

令和元年6月11日現在

機関番号：12612  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2017～2018  
 課題番号：17K14549  
 研究課題名(和文) Eco-friendly water-based microemulsions for large-scale and low-cost organic photovoltaics windows  
 研究課題名(英文) Eco-friendly water-based microemulsions for large-scale and low-cost organic photovoltaics windows  
 研究代表者  
 Vohra Varun (VOHRA, Varun)  
 電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授  
 研究者番号：10731713  
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で開発した水分散両親媒性半導体ナノ粒子を用いた有機太陽電池(OSC)で次の成果を得られた：(1)危険な塩素系溶媒を使わずに変換効率が2%を超えたOSCの作製ができた、(2)疎水性ブロックの自己アセンブリによって、OSC活性層内の正孔導電性の向上が見られた、(3)ナノ粒子内の位相分離で従来の活性層より大きい電子ドナー・電子アクセプター界面を得られた。その結果、危険な塩素系溶媒を使わずに従来のOSCと同程度の変換効率を得られた。加えて、新たな活性層形成プロセスによってOSC作製のサステナビリティをさらに向上させることができた。本研究の成果により次世代のOSC窓のサステナブル作製が可能となる。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

経済産業省は2030年までに化石燃料の燃焼の削減を目指す太陽光起電技術の利用を推進している。従来の太陽電池の作製には高消費電力が必要となるため、作製時に二酸化炭素排出量が増加する。有機太陽電池は低い二酸化炭素排出量かつ半透明で作製できるため、カーボンフットプリント削減効果の高い次世代の光起電力窓に適用可能である。しかし、活性層作製時に、人間の健康や環境に危険な溶媒と副産物を多く廃棄する。本研究で開発した半透明有機太陽電池のサステナブル作製方法を用いることで、環境を汚染せずに二酸化炭素排出量を削減できるため、社会への寄与が大きくて学術的な価値も高い。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a series of amphiphilic semiconducting copolymers to produce water-based nanoparticle inks for organic solar cell (OSC) fabrication. Power conversion efficiencies (PCEs) over 2% were obtained for short hydrophilic blocks of 5 repeating units. Hydrophobic interactions produce a strong pi-pi stacking of the conjugated blocks which increases the hole mobility in the water-processed OSC active layers. Furthermore, as the phase separation is confined into small dimension nanoparticles, a larger donor-acceptor interface is formed as compared to thin films conventionally spin-coated from chlorinated solvents. Our best performing OSCs produced using water as the solvent have a PCE similar to conventional ones fabricated with dangerous chlorinated organic solvents. Together with our results on sustainable fabrication of efficient semitransparent OSCs, our research thus opens the path to the production of next-generation energy technologies through green & sustainable methods.

研究分野：有機太陽電池

キーワード：半透明太陽電池 サステナブルエネルギー 再生エネルギー技術 環境に優しいプロセス

1. 研究開始当初の背景

20 世紀後半から、地球温暖化は加速し、海水面の上昇や水不足のような地球環境問題が増加している。地球温暖化の主な原因となる化石燃料の燃焼を削減するため、地球上の人々は太陽エネルギーのようなクリーン再生エネルギーに移行している。日本は島国であるため、地球温暖化による海没のリスクや自給自足（エネルギーなど）は喫緊の課題である。その結果、経済産業省は 2030 年までに化石燃料の燃焼の削減を目指す新しいエネルギー基本計画を策定し、特に建物の一体型エネルギー源となる太陽光起電技術の利用を推進している。しかし、従来のシリコン太陽電池の作製には高消費電力と高価な材料が必要となるため、エネルギー課題に解決策を提案する一方で、再生エネルギー技術にかかる高い費用が発生し、二酸化炭素排出量が増加する。その問題に対して、有機太陽電池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の高い、地球上の全ての人々への再生可能エネルギーを提供することができる技術となる。しかし、有機太陽電池の活性層内に使用する電子ドナー（共役ポリマー）を合成する際、また活性層作製時に、人間の健康や環境に危険な溶媒を多く廃棄する。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。一方、本研究で開発した有機太陽電池技術は、環境や人間に危険な溶媒を使わずに作製することができる。加えて、半透明有機太陽電池窓技術(図 1)は直ちにゼロ・エネルギー・ビルの一体型クリーンエネルギー電源に利用可能であるため、次世代のスマートシティにも適用することができる。



図 1: 半透明有機太陽電池有り(左)と無し(右)の比較

2. 研究の目的

(1) 本研究では、環境や人間に危険な溶媒を使わずに作製できる効率的な有機太陽電池の開発を目的とした。そのため、ランドフェスタ法で形成した水分散有機半導体ナノ粒子インクを用いた有機太陽電池の作製を目指した(図 2)。しかし、従来のランドフェスタ法では、電気絶縁性界面活性剤を使用することによって、ナノ粒子を用いた有機太陽電池の変換効率が低下してしまう。本研究では、有機太陽電池の電子ドナーとなる電気活性界面活性剤を合成し、変換効率が 2%を超えた水から作製できる有機太陽電池を目指した。

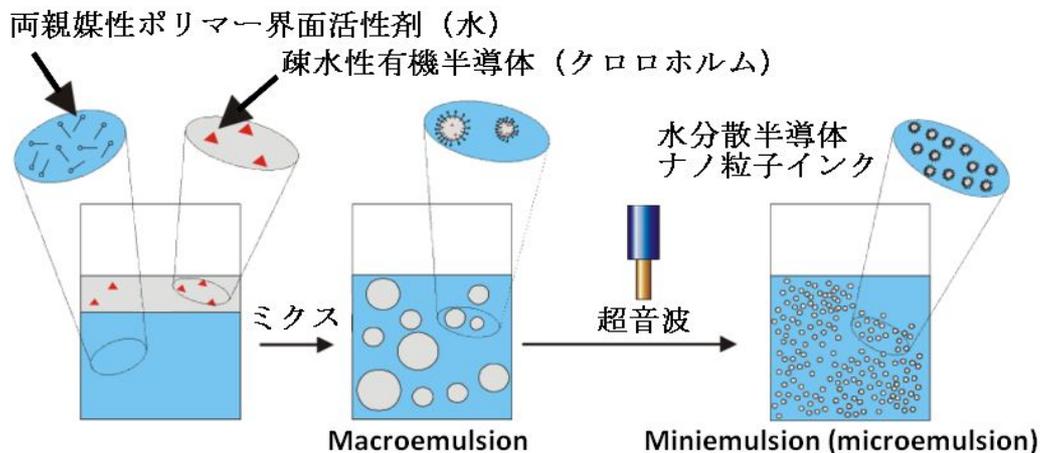


図 2: ランフェスタ法による水分散半導体ナノ粒子インクの作製。

(2) 有機太陽電池を次世代エネルギー電源に適用できるため、半透明太陽電池の電極に関する研究も行った。持続可能な半透明太陽電池の作製には、高い透過率、低いシート抵抗と長い寿命の電極が必要となる。本研究では、高価なグローブボックス内に行うエンカプセレーションステップを必要としない積層電極の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究で開発した電気活性界面活性剤の分子構造を図3に示している。共役ポリマー(PCPDTBT、電子ドナー)の疎水性ブロックを親水性ポリマー(P4VP)と結合し、電気絶縁性界面活性剤を作製した。P4VPブロックの長さによって、水分散ナノ粒子の安定性とナノ形態を検討した。さらに、水分散ナノ粒子インクを用いた有機太陽電池の特性(正孔導電性・短絡電流密度・光起電力など)を危険な溶媒から製作する従来の有機太陽電池と比較した。

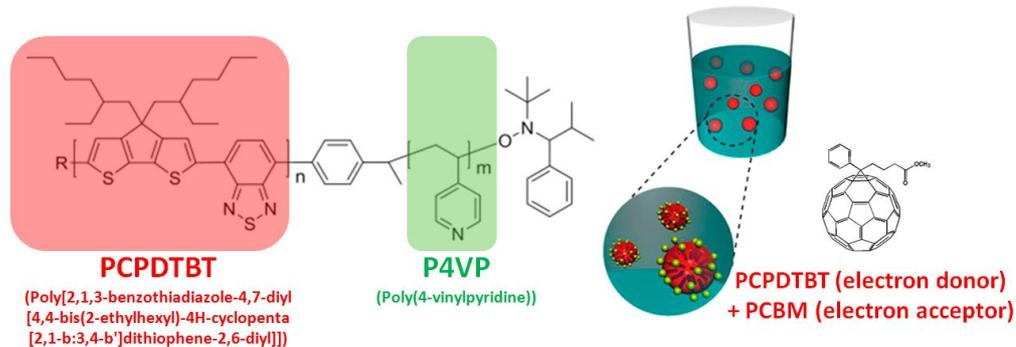


図3：本研究で使用する電気絶縁性界面活性剤の分子構造と水分散半導体ナノ粒子インク。

(2) 半透明有機太陽電池に適切な電極を作製するため、大気下で安定する有機半導体(天然色素や PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM)を用いた太陽電池に2層(酸化モリブデン・銀)や3層(酸化モリブデン・銀・酸化モリブデン)電極を付ける影響を検討した。グローブボックスを使わずに半透明有機太陽電池の作製ができるか確認するため、2層や3層の電極を用いた太陽電池の光起電パラメーター、短時間安定性と長時間寿命を検討した。

### 4. 研究成果

(1) 短いP4VP(2~5ユニット)で数ヶ月までに沈殿しない高い安定性の水分散ナノ粒子インクを作製することができた。しかし、長いP4VPを用いた電気活性界面活性剤を使用する際に、数週間でナノ粒子が沈殿してしまう。P4VP(5ユニット)の電気活性界面活性剤とPCBMを混合したナノ粒子では電子ドナー(PCPDTBT)と電子アクセプター(PCBM)の位相分離を粒子内に行う。図4では、粒子の分散度と粒子内のドメイン(明るい、黄色矢印：PCPDTBT+P4VP・暗い、赤色矢印：PCBM)が見られる。

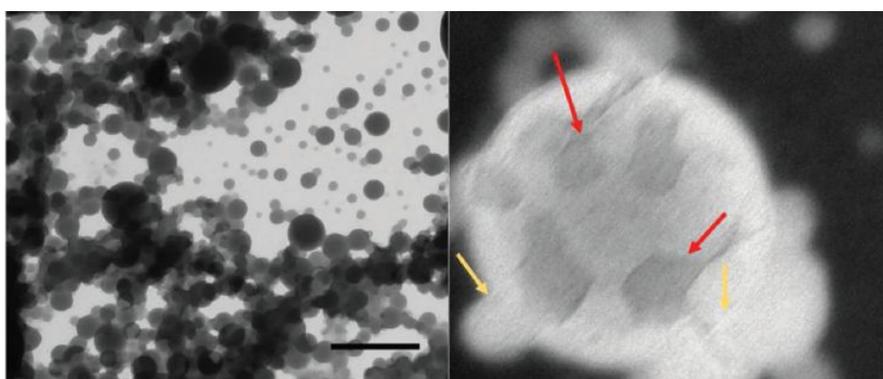


図4：粒子の分散度(左・スケールバー：500 nm)と粒子内のドメイン(黄色矢印：ポリマー・赤色矢印：PCBM)

従来の有機太陽電池では、PCPDTBTとPCBMの位相分離により、ドメインサイズが50 nm以上となってしまふ。しかし、粒子内の位相分離では20 nm程のドメインが発生するため、電子ドナー・電子アクセプター界面が増加し、太陽電池の短絡密度が向上する期待ができる。環境に悪い溶媒(従来)と水(本研究)から作製した有機太陽電池の光起電パラメーターを以下にまとめる(表1)。

作製方法	短絡電流密度 Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 Voc (mV)	曲線因子 FF (%)	変換効率 PCE (%)
従来 (塩素系溶媒)	9.0	650	45.6	2.67
水分散ナノ粒子 (P4VP = 2)	4.6	593	27.5	0.74
水分散ナノ粒子 (P4VP = 5)	11.5	639	34.5	2.53
水分散ナノ粒子 (P4VP = 15)	0.1	92	21.8	10 <sup>-3</sup>

表 1：従来の作製方法と水分散ナノ粒子を使用した太陽電池の光起電パラメーター

水分散ナノ粒子インクで形成した薄膜を用いた有機太陽電池では 2.5% を超えて、従来と同程度の変換効率を得られた。P4VP の 5 ユニットを使用する場合、Jsc が従来の作製方法より高くなった。加えて、ナノ粒子を使用することで様々な光の入射角度で本研究で開発したサステナブル有機太陽電池を使用できると考えられる。さらに、正孔輸送も従来の作製方法より 10 倍早くなった。しかし、ナノ粒子の表面の粗さによって、FF が 35% 以下に低下してしまった。

(2) 積層電極の膜厚の調整により、大気下で安定する材料 (天然色素や PCDTBT) を用いた半透明太陽電池を作製し、それらの短時間安定性と寿命を検討した (図 5)。

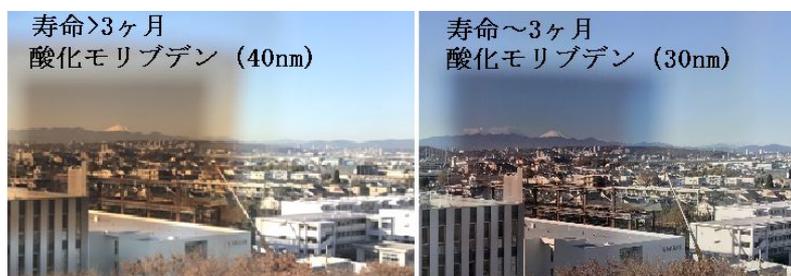


図 5：酸化モリブデン(10 nm)・銀(15 nm)・酸化モリブデン(40 nm)の 3 層電極を用いたβカロテン半透明有機太陽電池と酸化モリブデン(10 nm)・銀(15 nm)・酸化モリブデン(30 nm)の 3 層電極を用いた PCDTBT 半透明有機太陽電池の写真。

不透明太陽電池を作製する際、酸化しない厚い銀 (> 50 nm) を使用するため、グローブボックスなしで長寿命太陽電池の作製ができる。しかし、半透明となる超薄膜銀 (< 20 nm) を使用する場合に銀上に酸化防止層を形成することが必要となる。本研究では銀上に酸化モリブデンを作製し、グローブボックス内のエンカプセレーションステップなしで長い寿命の半透明有機太陽電池の作製を得られた。酸化モリブデンの膜厚によって、3 ヶ月以上で変換効率の低下が見られない半透明太陽電池の作製ができた。その結果、様々な色のサステナブル太陽電池(図 5) や無色サステナブル太陽電池(図 1)の作製に成功した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

全ての雑誌論文は査読有である

1 Takashi Sano, Shusei Inaba, Varun Vohra. Ternary Active Layers for Neutral Color Semitransparent Organic Solar Cells with PCEs over 4%. *ACS Applied Energy Materials* **2019**, *2*, 2534-2540.

DOI: 10.1021/acsaem.8b02144

2 Shusei Inaba, Ryosuke Arai, Geanina Mihai, Oana Lazar, Calin Moise, Marius Enachescu, Yuko Takeoka, Varun Vohra. Eco-Friendly Push-Coated Polymer Solar Cells with No Active Material Wastes Yield Power Conversion Efficiencies over 5.5%. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 10785-10793.

DOI: 10.1021/acsaem.8b22337

3 Takahiro Takumi, Savanna Lloyd, Hideyuki Murata, Varun Vohra. Low-cost light manipulation coatings for polymer solar cell photocurrent increase under various incident angles. *Materials Research Letters* **2018**, *7*, 68-74.

DOI: 10.1080/21663831.2018.1556183

4 Varun Vohra. Can Polymer Solar Cells Open the Path to Sustainable and Efficient Photovoltaic Windows Fabrication? *The Chemical Record* **2018** (in press).  
DOI: 10.1002/tcr.201800072

5 Stefania Zappia, Guido Scavia, Anna-Maria Ferretti, Umberto Giovanella, Varun Vohra, Silvia Destri. Water-Processable Amphiphilic Low Band Gap Block Copolymer:Fullerene Blend Nanoparticles as Alternative Sustainable Approach for Organic Solar Cells. *Advanced Sustainable Systems* **2018**, 2, 1700155.  
DOI: 10.1002/adsu.201700155

〔学会発表〕(計 6件)

1 Varun Vohra, Shusei Inaba, Ryosuke Arai, Yuko Takeoka. Efficient and stable organic solar cells produced by push-coating with no material or hazardous solvent wastes. *4th Green and Sustainable Chemistry Conference 2019*.

2 Takashi Sano, Shusei Inaba, Varun Vohra. Air-processed ternary active layers for neutral color transparent polymer solar cells. *The 66th JSAP Spring Meeting 2019*.

3 Varun Vohra. Innovative solutions for low-cost and sustainable fabrication of semi-transparent polymer solar cells. *World Congress on Materials Research and Technology 2018*.

4 Varun Vohra. Improving sensing and optoelectronic technologies using bio-inspired polymer nano- and micro-structures. *Energy, Materials and Nanotechnology (EMN) Meeting on Smart and Multifunctional Materials 2018*.

5 Varun Vohra. Recent advances in polymer solar cells fabrication using green processes. *Collaborative Conference on Materials Research 2018*.

6 Varun Vohra. Efficient polymer solar cells based on eco-friendly active layer deposition processes. *4th Global Nanotechnology Congress 2018*.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：シルビア デストリ

ローマ字氏名：Silvia Destri

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。