

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02061

研究課題名(和文) 近紫外 可視波長変換量子ドットによる太陽電池性能の向上

研究課題名(英文) Improvement of properties of solar cells by quantum dots with the function of UV-visible wavelength conversion

研究代表者

磯部 徹彦 (ISOBE, Tetsuhiko)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：30212971

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池モジュールでは、部材を紫外光から保護するために、紫外光吸収剤が使用されているので、波長400 nm以下の分光感度が低下している。紫外光吸収剤の代わりに、紫外光を可視光へ変換できる蛍光体を用いれば、太陽電池モジュールの部材を保護すると同時に、紫外光に対する太陽電池モジュールの分光感度を向上することができる。本研究では、太陽電池モジュールの分光感度の高い可視光に対して透明であり、劣化の原因となる紫外光を可視光へ変換するコア/シェル型CuInS₂/ZnSおよびCuGaS₂/ZnS量子ドット蛍光体を開発し、これらの量子ドットの波長変換によって太陽電池モジュールの光電変換効率の向上を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、量子ドットのバンドギャップを調節できる特性を活かして、紫外光を可視光へ変換する波長変換材料を太陽電池へ応用するユニークな取り組みであり、学術的な意義がある。また、本研究のような太陽電池の効率を向上させる取り組みは、クリーンエネルギーを有効活用する面から社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：An ultraviolet light absorber is used in a photovoltaic module to protect its parts from ultraviolet light. As a result, in photovoltaic modules, the spectral sensitivity of wavelengths below 400 nm is reduced. If a phosphor converting ultraviolet light into visible light is used instead of the ultraviolet light absorber, it is possible to protect the photovoltaic module from ultraviolet light and at the same time to improve the spectral sensitivity of the photovoltaic module in ultraviolet range. In this research, we have developed core / shell type CuInS₂/ZnS and CuGaS₂/ZnS quantum dot phosphors that convert ultraviolet light to visible light and have high transparency to visible light with high spectral sensitivity of photovoltaic modules. We investigated the improvement of photoelectric conversion efficiency of the photovoltaic module by wavelength conversion of these quantum dots.

研究分野：ナノ蛍光体材料

キーワード：蛍光体 量子ドット 波長変換 太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽電池モジュールは部材を紫外光から保護するために、紫外光吸収剤が使用されている。その結果、広く普及している結晶 Si 太陽電池モジュールでは、波長 400 nm 以下の分光感度は低下している。紫外光吸収剤の代わりに、紫外光を可視光へ変換できる蛍光材料を用いれば、太陽電池モジュールの部材を保護すると同時に、紫外光に対する太陽電池モジュールの分光感度を向上することができる。

蛍光有機色素は高い吸光係数および高い蛍光量子収率を有し、ポリマー母体中に均一に分散させることも容易である。希土類錯体は、有機配位子から希土類イオンへのエネルギー移動によって効率よく蛍光を発する。さらに、希土類錯体では有機色素と異なり、吸収と蛍光のスペクトルの重なりは見られない。有機色素や希土類錯体を用いた波長変換により結晶 Si 太陽電池の効率向上を確認されている。しかし、有機分子や有機配位子からなる蛍光材料は長期にわたる耐光性が欠如している。

上記のような有機系蛍光体に対し、紫外光を吸収して可視光を発する無機系蛍光体を波長変換へ利用することも検討されている。無機系蛍光体の分散膜を結晶 Si 太陽電池セル上にコートし、ブロードな紫外光をこのセルに照射すると、太陽電池の光電変換効率はコーティングによって増大する。しかし、疑似太陽光では光電変換効率は低下する。これは、従来の無機系蛍光体はミクロンサイズであり、蛍光体粒子により光電変換に有効な可視光が散乱し、膜中をほとんど透過しないからである。このように、従来の無機系蛍光体は太陽電池用の波長変換材料に適していない。

これまでの蛍光材料を利用した波長変換層の取り組みから、太陽電池応用に求められる蛍光材料の特性は次のようにまとめられる。(1) 蛍光量子収率が高い、(2) 太陽電池の光電変換効率が高い波長域に蛍光ピークを有する、(3) 励起(吸収)と蛍光のスペクトルが重ならない、(4) 紫外域に幅広く光吸収をもつ、(5) 紫外光に対して光吸収係数が高い、(6) 可視光を吸収しない、(7) 可視光を散乱しない、(8) 耐光性が優れている、(9) 約 80 °C までの耐熱性を有する、(10) 樹脂などへ透明に分散できる。

2. 研究の目的

光散乱係数は粒子の大きさの 6 乗に比例する。このため、光散乱係数を無視できるほど小さくし、可視光に対して透明にするためには、蛍光体粒子の大きさを可視光の波長のおよそ 1/10 以下、すなわち約 50 nm 以下にすることが必要である。本研究では、粒子径が約 50 nm 以下で、太陽電池の分光感度の高い可視光を阻害せず、劣化の原因となる紫外光を可視光へ変換する無機系蛍光ナノ粒子を開発し、この粒子の波長変換によって単結晶 Si 太陽電池モジュールの光電変換効率を上昇させることを目的とする。コア/シェル型 CuInS₂(CIS)/ZnS および CuGaS₂(CGS)/ZnS 量子ドット (QDs) は、毒性の強い元素を含まず、吸収と蛍光のスペクトルの重なりはないため、この材料が上記目的を達成するために適していると判断した。

3. 研究の方法

(1) 量子サイズ効果および Cu/In 組成による効果を利用して、元々発電に利用できる可視光を吸収しないように、すなわち、吸収端波長を約 400 nm (3.1 eV) に調節するように、ノンインジェクション法によるコア/シェル型 CIS/ZnS/ZnS QDs の合成方法を検討した。同法では、1-ドデカンチオール(DDT)に CuI と In(CH₃COO)₃ を加え、Ar ガス雰囲気下で 230 °C または 210 °C で 5 min 加熱した。そこに混合した DDT、1-オクタデセン(ODE)およびオレイン酸(OA)に Zn(CH₃COO)₂ を溶解させたシェル剤を加え、250 °C で 50 min 熟成した。さらに同じシェル剤を滴下して 250 °C で 60 min 熟成した。

(2) ホットインジェクション法によるコア/シェル型 CIS/ZnS/ZnS QDs の合成方法を検討した。同法では、DDT、ODE および OA に CuI と In(CH₃COO)₃ を加え、Ar ガス雰囲気下で 150 °C に昇温した。そこに硫黄粉末のオレイルアミン(OAm)溶液をインジェクションし 5 min 加熱した。その後 DDT、ODE および OA に Zn(CH₃COO)₂ を溶解させたシェル剤を滴下して 250 °C で 50 min 熟成し、さらに同じシェル剤を滴下して 250 °C で 60 min 熟成した。

(3) ホットインジェクション法による CGS/ZnS/ZnS QDs の合成方法を検討した。同法では、DDT と OAm に CuI と GaI₃ を加え、120 °C で 30 min 真空引きを行った後、Ar ガス雰囲気下で 180 °C に昇温した。そこに硫黄粉末の ODE 溶液をインジェクションし、その後 190 °C で 4 min 加熱した。その後 DDT、ODE および OA に Zn(CH₃COO)₂ を溶解させたシェル剤を滴下して 220 °C で 30 min 熟成し、さらに同じシェル剤を滴下して 250 °C で 60 min 熟成した。

(4) 各 QDs をトルエンと ODE の混合溶媒に分散させ、粒状の EVA を添加した。攪拌して EVA

を溶解した後、乾燥して QDs@EVA 膜試料を得た。その膜を単結晶 Si 太陽電池モジュールに密着して特性を評価した。

4. 研究成果

(1) ノンインジェクション法では、Cu/In 比を変化させることによって E_g を制御し、近紫外光を吸収し可視蛍光を示す CIS/ZnS/ZnS QDs を作製できたが、蛍光量子収率(PLQY)は最大で 30.0% に留まった。このため、この QDs を用いた太陽電池用波長変換膜を作製しても、近紫外光を可視光に変換する高い効率率は期待できなかった。そこで、 E_g の制御だけでなく PLQY の向上を目指して、ホットインジェクション法による CIS/ZnS/ZnS QDs の合成を検討した。

(2) Cu/In 仕込み比を 1/10 から 1/42 の間で変化させてホットインジェクション法によって作製した CIS/ZnS/ZnS QDs の粉末試料の XRD プロファイルは、いずれもカルコパイライト型 CIS と閃亜鉛鉱型 ZnS に帰属された。仕込みモル比 Cu/In=1/20 試料の TEM 像には、平均粒子径 2.3 ± 0.2 nm のナノ結晶が観察された。

Cu/In 仕込みモル比を減少させると吸収端波長がブルーシフトし、 E_g が増大する傾向が見られた。 E_g の増大に伴い、伝導帯の下端と Cu 欠陥の準位とのエネルギー差が大きくなったと推察される。仕込みモル比が Cu/In=1/20 の時 UV-vis 吸収スペクトルから T_{auc} プロットを作成して算出した E_g は 2.92 eV であった。CIS/ZnS/ZnS QDs の絶対 PLQY は、仕込みモル比が Cu/In=1/20 の時に最大の 59.9% となった。

(3) 仕込みモル比 Cu/In=1/20 の CIS/ZnS/ZnS QDs を用いて、QDs 濃度が異なる厚さ 0.1 mm の QDs@EVA 膜 (図 1) を作製した。白色光下において、QDs 濃度が 0.20 wt% および 0.63 wt% の膜は透明であったが、より QDs 濃度を増大させると半透明になった。膜ホルダーを用いて測定した吸収スペクトルでは、QDs 濃度の増大に伴い透過率の低下が顕著となった。一方、散乱光を回収できる積分球を用いて測定した吸収スペクトルでは可視域の透過率が低下しなかった。これらの結果より、膜中で高濃度となった QDs が凝集し、光散乱強度が増大したことが示唆される。365 nm の UV 照射下において、QDs@EVA 膜は黄色蛍光を示した (図 1)。膜中の QDs 濃度が高いほど蛍光強度は単調増大したが、その関係は直線にならなかった。これは、高濃度ほど凝集した QDs からの光散乱による損失が増大したためと推察される。QDs 濃度により蛍光スペクトル形状に顕著な変化は見られなかった。

QDs@EVA 膜を市販の単結晶 Si 太陽電池モジュールに密着させ、波長ごとの光電変換効率(IPCE) スペクトルを測定した (図 2)。QDs 濃度の増大に伴い 370 nm 以下の近紫外域における IPCE が向上した。これは QDs が近紫外光を可視光に変換したことによって光電流が増大したことに起因する。一方、QDs を高濃度で含む QDs@EVA 膜では、光散乱により可視域における IPCE が減少した。したがって、QDs 濃度に対する IPCE の変化にはトレードオフの関係があると言える。

QDs@EVA 膜を密着させた単結晶 Si 太陽電池モジュールの AM1.5G 疑似太陽光下で $I-V$ 曲線を測定した。開放電圧はほとんど変化がなかったが、短絡電流(I_{sc})に変化が見られた。QDs を含まない EVA 膜を太陽電池モジュールに密着させると I_{sc} が 40.03 mA から 40.76 mA に変化した。これは相対的に 1.8%

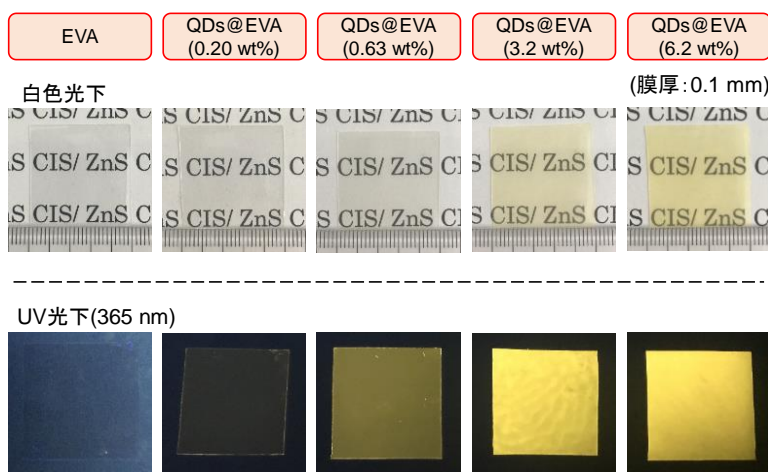


図 1 EVA 膜および QDs@EVA 膜

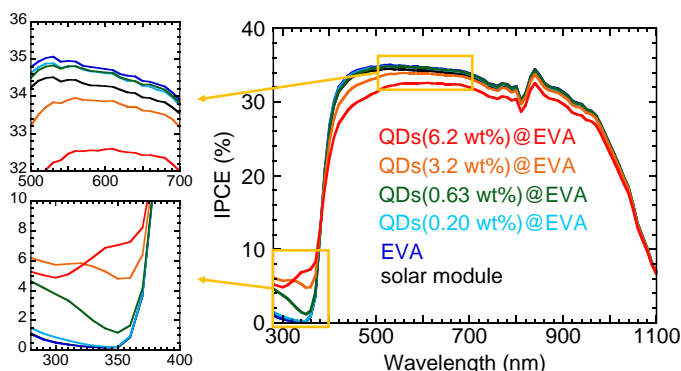


図 2 EVA 膜および QDs@EVA 膜を密着した単結晶 Si 太陽電池モジュールの IPCE スペクトル

の増大である。これは可視域における IPCE が向上したことと対応する。EVA 膜により太陽電池モジュールの受光面の反射率が低下したと推察される。一方、QDs@EVA 膜ではブランク膜よりも I_{SC} が低下した。膜中の QDs による可視光の散乱損失のためと考えられる。0.20 wt% および 0.63 wt% の QDs@EVA 膜の I_{SC} は、それぞれ 40.57 mA および 40.64 mA であった。それぞれの膜を用いた時の可視域の IPCE はほぼ一致していた。したがって、QDs 濃度の増大により I_{SC} が向上したのは、蛍光強度がより高い膜を用いることで太陽電池特性への波長変換効果が高まったことを示す。一方、QDs 濃度を 3.2 wt% に増大すると、 I_{SC} は 40.01 mA に減少した。これは波長変換効果による近紫外域の IPCE の向上よりも、膜中の QDs による可視光の散乱損失による IPCE の低下の影響が上回ったためと考えられる。QDs 濃度が 6.3 wt% では光散乱損失の影響がさらに増大し、 I_{SC} は 38.19 mA まで減少した。以上より、波長変換効果の利得を阻害する QDs の凝集を抑制することが必要である。

(4) CGS/ZnS/ZnS QDs についても、同様に QDs@EVA 膜を作製した。白色光下では、透明な膜が観察された。また、365 nm の UV ランプ照射下では QDs 濃度の増加に伴い蛍光強度が増大した。QDs@EVA 膜の蛍光スペクトルにはブロードな蛍光ピークが 578 nm に観測された。これは Cu^+ サイトに置換された Zn^{2+} や Ga^{3+} の欠陥準位から Cu^+ の空孔の準位への放射再結合に帰属される。QDs@EVA 膜を密着した単結晶 Si 太陽電池モジュールの IPCE スペクトルから、膜の QDs 濃度の増加に伴い 370 nm 以下の近紫外域での IPCE が向上した。これは、QDs が紫外光を可視光へ変換して太陽電池モジュールの光電流が増大したことを示唆する。一方、可視域での IPCE は QDs 濃度の増加に伴い低下した。この原因として光散乱による損失が考えられるが、今後さらに精査する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakamura Yuto, Iso Yoshiki, Isobe Tetsuhiko	4. 巻 3
2. 論文標題 Bandgap-Tuned CuInS ₂ /ZnS Core/Shell Quantum Dots for a Luminescent Downshifting Layer in a Crystalline Silicon Solar Module	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3417 ~ 3426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c00175	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 磯 由樹, 磯部 徹彦	4. 巻 41(4)
2. 論文標題 単結晶シリコン太陽電池の波長変換材料を目指した量子ドットの開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 19-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中村 悠人, 磯 由樹, 磯部 徹彦
2. 発表標題 CuInS ₂ /ZnS量子ドット蛍光膜の単結晶シリコン太陽電池への応用
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuto Nakamura, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe
2. 発表標題 Application of Fluorescent Films of CuInS ₂ /ZnS Quantum Dots to Monocrystalline Silicon Solar Modules
3. 学会等名 11th International Symposium on Luminescent Materials Phosphor Safari 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 悠人, 磯 由樹, 磯部 徹彦
2. 発表標題 太陽電池応用を指向したコア/シェル型CuInS ₂ /ZnS量子ドットの作製と特性評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

慶應義塾大学 理工学部 応用化学科 光機能材料デザイン研究室ホームページ https://www.applc.keio.ac.jp/~isobe/

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	磯 由樹 (ISO Yoshiaki) (00769705)	慶應義塾大学・理工学部(矢上)・助教 (32612)	

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
---------	---------