



Title	Studies on the Development of n-Type Organic Semiconductors for Organic Solar Cells by Engineering Frontier Orbitals and Molecular Arrangement
Author(s)	Wang, Kai
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/103207">https://doi.org/10.18910/103207</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (WANG KAI)

Title	Studies on the Development of n-Type Organic Semiconductors for Organic Solar Cells by Engineering Frontier Orbitals and Molecular Arrangement (フロンティア軌道と分子の配列設計に基づく有機太陽電池用n型有機半導体の開発に関する研究)
-------	--

### Abstract of Thesis

Compared to inorganic solar cells, organic solar cells (OSCs) experience significant energy losses during the photo-current conversion process due to their lower dielectric constant, higher electron-phonon coupling coefficient, and larger exciton binding energy, which results in significant limitations in performance. In addition, the bulk-heterojunction (BHJ) structure is composed of a donor/acceptor mixture, and its performance is influenced by multiple factors, with complex and poorly understood microscopic mechanisms.

At present, the BHJ structure continues to face several intrinsic challenges, including: phase separation issues, energy level matching challenges, complex D/A interactions and material optimization challenges, which further restrict the performance of OSCs. To address these challenges, this dissertation designs novel NFAs for OSCs by modifying the central backbone and bulk substituents of the flexible, structurally tunable ITIC core, and presents a comprehensive investigation of how molecular structure governs electronic properties, exciton binding energy ( $E_b$ ), and device performance in ITIC-based NFAs for organic solar cells.

In Chapter 1, a novel ITIC isomer, **io-ITIC**, was designed and synthesized to examine the effect of molecular configuration on photophysical and photovoltaic properties. Electrochemical analyses revealed a lower HOMO energy level in solution and a slightly higher ionization energy in the solid state relative to ITIC, resulting in a reduced  $E_b$ . Molecular dynamics simulations suggested that the V-shaped molecular backbone promotes multiple stacking modes, thereby contributing to the reduction of  $E_b$  and offering valuable insights into NFA design strategies.

Chapter 2 focused on the impact of aggregation behavior on  $V_{oc}$  using **im-ITIC**, a  $C_{2v}$  symmetric isomer featuring side-chain arrangement on one side of the core. Concentration-dependent NMR and single-crystal X-ray diffraction confirmed the coexistence of H- and J-aggregates in the solid state. Compared to ITIC, **im-ITIC** exhibited a smaller  $E_b$ , prolonged free carrier lifetimes in pristine films, and a notably higher  $V_{oc}$  in OSC devices. Time-resolved infrared spectroscopy and TD-DFT calculations revealed that the presence of H-aggregation at the D/A interface elevates the  $E_{ct}$ , correlating with the observed  $V_{oc}$  enhancement. These findings underscore the critical role of aggregation behavior, induced by molecular design, in modulating electronic interactions and device performance.

In Chapter 3, the role of frontier molecular orbital distribution was elucidated using ITIC derivatives incorporating spiro-substituted bithiophene or biphenyl units. Introduction of electron-donating bithiophene units in **SpiroT-DCI** resulted in spatially decoupled HOMO and LUMO distributions, leading to an ultralow  $E_b$  of 0.32 eV, as compared to **SpiroF-DCI** and ITIC. **SpiroT-DCI**-based OSCs exhibited significantly improved charge separation efficiency, prolonged free carrier lifetimes, and a maximum PCE of 9.08%. These results demonstrate that precise modulation of FMO distribution offers an effective strategy to minimize  $E_b$  and enhance device performance.

Overall, this dissertation establishes a fundamental understanding of how molecular configuration, aggregation behavior, and electronic structure govern exciton dynamics and photovoltaic properties in NFAs. Collectively, the insights gained herein offer clear and actionable design principles for developing next-generation high-efficiency OSC materials.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(		WANG KAI	)
論文審査担当者	(職)	氏名	
	主査 教授	家 裕隆	
	副査 教授	平野 康次	
	副査 教授	劔 隼人	
	副査 教授	木田 敏之	
	副査 教授	松崎 典弥	
	副査 教授	安田 誠	
	副査 教授	正岡 重行	
	副査 教授	鳶巣 守	
	副査 教授	菊地 和也	
	副査 教授	藤塚 守	
	副査 教授	芝田 育也	

## 論文審査の結果の要旨

有機太陽電池 (OSC) はドナーとアクセプターのナノスケール混合薄膜 (BHJ) を発電層とする太陽電池である。発電特性の向上に向けて、良好な特性を示す非フラー・レン・アクセプター (NFA) の開拓と、その材料設計戦略の確立が課題となっている。本研究では、分子構造の化学的チューニングが比較的用意な NFA である **ITIC** (CAS 登録番号 : 1664293-06-4) に着目し、**ITIC** 骨格に含まれるドナーユニットの骨格修飾を通じて NFA の分子構造が物性、 $E_b$ 、および OSC 特性に及ぼす影響を系統的に調査した。

第 1 章では、分子構造が物性および光電変換特性に及ぼす影響を調べるために、新規な **ITIC** の異性体化合物 (**io-ITIC**) を開発した。溶液中での電気化学測定により、**io-ITIC** は **ITIC** と比較して最高被占軌道 (HOMO) 準位が深いことが明らかとなった。薄膜状態での電子エネルギー準位を実測したところ、**io-ITIC** は **ITIC** と比較してイオン化エネルギーが浅くなり、その結果  $E_b$  が低下することが明らかとなった。分子動力学シミュレーションによって、**io-ITIC** の V 字型の分子構造が H 型の分子積層を促進するとともに、本積層構造が  $E_b$  の低下に寄与していることが示唆された。

第 2 章では、 $C_{\text{v}}$  対称性を有し、かさ高いアルキル側鎖を分子の片側に配置した異性体 **im-ITIC** を開発し、アクセプターの凝集挙動が OSC の開放端電圧 ( $V_{\text{oc}}$ ) に与える影響を検討した。単結晶 X 線構造解析により、**im-ITIC** は固体中で H 凝集体と J 凝集体が共存していることが確認された。**im-ITIC** は **ITIC** と比較して  $E_b$  が小さく、その結果として **im-ITIC** 内に生じる自由キャリアの寿命が長くなることが明らかとなった。**im-ITIC** の OSC 特性を調べたところ、**ITIC** と比較して高い  $V_{\text{oc}}$  を示した。時間分解赤外分光測定と密度汎関数理論計算により、ドナー/アクセプター界面での H 凝集体の存在が電荷移動状態のエネルギーを高め、その結果 OSC の  $V_{\text{oc}}$  が上昇していることが示唆された。本知見は、分子デザインによって誘起されるアクセプターの凝集挙動がドナー/アクセプター界面での電子エネルギー準位や OSC 特性に重要な影響を及ぼすことを示している。

第 3 章では、スピロ置換されたビチオフェン骨格を含む **ITIC** 誘導体 (**SpiroT-DCI**) を開発し、フロンティア分子軌道 (FMO) の空間的分布が薄膜物性や OSC 特性に及ぼす影響を明らかとした。電子供与性の大きいビチオフェン骨格を導入した **SpiroT-DCI** では、HOMO と最低空軌道 (LUMO) の分布が空間的に分離しており、その結果小さい  $E_b$  (0.32 eV) を示すことが明らかとなった。**SpiroT-DCI** を発電層に用いた OSC は優れた電荷分離効率、長い自由キャリア寿命、および、高い発電効率 9.08% を示した。本結果は、FMO 分布を精密に制御することが  $E_b$  の低減と OSC 特性向上に有効であることを示している。

総じて本論文では NFA の分子構造、凝集挙動、および電子構造が物性や発電特性に及ぼす影響を明らかとし、NFA 材料の分子設計指針の一端を明らかとした。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。