

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.5 Organic and hybrid solar cells

📅 Sat. Mar 15, 2025 9:00 AM - 12:00 PM JST | Sat. Mar 15, 2025 12:00 AM - 3:00 AM UTC 🏢 K405
(Lecture Hall Bldg.)

[15a-K405-1~11] 12.5 Organic and hybrid solar cells

Hiroki Mori(Okayama Univ.), Kyohei Nakano(Riken)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[15a-K405-1]

Towards the development of high-performance semi-transparent organic photovoltaic cells (II); The importance of performance indicator and design guidelines

Kazu Nin¹, Hitoshi Tampo², Tetsuhiko Miyadera², Takurou Murakami², Masayuki Chikamatsu², Itaru Osaka³, OYuji Yoshida^{1,2} (1.Univ. Tsukuba, 2.AIST, 3.Hiroshima Univ.)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[15a-K405-2]

Synthesis of PM6 with deviating D-A unit ratios and their effect on photovoltaic performance

○Kyohei Nakano¹, Yumiko Kaji¹, Keisuke Tajima¹ (1.RIKEN CEMS)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[15a-K405-3]

Degradation Analysis of Non-Fullerene Organic Solar Cells by ESR Spectroscopy

○Atsushi Sato¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Kaito Inoue¹, Masashiko Saito³, Itaru Osaka³, Kazuhiro Marumoto^{1,2,4} (1.Dep. Mater. Sci., Univ. of Tsukuba, 2.OIQSST, Univ. of Tsukuba, 3.Hiroshima Univ., 4.TREMS, Univ. of Tsukuba)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[15a-K405-4]

Characterization of planer stacked organic photovoltaics by displacement current measurement

○Seita Kyogoku¹, Haruto Jibiki², Taku Oono³, Takahisa Shimizu³, Hisao Ishii^{1,2,4,5}, Hirohiko Fukagawa⁴ (1.F.ENG. Chiba Univ., 2.GSSE Chiba Univ., 3.NHK STRL, 4.CFS Chiba Univ., 5.MCRC Chiba Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[15a-K405-5]

Improvement of PCE of organic photovoltaic cells using volatilizable solid additives

○Akira Sato¹, Riko Otomo¹, Hirona Ninoto¹, Hisahiro Sasabe^{1,2}, Takesi Sano^{1,3} (1.Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2.FROM, Yamagata Univ., 3.INOEL, Yamagata Univ.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[15a-K405-6]

Charge generation in nonfullerene organic photovoltaics with low voltage loss: Investigation of impact of polymer rigidity

○Tsubasa Mikie¹, Shota Suruga¹, Yuki Sato², Hyung Do Kim², Hideo Ohkita², Kyohei Nakano³, Keisuke Tajima³, Itaru Osaka¹ (1.Hiroshima Univ., 2.Kyoto Univ., 3.RIKEN CEMS)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[15a-K405-7]

Aggregation Behavior of Conjugated Polymer in Ink State

○Hiroaki Bente¹, Xie Wentao¹, Liang Zhiyuan¹, Nakamura Masakazu¹ (1.NAIST)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[15a-K405-8]

Development of Organic Thin Film Electrodes for High-Performance All-Organic Solar Cells

○Masahiro Nakano¹, Akihiro Konishi¹, Keiju Hashida¹, Naoya Tanaka¹, Md Shahiduzzaman^{1,2}, Tetsuya Taima^{1,2,3}, Makoto Karakawa^{1,2,3} (1.Kanazawa Univ., 2.NanoMaRi, 3.InFiniti)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[15a-K405-9]

Study on high water-resistant encapsulation films for implantable organic photovoltaics

○(M1)Byunghun Oh^{1,2}, Lulu Sun³, Kenjiro Fukuda³, Takao Someya³, Wonryung Lee⁴, Naoji Matsuhisa^{1,2} (1.RCAST UTokyo, 2.IIS UTokyo, 3.RIKEN, 4.KIST)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[15a-K405-10]

Theoretical Study of Charge Separation Process in NTz-Based Non-Fullerene Organic Solar Cells

○Haruka Araragi¹, Seihou Jinnai², Yutaka Ie², Azusa Muraoka¹ (1.Japan Women's Univ., 2.Osaka Univ.)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[15a-K405-11]

Machine Learning Approach Using LOOCV for Designing High J_{SC} Donor Molecules in Fullerene-Based Organic Thin-Film Solar Cells

Yumi Morishita¹, Misato Yarimizu¹, Masanori Kaneko², ○Azusa Muraoka¹ (1.Japan Women's Univ., 2.Yokohama City Univ.)

光透過型有機薄膜太陽電池の高性能化に向けて (II) ; 性能指標の重要性と設計指針

Towards the development of high-performance semi-transparent organic photovoltaic cells (II); The importance of performance indicator and design guidelines

筑波大¹, 産総研², 広島大³ 任和¹, 反保衆志², 宮寺哲彦²

村上拓郎², 近松真之², 尾坂格³, 吉田郵司^{1,2}

Univ. Tsukuba¹, AIST², Hiroshima Univ.³, Kazu Nin¹, Hitoshi Tampo², Tetsuhiko Miyadera²,

Takuro N. Murakami², Masayuki Chikamatsu², Itaru Osaka³, Yuji Yoshida^{1,2}

E-mail: yuji.yoshida@aist.go.jp

はじめに： 光透過型有機薄膜太陽電池（以下、STOPV）は、今後、ビル窓、農業、省エネなど様々な用途で普及することが期待されている¹⁾。最大の特徴は、有機材料の光吸収における波長選択性を利用して、単なる遮光用途向けの光透過型太陽電池に留まらず、人間の目に対して透明な“視感度”に優れた太陽電池や、生物育成に必要な波長のみを透過するユニークな太陽電池などを創出することが可能な点にある。太陽電池の性能指標はエネルギー変換効率に尽きるが、STOPVではそれに加えて光透過率の評価が重要な性能指標となる。特に、人間工学的に人の目に明るく感じる緑色の光に重きを置いて、視感度で重み付けした平均可視光透過率（Average Visible Transmittance、以下、AVT²⁾）は応用の観点でも重要な指標となる。本講演では、STOPVの性能指標の重要性を改めて議論すると共に、高性能なSTOPVの設計指針への活用について考察する。

実験と結果： 今回解析を行った太陽電池は、p型半導体材料PNBTz-1およびn型半導体材料Y6のバルクヘテロ接合型のSTOPVであり、上部透明電極IZOの膜厚を制御して作製した²⁾。最適な値として、変換効率4.3%、 J_{sc} 9.85 mA/cm²、 V_{oc} 0.79 V、FF 0.55 および AVT 42%を得た。この時のIZO電極の膜厚は150 nmであった。図1には、IZO電極の膜厚を変化させた時の素子全体の光吸収スペクトルを示す。これよりAVTおよび全光線平均透過率（390~830 nmで計算、 T_{avg} ）を求めると、 T_{avg} は電極が厚くなると単調に減少しているのに対して、AVTは150 nmで極大を示している（図2）。またスペクトル形状では、550~750nmで特異的な変化を示している。これはIZO電極の干渉効果によるものと考えられ、STOPVの高性能化に向けた設計指針を示している。

- 1) C. J. Traverse, R. Pandey, M. C. Barr and R. R. Lunt, Nature Energy, 2, 849, 2017
- 2) 任和ら、第84回応用物理学会秋季学術講演会 21p-C601-1 (2023).

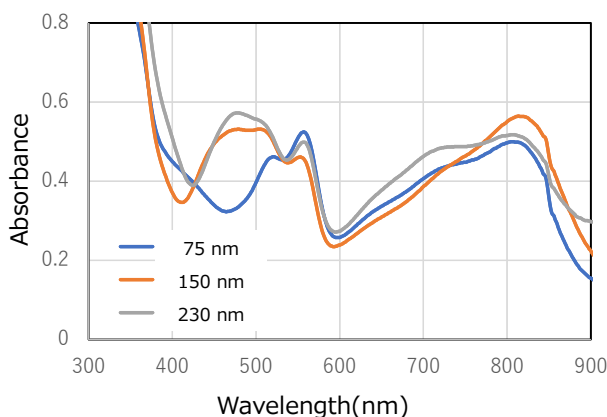


図1 STOPVの光吸収スペクトルのIZO膜厚依存性

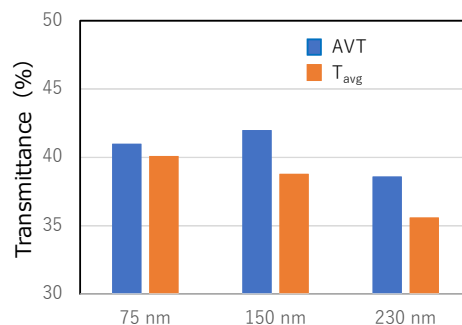


図2 AVTおよび T_{avg} のIZO膜厚依存性

ユニット比率が 1:1 からずれた PM6 の合成および太陽電池特性への影響

Synthesis of PM6 with deviating D-A unit ratios and their effect on photovoltaic performance

理研 GEMS, ○中野 恭兵, 加地 由美子, 但馬 敬介

RIKEN CEMS, ○Kyohei Nakano, Yumiko Kaji, Keisuke Tajima

E-mail: kyohei.nakano@riken.jp

前回の秋季応用物理学会において、ドナー (D)・アクセプタ (A) 型共役高分子のユニット比を X 線光電子分光 (XPS) で評価する手法を報告した。その際には高分子ドナー材料 PM6 の市販品を用いた。本研究ではユニット比を 1 : 1 から意図的にずらした PM6 を合成し、ユニット比の太陽電池特性への影響をより詳しく調べた。

スズ化 BDT モノマーと臭素化 BDD モノマー (図 1 左) をパラジウム触媒存在下トルエン中で加熱しクロスカップリング重合することで PM6 を得た (PM6-synth)。また、スズ化 BDT モノマーの 10 mol%, 5 mol% をスズ化 BDD モノマーに置換することで、BDD ユニットが 5.0 mol%, 2.5 mol% 過剰な PM6 を得た (PM6-BDD5.0%, PM6-BDD2.5%)。同様にして BDT 過剰な PM6 も合成した (PM6-BDT5.0%, PM6-BDT2.5%)。

合成した PM6 のユニット比率を XPS で実測した結果を下の表にまとめた。重合反応に仕込んだモノマーの比率と XPS によるユニット比の評価値は誤差 0.7% 以内で一致しており、モノマーの仕込み比で PM6 のユニット比率がよく制御されていることを意味する。これらの PM6 の数平均分子量には大きな違いが見られなかった。非フラーレンアクセプタ L8BO と組み合わせてバルクヘテロジャンクション型太陽電池を評価したところ、ユニット比率が 1:1 からずれると開放電圧とフィルファクタが低下した。短絡電流密度には差がほとんどなかった。これは以前に報告した市販の PM6 と同じ傾向である。結果としてどちらかのユニットが過剰だと変換効率が低下した。発表では高感度光電子収量測定による状態密度分布の評価結果、フィルファクタの膜厚依存性等より詳細な物性・素子特性の解析結果を説明する。

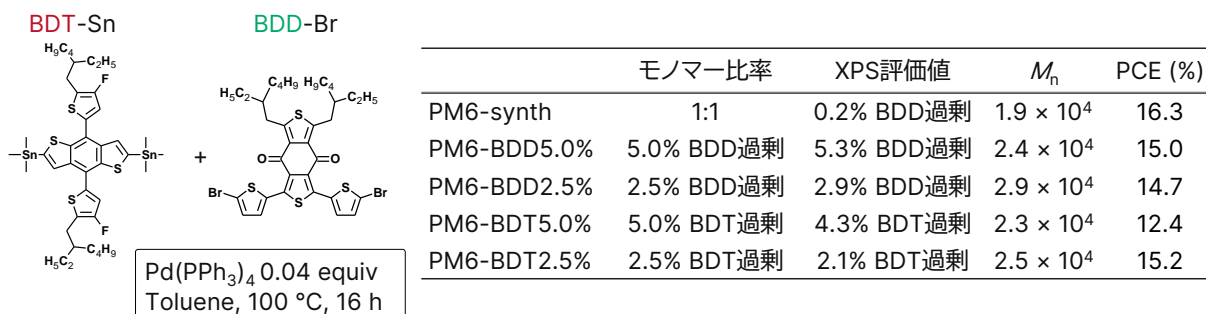


図 1. (左) スズ化 BDT モノマー、臭素化 BDD モノマーの分子構造と重合条件。(右表) 合成した PM6 のモノマー仕込み比率と XPS によるユニット比の評価結果、および分子量 (M_n)、L8BO アクセプタと組み合わせたバルクヘテロジャンクション型太陽電池素子の変換効率。

ESR 分光法による非フラーレン型有機薄膜太陽電池の劣化解析

Degradation Analysis of Non-Fullerene Organic Solar Cells by ESR Spectroscopy

筑波大数物¹, 筑波大量子スピ研², 広島大³, 筑波大エネ物質科学セ⁴
 ○佐藤 睦¹, 山口 世力^{1,2}, 井上 開渡¹, 斎藤 慎彦³, 尾坂 格³, 丸本 一弘^{1,2,4}
 Dep. Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², Hiroshima Univ.³,
 TREMS, Univ. of Tsukuba⁴ ○Atsushi Sato¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Kaito Inoue¹, Masahiko Saito³,
 Itaru Osaka³, Kazuhiro Marumoto^{1,2,4}
 E-mail: marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機薄膜太陽電池はペロブスカイト太陽電池と並び有望な次世代型太陽電池である。非フラーレン型有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は20%を超えており^[1]、今後もさらなる向上が期待されている。エネルギー変換効率と並び、有機薄膜太陽電池の実用化に必要なのが太陽電池特性の安定性である。非フラーレン型有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率向上に関する知見が多く報告されている一方で、太陽電池特性の劣化機構に関する知見は少なく^[2,3]、安定性の向上に向けた手法は十分に知られていない。そのため、本研究では、安定性向上に関する知見を得ることを目的として、動作中の非フラーレン型有機薄膜太陽電池における電荷状態と太陽電池特性の劣化の相関について、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて研究を行った。

【実験】作製した太陽電池の構造はITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/PDINO/Agである。比較のために、Br-2PACzおよびPFN-Brをそれぞれ、正孔輸送層および電子輸送層として用いた太陽電池も作製した。太陽電池の作製は、正孔輸送層、PM6:Y6、電子輸送層をスピコート法により製膜した後、Agを真空蒸着法により製膜することで行った。作製した太陽電池は、窒素雰囲気下でESR試料管へ封止し、擬似太陽光照射下でオペランドESR測定を行った。

【結果と考察】図1は短絡状態におけるオペランドESR測定で観測された短絡電流密度 (J_{sc}) の劣化挙動である。 J_{sc} はデバイス動作開始後の初期の4時間程度で著しく減少した後、緩やかに減少した。劣化した J_{sc} は光照射後の暗状態でほとんど回復せず、不可逆的な劣化が生じたことが示唆された。さらに、開放状態におけるオペランドESR測定では、短絡状態における場合と同様に、デバイス動作開始後の初期に著しい劣化が観測された。図2はオペランドESR測定で観測されたESRスペクトルである。このESRスペクトルは、PEDOT:PSSに由来する2つの成分とPDINOに由来する2つの成分で構成されることが明らかになった。当日は、これらのESRスペクトルの変化と J_{sc} や V_{oc} などの太陽電池特性の劣化の相関について議論する予定である。

[1] Y. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 12011 (2024). [2] Y. Zhao *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **9**, 13972 (2021). [3] X. Zhang *et al.*, *Small* **17**, 2102558 (2021).

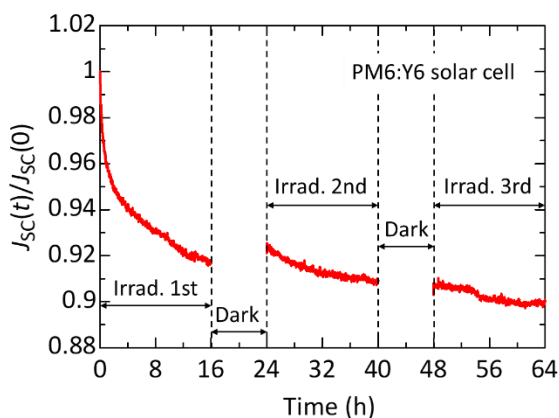


Fig. 1. Degradation behavior of J_{sc} of the PM6:Y6 solar cell.

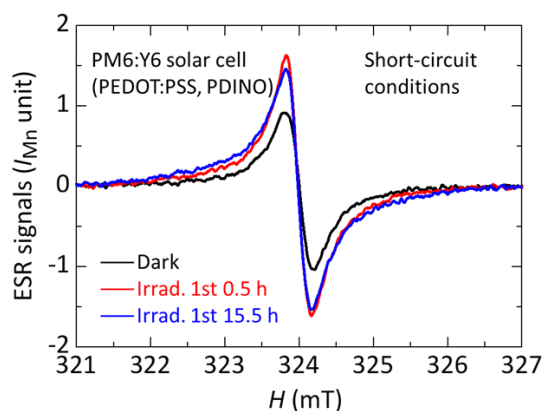


Fig. 2. ESR signals of the PM6:Y6 solar cell under short-circuit conditions.

変位電流評価法による平面積層型有機太陽電池の特性解析

Characterization of planer stacked organic photovoltaics by displacement current measurement

千葉大工¹, 千葉大融合理工², NHK 技研³, 千葉大先進⁴, 千葉大 MCRC⁵○^(B)京極 晴太¹, ^(M2)地引 遥人², 大野 拓³, 清水 貴央³, 石井 久夫^{1,2,4,5}, 深川 弘彦⁴F.ENG.¹, GSSE², Chiba Univ., NHK STRL³, CFS⁴, MCRC⁵, Chiba Univ.○^(B)S. Kyogoku¹, ^(M2)H. Jibiki², T. Oono³, T. Shimizu³, H. Ishii^{1,2,4,5}, H. Fukagawa⁴E-mail: 21t1216f@student.gs.chiba-u.jp

【序論】有機太陽電池(OPV)の性能は近年飛躍的に向上し、約20%の光電変換効率(PCE)が報告されている。非フラーレン系アクセプターなどの材料開発により高性能化が実現されているが、更なる発電性能の向上に向けては、発電過程における励起子・電荷の挙動を理解することが不可欠である。しかしながら、OPV内での励起子・電荷の挙動が発電特性に及ぼす影響は十分に理解されていない。その理由として、一般的なOPVの主流であるバルクヘテロ接合では、複雑化したp/n界面で起こる現象の解析が困難であることが挙げられる。これに対し単純なpn平面積層構造のOPVを用いた先行研究において、PCEや曲線因子(FF)と励起子束縛エネルギー等の物性値と相関があることが示された^[1]。この平面積層構造のOPVにおいては、陰極の仕事関数を約2 eVまで低減可能なPy-hpp₂を用いることにより、電子親和力(E_{ea})が小さい(~2 eV)様々な材料をアクセプターとして用いることができる。本研究では、この単純なp/n界面を持つOPVの電荷・励起子の挙動が発電特性に及ぼす影響をより詳細に解明することを目的に、変位電流評価法(DCM)による評価結果とOPV特性との相関を解析した。

【実験】ドナーにはHN-D2を用い^[2]、アクセプターに E_{ea} の異なる約10種類の分子を用いて作製したOPVについて、変位電流評価法(DCM)を用いて電荷蓄積等の電荷の挙動がOPV特性に及ぼす影響を評価した。素子構造:ITO/PEDOT:PSS/HN-D2(30 nm)/Acceptor(30 nm)/Py-hpp₂(3 nm)/Al.

【結果】Fig. 1(a)にアクセプターが異なる3種類のOPV特性(J - V 特性)を、Fig. 1(b)に遮光条件下で測定したそれぞれのDCM波形を示す。 J - V 特性はアクセプターに大きく依存し、また短絡電流密度やFFが低いOPVほど、電荷注入・蓄積に起因すると考えられる変位電流の増加が確認できた。DCM波形から読み取れる電荷注入電圧(V_{inj})付近で電流密度が減少し始め、これに伴いFFが低下していることが分かる。また、短絡電流密度・FFが最も高いアクセプターにB4PyMPPを用いた素子では、実電流が流れ始めるまで電荷の蓄積がないことも確認できた。他のアクセプター材料を用いたOPVの評価結果を踏まえ、OPV内の電荷蓄積とFF・PCE等の発電特性の相関について、当日はより詳細に議論する。

[1] 青木ら 2024年 第85回応用物理学会秋季学術講演会 19a-c302-1.

[2] A. Wakamiya, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 5800 (2014).

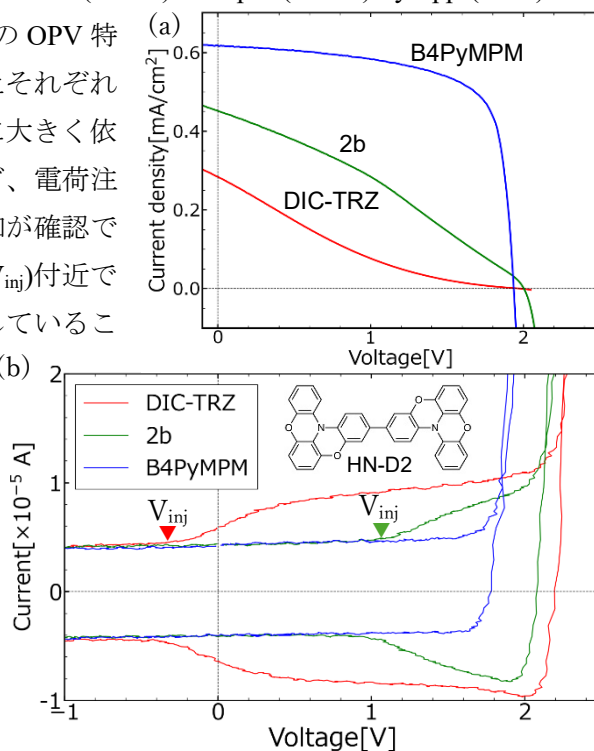


Fig. 1: (a) Photoresponsive J - V curves of OPV, and (b) their DCM waveform.

揮発性固体添加剤による有機薄膜太陽電池の変換効率向上

Improvement of PCE of organic photovoltaic cells using volatilizable solid additives

°佐藤 旭¹, 大友 梨瑚¹, ニノ戸 寛菜¹, 笹部 久宏^{1,2}, 佐野 健志^{1,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大 FROM、3. 山形大 INOEL)

°Sato Akira¹, Otomo Riko¹, Ninoto Hirona¹, Hisahiro Sasabe^{1,2}, Sano Takeshi^{1,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Frontier Center for Organic Materials (FROM), Yamagata Univ., 3. Innovation Center for Organic Electronics (INOEL), Yamagata Univ.)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, takeshi.sano@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】有機薄膜太陽電池は、軽量かつフレキシブル、シースルー化が可能で、近年大幅な効率改善が進み注目されているが、実用化に向けて更なる変換効率や信頼性の向上が求められている。変換効率向上を実現するためには、活性層におけるドナー材料とアクセプター材料の混合によるバルクヘテロジャンクション構造の導入とナノスケールでのモルフォロジー制御が極めて重要である。従来、高沸点溶剤を添加することで活性層のモルフォロジーを制御してきたが、残留溶剤による影響が懸念されるため、揮発性を有する添加剤への置き換えが検討されている¹⁾。今回、置換位置の異なる揮発性固体臭化物を添加剤として選び、素子特性に与える効果を評価した。

【実験方法】活性層に加える添加剤として、1,2,3-TBB、1,2,4-TBB、1,3,5-TBB の 3 種類を比較検討した。活性層は、PM6 (ドナー)、Y6-12 (アクセプター) 及び添加剤をクロロホルムに溶かしスピコート法で成膜、その後、窒素雰囲気下で 100 °C、5 分間アニール処理した。Figure 1 に今回作製した有機薄膜太陽電池の素子構造と使用した材料を示す。

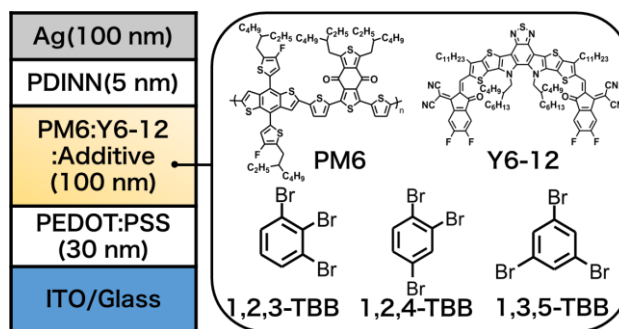


Fig. 1 Device and molecular structures of OPV cells.

【結果・考察】XPS 測定を行ったところ、活性層内には臭化物系の添加剤が残留していないことを確認した。添加剤で処理した素子は、それぞれ良好な光電変換効率を示し、1,3,5-TBB を用いた素子ではエネルギー変換効率 15.3 % を得た (Fig. 2, Table 1)。今回使用した添加剤は、特に曲線因子 (FF) の向上に効果を示し、そのメカニズムは直列抵抗の低減によるものと考えられる。講演では、添加剤が活性層に及ぼす影響や効果について、AFM や単電荷素子による実験結果を交えて議論する。

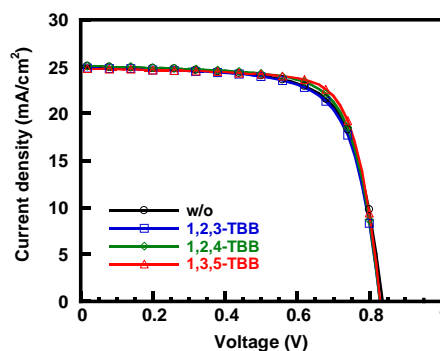


Fig. 2 J-V curves of the OPV cells.

Table 1 Photovoltaic parameters of the OPV cells (with and without additive).

Additive	Voc (V)	Jsc (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
Control (without additive)	0.837	25.03	69.9	14.6
1,2,3-TBB	0.830	24.86	70.2	14.5
1,2,4-TBB	0.830	25.07	72.1	15.0
1,3,5-TBB	0.832	24.82	74.3	15.3

【総括】1,3,5-TBB を添加剤として用いた有機薄膜太陽電池において、エネルギー変換効率 15.3 % を得た。今後さらに 3 成分系など他の素子系への応用や、添加剤の分子構造の最適化を目指す。

【参考文献】1) Runnan Yu *et al.* *Nat. Commun.* **2018**, 9, 4645.

電圧損失の小さい非フラーレン型太陽電池における電荷生成： ドナーポリマーの剛直性が及ぼす影響の調査

Charge generation in nonfullerene organic photovoltaics with low voltage loss:
Investigation of impact of polymer rigidity

広大院先進理工¹, 京大院工², 理研 GEMS³ ◦三木江 翼¹, 駿河 翔太¹, 佐藤 友揮²,
キム ヒョンド², 大北 英生², 中野 恭兵³, 但馬 敬介³, 尾坂 格¹

Hiroshima Univ.¹, Kyoto Univ.², Riken CEMS³, ◦Tsubasa Miki¹, Shota Suruga¹, Yuki Sato²,
Hyung Do Kim², Hideo Ohkita², Kyohei Nakano³, Keisuke Tajima³, Itaru Osaka¹

E-mail: iosaka@hiroshima-u.ac.jp

【緒言】

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、無機太陽電池に比べて電圧損失、特に無輻射失活に由来する電圧損失 (ΔV_{nr}) が大きいと、バンドギャップに対して得られる開放電圧 (V_{oc}) が小さい^[1]。そのため、OPV の ΔV_{nr} 低減は重要課題である。しかし、 ΔV_{nr} は電荷分離の駆動力である一重項励起状態と電荷移動状態のエネルギー差 (ΔE) に強く関連するため、 ΔV_{nr} の低減は電荷生成効率の低下をもたらす^[2]。すなわち、OPV の更なる高効率化には、 ΔV_{nr} と電荷生成のトレードオフ解消が必要である。当研究グループで開発されたジチエノナフトビスチアジアゾール (TNT) を有する半導体ポリマー PTNT1-F (Fig. 1a) は、非フラーレンアクセプター (NFA) と組み合わせることで、小さな ΔV_{nr} にも関わらず、高い電荷生成効率を示した。この要因について、我々は、PTNT1-F の剛直なポリマー主鎖が p/n 界面において効率的な電荷分離をもたらしたと考えている。そこで本研究では、PTNT1-F とベンチマークドナーポリマーである PM6 や D18 の NFA 混合膜における物性や光電変換特性を比較し、ポリマー主鎖の剛直性が電荷生成に及ぼす影響について調査した。

【結果と考察】

PTNT1-F は PM6 や D18 よりも低い HOMO 準位を示し、これと相関して、NFA である Y12 と組み合わせた OPV 素子において、PTNT1-F は PM6 や D18 よりも小さい ΔV_{nr} を示した。一方、素子の電荷生成効率を評価したところ、PTNT1-F は PM6 や D18 に匹敵する高い値を示した。すなわち、PTNT1-F は小さい ΔV_{nr} と高い電荷生成効率を両立する高性能ポリマーである。この要因を調べるため、ポリマーの HOMO の状態密度 (DOS) を評価したところ、PTNT1-F では単膜と Y12 混合膜の値がほとんど変化しないのに対し (Fig. 1b)、PM6 や D18 では単膜に比べて混合膜の値が大きくなるのがわかった。この結果は、PTNT1-F 主鎖が Y12 混合膜中においても高い剛直性を維持しており、これにより電荷分離が効率的に生じたことを示唆している。

【参考文献】 [1] *Nat. Photonics* **2020**, *14*, 300. [2] *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6362.

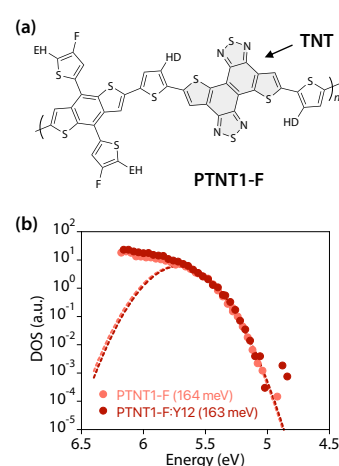


Fig. 1. a) Chemical structures of PTNT1-F. b) HOMO density of states (DOS) of PTNT1-F in pristine and Y12 blend films.

共役高分子インクでの高分子鎖凝集特性

Aggregation Behavior of Conjugated Polymer in Ink State

奈良先端大[○] 辨天 宏明, 謝 文濤, 梁 志遠, 中村 雅一NAIST,[○] Hiroaki Benten, Wentao Xie, Zhiyuan Liang, Masakazu Nakamura

E-mail: benten@ms.naist.jp

[緒言] 高分子半導体(共役高分子)材料の特長はインク状濃厚溶液から様々なものの表面に高速で大量に製膜可能なプロセス性にある。共役高分子材料の電子的特性は薄膜での π 共役系秩序構造に強く支配されるが、これを予測し制御することは難しい。近年、溶液中の高分子鎖集合構造をテンプレートにした薄膜モルフォロジーの設計・制御が検討されている。このような手法の確立には、インク状濃厚溶液での共役高分子鎖の凝集特性を知る必要があるが、希薄溶液に比べ評価手段が限られるなど理解は進んでいない。本研究では極短光路長セルを用いて濃厚溶液での紫外-可視吸収分光測定を可能にし、得られるスペクトル形状を基に共役高分子鎖の凝集状態を評価した。

[実験] Chlorobenzene (CB), 1-chloronaphthalene (CN) を溶媒に用いて、共役高分子 P(NDI2OD-T2)の希薄溶液(0.01 mg/mL)から濃厚溶液(30 mg/mL)までを調整し、粘度測定と紫外-可視吸収スペクトル測定をおこなった。濃厚溶液の吸収スペクトル測定は、スペーサーフィルムを2枚のCaF₂窓板で挟んだ光路長4.5 μ mのセルを用いておこなった(図1)。

[結果・考察] 溶液の吸収スペクトルを図2に示す。スペクトル形状とピーク位置から、P(NDI2OD-T2)はCN中で無秩序形態、CB中ではセグメント間の π - π スタックによる秩序構造を形成している。一方、両溶媒ともに希薄溶液とインク状濃厚溶液でスペクトル形状の変化は観察されなかった。粘度測定から求めた重なり濃度は10 mg/mLであり、一連の結果は、共役高分子鎖が互いに接触し合う濃度状態でも、 π 共役系の拡張につながる新たな秩序構造形成は進行しないことを示している。また、CB溶液とスピコートフィルムとでスペクトル形状に大きな変化がない。以上の測定から、CB溶媒では希薄溶液での高分子鎖秩序構造がインク状態でも維持され、薄膜中の π 共役系秩序構造に引き継がれることがわかった。

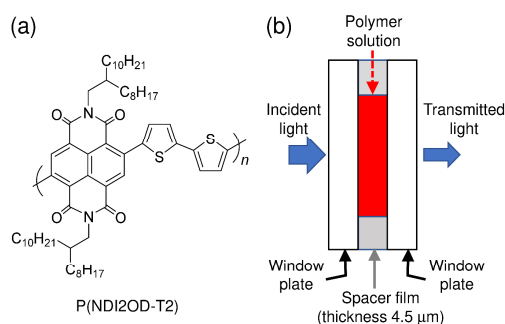


Fig. 1. (a) Chemical structure of P(NDI2OD-T2). (b) Schematic of the cell with short optical-pass length.

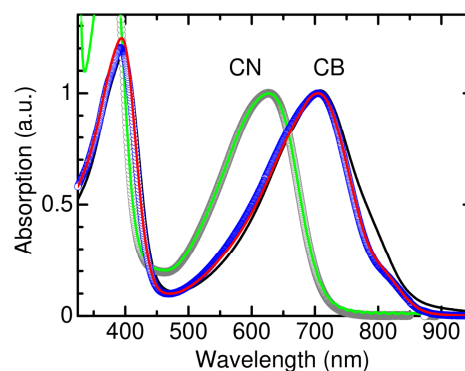


Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of P(NDI2OD-T2) in CN (gray circles and green line) and CB (blue circles and red line) solutions with polymer concentration of 0.01 mg/mL (gray and blue circles) and 30 mg/mL (green and red lines). The black solid line is the spectrum of spin-coated film.

すべて有機材料で構成された薄膜太陽電池の高性能化を目指した 有機薄膜電極の開発

Development of Organic Thin Film Electrodes for High-Performance All-Organic Solar Cells

金沢大院自¹, 金沢大 NanoMaRi², 金沢大 InFiniti³

○中野 正浩¹, 小西 章裕¹, 橋田 圭樹¹, 田中 直弥¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, 當摩 哲也^{1,2,3},
辛川 誠^{1,2,3}

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi, Kanazawa Univ.²,
InFiniti, Kanazawa Univ.³

○Masahiro Nakano¹, Akihiro Konishi¹, Keiju Hashida¹, Naoya Tanaka¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2},
Tetsuya Taima^{1,2,3}, Makoto Karakawa^{1,2,3}

E-mail: masahiro-nakano@se.kanazawa-u.ac.jp

光電変換効率 (PCE) が低いという課題を抱えていた有機薄膜太陽電池は、近年、ノンフラーレンアクセプターの開発により性能が飛躍的に向上した。しかし、同様の特長を持ちながらより高い PCE を示すペロブスカイト太陽電池への注目が最近ではより高まっているために、有機薄膜太陽電池への注目度は低下している。それでも、有機薄膜太陽電池にはペロブスカイト太陽電池にはない独自の特徴がある点に関心が寄せられている。その特徴の一つとして、有害物質を含めずに作製可能である点が挙げられる。有害物不含である薄膜太陽電池は、農地や水源地、人体に直接接触する用途など、活用の選択肢を広げることができる。しかし、現状で研究開発されている有機薄膜太陽電池は、電極や電荷輸送層には酸化インジウムスズ (ITO) や酸化モリブデン (MoO₃) などの生体毒性が懸念される無機材料を含んでいる。^{1,2} そのような物質に対する懸念を完全に払拭するため、全ての材料を有機材料で構成した全有機太陽電池 (AOSC) が提唱されている。AOSC における最大の課題は、PCE が極めて低い点である。有機薄膜太陽電池が 20% を超える PCE を達成しているにもかかわらず、AOSC の最大 PCE は約 4% にとどまっている。その原因は①高導電性を持つ有機電極材料が限られることと、②有機物のみの多層膜から成るデバイスにおいて下層を傷めずに薄膜を積層するプロセスの難しさにある。本研究では AOSC の性能向上を目指し、これらの課題解決に取り組んだ。

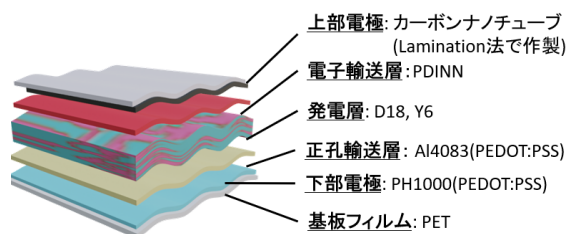


図 1. 本研究で開発した全有機太陽電池。

有機電極および透明電極材料として、カーボンナノチューブ (CNTs) および PEDOT:PSS を用いた。基板には PET を用い、スピコート法によって PEDOT:PSS 電極を成膜した。その上に電荷輸送層および発電層として有機半導体材料をスピコート法によって製膜し、上部電極として CNTs 電極を用いた。CNTs 電極を直接塗布した場合、得られた素子の PCE は 1% 未満であった。しかし、金沢大学電気化学研究室が報告したラミネーション法³により作製した場合、既報の AOSC の性能を大きく上回る 8.7% の PCE を示す素子を得ることができた (図 1)。

有機電極および透明電極材料として、カーボンナノチューブ (CNTs) および PEDOT:PSS を用いた。基板には PET を用い、スピコート法によって PEDOT:PSS 電極を成膜した。その上に電荷輸送層および発電層として有機半導体材料をスピコート法によって製膜し、上部電極として CNTs 電極を用いた。CNTs 電極を直接塗布した場合、得られた素子の PCE は 1% 未満であった。しかし、金沢大学電気化学研究室が報告したラミネーション法³により作製した場合、既報の AOSC の性能を大きく上回る 8.7% の PCE を示す素子を得ることができた (図 1)。

^[1] H. Lim et al. *Toxicol. Res.* 2014, 30, 55.

^[2] I. A. d. Castro et al. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1701619.

^[3] M. Nakano et al. *Synth. Met.* 2022, 285, 117024.

皮膚下埋め込み型有機太陽電池のための高耐水性封止膜の検討

Study on high water-resistant encapsulation films for implantable organic photovoltaics

東大先端研¹, 東大生研², 理研³, 韓国科学技術研究院⁴

○(M1) 吳 炳訓^{1,2}, 孫 露露³, 福田 憲二郎³, 染谷 隆夫³, 李 元領⁴, 松久 直司^{1,2}

RCAST UTokyo¹, IIS UTokyo², RIKEN³, KIST⁴.

°Byunghun Oh^{1,2}, Lulu Sun³, Kenjiro Fukuda³, Takao Someya³, Wonryung Lee⁴, Naoji Matsuhisa^{1,2}

E-mail: byunghun@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

太陽電池を皮膚下に埋め込むことで、生体信号を測定する埋め込み型のセンサーや治療デバイスに光を使った安全な無線電力供給が可能となる。シリコンを用いた生体埋込太陽電池の報告があるが、硬く脆いため面積を大きくできず発電量が限定されてしまう¹。活性層も伸長する伸縮性有機太陽電池は、柔軟な生体組織に高い追従性を示すため、生体埋込太陽電池として適しており、高い伸縮性と変換効率が実現されている²。しかしながら、皮下埋込に用いるには耐水性が不十分であった。伸縮性・バリア性・透明性に優れた封止技術の開発が必要である。

本研究では、皮膚下埋込型有機太陽電池の実現のため、透明性と伸縮性に優れた封止膜の検討を行った。まず、酸化インジウムスズ(ITO)がパターンニングされたガラス基板の上にホール輸送層として PEDOT:PSS を、活性層として P 型ポリマー(PBDTTT-OFT) と N 型低分子(IEICO-4F)の混合物を、電子輸送層として PDINN を、上部電極として銀をそれぞれ用い積層し、有機太陽電池を作製した。その上にスピコート法で封止膜の厚さが約 6.2 μm になるように積層し、デバイスを完成させた(Fig. 1)。伸縮性封止膜として、非常に低い水透過性を持つポリイソブチレン(PIB)と、機械特性に優れた熱可塑性ポリウレタン(TPU)を検討した。完成させたデバイスの上に 37°C でリン酸緩衝生理食塩水(PBS)を接触させ、接触時間経過による太陽電池特性変化を観測した(Fig. 2)。その結果、TPU 単体を封止膜として使用した場合と比較して、PIB 単体と TPU と PIB を二重構造にした封止膜の方が、高い変換効率を維持できた。封止膜がないデバイスは、PBS の接触から 1 時間後に太陽電池としてほぼ機能しなくなり、TPU を封止膜として使用した場合は 6 時間後に PBS 接触前と比較して約 3% しか性能を維持できなかった。一方、PIB 単体の場合は約 45%、TPU と PIB を二重構造にした場合は約 40% の性能を維持していることが確認できた。以上の結果から、水透過性の低い材料を用いた封止膜を使用することで、デバイスの耐水性を向上させることが可能であり³、皮膚埋め込み型太陽電池の封止膜として適切であると判断できる。今後封止膜以外の各層の耐水性と伸縮性を向上させることで皮下埋込可能な伸縮性太陽電池の実現が期待される。

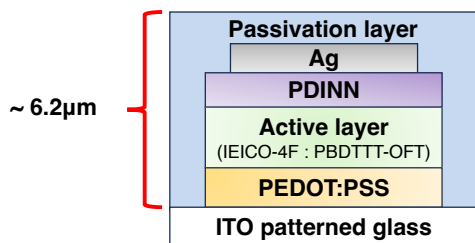


Fig.1 Device structure

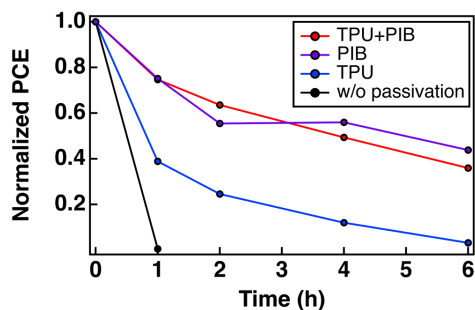


Fig.2 Normalized PCE over time

本研究は JST さきがけ JPMJPR20B7 の支援を受けたものである。

[1] Song, K. *et al. Biosensors & Bioelectronics*, **92**, 364–371 (2017).

[2] Wang, J. *et al. Nat. Commun.* **15**, 4902 (2024).

[3] Xiong, S. *et al. Nat. Commun.* **15**, 681 (2024).

NTz 系非フラレン型有機薄膜太陽電池における電荷分離過程

Theoretical Study of Charge Separation Process in NTz-Based Non-Fullerene Organic Solar Cells

日女大院・理¹, 阪大・産研² ○(M1) 蘭 暖佳¹, 陣内 青萌², 家 裕隆², 村岡 梓¹

Japan Women's Univ.¹, Osaka Univ.², °Haruka Araragi¹, Seihou Jinnai², Yutaka Ie², Azusa

Muraoka¹

E-mail: m2016004ah@ug.jwu.ac.jp

近年、非フラレン型アクセプターはバルクヘテロ接合有機太陽電池 (OSC) の開発における研究において、注目されている。従来のフラレン型アクセプターとは対照的に、非フラレン型アクセプターの光学特性や電子エネルギー準位は容易に調整できる^[1]ことに起因する。

本研究で着目する、NTz 基を含むπ共役系アクセプター

分子は、エネルギーギャップが小さく、高い電荷移動度を持つことが特徴である^[2]。さらに強い電子親和力を持つため、励起子生成に効果的であり、ドナー共重合体の電子受容ユニットとして有効に機能する^[3]。Ieらは、NTz にアルキル置換チオフエンを縮環させた TNTz (アルキル置換ジチエノナフトビスアジアゾール) を合成し、TNTz-DCI が従来の NTz 型より短絡電流密度 (J_{sc}) が大きく、高い光電変換効率 (PCE) を示すことに成功した。 J_{sc} の向上は、光吸収やキャリア輸送特性が寄与したものであり、これが PCE に直接影響を及ぼす要因として注目されている^[4]。そこで、本研究では、TNTz-DCI の分子間相互作用に着目し、分子間での電荷移動や励起子の分解メカニズムを解明することで、効率的な電荷輸送のメカニズムを探索する。計算には Gaussian 16 を使用し、密度汎関数法を用いた。計算レベルは B3LYP/6-31G(d,p) である。TNTz-DCI (図 1) の HOMO、LUMO は主鎖全体に広がっており、特に LUMO では TNTz 骨格で局在化が顕著であったことから、分子内 push-pull 型の電子配置が確認された。さらに、ドナー分子に PBTB-T を用いて、PBTB-T/NTz-DCI D/A 複合体に着目した。効率的な電荷分離の要因を明らかにするため、自由キャリア中の励起子を解離させるために必要なエネルギーである励起子束縛エネルギーを計算したところ、TNTz の方が 0.202 eV 小さかった。これは、TNTz の結晶性が向上し、電荷キャリアの移動度が増加した結果、電荷分離効率が向上したことを示している。励起子束縛エネルギーが小さいほど、励起子の分解が促進され、自由キャリアの生成と輸送が効率的に行われるため、TNTz における J_{sc} の向上に寄与したと考えられる。当日は、TNTz-DCI/PBTB-T/D/A 複合体における積層構造、分子間相互作用の観点も併せて光変換効率向上との相関を報告する。

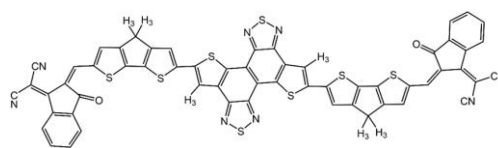


Figure 1
Chemical structure of TNTz-DCI

【参考文献】 [1] C. Yan, et al., *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 18003/1-18003/19 (2018). [2] I. Osaka, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3498-3507 (2012). [3] S. Chatterjee, Y. Ie, et al., *NPG Asia Mater.*, **10**, 1016-1028 (2018). [4] S. Jinnai et al., *J. Mater. Chem. A*, **10**, 20035-20047 (2022)

フラーレン系有機薄膜太陽電池における高 J_{sc} ドナー分子設計のための LOOCV を用いた機械学習アプローチ

Machine Learning Approach Using LOOCV for Designing High J_{sc} Donor Molecules in Fullerene-Based Organic Thin-Film Solar Cells

日女大理¹, 横浜市大生命ナノ² 森下 裕未¹, 鎌水 美里¹, 金子 正徳², ◯村岡 梓¹

Japan Women's Univ.¹, Yokohama City Univ.², Yumi Morishita¹, Misato Yarimizu¹, Masanori Kaneko²,
◯Azusa Muraoka¹

E-mail: muraokaa@fc.jwu.ac.jp

【序】 D/A 間のバンドエネルギー差が大きいことにより大きい開放電圧を作り出すことができる PCBM のようなフラーレン誘導体をアクセプターとした高性能なフラーレン型有機薄膜太陽電池の光電変換効率の高効率化を実現するためには、界面での振動緩和によって引き起こされる電荷再結合、つまり、バンドギャップと開放電圧のエネルギー差である電圧損失を低減する必要がある。つまり、フラーレン型アクセプターとドナー分子を組み合わせる際、適切なバンドギャップを持つドナー材料を選定することが重要だ。特に、PCBM は短波長側で吸収が狭く、光電流が小さくなるため、高効率化には新たなドナー材料の選定が鍵となるが、有機分子固有の自由度により材料設計は複雑といえよう。近年、機械学習や DFT 計算を活用し、開発期間やコストの削減を含んだ効率的に新材料を発見する取り組みが進んでいる。有機太陽電池材料の探索においてもまた未知の化合物の発見にむけて期待されている。

そこで本研究では、フラーレン型有機薄膜太陽電池における短絡電流密度 (J_{sc}) を予測するためのモデルを開発し、既存のドナー分子の部分構造を基に新規のドナー分子構造を生成することで、 J_{sc} が高い可能性がある新規ドナー分子を予測することに成功した。このアプローチは、これまで実験的に有望とされてきたドナー分子の特性を活用しつつ、新規材料の設計に役立てることが可能であり、 J_{sc} 予測モデルを用いることで、新たな有機薄膜太陽電池材料の効率的な探索手法を提示した。

【SVR(Support-Vector Regression) model】 データセットに、フラーレン型アクセプター分子 PC₆₀BM、PC₇₀BM、ドナー分子は、ベンゾチアジアゾール、チオフェン、チエノピラジン、キノキサリン、シロールを骨格にもつ 47 種類を用いた[1-5]。まず、生成した分子を分析するために予測モデルを作成した。目的変数としては、光電変換効率 PCE (%), 開放電圧 V_{oc} (V), J_{sc} (mA/cm²), および FF を用い、それらを予測するモデルとして LASSO 回帰、リッジ回帰、ランダムフォレストを使用した。その結果、alvaDesc によって計算された 3,936 個の記述子を用いた LASSO 回帰およびリッジ回帰で、PCE、 V_{oc} 、 J_{sc} に対して高い精度のモデルが得られた。しかし、予測モデルの作成にあたっては、学習不足および過学習の両方が見られ、多数の特徴量が複雑に関与していることが示唆された。そこで、遺伝的アルゴリズム (GA) によって重要な説明変数を選択した SVR モデルを用いて、 J_{sc} の向上を目指すためにより詳細な属性の探索を試みた。目的変数は J_{sc} を使用し、モデルの学習では、トレーニングデータとテストデータを 7:3 の割合で分割した。GA によって選択された特徴量は、nR08、GATS6i、GATS2s、NsssN および PCBMratio である。さらに、LOOCV を用いてこの SVR モデルの性能検証および外れ値の分析を行った結果、高い予測性能が確認できた (Figure 1)。次に、既存のドナー分子に類似した 250 個の新規ドナー候補分子を生成し、これらの J_{sc} を予測した後、構造解析を行った。その結果、(i) 4H-シクロペンタジチオフェン、(ii) フッ素原子を含む構造、(iii) 隣接するチオフェンに C=O を含む構造が J_{sc} の向上に有効であることが示された [6]。

【参考文献】 [1] J. Chen, et al. *ACC. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1709-1718. [2] M. Svensson, et al., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 988-991. [3] Y. Liang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 56-57. [4] H. Tan, et al., *Macromolecules*, **2013**, 46, 113-118. [5] C. Liu, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 2105-2113. [6] Y. Morishita, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2024**, 857, 141719.

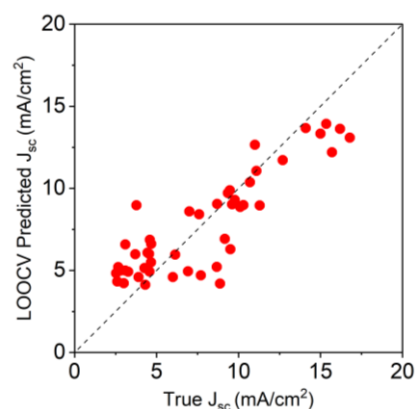


Figure 1
47 data validations using leave-one-out cross-validation (LOOCV).