

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12259

研究課題名（和文）安全且つ迅速にCl粒子をCIS太陽電池ナノ粒子化する技術の開発と太陽電池塗布形成

研究課題名（英文）Safe and smooth transformation of Cl particles into CIS solar cell nanoparticles and its application to solar cell fabrication

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） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、Cl合金ナノ粒子をセレンフリー若しくは加熱フリー、大型装置フリーで、安全にCIS太陽電池ナノ粒子化する技術を開発することを試みた。インジウム錯体の飽和溶液を反応場として用いることで硫化インジウムの水溶化錯体形成及び溶解をある程度抑制可能であることが明らかとなった。この様な反応場を用いることで、アモルファスレベルで均質性を有するCISナノ粒子を水溶液中で形成することが可能であることを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：In this study, transformation method of Cl nanoparticles into CIS, with Se free and/or heat treatment free by using simple vessel, were researched. By using the saturated solution of InS, dissolution of In from Cl nanoparticle in Na₂S solution can be suppressed. Therefore, saturated solution of InS were used as a reaction field. As a results, it become clear that CIS nanoparticles with homogeneous and amorphous like morphology can be formed in aqueous phase.

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

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、通常の液相合成法は、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。ここで、申請者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る。そこで本手法を駆使し、溶液中の Cu と In の各金属錯体を単一化させ、金属-配位子間の結合強度を制御することで、Cu と In の還元反応速度 (= 還元電位) を一致させ、世界で初めて、常温の水溶液中で均質単結晶の CuIn(以下 CI)合金ナノ粒子を合成する手法を開発し、現時点での最大効率はまだ 2% 程度ではあるものの、CIS 太陽電池を形成することに成功している。

しかしながら、本手法に限らず、CI 合金ナノ薄膜を太陽電池として作動可能な Cu-In-Se(以下 CIS)合金ナノ薄膜とするためには「猛毒のセレン化水素」と「安全の為の大掛かりな装置」「熱エネルギー供給」を用いてセレン化すること、即ち、「塗布した後に大規模な処理が必須」である。即ち、これでは太陽電池の塗布形成とは言えない。

2. 研究の目的

本研究では、CI 合金ナノ粒子を「セレンフリー若しくは加熱フリー」「大型装置フリー」で CIS 太陽電池ナノ粒子を合成する技術を開発し、それを用いて CIS 太陽電池を塗布形成合成する技術を開発する。水溶液中のセレン錯体若しくはイオウ錯体の存在状態を計算科学及び ESI-TOF-MS 等の機器分析で把握し、セレン化/硫化反応挙動を制御し、均質単結晶 CIS 合金ナノ粒子合成法を確立し太陽電池を塗布形成することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、セレンフリー若しくは加熱フリー、大掛かりな装置なしで、CI 合金ナノ粒子を CIS 合金ナノ粒子化する技術を開発し、合成された CIS 合金ナノ粒子を用いて太陽電池を塗布形成する技術を開発する。

4. 研究成果

セレンフリーを達成しつつ発電特性を大きく損なうことが無い硫黄を用いることで安全性と特性の両立が可能となる。そこで、硫黄種を用いて CIS 化を試みた。

本検討では水溶液中の錯体構造を制御し、Cu と In の還元電位を近接させることで合成した CI 合金ナノ粒子を前駆体物質として用いた。以下の XRD 分析結果から明らかなように、本手法で合成された物質中には CuIn 粒子と Cu₂In 粒子が主相として入っており、若干の In が共存する。これは、最終的にセレン化した場合に CIG が高い特性を示す事が可能となるための存在比率で共存させている結果である。

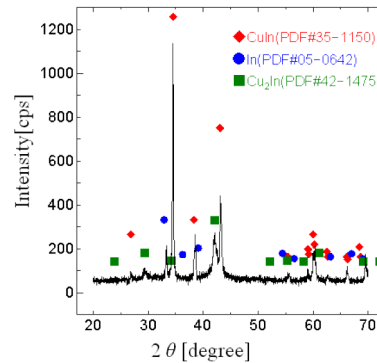


図 1 前駆体粒子の XRD 分析結果

また、図 2 から合成した前駆体粒子中には平板状の粒子と塊状粒子が存在していることが判る。

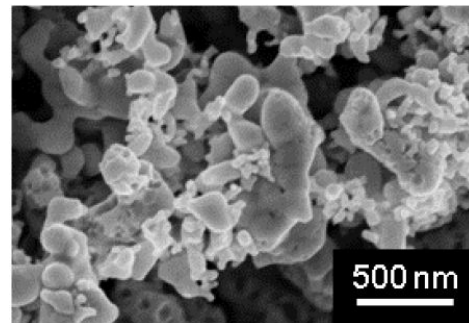


図 2 前駆体粒子の SEM 分析結果

以上の前駆体粒子を用いて Na₂S 若しくはチオ尿素中で硫化反応を進行させた。図 3 に Na₂S を用いて硫化させた場合の、硫化後の粒子の XRD 分析結果を示す。図から、処理温度の高低に関わらず、前駆体粒子の一部が硫化されているが一部が銅硫化物へと変化していることが判る。

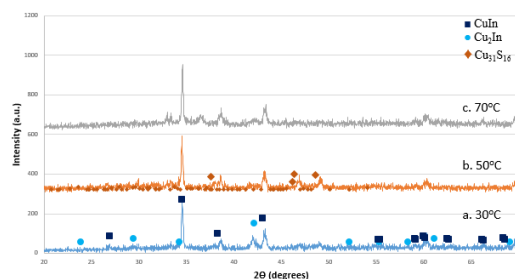


図 3 前駆体粒子を Na₂S 中で処理した粒子の SEM 分析結果

そこで次に、 Na_2S 濃度と処理時間を増加させた。以下に処理後粒子の XRD 分析結果を示す。図 4 から、処理時間を増加することで結晶性が著しく低下する傾向にあることが明らかに見て取れる。この結果は、極微細粒子へと相転移したか、若しくは溶解再析出反応が進行した可能性を示している。そこでこれらの粒子を SEM にて分析した。

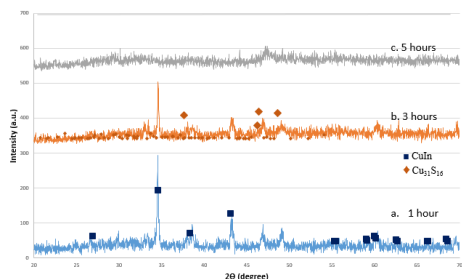


図 4 前駆体粒子を Na_2S 中で処理した粒子の SEM 分析結果

以下に、 Na_2S 濃度と処理時間を増加させて処理した粒子の SEM 観察結果を示す。図 5 から、微細な一次粒子で構成された粒子状の物質へと変化していることが観測される。

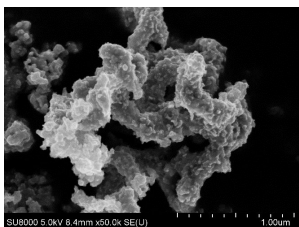


図 5 前駆体粒子を Na_2S 中で処理した粒子の SEM 観察結果

これらの処理前後の粒子の組成を EDX にて分析した結果を以下の表 1 に示す。表から明らかなように、処理により粒子中の一部が硫化され CIS が形成可能であるが、処理時間を増加させすぎると、主に In が溶解除去される傾向にあることが判る。InS の溶解度定数を考慮すれば溶解反応は進行し得ないと考えられたが、実際には In-S 間で錯体形成が行われ、その結果、In が溶解することが明らかとなった。従って、In-S 錯体が飽和した状態を与えさえすれば、In の溶解は抑制でき、その結果、CIS を効率的に形成可能であると推察できる。

表 1 前駆体粒子を Na_2S 中で処理した粒子の EDX 組成分析結果

	Cu (at.%)	In (at.%)	S (at.%)
Original	40.86	59.14	--
After 3h treatment	36.67	41.24	22.10
After 5h treatment	49.01	5.81	45.18

硫化インジウムを飽和濃度で溶解させた溶液を反応場として用い、CI 前駆体粒子を硫化させた場合の反応後粒子の EDX 分析結果を以下の表 2 にまとめる。表には前駆体粒子の分析結果と、反応場に蒸留水を用いた場合(前述の条件)の結果を併せて表記している。表から明らかなように、硫化インジウム飽和溶液を反応場に用いることで、CI 前駆体粒子の溶解反応は抑制可能であることが明瞭に観測できる。

表 2 前駆体粒子を Na_2S / 硫化インジウム飽和溶液中で処理した粒子の EDX 組成分析結果

	Cu (at.%)	In (at.%)	S (at.%)
Original	40.86	59.14	--
After 5h treatment	49.01	5.81	45.18
Sample1	42.036	21.272	36.690
Sample2	43.103	21.523	35.373

以上より、硫化インジウム飽和溶液を反応場として用いて、 Na_2S にて硫化させれば、水溶液中で合成した CI 合金ナノ粒子を水溶液反応場中で CIS 化させることが可能であることが明らかとなった。また、この様な反応場を用いることで、アモルファスレベルで均質性を有する CIS ナノ粒子を水溶液中で形成することが可能であることを明らかとした。

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 2 件)

Sulfurization of Cu-In particles in Aqueous Solution, Hugo Fathur Rahman Erawan, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, 応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13 日-16 日, 朱鷺メッセ(新潟市)
 Synthesis of CIS Nanoparticles through Chemical Reactions in Aqueous Solution, Hugo Fathur Rahman Erawan, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, 応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日-16 日, 名古屋国際会議場(名古屋市)

[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

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

()