

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当て、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 TiO_2 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。

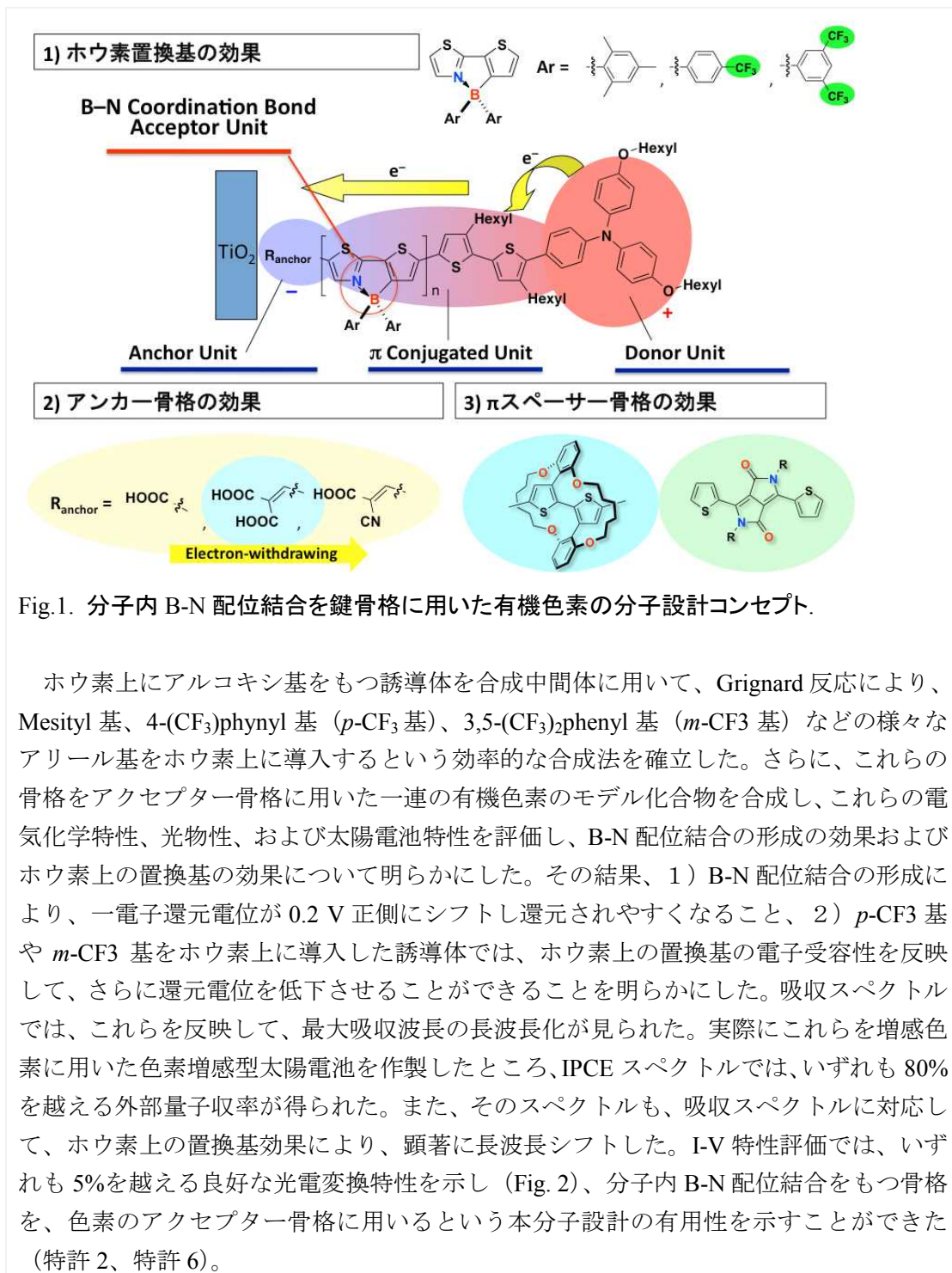
また、近年急速に注目を集めているペロブスカイト型太陽電池にもいち早く取り組み、A) 溶液法によるペロブスカイト層作製の過程で生じる中間体の構造解明をもとに、再現性よく高い光電変換効率を示す太陽電池の作製法の開発に成功した。B), C) 準平面型構造を鍵骨格にもつ独自の塗布型正孔輸送性材料を開発し、これを p 型バッファ層に用いることで、光電変換効率を 1.2 倍に向上させることに成功した。D) さらに、ペロブスカイト層に及ぼす溶媒の効果を系統的に調査することにより、高効率太陽電池の作製を可能にする「高純度化ペロブスカイト材料」の開発にも成功した。これらは国内試薬メーカーから市販化され、本太陽電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



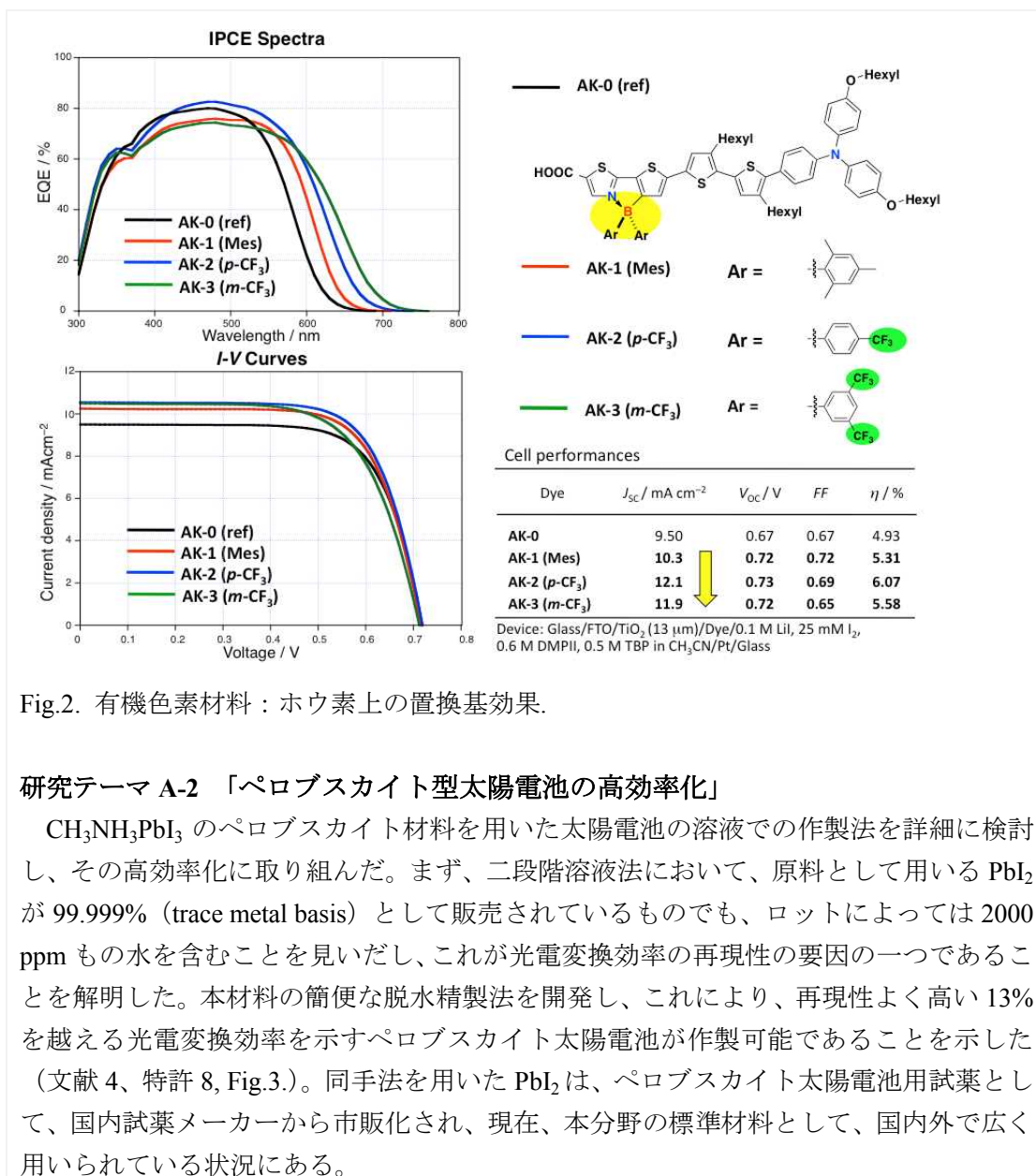


Fig.2. 有機色素材料：ホウ素上の置換基効果.

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。

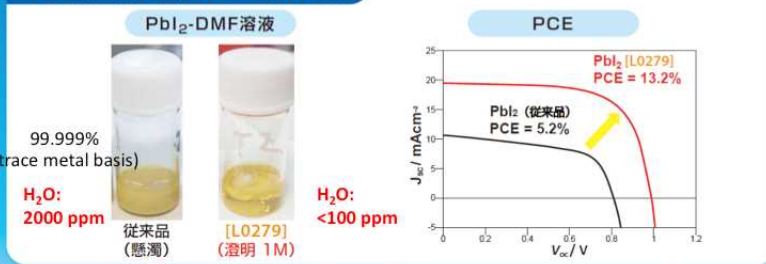
New 本分野の標準材料として世界中で利用 TCI

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



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, 特願 2014-008540, A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokitoh, 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： PbI_2 の脱水精製の効果.

ペロブスカイト ($CH_3NH_3PbI_3$) 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)。

$CH_3NH_3PbI_3$ および $CH_3NH_3PbBr_3$ 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）。

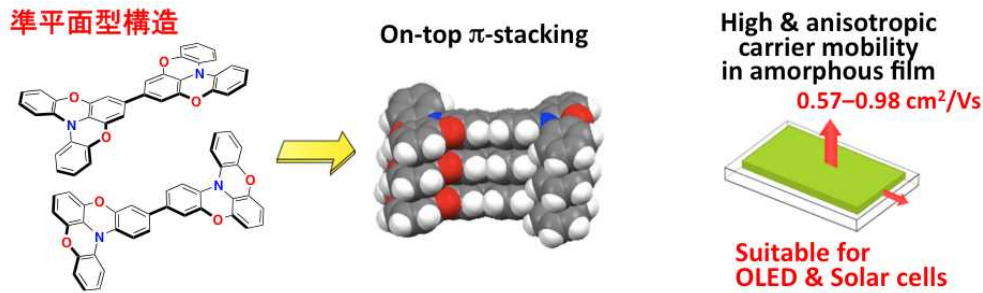


Fig. 4. 準平面型構造を用いた有機半導体材料開発。

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し、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）。

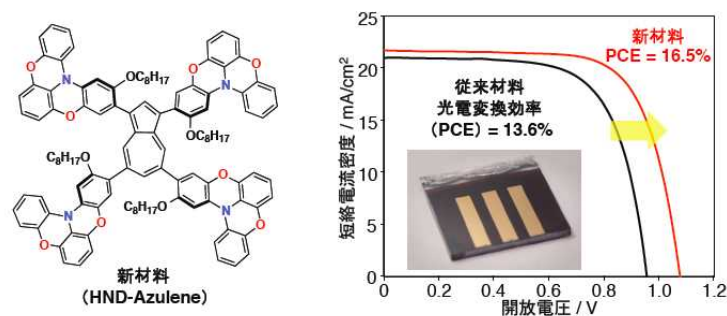


Fig. 5. 座布団型有機半導体材料とペロブスカイト太陽電池特性.

研究テーマ C-1 「スペーサー骨格の開発」

色素増感型太陽電池用色素材料のための π スペーサー骨格として、3,3'-ビスヘキシルピチオフェンの他、ピチオフェン、アルキル被覆型ピチオフェン、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。

ピチオフェン誘導体での比較では、母体のピ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、母体ピ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 TiO₂ 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ピ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 スペーサー骨格に用いた誘導体についても合成した。その結果、ピ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、*t*-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/cm² 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。

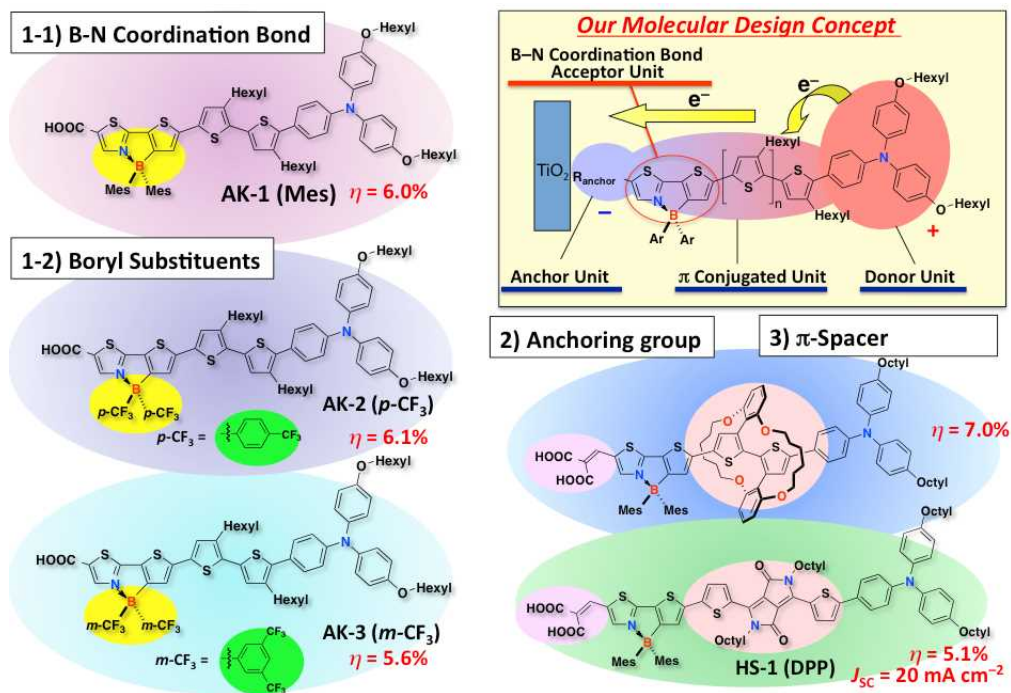


Fig. 6. 一連の有機色素と光電変換特性.

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、これらを実験した (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が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、本さき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、本さきがけ研究において、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, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 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、 <i>Angew. Chem.</i> 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, <i>Chem. Sci.</i> , 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, <i>Chem. Lett.</i> 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 |

<p><i>Chem. Lett.</i> 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)</p>
<p>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, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 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)</p>
<p>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)</p>
<p>5. Yamada, T. Yamada, L. Q. Phuong, N. Maruyama, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, Y. Kanemitsu Dynamic Optical Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals As Revealed by One- and Two-photon Excited Photoluminescence Measurements <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 137, 10456-10459 (2015).</p>
<p>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)</p>

(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 2 0 1 1-4 6 8 8 8

2.

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 2 0 1 1-5 3 5 9 7

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・テイング・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 Quasiplanar 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トブル太陽電池」
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～プリント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 Quasiplanar 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

「 π 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、松山大学カンファールホール

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 回プリントド・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

「新型プリントブル太陽電池：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

黄檗, 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」