電池の高効率化のロードマップ

① 広い IPCE と高い V_{oc} を有する近赤外色素の開発

色素増感太陽電池エネルギーダイアグラムを図 28 に示す。色素増感太陽電池の開放電圧 (V_{oc}) は色素のエネルギーギャップ (HOMO と LUMO のエネルギー準位差、 E_g) ではなく、 TiO_2 のフェルミ準位とヨウ素レドックス準位によって決まるため、 TiO_2 とヨウ素電解質の場合、最大開放電圧 (V_{max}) は 0.9V である。しかし、現在もっとも高効率を達成する色素 (Black Dye) の E_g は 1.6eV であるため、セル内部の電圧損失は 0.7V で、かなり改善する余地がある。そこで、色素から TiO_2 への速やかな電子注入に必要な

エネルギー準位の差を 0.2V、そして電子を失った酸化型色素を再還元するのに必要なエネルギー差は 0.3V と見積もることになると、色素のエネルギーギャップは 1.4V まで狭めることができることになる。このエネルギーギャップより高いエネルギーの光子が全て吸収され、光電流に寄与すると考えた場合、AM1.5 の太陽光スペクトルから計算された J_{sc} の理論限界値は $28\text{mA}/\text{cm}^2$ となる。開放電圧 V_{oc} や曲線因子 FF に関して、 $V_{oc}=0.8\text{V}$ 、 $FF=0.75$ がすでに報告されており、単純に計算すると、変換効率 17% を得ることが可能になる。しかし、今まで開発された近赤外色素は図 3 に示すように、長波長感度を示す一方、可視光領域の IPCE が低くなるものが一般的で、更に、 V_{oc} も低下する傾向を示した。この問題も TiO_2 /色素/電解質の界面にかかわるもので、さらなる理論研究が必要である。

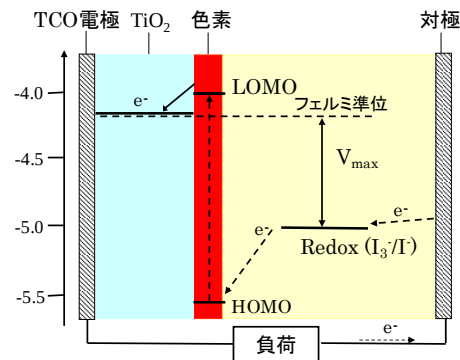


図 28 色素増感太陽電池のエネルギーダイアグラム

② J_{sc} - V_{oc} トレードオフ問題の解消

色素増感太陽電池の理論的に最大の開放電圧は 0.9V とされているのに対し、実際に報告されている V_{oc} は 0.8V 未満である場合が多い。その原因は色素から TiO_2 に注入された電子の一部は色素を覆っていない TiO_2 表面を介して電解液中の I_3^- と反応する（キャリアの再結合）ことにある。これはシリコン太陽電池のリークに似ている。

等価回路モデルから、太陽電池に流れる電流 (I) は下式で表すことができる。

$$I = I_{ph} - I_0 \left\{ \exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (3)$$

ここで、 I_0 は逆方向飽和電流、 q は素電荷、 V はセルの電圧、 n はダイオードの理想因子、 k はボルツマン定数、 T はセルの絶対温度である。 V_{oc} は I がゼロの時の電圧として定義され、 I_{ph} が右辺第二項（ダイオード電流）と右辺第三項（シャント電流）の和に等しくなる時の電圧として決定される。 V_{oc} を向上させるためには、ダイオード電流における I_0 およびシャント電流を低減することが重要である。一方、色素増感太陽電池において、ダイオード電流における I_0 およびシャント電流に関する詳細はまだ解明されていない。そのため、キャリアの再結合を

抑制するには、TBP のような有機分子で TiO_2 表面を覆い、シャント電流を抑制する試みが多く、研究機関から報告されている。図 29 に示すように、TBP は R_{sh} を効果的に増大させ、 V_{oc} 向上効果が大きい、 J_{sc} が低下するというトレードオフ問題がある。この原因解明によりこのトレードオフを解消できれば、変換効率 15% に向上させることが可能になる。これまでの我々の研究により、TBP が TiO_2 に吸着すると、 TiO_2 のフェルミ準位が高エネルギー側にシフトすることにより V_{oc} が大きくなることが判明した。しかし、TBP が色素に影響を及ぼし、 J_{sc} を低下させる可能性を示唆した。また、色素のバンド準位の変化及び発光測定の結果から、TBP が色素/ TiO_2 界面における双極子変化が光励起状

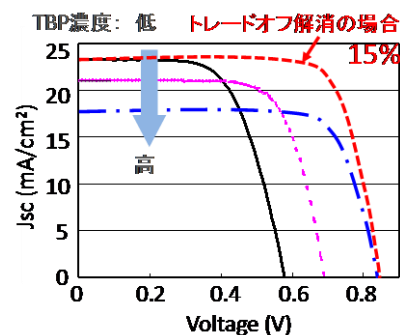


図 29 TBP 添加におけるトレードオフ

態の色素の分子軌道（ドナー準位）と TiO_2 の QFL（アクセプター準位）間の電子的結合に影響を与え、その結果として電子注入過程が変化していることが明らかになった。この発見は、これまでの添加剤の作用機構に関する理解を一新する可能性がある。さらに、異なる電解質では、TBP の役割が異なることを発見した。今後、このトレードオフ解消には、上記発見に基づく新規材料（電解質、添加剤）開発が重要である

③ 色素増感太陽電池に適したマルチジャンクション構造の開発

タンデム構造は太陽電池の効率を改善するため一般的に用いられている。

これまで、Black dye と N719 色素を用いたタンデム色素増感太陽電池で 10% 超の効率が報告されたが、Black dye のみのセルの効率より低い。その理由は、 TiO_2 フィルムは 500°C で焼結させるため、二つの別々のセルを作製してからタンデム化にすることで、前面セル対極の半透明電極と底面セルの TCO ガラスは入射光の減衰を招き、効率を制限したことにある。一方、対極電極を省ける P-N サンドイッチ構造色素増感太陽電池が提案された(図 30)。

高効率 P-N サンドイッチ色素増感太陽

電池の合理的な設計は、 V_{oc} 1.35V (N 側 0.75V と P 側 0.6V) を可能にする新たな -5.8V より低いエネルギー準位の P 型光電極の開発、そして HOMO -6.0V(対真空)より低く、20mA/cm 超の J_{sc} が可能な新規色素の開発である。この様に、高品質な P 型光電極、新たな色素そして P/N 両電極側で J_{sc} を整合させる光マネジメント技術等の開発により、変換効率 20%まで達成可能になる。

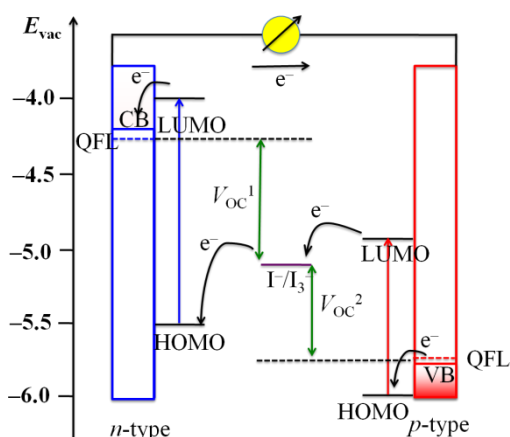


図 30 P-N サンドイッチ構造色素増感太陽電池

④ 電子注入における電位損失の低減

20%超のより高効率には、現存色素増感太陽電池内部にある大きな電位内損失を低減させる必要がある。この電位損失は最小でも 0.5V と試算され、内訳は効率的な電子入射の過電位 0.2V、そして酸化色素の再生の過電位 0.3V であり、主に TiO_2 や色素及びレドックス・シャトルなど物質のエネルギー準位の離散に起因する。この損失の低減方法として、例えば、特定の結晶面のみが露出するナノ結晶 TiO_2 微粒子の開発があげられる。

研究成果の位置づけ

色素増感太陽電池の高効率化研究については、海外ではスイスローザンヌ工科大学、国内では、FIRSTプロジェクト、NEDOプロジェクトなどによって行われている。これらの研究機関は主に、ルテニウムを用いた金属錯体色素、低コストの有機色素、高性能酸化物半導体光電極に関する材料開発を中心に進められている。そのなか、本研究では、メカニズムなどの研究を中心に行い、特に TiO_2 表面の色素吸着状態の解明により、凝集しない色素の構造(3種類)を提案できた。この知見を2種類の色素を組み合わせるダイ・カクテル系色素増感太陽電池に応用し、色素増感太陽電池の J_{sc} と V_{oc} が共に向上したことにより、2011年にて5年ぶりに変換効率記録を更新できた(11.4%)。また、共増感剤の改良により、変換効率を11.6%に向上させた。ダイ・カクテル方法が高効率化に有効できることを世界に示すことにより、高効率化研究をリードしている。

また、 TiO_2 /色素/電解液の界面における電子注入過程に各種の添加剤(TBP、カチオン)が及ぼす影響を調べた結果から、新たな電子注入モデルを提案した。

最後に、本研究を通して、色素増感太陽電池の高効率化ロードマップを提案した。変換効率15-20%を達成するには4つの高効率アプローチがあり、今後の色素増感太陽電池の高効率化研究に有用な指針を作った。

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌1件、国際(欧文)誌66件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

1. W. Chen, Y. Wu, J. Liu, C. Qin, X. Yang, A. Islam, Y. Cheng, L. Han, “Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells”, *Energy & Environmental Science*, **8**, 629-640 (2015)
2. M. Takata, N. Kouda, S. Ishihara, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, “Effect of contact resistance on mobility determination by impedance spectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 02BE02 (2014) DOI:10.7567/JJAP.53.02BE02
3. Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng and **L. Han**, “Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition”, *Energy & Environmental Science*, **7**, (9), PP. 2934-2938 (2014) DOI: 10.1039/C4EE01624F
4. J. Liu, Y. Wu, C. Qin, X. Yang, T. Yasuda, A. Islam, K. Zhang, W. Peng, W. Chen and **L. Han**, “A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells”, *Energy & Environmental Science*, **7**(9), PP.2963-2967(2014) DOI: 10.1039/C4EE01589D
5. K. Zhang, C. Qin, X. Yang, A. Islam, S. Zhang, H. Chen and **L. Han**, “High-Performance, Transparent, Dye-Sensitized Solar Cells for See-Through Photovoltaic Windows”, *Advanced Energy Materials*, **4**(11), (2014) DOI: 10.1002/aenm.201301966
6. J. Haruyama, K. Sodeyama, **L. Han**, Y. Tateyama : "Termination Dependence of Tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Surfaces for Perovskite Solar cells" *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2903-2909 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jz501510v>
7. Y. Tateyama, M. Sumita, Y. Ootani, K. Aikawa, R. Jono, **L. Han** and K. Sodeyama, “Acetonitrile Solution Effect on Ru N749 Dye Adsorption and Excitation at TiO_2 Anatase Interface”, *Journal of Physical Chemistry C*. **118**(30), PP.16863-16871(2014) DOI: 10.1021/jp5004006
8. W. Peng, **L. Han** and Z. Wang, “Hierarchically Structured ZnO Nanorods as an Efficient Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chemistry-A European Journal*, **20**(27), PP.8483-8487 (2014) DOI: 10.1002/chem.201402250
9. C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, X. Yang, A. Islam, K. Zhang, H. Chen and **L. Han**, “A Near-Infrared cis-Configured Squaraine Co-Sensitizer for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells”, *Advanced Functional Materials*. **24**(20): PP. 3059-3066 (2014) DOI: 10.1002/adfm.201203384
10. Y. Wu, X. Yang, H. Chen, K. Zhang, C. Qin, J. Liu, W. Peng, A. Islam, E. Bi, F. Ye, M. Yin, P. Zhang and **L. Han**, “Highly compact TiO_2 layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells”, *Applied Physics Express*. **7**(5) (2014) DOI:10.7567/APEX.7.052301
11. N.T. Salim, X. Yang, S. Zhang, J. Liu, A. Islam and **L. Han**, “Shielding effects of additives in a cobalt(II/III) redox electrolyte: toward higher open-circuit photovoltages in dye-sensitized solar cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**(27): PP. 10532-10539 (2014). DOI: 10.1039/C4TA01278J
12. CP. León, K. Sagisaka, D. Fujita, **L. Han**, “Ethanol adsorption on rutile TiO_2 (110)”, *RSC Adv.*, **4**, PP8550-8557 (2014). DOI: 10.1039/C3RA47369D
13. Z. Chen, W. Peng, K. Zhang, J. Zhang, X. Yang, Y. Numata and **L. Han**, “Band alignment by

- ternary crystalline potential-tuning interlayer for efficient electron injection in quantum dot-sensitized solar cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(19): PP. 7004-7014(2014). DOI: [10.1039/C3TA15435A](https://doi.org/10.1039/C3TA15435A)
14. S. Zhang, X. Yang, C. Qin, Y. Numata and **L. Han**, “Interfacial engineering for dye-sensitized solar cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(15), PP. 5167-5177(2014). DOI: [10.1039/C3TA14392A](https://doi.org/10.1039/C3TA14392A)
 15. W. Peng, X. Yang, Z. Chen, J. Zhang, H. Chen, K. Zhang, **L. Han**, “Tin Oxide Microspheres with Exposed {101} Facets for Dye-sensitized Solar Cells: Enhanced Photocurrent and Photovoltage”, *ChemSusChem*, 7, PP.172-178 (2014) DOI: [10.1002/cssc.201300644](https://doi.org/10.1002/cssc.201300644)
 16. M. Sumida, K. Sodeyama, R. Jouno, **L. Han**, Y. Tateyama, “Electronic Structure of Acetonitrile Adsorbed on the Anatase TiO₂ (101) surface”, *Chemical Physics Letters*, 5, (56), PP.225-229 (2013) DOI: [10.1016/j.cplett.2012.11.060](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.060)
 17. C. Qin, W. Wong, **L. Han**, “Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Advances and Future Challenges”, *Chemistry-Asian Journal*, 8 (8), PP.1706-1719 (2013) DOI: [10.1002/asia.201300185](https://doi.org/10.1002/asia.201300185)
 18. C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, A. Islam, X. Yang, K. Sodeyama, Y. Tateyama, **L. Han**, “A Near-Infrared cis-Configured Squaraine Co-Sensitizer for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells”, *Advanced Functional Material*, 23(30), PP. 3782-3789, (2013) DOI: [10.1002/adfm.201203384](https://doi.org/10.1002/adfm.201203384)
 19. X. Yang, M. Yanagida, **L. Han**, “Reliable Evaluation of Dye-sensitized Solar Cells”, *Energy & Environmental Science*, 6, PP.54-66 (2013) DOI: [10.1039/C2EE22998F](https://doi.org/10.1039/C2EE22998F)
 20. J. Liu, Y. Numata, C. Qin, A. Islam, X. Yang, **L. Han**, “Circle Chain Embracing Donor-acceptor Organic Dye: Simultaneous Improvement of Photocurrent and photovoltage for Dye-sensitized Solar Cells”, *Chemical Communications*, 49, PP.7587-7589 (2013) DOI: [10.1039/c3cc41861h](https://doi.org/10.1039/c3cc41861h)
 21. J. Liu, X. Yang, A. Islam, Y. Numata, S. Zhang, N. T. Salim, H. Chen, **L. Han**, “Efficient Metal-free Sensitizers Bearing Circle Chain Embracing π -spacers for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, PP.10889-10897 (2013) DOI: [10.1039/C3TA12368E](https://doi.org/10.1039/C3TA12368E)
 22. S. Zhang, A. Islam, X. Yang, C. Qin, K. Zhang, Y. Numata, **L. Han**, “Improvement of Spectral Response by Co-sensitizers for High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(15), PP.4812-4819 (2013) DOI: [10.1039/C3TA01043K](https://doi.org/10.1039/C3TA01043K)
 23. Y. Numata, S. P. Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki, **L. Han**, “Enhanced Light-Harvesting Capability of a Panchromatic Ru(II) Sensitizer Based on Pi-Extended Terpyridine with a 4-Methylstyryl, *Advanced Functional Materials*, 23(14), PP.1817-1823 (2013) DOI: [10.1002/adfm.201202504](https://doi.org/10.1002/adfm.201202504)
 24. S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, **L. Han**, “Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells: Progress and Future Challenges”, *Energy & Environmental Science*, 6, PP.1443-1464 (2013) DOI: [10.1039/c3ee24453a](https://doi.org/10.1039/c3ee24453a)
 25. X. Yang, S. Zhang, K. Zhang, J. Liu, C. Qin, H. Chen, A. Islam, **L. Han**, “Coordinated Shifts of Interfacial Energy Levels: Insight into Electron Injection in Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells”, *Energy & Environmental Science*, 6, PP.3637-3645 (2013) DOI: [10.1039/C3EE42110D](https://doi.org/10.1039/C3EE42110D)
 26. Y. Numata, S. Zhang, X. Yang, **L. Han**, “Cosensitization of Ruthenium-Polypyridyl Dyes with Organic Dye in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chemistry Letters*, 42(11), PP.1328-1335 (2013) DOI: [10.1246/cl.130701](https://doi.org/10.1246/cl.130701)
 27. J. Zhang, W. Peng, Z. Chen, H. Chen, **L. Han**, “Energy Band Tunable Ti_xSn_{1-x}O₂ Photoanode for Efficient Non-TiO₂ Type Dye Sensitized Solar Cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, PP.8453-8463 (2013) DOI: [10.1039/c3ta11481c](https://doi.org/10.1039/c3ta11481c)

28. Y. Terada, T. Kobayashi, E. Nakatsuka, T. Nagase, H. Naito, "Continuous-wave photoinduced absorption study on trapped carriers in bulk-heterojunction solar cells connected to load", *Thin Solid Films*, 554, PP.209-212 (2014) DOI: [10.1016/j.tsf.2013.08.017](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.017)
29. S. Ishihara, H. Hase, T. Okachi, H. Naito, "Demonstration of determination of electron and hole drift-mobilities in organic thin films by means of impedance spectroscopy measurements", *Thin Solid Films*, 554, PP. 214-217 (2014) DOI: [10.1016/j.tsf.2013.08.022](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.022)
30. H. Hase, T. Okachi, S. Ishihara, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, "Impedance spectroscopy for high resolution measurements of energetic distributions of localized states in organic semiconductor", *Thin Solid Films*, 554, PP.218-221(2014) DOI: [10.1016/j.tsf.2013.05.159](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.159)
31. S. Qu, C. Qin, A. Islam, J. Hua, H. Chen, H. Tian, **L. Han**, "Tuning the Electrical and Optical Properties of Diketopyrrolopyrrole Complexes for Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemistry-An Asian Journal*, 7, PP.2895-2903(2012) DOI: [10.1002/asia.201200648](https://doi.org/10.1002/asia.201200648)
32. Z. H. Chen, W. Q. Peng, K. Zhang, J. Zhang, M. Yanagida and **L. Han**, "Surface Ion Transfer Growth of Ternary CdS_{1-x}Se_x Quantum Dots and Their Electron Transport Modulations", *Nanoscale*, 4, PP.7690-7697 (2012) DOI: [10.1039/C2NR31703F](https://doi.org/10.1039/C2NR31703F)
33. W. Peng, and **L. Han**, "Hexagonal TiO₂ microplates with superior light scattering for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.*, 22, PP.20773-20777, (2012) DOI: [10.1039/c2jm34029a](https://doi.org/10.1039/c2jm34029a)
34. M. Yanagida, Y. Numata, K. Yoshimatsu, M. Ochiai, H. Naito, and **L. Han**, "Structure of Electron Collection Electrode in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂", *Electrochimica Acta*, 87, PP. 309-316 (2012) DOI: [10.1016/j.electacta.2012.09.049](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.049)
35. F. Yang, Md. Akhtaruzzaman, A. Islam, T. Jin, A. El-Shafei, C. Qin, **L. Han**, K. A. Alamry, S. A. Kosa, M. A. Hussein, A. M. Asirie, and Y. Yamamoto, "Structure-property relationship of Naphthalene based Donor- π -Acceptor organic Dyes for Dye-sensitized Solar Cells: Remarkable improvement of Open-circuit Photovoltage", *J. Mater. Chem.*, 22, PP.22550-22557(2012) DOI: [10.1039/c2jm34363k](https://doi.org/10.1039/c2jm34363k)
36. C. Qin, A. Islam, **L. Han**, "Incorporating a stable fluorenone unit into D-A- π -A organic dyes for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.*, 22, PP.19236-19243, (2012) DOI: [10.1039/c2jm33105e](https://doi.org/10.1039/c2jm33105e)
37. Y. Numata, A. Islam, H. Chen, **L. Han**, "Aggregation-free branch-type organic dye with a twisted molecular architecture for dye-sensitized solar cells", *Energy and Environmental Science* 5, PP. 8548-8552, (2012) DOI: [10.1039/c2ee22506a](https://doi.org/10.1039/c2ee22506a)
38. C. Qin, A. Islam, **L. Han**, "Panchromatic donor-acceptor-acceptor sensitizers based on 4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-one as a strong acceptor for dye-sensitized solar cells", *Dyes and Pigments*, 94, PP. 553-560, (2012) DOI: [10.1016/j.dyepig.2012.03.002](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.002)
39. J. Zhang, W. Peng, Z. Chen, H. Chen, **L. Han**, "Effect of Cerium Doping in the TiO₂ Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Phys. Chem. C*, 116, PP. 19182-19190, (2012) DOI: [10.1021/jp3060735](https://doi.org/10.1021/jp3060735).
40. S. Qu, C. Qin, A. Islam, Y. Wu, W. Zhu, J. Hua, H. Tian, **L. Han**, "A novel D-A- π -A organic sensitizer containing a diketopyrrolopyrrole unit with a branched alkyl chain for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun.* 48, PP. 6972-6974, (2012) DOI: [10.1039/c2cc31998e](https://doi.org/10.1039/c2cc31998e)
41. C. Qin, W. Peng, K. Zhang, A. Islam, **L. Han**, "A novel organic sensitizer combined with a cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells", *Organic Letters* 14, PP. 2532-2535, (2012) DOI: [10.1021/ol300807x](https://doi.org/10.1021/ol300807x)

42. W. Peng, M. Yanagida, H. Chen, **L. Han**, "Ellipsoidal TiO₂ hierarchitectures with enhanced photovoltaic performance", *Chemistry - A European Journal* 18, PP.5269-5274, (2012) DOI: [10.1002/chem.201102975](https://doi.org/10.1002/chem.201102975)
43. K. Zhang, S. Zhang, K. Sodeyama, X. Yang, H. Chen, M. Yanagida, Y. Tateyama, **L. Han**, "A new factor affecting the performance of dye-sensitized solar cells in the presence of 4-*tert*-butylpyridine", *Applied Physics Express* 5, 42303, (2012) DOI: [10.1143/APEX.5.042303](https://doi.org/10.1143/APEX.5.042303)
44. Md. Akhtaruzzaman, Y. Seya, N. Asao, A. Islam, E. Kwon, A. El-Shafei, L. Hanc, and Y. Yamamoto; "Donor-acceptor dyes incorporating a stable dibenzosilole π -conjugated spacer for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.*, 22, PP. 10771-10778; (2012) DOI: [10.1039/c2jm30978e](https://doi.org/10.1039/c2jm30978e)
45. **L. Han**, A. Islam, H.Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang and M. Yanagida, "High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent", *Energy Environ. Sci.*, 5, PP. 6057-6060 (2012) DOI: [10.1039/c2ee03418b](https://doi.org/10.1039/c2ee03418b)
46. K. Sodeyama, M. Sumita, Conn O'Rourke, U. Terranova, A. Islam, **L. Han**, D. R. Bowler, and Y. Tateyama, "Protonated Carboxyl Anchor for Stable Adsorption of Ru N749 Dye (Black Dye) on a TiO₂ Anatase (101) Surface", *J. Phys. Chem. Lett.* 3, PP. 472-477. (2012) DOI: [10.1021/jz201583n](https://doi.org/10.1021/jz201583n)
47. T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, and H. Naito, "Determination of carrier lifetime in bulk-heterojunction solar cells by continuous-wave photoinduced absorption spectroscopy", *Appl. Phys. Express*, 4, 126602 (2011) DOI: [10.1143/APEX.4.126602](https://doi.org/10.1143/APEX.4.126602)
48. M. Sumita, K. Sodeyama, **L. Han** and Y. Tateyama "Water Contamination Effect on Liquid Acetonitrile/TiO₂ Anatase (101) Interface for Durable Dye-Sensitized Solar Cell", *J. Phys. Chem. C*, 115, PP.19849-19855(2011) DOI: [10.1021/jp206910f](https://doi.org/10.1021/jp206910f)
49. J. Cai, **L. Han**, "Theoretical Investigation on Interfacial-Potential-Limited Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Phys. Chem. C*, 115, PP. 17154-17162 (2011) DOI: [10.1021/jp203886y](https://doi.org/10.1021/jp203886y)
50. S. Zhang, X. Yang, K. Zhang, H. Chen, M. Yanagida, **L. Han**, "Effects of 4-*tert*-butylpyridine on the quasi-Fermi levels of TiO₂ films in the presence of different cations in dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, PP. 19310-19313 (2011) DOI: [10.1039/clcp22832c](https://doi.org/10.1039/clcp22832c)
51. M. Sumita, K. Saito, Y. Tateyama, "Computational study on photo- and thermo-reactions between tetra-*tert*-butyl-substituted cyclobutadiene and tetrahedrane", *Comp. Theo. Chem.*, 969, PP. 44-52 (2011) DOI: [10.1016/j.comptc.2011.05.011](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.05.011)
52. W. Peng, M. Yanagida, **L. Han**, S. Ahmed, "Controlled fabrication of TiO₂ rutile nanorod/anatase nanoparticle composite photoanodes for dye-sensitized solar cell application", *Nanotechnology*, 22, 275709, (2011) DOI: [10.1088/0957-4484/22/27/275709](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275709)
53. Y. Okawa, Swapan. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa, J. K. Gimzewski, and M. Aono, "Chemical Wiring and Soldering toward All-Molecule Electronic Circuitry", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, PP. 8227-8233 (2011) DOI: [10.1021/ja111673x](https://doi.org/10.1021/ja111673x)
54. Y. Numata, A. Islam, Y. Shirai, **L. Han**, "Preparation of donor-acceptor type organic dyes bearing various electron-withdrawing groups for dye-sensitized solar cell application", *Chem. Commun.*, 47, PP. 6159-6161(2011) DOI: [10.1039/c1cc11130b](https://doi.org/10.1039/c1cc11130b)
55. S. Zhang, M. Yanagida, Xu. Yang and **L. Han**, "Effect of 4-*tert*-Butylpyridine on the Quasi-Fermi Level of Dye-Sensitized TiO₂ Films", *Applied Physics Express*. 4, 042301, (2011) DOI: [10.1143/APEX.4.042301](https://doi.org/10.1143/APEX.4.042301)

56. J. Cai, N. Satoh, **L. Han**, “Injection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells within a Two-Band Model”, J. Phys. Chem. C, 115, PP. 6033-6039. (2011) DOI: [10.1021/jp1118579](https://doi.org/10.1021/jp1118579)
57. T. Kobayashi, K. Kinoshita, T. Nagase and H. Naito, “Continuous-wave photoinduced absorption studies in polythiophene and fullerene blended thin films” Phys. Rev., B 83, 035305, (2011) DOI: [10.1103/PhysRevB.83.035305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.035305)
58. S. Singh, A. Islam, M. Yanagida and **L. Han**, “Development of a new class of thiocyanate-free cyclometalated ruthenium(II) complex for sensitizing nanocrystalline TiO₂ Solar Cells”, International Journal of Photoenergy, 520848, (2011) DOI: [10.1155/2011/520848](https://doi.org/10.1155/2011/520848)
59. A. Islam, S. P. Singh, M. Yanagida, Md. R. Karim, **L. Han**, “Amphiphilic ruthenium(II) terpyridine sensitizers with long alkyl chain substituted -diketonato ligands : An efficient coadsorbent free dye-sensitized solar cells”, International Journal of Photoenergy 2011 757421, (2011) DOI: [10.1155/2011/757421](https://doi.org/10.1155/2011/757421)
60. W. Peng, M. Yanagida, **L. Han**, “Rutile-anatase TiO₂ Photoanodes for Dye-sensitized Solar Cells”, J. Nonlinear Opt. Phys., 19, PP. 673-679, (2010) DOI: [10.1142/S0218863510005571](https://doi.org/10.1142/S0218863510005571)
61. C. Hu, H. Hirai, O. Sugino, and Y. Tateyama, “Nonadiabatic couplings from the Kohn-Sham derivative matrix: Formulation by time-dependent density-functional theory and evaluation in the pseudopotential framework”, Phys. Rev. A 82, 062508(2010) DOI: [10.1103/PhysRevA.82.062508](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.062508)
62. J. Cai, N. Satoh, M. Yanagida, and **L. Han**, “Successive Large Perturbation Method for The Extraction of More Accurate Equivalent-Circuit-Parameters in Solar Cells” J. Nonlinear Opt. Phys., 19, PP.637-643, (2010) DOI: [10.1142/S0218863510005558](https://doi.org/10.1142/S0218863510005558)
63. M. Sumita, C. Hu and Y. Tateyama, “Interface Water on TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO₂ Slabs Dipped in Bulk Water”, J. Phys. Chem. C, 114, PP.18529-18537(2010) DOI: [10.1021/jp105364z](https://doi.org/10.1021/jp105364z)
64. K. Kinoshita, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, “Photoinduced absorption in P3HT/PCBM bulk heterostructures” Materials Science Forum, 658, 503 DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.658.503](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.658.503) (2010)
65. S. Gao, A. Islam, Y. Numata, **L. Han**, “A β -Diketonato Ruthenium(II) Complex with High Molar Extinction Coefficient for Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Film”, Applied Physics Express, 3, 062301 (2010) DOI: [10.1143/APEX.3.062301](https://doi.org/10.1143/APEX.3.062301)
66. J. Cai, N. Satoh, M. Yanagida, **L. Han**, “Successive Large Perturbation Method for the Elimination of Initial value dependence in I-V Curve Fitting”, Review of Scientific Instruments, 80 (11), 115111(2009) DOI: [10.1063/1.32264083](https://doi.org/10.1063/1.32264083)

〈国内－和文誌〉

1. 西田孝平、岡 将来、長谷紘行、内藤裕義、“遺伝的アルゴリズムを用いたバルクヘテロ接合型有機太陽電池の物理定数の決定” 電気学会論文誌、C 131, 283-289, DOI: [10.1541/ieejieiss.131.283](https://doi.org/10.1541/ieejieiss.131.283) (2011/11)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 韓 礼元、「塗布型ペロブスカイト型太陽電池のモフォロジー制御」、ペロブスカイト薄膜太陽電池の開発と最新技術 pp139-146, (2014)
2. 韓 礼元、「色素太陽電池」、太陽電池ハンドブック、PP. 297-322、(2013)
3. 韓礼元、柳田真利、「イオン液体を用いた色素増感太陽電池」、イオン伝導体の材

- 料技術と測定方法、PP 251-260、(2011)
4. 韓礼元、柳田真利、「色素増感太陽電池における計測・評価および制御・利用事例、仕事関数・イオン化ポテンシャルの計測・評価と制御・利用 事例集,サイエンス&テクノロジー出版、PP 301-307、(2010)
 5. 韓礼元、「有機太陽電池の現状と今後の展開」、有機エレクトロニクス 2011-新市場を切り開く、日経 BP 社出版、PP 80-91、(2010)
 6. 韓 礼元、「色素増感太陽電池の現状と今後の動向」、太陽電池の基礎と応用、培風館出版、PP 258-263、(2010)
 7. 内藤裕義、「in-situ 測定/その場観察 事例集 ～各種計測技術の実践テクニックおよび材料・デバイス別分析例～」、情報機構、PP.301-306、(2013)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 39 件、国際会議 64 件)

〈国内〉

1. 韓 礼元、「色素増感太陽電池の高効率化技術」, 高分子学会第 23 回ポリマー材料フォーラム, 奈良 (2014/11/06-2014/11/07)
2. 韓 礼元、「色素増感太陽電池の界面アライメントによる高効率化—STM の結果から高効率化へ—」, ナノプローブテクノロジー第 167 委員会 第 73 回研究会, 大阪 (2014/01/10)
3. 韓礼元、「色素増感太陽電池の効率化技術」、大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会第 252 回講演会、大阪(2013/10/10)
4. 内藤裕義、「有機薄膜太陽電池の作製とインピーダンス分光法による電荷輸送特性の評価」有機薄膜太陽電池講演会、茨城(2013/5/15)
5. 内藤裕義「インピーダンス分光法による有機太陽電池の電荷輸送特性の評価:電力変換効率と電荷移動度」、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、京都(2013/9/18)
6. 内藤裕義、「無機高分子研究会 無機高分子の合成と機能:各種元素および元素ブロックを含む 新しいハイブリッド材料の創製を目指して」、有機薄膜太陽電池の概論と動作機構、湯河原 (2013/10/12)
7. 内藤裕義、「誘電、光誘起吸収分光法による有機太陽電池の物性評価」、第6回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング、埼玉(2014/3/17)
8. 館山佳尚、“ TiO_2 /水界面の電子・正孔状態に関する第一原理計算解析”、東京大学物性研究所短期研究会「表面・界面における輸送と変換」、東京大学物性研究所、千葉(2012/07/13)
9. 館山佳尚、“第一原理計算による $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面の原子スケール解析”、第12回光触媒研究討論会、東京大学先端科学技術研究センター、目黒区 (2012/07/10)
- 10.内藤裕義、“有機薄膜太陽電池の変遷と有機半導体の光・電子物性”講演予稿集、16a-F7-2. 第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京、(2012/03)
- 11.隅田真人、“光触媒・太陽電池系 TiO_2 /溶液界面の第一原理 MD 解析”、東北大学多元物質科学研究所「連携ラボ」第7回公開シンポジウム、東北大学多元物質研究所、仙台(2012/02/23)
- 12.袖山慶太郎、“色素増感太陽電池系固液界面・色素吸着に関する第一原理計算解析”、東京大学物性研究所短期研究会、東京大学物性研究所、千葉 (2012/02/20)
- 13.館山佳尚、“First-Principles Study on Semiconductor / Liquid Interfaces for Energy and

Environmental issues”, 第3回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム、物質・材料研究機構、茨城 (2012/02/02)

14. 館山佳尚、“光触媒 TiO_2 /水界面の吸着水・水素結合・化学反応性の理論計算”、JST ワークショップ「水と界面」～ナノ界面に出現する水の特性と機能～、JST 東京本部別館、東京 (2012/01/25)
15. 内藤裕義、“誘電分光、光誘起吸収分光による有機太陽電池の物性評価”、応用物理学会関西支部セミナー“光物性とその光機能 - 有機系材料フォトニクス of 最前線”、大阪 (2012/01)
16. 館山佳尚、“ TiO_2 /溶液界面の界面構造・電子状態: 光触媒・色素増感太陽電池の微視的機構解明に向けて”、次世代ナノ・連続研究会: 燃料電池 (No.5)、兵庫県立大学、兵庫 (2011/12/27)
17. 館山佳尚、“Structures and Electronic States of TiO_2 /Solution Interfaces for Dye-Sensitized Solar Cell and Photocatalysis: DFT-MD Sampling Analysis”, 第 21 回 MRS-J アカデミック・シンポジウム、神奈川 (2011/12/20)
18. 内藤裕義、“有機太陽電池の現状と展望” 東陽ソリューションフェア 2011、大阪 (2011/11)
19. 内藤裕義、“インピーダンス分光による有機デバイスの電子物性評価”、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「有機半導体薄膜の機器分析」、東京 (2011/11)
20. 館山佳尚、“固液界面反応に向けた第一原理 MD 解析: 色素増感太陽電池を中心に”、東京大学物性研究所短期研究会「エネルギー変換の物性科学」、東京大学物性研究所、千葉 (2011/11/15)
21. 館山佳尚、“非水溶媒／遷移金属酸化物界面の平衡構造・電子状態: 第一原理 MD 解析”、CMSI 元素戦略 WG「電池材料の部」、東京大学理学系研究科、東京 (2011/11/09)
22. 韓 礼元、“Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell”、第 72 回応用物理学会学術講演会、山形 (2011/08/29)
23. 内藤裕義、“インピーダンス分光による有機デバイスの評価”、ナノプローブテクジ第 167 委員会第 62 回研究会、東京 (2011/04)
24. 小林隆史、内藤裕義、“変調分光法による有機太陽電池の評価”、研究会資料、P.16、日本分光学会関西支部 H22 年度 第 2 回講演会、大阪 (2011/03/16)
25. 内藤裕義、“有機太陽電池の基礎と最近の展開”、京都大学化学研究所元素科学国際研究センター 第 33 回ナノ光科学講演会、京都 (2011/02/23)
26. 小林隆史、寺田洋介、木下敬太、永瀬 隆、内藤裕義、“光誘起吸収分光による有機太陽電池の評価”、アモルファス・ナノ材料第 147 委員会 第 111 回研究会、東京 (2011/02/14)
27. 韓 礼元、“色素増感太陽電池の高効率化に向けた等価回路解析/色素増感太陽電池の高効率化に向けた等価回路解析”、新学術領域研究「配位プログラム」第 2 回公開シンポジウム、名古屋大学野依記念学術交流会館 (東山キャンパス内)、愛知 (2011/02/04)
28. 内藤裕義、“インピーダンス分光法による有機薄膜太陽電池評価”、平成 22 年度 KEK 大学等連携支援事業 第 6 回連携研究会「有機太陽電池の基礎と応用」、茨城 (2011/01/29)
29. 韓 礼元、“ナノテクを用いた色素増感太陽電池 / ナノテクを用いた色素増感太陽電池”、先端研究成果産学官交流会、東葛テクノプラザ、千葉 (2010/12/13)
30. 館山佳尚、“ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面における吸着構造、水素結合および酸化還元能”、第 8 回水素量子アトミクス研究会、愛媛大学、愛媛 (2010/10/27)

31. 内藤裕義、“有機薄膜太陽電池の現状とデバイス物理”、近畿化学協会エレクトロニクス部会 第2回見学・研修セミナー「太陽電池の現状と展望」、兵庫 (2010/10/22)
32. 館山佳尚、“ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面における吸着構造、水素結合および酸化還元能”、分子科学研究所研究会、分子科学研究所、愛知 (2010/10/05)
33. 館山佳尚、“第一原理計算による固液界面での酸化還元反応解析”、日本化学会第 90 春季年会、近畿大学、大阪 (2010/03/26)
34. 韓 礼元、高性能色素増感太陽電池、第2回産・官・学 新材料シンポジウム、(独)物質・材料研究機構、茨城 (2010/05/25)
35. 韓 礼元、高性能色素増感太陽電池、第2回産・官・学 新材料シンポジウム、(独)物質・材料研究機構、茨城 (2010/05/25)
36. 韓 礼元、有機系太陽電池の現状と今後の展望、日経エレクトロニクスセミナー有機エレクトロニクス 2010、(社)日本化学会、東京 (2010/07/09)
37. 韓 礼元、Back Contact Dye-Sensitized Solar Cells、CREST 有機太陽電池シンポジウム 光・ナノ・バイオ技術から光電変換機、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 (CREST)、京都大学、京都 (2010/07/16)
38. 韓 礼元、“Highly efficient dye-sensitized solar cells”, 6th Workshop on the future direction of photovoltaics, 東京青学会館、東京 (2010/03/01)
39. 館山佳尚、“第一原理 MD サンプリングによる固液界面酸化還元反応の解析”、次世代ナノ・連続研究会:燃料電池(No.3)、東京大学山上会館、東京 (2009/11/16)

〈国際〉

1. Liyuan HAN, WU Yongzhen, YANG Xudong, Han Chen/Han Chen, ISLAM Ashraful, The 9th Aseanian Conference on Dye-Sensitized and Organic “Film morphology control for high efficiency perovskite solar cells “Sydney Australia (2014/12/8-12/10)
2. WU Yongzhen, Liyuan HAN, 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion “Morphology controlling of solution processed perovskite for planar-structured photovoltaic solar cells “Kyoto, Japan (2014/11)
3. WU Yongzhen, YANG Xudong, LIU Jian, ISLAM Ashraful, Liyuan HAN, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit “Crystallization and morphology controlling of organic-inorganic perovskite for highly reproducible photovoltaic devices” Boston, MA, USA (2014/11/30-12/5)
4. Liyuan HAN, WU Yongzhen, YANG Xudong, CHEN Han, Enbing Bi, Fei Ye, Mao Shu, Peng Zhang (Shanghai Jiaotong University, The 4th International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells “Film morphology control for high efficiency perovskite solar cells” Dalian, China (2014/10/21 - 10/24)
5. **L.Han**, PIERS 2014(2014/8/25-28) “Film Morphology Control for High Efficiency Perovskite Solar Cells”, Guangzhou, China.
6. **L.Han**, EIF2014-BIT's 1st Emerging Industry Forum 2014(2014/6/27-29) “Transparent Solar Cell”, Dalian, China.
7. **H. Naito**, “Impedance Spectroscopy for a Transport Study of Organic Light-emitting Diodes and Organic Solar Cells”, XVth International Krutyń Summer School 2014, Krutyń, Poland (2014/6/8-14)
8. **L.Han**, 1st Conference on Perovskite Solar Cells & New Generation Solar Cells (2014/5/24-26) “Film Morphology Control for High Efficiency Perovskite Solar Cells”, Beijing, China.
9. **L.Han**, 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit (2014/4/21-25) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, San Francisco, USA.
10. **L. Han**, 2nd Int Conf on Sustainable Energy and Environmental Engineering (2013/12/28-29) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Shenzhen, China.
11. **L.Han**, Academic Seminar in East China of Science and Technology (2014/3/1-5) “Improvement of Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells”, Shanghai, China.

12. **L.Han**, Workshop in National Tsing Hua University (2014/2/26-3/1) “Organic/Dye-Sensitized Solar Cell ” Taiwan,
13. **L.Han**, The 38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and composites (2014/1/26-31) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Florida, USA.
14. **L.Han**, Optics & Photonics Taiwan International Conference (2013/12/05-07) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Taoyuan, Taiwan.
15. **L. Han**, Asian Pacific Conference on Chemistry of Materials (2013/12/03-06) “Improving Photoresponse of Dye-Sensitized Solar Cell by Co-Sensitization”, Hong Kong, China.
16. **L. Han**, 9th China SoG Silicon and PV Power Conference (2013/11/07-09) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Shajiabang, China.
17. **L. Han**, IUPAC 9th International Conference on Novel Materials, Fudan University (2013/10/17-22), “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Shanghai, China.
18. **L. Han**, 第3回日中電子材料討論会 (2013/09/13) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Shanghai.
19. **L. Han**, 6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Material (2013/09/03-06) “Novel Dyes for Dye-sensitized Solar Cells”, Hsinchu, Taiwan.
20. **L. Han**, The 15th Asian Chemical Congress (2013/08/19-23) “Squaraine Dyes for Dye - Sensitized Solar Cells: Recent Advances and Future Challenges”, Singapore.
21. **L. Han**, 8th National and Global Chinese Conference of Organic molecules (2013/07/31 - 2013/08/01) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Changchun, China.
22. **L. Han**, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (2013/06/02-07) “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, San Diego, America.
23. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, The 6th International Photonics and OptoElectronics Meetings, Wuhan, China (2013/05/25-2013/05/26)
24. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, San Diego, America(2013/06/02-2013/06/07)
25. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, 8th National and Global Chinese Conference of Organic molecules, Changchun, China (2013/07/31 - 2013/08/01)
26. **L. Han**, “Squaraine Dyes for Dye Sensitized Solar Cells: Recent Advances and Future Challenges”, The 15th Asian Chemical Congress , Singapore (2013/08/19-2013/08/23)
27. **L. Han**, “Novel Dyes for Dye-sensitized Solar Cells”, 6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Material Hsinchu, Taiwan (2013/09/03-2013/09/06)
28. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, 第3回日中電子材料討論会, Shanghai(2013/09/13)
29. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, IUPAC 9th International Conference on Novel Materials, Shanghai, China (2013/10/17-2013/10/22)
30. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, 9th China SoG Silicon and PV Power Conference, Shajiaban, China (2013/11/07-2013/11/09)
31. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Symposium on Advanced Technology for Solar Cells, Zhejiang, China (2013/11/07-2013/11/09)
32. **L. Han**, “Improving Photoresponse of Dye-Sensitized Solar Cell by Co-Sensitization”, Asian Pacific Conference on Chemistry of Materials, Hong Kong, Chian (2013/12/03-2013/12/06)
33. **L.Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Optics & Photonics Taiwan International Conference Taoyuan, Taiwan (2013/12/05-2013/12/07)
34. **L. Han**, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, 2nd Int Conf on Sustainable Energy and Environmental Engineering Shenzhen, China (2013/12/28-2013/12/29)
35. **H. Naito**, ”Impedance Spectroscopy for Characterization of Organic Light-emitting Diodes and Organic Solar Cells”, 9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy Okinawa (2013/6/19) (Plenary Talk)
36. **T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito**, “Photocarrier recombination kinetics in a bulk heterojunction solar cell studied by a frequency-domain measurement”, The 25th International Conference on Amorphous and Nano-crystalline Semiconductors , Toronto,Canada,(2013/8/15)
37. **Y. Tateyama**, “DFT approaches to semiconductor/oxide-solution interfaces for catalysts and

solar cells”, Material Simulation in Petaflops era, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Chiba, Japan (2012/07/05)

38. L. Han, “Strategy for improving the efficiency of dye-sensitized solar cells”, SEPD2010: The 11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Osaka Prefecture University, Osaka, Japan (2012/01/09)
39. H. Naito, “Impedance spectroscopy as a tool for characterization of charge carrier mobilities and localization-state distributions in organic devices” The 3rd Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2011) Taipei, Taiwan (2011/11/04)
40. H. Naito, “Impedance spectroscopy as a tool for characterization of charge carrier mobilities and localization-state distributions in organic devices”, The 3rd Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2011) Taipei, Taiwan (2011/11)
41. Y. Tateyama, “First-Principles Study on Semiconductor Electrode/Liquid Interfaces for Photocatalysis and Dye-Sensitized Solar Cell”, Fourth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka University Nakanoshima Center, Osaka, Japan (2011/11/01)
42. L. Han, “IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS” Low Carbon Earth Summit (LCES-2011), Dalian, China (2011/10/19)
43. L. Han, “IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS” The 6th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells(DSC-6), Oita, Japan (2011/10/17)
44. L. Han, “Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells” The 5th East Asia Symposium on Functional Dyes & Advanced Materials, Hangzhou, China (2011/09/26)
45. L. Han, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells” The RMIT one day symposium, Melbourne, Australia (2011/07/15)
46. L. Han, “High Efficient Dye-Sensitized Solar Cells” The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Queensland, Australia (2011/07/10)
47. L. Han, Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary materials Science, Tsukuba, Japan (2011/03/09)
48. L. Han, Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells, Masdar Institute forum, on Solar Electrical Energy System, Abudhabi, UAE (2011/03/27)
49. A. Islam, S. Gao and L. Han, “Molecular Engineering of Ru(II) complexes for Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Film”, Keauhou Beach, Hawaii, USA (2010/12/12)
50. L. Han, Highly efficient dye-sensitized solar cells, The 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka International Convention Center, Osaka, Japan (2010/11/14)
51. L. Han, Highly efficient dye-sensitized solar cells, Materials for Green Energy, National Taipei University of Technology, Taiwan (2010/11/08)
52. L. Han, Strategy for improving the efficiency of dye-sensitized solar cells, DSC-IC2010, Colorado Springs, USA (2010/11/01)
53. L. Han, Highly efficient dye-sensitized solar cells, ISCOC11 & ISCIC8, National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2010/10/23)
54. H. Naito, “Opto-electronic devices fabricated by printing technology: light emitting diodes, thin film transistors and solar cells”, 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Baku, Azerbaijan (2010/09/27)
55. L. Han, Back Contact Dye-Sensitized Solar Cells, 5th Aseanian conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cell, Anhui, China (2010/08/25)

- 56.H. Naito, “Localized-state distributions and charge carrier mobilities of organic bulk heterojunction solar cells”, 4th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Budapest, Hungary (2010/08/18)
- 57.H. Naito, “Carrier mobilities and localized-state distributions in P3HT:PCBM bulk-heterojunction solar cells studied by impedance spectroscopy”, 5th Advanced Photovoltaics Center Seminar of National Institute of Materials Science, Ibaraki, Japan (2010/07/17)
- 58.Y. Tateyama, “First-principles MD study on redox reaction ability of semiconductor/water interfaces”, CECAM workshop "ab initio electrochemistry", EPFL, Lausanne, Switzerland (2010/07/12)
- 59.Y. Tateyama, “Ab Initio Free Energy Calculation Methods for Redox Reactions”, International Conference on Core Research & Engineering Science of Advanced Materials, Osaka University, Osaka, Japan (2010/06/04)
- 60.L. Han, “Dye-sensitized Solar Cells with Nanotechnologies”, International Conference on Nanophotonics, Ibaraki, Japan (2010/05/30)
- 61.L. Han, “Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells”, International Conference on Core Research and Engineering Science, Osaka, Japan (2010/05/30)
- 62.L. Han, “Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells”, International Workshop on Environmental and Resource, Taipei, Taiwan (2010/05/08)
- 63.Y. Tateyama, “Interfacial water on TiO₂ anatase (101) and (001) surfaces by first-principles molecular dynamics with TiO₂ slabs dipped in bulk water”, MANA International Symposium 2010, EPOCAL Tsukuba, Ibaraki, Japan (2010/03/03)
- 64.L. Han, “Highly efficient dye-sensitized solar cells”, US-JSPS International Alumni Association Symposium, Colorado, USA (2009/03/12)

② 口頭発表 (国内会議 38 件、国際会議 44 件)

<国際会議>

1. **L.Han**, IPS-20 “Film Morphology Control for High Efficiency Perovskite Solar Cells”, “Transparent Solar Cell ”, Berlin, Germany, (2014/7/27-8/1)
2. N. Murata, T. Otsura, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, “ Charge Carrier Mobility Balance versus Power Conversion Efficiency in Thieno[3,4-b]thiophene and Benzodithiophene:[6,6]-phenyl-C₇₁-butyric Acid Methyl Ester Bulk Heterojunction Solar cells”, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON POLYMERIC MATERIALS BASED ON ELEMENT-BLOCKS, Kyoto,(2014/05)
3. T. Otsura, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, “Effect of charge carrier mobility balance on power conversion efficiency of thieno[3,4-b]thiophene and benzodithiophene: [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cells, 12th European Conference on Molecular Electronics”, London, U.K.,(2013/09)
4. M. Takata, N. Kouda, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, “Influence of contact resistance on the accuracy of mobility determination by impedance spectroscopy”, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Ishikawa, Japan,(2013/06)
5. T. Otsura, S. Tajima, T. Nagase, T. Kobayashi, M. Yanagida, L. Han, H. Naito, “Determination of physical constants of dye-sensitized solar cells using a genetic algorithm”, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Ishikawa, Japan,(2013/06)
6. T.Otsura, N. Kouda, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, “Fabrication and characteristics of thieno[3, 4-b]thiophene and benzodithiophene: [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cells, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies”, Ishikawa, Japan,(2013/06)

7. M. Sumita, "Water contamination effect on liquid acetonitrile / TiO₂ anatase (101) interface for durable dye-sensitized solar cell", MANA symposium 2012, Epocal Tsukuba, Ibaraki, Japan (2012/03/02)
8. K. Sodeyama, "Protonated carboxyl anchor for stable adsorption of N749 Ru dye on TiO₂ anatase (101) surface", MANA symposium 2012, Epocal Tsukuba, Ibaraki, Japan (2012/03/02)
9. C. Perez Leon, K. Sagisaka, D. Fujita, L. Han, "Surface states of Anatase TiO₂(101): an STM and STS study", 6th International Symposium on Surface Science, Tokyo, Japan (2011/12/11)
10. S. Zhang, X. Yang, M. Yanagida, and L. Han, "Effect of 4-*tert*-butylpyridine on quasi Fermi level of TiO₂ films in dye-sensitized solar cells", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka, Japan (2011/11/28)
11. W. Shinke, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Electroabsorption study of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan (2011/11)
12. M. Hamamatsu, W. Shinke, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Degradation of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells studied by electroabsorption spectroscopy", The 3rd Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2011), Taipei, Taiwan, (2011/11)
13. M. Sumita, "Water Contamination Effect on Liquid Acetonitrile / TiO₂ Anatase (101) Interface for Durable Dye-sensitized Solar Cell", The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, The University of Tokyo, Tokyo, Japan (2011/10/31)
14. K. Sodeyama, "Protonated carboxyl anchor for stable adsorption of N749 Ru dye (black dye) on TiO₂ anatase (101) surface", The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, The University of Tokyo, Tokyo, Japan (2011/10/31)
15. Y. Tateyama et al. "Adsorption and photoexcitation of black dye (N749 Ru dye) on TiO₂ anatase (101) surface for dye-sensitized solar cell", Workshop on New Materials for Renewable Energy, ICTP, Trieste, Italy (2011/10/19)
16. C. Qin, A. Islam, L. Han, "Near-infrared Organic Dyes for Dye-sensitized Solar Cells", The 5th East Asia Symposium on Functional Dyes & Advanced Materials, Hangzhou, China (2011/09/26)
17. T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, and H. Naito, "Photocarrier Recombination Dynamics Studied by Continuous-Wave Photogenerated Absorption Spectroscopy in Bulk Heterojunction Solar Cells", European Conference on Molecular Electronics 2011, Barcelona, Spain (2011/09)
18. Y. Terada, W. Shinke, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Determination of Carrier Lifetime in Bulk-heterojunction Solar Cells by Continuous-wave", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, Aichi, Japan (2011/09)
19. T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, and H. Naito, "Carrier dynamics in bulk heterojunction solar cells studied by modulation spectroscopy", The 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Nara, Japan (2011/08)
20. S. Zhang, M. Yanagida, X. Yang, and L. Han, "Effect of 4-*tert*-Butylpyridine on Quasi Fermi Level of Dye-Sensitized TiO₂ Films", The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns, Australia (2011/07/10)
21. M. Fronzi, "First principle investigation of ZrO₂-CeO₂ heterojunction properties", APS March Meeting 2011, Dallas, TX, USA (2011/03/21)
22. Y. Tateyama, "First-principles calculation study on redox reactivity of diamond(111) /water interface", MANA International Symposium 2011, Epocal Tsukuba, Ibaraki, Japan

(2011/03/02)

23. S. Zhang, M. Yanagida, X. Yang, L. Han, "Effect of 4-*tert*-Butylpyridine on Quasi Fermi Level of Dye-Sensitized TiO₂ Films", MANA International Symposium 2011, Ibaraki (2011/03/02)
24. M. Fronzi, "Ab initio investigation of ZrO₂-CeO₂ interface properties", 15th International Workshop on Computational Physics and Materials Science, ICTP, Trieste, Italy (2011/01/13)
25. M. Sumita, "Computational photo and thermo reactions between tetra-*tert*-butyl-cyclobutadiene and tetrahedrane", Pacifichem 2010, Hawaii, USA (2010/12/15)
26. H. Hase, R. Ikai, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, "A study of localized-state distributions in P3HT:PCBM blend solar cells by impedance spectroscopy", 9th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Hyogo (2010/12/14)
27. Y. Tateyama, "Water structure and redox reactivity of TiO₂ anatase / water interfaces: First-principles MD study with TiO₂ slabs soaked in bulk water", Psi-K conference 2010, Fritz-Haber Institute, MPI, Berlin, Germany (2010/09/14)
28. Y. Tateyama, "Water structure of TiO₂ anatase/water interfaces: First-principles MD study with TiO₂ slabs soaked in bulk water", CECAM workshop "Titania for all seasons", Bremen Centre for Computational Materials Science, Germany (2010/09/06)
29. A. Islam, L. Han, "Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ film with Ru (II) Complexes", 5th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells, Anhui, China (2010/08/25)
30. N. Satoh, L. Han, "Extraction of I-V Curve Parameters in Dye-sensitized Solar Cells", 5th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells, Anhui, China (2010/08/25)
31. Y. Tateyama, "Density-functional molecular dynamics study on interfacial water", 240th ACS National meeting, Boston Convention & Exhibition Center, Boston, MA, USA (2010/08/22)
32. A. Islam, L. Han, "β-DIKETONATO Ru(II) COMPLEXES FOR PANCHROMATIC SENSITIZATION OF NANOCRYSTALLINE TiO₂ FILMS", 18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Seoul, Korea (2010/07/25)
33. T. Kobayashi, K. Kinoshita, T. Nagase and H. Naito, "Photocarrier dynamics in P3HT/PCBM bulk heterostructures", International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto, Japan (2010/07/07)
34. H. Hase, K. Nishida, T. Nagase, T. Kobayashi and H. Naito, "Localized-state distributions in P3HT/PCBM bulk heterojunctions", International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto, Japan (2010/07/07)
35. N. Satoh, L. Han, "I-V curve analysis based on the equivalent circuit model in dye-sensitized solar cell", International Conference on Nanophotonics, Tsukuba, Japan, 2010 (2010/05/30)
36. W. Peng, M. Yanagida and L. Han, "Rutile-anatase TiO₂ Photoanodes for Dye-sensitized Solar Cells", International Conference on Nanophotonics, Tsukuba, Japan (2010/05/30)
37. K. Kinoshita, H. Naito, T. Kobayashi, and T. Nagase, "Photoinduced absorption in P3HT/PCBM bulk heterostructure", The 11th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, Osaka, Japan (2010/01/10)
38. A. Islam, S. Gao, L. Han, "New Ruthenium(II) Polypyridyl Sensitizer to Enhance Light-harvesting Capability for Panchromatic Dye-sensitized Solar Cells", SEPD2010: The

11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Osaka Prefecture University, Osaka, Japan (2010/01/09)

39. J. Cai, N. Satoh, M. Yanagida, L. Han, “New Ruthenium(II) Polypyridyl Sensitizer to Enhance Light-harvesting Capability for Panchromatic Dye-sensitized Solar Cells”, SEPD2010: The 11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Osaka Prefecture University, Osaka, Japan (2010/01/09)

<国内会議>

1. 高木 謙一郎, 永瀬 隆, 小林 隆史, 内藤 裕義, “インピーダンス分光を用いた有機半導体デバイスの新規キャリア寿命評価法” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月, 東京)
2. 大面隆範, 村田憲保, 杉山拓也, 中塚英美, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, “インピーダンス分光法による逆構造太陽電池の電子物性解析” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月, 東京)
3. 成岡達彦, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, “ローバンドギャップポリマーを用いた有機薄膜太陽電池における正孔移動度の膜厚依存性” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月, 東京)
4. 青野正規, 高木謙一郎, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, “インピーダンス分光法によるナノポーラス酸化チタンの電荷移動度評価” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月, 東京)
5. 中美総司, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, “光誘導吸収測定による有機薄膜太陽電池におけるトラップの観察” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月, 東京)
6. 内藤裕義 “プリンティッドエレクトロニクスにおけるセラミックス応用” 特定セッション招待講演第 53 回セラミックス基礎科学討論会 (2015 年 1 月, 京都)
7. 青野 正規, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “増感色素を吸着させたナノポーラス酸化チタンのインピーダンス分光法による電荷移動度評価”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, (2014/09)
8. 村田 憲保, 小林 隆史, 永瀬 隆, 内藤 裕義, “有機薄膜太陽電池の電子・正孔の移動度、寿命評価”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, (2014/09)
9. 成岡達彦, 砂原智徳, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “有機薄膜太陽電池におけるキャリア移動度の膜厚依存性”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, (2014/09)
10. 大面 隆範, 小林 隆史, 永瀬 隆, 内藤 裕義, 室内照明下における有機太陽電池の効率予測, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, (2014/09)
11. 砂原 智徳, 大面 隆範, 小林 隆史, 永瀬 隆, 内藤 裕義, “PTB7:PC₇₁BM バルクヘテロ接合太陽電池のキャリア輸送特性に及ぼす添加剤の効果”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, (2014/09)
12. 高田政志, 高田 誠, 高木謙一郎, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “モジュラスの周波数特性からの有機半導体移動度評価”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, (2014/09)
13. 高木 謙一郎, 永瀬 隆, 小林 隆史, 内藤 裕義, “インピーダンス分光法による移動度評価—キャリア寿命の影響—”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, (2014/09)
14. 砂原 智徳, 大面 隆範, 中塚 英美, 小林 隆史, 永瀬 隆, 内藤 裕義, “PTB7:PC₇₁BM バルクヘテロ接合太陽電池の物性評価”, 第 294 回電気材料技術懇談会, 大阪, (2014/07)
15. 村田 憲保, 小林 隆史, 永瀬 隆, 内藤 裕義, “P3HT:ICBA 有機薄膜太陽電池の劣化解析”, 第 9 回有機デバイス院生研究会, 福岡, (2014/06)
16. 大面 隆範, 小林 隆史, 永瀬 隆, 内藤 裕義, “バルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池の効率予測”, 第 9 回有機デバイス院生研究会, 福岡, (2014/06)
17. 大面隆範, 村田憲保, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “PC₇₁BM を用いたバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池の効率予測—実験との比較—”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会

演会, 神奈川,(2014/03)

18. 大面隆範, 中塚英美, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “インピーダンス分光による PTB7:PC₇₁BM 有機薄膜太陽電池の劣化解析”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川,(2014/03)
19. 砂原智徳, 大面隆範, 中塚英美, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “光誘導吸収測定を用いた PTB7:PC₇₁BM バルクヘテロ接合太陽電池の物性評価”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川,(2014/03)
20. 高田政志, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “インピーダンススペクトルにおける二分子再結合の影響—解析的アプローチ—”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川,(2014/03)
21. 成岡達彦, 砂原智徳, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “光誘導吸収測定による PTB7:PC₇₁BM バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池のホール寿命の見積もり”, 第 24 回光物性研究会, 大阪,(2013/12)
22. 大面隆範, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “インピーダンス分光による PTB7:PC₇₁BM 有機薄膜太陽電池における負の静電容量の解析”, 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 第 14 回研究会, 大阪,(2013/11)
23. 砂原智徳, 寺田洋介, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “光誘導吸収測定による P3HT:PCBM バルクヘテロ接合太陽電池のキャリア輸送過程の解明”, 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 第 14 回研究会, 大阪,(2013/11)
24. 大面隆範, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “インピーダンス分光による PTB7:PC₇₁BM 有機薄膜太陽電池における負の静電容量の解析”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都,(2013/09)
25. 砂原智徳, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “光誘導吸収測定による PTB7:PC₇₁BM バルクヘテロ接合太陽電池のキャリア寿命の評価”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都,(2013/09)
26. 大面隆範, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “インピーダンス分光による thieno[3, 4-b]thiophene and benzodithiophene (PTB7):[6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) 有機薄膜太陽電池の電荷移動度評価”, 第8回有機デバイス院生研究会、千葉 (2013/6/20)
27. 大面隆範, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “低バンドギャップポリマーを用いた有機薄膜太陽電池の電力変換効率と電荷移動度”, 第 62 回高分子討論会、金沢 (2013/9/12)
28. C. Perez Leon、鷺坂恵介、藤田大介、韓 礼元、“Photosensitizer dye adsorption on TiO₂: an STM study”、日本物理学会第 67 回年次大会、関西学院大学、兵庫 (2012/03/24)
29. 寺田洋介、小林隆史、永瀬 隆、内藤裕義, “光誘導吸収分光による二分子再結合キャリアの寿命決定”、講演予稿集、16p-GP9-4、第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京 (2012/03)
30. 田島昇一、永瀬 隆、小林隆史、柳田真利、韓 礼元、内藤裕義, “Back Contact 型色素増感太陽電池に関する理論的考察”、講演予稿集、16p-GP9-8、第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京 (2012/03)
31. 甲田直也、小林隆史、永瀬 隆、内藤裕義, “インピーダンス分光による P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池の電子・正孔移動度評価”、講演予稿集、16p-GP9-3、第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京 (2012/03)
32. C. Perez Leon、鷺坂恵介、藤田大介、韓 礼元、“Anatase TiO₂(101): an STM and STS study”、NIMS 先端計測シンポジウム 2012、NIMS、茨城 (2012/02/23)
33. 館山佳尚, “色素増感太陽電池系電極／電解質溶液界面・Ru 色素吸着に関する第一原理

計算解析”、CMSI 研究会、東北大学金属材料研究所、仙台 (2012/01/31)

34. 寺田洋介、小林隆史、永瀬 隆、内藤裕義、“光誘導吸収測定法により調べた P3HT:PCBM バルクヘテロ接合太陽電池におけるキャリアの緩和過程”、論文集、265-268、第 22 回光物性研究会、熊本 (2011/12)
35. 田島昇一、長谷紘行、永瀬 隆、小林隆史、柳田真利、佐藤宗英、韓 礼元、内藤裕義、“Open-Circuit Voltage Decay 法による色素増感太陽電池の電子寿命評価”、講演論文集、124-126、薄膜材料デバイス研究会 第 8 回研究集会、京都 (2011/11)
36. 小林隆史、寺田洋介、永瀬 隆、内藤裕義、“変調分光法による有機薄膜太陽電池におけるキャリア寿命の見積もり”、講演論文集、5O07 (P.261)、薄膜材料デバイス研究会 第 8 回研究集会、京都 (2011/11)
37. C. Perez Leon、鷺坂恵介、藤田大介、韓 礼元、“Investigation of the adsorption of photosensitizer dyes on TiO₂ with STM: preliminary results”、日本物理学会第 66 回年次大会、新潟大学、新潟 (2011/03/25)
38. 隅田真人、“光触媒・太陽電池の界面状態解明に向けた TiO₂ アナターゼ電極／溶液界面の第一原理分子動力学解析”、物性研・CMSI・次世代ナノ情報 合同研究会、東京大学物性研究所、千葉 (2011/01/05)
39. M. Fronzi, “ZrO₂-CeO₂ interface properties : a first-principle investigation”, 物性研・CMSI・次世代ナノ情報 合同研究会、東京大学物性研究所、千葉 (2011/01/05)
40. 寺田洋介、木下敬太、新家 渉、小林隆史、永瀬 隆、内藤裕義、“変調分光法による P3HT:PCBM 混合薄膜中のキャリア寿命の決定”、論文集、354-357、第 21 回光物性研究会、大阪 (2010/12/10)
41. C. Perez Leon、鷺坂恵介、藤田大介、韓 礼元、“Adsorption of photosensitizer dyes on TiO₂: preliminary investigations with STM”、平成 22 年度 NIMS ナノ計測センター研究成果発表会、(独)物質・材料研究機構、茨城 (2010/12/07)
42. 田島昇一、長谷紘行、永瀬 隆、小林隆史、柳田真利、佐藤宗英、韓 礼元、内藤裕義、“Open-Circuit Voltage Decay 法による TiO₂ 膜厚が色素増感太陽電池の電子寿命に及ぼす影響の解析”、大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所 第 8 回研究会、大阪府立大学、大阪 (2010/11/12)
43. 隅田真人、“円錐型交差から見たシクロブタジエンとテトラヘドラン間の基底状態ポテンシャルエネルギー曲面”、第 4 回分子科学討論会 2010、大阪 (2010/09/14)
44. 時岡政貴、木下敬太、小林隆史、永瀬 隆、内藤裕義、“光誘起吸収分光法による P3HT:PCBM 混合薄膜の励起状態観察”、論文集、441-444、第 20 回光物性研究会、大阪 (2009/12/11)

③ ポスター発表 (国内会議 0 件、国際会議 6 件)

1. Y. Numata, I. Ashraful, Y. Shirai, L. Han : “NEW CONVINIENT PREPARATION OF NEW D-p-A TYPE ORGANIC SENSITIZER FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL APPLICATION”, PVSEC-21, Fukuoka, 2011/11/28 - 2011/12/02
2. M. Yanagida, H. Chen, L. Han : “CHARGE TRANSPORT IN ELECTROLYTE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS”, PVSEC-21, Fukuoka, 2011/11/28 - 2011/12/02
3. S. Zhang, X. Yang, K. Zhang, H. Chen, M. Yanagida, L. Han : “EFFECT OF 4-TERT-BUTYLPYRIDINE ON QUASI FERMI LEVEL OF TIO₂ FILMS IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS” PVSEC-21, Fukuoka, 2011/11/28 - 2011/12/02
4. S. Zhang, M. Yanagida, X. Yang, L. Han : “Effect of 4-tert-Butylpyridine on Quasi Fermi Level of Dye-Sensitized TiO₂ Films” The 9th International Meeting of

- Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns, 2011/07/10-14
5. W. Peng, M. Yanagida, L. Han : “Efficient Light Scattering of TiO₂ Nanorods for Dye-sensitized Solar Cell Application” The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns, 2011/07/10-14
 6. N. Satoh, C. Jinhua, M. Yanagida, L. Han : “Extraction of I-V Curve Parameters in Dye-Sensitized Solar Cells” 5th Aseanian conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cell, Huangshan, 2010/08/25-28

(4)知財出願

①国内出願 (6件)

1. 名称「ロタキサン型ビチオフェン誘導体、色素増感酸化物半導体電極及び色素増感太陽電池」、発明者:沼田陽平、劉建、イスラムアシュラフル、韓礼元、出願人:(独)物質・材料研究機構、出願日:2013/4/10 出願番号:2013-082206
2. 名称「色素増感太陽電池及び増感色素」、発明者:韓礼元、アシュラフルイスラム、出願人:出願人:(独)物質・材料研究機構、出願日:2012/8/24、出願番号:2013-530076
3. 名称「色素増感太陽電池及び増感色素」、発明者:韓礼元、アシュラフルイスラム、出願人:出願人:(独)物質・材料研究機構、出願日:2011/8/25、出願番号:2011-183404
4. 名称「金属錯体、色素増感酸化物半導体電極及び色素増感太陽電池」、発明者:イスラムアシュラフル、韓礼元、チンヅリュウ、出願人:(独)物質・材料研究機構、出願日:2010/12/1、出願番号:2010-268761
5. 名称「金属錯体、配位子及びその金属錯体を用いた色素増感太陽電池」、発明者:イスラムアシュラフル、韓礼元、シンスルヤ、出願人:(独)物質・材料研究機構、出願日:2010/11/26、出願番号:2010-264427
6. 名称「金属錯体及びその金属錯体を用いた色素増感太陽電池」、発明者:イスラムアシュラフル、韓礼元、シンスルヤ、出願人:(独)物質・材料研究機構、出願日:2010/11/26、出願番号:2010-264260

②海外出願 (3 件)

1. 名称「DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND SENSITIZING DYE」、発明者:韓礼元、アシュラフルイスラム、出願人:出願人:(独)物質・材料研究機構、出願番号:PCT/JP2012/071505
2. 名称「DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND SENSITIZING DYE」、発明者:韓礼元、アシュラフルイスラム、出願人:出願人:(独)物質・材料研究機構、出願番号:US2014/240498、米国
3. 名称「DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND SENSITIZING DYE」、発明者:韓礼元、アシュラフルイスラム、出願人:出願人:(独)物質・材料研究機構、出願番号:EP12825038.8、EP

③その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. X.Yang, L. Han, HOPV14, “Michael Graetzel Award” for DSC best oral talk. (Title: Toward Design of High Performance Sensitizers: an Insight into the Mechanism of Interfacial Electron Injection) (2014/05/13)
2. L. Han, PVSEC-21 Best Paper AWARD (Title: HIGHLY EFFICIENT DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS) (2011/12/02)
3. N. Satoh, C. Jinhua, M. Yanagida, L. Han, 5th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells, Best Poster Award (Title: Extraction of I-V Curve Parameters in Dye-Sensitized Solar Cell) (2010/08)

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 科学新聞「将来有望な色素増感型太陽電池世界最高効率を更新」2011年9月9日
2. 日刊工業新聞「色素の増感作用促す添加剤開発」2011年8月26日
3. 化学工業日報「色素増感型太陽電池5年降りに効率更新」2011年8月26日
4. 日経産業新聞(2面掲載)「エコパーソンの転機」2009年12月16日

③その他

韓 礼元、次世代太陽電池、第10回NIMSフォーラム、東京、2010年10月20日

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

開発した色素の実用化検討のため、企業と共同提案をJST「A-STEP」事業に採択された。課題名「色素増感太陽電池用新規ルテニウム色素の量産化及び事業化可能性の検討」(H24)。

② 社会還元的な展開活動

とくに無し

§ 5 研究期間中の活動

本研究においてのべ14人の博士研究員を雇用した。博士研究員の就職先を見つけるため、下記の支援を行った。

- 1) 積極的に国際学会に参加させ、研究成果をアピールした。
- 2) 研究代表者が招待講演の際に博士研究員の紹介を行うことを心懸けている。
- 3) 普段から社会人のマナーなどを教育する。

その結果、8人が国内外の大学に就職できた。

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2014年6月3日	The 3rd Tsukuba Workshop on Organic Photovoltaics	(独)物材機構千現地区	100 名程度	海外から著名な研究者 3 名を招待し、有機系太陽電池の講演会を開催した
2014 年 3 月 24 日	International Conference on Dye-sensitized Solar Cell 2014	(独)物材機構千現地区	30 人程度	色素増感太陽電池実用化に関する講演会
2013 年 11 月 27 日	International Conference on Dye-sensitized Solar Cell 2013	(独)物材機構千現地区	50 人程度	色素増感太陽電池用色素に関する講演会
2013 年 3 月 24 日	International Conference on Dye-sensitized Solar Cell 2014	(独)物材機構千現地区	20 人程度	色素増感太陽電池の実用化に関する講演会
2013 年 10 月 10 日	大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会第 252 回講演会『太陽電池の最近の動向』	大阪府立大学 I-site なんば	42 人	学術交流
H24 年 7 月 20 日	NIMS イブニングセミナー「次世代太陽電池」	学術総合センター(東京竹橋)	50 人程度	日本工学会 物質・材料基礎 ECEプログラム認定講座
H24 年 3 月 5 日	第 3 回太陽電池基礎講座	NIMS 千現サイト 第一会議室	50 人	
H24 年 2 月 27 日	第 2 回太陽電池基礎講座	NIMS 千現サイト 8 階中セミナー室	30 人	
H24 年 1 月 24 日	第 1 回太陽電池基礎講座	NIMS 千現サイト 第一会議室	50 人	
H23 年 10 月 19 日	高校生への研究施設紹介	NIMS 千現サイト	40 人	群馬県太田高校生徒 40 人が見学
H22 年 1 月 13 日	第 1 回次世代太陽電池センターセミナー	NIMS 千現 本館 8 中セミナー室	17 人	色素増感太陽電池についての講演会 (Wu 教授:台湾国立中央大学／Wang 教授:中国科学院／Ma 教授:大連理工大学／Lin 教授:精華大学)
H22 年 2 月 19 日	第 2 回次世代太陽電池センターセミナー	NIMS 千現 本館 8 階中セミナー室	14 人	色素増感太陽電池のインピーダンス解析についての講演会 (足立教授:同志社大)

H22 年 3 月 16 日	第 3 回次世代太陽電池センター セミナー	NIMS 千現 本館 8 階中セミナー室	16 人	量子ドット増感太陽電池についての講演会 (豊田教授:電通大)
-------------------	--------------------------	-------------------------	------	-----------------------------------

§ 6 最後に

5 年半の CREST の研究期間に、色素増感太陽電池のメカニズムの解明による材料とデバイス構造の開発において、変換効率の世界記録を更新することができた。また、色素増感太陽電池での研究結果をペロブスカイト太陽電池の研究に生かして世界のトップ研究レベルに到達した。さらに、これらの研究に尽力してくれた博士研究員達が、CREST の研究を通して成果を挙げ、多数の論文を執筆できたこと、当研究室を離れた後に世界の優れた研究機関に採用され、太陽電池研究分野において活躍していることも研究の一つの成果であると非常に嬉しく思っている。この場を借りて、ご指導いただいた領域総括山口教授をはじめ、お世話になった各関係者の皆様、研究を支えてくれたグループの全員に感謝の意を表したい。