

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 20 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06023

研究課題名(和文) 銅-インジウム硫化物コロイドを光増感剤に用いた全固体型量子ドット太陽電池の創出

研究課題名(英文) Fabrication of solid-state quantum dot solar cells employing Cu-In-S colloids as the photo-sensitizer

研究代表者

東本 慎也 (HIGASHIMOTO, Shinya)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70368140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：非真空ソフトプロセス法により銅-インジウム硫化物(CuInS₂)を作製し、これを光増感剤に用いた全固体型量子ドット太陽電池の創出に取り組んだ。(1)電解質を必要としないp-nジャンクションを利用したFTO/TiO₂/CdS/CuInS₂太陽電池を作製し、最大で1.2%のエネルギー変換効率(PCE)が得られた。(2)イミダゾリウム[BMI⁺m]系イオン液体を用いて、多硫化物イオンのレドックスを利用した擬固体型太陽電池を創出して、0.75%のPCEが得られた。また、3日間の連続光照射でもPCEが初期性能の80%(PCE 0.60%)を示し、高い耐久性を示す太陽電池の創出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、湿式系での量子ドット太陽電池の開発が盛んに行われており、電解質に酸化還元媒体(多硫化物イオンなど)を含む水溶液が用いられている。しかしながら、実用面から見ると、溶液の蒸発や酸化還元媒体の不均化反応が起こり、耐久性に問題がある。そこで、QDSCの全固体化や、不揮発性で電気伝導性の高いイオン液体を電解液に用いることにより、さらなる太陽電池の高効率化、環境適合性、低コスト化そして耐久性の向上が期待でき、これらの条件がクリアできれば、実用化に進むものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we fabricated copper-indium sulfide (CuInS₂) for solar cell by non-vacuum soft process method, and was employed for all-solid-state quantum dot solar cell using this as a photosensitizer. (1) We fabricated FTO/TiO₂/CdS/CuInS₂ all-solid-state quantum dot solar cells using a p-n junction that does not require an electrolyte, and obtained a maximum energy conversion efficiency (PCE) of 1.2%. (2) A quasi-solid-state solar cell using redox of polysulfide ions was created by using imidazolium [BMI⁺m]-based ionic liquid, and a maximum PCE of 0.75% was obtained. In addition, regarding the durability, it was clarified that the PCE property was maintained at 80% of the initial performance (PCE: 0.60%) even after continuous light irradiation for 3 days.

研究分野：光触媒

キーワード：全固体型太陽電池 p-nジャンクション イオン液体 CuInS₂ ナノコロイド

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅-インジウム硫化物 (CuInS_2 , 以下 CIS) は、硫化カドミウム (CdS) や硫化鉛 (PbS) などと比べて、環境への負荷がより少ない元素から構成され、また、そのバンドギャップは 1.5 eV 程度と太陽光スペクトルを効率よく吸収するため、光エネルギーを電気エネルギーへと変換できる有望な材料として注目されている。

現在市販されている CIS 太陽電池の作製には、真空系で分子線エピタキシー蒸着法など高価な設備を用いて、CIS 光吸収層、CdS 窓層などを精密に集積化する必要がある。従って、カドミウムなどの有害金属を用いず、非真空系（特に水媒体中）で高効率な太陽電池を簡便に作製できれば、環境に配慮した低コストでのエネルギー創出に繋がる。

近年、湿式系量子ドット太陽電池 (QDSC) の開発では、電解質に酸化還元媒体 (多硫化物イオンなど) を含む水溶液が用いられている。しかしながら、実用面から見ると、溶液の蒸発や酸化還元媒体の不均化反応が起こり、耐久性に問題がある。QDSC を全固体化することで、酸化還元媒体が不要となり耐久性の向上が期待できる。

我々は、2 種類のアプローチにより、この課題に取り組んだ。1 つは、FTO 基板上に $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Au}$ を集積化させた全固体型太陽電池の創出である。 CuInS_2 と CdS との p-n ジャンクションを形成した太陽電池では、太陽光エネルギー変換効率 1.2% が得られた。

もう 1 つは、イミダゾール系イオン液体を用いた CIS 系太陽電池の創出である。イオン液体は、不揮発性、不燃性、高い導電性を示すため、太陽電池の電解液として期待される。負極に CIS/ TiO_2 光電極、対極に白金電極を用いて、両極をイオン液体で挟み込んだサンドイッチ型の太陽電池の模式図を図 1 に示す。

2. 研究の目的

我々は水媒体中で合成したメルカプト酢酸をコロイドの保護剤とした CuInS_2 量子ドットを室温にて合成した。CIS コロイドを光増感剤として量子ドット太陽電池へ応用したところ、2.45 % の太陽光エネルギー変換効率 (PCE) が得られたことを以前に報告してきた。更に、CIS コロイドへのマイクロ波照射によりコロイドを高品質化することで、PCE が 6.11 % に達する太陽電池の創出に成功している [16, 17]。しかしながら、硫化物量子ドット太陽電池は、電解質として多硫化物水溶液を用いており、液の揮発や硫化物イオン種の酸化や水によるカルコゲン化合物の腐食によって光応答性が低下するため、長時間の発電が困難となる。

本研究では、量子ドット太陽電池の高効率化および耐久性の向上を目的とした固体型太陽電池の創出に向けた検討を行った。これらの中で、本稿では、特に大幅な耐久性の向上が見られたイオン液体を用いた CIS 系太陽電池の作製、構造解析および太陽電池特性に関して報告する。

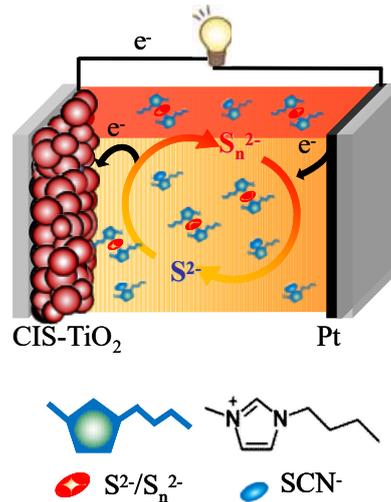


図 1 イミダゾール系イオン液体を用いた CIS 系太陽電池の模式図

3. 研究の方法

TiO₂ 薄膜の作製

導電性ガラス (FTO) 基板上に予め調製した TiO_2 ペーストをスピコートにより塗布し、 400°C で 1 h 焼成した。この操作を 2 回繰り返して、 TiO_2 薄膜を作製した。SEM 測定により膜厚が $18 \sim 22 \mu\text{m}$ 程度であることを確認した。

CIS コロイドの合成

0.125 M の酢酸銅水溶液、0.125 M の塩化インジウム水溶液、0.5 M の硫化ナトリウム水溶液および 2.35 M のメルカプト酢酸水溶液を調整した。蒸留水 (140 mL) を 30 分間 N_2 バブリングした後に、上記で調整した酢酸銅水溶液 (2 mL)、塩化インジウム水溶液 (4 mL)、メルカプト酢酸水溶液 (1.5 mL)、硫化ナトリウム水溶液 (4 mL) の順序にて激しく攪拌しながら加えた。その後、CIS コロイド溶液はエバポレーターによって 50 mL まで濃縮した。さらに CIS コロイドは Initiator + (Biotage 社製) を用いて、2.45 GHz のマイクロ波照射により、 160°C の温度一定で 5 分間加熱した。

1-Butyl-3-methylimidazolium ($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$) 含有 [BMIm][$\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$] イオン液体の合成と評価

酸素脱気した蒸留水 8 mL に 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride 5.07 g (29 mmol) を加え、さらに硫化ナトリウム無水和物 2.49 g (32 mmol) を溶解した。この溶液にマイクロ波を照射し、

Cl⁻と HS⁻イオンとのイオン交換反応を促進させた。その後、溶媒を取り除き、得られた固体をアセトニトリルに溶解させた。そして、液相の溶媒を取り除くことで、黄色の粘性液体 [BMIm][S²⁻] が得られた。硫黄 (S) 1.03 g (32 mmol) を含有するトルエン (50 mL) 溶媒に、[BMIm][S²⁻] 4.96 g (29 mmol) を加えて、30 分間攪拌した。その後、溶媒を除去し、[BMIm][S²⁻/S_n²⁻]を得た。合成したイオン液体は、電気化学インピーダンス法により導電率を求めた。

CIS-TiO₂ 薄膜の作製

TiO₂ 薄膜を CIS コロイド水溶液に 40℃にて 20 h 浸漬し、CIS-TiO₂ 薄膜を作製した。EDX 測定により CIS-TiO₂ 光電極に含まれる In/Cu の比率は 2 であることを確認し、CIS コロイドの仕込み量とほぼ一致していることを確認した。さらに、交互吸着法により硫化亜鉛を 6 回コーティングし、Zn(6)/CIS-TiO₂ 光電極を作製した。

ポーラスカーボン電極の作製

カーボンペーストを作製するために、黒鉛粉末 KB600 (0.1 g, ライオン製) と TiO₂ コロイド (0.1 g) を乳鉢に加え、細かくすり潰した。そこにバニール (1.0 g) を加え、さらに蒸留水 (1.5 mL) を加えて分散ペースト剤を調製した。次に、カーボンペーストをグラッシカーボン板にスピンドクター (3000 rpm, 2 分間) で均一に塗布し、300℃, 10 min で焼成した。

CIS 量子ドット太陽電池の作製と評価

ZnS-CIS-TiO₂ 電極と、白金黒電極の間にイオン液体電解液を注入して、太陽電池を作製した。作製したセルはソーラーシミュレーター (AM1.5, 100 mW/cm²) の照射下で、ポテンショ/ガルバノスタット (PGSTAT204, Autolab) に接続して、太陽電池特性 (*J-V* 曲線)、電気化学インピーダンス法を用いた電荷移動抵抗、および耐久性試験を行った。比較のために、0.5 M 硫酸ナトリウム、1.5 M 硫化ナトリウムおよび 10 mM 硫黄を含むレドックス水溶液を用いた。

4. 研究成果

SEM 写真

図 2 に TiO₂ およびマイクロ波照射により作製した CIS コロイドを TiO₂ に吸着させた CIS-TiO₂ 薄膜の SEM 画像を示す。粒径分布を解析したところ、TiO₂ 薄膜には 45±10 nm 程度の粒子が存在しているが、CIS-TiO₂ 上では 60±10 nm 程度と粒子サイズが大きくなっていることが確認された。これらの結果から、CIS コロイドが TiO₂ 上に吸着したためと考えられる。

XRD 回折パターンの解析により、CIS コロイド (In/Cu = 2) はカルコパイライト構造を有しており、また、シェラーの式より結晶子サイズが 2.52 nm であることがわかった。

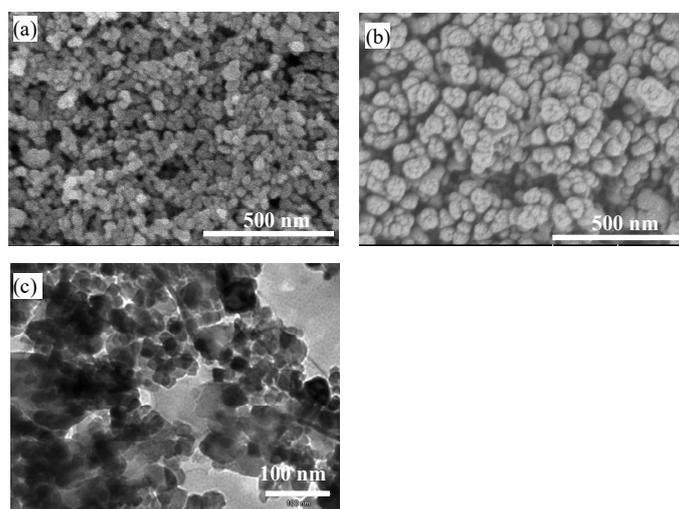


図 2 TiO₂ (a), CIS-TiO₂ (b,c)の SEM (a, b) および TEM (c) 画像

イオン液体電解質の導電率測定

[BMIm][S²⁻/S_n²⁻]に[BMIIm][SCN] を 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1 の体積比で混合し、導電率を測定した。導電率が 0.33, 0.39, 3.8, 7.1 そして 10 mS/cm とそれぞれ求まり、低粘性イオン液体である [BMIm][SCN] の添加量を増やすにつれて、混合イオン液体の導電率が向上することを観察した。

太陽電池特性の評価

[BMIm][S²⁻/S_n²⁻]と[BMIIm][SCN]とを各種体積比で混合し、CIS 量子ドット増感太陽電池の *J-V* 測定を行った結果を図 3、そして、それら太陽電池の特性を表 1 に示す。[BMIm][SCN]イオン液体のみを用いた場合、レドックス種を含まないため、電解質中へ電荷移動が起こらず太陽電

池として作動しなかった。 $[\text{BMIm}][\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}]$ に $[\text{BMIm}][\text{SCN}]$ イオン液体を混合することで、 J_{sc} や FF が向上し、太陽電池特性の向上に繋がること明らかとなった。

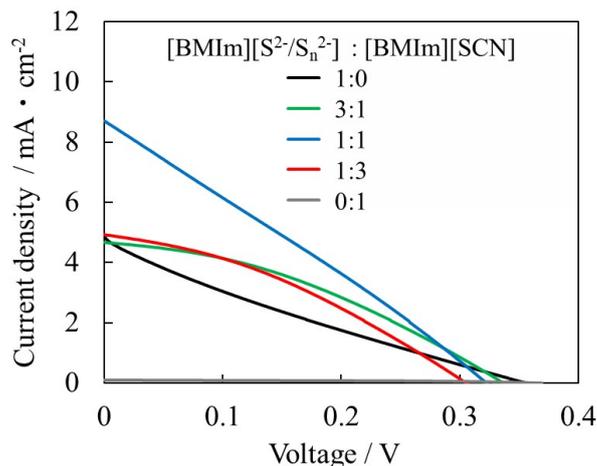


図3 $[\text{BMIm}][\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}]$ と $[\text{BMIm}][\text{SCN}]$ の混合比を変えて作製した太陽電池の J - V 特性

表1 $[\text{BMIm}][\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}]$ と $[\text{BMIm}][\text{SCN}]$ との異なる混合比で作製したセルの太陽電池特性と電荷移動抵抗

$[\text{BMIm}][\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}]$: $[\text{BMIm}][\text{SCN}]$	$J_{\text{sc}} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc} / V	$FF / \%$	$PCE / \%$	$R_{\text{CT-1}}$	$R_{\text{CT-2}}$
1 : 0	4.83	0.35	21.1	0.36	36	37
3 : 1	4.67	0.34	36.5	0.57	16	41
1 : 1	8.69	0.32	26.8	0.75	14	32
1 : 3	4.91	0.30	34.9	0.52	15	33
0 : 1	0.11	0.36	47.3	0.02	-	-

電気化学インピーダンス法を用いて、太陽電池のインピーダンスを測定し、その結果を図4に示した。図4の半円は、抵抗成分を $R_{\text{CT-1}}$ 、 $R_{\text{CT-2}}$ に分割することができ、それぞれ正極と負極における電荷移動抵抗となる。電荷移動抵抗が小さくなるほど、負極/正極表面でのレドックス種の酸化/還元反応が起こり易くなっていくことを意味する。 $[\text{BMIm}][\text{SCN}]$ を添加していくことで、白金黒電極-電解液間の電荷移動抵抗が大きく低下することが明らかとなった。導電率が向上するにつれて、イオン液体中の多硫化物イオン種の輸送が効率よく行われたため、電荷の損失が低減し、太陽電池のエネルギー変換効率の向上につながったと考えられる。

また、図5には、CISコロイドの吸収スペクトルと太陽電池の作用スペクトルが示されており、光応答性はCISコロイドの吸収に対応していることが明らかとなった。

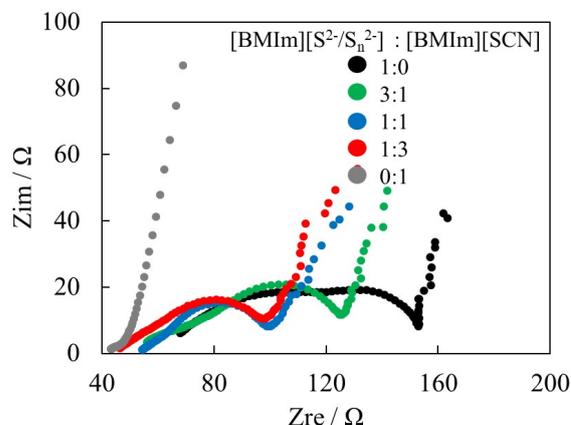


図4 $[\text{BMIm}][\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}]$ と $[\text{BMIm}][\text{SCN}]$ の各種混合比で作製した太陽電池の電荷移動抵抗

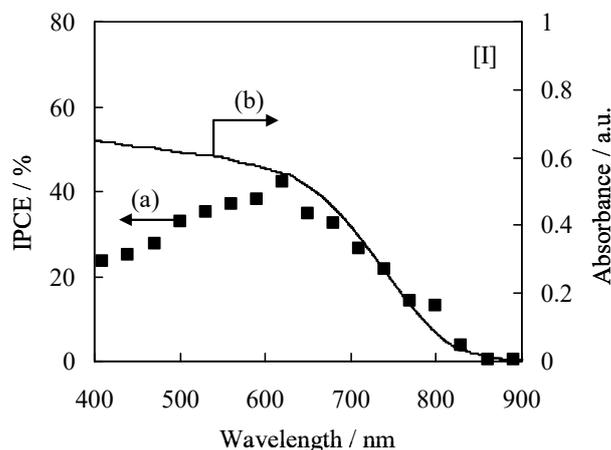


図5 イオン液体を用いた CIS-TiO₂ 太陽電池の IPCE 特性 (a) および CIS/TiO₂ 光電極の吸収スペクトル (b)

長期間安定性の評価

[BMIm][S²⁻/S_n²⁻] : [BMIm][SCN] = 1:1 を電解質として用いたセルの耐久性試験の結果を図6に示す。イオン液体を電解質としてセルに組み込むことで 72 h 光照射を行った後も、初期性能の 80 % (PCE : 0.60%) を維持し、水溶液電解質と比較して耐久性が著しく向上することが明らかになった。さらに 2 ヶ月以上、暗下にて保管しておいても、初期性能の 76 % (PCE : 0.57%) を維持しており、溶媒の揮発が起こらず、イオン液体の分解や電極を腐食しないため、長期の安定性につながったと考えられる。

CIS 量子ドット増感太陽電池の高耐久化に向けた取り組みを行った。[BMIm][S²⁻/S_n²⁻] と [BMIm][SCN] を電解液に用いた場合、太陽電池の耐久性が水溶性レドックスを用いた場合と比較して、耐久性が飛躍的に向上した。

現在、イオン液体を用いた太陽電池の擬固体化を試み、発電効率および耐久性の更なる向上に向けた取り組みを行っている。

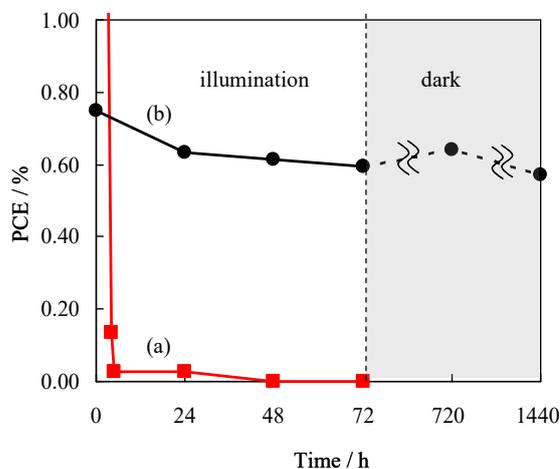


図6 CIS-TiO₂ 太陽電池の耐久性試験：レドックスメディエーターに多硫化物水溶液 (a), [BMIm][S²⁻/S_n²⁻] : [BMIm][SCN] = 1:1 (b)を用いたときの比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomita Ryouhei, Pu Zhengyu, Kamegawa Takashi, Anpo Masakazu, Higashimoto Shinya	4. 巻 45
2. 論文標題 Photoelectrochemical properties of copper oxide (CuO) influenced by work functions of conductive electrodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Research on Chemical Intermediates	6. 最初と最後の頁 5947-5958
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11164-019-04012-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Kaminade, M. Muraoka, H. Kobayashi, T. Kamegawa, M. Yamamoto, M. Takahashi, S. Higashimoto	4. 巻 851
2. 論文標題 Binary ionic liquid electrolytes for copper indium sulfide quantum dot sensitized-TiO ₂ solar cell to achieve long-term durability	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 113387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2019.113387	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Higashimoto, T. Nakase, S. Mukai, M. Takahashi	4. 巻 535
2. 論文標題 Copper-indium-sulfide colloids on quantum dot sensitized TiO ₂ solar cell: Effects of capping with mercapto-acid linker molecules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 176-181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2018.09.092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Higashimoto, M. Murano, T. Arase, S. Mukai, M. Azuma, M. Takahashi	4. 巻 169
2. 論文標題 Highly qualified copper-indium sulfide colloids prepared in water under microwave irradiation and their applications to the TiO ₂ based quantum dot-sensitized solar cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 203-209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solmat.2017.05.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 的場邦晶、松田泰明、東本慎也
2. 発表標題 電解析出法により作製したCuInS ₂ 光電極を用いた太陽光による水からの水素製造
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷祐輝、松田泰明、東本慎也
2. 発表標題 溶液法で作製した銅-インジウム-硫化物全固体型太陽電池の特性評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Matoba, Y. Matsuda, S. Higashimoto
2. 発表標題 Pt/In ₂ S ₃ /CuInS ₂ Thin Films as an Efficient and Stable Photoelectrode for Water Splitting under Solar Light
3. 学会等名 OKCAT2019, Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kamemoto, Y. Matsuda, S. Higashimoto
2. 発表標題 Fabrication of Copper Tin Sulfide (Cu ₂ SnS ₃) Photoelectrodes by Electrochemical Deposition Method and their Photoelectrochemical Properties
3. 学会等名 OKCAT2019, Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Tani, K. Imada, S. Higashimoto
2. 発表標題 Fabrication of solid-state solar cells using copper indium sulfide as absorption layer
3. 学会等名 the 8th Asia-Pacific Congress in Catalysis (APCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Matoba, S. Higashimoto
2. 発表標題 Fabrication of copper indium sulfide photoelectrode photoelectrodes by electrochemical deposition method and their photoelectrochemical properties
3. 学会等名 the 8th Asia-Pacific Congress in Catalysis (APCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑 寛明、向井 駿、東本 慎也、中村 亮介
2. 発表標題 CuInS ₂ コロイドの可視・中赤外時間分解分光
3. 学会等名 2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Kaminade, S. Higashimoto
2. 発表標題 CuInS ₂ quantum dots solar cell using ionic liquid: An improvement of life-span of solar cell
3. 学会等名 OKCAT2018 (Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Mukai, S. Higashimoto
2. 発表標題 Copper-indium-sulfide colloid-sensitized TiO ₂ solar cell
3. 学会等名 OKCAT2018 (Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 的場邦晶, 東本慎也
2. 発表標題 電解析出法を用いた CuInS ₂ 光電極の作製と光電気化学特性
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部第63回研究発表会・石油学会関西支部第27回研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東本 慎也
2. 発表標題 銅 - インジウム - 硫化物コロイドを光増感剤とした湿式太陽電池の創出
3. 学会等名 第 36 回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 富田涼平, 東本慎也
2. 発表標題 電解析出法を用いて作製した酸化銅薄膜の光電気化学特性
3. 学会等名 日本エネルギー学会関西支部 関西支部「第 62 回研究発表会」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 向井 駿、東本 慎也
2. 発表標題 CuInS ₂ 光増感型太陽電池に用いるカーボン電極の開発
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上撫 直人、東本 慎也
2. 発表標題 イオン液体を用いたCuInS ₂ 量子ドット太陽電池の長寿命化
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 S. Higashimoto, M. Anpo	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 464
3. 書名 Chemistry of Silica and Zeolite-Based Materials: Synthesis, Characterization and Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	神村 共住 (KAMIMURA Tomosumi) (40353338)	大阪工業大学・工学部・教授 (34406)	

