

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) : Chemistry and Physics of Photoelectric Conversion

📅 Mon. Mar 18, 2024 1:00 PM - 3:30 PM JST | Mon. Mar 18, 2024 4:00 AM - 6:30 AM UTC 🏢
A1431(1431, Bldg. 14 [3F])

[A1431-1pm] Chemistry and Physics of Photoelectric Conversion

Chair, Symposium organizer: Tsutomu Miyasaka, Azusa Muraoka, Yutaka Matsuo, Shigeru Ikeda, Issei Ikeda

光エネルギーから電気エネルギーをつくる太陽電池，そして光情報を電気情報に変えるフォトダイオードの化学と物理。光と電気のエネルギーと情報の変換にまつわる化学と物理に関する広いトピックから，今後の方向性について深い議論を目指します。また，それらの基礎化学・物理を基盤とした産業界の取り組みについても紹介します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

◆ Japanese ◆ Invited Lecture

1:00 PM - 1:30 PM JST | 4:00 AM - 4:30 AM UTC

[A1431-1pm-01]

Development of photoelectric conversion materials for organic photodetector (OPD)

○Ryota Shimomura¹, Taichi Toyama¹, Hikaru Tanaka¹, Kazutake Hagiya¹ (1. TOYOBO CO., LTD.)

◆ Japanese ◆ Invited Lecture

1:30 PM - 2:00 PM JST | 4:30 AM - 5:00 AM UTC

[A1431-1pm-02]

Development of high-performing perovskite photoelectric devices

○Toshinori Matsushima¹ (1. Kyushu University)

◆ Japanese ◆ Invited Lecture

2:00 PM - 2:30 PM JST | 5:00 AM - 5:30 AM UTC

[A1431-1pm-03]

Infrared light energy conversion

-Aiming to realize transparent solar cells-

○Masanori Sakamoto¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese ◆ Invited Lecture

2:30 PM - 3:00 PM JST | 5:30 AM - 6:00 AM UTC

[A1431-1pm-04]

Highly efficient solar hydrogen production using a photovoltaic-water splitting electrolyzer system

○Masayuki Yagi¹ (1. Niigata University)

3:00 PM - 3:30 PM JST | 6:00 AM - 6:30 AM UTC

[1A143105-08-5add]

Panel Discussion

有機光検出器(OPD)を志向した光電変換材料の開発

○下村 良太、東山 大地、田中 光、萩谷 一剛 (東洋紡株式会社)

Development of photoelectric conversion materials for organic photodetector (OPD)

○Ryota Shimomura, Taichi Toyama, Hikaru Tanaka, Kazutake Hagiya (TOYOBO CO., LTD.)

E-mail: ryota_shimomura@toyobo.jp

A photodetector is a type of photodiode that converts light intensity into an electrical signal. We are focusing on the development of various organic materials by utilizing our advanced organic synthesis technology. As a result, we have succeeded in developing a prototype OPD module with a world-class dark current value of less than 10^{-9} A/cm² when a voltage of -5 V is applied, which is a standard for practical use. Thus, it is possible to detect light that is much weaker than that of ordinary silicon photodiodes. In the future, Toyobo is committed to creating a safer society that gives people peace of mind by putting into practical use as soon as possible the material for advanced photosensors which require low dark current used for IoT electrical appliances, fingerprint authentication devices.

Keywords: Photoelectric conversion material, Organic photodetector, Organic chemistry

【緒言】

光の明暗を検知する光センサーは、様々な電子機器に搭載されている。現在、光センサーにおいて光量の強弱を電気信号に変換する光検出器 (PD)は、シリコンなどの無機物からなる光電変換材料をガラス基板に高温で蒸着して製造するものが主流となっている。これに対し、当社が開発を推進する有機光検出器 (OPD)は、溶液化した有機光電変換材料をガラスやプラスチックの基板に塗布するという簡便な方法にて製造が可能であり、一般的な光検出器に比べて製造時のコストや環境負荷の低減が可能となる。また、フィルムなどのフレキシブルな基板を使用することで形状の自由度が高まるため、光センサーの可能性を広げるものとして、今後の普及が期待される。

当社は有機合成技術を駆使して多様な有機材料の開発に注力しており、2019年よりフランスの原子力・代替エネルギー庁 (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives、略称CEA)と有機薄膜太陽電池向け発電材料の共同研究に取り組んできた。さらにIoTに不可欠な光センサー向けに、2020年から有機光電変換材料の共同研究を実施している。本発表では当社におけるOPD用の光電変換材料の開発について紹介する。

【p型半導体材料の開発】

OPD素子はバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池(OPV)と同様、光電変換する活性層が二つの電極に挟まれた構造をとる。活性層は、p型半導体材料とn型半導体材料が相分離した構造をしており、p/n接合界面にて励起子の生成が起こる。

<OPDの素子構成>

電極
ホール輸送層 (HTL)
光活性層 (光電変換層)
電子輸送層 (ETL)
透明電極
基材 (ガラス、PET)

光活性層イメージ図



赤：p型半導体材料
青：n型半導体材料

低い暗電流の実現を目指し、膜均一性が高く、結晶欠陥が少ない活性層を作製することとした。DFT 計算により、分子平面性の高い化合物を設計・合成した。

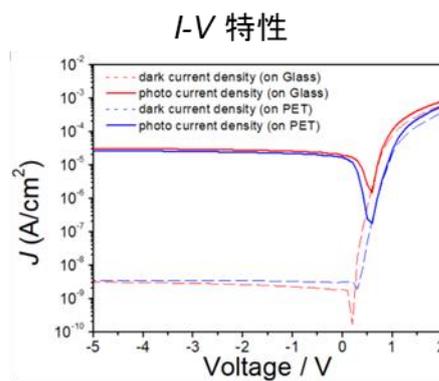
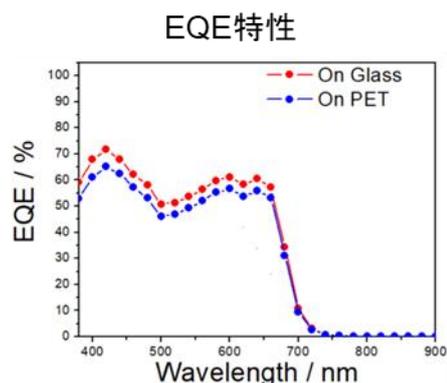
CEA との検証において、当社で開発した p 型半導体材料を用い、高感度な OPD モジュールの試作に成功した¹⁾。本モジュールは、実用化の目安である-5 V の電圧をかけた際に、非常に高い歩留まりで世界トップクラスの暗電流 10^{-9} A/cm² 以下を達成し、一般に市販されるシリコンフォトダイオードよりも微弱な光を検出できる点で優れる。さらに、材料の塗布はノンハロゲン溶媒を用いても可能であり、ガラス基板または PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム基板のいずれでも同等の暗電流を示す。EQE に関してはシリコンフォトダイオードに及ばないものの、実用圏内である。

	$J_d @ -5 \text{ V}$ (A/cm ²)	$J_{ph}/J_d @ -5 \text{ V}$
OPD モジュール 当社開発 p 型材料使用	$\sim 10^{-9}$	$> 10^5$
市販 α -Si フォトダイオード	$\sim 10^{-7}$	$10^3 \sim 10^4$

有効面積: 0.06 cm²

EQE: 外部量子効率

J_d : 暗電流密度, J_{ph} : 光電流密度



【n 型半導体材料の開発】

近赤外光 (> 800nm) の光検出器は、生体情報の検出やセキュリティ用途への展開が想定されており、これらを検出可能な PD 開発への期待は大きい²⁾。近赤外光の吸収強度を高めることを目的として、HOMO-LUMO バンドギャップを狭めた n 型半導体材料を開発した。

【まとめ】

今後、暗電流の低さを必要とする高性能な光センサーを搭載した IoT 家電や指紋認証デバイス用途を中心に、本材料の早期実用化を目指し、安心・安全な社会の実現に貢献できるよう努めていく。

1) 2022 年 3 月 28 日付 当社プレスリリース https://www.toyobo.co.jp/news/2022/release_1308.html

2) Liu, X.; Lin, Y.; Liao, Y.; Wuab, J.; Zheng, Y., *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 3499-3513.

高性能ペロブスカイト光電素子の開発

(九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所) ○松島 敏則
Development of high-performing perovskite photoelectric devices (*I2CNER, Kyushu Univ.*)
○Toshinori Matsushima

Halide perovskites can be used for many photoelectric devices with excellent performance. In Kyushu University, we demonstrated durable perovskite solar cells by understanding their degradation mechanisms [ACS Applied Energy Materials]. By choosing a suitable organic cation, we were able to increase external quantum efficiency of perovskite LEDs from ~3% to ~12% [Nature Photonics]. We found that ion migration and Auger recombination were the possible sources of efficiency roll-off happening in perovskite LEDs operating at high current densities [ACS Applied Materials & Interfaces]. We fabricated perovskite field-effect transistors exhibiting high hole mobilities of $> 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. We clarified the relationship between the perovskite film composition and the laser threshold in photoexcited perovskite films [Physical Chemistry Chemical Physics]. We first demonstrated continuous-wave lasing from optically pumped perovskite films at room temperature in air [Nature]. We observed efficient electroluminescence from LEDs, in which an organic emitter is dispersed into a perovskite host layer [Advanced Materials]. We were able to reduce driving voltages or increase a total device thickness by introducing high-mobility perovskite transport layers into organic LEDs [Nature].

Keywords : Halide perovskite; Solar cells, LEDs; Carrier transport

ハロゲン化ペロブスカイトに大きな注目が集まっている。優れたデバイス特性が得られることに加えて、様々な興味深い物性が観測されるからである。発表者はペロブスカイト系デバイスについて 20 年以上前の黎明期より研究を進めてきてきた。今回は発表者の最近の研究成果について報告する。劣化メカニズムを解明することによりペロブスカイト太陽電池の高耐久性化に成功した[ACS Applied Energy Materials]。適切な有機カチオンの選択により発光失活を抑制することで、ペロブスカイト LED の外部量子効率を 3%から 12%へ向上させた[Nature Photonics]。高電流密度域における効率減少の原因としてオージェ再結合やイオンの移動を明らかにした[ACS Applied Materials & Interfaces]。ペロブスカイトを電界効果トランジスタの半導体層として用いることで、 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高いホール移動度を実現した[Advanced Materials]。光共振器構造を用いてペロブスカイト膜からの光励起型レーザー発振に成功し、膜組成と誘導放出發振閾値の関係を明らかにした[Physical Chemistry Chemical Physics]。大気中・室温下において世界で初めての光励起型連続レーザー発振を実現した[Nature]。ペロブスカイトと有機分子の混合型 LED において、ペロブスカイトからのエネルギー移動による有機分子からの高効率発光を観測した[Advanced Materials]。有機 EL 素子のキャリア輸送層として電子・ホール移動度が高い可視域透明なペロブスカイトを用い、効率と耐久性を損なうことなく、低電圧駆動化およびデバイスの大幅な厚膜化を実現した[Nature]。

赤外光エネルギー変換の化学 ～透明な太陽電池の実現を目指して～

(京大化研¹) ○坂本 雅典¹

Infrared light energy conversion -Aiming to realize transparent solar cells-

(¹ Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.)

○Masanori Sakamoto¹

Solar radiation is the most abundant renewable energy source; however, its overall utilization remains inefficient as half of the energy is in the form of infrared (IR) light, which cannot be harnessed due to its low energy. The presenter investigated the method for converting the infrared light, an unused renewable energy source, into an energy resource. In this lecture, presenter will introduce the mechanism of energy conversion of infrared light and applications for various transparent devices.

Keywords : Infrared light; Photo energy conversion; Photo-induced Carrier transfer;

太陽は、地球上のすべての生命の源泉であり、人類、動植物など地球上に生きる生命の全てが太陽から降り注ぐエネルギーの恩恵を受けている。しかしながら、太陽光のうち赤外域の光を捕集し、有用なエネルギーに変換することは12億年以上の光利用の歴史をもつ植物でさえ成し遂げていない難題であった。赤外域の太陽光を電力や化学エネルギーなど人類の役に立つエネルギーに変換する技術が実現すれば、未利用再生可能エネルギーである赤外光のエネルギー資源化につながる。

講演者は、赤外光を吸収する局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示すヘビードープ半導体ナノ粒子を利用する事により、現在までに報告されている赤外応答光触媒を上回る効率で熱線を化学エネルギーに変換することに成功した[波長 1100 nm において変換効率 3.8%を実現]。さらには、地表に届く長波長限界 (2000~2500 nm) 領域の太陽光のエネルギー変換を世界で初めて実現した。また、太陽光程度の光で可視光相当の電位を生み出す新たなエネルギーアップコンバージョン機構の開発に成功している。

赤外線をエネルギーに変換する事には、太陽光のエネルギー利用の高効率化以外にも利点がある。赤外線を選択的に吸収する赤外捕集材は人間の目には無色透明に見える。講演者は、赤外線を選択的に吸収する赤外捕集材を活性層として用いる事で窓ガラスのような無色透明の太陽電池の開発が可能であることを世界で初めて実証した。

Highly efficient solar hydrogen production using a photovoltaic-water splitting electrolyzer system

(Department of Materials Science and Technology, Niigata University) ○Masayuki Yagi

Keywords: Water splitting; Solar hydrogen production; Photovoltaic cell; Oxygen evolving reaction

Hydrogen (H₂) is a promising sustainable energy carrier alternative to fossil fuels for the future global energy demand due to its high mass energy density and zero emissions of greenhouse gases. Water splitting driven by a renewable energy source is one of the most promising sustainable and eco-friendly approaches for H₂ production with zero CO₂ emission. Development of efficient and robust electrolyzer equipped with an anode and a cathode for oxygen and hydrogen evolving reactions (OER and HER), respectively is indispensable for H₂ production *via* water splitting.

We report the mixed metal oxide film of FeNiWO_x adhering rigidly on a nickel foam (NF) electrode prepared *via* a mixed metal-imidazole casting (MiMIC) method. The FeNiWO_x electrode showed the very low overpotentials of $\eta_{\text{O}_2}^{10} = 167$ mV (The superscripts represent the attained current densities of 10 mA cm⁻²) with a Tafel slope of 49 mV dec⁻¹ and at least 100 h stability in OER, which compare advantageously with only a few state-of-the-art OER anodes with excellent $\eta_{\text{O}_2}^{10} < 200$ mV. The electrochemical data indicate synergistic coupling among ternary metal centers of Ni, Fe and W to decrease the η value.¹ On the other hand, We also report a Pt/NiO_x composite film deposited on a NF electrode *via* the MiMIC method to demonstrate extremely efficient and stable HER performance with overpotentials of $\eta_{\text{H}_2}^{10} = 4.2$ and $\eta_{\text{H}_2}^{100} = 26.6$ mV at geometrical current densities of 10 and 100 mA cm⁻², respectively in 1.0 M KOH solutions, which are the lowest overpotentials among state-of-the-art cathodes for HER to the best of our knowledge. The mass activity (0.42 A cm⁻² mg_{Pt}⁻¹) of the Pt/NiO_x composite film at $\eta_{\text{H}_2} = 50$ mV is 60 times higher than that of the commercial 10 wt % Pt/C film on the NF electrode as a commonly used HER electrocatalyst. The extremely stable HER electrocatalysis was first demonstrated at the high current density of -100 mA cm⁻² for 60 h in 1.0 M KOH solutions. This study opens up a new avenue towards practical application of the electrolyzer equipped with the FeNiWO_x film and the Pt/NiO_x composite film as an efficient OER anode and HER cathode to large-scale and commercial systems for water splitting.

Reference

1. Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, Y. Tsubonouchi, M. Ishizaki, T. Togashi, M. Kurihara, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4(2), 1410-1420.
2. Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, D. Chandra, T. Kanazawa, S. Nozawa, E. A. Mohamed, N. Hoshino, M. Yagi, *J. Mater. Chem. A*, *in press*.