

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 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：2014～2016

課題番号：26420730

研究課題名(和文) 銅-インジウム系複合硫化物を光増感剤とした湿式型太陽電池の創成

研究課題名(英文) Fabrication of copper-indium sulfide colloids prepared in water and their applications to the TiO₂ based quantum dot-sensitized solar cells

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：銅、インジウムならびに硫黄元素から構成されたCu-In-S系硫化物(以下、CIS)を有機溶媒を用いず、環境にやさしい水媒体を用いたソフトプロセス法により、ナノメートルサイズのCIS量子ドットナノコロイドを合成した。また、160℃で短時間でCISコロイドにマイクロ波を照射することにより、CISの結晶性を高めた。これらは無機色素光増感剤として用いて、太陽光エネルギーを有効活用できるCIS-TiO₂光電極材料を作製し、量子ドット太陽電池の特性について検討を行った。その結果、我々は、水媒体中で合成したCISコロイドを用いて、エネルギー変換効率(PCE)6.12%を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The copper-indium-sulfide (CIS) colloids with thioglycolic acid (TGA) were prepared in "green" water media. And, subsequently the CIS colloidal solutions were treated with microwave (MW)-irradiation at different temperatures. Then, the preferable solar cell employing CIS colloids in In/Cu ratio of 2 treated at 160℃ showed high photo-conversion efficiency (PCE) yielding with 6.12% (short-circuit current: 14.0 mA/cm², open-circuit voltage: 0.91 V and fill factor: 48.0%). To our best knowledge, this value is the highest among the solar cells employing CIS colloids prepared in water media. It was also confirmed that the MW-irradiation improved the light absorption of the CIS colloids as well as induced photo-electrochemical cathodic shift of the Fermi levels for the CIS-TiO₂ photoelectrode due to the reduction of defective sites involved in the CIS colloids.

研究分野：光電気化学

キーワード：量子ドット型太陽電池 無機色素光増感 CIS-TiO₂ マイクロ波照射 CISコロイド 太陽光エネルギー変換効率

1. 研究開始当初の背景

無機半導体量子ドット太陽電池は、低コストの次世代太陽電池として魅力的であるが、現在、最も効率的なデバイスには硫化カドミウム (CdS) や硫化鉛 (PbS) といった有毒な重金属が含まれているため、環境への影響が懸念される。

そこで、環境に比較的優しい銅、インジウムならびに硫黄から構成された Cu-In-S 系硫化物 (以下、CIS) は 400 ~ 800 nm の可視光全領域に光吸収を示すことから太陽光エネルギー変換材料として注目されている。近年、溶液法により CIS コロイドを合成し、これらを太陽電池の光増感剤に用いた研究が活発に行われている。なかでも、有機溶媒を用いて高温条件下で合成される CIS コロイドを用いた場合がほとんどである。

量子ドット光増感型太陽電池は、Figure 1 に示すような負極に CIS コロイド (i) を TiO₂ 薄膜 (ii) に固定化した CIS-TiO₂ 薄膜、正極にカーボン電極 (iii)、そして多硫化物イオン S²⁻ / S_x²⁻ (iv) を含む電解質溶液から構成される。光が負極に当たると CIS が光増感剤として働き、電荷分離が起こり正孔と電子が生成する。続いて正孔による多硫化物イオンの酸化、正極側での電子による多硫化物イオンの還元がおこり、その結果、光電流が流れる。さらに、CIS-TiO₂ 光電極上に ZnS (v) をコーティングすることにより、光電子の電解質溶液内への逆電子移動が抑制され、光電流が増加することが知られている。

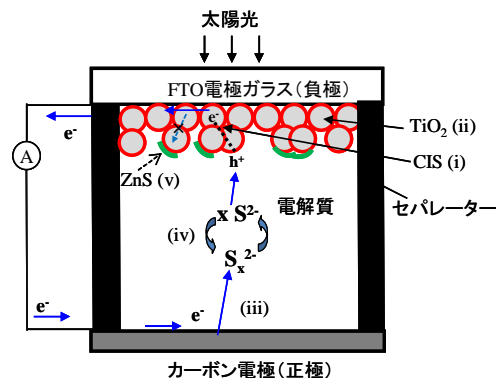


Figure 1 ZnS/CIS-TiO₂ 光電極を用いた量子ドット太陽電池のイメージ図.

2. 研究の目的

有機溶媒を用いずに水媒体中で CIS コロイドを合成することにより、環境にやさしいソフトプロセス法での開発が切望されている。

近年、マイクロ波照射を利用したナノ粒子の合成に関する研究が報告されている。マイクロ波を用いない加熱では均質に加熱できなく、さらに長時間の加熱が必要である。このため、マイクロ波を用いることで、均質に加熱するとともに、短時間で合成することが

でき、コロイドの高結晶化にも期待できる。

本研究では、水媒体中で水溶性チオール (メルカプト酢酸) をコロイドの保護剤に用いて、ナノメートルサイズの CIS 量子ドットナノコロイドを合成し、それら無機色素として用いた量子ドット太陽電池に関する研究を行った。特に、CIS ナノコロイドにマイクロ波照射することで、ナノコロイドの結晶性を高めることに成功し、これらを用いることにより CIS-TiO₂ 光電極が高効率な湿式太陽電池の光電極材料として稼働することを見出したので報告する。

3. 研究の方法

(1) TiO₂ 薄膜の作製

導電性ガラス (FTO) 基板上に予め調製した TiO₂ 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、TiO₂ 薄膜を作製した。SEM 測定により膜厚は 18 ~ 22 μm 程度であった。

(2) 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製した。蒸留水 (140 mL) を 30 分間 N₂ バブリングした後に、上記で調製した酢酸銅水溶液 (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) の順番に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、80 ~ 200°C の温度一定下で 5 分間加熱した。

(3) CIS-TiO₂ 薄膜の作製

TiO₂ 薄膜を CIS コロイド水溶液に 40°C にて 20 h 浸漬し、CIS-TiO₂ 薄膜を作製した。SEM-EDX により CIS-TiO₂ 光電極に含まれる In/Cu の比率は 2 であることが観察された。さらに、交互吸着法により硫化インジウムまたは硫化亜鉛をそれぞれ *m*, *n* 回コーティングし、In(*m*)/CIS-TiO₂ および Zn(*n*)/CIS-TiO₂ 光電極を作製した。

(4) 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 KB600 または KB300 (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。そこにバニーハイト (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コーター (3000 rpm, 2 分間) で均一に塗布し、300°C, 10 min で焼成した²⁾。なお、KB600 および KB300 の表面積は、それぞれ 1270, 670 m²/g である。

(5) UV-Vis 吸収スペクトル

CIS-TiO₂ 光電極の UV-Vis 吸収スペクトルは、紫外可視吸光度計 (UV-3100PC, Shimadzu) を用いて、拡散反射法により測定を行った。

(6) X線回折 (XRD) パターン

X線回折 (XRD) パターンは、X線回折装置 (RINT2200, Rigaku) を用い、X線源に Cu K_{α1} (λ=1.5418 Å)、スキャンスピード: 2°/min、スキャンステップ: 0.02° で測定を行った。CIS コロイドの平均結晶子サイズは、式 1 に示す Scherrer の式により算出した。

$$d = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad \text{式 1}$$

ここで、 d は CIS コロイドの結晶子サイズ (Å)、 λ は X 線の波長 (Cu K_{α1}, 1.5418 Å)、 β は回折角 θ における X 線回折ピークの半値全幅 (FWHM) である。

(7) 太陽電池特性の評価: $J-V$ 曲線

CIS-TiO₂ 薄膜を作用電極、カーボン電極を対極とし、レドックス溶液を用いて 2 極セルを組み立て、ポテンショ/ガルバナスタット (PGSTAT204, Autolab) に接続した。レドックス溶液は、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。ソーラーシミュレーター (AM1.5, 100 mW cm⁻²) の照射下、 J (光電流)- V (電圧) 曲線の測定を行った。

(8) インピーダンス測定

CIS-TiO₂ 薄膜を作用極、対極に白金黒電極、そして参照電極を Ag/AgCl とした 3 極セルを組み立て、上記で示したポテンショ/ガルバナスタットを用いて、ソーラーシミュレーターの照射下、インピーダンス測定を行った。

4. 研究成果

(1) SEM 写真

Figure 2 に TiO₂ および各種 CIS-TiO₂ 薄膜の SEM 画像を示す。TiO₂ 薄膜には 35±10 nm 程度の粒子が存在しているが、CIS(RT)-TiO₂ 表面上では 50±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。

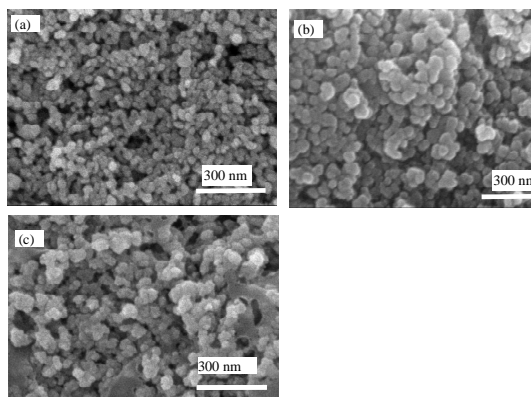


Figure 2 TiO₂ (a), CIS-TiO₂ (b), Zn(6)/CIS-TiO₂ の SEM 画像。

これは CIS コロイドが TiO₂ 上に吸着したためと考えられる。さらに SILAR 法により硫化亜鉛 ZnS を修飾することで、CIS の粒子間が ZnS により被膜されている様子が観察された。

一方、各種温度にてマイクロ波照射を施した CIS コロイドを吸着させた CIS-TiO₂ 薄膜においては、平均粒子サイズにほとんど差異は認められなかった。

(2) XRD 回折パターン

Figure 3[I] に CIS コロイド (In/Cu = 2) を各種温度でマイクロ波照射したときに得られるコロイドの XRD 回折パターンを示す。いずれの温度で合成した CIS コロイドは、カルコパイライト構造を有していることがわかった。また、28° 付近の回折パターンにシェラーの式を用いて、結晶子サイズを算出したところ、Figure 3[II] に示すように、CIS コロイドへマイクロ波照射する温度を高くするにつれて、CIS コロイドの結晶子サイズが大きくなることが観測された。

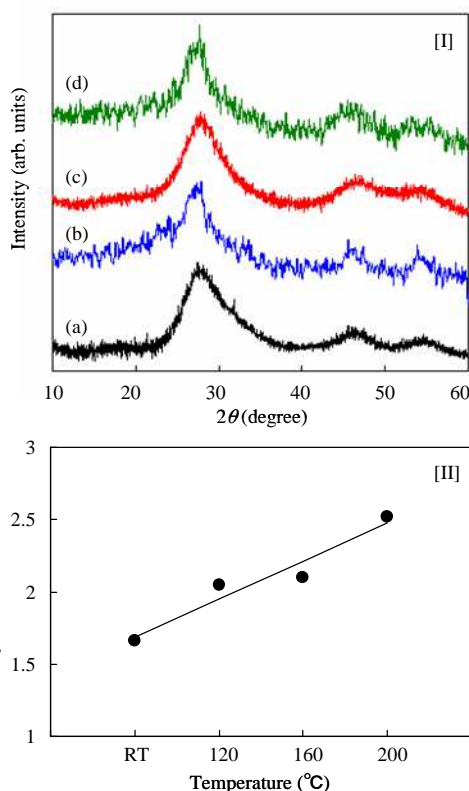


Figure 3 XRD 回折パターン: [I] マイクロ波照射により処理した CIS コロイド (In/Cu = 2) 室温 (a), 120 (b), 160 (c), 200°C (d)、および [II] CIS コロイドの結晶子サイズの温度依存性

Figure 4 に各種 CIS-TiO₂ 光電極の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。CIS(RT)-TiO₂ 光電極は、700 nm 程度までの可視光を吸収することがわかった。この吸収は、CIS コロイド上で Cu 3d + S 3p 軌道から In 5s5p 軌道への電子遷

移に帰属される。さらに、CIS コロイドにマイクロ波照射の温度を 80 から 160°C まで高くすることによって、吸収端が 800 nm 付近まで大きくレッドシフトすることがわかった。一方、CIS(200)-TiO₂ は、他と比べ著しく低い吸光度を示した。これは、CIS(200)コロイドの粒子サイズが大きくなりすぎ、TiO₂ 薄膜の内部にまで十分に浸透できず、吸着されなかったためであると考えられる。

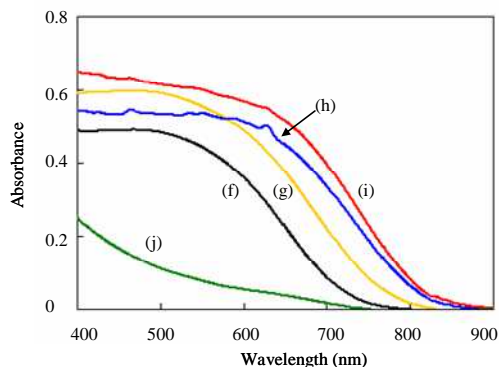


Figure 4 UV-Vis 吸収スペクトル : CIS(RT)-TiO₂ (f), CIS(80)-TiO₂ (g), CIS(120)-TiO₂ (h), CIS(160)-TiO₂ (i) および CIS(200)-TiO₂ (j).

(3) CIS-TiO₂ 光電極の太陽電池特性

各温度でマイクロ波照射した CIS コロイドを用いて CIS-TiO₂ 光電極を作製し、その上での太陽電池特性 (*J-V* 曲線) を測定した。その結果を **Figure 5** に示した。また、**Table 1** には、それらから得られるパラメーターを示した。特に、マイクロ波の照射温度が高くなるにつれて、*J_{sc}* や *PCE* の値が高くなり、照射温度 160°C の場合に最も高い *PCE* が得られた。一方、照射温度 200°C の場合には *J_{sc}* の値が低くなり、*PCE* も低くなった。これは、Fig. 4 で示したとおり、CIS(200)-TiO₂ では可視光の吸収が小さいためであると考えられる。

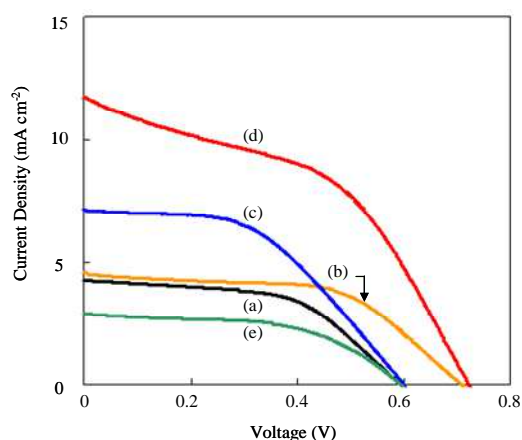


Figure 5 *J-V* 曲線 : CIS(RT)-TiO₂ (a), CIS(80)-TiO₂ (b), CIS(120)-TiO₂ (c), CIS(160)-TiO₂ (d) および CIS(200)-TiO₂ (e). カーボン電極の作製には KB600 を用いた。

Figure 6 には仕込み量で In/Cu の比率を 1~4 まで変化させ CIS コロイドを合成し、それらにマイクロ波照射を行ったコロイドを用いて作製した光電極上での *PCE* を **Figure 6** に示した。室温で合成した CIS コロイドの中では、In/Cu の比率が 2 のときに高い *PCE* を示した。さらに、マイクロ波照射を 80°C から 200°C まで変化させた時には、160°C の時に最も高い *PCE* が得られた。さらに、対極において、KB300 を KB600 に変えて検討したところ、Zn(6)/In(4)/CIS(160)-TiO₂ 光電極において *J_{sc}* および *V_{oc}* の値が高くなり、最大で *PCE* が 6.14% を得た。

Table 1 各種 CIS-TiO₂ 光電極上で得られた太陽電池特性.

Electrode	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)
CIS(RT)-TiO ₂	4.27	0.59	53.7	1.36
CIS(80)-TiO ₂	4.56	0.71	56.0	1.81
CIS(120)-TiO ₂	7.14	0.60	48.2	2.06
CIS(160)-TiO ₂	11.72	0.72	46.0	3.89
CIS(200)-TiO ₂	2.91	0.59	52.9	0.91
CIS(160)-TiO ₂ (*)	14.00	0.91	48.0	6.12

カーボン電極の作製には KB300 を用いた。
(*)については KB600.

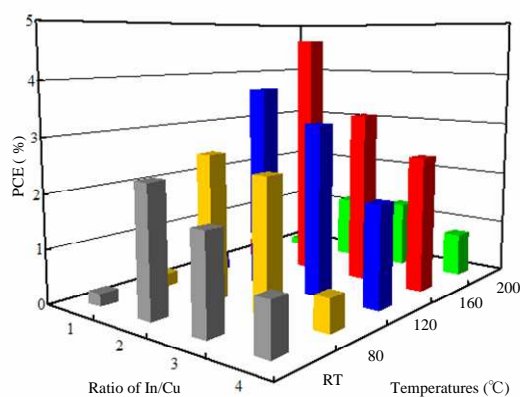


Figure 6 マイクロ波照射により処理した CIS コロイド (In/Cu = 1~4) を用いた Zn(6)/In(4)/CIS-TiO₂ 光電極の *PCE*. カーボン電極の作製には KB600 を用いた。

既報¹⁾では、水溶液中で合成した CIS コロイドを用いた湿式太陽電池において、1.10% の *PCE* が報告されている。この値と比べると、本研究では、5.6 倍以上の高い 6.19% の *PCE* を達成した。

(4) CIS-TiO₂ 光電極の光充放電特性

CIS-TiO₂ 光電極に光照射することによって、ホールと電子が発生し、ホールは硫化物イオン(S²⁻)を酸化し、一方、電子は伝導帯近傍に蓄積され、続いて S_x²⁻の還元が起こる。

Figure 7 にマイクロ波照射の温度を変えて合成した CIS コロイドを吸着担持した CIS-TiO₂ 光電極の光充放電特性を示す。図からわかるように、マイクロ波照射により高い温度で合成した CIS コロイドを用いた CIS-TiO₂ 光電極ほど、電極上での放電の速度が早いことがわかった。これは、マイクロ波照射により、CIS コロイドの結晶性が高まり、CIS-TiO₂ 光電極上に存在する欠陥サイトが減少したためであると結論付けた。

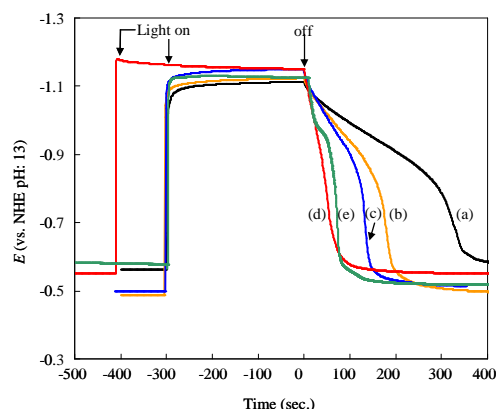


Figure 7 CIS(RT)-TiO₂ (a), CIS(80)-TiO₂ (b), CIS(120)-TiO₂ (c), CIS(160)-TiO₂ (d)および CIS(200)-TiO₂ (e)光電極上での光充放電特性

(5) CIS-TiO₂ 光電極のインピーダンス

Figure 8 に CIS(RT)-TiO₂, CIS(200)-TiO₂および CIS(160)-TiO₂ 光電極に対するナイキストプロットを示す。半円の直径の大きさは CIS から TiO₂ への電荷移動抵抗の大きさを示す。

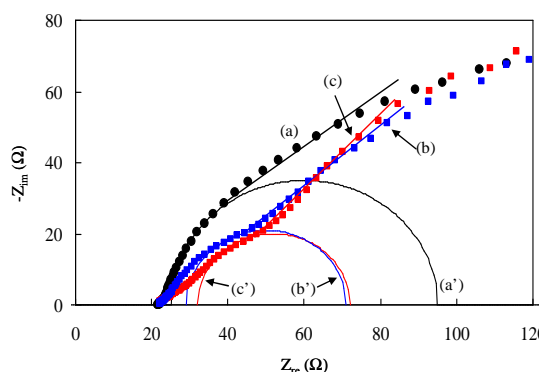


Figure 8 CIS(RT)-TiO₂ (a), CIS(120)-TiO₂ (b)および CIS(160)-TiO₂ (c)のナイキストプロット. カーボン電極の作製には KB600 を用いた.

これらのナイキストプロットの結果より、CIS コロイドへのマイクロ波による照射温度

を室温から 160℃まで高くするにつれて、電荷移動抵抗が減少することが分かった。この抵抗の減少は、CIS コロイドに生じている欠陥サイトが減少したためであると結論づけた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① S. Higashimoto, M. Murano, T. Arase, S. Mukaia, M. Azuma, M. Takahashi, Highly qualified copper-indium sulfide colloids prepared in water under microwave irradiation and their applications to the TiO₂ based quantum dot-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 査読有, 169, 2017, 203–209.
- ② S. Higashimoto, T. Okada, T. Arase, M. Azuma, M. Yamamoto, M. Takahashi, High performance of TiO₂ based solar cells sensitized with copper-indium sulfide colloids prepared in water: Roles of surface modifications with indium sulfide and zinc sulfide by SILAR methods, *Electrochimica Acta*, 査読有, 222, 2016, 867–874.
- ③ S. Higashimoto, S. Inui, T. Nakase, M. Azuma, M. Yamamoto, M. Takahashi, Inorganic dye-sensitized solar cell employing Cu-In-S ternary colloids prepared in water media, *RSC Advances*, 査読有, 5, 2015, 71743–71748.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 荒瀬太祐、東本慎也、水溶液中で合成した Cu-In-S 硫化物コロイドを光増感剤に用いた湿式太陽電池の高効率化、日本エネルギー学会関西支部 第 60 回研究発表会 石油学会関西支部 第 24 回研究発表会、2015 年 12 月 4 日、大阪大学 中之島センター (大阪府・大阪市)
- ② 中瀬拓人、東正志、東本慎也、銅-インジウム-硫化物コロイドを無機光増感剤とした太陽電池の高効率化：保護剤の影響、2015 年 10 月 30 日、第 8 回触媒表面化学研究発表会、関西大学 尚文館 (大阪府・吹田市)
- ③ 東本慎也、中瀬拓人、水溶液法を用いて合成した銅-インジウム系硫化物コロイドを光増感剤に用いた色素増刊太陽電池、日本化学会第 95 回春年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市)
- ④ 岡本暁道、東正志、東本慎也、Cu-In-S からなる複合金属硫化物コロイドを担持した TiO₂ 光触媒上での水からの水素生成、2014 年 10 月 31 日、第 7 回触媒表面化学研究発表会、関西大学 尚文館 (大阪府・吹田市)

[図書] (計 1 件)

- ⑤ S. Higashimoto, H. Yamashita, R. Abe, F. Amano, S. Hosokawa, Y. Ichihashi, T.

Kamegawa, H. Kominami, K. Sayama, T. Tanaka, K. Teramura, T. Toyao, A. Wan, W. Wang, S. Xiao, M. Xing, Nanostructured Photocatalysts, Springer, 2016, 537, 211-235.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東本 慎也 (HIGASHIMOTO, Shinya)

大阪工業大学・工学部応用化学科・准教授

研究者番号：70368140