

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

Synthesis of CIGS(Cu(In,Ga)Se₂) photovoltaic materials in aqueous solution to construct printable solar cell

○高城 雅樹、横山 俊、高橋 英志、田路 和幸 (東北大院・環境)

○Masaki Takagi, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji (Tohoku Univ.)

E-mail: hideyuki@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

1. 背景

Cu(In,Ga)Se₂(以下、CIGS)太陽電池は、低コストと高変換効率を同時に達成可能な太陽電池として世界的に注目されている。CIGS 太陽電池のバンドギャップは Ga の含有率により 1.04eV から 1.67eV に制御可能であり、添加量により太陽電池の理論的な最適値である 1.40eV を実現可能である。さらに、光吸収係数が大きい(10⁵cm⁻¹)ため、1-2μm に薄膜化することも可能である。このような観点から、これまでに約 20% の高変換効率を有する CIGS 太陽電池が気相法により合成されている。しかしながら、気相法では複雑な装置と膨大なエネルギーが必要であり、CIGS 太陽電池の価格低下を妨げている。

このような背景から、本研究では、簡便にかつ省エネルギーで CIGS 太陽電池を合成する方法を検討してきた。本手法は、1)水溶液中で CIG 合金ナノ粒子を液相還元法で合成し、2)ナノ粒子をインク状にして基板へ塗布し、3)Se 化することで CIGS 太陽電池を形成する。本研究では、この合成法により、2.30% の変換効率を有する CIS 太陽電池の作製に成功している。しかし、変換効率の観点からは、1.40eV のバンドギャップを有する CIGS 太陽電池の作製が必要不可欠であり、そのためには、Ga を CI ナノ粒子中に含有させることが必須である。ただし、Ga と CI に大きな還元電位の差があり、Ga が低融点(29.76℃)であることから、Ga と Cu-In を共析させる報告例はない。

そこで、本研究では、水溶液中で Cu-In-Ga ナノ粒子を合成することを目的とし、水溶液中の Ga 錯体の構造と還元電位の相関を検討し、Ga 一元系および Cu-In-Ga 三元系条件下で粒子合成を試みた。

2. 実験手順

水溶液中で Ga 錯体種が複数存在した場合、還元電位の測定が困難であるため、計算科学を用い錯体種の単一化条件を予測した。その条件下で、Ga 錯体種の還元電位をサイクリックボルタンメトリー(CV)法により測定した。その上で、Ga 一元系および Cu-In-Ga 三元系で粒子合成を行い、Ga が還元析出可能か評価した。合成粒子の評価には、XRD, SEM-EDX, TEM-EDX を用いた。

3. 結果および考察

錯体濃度計算結果から、Ga 一元系(Ga-Cl-OH-アスパギン酸)で、アスパギン酸の添加量および pH を制御することで、[(Ga³⁺)(Asp²⁻)] (pH5)および[(Ga³⁺)(OH⁻)₄] (pH9)の錯体種で単一化可能であると予測された。この計算結果に基づいた溶液を用い、CV 法により還元電位をそれ

ぞれ -1.05[V vs.Ag/AgCl(以下、V)] (pH5)、-1.18[V] (pH9)と求めた。しかし、還元剤 NaBH₄ の理論還元電位は、-0.940[V](pH5)、-1.15[V](pH9)と報告されており、Ga 錯体種の還元電位より貴側にあることから、Ga 一元系での還元は困難であることが示唆された。実際に Ga 一元系において、還元剤を用いて粒子合成を行ったが、粒子の析出は確認されなかった。

一方で、Cu-In-Ga 三元系(Cu-In-Ga-Cl-OH-アスパギン酸)では、図1に示す SEM-EDX 分析結果から、Ga が還元析出することが明らかとなり、pH と反応温度を制御することで Ga 含有率が変化することが明らかとなった。

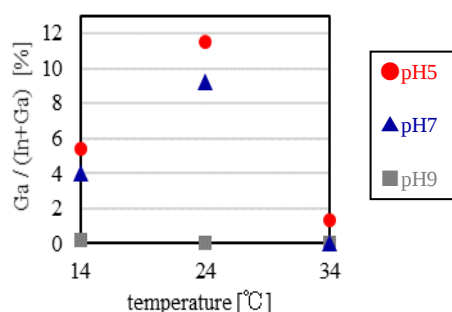


図 1. SEM-EDX による Ga 含有率の測定結果

Ga 含有率が最大となった pH5, 24℃ の条件下で合成した粒子に対する TEM-EDX スポット分析(表 1)から、Ga は Cu₂In 粒子中に固溶し、Cu₂In_{0.95}Ga_{0.25} 粒子の形態で存在していると推察された。

表 1. TEM-EDX によるスポット分析結果

spot	Ga[at%]	Cu[at%]	In[at%]
1	13	69	18
2	5.6	63	32
3	3.9	58	38
4	11	64	25
5	6.4	60	34

4. 結論

Ga は還元電位が卑であるために Ga 一元系では還元しないが、Cu, In と共存させ、溶液条件を最適化すれば共析可能であることが示唆された。

Acknowledge

本研究は科学研究費補助金基盤研究(B)(26281054)により行われた。