

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26281054

研究課題名(和文) 塗布でCIGS太陽電池を形成する技術の確立

研究課題名(英文) Development of the preparation method for CIGS printable 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) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：気相法など従来のCIGS(Cu(InGa)Se₂)太陽電池合成法には、均質化が困難、形成時に必要量の数10倍以上の原料を浪費する、量産に不向き、など実用化上の大きな障害があった。そこで本研究では、計算科学を利用した金属錯体の単一化/平衡状態維持と還元反応速度(電位)の強制一致手法を用いて、Clの均質単結晶合金ナノ粒子を合成するための手法に拡張し、合成したサイズと分布を制御したCl合金ナノ粒子を用いて、“塗る”という極めて簡単な操作でCIGS太陽電池を形成する技術を開発した。塗布という簡単な方法で形成したCIS太陽電池は約3%の変換効率を示した。

研究成果の概要(英文)：Gas phase preparation method of CIGS (Cu(In,Ga)Se₂) type solar cell has various problems, such as relatively low productivity, large amount of waste of resources, etc. Therefore, in this study, we tried to synthesized uniform Cl alloy nanoparticles by using restrict controlling method of metallic complexes in an aqueous solution under room temperature, leading to the reduction potential and/or rate. By using these size and distribution controlled Cl nanoparticles, printable solar cell were successfully synthesized. As a results, these easy synthesized printable solar cell, show the photo-voltaic conversion efficiency of c.a. 3%.

研究分野：材料科学

キーワード：低炭素社会 CIGS太陽電池 水溶液中合成 塗布 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

シリコン太陽電池は高い変換効率を示すが、合成時の還元・結晶化処理に膨大なエネルギー消費を伴うことが大きなデメリットである。そこで、Si系よりは変換効率は低下するものの、合成に要する消費エネルギーが少ないCIGS系太陽電池が精力的に検討されている。

CIGS太陽電池は多元蒸着法等で合成可能である。しかしながら、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、気相法であることが実用上の大きな障害である。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、CIGS系の主要構成物質となるCuとInの間の還元反応速度の極めて大きな差があるため、水溶液中でCIGS粒子は合成出来ていなかった。

一方申請者らは、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を合成する手法を開発していた。

2. 研究の目的

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することで三種類以上の金属錯体の還元反応速度(電位)を強制的に一致させ、これまで誰も達成できていない、水溶液中での均質単結晶のCIGS合金ナノ粒子(三元系(Cu-In-Se)合金及び四元系合金(Cu-In-Ga-Se))合成を達成し、合成した粒子を用いて、“塗る”という極めて簡単な操作で高効率なCIGS太陽電池を形成する技術を開発する、ことを目的とする。

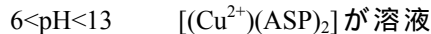
3. 研究の方法

錯生成定数を用いた計算予測により、溶液中の各種金属錯体を単一化若しくは複核錯体化可能な条件を探索し、溶液中での平衡の維持、且つ金属元素-配位子間の結合強度(生成定数とpHに依存)の制御、を同一溶液中で制御することで、三種/四種の金属錯体の還元反応速度を一致させ、均質単結晶のCIGS合金ナノ粒子を合成可能な技術を開発する。ESI-TOF-MS、電気化学測定(CV)、X線構造解析(EXAFS等)、クロマトグラフィー、などにより金属錯体の存在状態や還元挙動を明確化し、均質で単結晶のCIGS合金ナノ粒子を合成する条件を明らかとする。合成されたCIGS合金ナノ粒子の接合を担保するための表面制御を行いつつ塗布し、塗布するだけでCIGS太陽電池を合成する技術の確立を目指す。

4. 研究成果

我々の研究室では、クエン酸を錯化剤として用いる事でCuナノ粒子を合成することに成功している。そこで本研究では、クエン酸(以下、citと表記)を基本骨格とし、炭素次数を変化させたカルボキシル系錯化剤としてリンゴ酸(以下、malと表記)及びシュウ酸(以下、oxaと表記)を錯化剤として選択した。更に、カルボキシル系錯化剤の比較対象としてアミン系錯化剤(グリシン(以下 gly)、エチレンジアミン(以下、EDAと表記)、アスパラギン酸(以下、ASPと表記)、ニトリロ三酢酸(以下、NTAと表記)、エチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAと表記)を選択した。Cu-アスパラギン酸-NO₃-OH系水溶液中のCu、NO₃及びアスパラギン酸の濃度をそれぞれC_{Cu}=0.01 mol/L、C_{NO₃}=0.02 mol/L、C_{ASP}=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1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ことが判る。



以上より、上記濃度条件に設定し、6 < pH < 13の範囲とすることで、錯体種を単一化することが可能であることが明らかとなった。

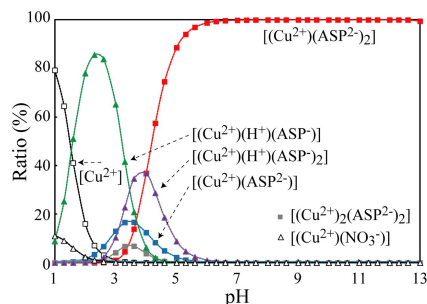


図1 錯体濃度計算結果

上記の結果に従い錯化剤としてアスパラギン酸を用いて粒子合成を試みたところ図2に示す通り、CuIn (PDF#35-1150)及びCu₂In (PDF#42-1475)を主成分とした合金ナノ粒子を合成することが出来た。Cu-Inの2元系状態図によると、In元素とη相(Cu₂In)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。

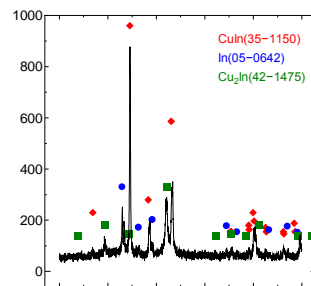


図2 合成粒子のXRD分析結果

合成粒子を用いて膜を塗布にて形成したところ、欠陥部位が多数存在することが明らかとなった。これは粒子径分布が広いことと凝集体が形成していることに起因すると考えられた。そこで粒子径及び凝集制御を試みた。

上述の粒子径/凝集状態制御を行った粒子を用いて 2-プロパノール分散液を作製し、基板の上にスピコートした結果、本手法を用いることで凝集部位や乾燥むらは減少することが明らかとなった。このことは、使用した他の溶媒(3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールなど)と比較し 2-プロパノールは沸点が低く、20 °C 時の蒸気圧(4300 Pa)が高いため、速やかに乾燥し、粒子の凝集が抑制されたためと考えられる。図 3 に 2-プロパノールを用いて作製した Cu-In 膜の SEM 画像を示す。図が示す通り、10 μm 以上の粗大粒子は確認されなかった。このことから、Cu-In 分散液の分散安定性を良好とすることで Cu-In 膜の粗大粒子の除去が可能であると明らかになった。以上の事から、塗布性を考慮した Cu-In 分散液の溶媒に必要な条件として SP 値が 11~16 程度に加え、沸点及び 20 °C 時の蒸気圧がそれぞれ 174 °C、67 Pa 以下であることが判明した。

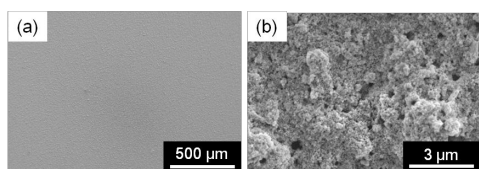


図 3 合成膜の SEM 観察結果(左: サイズ制御後、右: サイズ制御前)

上述の塗布形成した Cu-In 前駆体膜を、セレン化炉にて反応温度 300, 400, 500, 575°C でセレン化を行い、XRD 及びラマン分光法にて CIS 膜の評価を行った。図 4 に 300, 400, 500, 575°C でセレン化した CIS 膜の XRD 結果を示す。図が示す通り、300°C 以上でセレン化処理を行うことにより、CuIn 合金(PDF#35-1150)のピークが消失し、CuInSe₂(PDF#40-1487)に由来するピークが観測されるようになる。また、図が示す通り、400°C 以上でセレン化を行うと、300°C で観測された Cu₃Se₂(PDF#47-1745)に由来するピークが消失し CuInSe₂(PDF#40-1487)に由来するピークのみが観測され、更に Se 化処理温度を 575°C まで上昇させると CuInSe₂ のカルコパイライト構造に由来するピークである(103)面及び(211)面のピークが観測されるようになった。したがって、高効率な CIS 太陽電池材料として必要とされるカルコパイライト構造を形成するためには、反応温度を 575°C 程度とすることが必要であることが明らかになった。ここで、CuInSe₂ 薄膜を作製する際に不純物として Cu₂Se 相が生成されることが知られている。しかしながら、CuInSe₂ 及び Cu₂Se は Se の立方細密充填配列を基本骨格としてお

り、格子定数もほぼ同等であるので、X 線回折パターンが非常に類似しており、XRD ではどちらの相であるのかを特定することは困難である。そこで、ラマン散乱分光法を用い Cu₂Se の含有の有無を確認した。

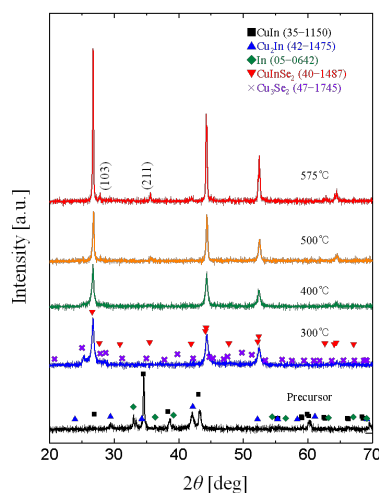


図 4 合成粒子から塗布形成した膜をセレン化した後の XRD 分析結果

以下に 300, 400, 500, 575°C でセレン化した CIS 膜のラマン測定結果を示す。図 5 が示す通り、全ての温度条件において CuInSe₂ に由来するピークである 174 cm⁻¹(A₁ vibrational mode), 206 cm⁻¹(E mode), 215 cm⁻¹(B₂E mode), 231 cm⁻¹(B₂E mode)が観測された。したがって、前述の XRD 結果を考慮すると、セレン化した Cu-In 膜のメイン相は CuInSe₂ であることが明らかになった。しかしながら、図が示す通り、全ての条件において Cu₂Se に由来するピーク(262 cm⁻¹)が観測された。したがって、300, 400, 500, 575°C でセレン化した CIS 膜には微量の Cu₂Se 不純物相が含有されている事が明らかになった。

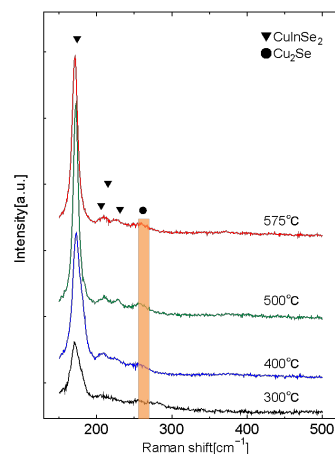


図 5 合成粒子から塗布形成した膜をセレン化した後のラマン分析結果

以下に分散媒として、PVP(K16-18)を添加した Cu-In 粒子(Cu/In=0.91) 及び PVP(K25)を添加した Cu-In 粒子(Cu/In=0.91, 0.81)を、分散

溶媒として2-プロパノールを、用い作製した Cu-In 前駆体膜をセレン化した CIS 膜の J-V 測定結果を示す。この結果は、気相法により作製された高効率 CIS 太陽電池 ($J_{sc} = 41.1$ [mA/cm²], $V_{oc} = 491$ [mV], $FF = 0.719$) と比較すれば劣るものの、塗布という簡単な手法で変換効率約 3% の CI(G)S 太陽電池を形成可能であることを意味している。

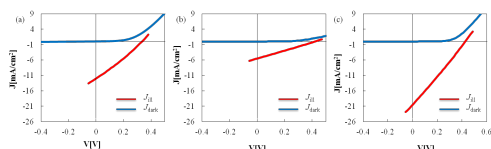


図 6 塗布形成した膜の太陽電池評価結果

以上の様に、Cu-In 前駆体膜の粗大粒子を除去するために 2-プロパノール用い作製した Cu-In 膜をセレン化し CIS 膜を作製した結果、CIS 膜表面が平坦になったため量子効率及び CIS/CdS 界面での pn 接合が改善し開放電圧が大きく上昇し、変換効率が約 3% の CIS 太陽電池を形成することができた。

但し、蒸着法により合成された CIS 膜と比較して、本研究で合成した CIS 膜内部は、結晶性が低く直列抵抗が増大し、その結果、短絡電流密度及び曲線因子が著しく低下したため、相対的に低い変換効率となったと考えられる。

この結果は、塗布という簡単な方法で高効率な CIS 太陽電池を形成するために残された課題は、CIS 膜の高結晶化であることを示唆している。

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 16 件)

Synthesis of CIGS(Cu(In,Ga)Se₂) photovoltaic materials in an aqueous solution for the printable solar cell application, Masaki Takagi, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, PRiME 2016, Oct 2-7, 2016, Honolulu, HI (USA)

CIGS(Cu(In,Ga)Se₂)塗布型太陽電池形成を目的とした Cu-In-Ga 合金 ナノ粒子の水溶液中合成法の開発に関する研究, 高城 雅樹, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 14 日, 朱鷺メッセ (新潟市)

塗布型太陽電池形成を目的とした CIGS(Cu(In,Ga)Se₂)太陽電池材料の水溶液中合成法の開発に関する研究, 高城 雅樹, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 資源素材学会春季東北支部大会, 2016 年 7 月 7 日, 東北大学大学院環境科学研究科新棟 (仙台市)

Ag 配線代替を目指した Cu ナノ粒子の積層・微配線化技術の開発に関する研究, 鈴木一平, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 資源素材学会春季東北支部大会, 2016 年 7 月 7 日, 東北大学大学院環境科学研究科新棟 (仙台市)

Aqueous phase synthesis method of Ga doped CuIn nanoparticles and it's application for CIGS printable solar cell, Hideyuki Takahashi, Masaki Takagi, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji, 2016ECS Spring Meetings, May 29-June 3, 2016, San Diego, CA (USA)

Synthesis of Sn-Bi-Te tertiary thermoelectric alloy nanoparticles by controlling the metal complexes condition in aqueous solution, Sakito Kon, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, PACIFICHEM, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, HI (USA)

Synthesis of CIS (CuInSe₂) solar cell in aqueous phase under room temperature, Hideyuki Takahashi, Hironari Fujiki, Masaki Takagi, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji, PACIFICHEM, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, HI (USA)

Formation of CuInSe₂ printable solar cell using aqueous phase synthesized CuIn alloy nanoparticles, Hideyuki Takahashi, Hironari Fujiki, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji, 2015ECS Fall Meetings, Oct. 11-16, 2015, Phoenix, AZ (USA)

塗布型太陽電池形成を目的とした CIGS(Cu(In,Ga)Se₂)太陽電池材料の水溶液中合成法の開発に関する研究, 高城 雅樹, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 15 日, 名古屋国際会議場 (名古屋市)

塗布型太陽電池形成を目的とした CIGS(Cu(In,Ga)Se₂)太陽電池材料の水溶液中合成法の開発に関する研究, 高城 雅樹, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 資源・素材学会東北支部春季大会, 2015 年 6 月 17 日, 東北大学片平キャンパス (仙台市)

Synthesis and size control of CuIn alloy nanoparticles in aqueous solution and it's application for CuInSe₂ solar cell, Hideyuki Takahashi, Hironari Fujiki, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji, 2015ECS Spring Meetings, May 24 - 28, 2015, Chicago, IL (USA)

Development of the Particle Size Control Method for Cu-In Alloy Particles and it's Application for CIS (CuInSe₂) Solar Cell, Hironari Fujiki, Shun Yokoyama, Takayuki Kai, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, MRS 2014 fall meeting, November 30-December 5, 2014, Boston, Massachusetts (USA)

Activity and Stability of Ni Co-Catalyst on CdS Photocatalysts under Sulfurized Condition, Kousuke Ito, Shun Yokoyama,

Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, MRS 2014 fall meeting, November 30-December 5, 2014, Boston, Massachusetts (USA)

Alternative Effect of Transition Metal Sulfides against to Noble Metals for Photo-Decomposition of Hydrogen Sulfide, Kousuke Ito, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, MRS 2014 fall meeting, November 30-December 5, 2014, Boston, Massachusetts (USA)

水溶液を反応場とする Bi_2Te_3 熱電変換ナノ粒子の粒子径制御法の開発, 佐藤恵太, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日 ~ 9 月 20 日, 北海道大学札幌キャンパス (札幌市)

硫化環境下における NiS 助触媒の材料的特性と光触媒活性の相関, 伊藤康友, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 第 114 回触媒討論会 (触媒討論会 A), 2014 年 9 月 17 日 ~ 20 日, 広島大学東広島キャンパス (広島市)

〔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 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

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

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kankyo.tohoku.ac.jp/teacher/senshin009.html>

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

田路 和幸 (Tohji Kazuyuki)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号 : 10175474

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

横山 俊 (Yokoyama Shun)
東北大学・大学院環境科学研究科・助教
研究者番号 : 30706809

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

()