

令和 3 年 5 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03416

研究課題名(和文) 化合物太陽電池をプリンテッドエレクトロニクス法で形成する手法の開発

研究課題名(英文) Synthesis of compound solar cell utilizing the printed electronics method

研究代表者

高橋 英志 (Takahashi, Hideyuki)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：90312652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：人類が平等に、国格差や企業規模格差なく太陽光をエネルギー源として享受するためには、誰でも、何処でも、後進国であっても、簡単に、簡易的な設備のみを用いて、太陽電池を作製できるプロセスを開発することが必要である。そこで本研究では、光吸収層となる化合物半導体を低環境負荷で簡単に常温の水溶液中で合成する手法を確立し、インクジェット法や塗布という簡単な方法で化合物太陽電池を形成する技術を開発することを試み、光吸収層材料を用いたインクを作成し、塗膜を形成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高度な技術と潤沢な資金、エネルギーを投入し、太陽光電池を開発することは、先進国では容易である。しかしながら、人類が平等に、国格差や企業規模格差なく太陽光をエネルギー源として享受するためには、誰でも、何処でも、後進国であっても、簡単に、簡易的な設備のみを用いて、太陽電池を作製できるプロセスを開発することが必要である。本研究は後進国でも太陽光利用可能とするための基礎技術となる。

研究成果の概要(英文)：To utilizing the solar energy, without the difference of the scale of countries and/or companies size, we should develop the effective synthesis method of compound solar cells in the liquid phase under the room temperature by using the simple equipment's only. Therefore, in this research, compound solar cell materials with well crystallized and homogenous condition were synthesized in water under room temperature and ambient pressure. The inks were formed by using these materials, and tried to make the cell plates by using these inks.

研究分野：材料科学

キーワード：化合物太陽電池材料 錯体濃度計算 硫化反応速度 インク化

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、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

言うまでもなく、先進国でも中・後進国でも、エネルギー源が必須である。人類が平等に半永久的に太陽光発電を利用するためには、Si 系太陽電池より変換効率が低くとも、国格差や企業規模格差なく、誰でも簡単に太陽電池を作製できるプロセスを構築し、太陽光発電を広く普及しうるような技術開発が必要と考えている。

その様な太陽電池材料の一つとして、合成に要する消費エネルギーが少ない化合物系太陽電池(CIGS (Cu-In-Ga-S(Se))などが挙げられる。但し現在、化合物太陽電池は多元蒸着法等で合成されている。本手法では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化上の一つの大きな障害であると報告されている。

一方、液相合成法は、原料の金属塩による閉鎖系のため資源ロスが少なく大規模化も容易に達成できるが、各種金属の還元反応速度(電位)が大きく異なるため、水溶液中で化合物太陽電池粒子などは合成出来ていなかった。

これまでに申請者らは、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る。本手法を応用し、挑戦的萌芽研究(2013-2014 年度、及び 2015-2016 年度)及び基盤研究(B)(2015-2016 年度)にて、計算科学を利用して水溶液中で Cu 等の金属錯体を単一化し、錯生成定数と還元電位の相関を明確化、両錯体の還元電位と完全に一致させることで、世界で初めて、常温の水溶液中で、簡素なピーカーのみを用いて、均質な Cu-In 合金ナノ粒子の合成に成功した。更に、この粒子を塗布することで太陽電池化(変換効率 2.3%)を形成可能であること、本手法を還元反応から硫化反応速度制御技術として応用することで、水溶液中で均質な四元系複合硫化物(CZTS)ナノ粒子を合成することにも成功している。

### 2. 研究の目的

以上のように、これまでの研究から塗布で太陽電池を合成することは可能とした。しかしながら、このプロセスでは Se 化や高温加熱など先進国の大企業でのみ実施可能なプロセスが必須という問題があった。この問題点を解決するには、塗布前後に行う前述の処理を除外する、即ち、基板上に電極層 化合物太陽電池材料層 バッファ層を水溶性で全て形成する技術を開発する、ことで解決できると考えた。そこで本研究では、企業規模格差や国格差なく誰でも何処でも簡単かつ安価に太陽光エネルギーを享受可能となるように、化合物太陽電池をプリントドエレクトロニクス法で作製する技術を開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

金属塩を水に溶解させると複数の錯体を形成する。複数の錯体が存在することは、同一金属であっても複数の還元反応速度(電位)があること、その結果として複数の合金相が共存すること(= 変換効率が低い相も混在すること)を意味する。即ち、均質な多元系材料を形成するためには、同一の水溶液中において、それぞれの金属を単一の金属錯体の形で存在させること、が必須であることを明確化した。なお、化学量論比で錯化剤を添加しただけでは均質な錯体は形成せず、金属錯体の存在比率は錯生成定数と水溶液の pH に大きく依存した平衡状態をとることも明らかとした。これらの相関を明らかにすることで、水溶液中の各種条件(pH 等)を制御し、結晶性の CIS 粒子の合成と、塗布での光吸収層形成を検討した。

具体的な粒子合成手順は以下の通りである。精製水に IDA、硝酸銅三水和物、硝酸インジウム三水和物を順に溶解させた。それぞれの濃度は、 $[IDA] = 0.1 \text{ M}$ 、 $[Cu^{2+}] = [In^{3+}] = 5 \text{ mM}$ とした。水酸化ナトリウム水溶液によって溶液の pH を 3 に調製した。これらの条件で調製された水溶液に硫化ナトリウム水溶液を投入し、1000 rpm で 1 時間攪拌した。その後、減圧ろ過により粒子を回収後、500°C、窒素雰囲気酸化で 30 分熱処理を行った。

錯生成定数と金属錯体の還元 / 硫化反応速度(電位)の相関を理論(ネルンストの式等)と実験(サイクリックボルタンメトリー測定等)の観点から明確化し、均質単結晶ナノ材料の合成方法及び基板表面上への核生成・膜成長の条件を明らかにする検討を行った。錯体濃度計算結果に基づき調整した原料溶液中に存在する金属錯体種とその硫化反応速度の間には明確な相関が観測され、均質な前駆体物質を合成可能となる条件を見出した。また、光吸収層以外の無機材料層を合成し、塗布可能なスラリー状態を達成する技術の開発を検討した。その結果、前駆体物質の均質化と表面付着物を制御することでスラリー化が達成可能であり、塗膜を形成することが可能となった。

### 4. 研究成果

グリシン(以下 Gly と表記)水溶液に  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  を添加した系における錯体濃度計算結果を示す。なお、本計算結果は Gly と Cu の添加量の比を Gly : Cu = 200 : 1 とした場合の結果を示している。横軸が pH、縦軸が  $C_{Cu}$  に対する各錯体種の存在比 (%) を示している。Fig.

1 より、pH=1 においては  $\text{Cu}^{2+}$  が主構成要素であるが、pH の上昇と共に  $\text{Cu}^{2+}$  の存在量は急激に低下し、pH = 2.5 付近の領域において  $[\text{Cu}^{2+}][\text{Gly}]$  錯体の存在量が極大値をとることが判る。更に pH が増加すると、 $[\text{Cu}^{2+}][\text{Gly}]$  錯体に替わり  $[\text{Cu}^{2+}][\text{Gly}]_2$  錯体の存在量が急激に増加し、pH = 5 以上の領域において  $[\text{Cu}^{2+}][\text{IDA}]_2$  錯体がほぼ 100% の比率で存在することが判る。即ち、Cu-Gly- $\text{NO}_3$ -OH 系において、Gly : Cu = 200 : 1 とした場合には、pH = 5 以上 ( $[\text{Cu}^{2+}][\text{Gly}]_2$  錯体) の条件で錯体を単一化可能であることが予測された。

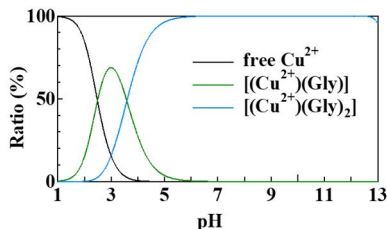


Fig. 1 Speciation diagram of the copper glycine complexes as a function of pH

Gly 水溶液に  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を添加した系における錯体濃度計算結果を示す。なお、本計算結果は Gly と In の添加量の比を Gly : In = 200 : 1 とした場合の結果を示している。横軸が pH、縦軸が  $C_m$  に対する各錯体種の存在比 (%) を示している。Fig. 2 より、pH=1 付近の領域においては  $\text{In}^{3+}$  が主構成要素であるが pH 増加と共に急激に減少し、pH = 2.8 付近では  $[(\text{In}^{3+})(\text{Gly})]$ 、 $[(\text{In}^{3+})(\text{Gly})_2]$  および  $[(\text{In}^{3+})(\text{OH})_3]$  錯体が共存することが判る。更に pH が増加すると、pH = 4.4 以上かつ pH = 6.2 未満の領域で  $[(\text{In}^{3+})(\text{Gly})_2]$  錯体がほぼ 100% の存在比率で存在することが判る。即ち、In-Gly- $\text{NO}_3$ -OH 系において、Gly : In = 200 : 1 とした場合には、 $4.4 < \text{pH} < 6.2$  の条件で錯体を  $[(\text{In}^{3+})[\text{Gly}]_2$  錯体に単一化可能であることが予測された。

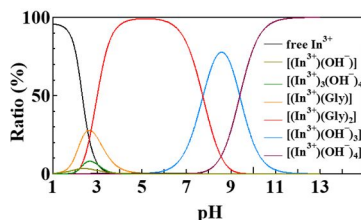


Fig. 2 Speciation diagram of the indium glycine complexes as a function of pH

合成した粒子の XRD プロファイルを示す。図から明らかな様に、pH = 5.0、5.6、6.2 いずれの条件においても、 $\text{In}(\text{OH})_3$  (PDF 00-006-0202) および  $\text{CuS}$  (PDF 00-001-1281) のピークが検出された。さらに、pH = 6.2 では  $\text{In}(\text{OH})_3$  のピークが  $\text{CuS}$  のピークと比較して、相対的に強化されていることが判った。これらのデータから、強塩基硫化剤である  $\text{Na}_2\text{S}$  の投入により pH が増加し、 $\text{In}(\text{OH})_3$  が沈殿したと考えられる。したがって、pH がこれらの 3 条件の中で最も高い pH = 6.2 のサンプルにおいて、 $\text{In}(\text{OH})_3$  のピークが最も顕著になったと考えられる。また、 $\text{CuS}$  が生成した原因としては、CIS の生成に消費されるはずであった  $\text{In}^{3+}$  が、 $\text{In}(\text{OH})_3$  の沈殿に消費された結果、 $\text{In}^{3+}$  との共沈が不可能となった  $\text{Cu}^{2+}$  が  $\text{CuS}$  として生成したと考えることが可能である。

これらのサンプルを窒素雰囲気化、 $500^\circ\text{C}$  で熱処理した結果、Fig. 4 に示す XRD プロファイルが得られた。Fig. 4 から、熱処理後のサンプルはいずれも顕著なカルコパイライト型 CIS (PDF 00-001-1281) のピークを示しているものの、不純物である  $\text{In}_2\text{O}_3$  (PDF 00-006-0416) のピークも同時に示している。 $\text{In}_2(\text{OH})_3$  の分解点は約  $200^\circ\text{C}$  であるため、熱処理の過程で熱分解が発生し、 $\text{In}_2\text{O}_3$  が生じたものだと考えられる。

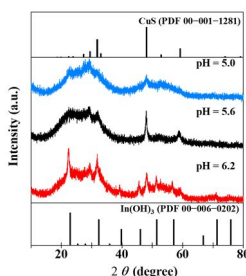


Fig. 3 XRD profile of as-synthesized samples at pH = 5.0, 5.6, and 6.2

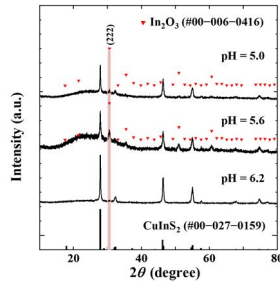


Fig. 4 XRD profile of annealed samples synthesized at pH = 5.0, 5.6, and 6.2

以上の結果から、 $\text{Na}_2\text{S}$  投入時の pH 増加を抑制することが均質な CIS 粒子合成に必須である可能性が示唆された。この様な観点から、反応前後で pH を変動させないことを目的に、酢酸緩衝液を溶媒に用いて合成を行った。さらに、緩衝液の使用が結晶相に及ぼす影響を検討するために、錯化剤に IDA を使用した系での合成も試みた。熱処理前後の粒子に対してそれぞれ XRD より分析した結果 (Fig. 3.5) から、緩衝液により合成 pH を固定された熱処理前の粒子はいずれも、カルコパイライト型 CIS に近似しているピークパターンを示し、緩衝液非使用の系で合成されたサンプルより高い結晶性を示した。また、第一ピークの結晶子径はそれぞれ IDA pH = 3.5 の場合、 $9.90 \text{ \AA}$ 、Gly pH = 6.0 の場合  $13.78 \text{ \AA}$  と、Gly を錯化剤に使用したほうが結晶性は高くなることが判明した。しかしながら、それらのピークは CIS (112) 面のピークから高角側にシフトしており、カルコパイライト型 CIS と XRD の結果のみでは断定はできない。一方、熱処理をした粒子に関しては、顕著なカルコパイライト型 CIS のピークが検出された。熱処理により、合成した粒子が CIS に変化することが確認されたため、より詳細な検討をすべく TEM による観察を、熱処理前粒子に対して行った。

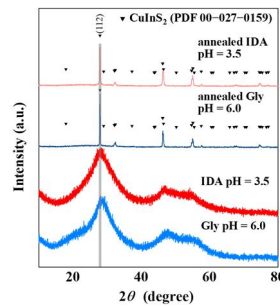
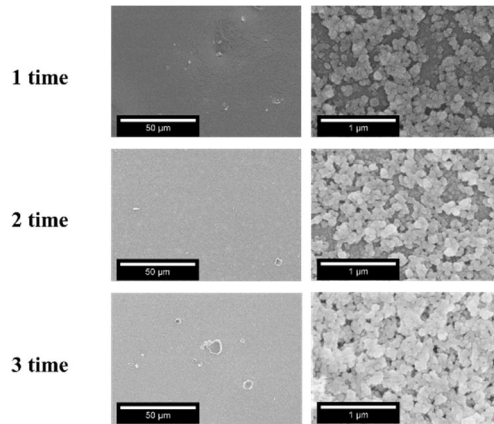


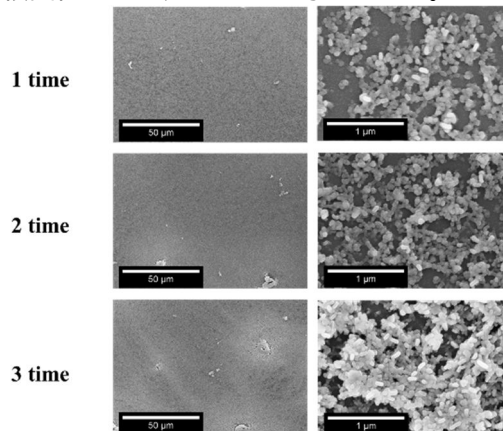
Fig. 5 XRD profile of as-synthesized and annealed CIS with Gly and IDA

Fig. 6 に、メタノール遠心洗浄後に作製した CIS インクを、スピンコートにより塗布した薄膜表面を SEM 観察した結果を示した。低倍率観察結果から、いずれの塗布回数の場合でも、クラックは視認されなかった一方で、マイクロオーダーの粗大粒子は確認され、塗布回数が増加するたびにその割合も多くなっていた。これらの粗大粒子は、本論文の SEM 像データでは示していないものの、ナノ粒子の凝集体であることが明らかとなっているため、インク分散安定性の改善が粗大粒子低減につながると考えられる。つまり、インク濃度を減少・最適化させた上で、超音波振動を直接インクに加えるホモジナイザーによる強力な分散処理が必要であると考えられる。また、高倍率観察結果から、塗布膜は  $100 \text{ nm}$  以下の粒子で形成されていること、塗布回数が増加するにつれて薄膜表面に存在する粒子は密に充填されていることが判明した。したがって、塗布回数が増加するにつれて薄膜の空隙に粒子が入り込み、膜密度も増加すると考えられる。



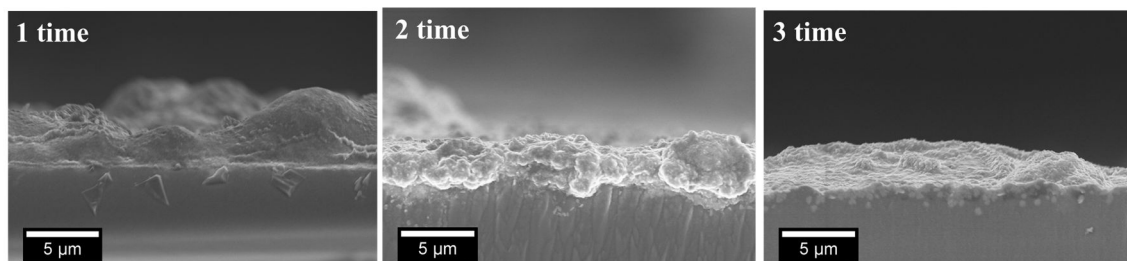
**Fig. 6** SEM images of the surface of CIS films coated several times

Fig. 7 にスピコートによって塗布した薄膜を、窒素雰囲気化、500 °C で熱処理し、その表面を SEM により観察した結果を示す。低倍率観察結果から、1 回目の塗布ではクラックは確認されなかったが、2、3 回目の塗布では塗布膜の粗大粒子の周囲にクラックが確認された。また、高倍率観察結果から、熱処理を経て粒子形状が球型から長粒状に成長していることが判明し、薄膜の体積は熱処理前より低下していると考えられる。したがって、クラックは熱処理による粒子形状の変化に伴う薄膜の体積変化により発生したと考えられる。



**Fig. 7** SEM images of the surface of annealed CIS films coated several times

Fig. 8 に、熱処理を施した薄膜断面を SEM により観察した結果を示す。Fig. 8 から、膜厚は塗布回数に比例して倍増したわけではなく、大きな変化はなかった。このことから、塗布回数を増加するにつれ、膜密度が増加しているものと思われる。さら 1 度の塗布では、薄膜は 1.9 ~ 5.2 μm のばらつきがあり、場所により膜厚が異なることが判った。これは、塗布膜の乾燥時に局所的に粒子が集合し、粗大粒子が生成したことに起因すると思われる。一方、2 度目の塗布では膜厚は 2.4 ~ 3.7 μm のばらつきであり、1 度目の塗布膜と比較して平坦な膜となった。さらに、3 度目の塗布では約 3.0 μm である、より平坦かつ、目標である膜厚を満たす薄膜が得られた。以上のデータから、塗布回数を増加させた場合、塗布膜の凹部に粒子が入り込み、均一な膜表面を形成することにより、膜密度が増加すると推測される。



**Fig. 8** SEM images of the cross section of annealed CIS films coated several times

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Mitsuo Goto, Kouhei Sato, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi	4. 巻 32
2. 論文標題 One-step synthesis of CuInS <sub>2</sub> nanoparticles using aqueous chelated metal complexes as a starting material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 9531-9539
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10854-021-05616-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tatsuichiro Nakamoto, Ryohei Seki, Ken-ichi Motomiya, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji, Hideyuki Takahashi	4. 巻 22
2. 論文標題 Morphological Control of Carbon-Supported Pt-Based Nanoparticles via One-Step Synthesis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano-Structures & Nano-Objects	6. 最初と最後の頁 100443
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.nanoso.2020.100443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tatsuichiro Nakamoto, Ken-ichi Motomiya, Shun Yokoyama, and Hideyuki Takahashi	4. 巻 49
2. 論文標題 Precursor-templated synthesis of thermodynamically unfavored platinum nanoplates for oxygen reduction reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15837--15842
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0DT03338C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Hideyuki Takahashi, Mitsuo Goto, Shun Yokoyama
2. 発表標題 Water phase synthesis method of CuInS <sub>2</sub> nanoparticles and its application for photovoltaic device
3. 学会等名 2020 ECS Fall Meeting（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤光生、佐藤康平、横山俊、高橋英志
2. 発表標題 錯体制御技術を利用したCuInS <sub>2</sub> 粒子の水溶液中合成とその塗布型太陽電池への応用
3. 学会等名 令和元年度 資源・素材学会東北支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤光生、横山俊、高橋英志
2. 発表標題 錯体構造制御によるCuInS <sub>2</sub> 粒子の水溶液中合成およびその塗布型太陽電池への応用
3. 学会等名 資源・素材学会 秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Nakamoto, S. Yokoyama, H. Takahashi
2. 発表標題 Interconnection between Material Synthesis and Recycling Process for Enhanced Sustainability of Platinum
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideyuki Takahashi
2. 発表標題 Synthesis of CuInS <sub>2</sub> particles in aqueous solution for printable photovoltaic device
3. 学会等名 236th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideyuki Takahashi
2. 発表標題 Synthesis of CIS (Cu-In-S <sub>2</sub> ) solar cell nanoparticles by controlling the concentration of metal complexes in an aqueous solution
3. 学会等名 235th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤光生、佐藤康平、横山俊、高橋英志
2. 発表標題 錯体制御技術を利用したCuInS <sub>2</sub> 粒子の水溶液中合成とその塗布型太陽電池への応用
3. 学会等名 令和元年度 資源・素材学会東北支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideyuki Takahashi
2. 発表標題 Synthesis of CuInS <sub>2</sub> particles in aqueous solution for printable photovoltaic device
3. 学会等名 236rd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仲本龍一郎、関良平、横山俊、土田修三、高橋英志、田路和幸
2. 発表標題 カーボン担持されたPt合金ナノ結晶の構造制御とORR触媒活性評価
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 佐藤康平、横山俊、高橋英志、田路和幸
2. 発表標題 金属イオンの硫化反応速度の制御による化合物太陽電池用CuInS <sub>2</sub> 粒子の水溶液中合成法
3. 学会等名 平成30年度資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 綱島誠悟、横山俊、高橋英志、田路和幸
2. 発表標題 Snの金属錯体構造の制御を利用した置換型SnドープBi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 熱電変換合金ナノ粒子合成法開発の試み
3. 学会等名 平成30年度資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hugo Erawan 横山俊 高橋英志 田路和幸
2. 発表標題 Phase Change in the Sulfurization of Tin and Zinc Deposited on Copper Tape for Making CZTS Solar Cells
3. 学会等名 平成30年度資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideyuki Takahashi, Kohei Sato, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji
2. 発表標題 Aqueous phase synthesis method of Cu-In-S <sub>2</sub> compound solar cell nanoparticles by controlling the metal complexes in original solutions
3. 学会等名 MRS 2018 fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	横山 俊  (Yokoyama Shun)  (30706809)	東北大学・環境科学研究科・准教授   (11301)	
研究分担者	上高原 理暢  (Kamitakahara Masanobu)  (80362854)	東北大学・環境科学研究科・准教授   (11301)	
研究分担者	下位 法弘  (Shimoi Norihiro)  (40624002)	東北大学・環境科学研究科・准教授   (11301)	

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