

「太陽光と光電変換機能」研究領域 領域活動・評価報告書

—平成27年度終了研究課題—

研究総括 早瀬 修二

1. 研究領域の概要

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とします。化学、物理、電子工学等の幅広い分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指します。具体的には、色素増感系、有機薄膜系、量子ドット系高性能太陽電池の研究や、従来とは異なるアプローチによるシリコン系、化合物系太陽電池の研究を対象とします。同時に、まったく新しい原理に基づいた太陽電池の創出につながる界面制御技術、薄膜・結晶成長、新材料開拓、新プロセス、新デバイス構造などの要素研究も対象とします。次世代太陽電池の創出という視点を重視し、理論研究から実用化に向けたプロセス研究にわたる広域な研究を対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数：2件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「太陽光と光電変換機能」領域に設けた選考委員14名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>)の他、以下の点を重視した。

・面接選考において、「提案する研究が、将来の太陽電池のどの部分に、どのように貢献できるか、具体的に説明できるかどうか」を重要な選考基準とした。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー14名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数			
			10 件	内 訳	3年型	8 件(0 件)
対象数	86 件	26 件			5年型	2 件(0 件)

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

1) 以下を今年度の事後評価対象とする。

・柳田真利研究者、若宮淳志研究者 (平成22年度採択)
研究期間が5年で、今年度終了するため。

5. 研究実施期間

平成22年10月～平成28年3月(5年型)

6. 領域の活動状況

領域会議:7回

成果報告会(評価会):4回

サイトビジット:2回

事後評価の手続き



研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成 28 年 2 月	課題事後_研究報告書作成
平成 28 年 2 月	評価会開催、アドバイザー評価集計
平成 28 年 2 月	研究総括による課題事後評価
平成 28 年 3 月	被評価者への結果通知、総括評価確定
平成 28 年 3 月	領域活動・評価報告書作成

7. 事後評価項目

- (1)研究課題等の研究目的の達成状況
- (2)研究実施体制及び研究費執行状況
- (3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)
- (4)・領域ごとの評価基準があれば、(4)以降に記載(複数可)

8. 評価結果

1. 柳田 真利 研究者「研究課題名」(5年型)

イオン液体を使った色素増感太陽電池のシミュレーションをイオン濃度、拡散係数、電解質膜厚を使って行い、目標効率を達成するための条件(拡散係数、ヨウ素濃度)を提案していることは評価できる。上記目標値を従来の方法で、また現存するイオン液体を用いて達成することは現状では困難なようであるが、それを克服するためにマテリアル以外の、セル構造、界面構造等の提案、実証があれば今後の研究に役に立つと思われる。例えば、ヨウ素濃度を高くしてチタニア界面でヨウ素の析出が起こったとしても、それは固体化の一部と考えヨウ素析出で問題となる界面構造を提案するなど。今後のイオン液体型色素増感太陽電池の高効率化に貢献できる提案にまとめ上げてほしい。

2. 若宮 淳志 研究者「研究課題名」(5年型)

これまで物性、プロセスの観点から高効率化を達成した報告は多くあるが、マテリアルの観点からペロブスカイト型太陽電池の高効率化にアプローチし、20%の効率を達成したことは大きく評価できる。現状では不足している点はないが、今後さらにオリジナリティを発揮した新しい太陽電池の提案、実証に貢献してほしい。

9. 評価者

研究総括 早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 25 年 3 月末現在)

阿澄 玲子 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門・グループ長

安達 千波矢 九州大学 未来化学創造センター・教授

岡田 至崇 東京大学 先端科学技術研究センター・教授

櫛屋 勝巳 昭和シェル石油(株)ソーラー事業本部・担当副部長

小長井 誠 東京工業大学 大学院理工学研究科・教授

近藤 道雄 産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター・研究センター長

清水 正文 エネルギー・環境研究所 代表

瀬川 浩司 東京大学 先端科学技術研究センター・教授

中嶋 一雄 京都大学 大学院エネルギー科学研究科・客員教授

錦谷 禎範 JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所・エグゼクティブリサーチャー

韓 礼元*1 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門・ユニット長

平本 昌宏 自然科学研究機構 分子科学研究所・教授

藤平 正道*2 東京工業大学・名誉教授

吉川 暹 京都大学 エネルギー理工学研究科・特任教授

*1 平成22 年5 月から委嘱開始

*2 平成 24 年 1 月から委嘱開始

(参考)

件数はいずれも、平成 28 年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	0	39	39
口 頭	116	36	152
その他	11	0	11
合 計	127	75	202

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
12	2	14

(3)受賞等

柳田 真利 研究者
なし

若宮 淳志 研究者

1. 平成 24 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞、平成 24 年4月 17 日
2. 第二回新化学研究 奨励賞、平成 25 年 5 月 30 日
3. さきがけ「太陽光と光電変換機能」研究領域 総括賞、平成 25 年 12 月 19 日
4. 2015 新化学技術研究奨励賞 ステップアップ賞、平成 27 年 5 月 27 日
5. 第 37 回(2015 年度)応用物理学会 優秀論文賞、平成 27 年 8 月 27 日
6. 第 11 回野副記念 奨励賞、平成 27 年 9 月 26 日

(4)招待講演

国際 0 件
国内 0 件

別紙

「太陽光と光電変換機能」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(5年型)

研究者氏名 (参加形態)	研 究 課 題 名 (研究実施場所)	現 職(平成 28 年 3 月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
柳田 真利 (兼任)	色素増感太陽電池のレドックス 種の拡散挙動解明と高効率化への提案 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構)	国立研究開発法人 物質・材料研究機構 環境エネルギー材料部門 主幹研究員 (同 次世代太陽電池センター 主幹研究員)	63
若宮 淳志 (兼任)	DFT 計算を駆使した π 軌道の精密制御に基づく有機色素材料の開発 (京都大学化学研究所)	京都大学化学研究所 准教授 (同上)	102

研 究 報 告 書

「色素増感太陽電池のレドックス種の拡散挙動解明と高効率化への提案」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成28年3月

研 究 者: 柳田 真利

1. 研究のねらい

色素増感太陽電池(DSC)は、導電性ガラス、増感剤としての色素が吸着した TiO_2 多孔膜(空孔サイズが直径 10～50 nm、厚みが 10～30 μm)、酸化還元反応に関わるヨウ素イオン種を含む電解質溶液(電解液)、白金やカーボンなどの対極から構成されている。製造過程において高温、高真空のプロセスを必要としないことから低コスト化が期待され、様々な色素が増感剤として利用可能なことからデザイン性に優れた次世代太陽電池として期待されている。色素増感太陽電池は他の無機系や有機系太陽電池とは異なり、電荷輸送を担うヨウ化物イオンを含む液体の電解液を使用しているため、太陽光照射下において漏れや揮発が生じて信頼性が低い。これまで信頼性を向上させる試みとして、室温での蒸気圧が極端に低いイオン液体を電解液とする電池や電解液を固体化した電池などが検討され、信頼性の高さは示されてきたが、室温での蒸気圧が高い有機液体を電解液とする従来の有機液体型 DSC に比べて、その変換効率はより低い状況にある。

本提案では電解液中の電荷輸送や酸化還元反応に関わるヨウ化物イオン種の挙動に着目し、イオン液体を電解液とする電池と有機液体を電解液とする電池を比較しながら、ヨウ化物イオンと周囲環境の相互作用や相互作用に起因する電解液の物性を調べ、バルク中および TiO_2 /電解液界面近傍におけるヨウ化物イオンの分布や動的構造を計測・解析し、輸送過程や電荷移動過程を制御することで信頼性の高い色素増感太陽電池の高効率化を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

色素増感太陽電池(DSC)の信頼性向上と高効率化を両立するため、液漏れ、揮発など信頼性を低下させる要因となっている電解液について、電解液中のヨウ化物イオン(I_3^-/I^-)輸送と電池特性との関係を明らかにし、信頼性高いイオン液体における DSC の電池特性の向上を目指した。イオン輸送が多孔構造中とバルク輸送中で違いがあり、多孔構造中の遅い輸送特性が DSC の特性を決めていることがわかり、高信頼性 DSC を高効率化していくには多孔構造中における速いイオンや電荷輸送特性を有する電解質や電荷輸送剤の必要性がより浮き彫りになった。

研究テーマ A 「評価用試料の設計・試作および太陽電池セルの高効率化」では、電解液材料に依存した色素増感太陽電池の光電変換特性をまとめ、研究テーマ B とリンクして電解液中のヨウ化物イオンの拡散過程(拡散係数、輸送距離、濃度)に依存することを示し、ヨウ化

物イオンの拡散係数を向上することによりイオン液体を用いた DSC でも性能が向上することがわかった。

研究テーマ B 「電荷輸送特性評価」では、光干渉法などの光学的な手法は DSC が液体であることによる DSC 断面測定の困難さ、空間分解能の悪さから計測を保留し、拡散方程式からの計算手法によりヨウ化物イオン濃度の空間分布とその時間変化を追跡した。ヨウ化物イオンの溶解度(析出)や拡散律速状態を避けるために、 I_3^- の濃度を 0.07M 以下、 I_3^- のバルク電解液中の拡散係数を $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 以上、多孔子構造中のイオン輸送を補うために DSC には電解液バルク層が必要であることがわかった。

研究テーマ C 「高輝度放射光を利用した回折・散乱実験による特性評価」では、高輝度放射光を利用した X 線分光などから TiO_2 多孔膜の表面に吸着する色素の吸着状態を原子レベルで解析し、チオシアナート Ru 錯体(N719)の特異な吸着状態を明らかにし、電池の光捕集率向上に必要な不可欠となる共吸着系における共吸着色素(D131)の役割を明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A 「評価用試料の設計・試作および太陽電池セルの高効率化」

電子収集電極である透明導電酸化膜電極と裏面金属電極によって TiO_2 多孔膜を挟みこむサンドイッチ構造 DSC を作製し、電子輸送特性向上からヨウ化物イオンとの再結合などを抑え、高信頼性 DSC の光電変換効率向上をめざした。電子を素早く収集することが可能となったが、 TiO_2 多孔構造中のヨウ化物イオンの輸送が律しているため、光電変換効率向上ができなかった。そこでイオン液体を用いた DSC の電池特性を調べた。太陽光照射下で電解液中のヨウ化物イオン(I_3^-)が対極へ輸送するイオンの流れ(J_{lim})と光で生じた電子の流れ(J_{ph})を定義すると、揮発性電解液などの有機溶媒系の電解液では $J_{\text{lim}} > J_{\text{ph}}$ のため、イオン輸送過程は無視できるが、イオン液体などの電解液では $J_{\text{lim}} < J_{\text{ph}}$ となるため、電池特性が電解液のイオン輸送過程に依存することが明らかになった。 J_{lim} は DSC の理論最大短絡電流密度である約 30 mAcm^{-2} 以上は必要である。 J_{lim} を決める要因は基本的にヨウ化物イオン(I_3^-)の濃度、拡散係数、そして移動距離である。特に拡散係数において、イオン液体の粘性と拡散係数の関係は濃度が一定の条件下で、粘度増大とともに拡散係数が小さくなる物質拡散に支配された関係が得られ、グロータス機構に類似した顕著な輸送特性を見出すことができなかった。しかし、研究テーマ B から見積もった各因子が適正值になる電解液条件においてイオン液体などの電解液であっても電解液の混合系において、有機液体系の電解液と同等の電池特性が得られることがわかった。

研究テーマ B 「電荷輸送特性評価」

研究テーマ A との連動から色素増感太陽電池における TiO_2 多孔膜と電解液バルク層を含むイオン輸送過程について単純なモデルを構築した。通常に用いる電解液の組成を基準として以下の 2 点のモデル前提を立てた。

(1) I^- の濃度は I_3^- より倍以上の濃度であることから変化を無視した。

(2) 電子輸送における電荷再結合の影響は I_3^- の濃度変化では無視できる量とした。

(3) TiO_2 多孔構造中における I_3^-

の拡散係数(D_{ox})はバルク層の拡散係数(D_{ox}^b)より小さいことが分かったため、 $D_{ox}^b = \beta D_{ox}$ ($\beta > 1$)とした。

TiO_2 多孔膜の膜厚を d とし、電池の導電性ガラス表面から対極までの距離 T を決めて導電性ガラスからの距離 x について I_3^- の濃度分布 (C_{ox}) の時間(t) 変化を以下の式で表した。

$$0 \leq x \leq d$$

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} + \frac{\alpha I_0}{2\rho} \exp(-\alpha x)$$

(1)

$$d \leq x \leq T$$

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox}^b \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} \quad (2)$$

ここでは I_0 は光量、 d は TiO_2 多孔膜の空孔率、 α は多孔膜の吸光係数である。光を照射して定常状態に達した場合、式 1 と 2 の左辺は 0 となる。

(i) $x=0$ での境界条件として、 $x=0$ では濃度勾配がない。

(ii) $x=d$ での境界条件として、

(a) $x=d$ での濃度は一定であることから、式 1 と式 2 の $x=d$ の値は同じとした。

(b) $x=d$ で I_3^- が TiO_2 多孔膜から抜け出す速度と I_3^- がバルク層へ移動する速度は同じ。

以上の計算から電池内部の I_3^- の濃度分布を求めた。

$$0 \leq x \leq d$$

$$C_{ox}(x) = -\frac{I_0}{2\rho D_{ox}} \left(x - \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha x}) \right) + C_{ox}(0) \quad (3)$$

$$d \leq x \leq T$$

$$C_{ox}(x) = \frac{I_0}{2D_{ox}^b} (1 - e^{-\alpha d}) (d - x) - \frac{I_0}{2\rho D_{ox}} \left(d - \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha d}) \right) + C_{ox}(0) \quad (4)$$

$C_{ox}(0)$ は透明電極近傍の I_3^- の濃度であり、以下の式で表すことができる。

$$C_{ox}(0) = C_{ox}^0 + \frac{I_0}{2D_{ox}} \frac{\left(\frac{d}{2} - \frac{1}{\alpha} + \frac{T-d}{\rho} \right) d + (1 - e^{-\alpha d}) \left\{ \frac{1}{\alpha^2} + \left(\frac{1}{2\beta} (T-d) - \frac{1}{\alpha\rho} \right) (T-d) \right\}}{\rho d + (T-d)} \quad (5)$$

ここで C_{ox}^0 は I_3^- の初期濃度である。例として図 1 に電池内部の I_3^- の濃度分布を示した。光照射下で透明電極近傍の濃度 ($C_{ox}(0)$) が一番、大きくなる。従って、 $C_{ox}(0)$ が I_3^- の飽和濃度を超

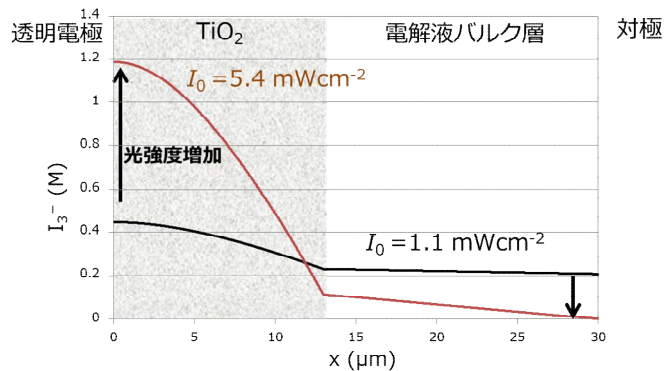


図 1 色素増感太陽電池の I_3^- の濃度分布 ($T=30 \mu m$, $d=13 \mu m$, $\Phi=1$, $C_{ox}^0=0.26 M$, $\alpha=1210 cm^{-1}$, $\rho=0.6$, $D_{ox}^b=1.5 \times 10^{-7} cm^2 s^{-1}$, $D_{ox}=10 D_{ox}^b$)。

えると I_3^- 塩が析出してしまふ。 I_3^- の飽和濃度は 0.26 M であることから、 I_3^- 塩が析出しないためには C_{ox}^0 は 0.07 M 以下にする必要があることがわかった。 C_{ox}^0 を 0.07 M として、適切な I_3^- の D_{ox}^0 を見積るとは $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 以上が必要であることが示された。また電解液バルク層についてこれまで無い方が電池の直列抵抗を小さくできるため、電池特性において好ましいとされてきたが、信頼性の観点から、DSC の J_{lim} を大きくするためには対極で還元する I_3^- の欠乏を防ぎ、ある量を維持するため電解液バルク層が必要であることが示された。

研究テーマ C 「高輝度放射光を利用した回折・散乱実験による特性評価」

TiO₂/色素/電解液界面におけるイオンや分子と TiO₂ 表面との相互作用を明らかにする目的で、高エネルギー加速器研究機構の X 線吸収分光法 (NEXAFS) や X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、

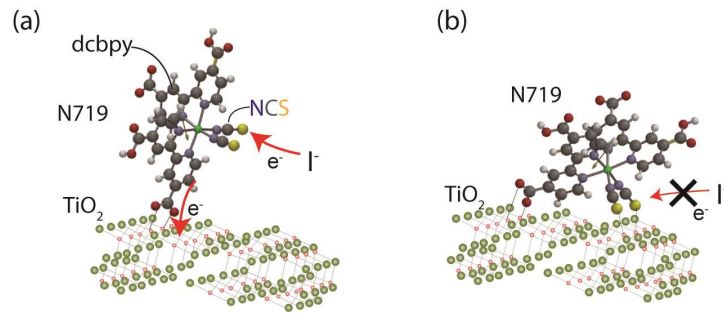


図 2 吸着構造模式

(a) N719 が D131 と共吸着した時の N719 の吸着構造 (b) N719 単独の場合

TiO₂ 膜電極上の色素吸着状態の検討を行った。TiO₂ 多孔膜における色素吸着状態を検討し、吸着状態と光電変換効率の相関を調べた。N719 や BD の典型的な NCS 配位子を有する色素単独を吸着させた場合、と色素と D131 を共吸着させた場合において電池特性を調べると、色素単独に比べて共吸着の方の変換効率が大きくなることがわかった。D131 は 400 nm 付近に強い増感作用を有するため、太陽電池の光電流アクションスペクトルにおいて 400 nm 付近の外部量子収率向上が観測されるが、D131 の吸収波長以外の波長領域でも外部量子収率の向上が観測された。色素単独で吸着した場合、NCS 配位子の S 原子が TiO₂ 表面と強く相互作用し、色素が電解液側のヨウ化物イオンから電子を受け取ることができないことが考えられる(図 2(b))。一方で、共吸着では NCS 配位子の S 原子と TiO₂ 表面の相互作用が消失することで、色素はヨウ化物イオンから電子を受け取りやすい吸着構造になったと考えた(図 2(a))。以上の色素の共吸着における吸着状態の変化により、D131 の増感作用以外の波長領域でも外部量子収率の向上が観測された。

3. 今後の展開

これまで、ヨウ化物イオンの輸送と電池特性の相関を解明することにより、輸送距離、濃度の適正化に加えて、拡散係数を改良する(電解液の粘度を低下させる)ことで、イオン液体の輸送特性を有機液体系並みに向上できることを示した。しかし、輸送特性の改良は物質拡散に由来するものであり、イオン液体といった高粘度の電解液での拡散係数の向上や多孔構造内における多孔構造の側壁へのイオン衝突に由来する拡散係数の低下を防ぐ手段を見出すには至っていない。また TiO₂/色素/電解液界面において、色素と TiO₂ の相互作用、色素吸着状態は検討できたものの、イオンの分布や界面での相互作用について解明に至っていない。今後、プロトンイオンが水中で玉突きのように伝達していくグロータス機構と同じように説明さ

れるヨウ化物イオンのイオンパスを利用した高効率輸送機構の発現によって、多孔構造中の輸送特性を向上していきたい。液体である場合、熱振動、溶媒和などにより効果が顕著化しにくい。また実用化の観点からも色素増感太陽電池は液体から固体にしなければ信頼性を劇的に向上させることができない。今後、DSC に用いられているヨウ化物イオンを含む固体電解質の研究を行い、ヨウ化物イオンの配列、密度などを固体中に固定、制御することにより、イオンパスによる輸送特性の向上を目指しつつ、 TiO_2 /色素/電解質界面の検討を行うことにより、固体電解質を用いた DSC の電池特性を向上したい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況

- ・色素増感太陽電池(DSC)における電解液について系統的な検討を行い、ヨウ化物イオンの輸送距離、濃度、拡散係数においてそれぞれの因子と DSC 特性との相関を明らかにし、 I_3^- の濃度、イオン液体材料、色素などを工夫して有機液体型電池並みの性能を得た。
- ・電荷収集電極構造に依存した TiO_2 膜中の電子輸送の検討を行い、サンドイッチ構造の電荷収集電極を利用して速い電子収集を見出した。
- ・ TiO_2 多孔膜の表面に吸着する色素の吸着状態を原子レベルで解析することにより色素の特異な吸着状態を明らかにし、電池の光捕集率向上に必要不可欠となる共吸着系における共吸着色素の役割を明らかにした。今後、電解液側の電気二重層に至る色素とヨウ化物イオンとの相互作用の検討を進めたい。
- ・イオン液体中のヨウ化物イオンの輸送は物質拡散で説明することができるものの、ヨウ化物イオンの間の電荷移動やグロータス機構で説明されるイオンパスの高効率発現には至っていない。固体電解質中のイオン間距離や輸送特性から発現を試みたい。
- ・イオン液体を用いた DSC を有機溶媒系電解液並みのまたはそれ以上の高い効率を得るまでには至っていない。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

- ・輸送特性における TiO_2 多孔構造依存性や TiO_2 界面状態の検討に 1 名の研究補助員、イオン液体材料の評価や種々の条件の DSC の評価を検討するため 1 名の研究補助員の体制で検討を行った。種々のイオン液体を用いた DSC の評価、各材料の輸送特性評価を系統的に行うことで、イオン輸送特性と DSC の電池特性の相関が明らかになり、DSC における電解液の条件を明確にすることができた。しかし光電変換効率向上には検討項目が多く、すべて検討する必要があったものの、材料をもっと絞って検討するべきであった。
- ・研究費では、当初計画において水や空気の影響を考慮しておらず、グローブボックス等の設備で予算を増加してもらった。季節に依存した湿度でイオン液体材料の粘度や輸送特性が変化するなどの問題を排除することができ有効であった。各年の研究費は計画通り進んだが、人件費において、研究補助員の都合で退職などがあり、人員体制におけるリスク認識をしっかりとつことが必要であるとわかった。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

- ・色素増感太陽電池(DSC)の電解液材料開発研究において、これまで電池特性のみ評価で

材料の良し悪しを決める傾向があったが、本研究によって各材料の輸送因子(拡散係数や濃度)から電池特性を予想できることが可能となった。

・企業における DSC の研究は室内用途において実用化を模索している。本研究によって各光強度に対して必要な電解液の輸送特性を明示できることができる。

・DSC の電解液は固体化への方向は確実で、液漏れに加え、液体分子と色素との相互作用の強さを要因とする色素の TiO_2 からの脱離を抑えるためにも多孔構造中でも高い電荷輸送が必要で本研究は DSC の必要な輸送特性を明示している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

イオン液体を使った色素増感太陽電池のシミュレーションをイオン濃度、拡散係数、電解質膜厚を使って行い、目標効率を達成するための条件(拡散係数、ヨウ素濃度)を提案していることは評価できる。

上記目標値を従来の方法で、また現存するイオン液体を用いて達成することは現状では困難なようであるが、それを克服するためにマテリアル以外の、セル構造、界面構造等の提案、実証があれば今後の研究に役に立つと思われる。例えば、ヨウ素濃度を高くしてチタニア界面でヨウ素の析出が起こったとしても、それは固体化の一部と考えヨウ素析出で問題となる界面構造を提案するなど。

残された期間は短い、今後のイオン液体型色素増感太陽電池の高効率化に貢献できる提案にまとめ上げてほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元. Effect of co-adsorption dye on the electrode interface (Ru complex/ TiO_2) of dye-sensitized solar cells, AIP ADVANCES 2013,3, 072113 |
| 2. 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元, 宮野健次郎. X-ray Characterization of Dye Adsorption in Coadsorbed Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 17033-17038 |
| 3. 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元, 宮野健次郎. Investigation of the influence of coadsorbent dye upon the interfacial structure of dye-sensitized solar cells. J. Chem. Phys. 2014, 141, 174109 |
| 4. 柳田真利. Charge transport in dye-sensitized solar cells. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2015, 6, 015010 |
| 5. 柳田真利. The role of the bulk electrolyte layer in I_3^- ion transport in dye-sensitized solar cells. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54, 124301 |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 柳田真利. 色素増感太陽電池におけるヨウ素系電解液の輸送特性, 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 京都, 2012 年 5 月 31 日
2. 柳田真利、沼田陽平、韓礼元. Effect of the charge collection electrode on the electron transport and electron collection in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 film, The 6th International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, ベトナム, 2012 年 11 月 1 日
3. 柳田真利. 色素増感太陽電池における電解液のイオン輸送特性, 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 金沢, 2013 年 5 月 28 日
4. 柳田真利、本田充紀. Effective charge collection from dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 , Solar Energy for World Peace, トルコ, 2013 年 8 月 12 日
5. 柳田真利, 韓 礼元. Effective charge collection from dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 , Global Photovoltaic Conference 2013 & the 8th Asian Conference on Dye-Sensitized and Organic Solar Cells(DSC-OPV8), 韓国, 2013 年 11 月 24 日
6. 柳田真利, Charge transport in dye-sensitized solar cells, The 7th International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, ベトナム, 2014 年 11 月 5 日
7. 柳田真利、韓 礼元. The I_3^- ion transport in the electrolyte solution of dye-sensitized solar cells, The 6th World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, 京都, 2014 年 11 月 25 日
8. 柳田真利、本田充紀. Suitable parameters of I_3^- ion transport in the electrolytes of dye-sensitized solar cells, Hybrid and Organic Photovoltaic Conference (HOPV) イタリア, 2015 年 5 月 9 日

著作物

太陽電池技術ハンドブック 第 9 章 9.3 電解質と対極材料 ISBN 978-4-274-21399-1

プレスリリース

色素増感太陽電池の色素吸着構造を分子レベルで解明

ー 色素吸着構造制御に成功 ー平成 25 年 10 月 10 日

<http://www.nims.go.jp/news/press/2013/10/p201310100.html>

研 究 報 告 書

「DFT 計算を駆使した π 軌道の精密制御に基づく有機色素材料の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者: 若宮 淳志

1. 研究のねらい

有機系太陽電池は次世代型の太陽電池として注目を集めている。世界中で産学問わず開発研究が活発化している中で、日本発の優れた有機系太陽電池を開発することは火急の課題である。本研究は、有機系太陽電池のうち、色素増感太陽電池およびペロブスカイト型太陽電池に焦点を当て、独自の分子設計に基づく新しい π 電子系有機材料の開発という観点から、光電変換効率を飛躍的に向上させ、真に優れた性能をもつ色素増感太陽電池の開発を目指したものである。

太陽電池において高い光電変換効率を達成するためには、それぞれの太陽電池の発電原理の解明と、光吸収、電荷分離、電荷収集等、各過程での徹底的な効率化を指向した新たな分子設計概念に基づいた材料の開発が必要不可欠である。これに対して本研究では、C=N 結合を含む含窒素 π 電子系骨格に対する「分子内配位結合の形成」という独自の電子構造修飾法による LUMO レベルの精密制御、準平面型構造を鍵骨格に用いた π 共役分子の固体状態での分子の配向・配列制御という、独自の分子設計を提唱し、これに基づいて一連の有機材料開発に取り組んだ。本研究では、これらの分子設計概念のもと、DFT 計算を駆使して、 π 軌道の広がりエネルギーレベルを精密に制御した具体的な標的分子の設計を行い、その合成・開発を行った。これらの基礎特性評価とともに、これらの材料を用いた太陽電池の作製とその特性評価を系統的に行うことで、従来の材料を凌駕する特性を示す有機材料の開発に取り組んだ。本研究は、これにより、有機系太陽電池の光電変換効率の飛躍的向上を達成し、この分野にブレークスルーをもたらそうというものである。

2. 研究成果

(1) 概要

有機系太陽電池は次世代型の太陽電池として期待されている。その実用化のためには、光電変換効率の向上が必要不可欠である。さらに高い光電変換効率を実現するためには、光吸収効率、電荷分離効率、電荷注入効率など太陽電池の各動作過程での高効率化を指向して、電子構造の精密制御が可能な新たな分子設計概念に基づいた系統的な有機材料開発が求められる。本研究では、有機系太陽電池のうち色素増感型太陽電池に焦点をあて、独自の分子設計概念の提案に基づいて、新たな有機色素材料開発に取り組んだ。

電子構造の精密制御が可能な電子受容性骨格として、ホウ素修飾チエニルチアゾール骨格に着目した。本骨格では、チアゾールの窒素からホウ素への分子内 B-N 配位結合の形成により、 π 共役骨格が平面構造へ固定化されるとともに高い電子受容性が発現する。さらに、

その電子受容性はホウ素上の置換基の電子効果により精密に制御することも可能である。本研究では、これらの特徴に着目して、本骨格を電子供与性の π 共役骨格の末端に導入した有機色素の独自の分子設計概念を提唱し(Fig. 1)、これに基づいた一連の有機色素材料の開発と光電変換機能に及ぼす効果について系統的に検討を行った。

その結果、A) 分子内B-N配位結合形成の効果の実証、B) 準平面構造に基づく優れた正孔輸送性材料の開発、C) 用いる π スペーサー骨格の電子効果に基づいた近赤外領域にまで広がる光電変換特性の実現、D) 吸着安定性に優れたTiO₂へのアンカー骨格の開発に成功し、本研究で提案する分子設計の妥当性を実証することができた。

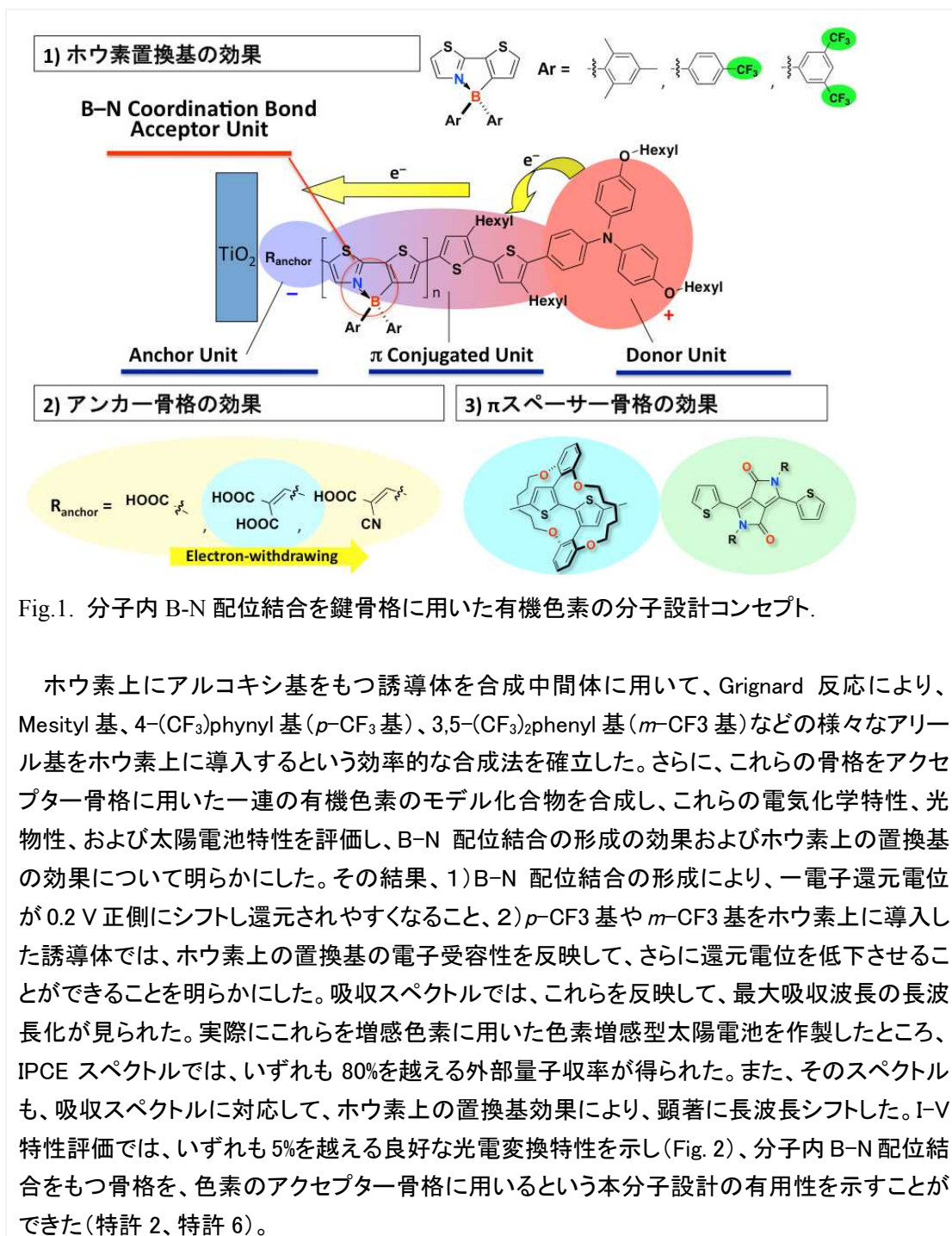
また、近年急速に注目を集めているペロブスカイト型太陽電池にもいち早く取り組み、A)溶液法によるペロブスカイト層作製の過程で生じる中間体の構造解明をもとに、再現性よく高い光電変換効率を示す太陽電池の作製法の開発に成功した。B), C)準平面型構造を鍵骨格にもつ独自の塗布型正孔輸送性材料を開発し、これをp型バッファ層に用いることで、光電変換効率を1.2倍に向上させることに成功した。D) さらに、ペロブスカイト層に及ぼす溶媒の効果を系統的に調査することにより、高効率太陽電池の作製を可能にする「高純度化ペロブスカイト材料」の開発にも成功した。これらは国内試薬メーカーから市販化され、本太陽電池分野の標準材料として世界中で利用されている。

(2) 詳細

研究テーマ A-1 「アクセプター骨格の開発」

13族元素であるホウ素は空のp軌道を持ち、これに起因してルイス酸性をもつ。これらの特徴を活かした分子設計により、高い電子受容性をもつ骨格を構築することが可能である(文献1)。その一例として、ホウ素を π 共役系に組み込んだトリアリールボランをメチレン架橋で平面構造に固定化した化合物を合成した。本骨格では、三つのアリール基を平面構造に固定化することで、ホウ素上にかさ高い立体保護基がなくても安定に合成、単離可能であることを実証した(文献1、特許4)。また、ホウ素はルイス酸性をもつという観点からも、高い電子受容性を発現させることができる。例えば、C=N二重結合をもつ含窒素 π 電子骨格の適当な位置にホウ素置換基を導入し、窒素からホウ素へ分子内でB-N配位結合を形成することで、高い電子受容性をもつ骨格を構築できる。この分子内B-N配位結合をもつ骨格として、BODIPY誘導体に着目し、この骨格にベンゼン環およびチオフエン環を縮環させた新たな誘導体を合成し、その基礎特性評価を行った。その結果、2,3位および5,6位に縮環させることで、電子受容性さらに向上することを明らかにした(文献2、3)。

本研究では、これらの基礎的な知見を発展させ、分子内B-N配位結合をもつアクセプター骨格として、ホウ素上に様々な置換基をもつホウ素修飾チエニルチアゾール骨格を設計・合成した(Fig.1)。



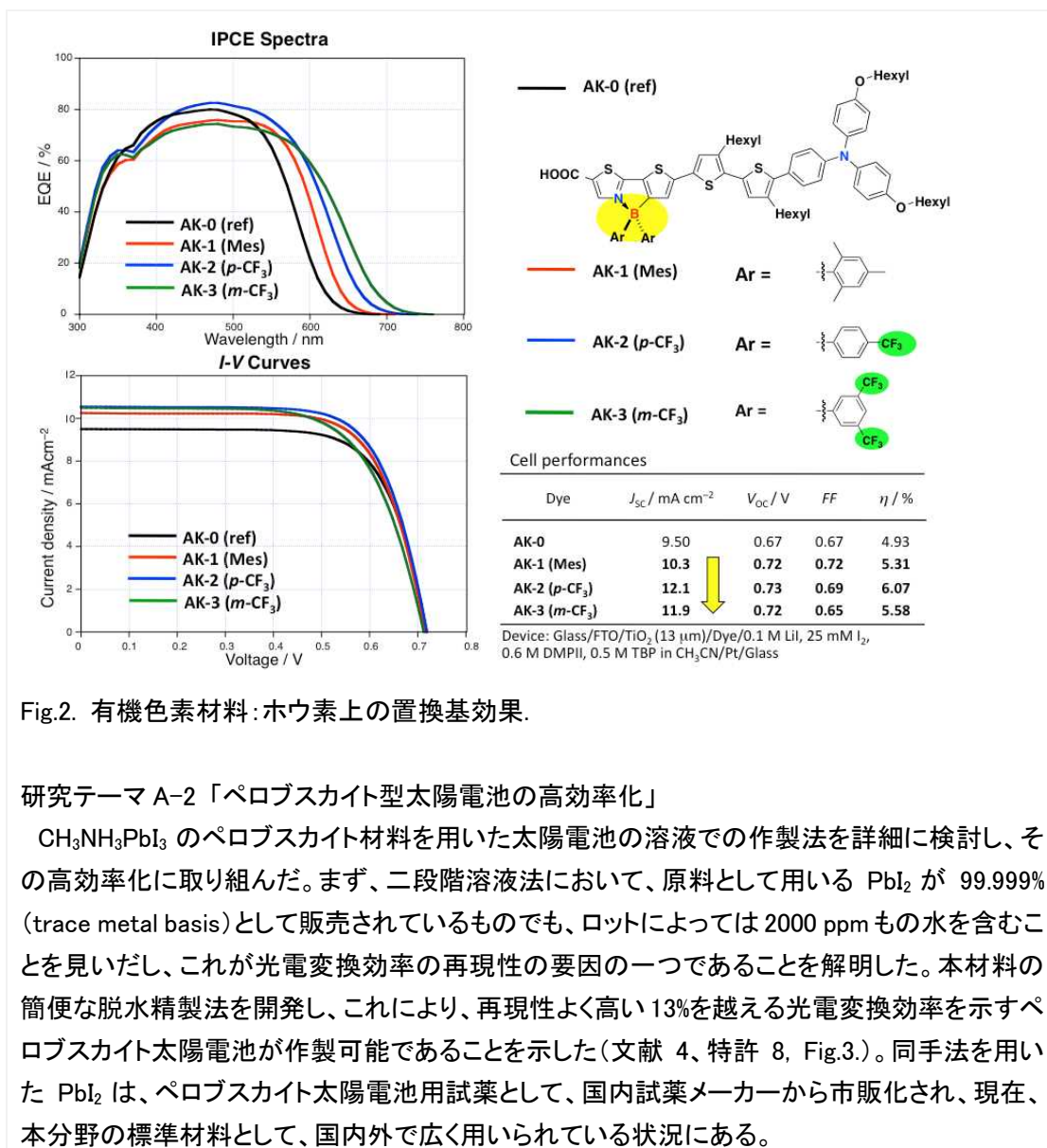


Fig.2. 有機色素材料:ホウ素上の置換基効果.

研究テーマ A-2 「ペロブスカイト型太陽電池の高効率化」

CH₃NH₃PbI₃ のペロブスカイト材料を用いた太陽電池の溶液での作製法を詳細に検討し、その高効率化に取り組んだ。まず、二段階溶液法において、原料として用いる PbI₂ が 99.999% (trace metal basis) として販売されているものでも、ロットによっては 2000 ppm もの水を含むことを見だし、これが光電変換効率の再現性の要因の一つであることを解明した。本材料の簡便な脱水精製法を開発し、これにより、再現性よく高い 13% を越える光電変換効率を示すペロブスカイト太陽電池が作製可能であることを示した(文献 4、特許 8, Fig.3.)。同手法を用いた PbI₂ は、ペロブスカイト太陽電池用試薬として、国内試薬メーカーから市販化され、現在、本分野の標準材料として、国内外で広く用いられている状況にある。

New 本分野の標準材料として世界中で利用 **TCI**

ペロブスカイト太陽電池研究用試薬 ヨウ化鉛 (II) 精製品

特長

- 含水量の極めて低いヨウ化鉛 (II) で、高濃度かつ透明な DMF 溶液の調製が可能
- 高エネルギー変換効率 (PCE 10% 以上) のペロブスカイト太陽電池デバイスを再現性良く作成可能

従来品と精製品 [L0279] の比較

PbI₂-DMF 溶液

99.999%
(trace metal basis)

H₂O:
2000 ppm

従来品
(懸濁)

[L0279]
(透明 1M)

H₂O:
<100 ppm

PCE

PbI₂ [L0279]
PCE = 13.2%

PbI₂ (従来品)
PCE = 5.2%

L0279 Lead(II) Iodide [for Perovskite precursor] 1g 2,800円 / 5g 9,500円

本製品は、京都大学化学研究所 若宮淳志准教授との共同開発により製品化されました。
 若宮淳志, 遠藤 克, 村田靖次郎, 特開 2014-008540, A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokito, Y. Ogomi, S. Hayase, Y. Murata,
Chem. Lett. **2014**, 43, 711, Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11610.

Fig. 3. ペロブスカイト太陽電池: PbI₂ の脱水精製の効果.

ペロブスカイト (CH₃NH₃PbI₃) 層に対して用いる溶媒の蒸気が及ぼす効果について、SEM および X 線結晶構造解析を用いて系統的に調査した。その結果、DMF および DMSO などの溶媒は容易に膜内に挿入し、結晶形状の異なる錯体を与えることを見出した。また、二段階法で用いるアルコール (IPA) にもペロブスカイトが少し溶解している事を見出した。この知見に基づいて、IPA 洗浄の過程をなくすと顕著に短絡電流密度が向上することがわかった。さらに、溶液法でのペロブスカイト層の作製過程で生成し得る中間体化合物に対して、単結晶 X 線結晶構造解析により、その構造特性の詳細を明らかにした (文献 4、特許 8)。DMF や DMSO などの溶媒を用いた場合、これらの溶媒分子が入り込んだ針状の結晶が生成し、100 °C 前後のアニーリング過程において、これらの溶媒が脱理し、ペロブスカイト構造が生成することを見いだした。これらの知見に基づいて、溶液法によるペロブスカイト層の作製方法を最適化し、これまでに 19% を越える光電変換効率を得ることに成功している (特許 13)。

CH₃NH₃PbI₃ および CH₃NH₃PbBr₃ のペロブスカイトの薄膜および単結晶を作製し、これらの光物性の詳細を明らかにした (文献 4、5)。これらのペロブスカイト半導体は、励起子の束縛エネルギーが小さく、光吸収により励起子ではなく自由電子を生成することを初めて見出し、本太陽電池の発電原理に関する重要な知見を与えた。

研究テーマ B「ドナー骨格の開発」

トリアリールアミン骨格は有機色素の代表的なドナー骨格として広く用いられている。本研究では、トリアリールアミン骨格の二つのフェニル基にオクチル基やヘキシル基といった長鎖アルキル基あるいはアルコキシ基を導入したトリアリールアミン誘導体を合成し、これらを

用いた一連のモデル色素の合成を行った。

また、固体型の太陽電池への展開を指向して、トリアリールアミン骨格の三つのアリール基のうち二つを酸素で架橋した準平面型の骨格を独自に設計・開発した。分子内芳香族求核置換反応を鍵反応に用いた効率的合成法を開発し、大量スケールでの合成ルートも確立した(特許 1、3、5)。この準平面型構造を用いたモデル化合物として、一連の二量体を合成し、その基礎特性および固体での構造特性、電荷輸送特性を明らかにした。その結果、1) 周辺に導入した置換基の電子効果により、酸化電位が制御可能であること、2) 準平面型構造を用いることで、分子間で骨格がはまり込む形で、分子が on-top 型に π スタックした構造をとること、3) π スタック方向に高い電荷移動特性を示すこと、さらには、4) 真空蒸着で作製したフィルムは、アモルファス膜であるにもかかわらず、移動度に高い異方性を示し、基板に対して垂直方向に水平方向に比べて約3倍高い移動度を示すことなど、準平面構造を用いる特徴を見出すことができた(文献5、特許 3、特許 5、Fig. 4)。

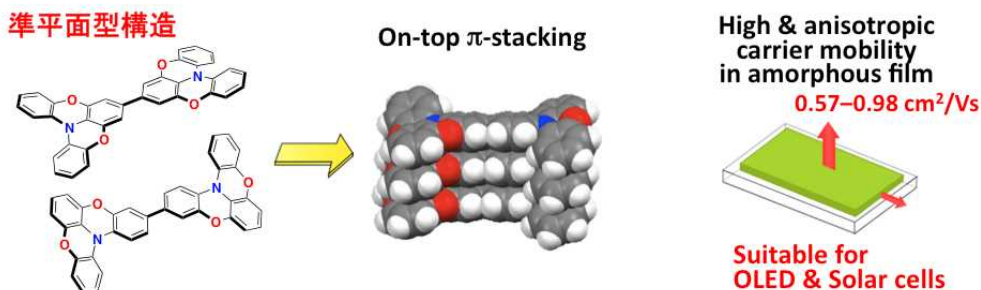


Fig. 4. 準平面型構造を用いた有機半導体材料開発.

これらの成果に基づいて、塗布型の正孔輸送性材料を新たに設計・開発した。アルコキシ基をもつ準平面構造をアズレン骨格に4つ導入した座布団型材料を合成し、これを p 型のバッファ層に用いたペロブスカイト太陽電池を作製し、その特性を評価した。その結果、従来の標準材料である Spiro-OMeTAD を用いた場合に比べて、1.2 倍に光電変換効率が向上し、16.5%の効率を得ることに成功した(文献 6、特許 10、Fig. 5.)。関連の比較化合物も合成紙、これらとの基礎特性および太陽電池特性を詳細に比較することで、ペロブスカイト太陽電池の高効率化に必要な正孔輸送性材料の基礎物性の詳細を明らかにし、p 型バッファ層材料開発のための明確な分子設計指針を提唱した(文献 6)。

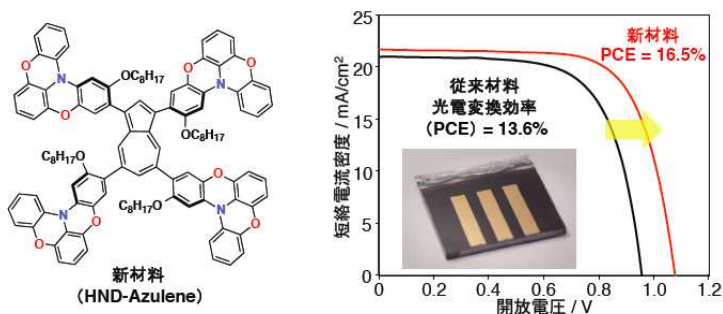


Fig. 5. 座布団型有機半導体材料とペロブスカイト太陽電池特性.

研究テーマ C-1「スパーサー骨格の開発」

色素増感型太陽電池用色素材料のための π スパーサー骨格として、3,3'-ビスヘキシルビチオフェンの他、ビチオフェン、アルキル被覆型ビチオフェン、およびビスチエニルジケトピロロピロール骨格(DPP)を用いた一連の誘導体を合成した。

ビチオフェン誘導体での比較では、母体のビチオフェンを用いた場合では、ヘキシル置換体を用いた場合に比べて、IPCE スペクトルが長波長シフトし、短絡電流密度が大きくなる一方で、開放電圧は低下することがわかった。これは、母体ビチオフェン骨格では、より平面性が高くなる一方で、被覆効果が小さいため TiO_2 上で分子の凝集が生じているためであると考えられる。一方で、アルキル基で被覆されたビチオフェン誘導体を用いた場合は、短絡電流密度および開放電圧も向上し、7%を越える光電変換効率を得ることができた。

また、より長波長領域まで吸収をもつ色素材料として、DPP を π スパーサー骨格に用いた湯導体についても合成した。その結果、ビチオフェン骨格を用いた場合に比べて、吸光係数の増大を伴って吸収ピークは大きく長波長シフトし、650 nm を越える領域に吸収ピークをもつことがわかった。実際に、この色素を用いて色素増感型太陽電池を作製したところ、 π -ブチルピリジン(TBP)を含む一般的な条件では、IPCE スペクトルでは 30%程度であったが、短絡電流 TBP を取り除くことで IPCE が 80%にまで著しく向上することを見出した。IPCE スペクトルは 900 nm にまで及び、20 mA/cm^2 を越える高い短絡電流密度を得ることに成功した(特許 7、Fig. 6.)。これは、有機色素を用いた色素増感型としては高い値であり、本色素の有用性を示す結果である。

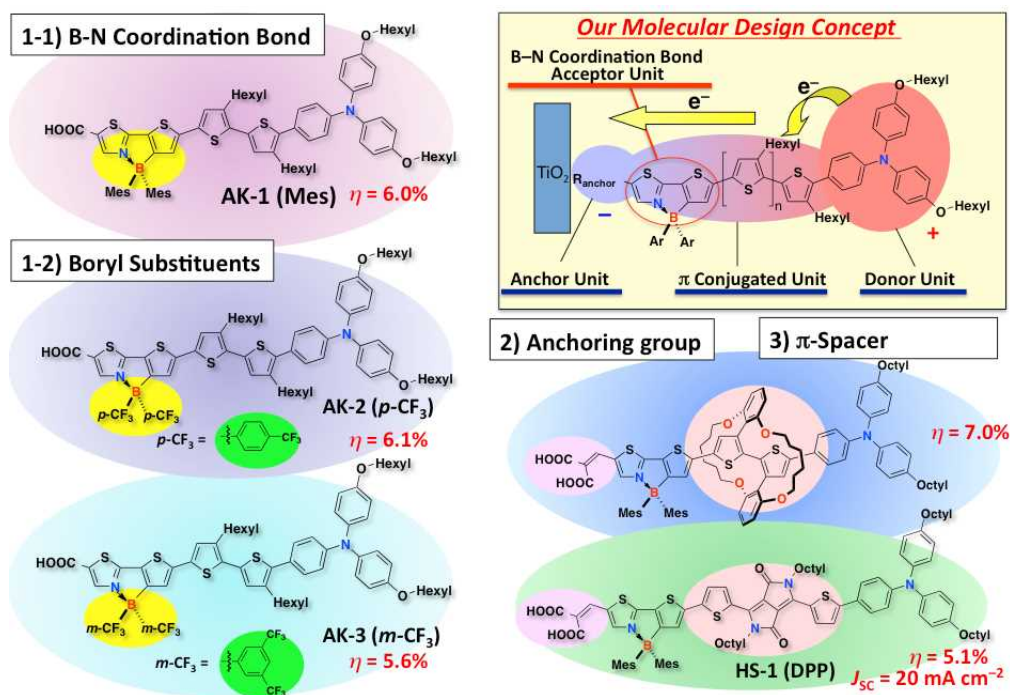


Fig. 6. 一連の有機色素と光電変換特性.

研究テーマ C-2「有機半導体ポリマー材料の開発」

ペロブスカイト太陽電池の p 型バッファ層材料として、Spiro-OMeTAD などの低分子系有機

半導体材料の他、トリアリールアミンのポリマー(PTAA)などの有機半導体ポリマー材料が用いられている。PTAA の高い正孔輸送特性に起因して、高い光電変換効率が得られることが報告されている。そこで、本研究では、これまでに開発してきた酸素架橋型トリアリールアミン骨格が、その準平面型構造に起因して密なパッキング構造を形成し、高い正孔輸送特性を発現することに着目し、この骨格を様々な π -共役スペーサーで連結した一連の有機半導体ポリマー材料を設計・開発した(特許 14)。光電子分光法により、これらの材料の薄膜での HOMO 準位を測定したところ、 $-4.96\text{ eV} \sim -5.30\text{ eV}$ とペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)の価電子帯準位(-5.45 eV)より 0.15 eV 高い準位をもち、ペロブスカイト層からの効率的に正孔を取り出すことができることが示唆された。実際に、マイクロ波電荷移動度測定(TRMC)を用いて、ペロブスカイト層から各ポリマー材料への正孔の注入効率を調べたところ、いずれもペロブスカイト層から効率的に正孔を取り出す能力を有することが確認された。実際にこれらの有機半導体ポリマーを p 型バッファ層に用いたペロブスカイト太陽電池を試作し、特性を評価したところ、良好な光電変換特性を示した。合成した一連の有機半導体ポリマー材料のうち、ベンゼン環をスペーサー骨格として用いた材料では、p 型バッファ層に LiTFSI 塩を添加せず単体で用いた場合でも 12.1%の光電変換効率を示すことが明らかになった。一般的に用いられているトリアリールアミンのポリマー(PTAA)では LiTFSI 塩の添加が無い同条件下では光電変換効率は曲線因子の著しい低下($\text{FF} = 0.77 \rightarrow 0.36$)を伴って光電変換効率が 7.1%まで減少してしまうことと対照的である。p 型バッファ層に添加する LiTFSI 塩がデバイスの劣化の原因の一つとして考えられており、単体で p 型バッファ層として機能する本有機半導体ポリマー材料を用いることで、本太陽電池の長寿命化が実現できるものと期待できる。

研究テーマ D-1「アンカー骨格の開発」

従来の色素増感型太陽電池で用いられている有機色素材料では、その多くがシアノアクリル基などの強い電子求引基をアンカー骨格として用いられたものである。独自の電子受容性骨格を用いた本分子系では、電子受容性を向上させることが可能である。これにより様々な置換基をアンカー骨格として用いることが可能である。本研究では、アンカー骨格として、シアノアクリル基の他、カルボキシル基、ビスカルボキシル基など様々な骨格をアンカー骨格に用いた有機色素を合成し、色素の吸着安定性という観点から、これら进行评估した(Fig. 1)。その結果、これらのうちビスカルボキシル基を用いた場合、最も良い吸着特性を示すことを見出した(特許 6)。

研究テーマ D-2「新たなペロブスカイト材料への展開」

ペロブスカイト材料(APbI_3)の A サイトカチオンとしてホルムアミジウムカチオン(FA)をもつ材料に関しても、材料の特性解明を進めた。その結果、DMF 溶液から再結晶することで、 FAPbI_3 に二分子の DMF が組み込まれた錯体を単離することに成功した。熱分析測定の結果、本錯体も加熱により溶媒分子の放出を伴ってペロブスカイト構造(FAPbI_3)を形成することが確認され、ペロブスカイト層形成のための高純度材料として利用できることを見出した(特許 13)。本材料も、近く国内メーカーよりペロブスカイト太陽電池用試薬として販売される予定である。

3. 今後の展開

本研究を通して、有機系太陽電池の高効率化のためには、 π 軌道の精密制御に基づいた有機半導体材料の開発が重要であることを実証することができた。今後も、独自の分子設計指針の提唱とこれに基づいた有機半導体材料開発に精力的に取り組んでいきたい。

本研究により、ペロブスカイト型太陽電池の光電変換特性とその高効率化に関して、用いる材料の高純度化、及び、溶液法において生成し得る中間体の構造・物性解明といった「化学的な視点からのアプローチ」の重要性を示すことができた。これらに基づいて、太陽電池素子のそれぞれの層の作製法を最適化することで、さらに高い光電変換効率を実現できるものと確信する。今後は、本研究で示したアプローチをさらに発展させ、非鉛系のペロブスカイト材料を含む MAPbI_3 以外の光吸収半導体材料を用いた系にも展開していきたい。本研究で得た成果をもとに、引き続き国内企業との共同研究を進め、有機系太陽電池の実用化に向けた応用研究へと発展させていきたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究は、人類の最重要課題の一つである将来のエネルギー問題に対して、材料化学の立場から、いかに貢献できるかを考え提案したものであります。有機系太陽電池の高効率化には、 π 軌道の精密制御に基づいた新規材料開発が重要であるという観点から、一連の有機系色素材料および有機半導体材料の開発とこれらを用いた太陽電池の特性評価に精力的に取り組みました。これまでに、本研究で得られた成果に関して、国内外の学会において 100 件を超える招待講演を行うとともに、プレスリリースを通して多くのメディア(28 件)にも取り上げて頂きました。太陽電池研究の分野にインパクトを与える成果を得ることができたものと思っております。

また、本研究の社会・経済への波及効果という点では、これまでに得た成果をもとに、国内企業 18 社と共同研究を開始し、実用化に向けた応用研究にも展開しております。実際に、本研究で開発した材料のいくつかは、すでに国内メーカーから販売が開始され、現在、本太陽電池分野における標準材料として国内外で広く利用されている状況にあります。

自身の「研究の視点」の変化という観点から振り返ってみますと、本さがけに参画する前は、有機合成化学、構造有機化学、典型元素化学を専門として主に基礎研究を中心に研究を進めてきましたが、本さがけ研究において、太陽電池の実用化という社会実装としての出口を見据えて研究を展開したことで、基礎から応用までの広い視点をもつことができるようになりました。

また、本さがけ領域では、領域会議で様々な分野の研究者との間での活発な議論を通して、異分野融合研究を推進することができました。特に、平成 25 年度に、研究総括の早瀬先生の提案で開始した「成果結集共同研究プロジェクト」は、異分野の研究者の融合という本領域の特徴を最大限に活かしたものであり、本プロジェクトのおかげで、新型太陽電池として急速に注目を集めたペロブスカイト太陽電池研究を国内でもいち早く開始することができました。その成果は、さがけ研究者間での多くの共著論文として結実しております。また、本領域での研究者との議論をきっかけに、「次世代太陽電池研究会」を立ち上げること

もできました。本研究会は、開催の度に多くの参加者を集め、太陽電池研究の次世代を担う若手研究者のネットワーク構築の場へと発展しています。私自身、これらの活動を通して、リーダーシップを育むことも出来たのではないかと思います。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

これまで物性、プロセスの観点から高効率化を達成した報告は多くあるが、マテリアルの観点からペロブスカイト型太陽電池の高効率化にアプローチし、20%の効率を達成したことは大きく評価できる。

現状では不足している点はないが、今後さらにオリジナリティを発揮した新しい太陽電池の提案、実証に貢献してほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Z. Zhou, A. Wakamiya, T. Kushida, and S. Yamaguchi, Planarized Triarylboranes: Stabilization by Structural Constraint and Their Plane-to-Bowl Conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4529-4532 (2012). (マイナビニュース、日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報、中日新聞、*Angew. Chem.*誌ハイライトなどで紹介)
2. A. Wakamiya, T. Murakami, and S. Yamaguchi, Benzene-fused BODIPY and fully-fused BODIPY dimer: impacts of the ring-fusing at the b bond in the BODIPY skeleton, *Chem. Sci.*, **4**, 1002-1007 (2013).
3. H. Shimogawa, H. Mori, A. Wakamiya, Y. Murata, Impacts of Dibenzo- and Dithieno-Fused Structures at the b, g Bonds in the BODIPY Skeleton, *Chem. Lett.* **42**, 986-988 (2013).
4. A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Ogomi, S. Hayase, Y. Murata, Reproducible Fabrication of Efficient Perovskite-based Solar Cells: X-ray Crystallographic Studies on the Formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Layers *Chem. Lett.* **43**, 711-713 (2014). (高被引用論文 (Thomson Reuters)、日刊工業新聞、化学工業日報で紹介)
5. A. Wakamiya, H. Nishimura, T. Fukushima, F. Suzuki, A. Saeki, S. Seki, I. Osaka, T. Sasamori, M. Murata, Y. Murata, H. Kaji, On-Top π -Stacking of Quasiplanar Molecules in Hole-Transporting Materials: Inducing Anisotropic Carrier Mobility in Amorphous Films, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 5800-5804 (2014), (マイナビニュース、日刊工業新聞、ワイリーサイエンスカフェ、京大ホームページ、月刊化学 2014 年7月号で紹介)
4. Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Solar Cell

Applications, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 136 , 11610-11613 (2014). (高被引用論文 (Thomson Reuters), <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 誌で Spotlight として紹介、日刊工業新聞、マイナビニュースなどで紹介)
5. Yamada, T. Yamada, L. Q. Phuong, N. Maruyama, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, Y. Kanemitsu Dynamic Optical Properties of CH ₃ NH ₃ PbI ₃ Single Crystals As Revealed by One- and Two-photon Excited Photoluminescence Measurements <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 137 , 10456-10459 (2015).
6. H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, Hole-Transporting Materials with a Two-Dimensionally Expanded π -System around an Azulene Core for Efficient Perovskite Solar Cells <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 137 , 15656-15659 (2015). (京都新聞、京大ホームページ、マイナビニュース、アルファステーション(ラジオ)などで紹介)

(2)特許出願

研究期間累積件数:14 件

1.

発 明 者: 若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、福島達也、梶 弘典

発明の名称: 準平面型トリアリールアミン骨格を含む有機材料およびその製造方法

出 願 人: 九州大学

出 願 日: 2011/3/3

出 願 番 号:特願2011-46888

2.

発 明 者: 若宮淳志、谷口拓弘、村田靖次郎、ジョアン・ティング・ディー、瀬川浩司

発明の名称: 有機色素材料およびそれを用いた色素増感型太陽電池

出 願 人: 京都大学

出 願 日: 2011/3/10

出 願 番 号:特願2011-53597

3.

発 明 者: 若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、福島達也、梶 弘典

発明の名称: 新規化合物・電荷輸送材料および有機デバイス

出 願 人: 九州大学

出 願 日: 2011/9/5

出 願 番 号:特願2011-193294

4.

発 明 者: 山口茂弘、若宮淳志

発明の名称: π 共役有機ホウ素化合物及びその製造方法

出 願 人: 名古屋大学

出 願 日: 2011/9/8

出 願 番 号:特願 2011-196567

5.

発 明 者: 若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、福島達也、梶 弘典

発明の名称: 新規化合物、電荷輸送材料および有機デバイス

出願人: 九州大学

出願日: 2012/3/2

出願番号: PCT/JP2012/055287 (WO 2012118164)

6.

発明者: 若宮淳志、谷口拓弘、村田靖次郎、ジョアン・ティン・ディー、瀬川浩司

発明の名称: 有機色素材料及びそれを用いた色素増感型太陽電池

出願人: 九州大学

出願日: 2012/3/9

出願番号: PCT/JP2012/56205 (WO 2012121397)

7.

発明者: 若宮淳志、遠藤 克、下河広幸、村田靖次郎

発明の名称: 有機色素材料及びそれを用いた色素増感太陽電池

出願人: 京都大学

出願日: 2013/3/1

出願番号: 特願2013-044626

8.

発明者: 若宮淳志、遠藤 克、村田靖次郎

発明の名称: ペロブスカイト型太陽電池の製造方法

出願人: 京都大学

出願日: 2014/1/21

出願番号: 特願 2014-008540

9.

発明者: 若宮淳志、佐藤 基、村田靖次郎

発明の名称: ポリマー、光吸収材料、光電変換材料、電荷輸送材料、有機太陽電池用材料および化合物

出願人: 京都大学

出願日: 2014/3/11

出願番号: 特願 2014-48097

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)
招待講演等(抜粋)

1. 若宮淳志、
「軌道の広がりこだわった機能性 π 電子材料開発」、
有機エレクトロニクス研究会、2011 年 12 月 16 日
2. 若宮淳志、
「 π 軌道の精密制御に基づく機能性 π 電子材料開発」、
近畿化学協会ヘテロ原子部会第3回懇話会、2012 年2月10日
3. 若宮淳志、西村秀隆、福島達也、村田靖次郎、梶 弘典、
「分子構造制御に基づく機能性 π 電子材料の開発」、
CREST 有機太陽電池シンポジウム、京都大学、2012 年 7 月 13 日
4. 若宮淳志、
「DFT 計算を用いた有機電子材料の分子設計と開発」
近畿化学協会コンピュータ化学部会 公開講演会(第 85 回例会)大阪、2012 年 11 月 6 日
5. Atsushi Wakamiya
"Molecular Design for Organic Electronics Materials"
Fluorofest Workshop 2012、京都 HORIBA、2012 年 11 月 8 日
6. 若宮淳志、
「機能性 π 電子材料の分子設計:構造制御と機能発現」、
第 17 回ユニバーサルソーラーセル研究会、山形大学、2012 年 11 月 9 日
7. 若宮淳志、
「軌道の精密制御に基づく有機太陽電池の基盤材料開発」、
第3回有機太陽電池研究会、和歌山大学、2012 年 12 月 13 日
8. 若宮淳志、
「DFT 計算を用いた機能性 π 電子材料の分子設計と開発」、
第4回協定講座シンポジウム「計算化学と材料科学の融合」、神戸大学、2013 年 12 月 19 日
9. 若宮淳志、
「電子構造の精密制御に基づいた色素増感型太陽電池のための新色素開発」、
第93回日本化学会春季年会 ATP 企画「太陽光発電技術の現在と未来」、立命館大学、
2013 年 3 月 23 日
10. 若宮淳志、
「有機材料の分子設計～農業に適した光吸収波長制御～」、
かずさ DNA 研究所シンポジウム「農業と太陽光発電の両立に向けて」、品川、2013 年 4 月 15 日
11. 若宮淳志、
「電子構造の精密制御に基づく有機電子材料開発」、
第37回有機電子移動化学討論会、岡山大学、2013 年 6 月 20 日
12. 若宮淳志、

「電子構造の精密制御に基づく有機色素材料開発」、
CREST 有機太陽電池シンポジウム、7 月 12–13 日

13. Atsushi Wakamiya

”Molecular Design for Organic Electronics Materials Based on Fine Tuning of the Electronic Structure”、

International Young Chemist Symposium on Functional π -Systems toward Molecular Electronics, 奈良先端大、2013 年 8 月 7 日

14. Atsushi Wakamiya, Hidetaka Nishimura, Tatsuya Fukushima, Yasujiro Murata, Hironori Kaji、

”Charge-transporting Materials Using Quasi-planar Structure as a Key Scaffold”、

SPIE, 2013 Optics + Photonics, San Diego. 2013 年 8 月 25 日

15. 若宮淳志、

「計算化学を利用した分子設計と有機電子材料開発」、第3回実験化学との交流シンポジウム、京都大学福井謙一記念研究センター、2013 年 11 月 5 日

16. Atsushi Wakamiya, Hiroyuki Shimogawa, Masaru Endo, Takuhiro Taniguchi, Yumi Nakaike, Eri Yoshida, and Yasujiro Murata、

”Design and Synthesis of Organoboron Dyes Using Diketopyrrolopyrrole as a π -spacer”

GPVC2013 & DSC-OPV8, Busan、2013 年 11 月 24 日

17. 若宮淳志、

「有機太陽電池材料開発～分子設計の考え方～」

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会、京都テルサ、

平成 25 年 9 月

18. Atsushi Wakamiya, Hiroyuki Shimogawa, Masaru Endo, Takuhiro Taniguchi, Yumi Nakaike, Eri Yoshida, and Yasujiro Murata、

”Design and Synthesis of Organoboron Dyes Using Diketopyrrolopyrrole as a π -spacer”

GPVC2013 & DSC-OPV8, Busan 韓国、平成 25 年 11 月

19. 若宮淳志、

「機能性 π 電子系材料の開発～分子設計の考え方～」

近畿大学理工学部講演会、近畿大学、平成 25 年 12 月

20. 若宮淳志、

「ペロブスカイト型太陽電池の研究最前線～新規材料に求められるもの～」

京都大学化学研究所 全国共同利用研究拠点セミナー、京都大学、平成 26 年 1 月

21. 若宮淳志、

「有機エレクトロニクス材料のための分子デザイン」

第12回 京都大学 宇治キャンパス産学交流会、京都大学、平成 26 年 2 月

22. 若宮淳志、

「ペロブスカイトを用いたハイブリッド太陽電池の研究開発の現状」

新化学発展協会 エネルギー・資源技術部会エネルギー分科会 技術セミナー

「ハイブリッド太陽電池①」、東京、平成 26 年 2 月

23. Atsushi Wakamiya、

“X-ray Crystallographical Approach toward Reproducible Fabrication of Efficient Perovskite Solar Cells”

10th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, Tokyo Tech Front,
Tokyo Institute of Technology, 平成 26 年 3 月

24. Atsushi Wakamiya,

“Molecular Design for Organic Electronics Materials: Fine Tuning of the Electronic Structure” Institute for Chemical Research International Symposium (ICRIS)2014、京都、

平成 26 年 3 月

25. 若宮淳志、

「ペロブスカイトを用いたハイブリッド太陽電池の研究開発最前線」

東京大学 先端科学技術研究センター 講演会、東京大学、平成 26 年 3 月

26. 若宮淳志、

「ペロブスカイト材料の X 線結晶構造解析と光電変換高効率化」

日本化学会 ATP セッション「資源・次世代エネルギーと環境」、名古屋大学、
平成 26 年 3 月

27. Atsushi Wakamiya,

“Design and Development of Organic Electronics Materials Based on Fine-Tuning of the Electronic Structures,

The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2014)、Tokyo University of Agriculture and Technology、平成 26 年 5 月

28. 若宮淳志、

「ペロブスカイトを用いたハイブリッド太陽電池：最新の研究開発動向」

新化学発展協会 エネルギー・資源技術部会エネルギー分科会技術セミナー

「ハイブリッド太陽電池②」、東京、平成 26 年 5 月

29. Atsushi Wakamiya,

“Reproducible Fabrication of Efficient Perovskite-based Solar Cells: X-ray Crystallographic

Studies on the Formation of Perovskite Layers”,

SISF 2014 (Sungkyun International Solar Forum 2014), July 3–July 5, 2014, Seoul Korea,

30. 若宮淳志、

「有機－無機ハイブリッド太陽電池：二段階成膜法を用いた高効率セルの作製」

第 10 回有機太陽電池シンポジウム－高性能化と新たな用途展開－

宇治、2014 年 7 月 17–18 日

31. Atsushi Wakamiya,

“Recent Progress of Perovskite Solar Cells”

19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds ICTMC, Niigata,
2014. 9.2. (9/1–9/5)

32. 若宮淳志、

「ペロブスカイト型太陽電池：材料の X 線結晶構造解析と光電変換の高効率化」

光機能材料研究会、平成 26 年 9 月 19 日、東京大学

33. Atsushi Wakamiya,
“Organic Electronics Materials Using Quasipolar Structure as a Key Scaffold”
From Carbon-Rich Molecules to Carbon-Based Materials、
2014. 9.22-25. Mazagan Beach Resort, El Jadida, Morocco
34. Atsushi Wakamiya,
“Development of Organic Photovoltaic Materials Based on Fine-tuning of Their Electronic Structure”
International Symposium on “OptoBioTechnology”、2014. 10. 4. 名古屋工業大学
35. 若宮淳志、
「ペロブスカイト型化合物を光吸収材に用いたプリンタブル太陽電池」
高分子学会「ポリマーフロンティア 21」
次世代印刷技術と高分子材料～プリンテッドエレクトロニクスへの展開～、
平成 26 年 10 月 17 日、東京工業大学
36. Atsushi Wakamiya, Hidetaka Nishimura, Yasujiro Murata
Materials for Organic Electronics Using Quasipolar Structure as a Key Scaffold
The 1st International Symposium on Interactive Material Science Cadet Program、
平成 26 年 11 月 16-19 日、大阪
37. 若宮淳志
「ペロブスカイト型太陽電池～見えてきた課題と展望～」
高分子学会関東支部湖北地区懇話会「有機エレクトロニクス最前線」、
平成 26 年 11 月 21 日、神奈川大学
38. Atsushi Wakamiya
“Solution Process for Fabrication of Perovskite-based Solar Cells: A X-ray Crystallographic Study”
WCPEC-6 Satellite Meeting /JST PRESTO Session “Perovskite Solar Cells”,
2014.11.22. Kyoto
39. 若宮淳志
「有機化学の視点から挑むペロブスカイト型太陽電池」
2014KIPS 若手高分子シンポジウム「異分野研究を通じた高分子科学の論究」、
京都大学桂キャンパス、平成 26 年 12 月 12 日
40. 第 267 回新規事業研究会、東工大蔵前会館、平成 26 年 12 月 13 日
「ペロブスカイト型太陽電池：材料の特性と高効率化」
若宮淳志
41. Atsushi Wakamiya
Development of Organic Semiconductors toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells
IUPAC-2015, Busan, Korea, 2015. 8. 10.
42. 若宮淳志
「ペロブスカイト系太陽電池：高効率化にむけた取り組み」
日本学術振興会 平成 27 年度

第2回研究会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会」
ハイスループット材料分科会研究会 合同研究会
「ハライドペロブスカイト材料の基礎とスーパー太陽電池開発戦略」、
2015.8.20. 東京大学

43. 若宮淳志

「高効率ペロブスカイト太陽電池への挑戦」
近大若手シンポジウム～光と化学のフロンティア～、
平成27年9月3日、近畿大学

44. Atsushi Wakamiya, Hidetaka Nishimura, Masaru Endo, Yasujiro Murata

“Printable Solar Cells: Recent Progress on Perovskite Solar Cells”
The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials
(EAS7)、平成27年9月2-4日、大阪府立大学

45. 若宮淳志、西村秀隆、Anesh Gopal、丸山直輝、嶋崎 愛、中池由美、

阿波連知子、遠藤 克、石田直輝、佐伯昭紀、村田靖次郎
「ペロブスカイト太陽電池の高効率化にむけた有機半導体材料開発」
第64回高分子討論会、平成27年9月16日、仙台

46. 若宮淳志

「μ軌道の精密制御に基づく機能性材料開発」
第26回基礎有機化学討論会 野副記念奨励賞受賞講演、
平成27年9月25日、松山大学カンフルホール

47. 若宮淳志

「ペロブスカイト太陽電池の高効率化と有機半導体材料開発」
次世代有機太陽電池シンポジウム、「次世代有機太陽電池の動向と展望
～実験と理論の連携～」、首都大学東京、平成27年9月29日

48. 若宮淳志

「ペロブスカイト太陽電池：高効率化を目指した材料開発」
有機太陽電池研究コンソーシアム 第15回 定例研究会/
第3回プリンテッド・エレクトロニクス研究会(PE研究会)、
大阪大学、平成27年10月7日

49. 若宮淳志

「ペロブスカイト型太陽電池～課題と展望～」
第40回高分子同友会総合講演会、化学会館ホール、東京、平成27年10月22日

50. 若宮淳志

「有機無機ハイブリッド型太陽電池～合成化学からのアプローチ～」
第47回有機合成セミナー、大阪市立工業研究所、平成27年10月28日

51. 若宮淳志

「新型プリントابل太陽電池：ペロブスカイト太陽電池の研究最前線」
京都グリーンケミカル・ネットワーク～先進的創電システム～、
京都市成長産業創造センター、京都市、平成27年10月29日

52. Atsushi Wakamiya

“Structural Analysis of Key Intermediates in Fabrication Process of Perovskite Solar Cells

by Solution Method”

IEFM-2015, Songdo Convensia, Incheon, Korea, 2015. 11. 5.

韓国、平成 27 年 11 月 4-6 日

53. 若宮淳志

「太陽電池用材料と結晶成長技術の新展開」

日本学術振興会第 161 委員会第 93 回研究会プログラム

平成 27 年 11 月 27 日、名城大学 名駅サテライト

ペロブスカイト薄膜材料

54. 若宮淳志

2015年電気化学会関東支部セミナー

「ペロブスカイト型太陽電池の最新技術と開発動向」

東京大学 先端科学技術研究センター, 2015.12.3.

高性能化に向けた新規材料開発と構造解析

受賞

1. 平成 24 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞、平成 24 年4月 17 日
2. 第二回新化学研究奨励賞、平成 25 年 5 月 30 日
3. さきがけ「太陽光と光電変換機能」研究領域 総括賞、平成 25 年 12 月 19 日
4. 2015 新化学技術研究奨励賞ステップアップ賞、平成 27 年 5 月 27 日
5. 第 37 回(2015 年度)応用物理学会優秀論文賞、平成 27 年 8 月 27 日
6. 第 11 回野副記念奨励賞、平成 27 年 9 月 26 日

著書等

1. 若宮淳志、山口茂弘、「ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料」、
CMC 出版、監修:中條善樹, **2010**, 18-30.
2. 若宮淳志、「ホウ素の特性を利用した高発光性有機固体の開発」
光化学 **2012**, 43, 113-114.
3. 有機金属ハライドペロブスカイト材料のX線結晶構造解析
若宮淳志、山田泰裕、金光義彦
「ペロブスカイト型薄膜太陽電池の開発と最新技術」、
宮坂力、瀬川浩司編、第2編 第6章、技術教育出版、**2014**.
4. ペロブスカイト材料のX線結晶構造解析と光電変換効率の高効率化
若宮淳志
太陽エネルギー, **2014**, 40(4), 33.
5. ペロブスカイト半導体太陽電池
山田泰裕、若宮淳志、金光義彦
固体物理, **2014**, 49(9), 545-553.
6. 分子の形を電子物性に活かす-平面構造を鍵骨格に用いた電荷輸送性材料の開発

若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎

月刊化学, 2014, 69(11), 12-17.

7. 有機-無機ハイブリッド太陽電池

若宮淳志

黄槩, 2015, 42(2), 9-10.

8. 【特集】ペロブスカイト太陽電池の新たなる展開

塗布法によるペロブスカイト太陽電池の作製

Fabrication of Perovskite Solar Cells by Solution Method

若宮淳志

月刊ファインケミカル2015年7月号、2015, 44(7), 20-25.

9. 太陽光と光電変換機能-異分野融合から生まれる次世代太陽電池-

「第2章-11 準平面構造を鍵骨格に用いた有機半導体材料の開発」

若宮淳志

監修 早瀬修二、CMC出版、2016年1月28日

プレスリリース等

1. 平成 23 年 7 月、KYOTO UNIVERSITY Research Activities 2011, Vol.1, No.1.にて
「色素増感型太陽電池のための有機色素材料開発の成果」が紹介された。
2. 平成 24 年、京都大学 SACI (Office of Society-Academia Collaboration for Innovation)
Notable R&D for Technology Transfer で京都大学内研究者 14 名に選ばれ、英語版での
研究者紹介ビデオが放映
<http://www.saci.kyoto-u.ac.jp/en/video.htm>
3. 平成 24 年 2 月 28 日、JST プレス共同発表
「炭素材料にホウ素を組み込む新手法に成功-革新的な有機エレクトロニクス材料の開
発に向けて躍進-」
マイナビニュース、Yahoo ニュース、Chem Station で紹介
4. 平成 24 年 2 月 29 日、日経産業新聞 9 面
「平らな導電有機材、合成、太陽電池に活用も」
5. 平成 24 年 3 月 1 日、化学工業日報 5 面
「炭素材料にホウ素導入 太陽電池向け 電子輸送性が向上」
6. 平成 24 年 3 月 2 日、日刊工業新聞 17 面
「炭素材にホウ素固定化 電子輸送性有機材 高性能化に道」
7. 平成 24 年 3 月 2 日、鉄鋼新聞 7 面
「電子を流す新炭素材料開発へ JST が新技術」
8. 平成 24 年 8 月、平面ホウ素 π 電子系に関する研究が、*Angew. Chem., Int. Ed.*誌の
“Highlight”で紹介。
 (“Enforced Planarity: A Strategy for Stable Boron-Containing π -Conjugated Materials”,
 J. F. Araneda, B. Keue, W. E. Piers, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 9977.)
9. 平成 24 年 4 月 17 日、中日新聞 研究室発欄
「光で原子や分子を操りたい」
10. 平成 24 年 2 月 24 日、ワイリーサイエンスカフェ
「名古屋大・山口茂弘教授、京都大学化学研究所・若宮淳志准教授らの研究グループ

の論文が Chem. Asian. J. の VIP に」

11. 平成 26 年 3 月 26 日、日刊工業新聞 26 面
「太陽電池・有機 EL 向け有機材 溶けやすい骨格開発(京大)」
12. 平成 26 年 4 月 26 日、日刊工業新聞 レーザー欄
「名前で PR?」溶けやすい骨格の開発エピソードが紹介
13. 平成 26 年 4 月 28 日 京都大学プレス発表
「準平面型の骨格を用いた革新的有機半導体材料開発に成功—太陽電池の高効率化に期待—」
京大ホームページ
14. 平成 26 年 4 月 28 日、マイナビニュース
「京大、有機 EL 素子の高効率化に繋がる準平面型構造の有機半導体材料を開発」
15. 平成 26 年 4 月 28 日、ワイリーサイエンスカフェ
「京都大・若宮准教授らが「準平面型」骨格を用いた有機半導体材料の開発に成功、有機エレクトロニクスへの応用に期待(ACIE)」
16. 平成 26 年 5 月 1 日 日刊工業新聞 15 面
「固体状態で分子配列密に 高い電荷輸送特性 京大が有機半導体」
17. 平成 26 年 7 月 月刊化学7月号「フラッシュニュース」
「有機半導体の性能をよくする“準平面”構造」
18. 平成 26 年 8 月 7 日 マイナビニュース
「京大、次世代太陽電池材料ペロブスカイト半導体の電子の振る舞いを解明」
19. 平成 26 年 8 月 20 日 日刊工業新聞
「京大、ペロブスカイト半導体の電子状態を解明」
20. 平成 26 年 11 月 11 日 化学工業日報
「ペロブスカイト太陽電池塗布で変換効率 10%超」
21. 平成 26 年 10 月 22 日 日刊工業新聞 「拓く研究人」で紹介
「京都大学化学研究所准教授若宮淳志氏 ペロブスカイト太陽電池効率化」
22. 平成 27 年 4 月 13 日 日刊工業新聞 連載漫画「キラリ研究開発」で紹介
「ペロブスカイト太陽電池研究開発の最前線」
23. 平成 27 年 9 月 3 日 日刊工業新聞 「ペロブスカイト単結晶 京大、光の振る舞い解明」
24. 平成 27 年 11 月 18 日 化学工業日報 「ペロブスカイト太陽電池 東京化成、関連材料を拡充」
25. 平成 27 年 12 月 11 日 プレスリリース 「座布団型分子でペロブスカイト太陽電池の高効率化を実現—光電変換効率、従来材料比 20%増—」
26. 平成 27 年 12 月 11 日 マイナビニュース 「京大、“座布団型”の有機半導体材料で太陽電池を低コスト・高効率化」
27. 平成 27 年 12 月 11 日 日経電子版 「京大など、座布団型分子でペロブスカイト太陽電池の高効率化に成功」
28. 平成 27 年 12 月 13 日 京都新聞 「次世代太陽電池 実用化へ新素材 京大が開発、変換効率2割増、低コスト」