

整理番号	2020-J-027	報告者氏名	VOHRA Varun
------	------------	-------	-------------

研究課題名 クリーンエネルギーへのアクセスを確保する高効率かつ手ごろな光発電窓の開発

<代表研究者> 機関名：電気通信大学 職名：准教授 氏名：VOHRA Varun

<共同研究者> 機関名：National Research Council of Italy (CNR) 職名：主任研究員
氏名：William Porzio

機関名：CNR 職名：研究員 氏名：Luisa Barba

機関名：CNR 職名：主任研究員 氏名：Tersilla Virgili

<研究内容・成果等の要約>

有機太陽電池を用いる半透明光発電窓は低コストかつ低い二酸化炭素排出量で作製できるため、カーボンフットプリント削減効果が高く、より多くの人々に再生可能エネルギーへのアクセスを確保する技術となる。しかし、有機太陽電池の作製には従来スピコート法(SC法)が使われているため、有機太陽電池の活性層作製時に、人間の健康や環境に有害な溶媒と高価な活性層材料を多く廃棄する。その結果、二酸化炭素排出量の削減と同時に汚染(大気・水質)の問題が発生してしまう。近年我々の研究ではプッシュコート法(PC法)と呼ばれている新たな活性層作製法を開発した。PC法では少量の溶液(数 μ L)が毛管力によって基板とスタンプ間に広がって、溶媒のスタンプ内への拡散により活性層を成膜することができるため、危険な溶媒と高価な活性層材料を無駄せずに5%以上の変換効率を得られる有機太陽電池を非常に低コストで作製することができた。半透明電極を用いる光発電窓では、太陽光の光吸収率が従来太陽電池より低いため、4%程の変換効率しか得られなかった。そこで、PC法で作製する光発電窓の高効率化には近年開発されている非フラーレン電子アクセプタの利用が必要だと考え、本研究では、非フラーレン活性層およびフラーレン電子アクセプタと非フラーレン電子アクセプタを両方利用する3元活性層を用いたPC法有機太陽電池を作製し、クリーンエネルギーへのアクセスを確保する高効率かつ手ごろな無色光発電窓の開発を目的とした。

非フラーレン電子アクセプタを利用する高効率な光発電窓の作製には電子ドナーと電子アクセプタを溶かす溶媒(クロロベンゼン、CB)以外に非フラーレン電子アクセプタの高結晶化を促進する溶媒(1,8ジヨードオクタン、DIO)を利用することが必要となる。本研究ではDIOがPC法のスタンプ内に拡散できないことを確認することができた。その結果、PC法を用いて非フラーレン活性層を作製する際、非フラーレン電子アクセプタが凝集し非常に大きい結晶となり、光発電窓の電荷生成率と電荷収集率が低下してしまった。従来の溶媒(CB+DIO)を用いたPC法で作製した光発電窓の変換効率(4.3%)はSC法で作製した光発電窓の変換効率(6.9%)と比較すると非常に低かった。本研究では、作製溶媒をジクロロベンゼン(DCB)に変更することで非フラーレン電子アクセプタ凝集を防止したため、非フラーレン活性層を用いたPC法で作製した光発電窓の変換効率を6.5%まで向上させることができた。また、非フラーレン電子アクセプタを用いたPC法活性層にフラーレン電子アクセプタを追加することによって非フラーレン電子アクセプタの凝集をさらに防止することができた上、太陽光の吸収範囲も調整できたため効率的かつ無色な光発電窓の作製に成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

1. 歩夢 清川, 柗生 稲葉, 優実 松永, Varun Vohra. 低コスト・低環境影響のプッシュコート法による有機薄膜太陽電池作製. 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、12p-N322-7、2021 年 9 月、オンライン.
2. (Invited) Varun Vohra, Shusei Inaba, Ayumu Kiyokawa, Francesco Galeotti. Is push-coating the adequate solution to solve the sustainability issue of organic solar cells fabrication? American Association for Advances in Functional Materials – University of California Los Angeles (AAAFM-UCLA)、FESC-3、2021 年 8 月、オンライン.
3. (Keynote) Varun Vohra, Shusei Inaba, Ayumu Kiyokawa, Tomoaki Takada. Green & sustainable methods or materials for next-generation photovoltaic device fabrication. Rensource 2021、Keynote Day 1、2021 年 4 月、オンライン.
4. Varun Vohra, Ayumu Kiyokawa, Yumi Matsunaga, Shusei Inaba. Strategies to Improve the Optical Properties and Sustainability of Solar Energy-Harvesting Photovoltaic Windows. American Chemical Society (ACS) Spring Meeting、2021 年 4 月、オンライン.

論文

1. Varun Vohra, Nur Tahirah Razali, Rafeah Wahi, Lucia Ganzer, Tersilla Virgili. A comparative study of low-cost coating processes for green & sustainable organic solar cell active layer manufacturing. *Optical Materials: X* 13, 100127 (2022).
2. Varun Vohra, Takashi Sano. Colorless Windows That Transform Sunlight Into Electricity. *Frontiers for Young Minds* 9, 552439 (2021).
3. Varun Vohra, Yumi Matsunaga, Tomoaki Takada, Ayumu Kiyokawa, Luisa Barba, William Porzio. Impact of the Electron Acceptor Nature on the Durability and Nanomorphological Stability of Bulk Heterojunction Active Layers for Organic Solar Cells. *Small* 17, 2004168 (2021).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究の目的

近年、スピコート法（図1）で作製される有機太陽電池の変換効率は18%に到達している[1]。しかし、SC法は簡便である一方有害な溶媒並びに高価な活性層材料を多量に排出する。この欠点を解決するための代替手法としてPC法が提案された（図1）。PC法はポリジメチルシロキサン（PDMS）という、活性層作製に使用する危険な溶媒を吸収するシリコン素材を使用する。基板上に少量の活性層溶液を滴下し、PDMS膜で溶液を覆うことでPDMS膜/基板間を毛細管現象により溶液が広がり、それと同時にPDMS膜中へ溶媒が拡散し、活性層ができる。以前、共役ポリマー：フラーレン誘導体活性層を用いたSC法とPC法で同程度の効率を得られることを確認した[2]。しかし、その光発電窓の変換効率は4%未満であった。そこで、本研究では近年のエネルギー損失の少なから高変換効率を得られている非フラーレンアクセプターをPC法に応用し、変換効率6%を超える光発電を非常に低コストかつ環境に優しいプロセスで作製すること目標とする。

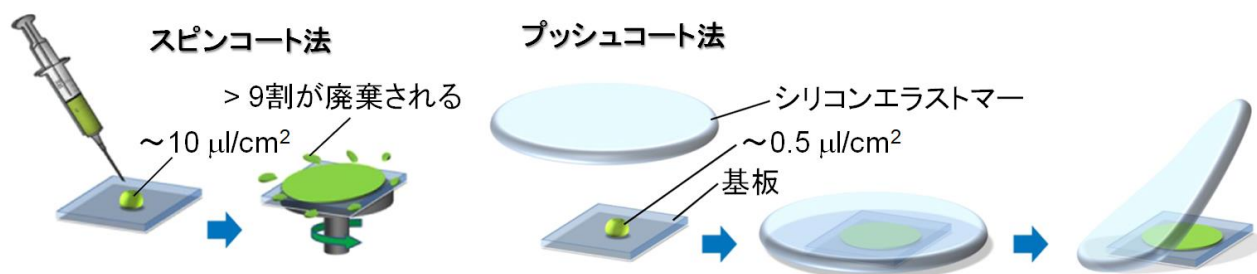


図1：従来作製法(SC法)と本研究で開発する作製法(PC法)の説明

実験方法（活性層材料・デバイス構造）

本研究では、逆構造と呼ばれている光発電窓デバイス構造を利用した（図2）。その構造では、酸化インジウムスズ（ITO）・酸化亜鉛（ZnO）と酸化モリブデン（MoO₃）・薄い銀（Ag）がそれぞれ透明なボトムカソードと透明なトップアノードとして利用されている。利用した電子ドナーと電子アクセプターを混合した活性層は bulk heterojunction 型と呼ばれている。第一段階では、最先端非フラーレン活性層材料（PBDB-T:ITIC）に着目し、その2元活性層にはフラーレンアクセプター（PC71BM）を追加する影響を調べた。それぞれの材料の分子構造は図2に示す。

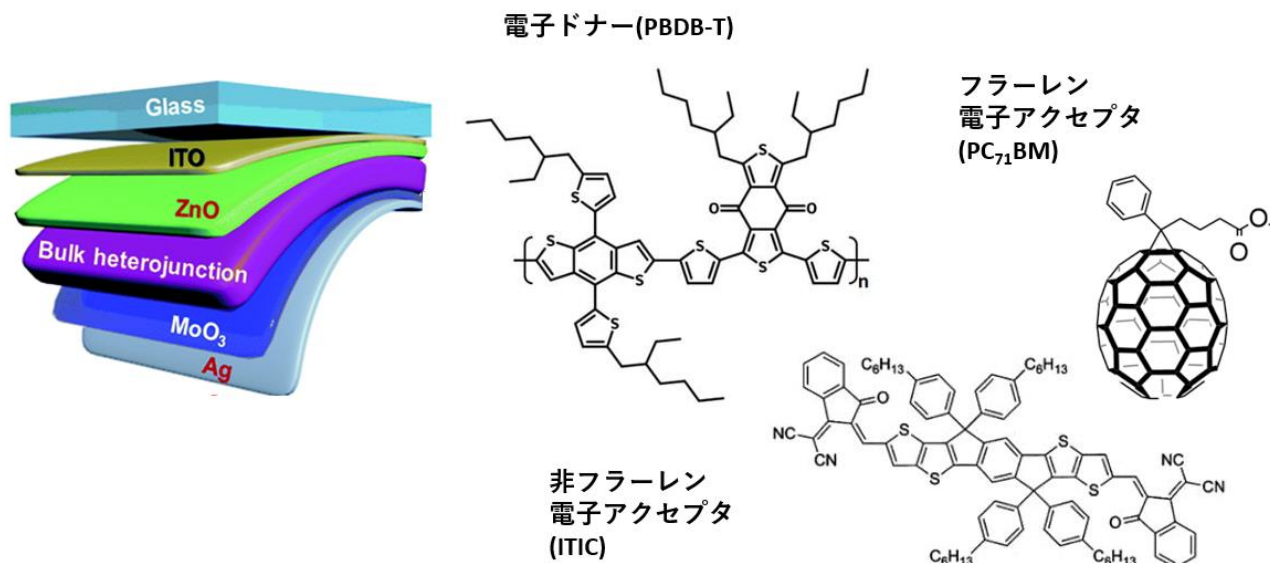


図2：逆型光発電窓のデバイス構造と PBDB-T、ITIC および PC71BM の分子構造

結果と考察 (作製溶媒の変更)

溶媒 CB のみでは高結晶度が得られないため、高沸点の溶媒添加剤 DIO を加えて結晶度を向上させ、光発電窓活性層を作製した。しかし、DIO は PDMS 内に拡散しにくいいため長く活性層内に残る (図 3a)。そして、活性層内に留まった DIO に対してより溶けやすい ITIC の凝集度が高くなり、ITIC と PBDB-T を同時に結晶化させることが困難となる (図 3b)。その結果、光照射下の光発電パラメータ測定において、短絡電流密度(J_{sc})と曲線因子(FF)の低下が確認された (表 1)。

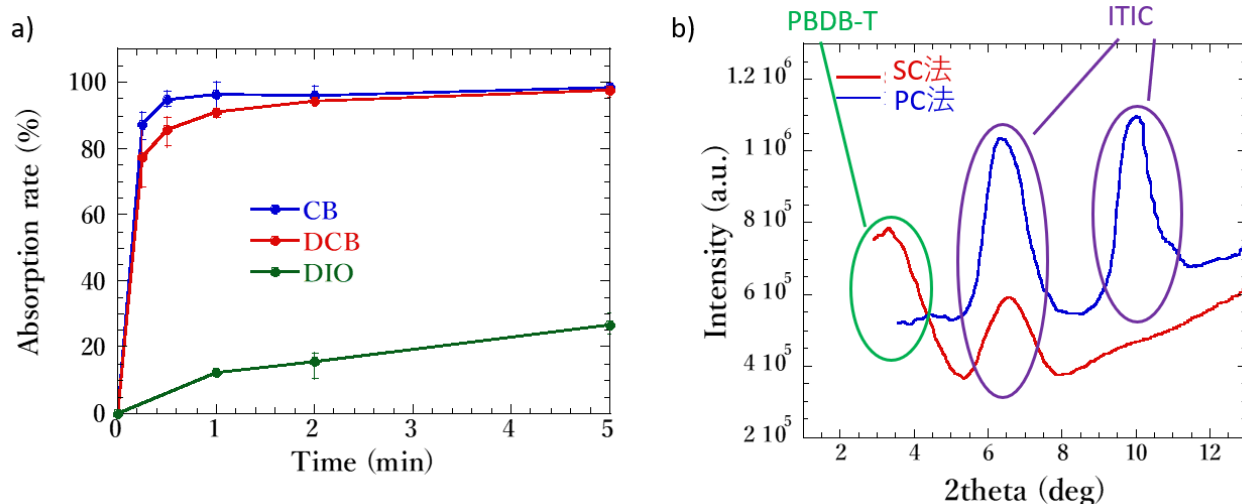


図 3 : (a)様々な溶媒の PDMS 内への拡散率と(b)CB+DIO を用いて SC 法や PC 法で作製した PBDB-T:ITIC 活性層の X 線回折パターン

表 1 : CB+DIO や DCB を使用した太陽電池の発電パラメータ

溶媒	作製法	J_{sc} (mA/cm ²)	解放電圧 V_{oc} (V)	FF (%)	変換効率 (%)
CB+DIO	SC 法	15.6	0.82	53.9	6.90
	PC 法	9.52	0.89	51.0	4.32
DCB	SC 法	15.1	0.85	54.2	6.94
	PC 法	13.0	0.89	56.5	6.53

ITIC を過剰に凝集させる DIO を使用せずに結晶度の向上を試みるため、CB と比較して高沸点な溶媒 DCB のみを使用して活性層作製を行った。その結果、CB+DIO を使用した場合と比較してプッシュコート法の J_{sc} と FF 低下が抑制され (表 1)、 J_{sc} が 37%、FF が 11% 向上し、結果として DCB を用いて変換効率が CB+DIO より 51% 向上した。X 線回折パターン (図 4) や光発電パラメータ (表 1) の比較から変換効率の向上は PBDB-T の結晶性の向上に伴う効率的な電荷輸送チャネルの形成によると推察された。一方 PC 法は SC 法と比較して低速の乾燥プロセスであるため、活性層材料ドメインサイズの増大を促進し、結果としてわずかではあるが励起子分離効率が低下することが蛍光消光測定から確認された。

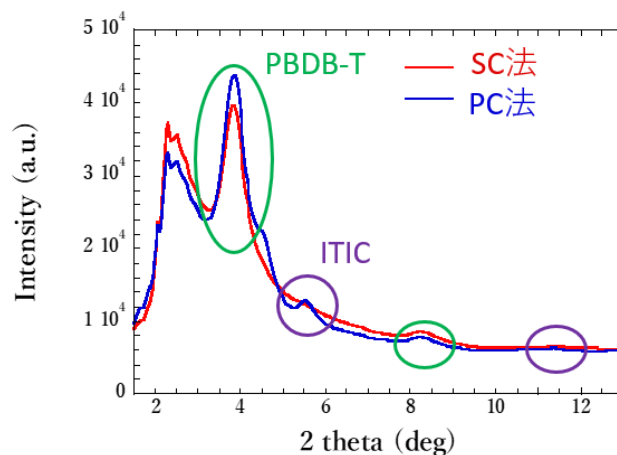


図 4 : DCB を用いて SC 法や PC 法で作製した PBDB-T:ITIC 活性層の X 線回折パターン

結果と考察 (PC₇₁BM の追加による太陽光吸収範囲の調整)

光発電窓を様々な場所で設置できる様にするため高い透過率だけではなく無色デバイスを作製することが必要である。しかし、PBDB-T と ITIC は 500nm 以上の太陽光を強く吸収するため PBDB-T:ITIC を用いる光発電窓は青く見えてしまう (図 5a)。フラーレンアクセプタである PC₇₁BM は 500nm 以下の光を強く吸収できるため、PBDB-T:ITIC 活性層に PC₇₁BM を追加することによって無色な光発電窓の作製は可能だと考えられる。本研究では電子ドナー:電子アクセプタの比率 (D:A 比率) を変更せずに ITIC と PC₇₁BM 割合の調整を行った。D:A 比率 1:1.2 と ITIC:PC₇₁BM 比率 0.8:0.4 を用いた場合無色光発電窓の作製ができた。一方、様々な ITIC:PC₇₁BM 割合を用いた光発電窓の外部量子効率スペクトル (EQE) を比較することによって PC₇₁BM の追加により光発電窓が収集できる太陽光の範囲も広げることが可能であると確認した (図 5b)。

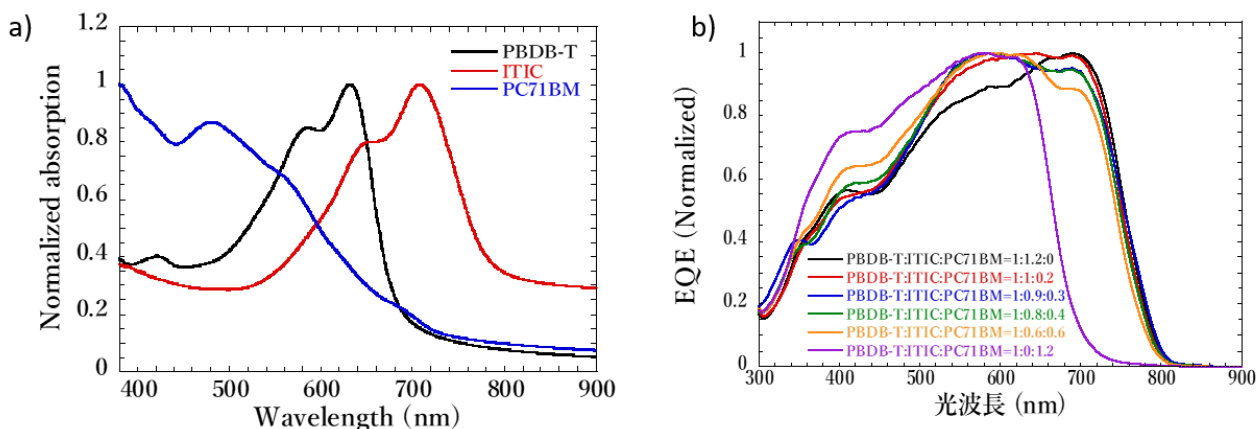


図 5 : (a) PBDB-T、ITIC と PC₇₁BM の吸収スペクトルと (b) 様々な ITIC:PC₇₁BM 割合を用いた光発電窓の正規化された EQE

PC₇₁BM を追加した光発電窓の光発電パラメーターを表 2 に示す。PBDB-T:ITIC:PC₇₁BM 比率 1:0.8:0.4 の無色光発電窓では従来の PBDB-T:ITIC 光発電窓より高い変換効率を得られた。また、PC₇₁BM の追加により ITIC の凝集度をさらに下げることができた。その結果、高効率かつ低コストな無色光発電の作製ができた。

表 2 : 様々な ITIC:PC₇₁BM 割合を用いた光発電窓の発電パラメータ

ITIC:PC ₇₁ BM 割合	J _{sc} (mA/cm ²)	解放電圧 V _{oc} (V)	FF (%)	変換効率 (%)
1.2:0.0	15.1	0.85	54.2	6.94
1.0:0.2	15.3	0.85	55.6	7.23
0.8:0.4	16.3	0.85	53.8	7.45
0.6:0.6	15.8	0.86	52.0	7.07
0.0:1.2	12.8	0.77	52.6	5.18

現在その環境に優しい光発電窓の効率をさらに向上させるため、他の非フラーレン活性層 (PM6:Y6) を用いた光発電窓や無色 PM6:Y6:PC₇₁BM の 3 元光発電窓の作製を行っている。本報告書で考察した作製戦略を用いて 10% 近くの変換効率を得られる光発電窓の作製ができた。

参考文献

- [1] P. Bi *et al.* *Joule* 5, 2408-2419 (2021)
- [2] S. Inaba, V. Vohra *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 10785 (2019)