

令和元年6月18日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05669

研究課題名（和文）水溶液電解製膜法による環境型フレキシブル太陽電池の開発

研究課題名（英文）Fabrication of oxide-based flexible solar cells by electrochemical deposition in aqueous solution

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・研究主任

研究者番号：50416327

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,900,000円

研究成果の概要（和文）：汎用金属の酸化物と真空および高温加熱プロセスを用いない水溶液プロセスで作製したZnO/Cu<sub>2</sub>O薄膜太陽電池は、低コストな環境型太陽電池として注目されている。本研究では、変換効率の向上に資するバッファ層の導入や電気特性制御に取り組むとともに、更なる汎用性と軽量化が期待できるフレキシブルなZnO/Cu<sub>2</sub>O薄膜太陽電池の開発に取り組み、従来ガラス基板に匹敵する変換効率を有するフレキシブル太陽電池を作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO<sub>2</sub>排出削減に向けた世界的な取り組みの中で、太陽電池が果たす役割は今後さらに重要になる。太陽電池の普及には、資源が豊富な元素と低コストかつ環境負荷の小さい製造プロセスで太陽電池を作製することが必須であり、本研究はこうした要請に資するものである。世界的にみてもフレキシブルZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池の作製例はほとんどなく、本研究で得られた知見は学術的にも貢献する。

研究成果の概要（英文）：ZnO/Cu<sub>2</sub>O thin film solar cells fabricated by aqueous solution processes, involving no vacuum and no high-temperature processes have attracted increasing attention as low-cost environmental solar cells.

In this study, the introduction of buffer layer and the control of electrical properties of the oxide layer have been examined to improve the conversion efficiency. Furthermore, we have studied the fabrication of flexible ZnO/Cu<sub>2</sub>O thin film solar cells that can be expected to be more versatile and lightweight. We have achieved conversion efficiencies comparable to conventional ZnO/Cu<sub>2</sub>O thin film solar cells using glass substrates.

研究分野：無機酸化物薄膜

キーワード：フレキシブル太陽電池 酸化亜鉛 亜酸化銅 水溶液プロセス

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

## 1. 研究開始当初の背景

n型半導体の酸化亜鉛（ZnO）とp型半導体の亜酸化銅（Cu<sub>2</sub>O）でpnヘテロ接合を形成したZnO/Cu<sub>2</sub>O酸化物太陽電池（理論変換効率約18%）が2004年に報告されている（Minami et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004）。この太陽電池は、銅箔の大気焼成（1000°C, 2h）で得られたCu<sub>2</sub>O上にZnOを真空製膜（150°C）して作製しており、変換効率は1.2%であった。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、真空および高温加熱プロセスを用いない水溶液プロセスだけで、ZnO/Cu<sub>2</sub>Oヘテロ接合が形成可能であることを見出し、変換効率1.3%のZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池を発表した（Izaki, Shinagawa et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007）。ZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池は、亜鉛や銅といった安価で大量に入手可能な汎用金属を原料とし、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「環境型太陽電池」として注目を集めている。

特に近年では、地球環境問題や石油エネルギー問題の観点から、米ハーバード大学（Gordon et al., *Adv. Energy Mater.* 2014, 変換効率2.9%）や英ケンブリッジ大学（MacManus-Driscoll et al., *Adv. Funct. Mater.* 2013, 変換効率0.9%）などの研究グループも上記論文と同様の「水溶液電解製膜法」を用いたZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池の作製を報告している。しかしながら、変換効率向上のためのアプローチとして、真空・高温加熱プロセスの導入が検討されており、低コストかつ環境フレンドリーという水溶液プロセス本来の特長が損なわれている。

このように、「環境型太陽電池」として世界的に研究が行われているZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池であるが、真空・高温加熱プロセスを用いず、水溶液プロセスだけで変換効率の向上を図る研究アプローチは、申請者らを除いてほとんど例がなく、ZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池の高効率化に向けた「水溶液電解製膜法」の検討課題はまだ多い。

以上の状況から申請者は、ZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池の開発指針として、変換効率の向上に資する「水溶液電解製膜法」の研究開発を行い、更にはZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池の汎用化・低コスト化の促進が期待できるフレキシブル化に取り組む。変換効率向上には、太陽電池構成層の電気特性制御と結晶成長制御が最重要であるため、申請者はこれまで「水溶液電解製膜法」を用いて、ZnOとCu<sub>2</sub>Oの電気特性・結晶成長制御に取り組んできた。また、最近ではZnO/Cu<sub>2</sub>O界面に高抵抗ZnOバッファ層を挿入すると、変換効率が向上することも見出している。

## 2. 研究の目的

上記背景、およびこれまでの研究成果を基に、本研究は、真空および高温加熱プロセスを用いない水溶液プロセス「水溶液電解製膜法」でZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池の変換効率向上を目指し、高い汎用性と低コスト化が期待できるフレキシブル太陽電池を開発する。

## 3. 研究の方法

(1) pn接合界面へのバッファ層の導入によるバンド構造制御：

ZnO/Cu<sub>2</sub>O界面に高抵抗ZnOをバッファ層として導入するとバンド構造が変化し、開放端電圧が向上する結果を得ている。本研究では、高抵抗ZnOよりもさらに開放端電圧の改善が期待できるZnO以外のバッファ層を検討する。

(2) Cu<sub>2</sub>Oへの不純物ドーピングによる電気特性制御：

Cu<sub>2</sub>Oはp型光吸収層として作用することから、太陽光を十分吸収するための膜厚（2 μm以上）が必要となる。しかし、「水溶液電解製膜法」で得られるCu<sub>2</sub>Oの電気抵抗率が高いため、Cu<sub>2</sub>Oは電気抵抗層として作用し短絡電流密度と曲線因子が低下してしまう課題があった。本研究では、Cu<sub>2</sub>Oの電気抵抗率を改善するための不純物ドーピング技術を検討する。

(3) フレキシブル太陽電池の構築：

これまでの研究成果および本研究で実施する上記(1)、(2)の成果を踏まえ、高効率な環境型ZnO/Cu<sub>2</sub>O太陽電池をフレキシブル基板上に構築する。

## 4. 研究成果

(1) pn接合界面へのバッファ層の導入によるバンド構造制御

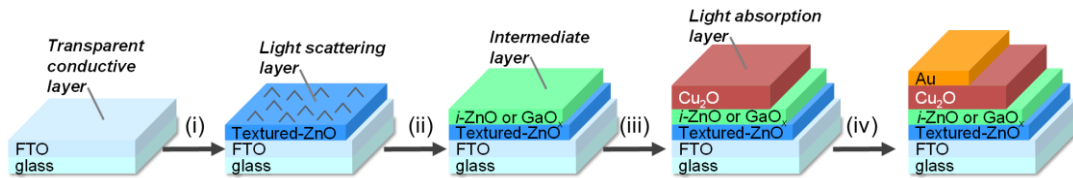


図1. バッファ層を導入した酸化物太陽電池の作製手順

本研究ではバッファ層として、ZnOよりもバンドギャップエネルギーの大きいGaO<sub>x</sub>層を溶液プロセスで形成し、ZnO/Cu<sub>2</sub>Oヘテロ構造間にバッファ層として導入する検討を行った(図1)。FTO基板上に作製したGaO<sub>x</sub>層の断面FESEM像と透過率スペクトルを図2a,bに示す。膜厚約100nmの均一な層がFTO基板の凹凸に沿って形成されていることがわかる。透過率スペクトルでは、90%程度の良好な可視光透過率を示し、バンドギャップエネルギーは3.9eVと見積もられた。GaO<sub>x</sub>バッファ層の導入効果を評価するため、比較対象としてバッファ層なし、及び*i*-ZnOバッファ層を導入した太陽電池を作製しソーラーシミュレータを用いて光電変換効率を測定した(図2c)。変換効率は、バッファ層なし(0.67%)、*i*-ZnOバッファ層(0.69)、GaO<sub>x</sub>バッファ層(1.2%)となり、GaO<sub>x</sub>バッファ層を導入することで変換効率が約1.7倍向上する結果が得られた。

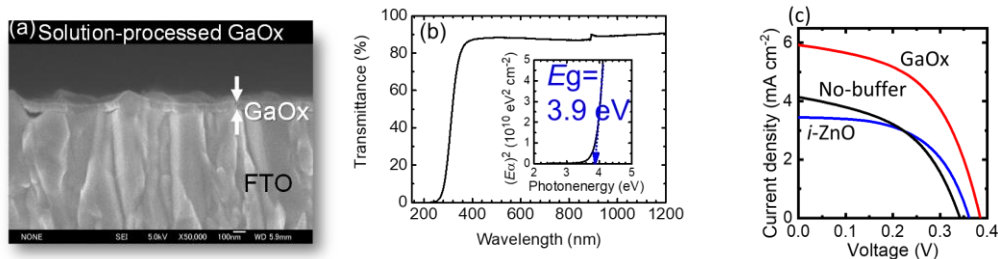


図2. FTO基板上に形成したGaO<sub>x</sub>層の(a)断面FESEM像と(b)透過率スペクトル、(c)作製した太陽電池のI-V曲線

## (2) Cu<sub>2</sub>Oへの不純物ドーピングによる電気特性制御

p型酸化物Cu<sub>2</sub>Oのキャリア濃度を増加し、導電性を改善する目的で金属不純物のドーピングを検討した。ドーパントとして作用することが期待できる金属イオンをCu<sub>2</sub>Oの電解析出浴である硫酸銅-乳酸水溶液に添加して電解成膜を行い、微量のドーパント金属とCu<sub>2</sub>Oが同時に析出する条件を探索した。得られた析出膜の結晶構造をXRD、ドーパント金属の有無をXPS、電気特性をホール効果測定で調べた。

金属イオンの添加条件、並びに電解析出条件を種々検討した結果、微量の金属イオンを含むCu<sub>2</sub>Oを得ることができた。得られた金属ドーパのCu<sub>2</sub>O膜とドーパなしのCu<sub>2</sub>O膜のホール効果測定結果を表1に示す。ノンドーパCu<sub>2</sub>Oと比べて金属をドーパしたCu<sub>2</sub>Oのキャリア濃度は約2桁増加し、導電率(比抵抗の逆数)が250倍増加する結果が得られた。これは添加した金属イオンがドーパントとして作用し、Cu<sub>2</sub>O膜の導電性向上に寄与したためと言える。

表1. 水溶液電解析出法で得られた金属をドーパしたCu<sub>2</sub>O膜、従来のドーパしていないCu<sub>2</sub>O膜のホール効果測定結果(室温)

サンプル	キャリアタイプ	比抵抗 (Ω cm)	キャリア濃度 (1/cm <sup>3</sup> )	移動度 (cm <sup>2</sup> /V s)
ドーパあり	P	4.21×10 <sup>2</sup>	1.76×10 <sup>16</sup>	0.84
ドーパなし	P?	1.41×10 <sup>5</sup>	9.73×10 <sup>13</sup>	0.45

### (3) フレキシブル太陽電池の構築

フレキシブル基板として、市販の Sn-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)/PET 基板を使用し、n 型半導体 ZnO と p 型半導体 Cu<sub>2</sub>O を電解析出で積層することで太陽電池を作製した。しかしながら、光電変換効率は 0.2% 以下であり、従来の FTO ガラス基板を使用した太陽電池の 1/3 以上小さい値だった。このサンプルを分析したところ、均一な電解析出ができていないことが明らかとなった。この原因として PET 基板上的 ITO 層のシート抵抗値が FTO 層よりも高いことが考えられた。そこで本研究に適したフレキシブル導電性基板の作製を検討した。基板は PET よりも耐熱性や機械強度に優れた PEN を選定し、また、透明導電性膜として、AZO を選定した。AZO は従来の ITO のように希少金属である In を使用しておらず、また電解析出する ZnO とのエピタキシャル成長も期待できる。シート抵抗値が 10 Ω/□ 以下になるように AZO の膜厚を設計した。

フレキシブル透明導電性基板として、AZO/PEN を使用し、n 型半導体層として ZnO を硝酸亜鉛水溶液からの定電流電解により成膜した。次に p 型半導体光吸収層として Cu<sub>2</sub>O を銅-乳酸錯体水溶液からの定電流電解で成膜し n/p ヘテロ接合を形成した。最後に真空加熱蒸着法で Au を成膜し電極層を形成した。

本研究で作製したフレキシブル酸化物太陽電池の構造模式図と外観写真を図 3 に示す。Cu<sub>2</sub>O 光吸収層（赤色）の面積は約 1 cm<sup>2</sup> であり、比較的均一な積層体を得ることができた。また、ソーラーシミュレータで評価したところ開放端電圧 0.3 V、短絡電流密度 4.5 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 0.52、光電変換効率 0.7% を示した。この値は従来の FTO ガラス基板を使用した Cu<sub>2</sub>O/ZnO 太陽電池の変換効率 0.67% (T. Shinagawa et al., *J. Mater. Chem. C*, **2**, 2908 (2014).) に匹敵するものであり、ガラス基板と遜色のない性能を得ることができた。

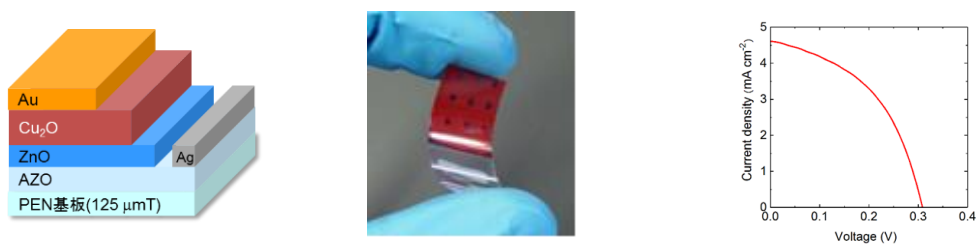


図 3. フレキシブル酸化物薄膜太陽電池の模式図（左）と外観写真（中）、疑似太陽光照射下での I-V 曲線（右）

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ① T. Shinagawa, M. Watanabe, T. Mori, J. Tani, M. Chigane, and M. Izaki, Oriented transformation from layered zinc hydroxides to nanoporous ZnO: a comparative study of different anion types, *Inorg. Chem.*, **57**, 13137 (2018). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01242 (査読あり)

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① T. Shinagawa, J. Tani, M. Chigane, and M. Izaki, Morphology controlled all-oxide solar cells: Effect of solution-processed buffer layers, NANOSMAT, 2015.
- ② T. Shinagawa, J. Tani, M. Chigane, and M. Izaki, Effect of oxide intermediate layers on pyramidally textured Cu<sub>2</sub>O/ZnO solar cells prepared by electrodeposition, The Annual Meetings of the Electrochemical Society, 2016.
- ③ T. Shinagawa, Morphology controlled oxide crystals of ZnO and Cu<sub>2</sub>O via electrochemical deposition in aqueous solutions, Energy Materials Nanotechnology, The Collaborative conference on crystal growth, 2017.

〔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

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。