

海水由来水素分離エネルギー用太陽電池の開発

電気情報工学科 山口 利幸

1. はじめに

地球温暖化による様々な気候変動が起こり、大規模な災害が発生していることから、世界各国で地球温暖化に対する対策が積極的に進められている。日本においても、2050年までに、温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする「2050年カーボンニュートラル」の実現を目指す方針が示されている。この方針を実現するためには、CO₂を排出しない新たなエネルギー源が必要であり、水素がその候補の一つとして検討されている。水素は水の分解によって得られ、燃焼によって電力を取り出すことが可能で、排出されるのは水のみのため温暖化の原因となるCO₂を排出しないクリーンエネルギーである。水の分解に使用する電力も、太陽電池を用いて太陽光で発電した電力で賄うことで、CO₂フリーの水素社会を構築できる。紀伊半島は海洋に面しており、水素生成に用いる海水を身近に活用できる立地条件を備えている。本研究では、海水由来の水素を生成するシステムの電源となる太陽電池の開発を目的とする。

2. 実験方法

本研究では、地球上に豊富に存在する元素で構成される直接遷移型半導体を用いることで、安価で生産持続性を有する新規な化合物薄膜太陽電池の作製を検討した。具体的な材料として、Cu₂ZnSnS₄系やCu₂SnS₃系のカルコゲナイド薄膜に着目した。これらの薄膜を用いた太陽電池の作製条件を検討した中で、本稿ではCu₂SnS₃に少量のAgを添加することでバンドギャップや結晶性を改善できる(Cu,Ag)₂SnS₃ (以下CATS)薄膜について記述する。本研究室でNaF/Sn/(Cu+Ag)プリカーサの硫化法によりCATS薄膜太陽電池を作製し、現在の世界最高変換効率 $\eta=4.07\%$ ¹⁾を報告している。一方、Chantanaらは変換効率5.1%のCu₂SnS₃ (以下CTS)薄膜太陽電池の作製において、Cu-SnS₂プリカーサを使用している²⁾。つまり、プリカーサ中に硫黄が存在していることが効率向上に貢献している可能性がある。よってプリカーサ中への硫黄添加によるCATS薄膜太陽電池の特性への影響を調べた(実験①)。さらに、実験①における課題解決のために、実験②としてSn供給量を検討した。なお、硫化した薄膜を活性層に用いてAl(表面電極)/n-ZnO(透明導電膜)/i-ZnO/CdS(バッファ層)/活性層/Mo/EAGLE XG構造の薄膜太陽電池を作製し、薄膜および太陽電池の特性を評価した。

3. 結果

実験①では、NaF/(Sn+S)/(Cu+Ag)積層プリカーサのS添加量をS/Sn=0~0.5まで変化させた結果、すべての条件でCATS薄膜を作製できたが、太陽電池特性においては短絡電流密度がS/Sn比0.3で最大値を示した。このことから、プリカーサ中へのS添加が有効であると考えられる。

実験②では、積層プリカーサの材料モル比を(Cu+Ag):NaF= 1.0:0.1、S/Sn=0.3で一定とし、Sn供給量をSn/(Cu+Ag)=0.55~0.60まで変化させた結果、図1に示す薄膜のラマン分光スペクトルより、290 cm⁻¹と352 cm⁻¹にラマンピークが観測され、すべてのサンプルでモノクリニック構造のCATSが作製できていた。Sn/(Cu+Ag)モル比の増加とともに、CATS薄膜太陽電池の開放電圧Vocや短絡電流密度Iscは増加傾向を示し、Sn/(Cu+Ag)モル比=0.59でVoc、Iscともに最大値となった。図2に、Sn/(Cu+Ag)モル比=0.59のCATS薄膜太陽電池の電流-電圧特性を示す。この時のVocは281 mVが得られ、この値は現在の世界最高効率の文献1)の244 mVより改善されており、Snの添加量を調整することが重要であると考えられる。一方、太陽電池の変換効率については更なる検討を行い、改善を図る必要がある。

なお、本研究に関連した成果発表の一覧を末尾に記載する。

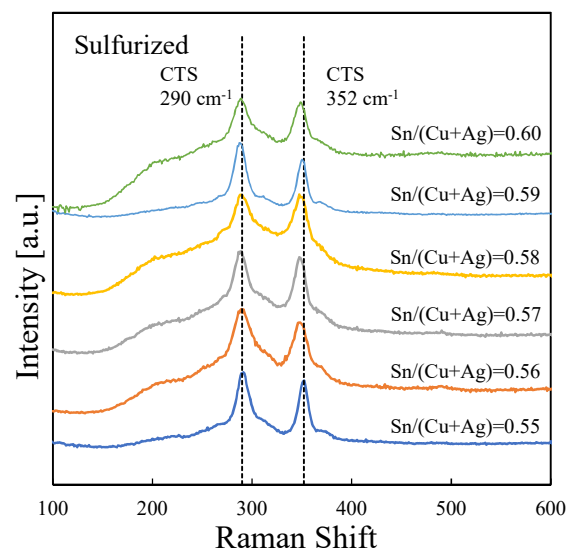


図1. CATS薄膜のラマン分光スペクトル

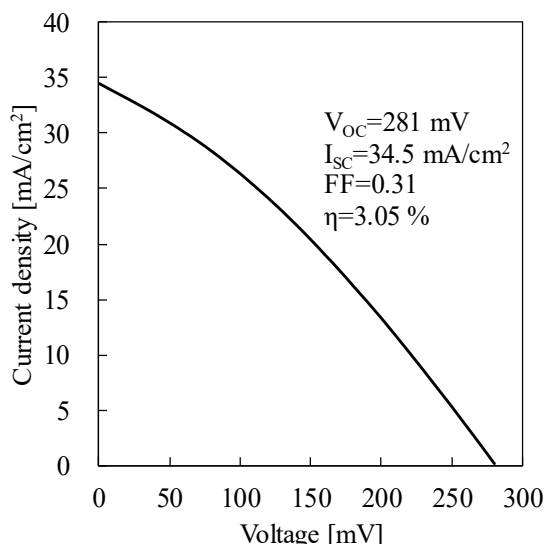


図 2. CATS 薄膜太陽電池の電流－電圧特性

参考文献

- 1) M. Nakashima et al., Thin Solid Films 642 (2017) pp.8-13.
- 2) J. Chantana et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 206 (2020) 110261.

成果発表

- 1) 中嶋崇喜, 田中大地, 九鬼伸成, 中慶祐, 山口利幸, 荒木秀明, 神保和夫, 笹野順司, 伊崎昌伸, “高温硫化による(Cu,Ag)₂SnS₃ 薄膜太陽電池の作製条件の検討”, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会(2020) p.12-044, 9a-Z15-7.
- 2) 山口利幸, 上田開世, 中嶋崇喜, 直井弘之, 笹野順司, 伊崎昌伸, “高温硫化を用いた 3S 法による CZTSSe 薄膜太陽電池の作製”, 太陽光発電学会第 17 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム(2020) PD-16, p.97.
- 3) 上田開世, 前田純平, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸, “硫化法による CZTSSe 薄膜太陽電池における冷却過程の検討”, 令和 2 年電気関係学会関西連合大会(2020) G6-10, p.136.
- 4) 田中大地, 中慶祐, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸, “硫化法による(Cu,Ag)₂SnS₃ 薄膜太陽電池における Sn 添加量の検討”, 令和 2 年電気関係学会関西連合大会(2020) G6-11, p.137.
- 5) S. Ueda, Y. Yakushi, M. Nakashima, T. Yamaguchi, J. Sasano and M. Izaki, “Fabrication of Cu₂Sn(S,Se)₃ thin film solar cell by sulfurization”, 第 30 回日本 MRS 年次大会, P バイオ・先端材料関連研究シンポジウム(2020) P-P10-025.
- 6) 仲野茂翠, 中村重之, 志賀信哉, 奥山哲也, 加藤岳仁,

荒木秀明, 竹内麻希子, 山口利幸, 赤木洋二, 瀬戸悟, 武田雅敏, “Ag 添加 Cu₂SnS₃ 熱発電素子”, 令和 2 年度多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会(2020).

- 7) 前田純平, 上田開世, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸, “3S 法による CZTSSe 薄膜太陽電池の作製”, 第 10 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム(2020) AM3-2, p.18. オンライン, 2020.12.26.
- 8) 露谷健斗, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸, “硫黄セレン比を制御した太陽光整合型 CZTSSe 薄膜太陽電池の作製”, 第 10 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム(2020) AM3-4, p.20.
- 9) Naokor Sayvang, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸, “NaF/(Cu+S)/Sn プリカーサの硫化法による CTS 薄膜太陽電池の作製”, 第 10 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム(2020) AM3-1, p.17.
- 10) 中慶祐, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸, “S 含有プリカーサの硫化法による CATS 薄膜太陽電池の作製”, 第 10 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム(2020) AM3-3, p.19.
- 11) 内村友宏, 中村重之, 荒木秀明, 瀬戸悟, 山口利幸, 赤木洋二, “硫化水素アニールを用いた Cu₂SnS₃ 薄膜の作製”, 第 10 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム(2020) PM3-4, p.39.
- 12) 外山紗也華, 内村友宏, 中村重之, 荒木秀明, 瀬戸悟, 山口利幸, 赤木洋二, “Ag₈SnS₆ 薄膜における組成比の影響”, 第 10 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム(2020) PM3-5, p.40.
- 13) 中嶋崇喜, 上田彩貴, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸, “Cu₂SnSe₃ 化合物を用いたプリカーサの硫化法による Cu₂Sn(S,Se)₃ 薄膜太陽電池の作製”, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会(2021)発表予定.

研究者紹介

山口 利幸
やまぐち としゆき

電気情報工学科 教授
博士(工学)

専門分野 半導体工学

研究課題 次世代薄膜太陽電池の開発

キーワード 化合物半導体薄膜, カルコゲナイド

