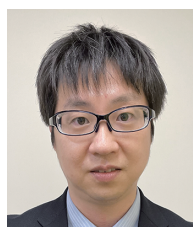


[研究助成 (A)]

高効率ストレッチャブル有機太陽電池材料の創成

2251030



研究代表者 (助成金受領者)	国立大学法人 山形大学	教授	東 原 知 哉
共同研究者	国立大学法人 山形大学	博士前期課程	三 方 輝 真
	台湾 国立台湾大学	博士課程	Chang-Ruei Lin
	国立大学法人 山形大学	助教	He Sun
	台湾 国立台湾大学	教授	Chu-Chen Chueh

[研究の目的]

有機太陽電池は、軽量性、柔軟性、印刷プロセス適性を有する次世代エネルギーデバイスとして注目されており、近年ではエネルギー変換効率(PCE)が20%を超える系が報告されている^{1,2)}。一方で、スマートウォッチや生体貼付型センサーなどのウェアラブル電子機器への応用には、伸縮性機能の付与が強く求められる。しかし、高効率半導体高分子は、多環・縮環型の強固な π 共役骨格に由来する高結晶性・高剛直性を有し、伸長変形時に微細クラックが発生しやすく、発電性能が低下するという本質的課題があった。

これまで、アルキル鎖などの非共役スパーサーを導入して伸縮性を付与する研究が行われてきたが、 π 共役系の切断による電荷輸送性や光吸収特性の低下が問題となっていた^{3,4)}。すなわち、トレードオフの関係にある「高効率」と「高伸縮性」の両立が有機太陽電池材料における重要課題となっている。また、既報の多くは複雑な多段階合成を必要とし、材料設計の汎用性にも課題が残されていた。

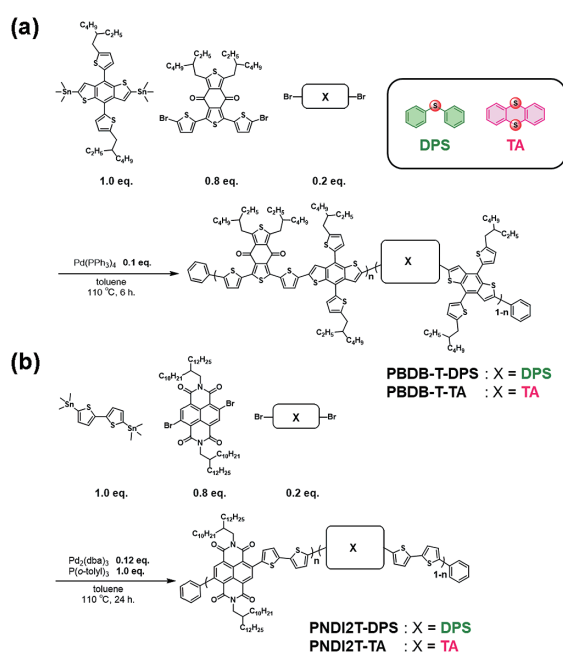
本研究では、この課題を解決するため、硫黄原子を介して緩やかに π 共役が連結した芳香族スルフィド骨格に着目した。具体的には、

diphenyl sulfide (DPS) および thianthrene (TA) を共役破断スパーサー (conjugation-break spacer, CBS) として半導体高分子主鎖へ導入し、C-S-C結合の回転自由度による局所的な柔軟性を付与しつつ、 π 共役系を完全には切断しない分子設計を提案した。本設計では、伸長変形時に分子骨格の平面性向上や有効共役長の維持が期待され、従来の高効率性と高伸縮性のトレードオフを緩和できる可能性がある。

さらに、本研究ではp型およびn型半導体高分子の双方へ本CBS設計を適用し、機械特性と光電変換特性の両立を目指した。本研究成果は、ウェアラブル電子機器向けの安全かつ高耐久なポータブル電源材料への展開が期待される。

[研究の内容、成果]

本研究では、芳香族スルフィド骨格を有するCBSを半導体高分子主鎖へ導入することにより、高い光電変換性能を維持しながら機械的柔軟性を向上させたストレッチャブル有機太陽電池材料の開発を行った。具体的には、diphenyl sulfide (DPS) および thianthrene (TA) をCBS骨格の基本構造として設計し、有機太陽電池用材料として実績のあるp型およびn型半導体



Scheme 1 (a) DPS または TA ユニットを含有する p 型半導体高分子, (b) DPS または TA ユニットを含有する n 型半導体高分子。Copyright 2026 American Chemical Society.

高分子の双方へ適用した。

まず, p 型半導体高分子として PBDB-T 系, n 型半導体高分子として PNDI2T 系材料をモデルとして選択し, それぞれの主鎖に DPS および TA ユニートを 20 mol% 導入した半導体高分子を設計・合成した。実際に, ジスタニルモノマーを 1 当量, ジプロモノマーを 0.8 当量, DPS または TA 含有 CBS モノマーを 0.2 当量の割合で混合し, Pd 触媒存在下, 右田-小杉-Stille カップリング反応に基づく統計的 3 元共重合を進行させた。

重合反応後にはフェニル基による末端封止処理を行い, さらに Soxhlet 抽出による精製を経て目的ポリマー (PBDB-T-DPS および PBDB-T-TA) を得た。

得られたポリマーについて, 高温 SEC 測定により分子量評価を行った結果, 比較的高い数平均モル質量 (14,600–26,600 g/mol) を示し, いずれもサンプルも十分な高分子量体として得られたことが分かった。また, 高温 ^1H NMR 測定により化学構造の確認を行い, 目的とする

CBS ユニットがほぼ設計通り主鎖中へ導入されていることを確認した。さらに, 熱重量分析 (TGA) では, CBS 導入後も高い熱安定性 ($T_d^{5\%} = 408\text{--}443^\circ\text{C}$) を維持していることが明らかとなり, 有機電子材料として十分な耐熱性を有することが示された。

次に, 光学特性評価として UV-Vis 吸収測定を行った。クロロホルム溶液中および薄膜状態において吸収スペクトルを測定した結果, CBS 含有ポリマーは CBS 不含ポリマーと比較して大きなバンドギャップ変化を示さず, 可視光領域における広い吸収特性を保持していた。一方で, 吸収ピーク形状にはわずかな変化が観測され, CBS 導入により分子間相互作用が若干緩和されていることが示唆された。特に TA ユニートは V 字型構造を有するため, 分子鎖間相互作用を弱める効果が確認された。一方, DPS ユニートは比較的自由回転可能な構造を有しており, 薄膜状態では分子間相互作用により有効共役長が回復する傾向が観測された。

続いて, 機械特性評価としてクラック発生歪み (Crack Onset Strain: COS) 測定を行った (図 1)。PSS 犠牲層上へ半導体高分子薄膜を形成後, 水中で剥離し, PDMS 基板へ転写した。その後, 0 ~ 40% の範囲で一軸伸長し, 光学顕微鏡観察によりクラック発生挙動を評価した。その結果, PBDB-T 参照薄膜では COS が 10% 程度であったのに対し, PBDB-T-DPS および PBDB-T-TA では 20% まで向上した。また, PNDI2T 参照薄膜では COS が 10% であったのに対し, PNDI2T-DPS および PNDI2T-TA では 30% まで向上した。特に n 型半導体高分子系において顕著な改善が確認され, CBS 導入による分子間相互作用緩和効果が大きく寄与していることが示唆された。

図 2 (a) および 2 (b) に, 本研究で用いた光活性材料の化学構造を示す。PBDB-T:BTP-eC9 系および PM6:PNDI2T 系に本研究で開発した p 型および n 型 CBS 含有半導体高分子をそれぞれ第 3 成分として少量添加した。ブレン

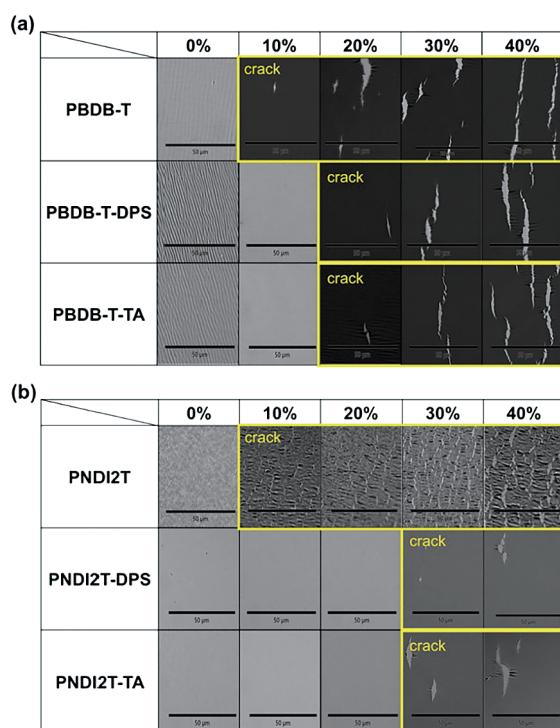


図1 (a) p型および (b) n型半導体高分子薄膜を異なる歪み条件 (0–40%) で伸長した後の光学顕微鏡 (OM) 像。スケールバーは 50 μm を示す。Copyright 2026 American Chemical Society.

ドの重量比は、PBDB-T:BTP-eC9 系は D:A:CBS = 1:1.2:0.2 (w:w:w), PM6:PNDI2T 系は D:A:CBS = 1:1:0.2 (w:w:w) とした。(D = p 型材料, A = n 型材料, CBS = CBS 含有半導体高分子)

UV-Vis スペクトル測定において、PBDB-T 薄膜は 628 nm に特徴的な吸収ピークを示し、一方 BTP-eC9 薄膜は 840 nm に吸収ピークを示した。また、PM6 薄膜が PBDB-T 薄膜と類似した強い吸収特性を示し、611 nm に吸収ピークを示した。これに対して、PNDI2T 薄膜は 697 nm に特徴的な吸収ピークを示した。

各材料の最高被占軌道 (HOMO) エネルギー準位はサイクリックボルタンメトリーにより評価した。また、最低空軌道 (LUMO) エネルギー準位は、薄膜の UV-Vis スペクトルから求めたバンドギャップと HOMO エネルギー準位を用いて算出した。その結果、本研究で開発した CBS 含有半導体高分子がマトリックスの p 型/n 型半導体材料に対してカスケード型のエネルギー

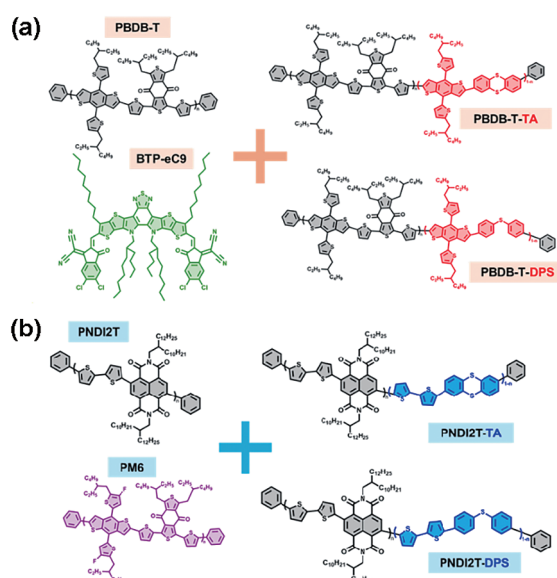


図2 (a) PBDB-T, BTP-eC9, PBDB-T-TA, および PBDB-T-DPS の化学構造; (b) PM6, PNDI2T, PNDI2T-TA, および PNDI2T-DPS の化学構造。Copyright 2026 American Chemical Society.

表1 有機薄膜太陽電池の特性。

Photoactive layer	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%) ^a
PBDBT:BTP-eC9	0.7063 (0.7053)	24.59 (25.09)	55.27 (54.05)	9.61 (9.58)
PBDBT:PBDBT-TA:BTP-eC9	0.7081 (0.7081)	24.72 (23.85)	50.97 (51.62)	8.93 (8.73)
PBDBT:PBDBT-DPS:BTP-eC9	0.7077 (0.7052)	24.17 (24.06)	54.64 (53.79)	9.35 (9.14)
PM6:PNDI2T	0.9609 (0.9502)	5.03 (4.78)	60.26 (57.17)	2.91 (2.60)
PM6:PNDI2T:PNDI2T-TA	0.9528 (0.9457)	5.24 (4.93)	52.97 (52.54)	2.64 (2.48)
PM6:PNDI2T:PNDI2T-DPS	0.9578 (0.9423)	4.97 (4.85)	54.53 (51.18)	2.59 (2.34)

ギー準位配列を形成可能であり、電荷移動効率の向上に寄与することが示唆された。

総じて、両系列の高分子は相補的な光捕集特性を有しており、光活性層の吸収波長域を拡張することが明らかとなった。

次に、光活性層として PBDB-T:BTP-eC9 系または PM6:PNDI2T 系ブレンドを用いたバルクヘテロジャンクション (BHJ) 型有機薄膜太陽電池デバイス (ITO/ZnO/光活性層/MoO₃/Ag) を作製した。CBS ユニットの含有する高分子を BHJ へ第三成分として添加し、CBS 含有高分子を含まない二元系デバイスを対照サンプルとした。作製したデバイスの光起電力特性を表1にまとめた。

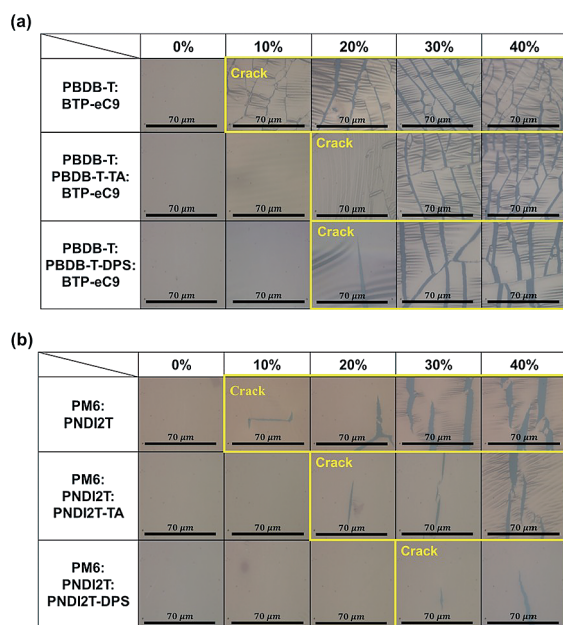


図3 (a) p型および(b) n型半導体高分子BHJ薄膜を異なる歪みレベル(0-40%)で伸長した後のOM像。
Copyright 2026 American Chemical Society.

光活性層へCBS誘導体を導入した三元系デバイスの短絡電流密度(J_{sc})は、対照デバイスのそれとほぼ同等であった。外部量子効率(EQE)スペクトルもこの傾向を裏付けた。特に重要な点は、CBS誘導体を第三成分として戦略的に導入することで、D:Aブレンドの光活性層と効果的に混合できたことである。この手法は、後述するようにOPVデバイスの機械的伸縮性を向上させながら、高いPCE値を維持できる可能性も示した。実際に、PBDB-T-TAおよびPBDB-T-DPSを用いた場合のPCE保持率は89%以上と求まり、最大97%を達成した。

最後に、OPVにおける二成分系および三成分系から構成されるBHJ層の力学特性に焦点を当てた。まず、PEDOT:PSS膜を未処理のシリコンウェハ上にスピンコートし、その後クロロホルム溶液からBHJ層を成膜した。続いて、PDMS基板をBHJ層上にラミネートし、脱イオン水に浸漬することでBHJ層をPDMS基板へ転写した。得られた試料を0~40%の歪みで伸長し、ガラス基板上に固定した後、光学顕微鏡(OM)を用いて評価した。

図3(a)に示すように、PBDB-T:PBDB-T-TA:BTP-eC9およびPBDB-T:PBDB-T-DPS:BTP-eC9の三元系では、COS値はPBDB-T:BTP-eC9膜(対照サンプル)の10%から20%へ向上した。同様に、図3(b)に示すように、PM6:PNDI2T:PNDI2T-TAおよびPM6:PNDI2T:PNDI2T-DPS膜のCOS値は、それぞれ20%および30%へと大幅に増加し、PM6:PNDI2T膜(対照サンプル)の10%を大きく上回った。

これらの結果は、単一成分材料で観測されたCOS効果の向上が、BHJベースの三元系OPVにも有効に拡張されることを示している。以上より、CBS含有半導体高分子を三元系デバイスの第三成分として導入することで、元のPCEの約90%を維持したまま、伸縮性が大幅に向上することが明らかとなった。

[参考文献]

- 1) L. Zhu, et al. *Joule*, **8**, 3153 (2024).
- 2) J. Zhu, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **147**, 24491 (2025).
- 3) M. Matsuda, et al. *Polym. J.*, **55**, 365-373 (2023).
- 4) T. Higashihara, et al. *Polym. J.*, **53**, 1061-1071 (2021).

[論文発表]

- 1) Mikata T., Lin C.-R., Sun H., Chueh C.-C., Higashihara, T*. "Aromatic Sulfides as Conjugation-Break Spacers for Designing Stretchable Donor-Acceptor Semiconducting Polymers in Photovoltaic Applications", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **8**, 6511-6522 (2026).
- 2) Higashihara T*, Mikata T., Sun H., Chueh C.-C. "Recent Progress in Semiconducting Block Copolymers Suited for Organic Photovoltaics", *Chem. Lett.*, in press (2026).

[学会発表]

- 1) 三方 輝真, 東原 知哉*. "主鎖にチオフェンスルフィドスパーサ骨格を有する半導体高分子材料の開発", 第34回ポリマー材料フォーラム, ウィンクあいち, 愛知県名古屋市, ポスター, 1PB02 (2025年12月4-5日).
- 2) 三方 輝真, Chu-Chen Chueh, 東原 知哉*. "アリーレンスルフィドスパーサを有する半導体高分子の合成", 第74回高分子討論会, 関西大学千里山キャンパス, 大阪府大阪市, 口頭, Polym. Prepr. Japan, 74(2), 2K18 (2025年9月16-18日).