

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」  
平成 20 年度採択研究代表者

|                |
|----------------|
| H24 年度<br>実績報告 |
|----------------|

吉川 暹

京都大学エネルギー理工学研究所・特任教授

有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究

## §1. 研究実施体制

### (1)「吉川」グループ

- ① 研究代表者: 吉川 暹 (京都大学エネルギー理工学研究所、特任教授)
- ② 研究項目
  - ・高分子・低分子ハイブリッドセルの開発

### (2)「大野」グループ

- ① 主たる共同研究者: 大野 敏信 (大阪市立工業研究所、理事 (研究担当))
- ② 研究項目
  - ・有機半導体の創製

### (3)「高橋」グループ

- ① 主たる共同研究者: 高橋 孝志 (東京工業大学理工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・コンビナトリアルライブラリー用モノマーの作製

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### (2-1) 高分子・低分子ハイブリッドセルの開発

#### a. ドナー／アクセプター複合体の開発

ドナー材料としては新規低バンドギャップポリマーを用い、アクセプターとしては、PC70BM を用いることによって、これまでの最高である、9.48%を得た(図1)。

有機ドナー/アクセプター複合体を活性層に使用した太陽電池を作製し、素子の光電変換効率向上に直結する種々の因子を検討してきた。平成24 年度からの高橋グループの参画により、狭バンドギャップで高い吸光係数をもち、HOMO レベルが深く、 $\pi$ -スタッキングによって長波長化してホール移動度を高め、低抵抗であるような p 型材料の分子設計戦略が展開可能となったので、大野グループおよび高橋グループとの三者連携により、理想的なキャリアパス構造の形成を図りつつある。

### ポリマーAの最適化で $\eta(\%)$ : 9.5%を実現

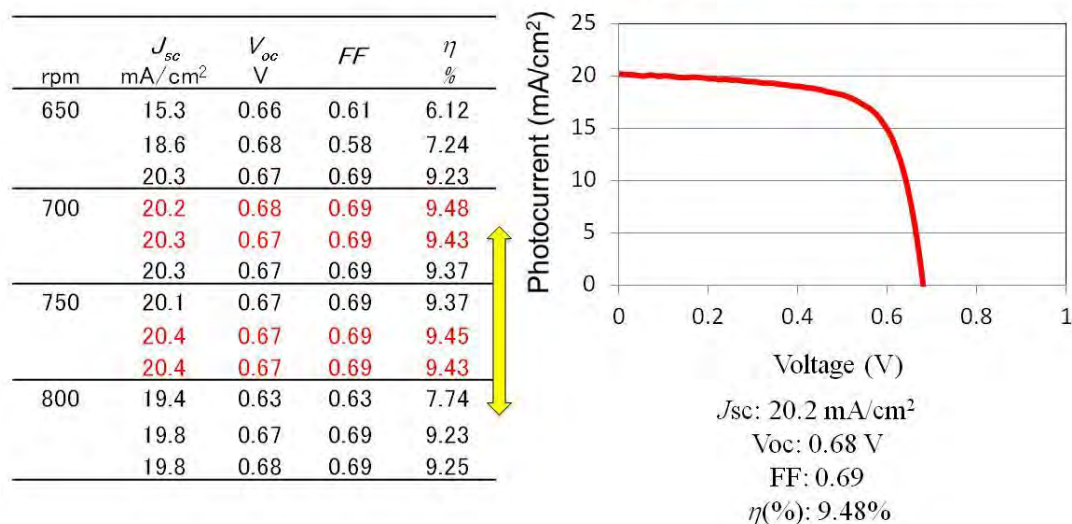


図1 新規低バンドギャップポリマー／PC70BM を用いた有機薄膜太陽電池の特性

これまで、吉川グループでは、新たに金属酸化物よりなる電子輸送層を発明し、セル構造の最適化により、フラーレン PCBM と、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)との組み合わせにより、4.1%と世界のトップの成果が得られたが、さらに新たなドナー材料を用いることで、アクセプター材料の条件を至適化することにより、それぞれ 4.8%, 5.63%, 7.68%の効率を得ることに成功した(図2)。この DA 交互共重合高分子ドナーシリーズは予測通り高い  $J_{sc}$  を示しており、それぞれ 12.5 mA cm<sup>-2</sup>, 12.3 mA cm<sup>-2</sup>, 16.7 mA cm<sup>-2</sup>であり、P3HT(9.72 mA cm<sup>-2</sup>)より高い値が得られた。今回、新たな DA ユニットより得られた Polymer-A/PC70BM からなる系を ETL, HTL を其々最適セ

ル構造とするとともに、高純度精製した PC<sub>71</sub>BM との組み合わせを最適化することによって、これまでで最高の効率 9.48%を達成した( $J_{sc}$  20.2 mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc}$  0.68 V,  $FF$  0.69,  $PCE$  9.48%)。

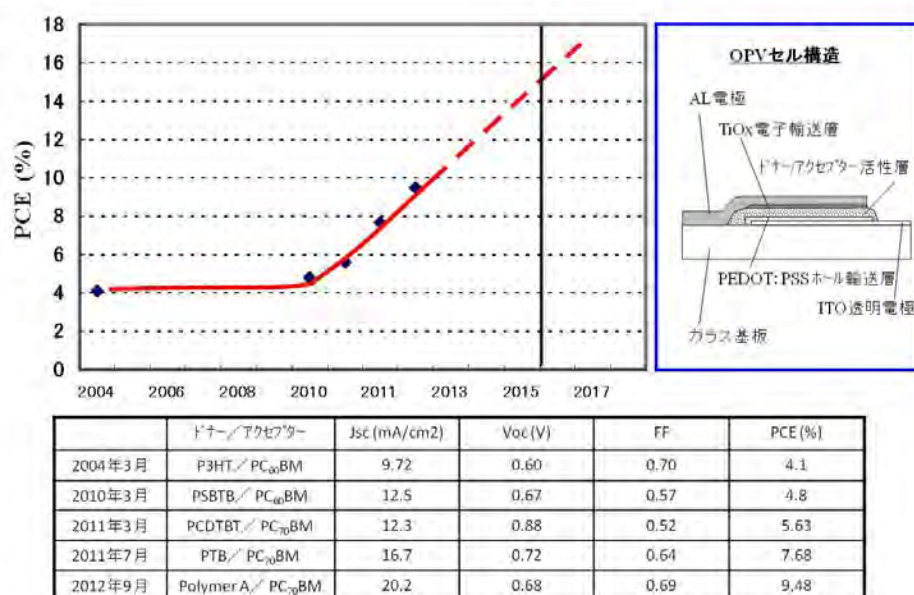


図2 有機薄膜太陽電池のセル特性向上の変遷

今後ともドナー/アクセプター複合体を活性層に使用した太陽電池を作製し、素子の光電変換効率向上に直結する種々の因子を検討することにより、早期 10%の効率達成を目指す。

#### b. バルクヘテロ構造の最適化

素子の光電変換特性の最適化には、多くの因子が関わってくることから、最適化には多くの素子を作成し評価する必要があり、時間と労力をとるプロセスとなっている。そこで、これらの試料を、組成の異なる薄膜を一度に調製することにより、迅速な最適化評価手法の開発が求められている。そのような方法として、これまでミスト法を展開し、組成の異なる活性層を同一基板上に形成することにより、最適活性が得られる組成を見出す方法を検討してきた。本年度は、この手法を確立するとともに、2次元的に展開することにより、迅速な最適化を可能とした。

スピコート法に代わる簡便かつロスの少ない塗布法として、超音波噴霧による非真空下での気相薄膜形成手法 (Fine channel mist spray deposition (FCMSD) 法)を開発した(特開 2012-114424)。FCMSD 法は、超音波噴霧ミストを利用するもので、超音波振動により霧化された原料溶液をキャリアガスで輸送し、特殊な構造をしたノズル部分で均一な流れとし、基板上に導き、成膜する。この方法は複合組成膜、傾斜機能膜を nm サイズで自由に制御でき、今後、あらゆる有機エレクトロニクスデバイス創製に応用可能な汎用性の高い成膜法である。本方法の開発により、多元セルでの大面積有機薄膜調製が可能となることから、新たに、化合物ライブラリー調製によりコンビケム評価法の実現に向け、平成 23 年度より検討を開始した。平成 24 年度は、ドナー

ポリマー(P3HT)とアクセプターフラーレン(PCBM)のP/N組成傾斜薄膜の特性を詳細に検討し、塗布量精密制御が可能であること、厚膜(30 nm x 10 回 = 300 nm)が高めのセル効率発現に効果的(rms 45 nm)であること、ジクロロベンゼン(ODCB)の付加的溶媒塗布が膜の均質化に有効であることを明らかにするとともに、図3のように FCMSD 法で作製した傾斜薄膜の素子特性評価から迅速な最適化に有効 (例 活性層 P/N 組成比 P3HT/PCBM = 1 : 0.9)であることを実証した[文献3、*Energy Technology*, **2013**, 1, 85-93 (DOI: 10.1002/ente.201200011)]。

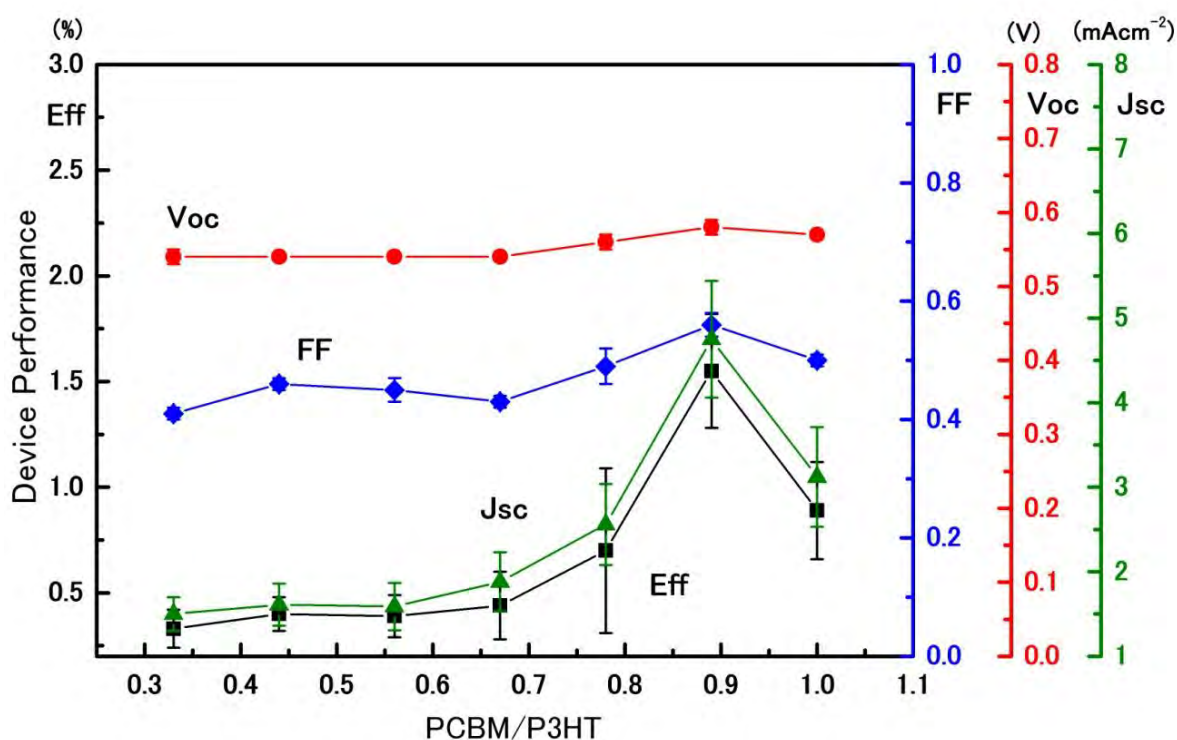


図3 FCMSD 法で作製した P3HT/PCBM 傾斜薄膜の素子特性

今後は、二次元マッピング評価システムの早期完成と、フラーレン誘導体合成、ドナー／アクセプターの組合せを系統的に調査し、有機・無機系の電子輸送材料などのセル構成材料に様々な工夫を凝らすことでエネルギー変換効率 10%をめざし、さらには効率15%の実現に向けてセル構造の精密 3 次元化を検討する。

### c. 超階層ナノ構造セルの開発

超階層ナノ構造セルでは、HTL, ETL のキャリア層を相互間入型とすることにより、有機半導体の小さなキャリア輸送能の問題を解決することにより、効率の大幅な向上を期待している。これまで、電子輸送層としては、TiO<sub>2</sub> の1D ナノロッドの利用を進めてきたが、ホール輸送層の開発については、十分な検討が出来ないままであった。今年度は、ホール輸送層である PEDOT:PSS

ポリマーブラシの高性能化としてビニルスルホン酸のブラシ化を目指した研究を進め、PSS よりも優れた特性を得ることが出来た。

ビニルスルホン酸は分子体積が PSS に比較して小さいことから、よりコンパクトなブラシを形成しうるものと期待できることからビニルスルホン酸を調製し、これをベースにポリマーブラシの PVSA 生成を図った。調整法としては、まず、ITO 界面をシランカップリング剤により処理しアミノ化した後、これを Br に変換し、リビングラジカル重合により VSA のポリマーを調製した。これと EDOT に浸漬しイオン対を形成させた後、電解重合 PEDOT を調製した。

これまでのポリスチレンスルホン酸ポリマーブラシ PSS では、EDOT の重合は化学酸化重合によるものであったが、今回は、電解重合を新たに試みた結果、これがより簡便な重合法として期待できるものであることがわかった。

Si カップリング剤濃度と電解重合時間を変化させたところ、前者の高い濃度で、重合時間を上げることで、最もいいブラシが形成された。効率は、PSS の 1.22% に比較して 1.80% と向上した。しかし、PEDOT:PSS コロイドである、PT100 に比較すると未だ十分な効率は得られておらず(図4)、今後更なる高効率化が必要とされる。

## PVSA-NH<sub>4</sub>ポリマーブラシの創製

モノマーVSA ; CH<sub>2</sub>=CH-SO<sub>3</sub>H

### (1)VSAポリマーブラシ作成方法

ITOガラス ITO面NH<sub>2</sub>化 表面Br化 VSAポリマーブラシ重合

EDOTで電解重合処理 PCBM/P3HT塗布 太陽電池

### (2)太陽電池特性評価

|                              | VSA1 | VSA2 | VSA3 | PSSEt※ | PT100 比較 |
|------------------------------|------|------|------|--------|----------|
| Si カップリング剤濃度 (%)             | 0.1  | 0.1  | 0.01 |        |          |
| EDOT の電解重合時間 (秒)             | 2    | 10   | 10   |        |          |
| 変換効率 (%)                     | 1.12 | 1.80 | 1.45 | 1.22   | 2.40     |
| 短絡電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> ) | 7.36 | 7.45 | 7.40 | 6.84   | 7.23     |
| 開放電圧 (V)                     | 0.36 | 0.51 | 0.49 | 0.47   | 0.57     |
| 曲線因子 (FF)                    | 1.12 | 0.47 | 0.40 | 0.37   | 0.58     |

※ブラシ内部でPEDOTを化学酸化重合で合成

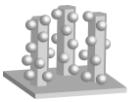
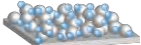
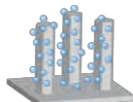
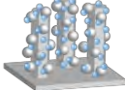
図4 ポリビニルスルホン酸のポリマーブラシ作製と有機薄膜太陽電池特性

#### d. 高分子ハイブリッドセルの創製

ITO 基板上に作製した ZnO ナノロッドアレイの表面に、低分子有機色素[Ru 錯体 N719, インドリン系色素 D205, クマリン系色素 NKX-2677, または Squaraine]を吸着させて表面の濡れ性を

改質すると、界面抵抗が改善される。この ZnO を用いて、ITO/ZnO/P3HT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag という構成の逆型有機無機ハイブリッド太陽電池を作製すると、色素未修飾の場合と対比してその変換効率が向上する。このとき、低分子有機色素の双極子モーメントの向きと大きさは、デバイスの開放電圧の大小に影響を及ぼすことと、色素の吸収極大波長と吸光係数が外部量子収率や短絡電流密度の増大に関わることを平成 23 年度に明らかにしており、色素未修飾の場合と対比して開放電圧が倍増し(D205), 短絡電流密度が 4 倍増大する(Squaraine)ことを既に公表している(*J Phys Chem C* **2011**, *115*, 23809)。平成 24 年度は、ZnO ナノ微粒子とナノロッドアレイを組合せ、階層的にナノ構造を構築した場合のセル特性を比較した(表1)。その結果、ナノ粒子とナノロッドアレイの組合せ及び ZnO 表面への色素固定化により Dense layer の 10 倍以上の効率向上を実現することができた。

表1 色素(Sq)修飾/ZnO ナノ粒子(NPs)/ナノロッドアレイ(NRs)/P3HT ハイブリッドセルの特性

|                                                                                     | Substrate   | $J_{SC}$ (mAcm <sup>-2</sup> ) | $V_{OC}$ (V) | FF    | $PCE$ (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------|--------------|-------|-----------|
|    | Dense layer | 0.54                           | 0.383        | 0.536 | 0.111     |
|  | NPs         | 1.10                           | 0.437        | 0.426 | 0.205     |
|  | NRs         | 1.42                           | 0.356        | 0.512 | 0.259     |
|  | NP+NRs      | 2.07                           | 0.437        | 0.537 | 0.486     |
|  | NPs/dye     | 1.47                           | 0.419        | 0.559 | 0.345     |
|  | NRs/dye     | 5.52                           | 0.323        | 0.574 | 1.02      |
|  | NP+NRs/dye  | 6.04                           | 0.424        | 0.536 | 1.37      |

今後は、 $J_{sc}$ と  $V_{oc}$ の増大増幅をもたらすような新しい色素の分子設計による最適化、および P3HT 代替 D-A ポリマー利用による素子特性向上などが期待される。



## (2-2) 有機半導体の創製

### a. アクセプター分子の開発

#### a-1. アクセプター分子の開発(その1)

開放端電圧を増大させるため、高 LUMO エネルギーを有するフラレン誘導体を設計・合成しているが、その方法としてメキシ基をフラレン核に近接させた構造の誘導体の検討を行っている。本年度の研究では、これまでのメタノフラレン型の置換基導入法に替わり、フラレンを直接アリール化することでメキシ基を更にフラレン骨格に近接させた誘導体の開発を行った。これにより LUMO エネルギーレベルをより効果的に上昇させることに成功した。また、アジリジノフラレンを前駆体として用いることで、位置異性体を含まない二置換体ジヒドロフラレン誘導体を合成し、PCBM に比べ約 0.15 eV の LUMO エネルギーレベルの上昇、および 0.8 V の高い開放端電圧を達成した(図5)。

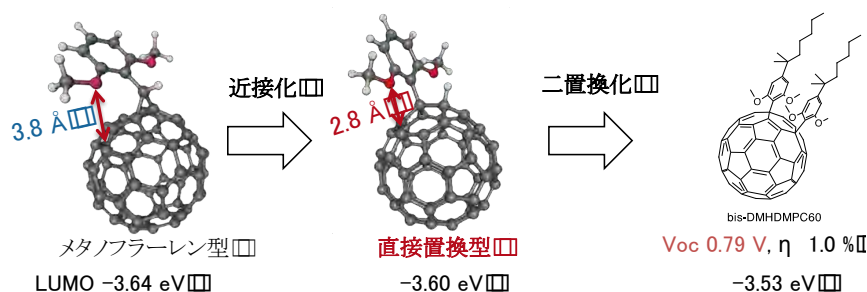


図5 高 LUMO エネルギーフラレン誘導体の設計と合成

また、ドナー／アクセプターの材料極性は活性層のモルフォロジーに影響するため、高効率化にはそのバランスを調整することが必須である。これまでに開発した高 LUMO メタノフラレン誘導体の C<sub>70</sub>、C<sub>60</sub> 誘導体について、アルキル基、エステル、アミド、エーテルなどを側鎖に有する分子極性の異なる種々の誘導体を合成し、狭バンドギャップポリマーとのマッチングを検討した。その結果、比較的高極性のエステルやエーテル基を有するフラレン誘導体で 6% を超える変換効率が得られるなど、新しいタイプのドナーポリマーに対応するフラレン誘導体を見出すことに成功した(図6)。加えて、メキシ基の置換位置の異なる PCBM 誘導体についても数種類新たに合成し、表面自由エネルギーの測定を行ったところ、これらの誘導体と J<sub>sc</sub> の間に相関性があることを見出した。

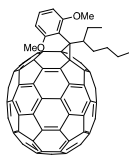
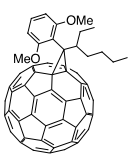
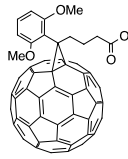
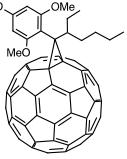
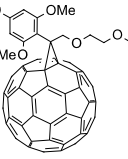
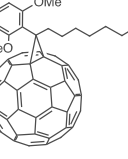
|                           |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                           |  |  |  |  |  |  |
|                           | DMPC <sub>71</sub> EP                                                             | DMPC <sub>61</sub> EP                                                             | DMPC <sub>61</sub> BM                                                             | TMPC <sub>61</sub> EP                                                              | MPC <sub>61</sub> MEM                                                               | DMPC <sub>61</sub> N                                                                |
| $\eta$ (%)                | 4.83                                                                              | 5.19                                                                              | 6.39                                                                              | 5.03                                                                               | 6.02                                                                                | 3.50                                                                                |
| Voc (V)                   | 0.81                                                                              | 0.84                                                                              | 0.77                                                                              | 0.81                                                                               | 0.76                                                                                | 0.85                                                                                |
| Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | 13.3                                                                              | 12.2                                                                              | 14.1                                                                              | 12.5                                                                               | 14.1                                                                                | 10.2                                                                                |
| FF (%)                    | 0.45                                                                              | 0.51                                                                              | 0.59                                                                              | 0.50                                                                               | 0.56                                                                                | 0.40                                                                                |

図6 合成したメタノフラーレン誘導体と有機薄膜太陽電池特性

## a-2. アクセプター分子の開発(その2\_アクセプターの簡便な低価格製造法の開発)

有機薄膜太陽電池用アクセプターとしては代表的なものにPCBMがあげられるが、PCBMを大量・安価に製造する方法を開発することは有機薄膜太陽電池を実用化するうえで重要である。

### マイクロリアクターを用いた選択的PCBM合成法の開発

PCBMを安価・選択的に合成する手法の開発過程で、前年度までにODCB/H<sub>2</sub>Oの二層系による微妙な水の影響力を排除した水系二層系反応を用いたメタノフラーレン誘導体新規合成法を開発した。さらにPCBMの選択性を高めるためには反応試剤の等量をより厳密に制御し、逐次反応をコントロール必要がある。そこでPCBMの選択性向上を目指し反応試剤の等量を厳密に制御することができるマイクロリアクターを用いた合成法について検討を行ったところ、バッチ法での選択性と同程度ながら、2時間の反応時間がわずか1分程度に短縮されることを見出した(図7)。また、硫黄イリドを用いた[6,6]メタノフラーレンの直接合成法についても同様に検討を行い、マイクロリアクターを用いた合成法に適用可能であることを確認できた。

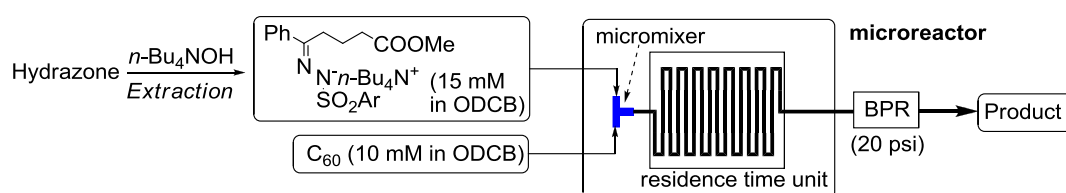


図7 マイクロリアクターを用いたPCBM合成の検討

### 硫黄イリドを利用する $\alpha$ -C<sub>70</sub>PCBMの選択的製造法

C<sub>70</sub>PCBMは、これまでの方法によると $\alpha$ 体(~80%)と $\beta$ 体(~20%)の異性体混合物となる。この異性体混合物を $\alpha$ 体のみに分離精製した $\alpha$ -C<sub>70</sub>PCBMを用いると変換効率が0.5%から1%上昇することが知られているが、分離には多大な労力を要し実用性に乏しい。これまでに我々は、硫黄イリドを経由するC<sub>60</sub>PCBMの新規合成法を開発した。この方法をC<sub>70</sub>に適用したところ、硫黄イリドの合成前駆体であるスルホニウム塩の置換基を制御することにより、98%以上の高い選択性で



$\alpha$ -C<sub>70</sub>PCBM を合成することに成功した。

#### b. 低分子ドナー分子の開発 (バンドギャップコントロールを意図したドナー分子設計・合成)

本研究では有機薄膜太陽電池における低分子ドナーの開発にあたり、光吸収の長波長化による短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) の向上と、HOMO を深くすることによる開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) の増大を目的として分子設計に取り組んでいる。つまり、近年着目されてきたサブフタロシアニン (SubPc) の共役系を拡大したサブナフタロシアニン (SubNc) にハロゲン原子を導入することで、低バンドギャップを維持したまま HOMO を深くしてアクセプター ( $C_{60}$ ) の LUMO とのエネルギーギャップを大きくし、高い  $J_{sc}$  かつ高い  $V_{oc}$  が期待されるハロゲン化 SubNc 誘導体類の開発を行っている。平成 24 年度までに下記の構造を有する SubNc 誘導体の合成を行ってきた (図8)。また、それらの紫外可視吸収スペクトルとイオン化ポテンシャルを実測し、合成したフッ素化 SubNc 誘導体類の Q 帯は SubPc に比べて長波長シフトしていること、HOMO 準位は無置換 SubNc に比べて深いこと、 $C_{60}$  に対しドナーとして寄与できる LUMO 準位を有することを確認している。さらに、HOMO を予測しながら誘導体を設計するバンドギャップコントロールにも成功した。F<sub>6</sub>-, F<sub>12</sub>-と F<sub>13</sub>-SubNc を用いて PN 接合型デバイスの作製と評価を試みたところ  $J_{sc}$  の低下が見られたが、各誘導体の表面自由エネルギー測定より、フッ素数の増加に伴う極性因子の減少が示され、界面での電荷移動における材料の極性の影響が示唆されている。

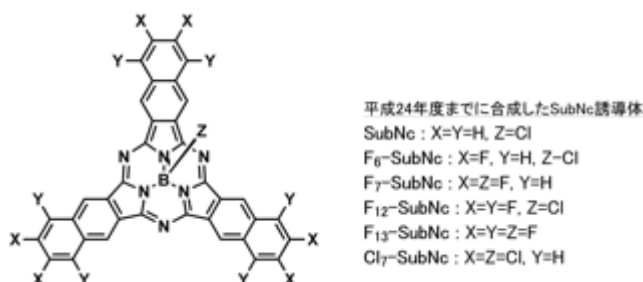


図8 平成 24 年度までに合成した SubNc 誘導体

### (2-3) コンビナトリアルライブラリーの開発

#### a. コンビナトリアルライブラリー用モノマーの作製

##### a-1. D- $\pi$ -A 構造低分子ドナーライブラリー合成と残存 Pd 量測定

本プロジェクトで目的とする高機能低分子ドナー分子の創出にあたり、ライブラリー合成に着手した。すなわち、下記図 9 に示すように二つの臭素を反応点として持つ  $\pi$ -ブロック 2 に対して、ドナーブロックと 1、もう一つの  $\pi$ -ブロック 3 をワンポットでカップリング

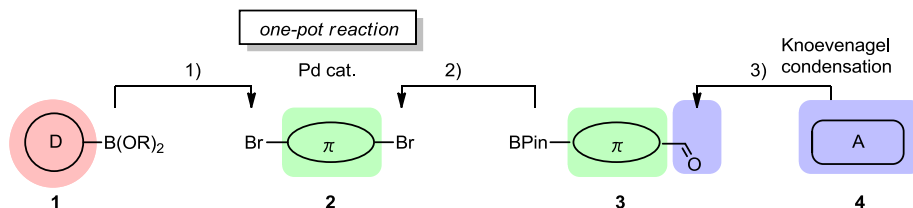


図 9

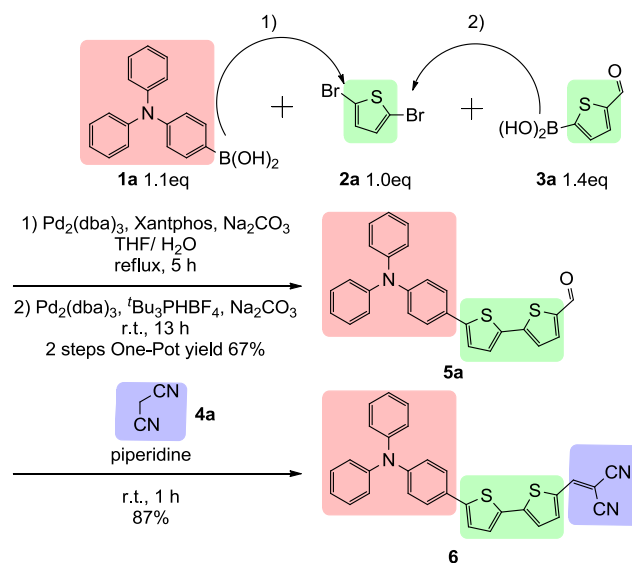


図 1 0

し、連続的にクネベナーゲル縮合を行うことにより A-ブロック **4** を導入することとした。

まずはじめに、最も単純な基質 **1a-4a** を用いて、ワンポット Pd カップリング反応／クネベナーゲル縮合の検討を行った。検討の結果、図 1 0 に示す反応条件を用いることにより目的物 **6** を高収率で得ることに成功した。

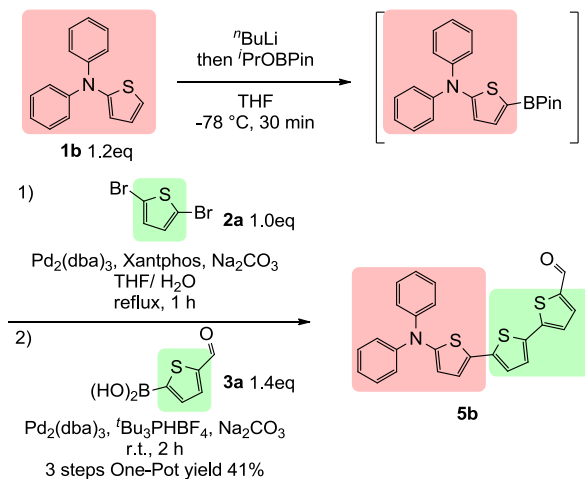


図 1 1

続いて、図 1 1 に示すジフェニルアミノチオフエン **1b** を用いた検討を行った。**1b** を用いた際は対応するボロン酸が大変不安定で単離すると収率が大幅に低下した。そのため、合成手法の再検討を行い、ボロン酸への変換まで含めて 3 段階ワンポット反応を検討した。

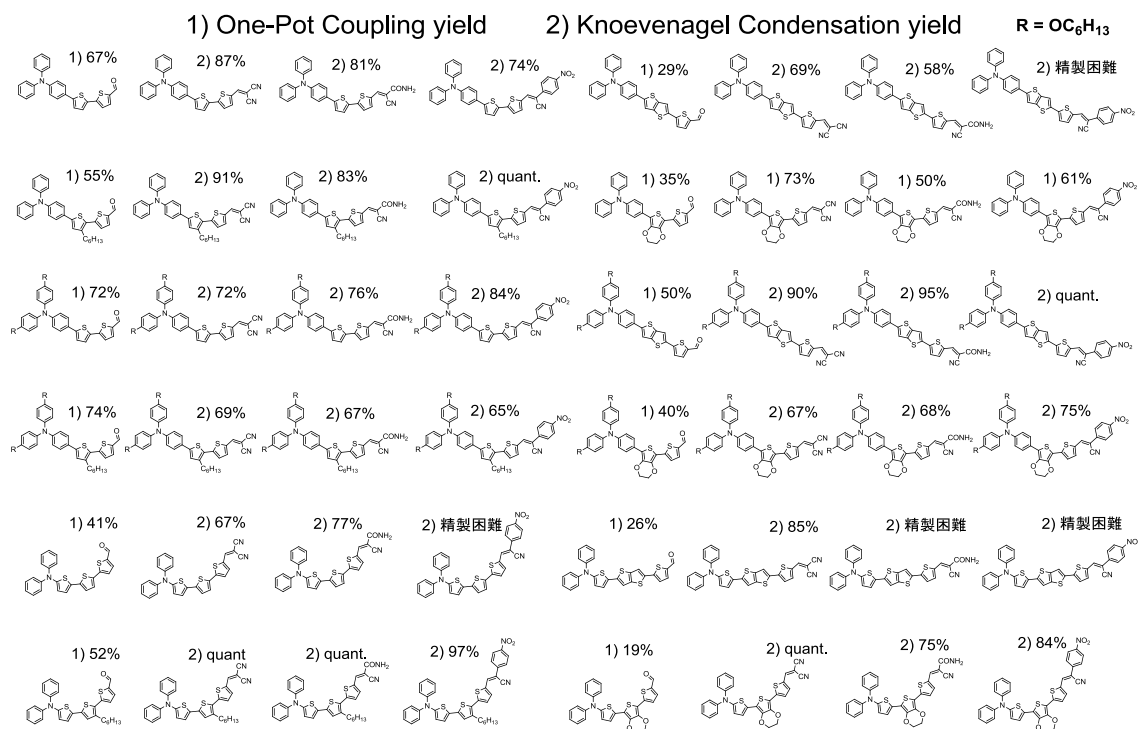


図 1 2

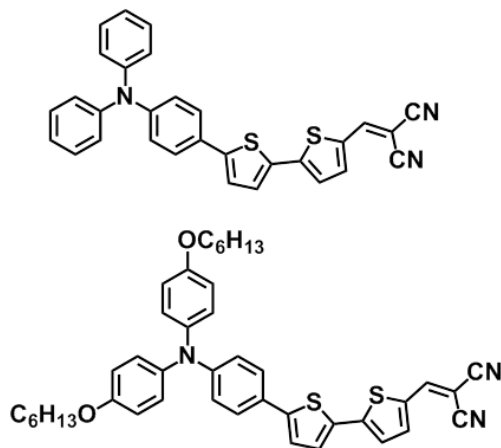
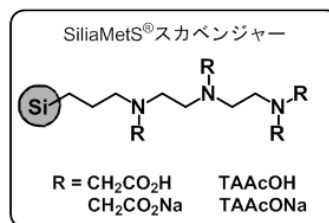
その結果、目的物 **5b** を良好な収率で得ることに成功した。これら確立した合成手法を駆使して、これまでに図 1 2 に示す 32 化合物の合成を完了した。

また、サンプル中に反応で使用した Pd が少量でも残存するとセルの性能に悪影響をおよぼすことが知られているため、我々の合成手法で調製したサンプルの残存 Pd 量を ICP-MS を用いて測定することとした。その結果、図 1 3 に示すように特殊な Pd スカベンジャーレジンを等を用いずとも、通常のシリカゲルカラムと再結晶および GPC 精製操作のみで残存 Pd 量は検出限界の 1ppb 未満の量しか含まれていないことを明らかにした。

## 残存Pd量の同定

ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)を用いた分析法

- ① 試薬を24時間、470度にて加熱し、有機物を灰化
- ② 残渣(金属)を塩酸、硝酸に溶解
- ③ 質量分析



| 精製法                                  | 検出値       |
|--------------------------------------|-----------|
| シリカゲルカラム + 再結晶                       | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + 再結晶<br>+ SiliaMetSTAAcOH  | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + 再結晶<br>+ SiliaMetSTAAcONa | 2.58 ppb  |

| 精製法                                  | 検出値       |
|--------------------------------------|-----------|
| シリカゲルカラム + GPC                       | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + GPC<br>+ SiliaMetSTAAcOH  | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + GPC<br>+ SiliaMetSTAAcONa | 2.88 ppb  |

シリカゲルカラム + 再結晶 or GPCといった通常の精製法で十分Pdは除去できている。

図 1 3

### a-2. 高分子ドナー用モノマーの合成法開発と重合検討、テストサンプルの調製

図 1 4 に示す、様々な長さ、分岐の側鎖 R を持つ高分子のライブラリー合成に向け、まず、そのモノマーの合成を検討した。R として *n*-オクチル基を選択して、対応するベンゾチオフェン、シクロペンタジチオフェンドナーおよびジケトピロロピロールアクセプターの合成を過去の報告に基づいて検討したところ、それぞれ入手容易な出発原料から 3-6 工程で合成できた。一方で、チエノピロールジオンアクセプターは報告されている合成法では、前駆体 7 の合成に出発原料 6 から 5 工程を要し、再現性も十分ではなかった。そこで、カルボニル化アミド化反応による 6 から 7 の 1 段階での合成を検討したところ、期待通り目的物を得ることができ、新規な短段階合成法を確立した(図 1 5)。

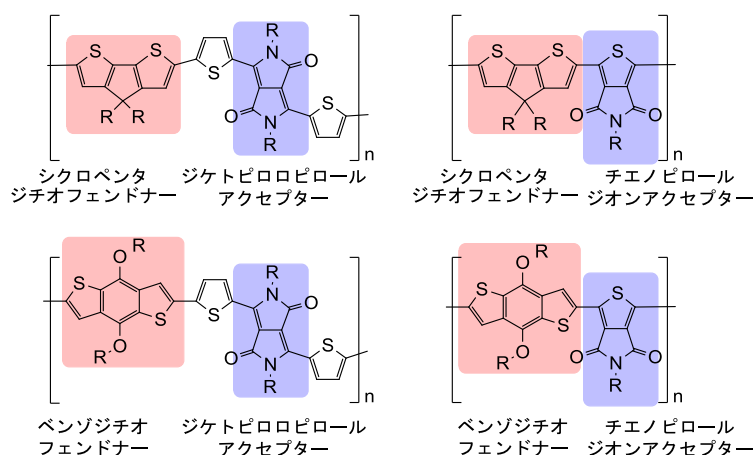


図 1 4

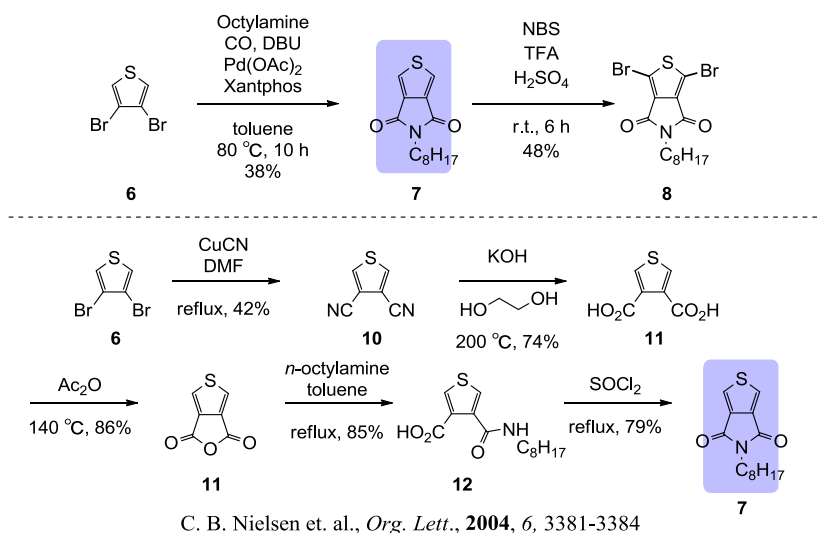
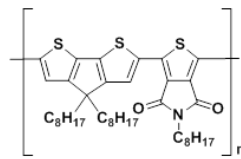
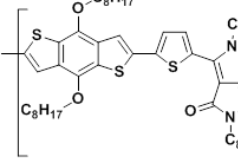
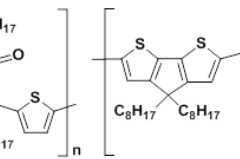


図 1 5

続いて、調製した 4 つのモノマーを用いて、図 1 4 の R=オクチルのポリマーを調製した。モノマーを鈴木-宮浦カップリングの条件に賦したところ対応するポリマーが得られた。(1)および(2)で合成した低分子 p 型半導体 2 種と高分子 p 型半導体 3 種について京大吉利 G に送付し、セル評価を実施した (図 1 6)。高分子 p 型半導体 TIT-1 が 1% 超の PCE を示し、今後の検討に期待がもたれる結果が得られた。

## 低分子・高分子p型半導体セル評価結果

|                                                                                   |        |                                                                                   |        |                                                                                    |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|  |        |  |        |  |        |
| TIT-1                                                                             |        | TIT-2                                                                             |        | TIT-3                                                                              |        |
| PCE (%)                                                                           | : 1.13 | PCE (%)                                                                           | : 0.20 | PCE (%)                                                                            | : 0.41 |
| V <sub>oc</sub> (V)                                                               | : 0.78 | V <sub>oc</sub> (V)                                                               | : 0.39 | V <sub>oc</sub> (V)                                                                | : 0.49 |
| J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )                                             | : 4.25 | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )                                             | : 1.49 | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )                                              | : 1.83 |
| FF (%)                                                                            | : 34.3 | FF (%)                                                                            | : 34.8 | FF (%)                                                                             | : 45.4 |

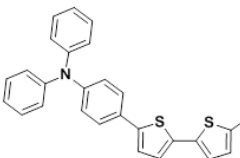
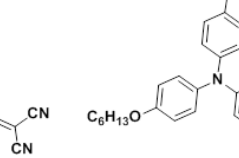
|                                                                                   |        |                                                                                   |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|
|  |        |  |        |
| KM001                                                                             |        | KM025                                                                             |        |
| PCE (%)                                                                           | : 0.43 | PCE (%)                                                                           | : 0.11 |
| V <sub>oc</sub> (V)                                                               | : 0.27 | V <sub>oc</sub> (V)                                                               | : 0.24 |
| J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )                                             | : 5.10 | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )                                             | : 1.44 |
| FF (%)                                                                            | : 41.0 | FF (%)                                                                            | : 31.8 |

図16

### b. マテリアライブラリーの調製

各種ドナーとアクセプターからなる薄膜を調製し、その素子化により光電変換特性を評価した。その結果については、すでに上述の通りである。



### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno, “Design of Fullerene Derivatives for Stabilizing LUMO Energy using Donor Groups Placed in Spatial Proximity to the C<sub>60</sub> Cage”, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 77 (20), 9036-9043, 2012 (DOI: 10.1021/jo3015159)
2. Takumi Mizuno, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, “Is CO<sub>2</sub> fixation promoted through the formation of DBU bicarbonate salt?” *Heteroatom Chemistry*, Vol. 23 (3), 276-280, 2012 (DOI: 10.1002/hc.21014)
3. Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Fast screening of an optimal ratio of polymer: fullerene mixture for organic solar cells by novel coating method”, *Energy Technology*, Vol. 1, 85-93, 2013 (DOI: 10.1002/ente.201200011)
4. Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Thickness dependence of photovoltaic performance of additionally spray coated solar cells”, *Thin Solid Films*, Vol. 529, 464-469, 2013 (DOI:10.1016/j.tsf.2012.07.080)

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 8 件)