

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05310

研究課題名(和文)水溶液プロセスによるベースメタル酸化物太陽電池の開発

研究課題名(英文)solution-processed oxide solar cells composed of common metals

研究代表者

品川 勉(Tsutomu, Shinagawa)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：50416327

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)：本研究は、「水溶液プロセスとベースメタルを用いた高い汎用性と低コスト化が期待できる高効率な酸化物系太陽電池の開発」を目的とし、申請者がこれまで取り組んできた「水溶液プロセスによる酸化物形成」と「酸化物太陽電池の構築」に関する成果と知見を駆使して、2つの研究課題(1)Cu₂O層の電気的特性の改善と、(2)新規p型光吸収層の開発に取り組んだ。その結果、(1)低抵抗率なCu₂Oを水溶液電析法で形成できたものの、太陽電池の変換効率改善には至らなかった。(2)銅-鉄系酸化物を析出可能な弱酸性水溶液の検索を実施し、硫酸鉄と(硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅)の組み合わせにおいて目的物の形成を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ZnO/Cu₂O系太陽電池は、亜鉛や銅といった無毒で大量に入手可能なベースメタルを原料とし、低コストかつ環境フレンドリーな水溶液プロセスで製造可能な「汎用型太陽電池」として注目されている。しかし、実用化には変換効率の向上が大きな課題となっており、本研究では、(1)Cu₂O物性の改善、および(2)新規光吸収層開発、という2つのアプローチから、汎用型太陽電池の変換効率向上に資する研究に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research is to "develop highly efficient oxide solar cells that are expected to be highly versatile and low-cost using the aqueous solution process and base metals." The applicant made full use of the results and knowledge of "oxide formation by the aqueous solution process" and "construction of oxide solar cells" that the applicant has been working on, and worked on two research subjects (1) Improvement of the electrical properties of the Cu₂O layer and (2) Development of a new p-type light-absorbing layer. As a result, (1) low-resistivity Cu₂O could be formed by the aqueous solution deposition method, but the conversion efficiency of solar cells could not be improved. (2) We searched for weakly acidic aqueous solutions capable of depositing copper-iron oxides, and confirmed the formation of the target materials in the combination of iron sulfate and copper (copper sulfate, copper nitrate, and copper acetate).

研究分野：無機薄膜材料

キーワード：酸化物太陽電池 水溶液プロセス 亜酸化銅

1. 研究開始当初の背景

銅箔を高温焼成して作製した p 型半導体の亜酸化銅(Cu₂O)上に n 型半導体の酸化亜鉛(ZnO)をスパッタリング成膜して p-n ヘテロ接合を形成した ZnO/Cu₂O 酸化物太陽電池が 2004 年に南らによって報告された。一方、申請者らは、酸化物結晶を水溶液から基板に直接製膜できる「水溶液電解製膜法」に着目し、真空および 500°C 以上の高温プロセスを用いない、水溶液プロセスだけで、ZnO/Cu₂O ヘテロ接合を形成できることを見出し、変換効率 1.3%の ZnO/Cu₂O 太陽電池 (図 1) を発表した。

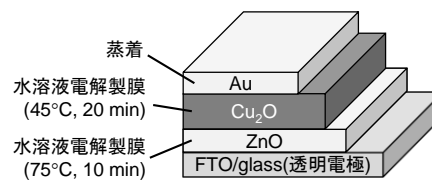


図1 水溶液プロセスを用いたZnO/Cu₂O太陽電池 (申請者らが開発した)

以来、ZnO/Cu₂O 系太陽電池は、亜鉛や銅といった無毒で大量に入手可能なベースメタルを原料とし、低コストかつ環境フレンドリーな水溶液プロセスで製造可能な「汎用型太陽電池」として注目されている。特に近年では、世界的な CO₂ 削減課題や脱石油エネルギーの観点から、米ハーバード大学や英ケンブリッジ大学などの研究グループも申請者らと同様の手法を用いて ZnO/Cu₂O 太陽電池の変換効率向上に向けた研究を進めている。しかしながら、水溶液プロセス (一部、気相法含む) で作製した ZnO/Cu₂O 太陽電池の最高変換効率は、2017 年時点で 3.97%であり、理論効率(20%)の 5 分の 1 程度にとどまっている。変換効率向上に向けたアプローチとして、真空および高温プロセスの導入やレアメタルの使用などが検討され始めているが、こうした取り組みは、ZnO/Cu₂O 太陽電池のコンセプトから逸脱しており、低コストかつ環境フレンドリーという本来の特長が損なわれている。

2. 研究の目的

本研究は、「水溶液プロセスとベースメタルを用いた高い汎用性と低コスト化が期待できる高効率な酸化物系太陽電池の開発」を目的とし、申請者がこれまで取り組んできた「水溶液プロセスによる酸化物形成」と「酸化物太陽電池の構築」に関する成果と知見を駆使して、2つの研究課題 (1) Cu₂O 層の電気的特性の改善と、(2) 新規 p 型光吸収層の開発に取り組む。これにより、真空や 500°C 以上の高温プロセスを用いず、水溶液プロセスとベースメタルのみを用いる独自のアプローチで高効率酸化物系太陽電池の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) Cu₂O 層の電気的特性の改善

銅箔の高温焼成で得られる Cu₂O の電気抵抗率は $1.7 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ であるのに対し、水溶液電解法で得られる Cu₂O の抵抗率は $\sim 5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ と約 2 桁高い値となっており、この高抵抗が低い変換効率の一因と考えた。そこで異元素をドーパした低抵抗な Cu₂O の電解析出法を検討する。本研究では、これまで報告されている有効なドーパントのなかでニッケルを選択し、Cu₂O 電解浴に少量のニッケルを添加し Ni-Cu₂O の電析を行う。得られた膜の電気特性をホール効果測定を実施して、抵抗率を評価する。低抵抗な Cu₂O が得られた場合は、実際に太陽電池を構築しソーラーシミュレータで光電特性を評価する。

(2) 新規 p 型光吸収層の開発

無毒で大量に入手可能なベースメタルを原料とし、低コストかつ環境フレンドリーな水溶液プロセスで製造可能な「汎用型太陽電池」のコンセプトを維持しつつ、現状の Cu₂O 光吸収層とは異なる p 型光吸収層として、銅鉄系酸化物を候補とする。Cu と Fe を含む水溶液から電解析出法で直接銅鉄系酸化物を析出させることは困難であるため、粉末合成で既報のある水熱合成法を用いる。これまで、銅鉄系酸化物の水熱合成法として、0.125 M Fe(NO₃)₂, 0.125 M Cu(NO₃)₂, 2.5 M NaOH, 0.17 M propanal を含む強アルカリ懸濁液を 180 °C, 24 h 以上反応させることが報告されている (Hashimoto et al., *Chem. Commun.*, **48**, 7365 (2012).)。実際にこの手法を用いて FTO ガラス基板上に成膜を試みたところ、ガラス基板が腐食膨潤してしまった。そこで本研究では銅鉄系酸化物を析出可能な弱酸性水溶液の検索を実施する。

4. 研究成果

(1) ニッケルドーパントとして、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、硫酸ニッケルアンモニウムの計 5 種類の試薬をそれぞれ電解液に添加し、Cu₂O を基板上に電解析出した。得られた Cu₂O 膜の抵抗率を表 1 に示す。

表 1. 各 Ni ドーパントから得られた電析 Cu₂O の抵抗率

ニッケル系試薬	無添加	NiCl ₂	Ni(OAc) ₂	Ni(NO ₃) ₂	NiSO ₄	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂
抵抗率 (MΩ cm)	0.84	0.85	0.68	0.61	0.57	0.020

硝酸ニッケル、硫酸ニッケルの添加で抵抗率はやや減少したものの、ドーパント効果による顕著な減少は認められなかった。一方硫酸ニッケルアンモニウムの添加では、抵抗率が 1/40 まで減少した。ニッケルドーパント効果の有無を調べるため、ニッケルを含まない硫酸アンモニウムで同様に検討したところ、抵抗率が 1/150 まで減少することがわかった。したがって、抵抗率が減少した原因はニッケルではなく、アンモニウムイオンにあり、Cu₂O の析出時に微量の Cu⁰ が格子内あるいは粒界に生成した可能性が高い。

種々の濃度の硫酸アンモニウムを添加して得られた低抵抗 Cu₂O を用いて ZnO/Cu₂O 太陽電池を作製し、ソーラーシミュレータで評価した結果を図 2 に示す。硫酸アンモニウムの添加濃度の増加に伴って、開放端電圧が減少し、400 μM の添加では、ほぼオーミックな直線が得られた。これは Cu₂O の抵抗率減少にともなって p-n 接合が劣化したためと考えられる。

以上のように、低抵抗率な Cu₂O を水溶液電析法で形成できたものの、太陽電池の変換効率改善を図ることはできなかった。

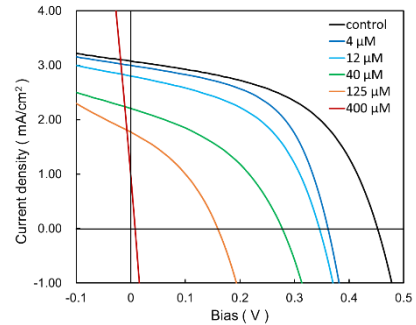
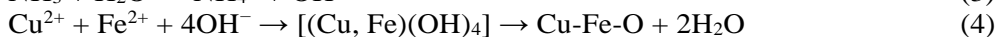


図 2. 低抵抗 Cu₂O/ZnO 太陽電池の J-V 曲線

(2) 弱酸性の水溶液を用いた水熱反応で銅鉄系酸化物を成膜するため、原料金属塩の探索を実施した。原料金属塩として、FeSO₄, FeCl₂, Fe(OAc)₂, CuSO₄, Cu(NO₃)₂, CuCl₂, Cu(OAc)₂ を候補とし、鉱化剤として尿素((NH₂)₂CO)を用いて水熱温度 180 °C、反応時間 1 h で検討を行った。予想される反応は以下のとおりである。



尿素は約 130 °C で熱分解して NH₃ を逐次的に生成し(式 1, 2)、水溶液の pH を上昇させる(式 3)。銅と鉄の水酸化物の析出、および脱水反応を経て銅鉄系酸化物が形成される(式 4)。

各金属塩を組み合わせた水熱反応で得られた FTO 基板の写真を図 3 に示す。弱酸性水溶液であるため、ガラスの腐食膨潤は認められず、析出物を得ることができた。析出物の傾向は、おおまかに鉄塩種に依存し、硫酸鉄からは赤褐色～黒色、塩化鉄からは黄褐色～赤褐色の膜が得られた一方、酢酸鉄からは均質な析出物は得られなかった。XRD および Raman 分光分析の結果、硫酸鉄と(硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅)の組み合わせにおいて、目的とする銅鉄系酸化物の形成を確認した。

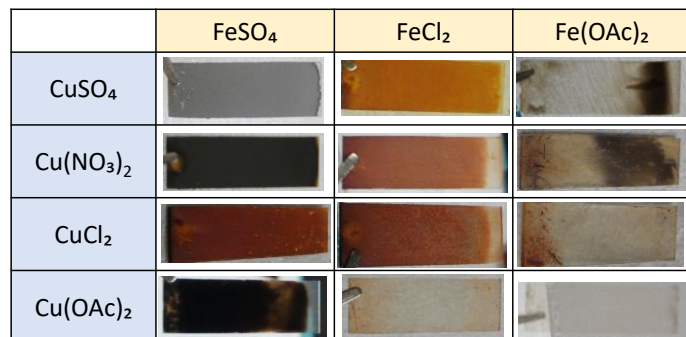


図 3. 各種金属塩の水熱反応で得られた FTO 基板の写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shinagawa Tsutomu, Chigane Masaya, Takahashi Masanari	4. 巻 22
2. 論文標題 Single-Orientation Nanoporous NiO Films: Spontaneous Evolution from Dense Low-Crystalline Ni(OH) _x Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4122 ~ 4132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00028	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 Shinagawa Tsutomu, Chigane Masaya, Izaki Masanobu	4. 巻 6
2. 論文標題 Electrochemical Growth of Mg(OH) _x Layered Films Stacked Parallel to the Substrates and Their Thermal Conversion to (111)-Oriented Nanoporous MgO Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2312 ~ 2317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c05619	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shinagawa Tsutomu, Izaki Masanobu	4. 巻 3
2. 論文標題 Template-free formation of oriented oxide nanowalls <i>via</i> topotactic-like pseudomorphic transformation: [110]-MgO(111) nanowall arrays	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 7257 ~ 7264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00493C	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 Shinagawa Tsutomu, Tachibori Wataru, Nishii Tomoya, Ohtaka Atsushi	4. 巻 -
2. 論文標題 One-pot hydrothermal synthesis of orientated delafossite CuFeO ₂ films from a mildly acidic solution on substrates	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TC01300F	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 品川勉、千金正也、伊崎昌伸
2. 発表標題 配向水酸化マグネシウムの加熱分解によるナノポーラス酸化マグネシウムの形成とCO ₂ 吸着特性
3. 学会等名 表面技術協会 144 回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 品川勉、千金正也、伊崎昌伸
2. 発表標題 Oxide semiconductor-based flexible solar cells prepared on plastic substrates by aqueous-solution processes
3. 学会等名 E-MRS 2019 Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 品川 勉
2. 発表標題 Fabrication of oriented nanoporous ZnO via solution processes
3. 学会等名 EMN-3CG2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 品川勉、千金正也、伊崎昌伸
2. 発表標題 水溶液電解法によるシート状水酸化マグネシウムの積層析出と酸化物変換
3. 学会等名 電気化学会 87 回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 品川勉、伊崎昌伸
2. 発表標題 垂直配向MgOナノウォールの電気化学的合成とCO2吸着特性
3. 学会等名 電気化学会 89 回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関