

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550085

研究課題名(和文)塗布型CIGS太陽電池形成の試み

研究課題名(英文)Challenge for development of printable CIGS solar cell

研究代表者

高橋 英志 (Takahashi, Hideyuki)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：90312652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水溶液中に存在する各金属錯体種を単一化し、金属配位子間の結合強度を制御することで還元速度を一致させ、これまで誰も成し得ていない3元系のCIS合金ナノ粒子を水溶液中で合成する手法を開発することを目的とした。錯体濃度計算を行い、金属錯体が単一となる条件を予測した。サイクリック・ボルタンメトリーを用いて、Cu錯体及びIn錯体の還元電位を測定し、生成物質をXRDにより確認した。これらの結果から、還元電位と錯生成定数が直線関係に成ることを明らかにした。アスパラギン酸およびNaBH₄を用いることで、CuIn合金を合成することが可能であると明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, the relationship between the state of metallic complexes in the aqueous phase and its reduction potentials was evaluated through the homogenization of metal complexes in aqueous phase by using calculation. Results of calculation for the every system indicated that Cu- and In- complex was successfully restricted to single species, and its reduction potentials were analyzed by using cyclic voltammetry. Synthesized materials were analyzed by XRD etc. These results clearly indicated that reduction potential and stability constants (Log K) showed linearly correlation. Therefore, it can be said that CuIn alloy nano particles can be synthesized by using aspartic acid as complex reagent and NaBH₄ as reducing reagent.

研究分野：材料科学

キーワード：CIGS太陽電池 合金ナノ粒子 水溶液中合成 錯体均質化 塗布形成 持続可能システム

1. 研究開始当初の背景

CIGS 太陽電池は多元蒸着法等で合成可能であるが、昇華温度が異なる複数の成分の蒸気を同時に制御して積層するため、均質化が困難、大規模パネルの量産には不向き、製膜時に必要量の数 10 倍以上の資源をロスする、など、気相法でのみ合成可能であることが実用化上の一つの問題となっていた。一方液相合成法は、原料の金属塩を溶解する事で均質な反応場を形成でき、閉鎖系であるため資源ロスが少なく大規模化も容易に達成できるが、還元反応速度差等の問題のため、CIGS 粒子など三元系以上の均質合金粒子の形成は出来ていない。

申請者らは、計算科学と機器分析を用いて原料溶液中の錯形成反応と還元析出反応速度を制御する事で、均質単結晶の二元系合金ナノ粒子の合成法の開発に成功していた。本手法を駆使し、溶液中の各種金属錯体を単一化若しくは複核錯体化することで三種類以上の金属錯体の還元反応速度を一致させる事ができれば、これまで誰も達成できていない、液相中での均質単結晶の CIGS 合金ナノ粒子合成法を開発できると考えた。合成粒子を用いれば、塗るだけで CIGS 太陽電池を合成する技術を開発することも十分可能となり、省エネルギー省資源で高効率な次世代太陽電池新規合成手法となりうると考えた。

2. 研究の目的

小面積で十分な変換効率が期待できる Cu(InGa)Se₂(CIGS)太陽電池は、多元蒸着法若しくはセレン化法で作成されているが、均質化が難しい、量産に不向き、製膜時に必要量の数 10 倍以上の原料を浪費する、など気相合成法でしか合成できていない事が実用化の障害の一つとなっている。そこで本研究では、溶液中の各種金属錯体を単一化若しくは複核錯体化し三種類以上の金属錯体の還元反応速度を一致させることで、これまで誰も達成できていない、液相中での均質単結晶の CIGS 合金ナノ粒子合成法を開発すること、さらに、合成したナノ粒子を用いて塗るだけで CIGS 太陽電池を合成する技術を開発すること、を目的とした。

3. 研究の方法

溶液中の各種金属錯体を単一化若しくは複核錯体化することで三種類以上の金属錯体の還元反応速度を一致させ、均質単結晶の CIGS 合金ナノ粒子合成法を開発し、合成したナノ粒子を用いて塗るだけで CIGS 太陽電池を合成する技術を開発する。そこで、3 種類の金属(Cu, In, Ss)を選択し、錯生成定数を用いた計算予測から各種金属錯体が均質化可能な条件の探索(要素技術 1)、複核錯体を形成する条件の探索(要素技術 2)、X 線構造解析、ESI-TOF-MS、電気化学測定等により金属錯体の存在状態や還元挙動を明確化(要素技術 3)することで、均質で単結晶の

CIGS 合金ナノ粒子の合成方法を明らかとし、塗布するだけで CIGS 太陽電池化する技術を検討(要素技術 4)することを計画した。

4. 研究成果

錯体濃度計算を行い、金属錯体が単一となる条件を予測した。サイクリック・ボルタノメトリーを用いて、Cu 錯体及び In 錯体の還元電位を測定し、生成物質を XRD により確認した。

Cu-グリシン-NO₃-OH 系水溶液中の Cu、NO₃ 及びグリシンの濃度をそれぞれ C_{Cu}=0.01 mol/L、C_{NO₃}=0.02 mol/L、C_{gly}=0.06 mol/L とした場合の錯体濃度計算結果を図 1 に示す。横軸は pH、縦軸は錯体種の Cu 濃度の百分率を示している。図より、溶液中の各錯体種の存在率は pH に依存して変化するが、6<pH<13 の範囲では [(Cu²⁺)(Gly)₂] が 100% となると予測された。即ち、本条件下では 6<pH<13 の範囲で Cu 錯体を単一化することが可能であると予測できる。

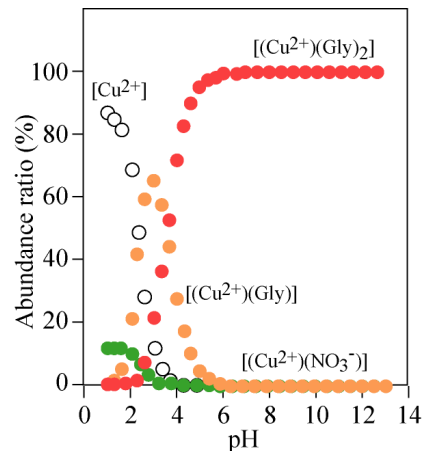


図 1 Cu²⁺-OH⁻-NO₃-グリシン系の錯体濃度計算結果

図 2 に Cu-NO₃-OH-リンゴ酸系の錯体濃度計算の結果を示す。混合比を Cu:NO₃:リンゴ酸 =1:2:3 とした。図から溶液中の各錯体種の存在率は pH に依存して以下のように変化する事が判る。

3<pH<7 [(Cu²⁺)(mal)₂] が 100% 存在する。
9<pH<12 [(Cu²⁺)(OH)₂(mal)₂] が 92% 存在する。

即ち、グリシンを用いた場合は、化学量論比での添加では 100%の錯体単一化は達成しえないものの、過剰の添加により錯体の単一化が可能であるのに対し、リンゴ酸を用いた場合は過剰の添加でも錯体の単一化が困難な条件が存在する事が判る。この様な錯体単一化が達成しえるかどうかは、配位子と金属イオンの錯生成定数に大きく依存し、それぞれについて厳密に計算予測しなければ求めることは出来ない。そこで、シュウ酸、グリシン、EDA、NTA、EDTA、リンゴ酸、クエ

ン酸、を配位子として選定し、同様の計算を行い、単一化することが可能な条件を見出した。なお、In についても同様の計算予測を行った。

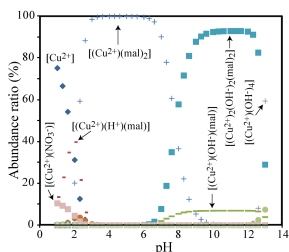


図 2 Cu^{2+} -OH⁻-NO₃⁻-リンゴ酸系の錯体濃度計算結果

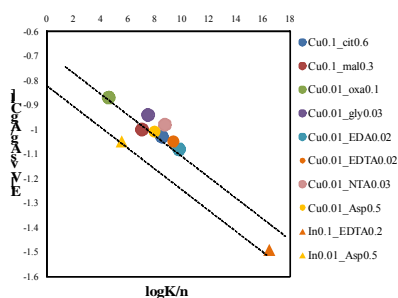


図 3 Cu 錯体及び In 錯体の還元電位の相関図

単一化された各 Cu 錯体を含む水溶液を用いて CV 測定を行ったところ、 $-0.87[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (シュウ酸)、 $-0.94[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (グリシン)、 $-1.08[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (EDA)、 $-1.01[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (アスパラギン酸)、 $-0.98[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (NTA)、 $-1.05[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (EDTA)、 $-1.00[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (リンゴ酸)、 $-1.03[\text{V}(\text{vs Ag/AgCl})]$ (クエン酸)、にピークが検出された。これらの電位で 1800 秒間の電析を行い、電極表面への析出物を XRD にて分析したところ、金基板 (Au, PDF#04-0784) のピークと共に、金属 Cu (PDF#04-0836) に由来するピークが明瞭に観測された。従って、CV 測定で検出された電位は各金属錯体の還元電位であると考えることが出来る。これらの結果を併せて、図 3 に錯生成定数と金属錯体の還元電位の相関図としてまとめた。

図に示す通り、錯生成定数と還元電位に直線関係があり、Cu 錯体及び In 錯体の還元電位を一致させるためにアスパラギン酸を用いることが必須であると判明した。

図 4 に錯化剤としてアスパラギン酸を用いた粒子の XRD 結果を示す。図に示す通り、Cu-In 合金のピークが観測された。図より、CuIn (PDF#35-1150)、 Cu_2In (PDF#42-1475) 及び In (PDF#05-0642) に由来するピークが観測された。Cu-In の 2 元系状態図によると、In 元素と η 相 (Cu_2In) が室温から 157°C まで共存することが可能であることが知られている。しかしながら、 30°C のような低温領域で合成されたナノ粒子は、熱力学的エネルギーの不足のため非平衡状態であり、CuIn などの

相が頻繁に合成可能である。

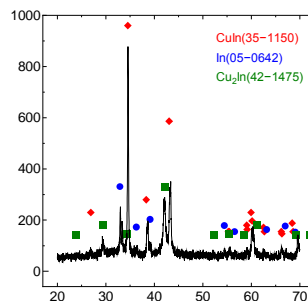


図 4 アスパラギン酸を用いた合成した粒子の XRD 結果

以上より、錯生成定数を用いて錯体を単一化することが可能であり、その単一化錯体の還元電位と錯生成定数の間には明らかな直線関係があることが判明した。この関係性に着目し、還元電位が近接する錯体種 (アスパラギン酸) と還元剤 NaBH_4 を用いることで、CuIn 合金を合成することが可能であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

Synthesis of Cu-In alloy Nanoparticles by Using Chemical Reduction Method in Aqueous Solution, Hironari Fujiki, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, MRS 2014 fall meeting, November 30-December 5, 2014, Boston USA

Aqueous phase synthesis of CuIn alloy nanoparticles and its application for CIGS solar cell, Hideyuki Takahashi, Hironari Fujiki, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji, 226th Meeting of The Electrochemical Society, Oct. 5-10, 2014, Cancun, Mexico

水溶液中 Cu-In 合金ナノ粒子合成法の開発と化合物太陽電池塗布形成への応用、藤木洋成、甲斐隆行、横山俊、高橋英志、田路和幸、応用物理学会平成 26 年度秋季大会、2014 年 9 月 17 日 20 日、北海道大学札幌キャンパス、札幌

Cu-In 合金ナノ粒子の水溶液中合成法の開発と CIGS ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 系太陽電池塗布形成への応用、藤木洋成、横山俊、高橋英志、田路和幸、資源素材学会東北支部平成 26 年度春季大会、2014 年 6 月 17 日、東北大学片平キャンパス、仙台

水系液相還元法による Bi_2Te_3 熱電変換ナノ粒子の粒子径制御、佐藤恵太、横山俊、高橋英志、田路和幸、資源素材学会東北支部平成 26 年度春季大会、2014 年 6 月 17 日、東北大学片平キャンパス、仙台

スズ錯体の構造制御による Bi-Te 熱電変換
ナノ粒子との同時析出法の開発、今冨登、横
山俊、高橋英志、田路和幸、資源素材学会東
北支部平成 26 年度春季大会, 2014 年 6 月 17
日, 東北大学片平キャンパス, 仙台

Synthesis of Cu-In alloy (CuIn and Cu₂In)
nanoparticles in aqueous solution for the
application of CIGS solar cell, Hironari Fujiki,
Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki
Tohji, 225th Meeting of The Electrochemical
Society, May, 11-16, 2014, Ohland USA

Control of the reduction potential of Cu by the
restrict control of complexes in aqueous solution
to synthesize CIGS alloy nano materials,
Hideyuki Takahashi, Hironari Fujiki, Shun
Yokoyama, Kazuyuki Tohji, 2013 MRS fall
meetings, Nov, 30-Dec, 6, 2013, Boston USA

CIGS (Cu(In,Ga)Se₂)系太陽電池材料合成を
目的とした金属錯体の存在状態と還元電位
の相関に関する研究に関する基礎的研究, 藤
木洋成, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 日本
金属学会, 2013 年 9 月 17 日-19 日, 金沢大学
角間キャンパス, 金沢

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://bucky1.kankyo.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 英志 (Takahashi, Hideyuki)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号：90312652

(2) 研究分担者

下位 法弘 (Shimoi, Norihiro)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号：40624002

(3) 連携研究者

()

研究者番号：