

2020-2021年度 JKA補助事業【2020M-191】

研究成果報告資料

高効率無機/有機太陽電池を実現するナノ 金平糖粒子表面へのナノ空隙制御技術の開発



JKA Social Action
競輪とオートレースの補助事業

東京電機大学 工学部 電気電子工学科
ナノエネルギー研究室
佐藤 慶介

2050年カーボンニュートラル社会の実現

ZEH、ZEB政策を推進

図16 ゼロエネ住宅 (ZEH)・ゼロエネビル (ZEB)

出典: 資源エネルギー庁作成

ZEH (ゼロ・エネルギー・ハウス)
 目標 2020年…標準的な新築住宅でZEH実現
 2030年…新築住宅全体の平均でZEH実現

ZEB (ゼロ・エネルギー・ビル)
 目標 2020年…新築公共建築物等でZEB実現
 2030年…新築建築物全体の平均でZEB実現



(イメージ図)

(イメージ図)

ZEH・ZEB: 年間の一次エネルギー消費量がネットゼロになる住宅・ビル。ZEHは「ゼロ・エネルギー・ハウス」、ZEBは「ゼロ・エネルギー・ビル」の略称です。

<http://satokomuten.com/president/974/>

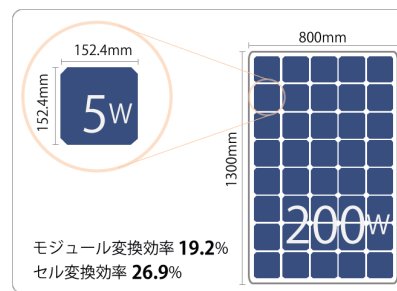
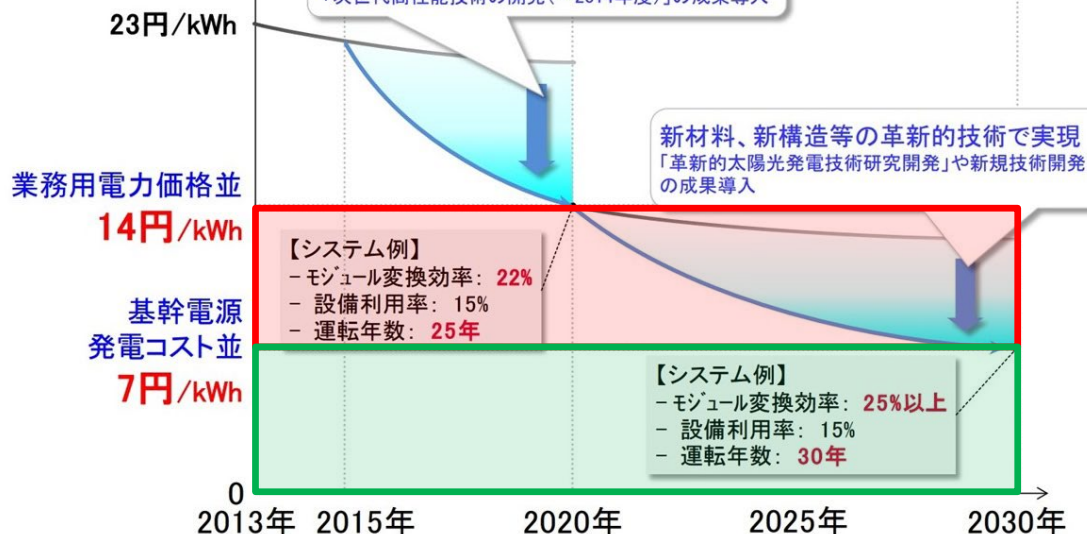
生活エネルギーを「減らす」と「創る」で「0」にする住宅の事です!!



https://www.yamatojk.co.jp/choose/zeh?utm_source=Google&utm_medium=cpc&utm_campaign=core

太陽電池の種類	モジュール効率 (セル効率)		
	2016年	2017年	2025年
結晶シリコン	(25.6%)	20% (25%)	25% (30%)
薄膜シリコン	(13.6%)	14% (18%)	18% (20%)
CIS	(22.3%)	18% (25%)	25% (30%)
化合物多接合集光型等	(46.0%)	35% (45%)	40% (50%)
色素増感	(11.9%)	10% (15%)	15% (18%)
有機系	(11.1%)	10% (12%)	15% (15%)

太陽電池
発電コスト
[円/kWh]

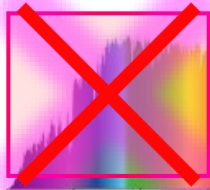


http://standard-project.net/solar/hikaku_efficiency.html

<http://www.aist.go.jp/fukushima/ja/unit/PPT.html>

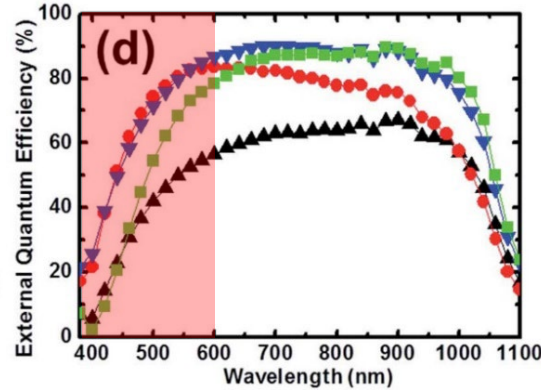
シリコン太陽電池の課題

😬 高効率化に**限界?**



Wavelength / nm

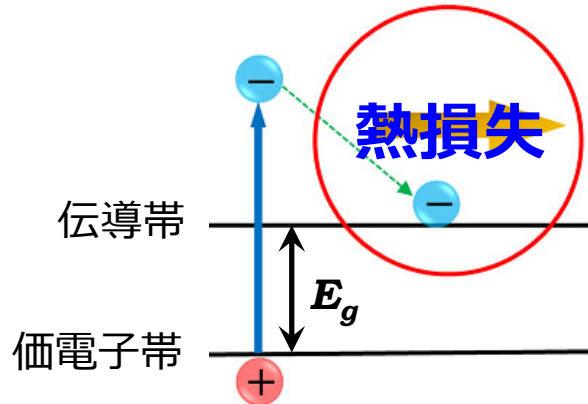
http://windofweef.jp/library/pattent_room/314.html



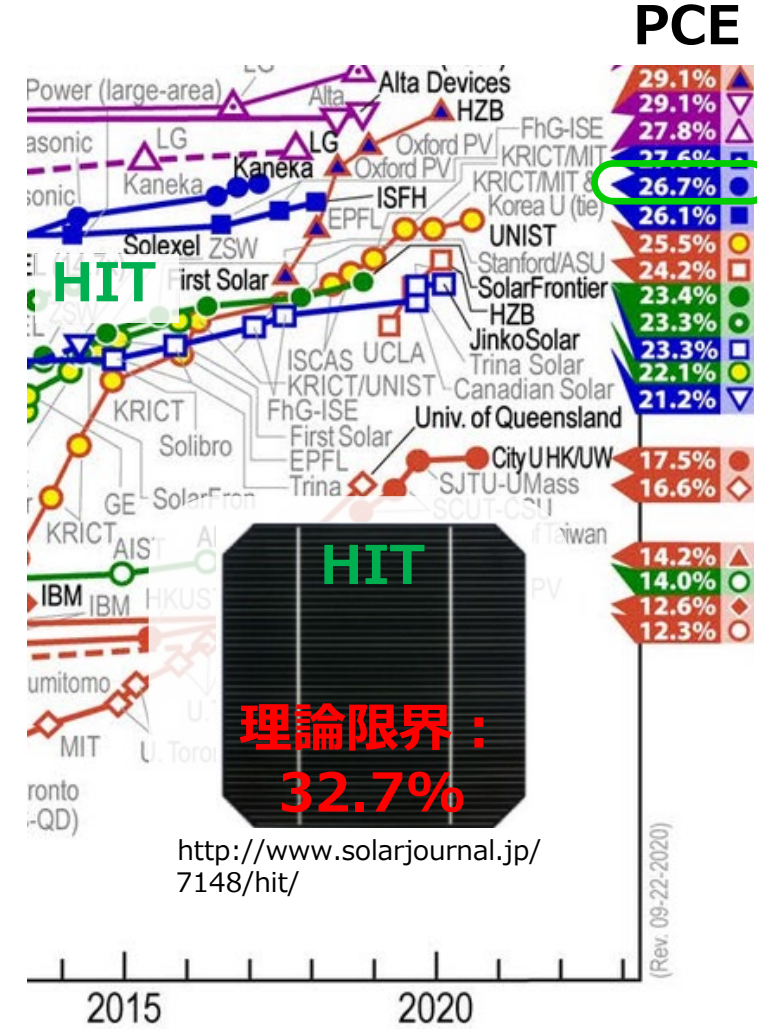
H.-D. Um et al., *Nanoscale*, 6, 5193 (2014).

短波長側の太陽光は**電気をつくれない**

シリコン太陽電池の変換効率が低い原因



<http://www.shen.es.uec.ac.jp/introduction%20solarcell.htm>



NRELホームページより

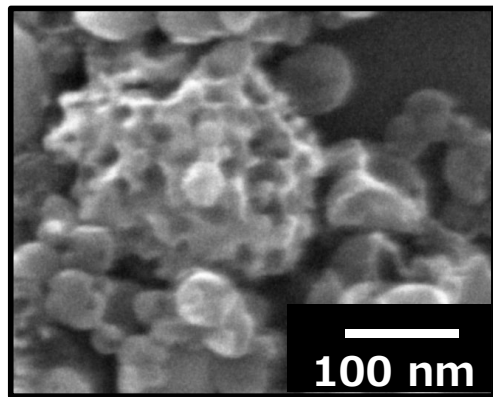
😬 E_g 以上の高エネルギー準位に励起された電子の**熱損失**

😬 光キャリアの**低生成効率**

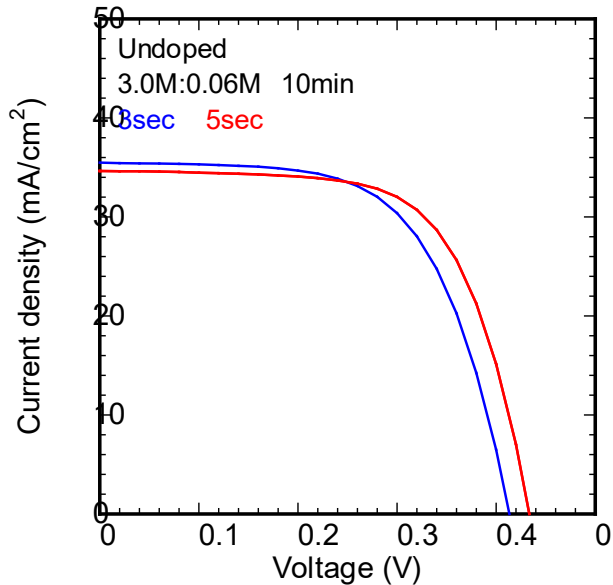
シリコンナノ金平糖粒子の効果

2018-2019年度のJKA成果の課題

価格低減を見据え、**シリコンナノ多孔粒子/有機ポリマー**を複合化した太陽電池を開発



シリコンナノ多孔粒子



- 👋 ウェットプロセスによる**安価な製造**
- 👋 細孔構造の制御による**高い比表面積**
- 👉 ポリマーの密着性低下による**低い発電効率**

下地基板	化学研磨処理時間 (秒)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
ホール	3	35.5	0.41	0.62	9.11
	5	34.6	0.43	0.66	9.84

細孔構造から金平糖構造への改質によるポリマーの密着性の改善
 ⇨ **発電効率の向上**

補助事業の目的

価格低減可能な**溶液プロセス**を用いて**シリコンナノ金平糖粒子と有機ポリマーを複合化した太陽電池**の開発を目指す

本研究アプローチ

1年目

- ① n型ナノ金平糖粒子の粒径分布と突起間の空隙分布の最適化
- ② n型ナノ金平糖粒子の突起表面の欠陥状態と光学特性の最適化

2年目

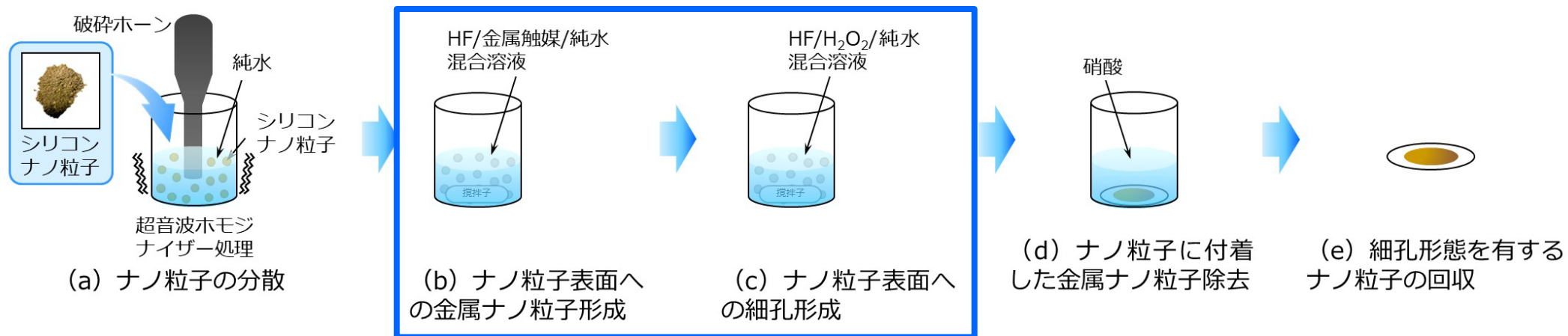
- ③ n型ナノ金平糖粒子表面への導電性ポリマー被覆率の最適化
- ④ 下地テクスチャー基板へのn型ナノ金平糖粒子の配列状態の最適化
- ⑤ n型ナノ金平糖粒子/導電性ポリマー太陽電池のセル構造と発電効率の最適化

1年目

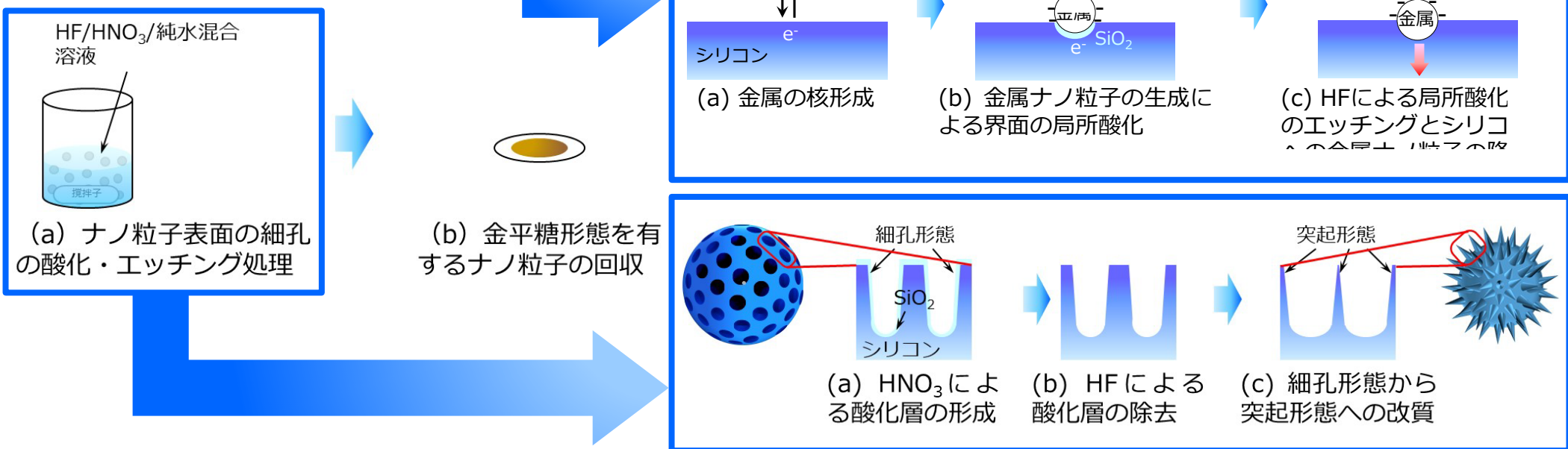
- ① n型ナノ金平糖粒子の粒径分布と突起間の空隙分布の最適化
- ✓ ナノ金平糖粒子の粒径分布の評価

金平糖構造の創製プロセス

細孔構造の創製

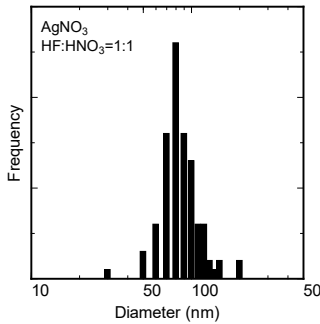
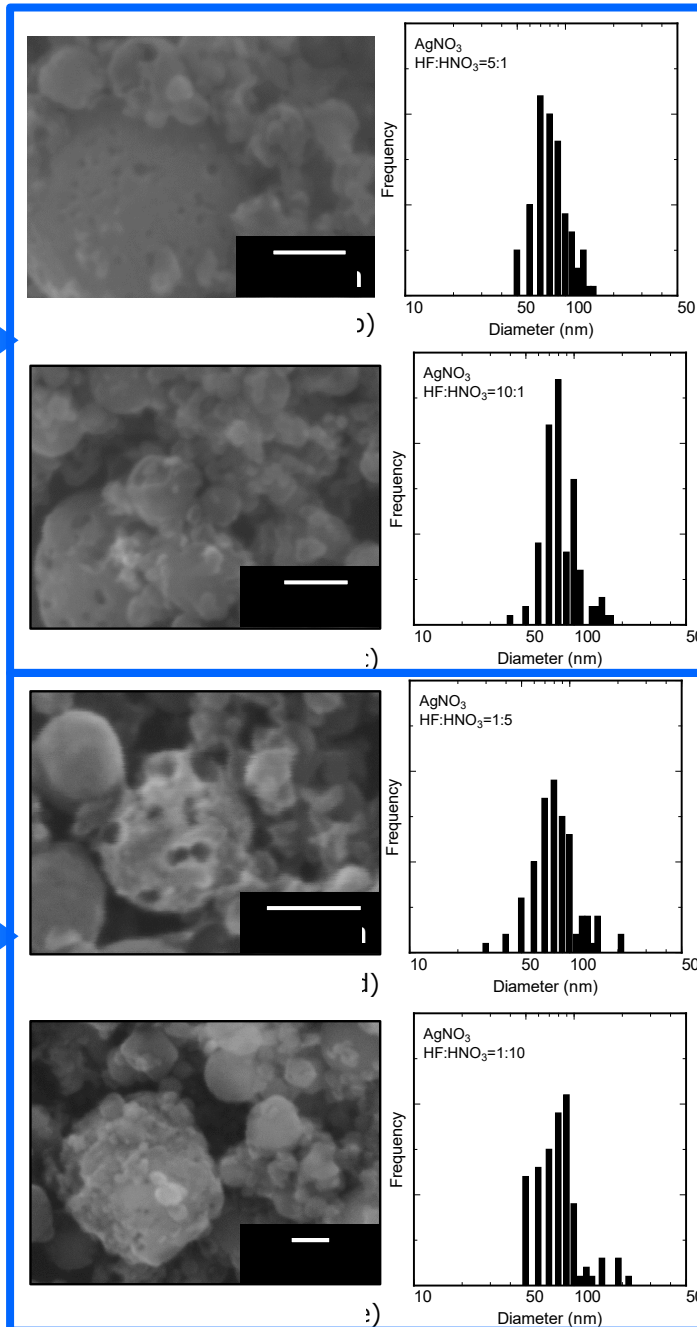


金平糖構造の創製



SEMによる粒径分布の評価

細孔構造



細孔構造

HNO₃モル濃度可変

金平糖構造



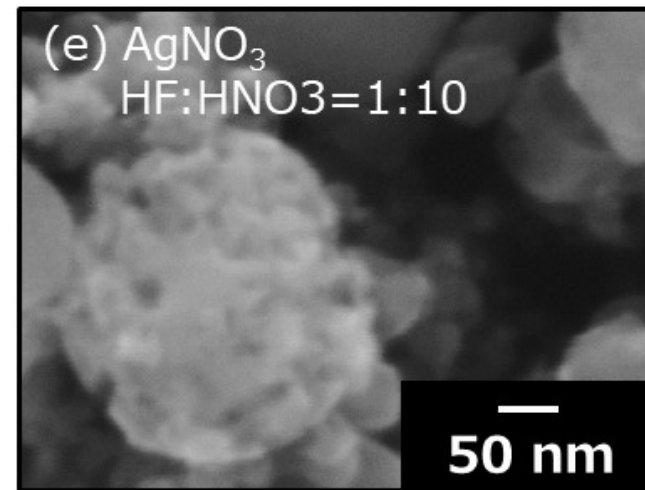
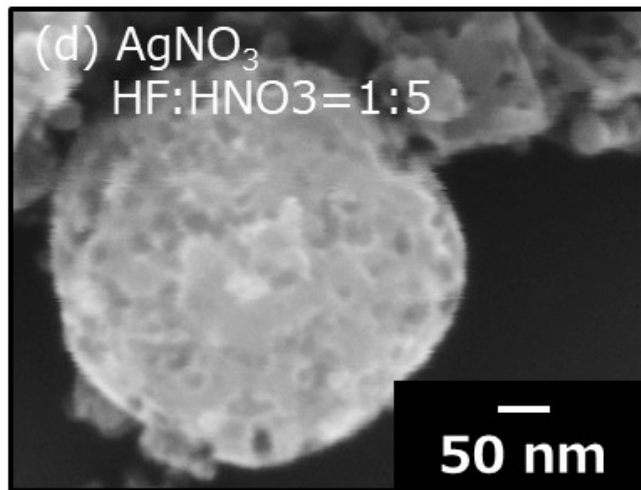
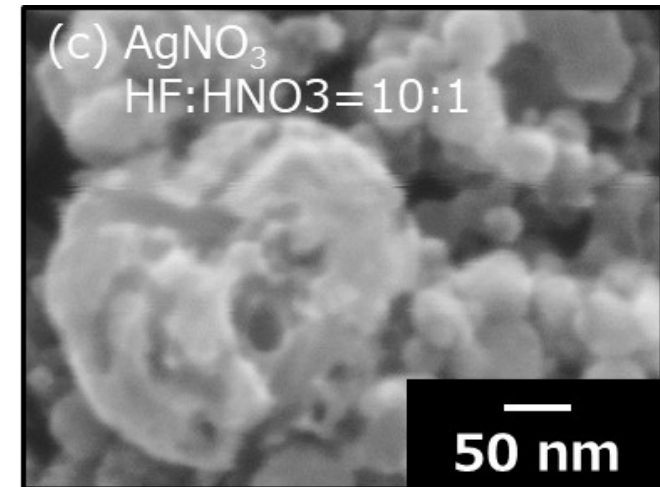
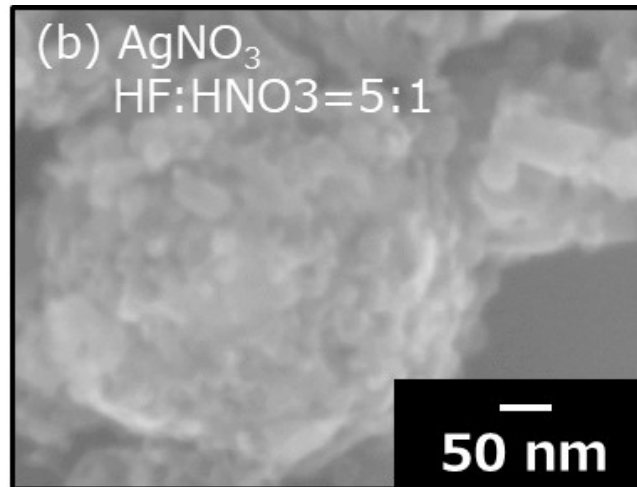
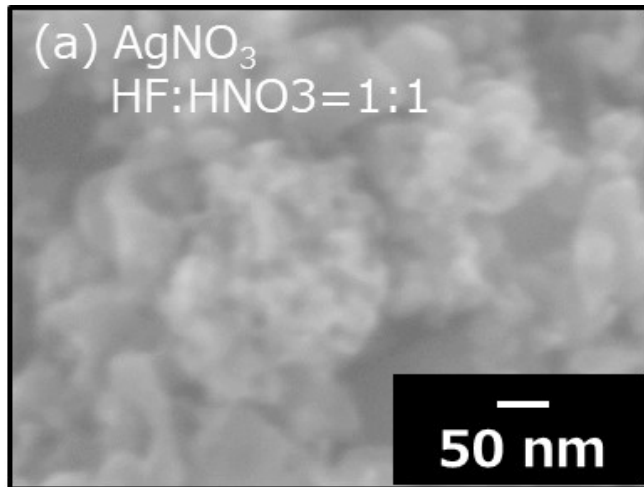
約 80nm の平均粒径で 20% 以下の分布幅を有する粒径分布を確認

1年目

- ① n型ナノ金平糖粒子の粒径分布と突起間の空隙分布の最適化
- ✓ 金平糖構造の突起形態の評価

SEMによる金平糖構造の評価

細孔構造

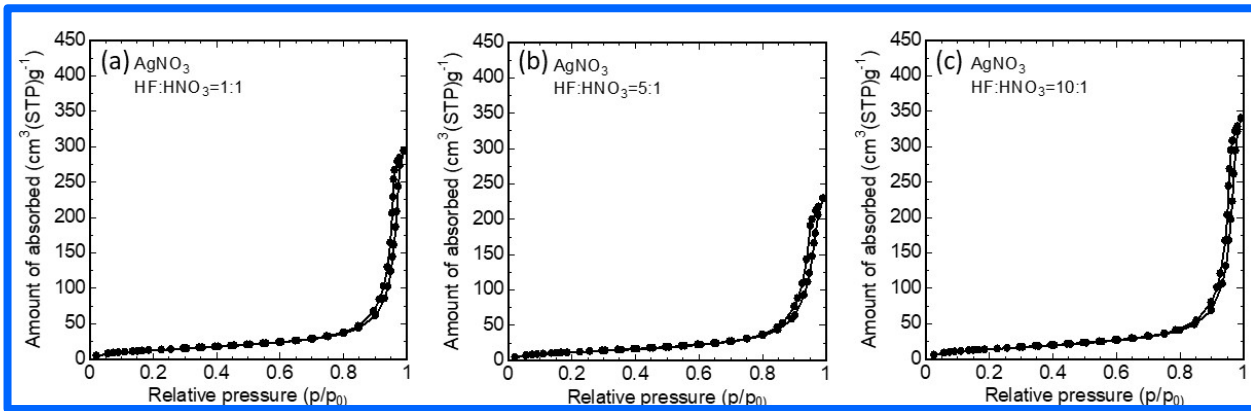


金平糖構造

😊👉 ナノ粒子の表面全体に**金平糖構造**を確認

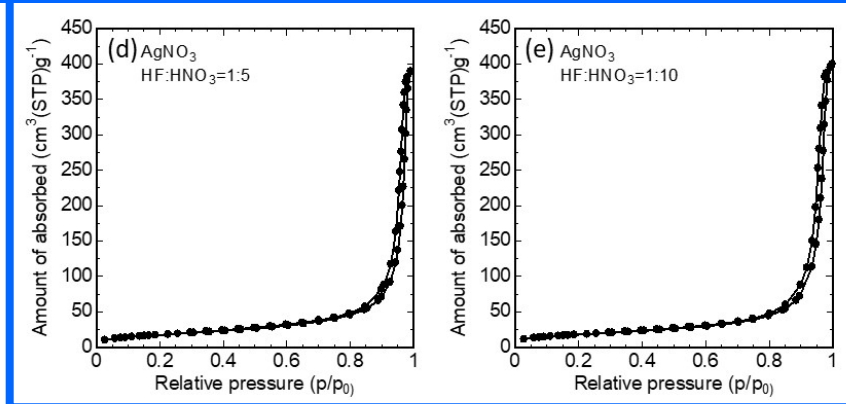
BETによる金平糖構造の評価

細孔構造



メソ細孔（50nm以下の細孔サイズ）の存在を示すタイプIVの特性を観測

金平糖構造



30nm以上の空隙間隔と50m²/g以上の高比表面積を実現

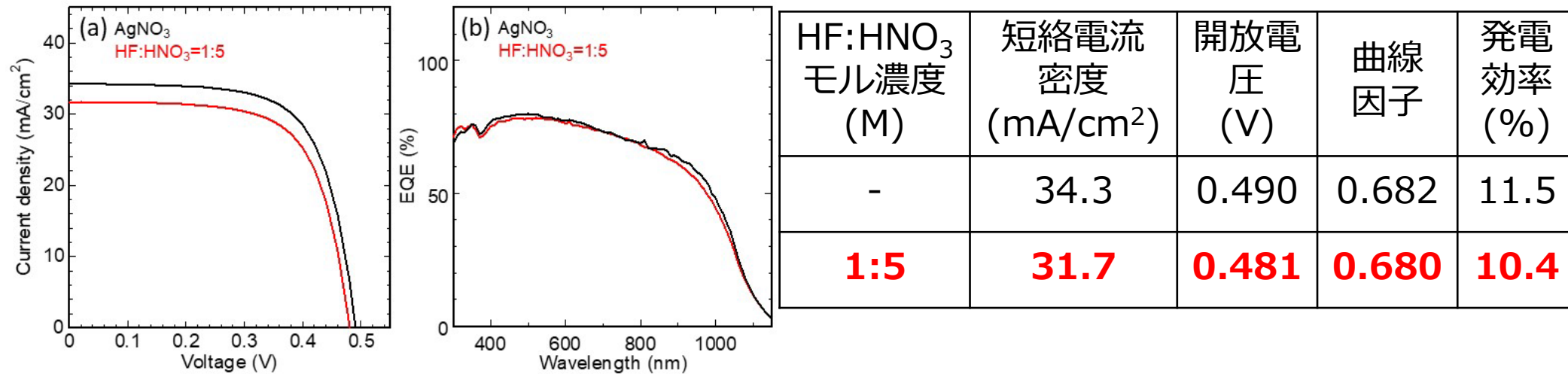
HF:HNO ₃ モル濃度 (M)	平均細孔径/平均空隙径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	多孔度 (%)
細孔構造 10:1	22.2	54.5	54.2
5:1	17.9	46.1	40.4
1:1	21.2	49.6	42.1
金平糖構造 1:5	28.3	65.4	60.8
1:10	31.4	64.8	57.8

ナノ金平糖粒子を用いた太陽電池の性能評価

ナノワイヤ構造の下地シリコン基板を用いた太陽電池

ナノ金平糖粒子の生成条件：**HF:HNO₃=1.0M:5.0M**で処理時間**30秒**

粒子塗布条件：**回転数7500rpm、塗布回数3回**（1回あたりの塗布量150 μ L、回転時間5秒）



短絡電流密度が**金平糖構造の多孔度**に関係

金平糖構造の空隙拡張が**ポリマーの密着度の向上に必須!!**

開放電圧が**粒径分布**に関係

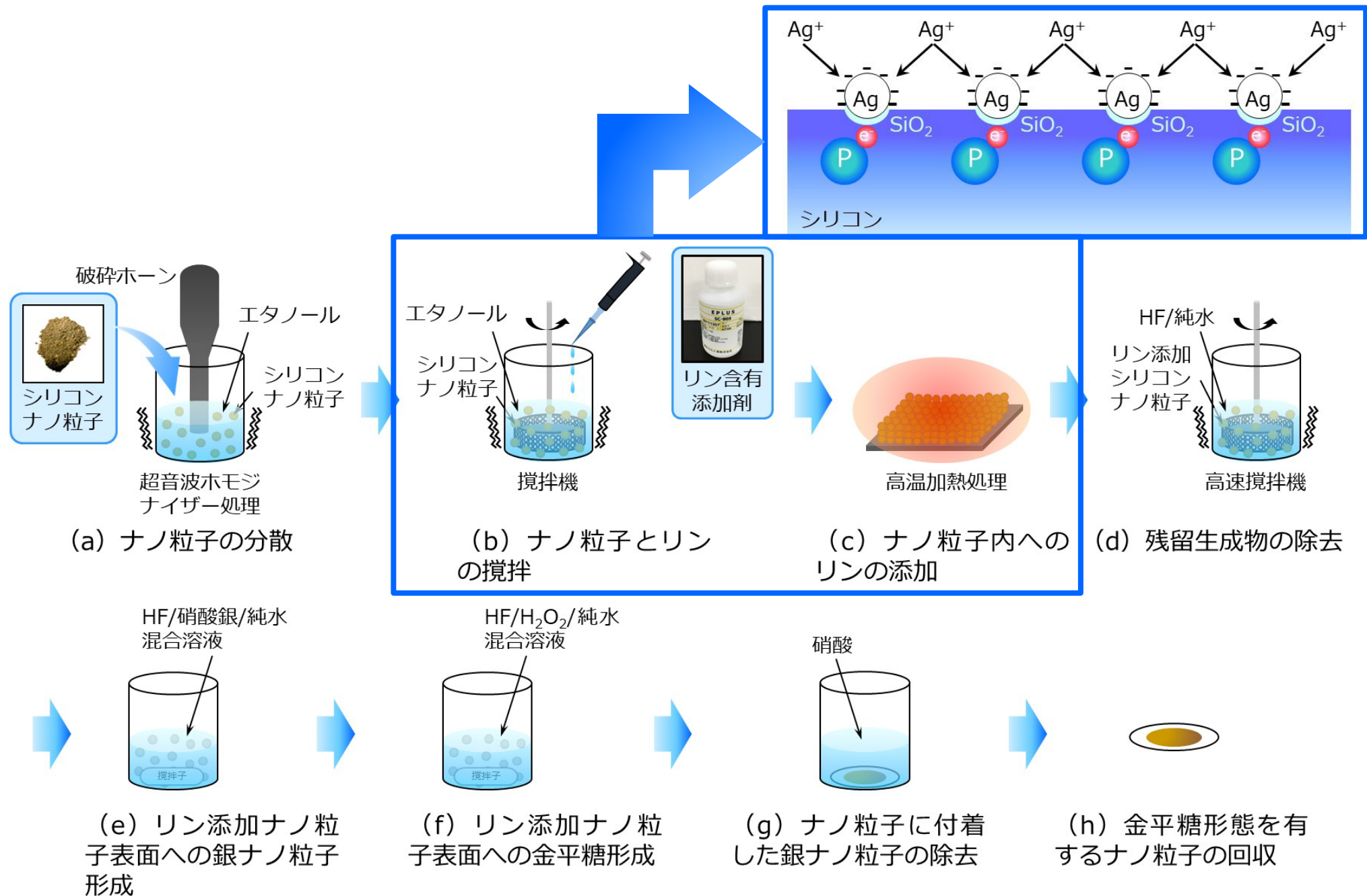
下地基板の**テクスチャー構造と粒子配列がマッチング!!**

😊👍 ナノ金平糖粒子の導入による**発電効率の高効率化**

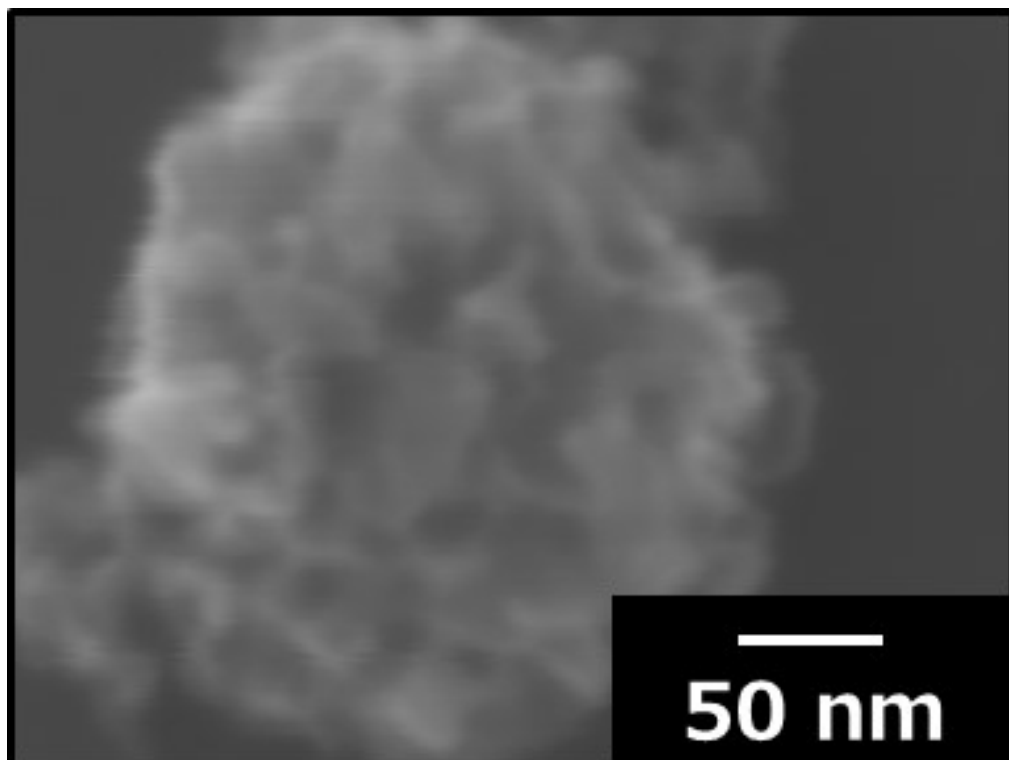
1年目

- ② n型ナノ金平糖粒子の突起表面の欠陥状態と光学特性の最適化
 - ✓ 突起表面の欠陥状態の評価

金平糖構造の創製プロセス（改良型）



SEMによる表面状態の評価



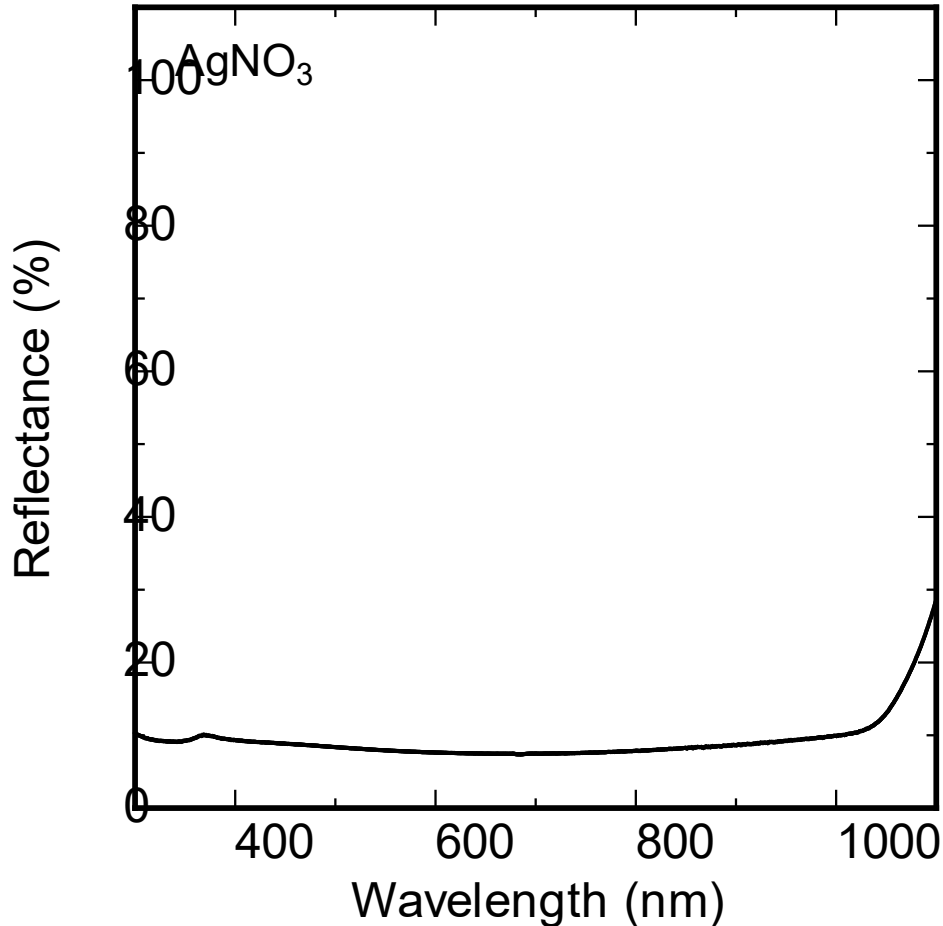
H₂O₂による酸化とHFによるエッチングにより**微細な凹凸欠陥の除去**

- 👉 ナノ粒子の表面全体に**金平糖構造**を確認
- 👉 **微細欠陥のない表面形態**の形成

1年目

- ② n型ナノ金平糖粒子の突起表面の欠陥状態と光学特性の最適化
- ✓ 金平糖構造の光反射率の評価

UV-Vis-NIRによる光反射率の評価



テクスチャー構造の下地基板とナノ金平糖粒子の組み合わせ

⇒光トラッピング効果による**約8.4%の光反射率 (300 ~ 1000nmの波長領域)**

👉 **10%以下の光反射率**を達成

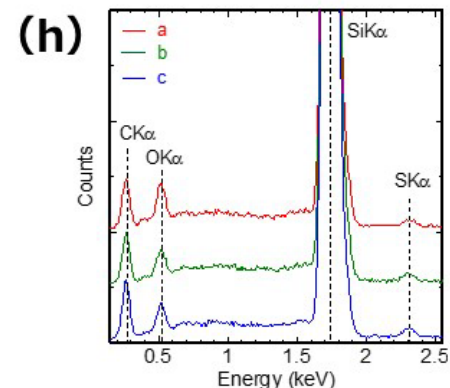
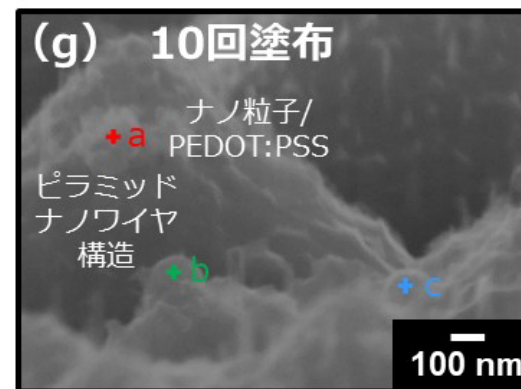
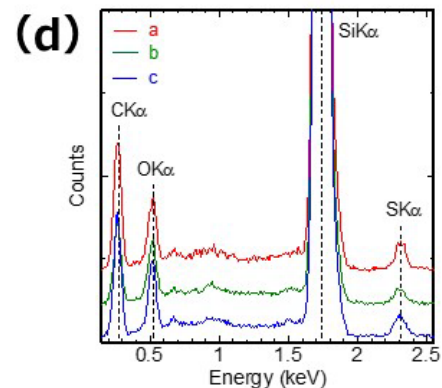
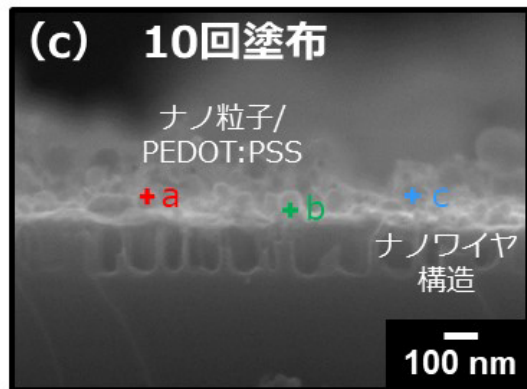
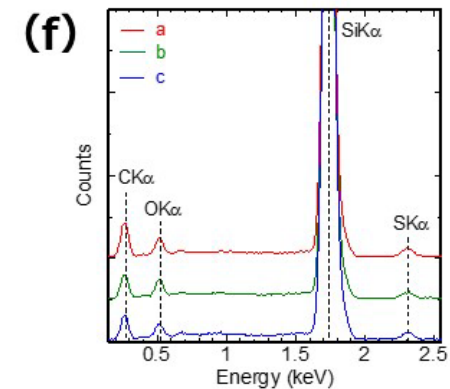
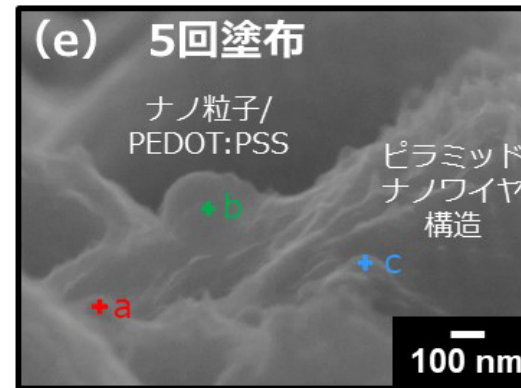
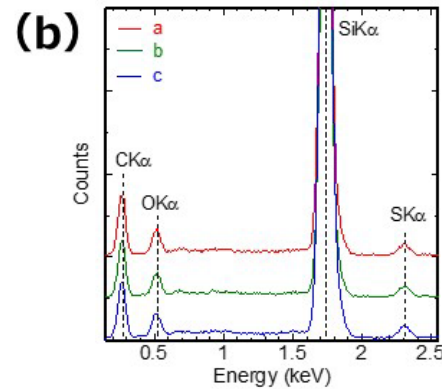
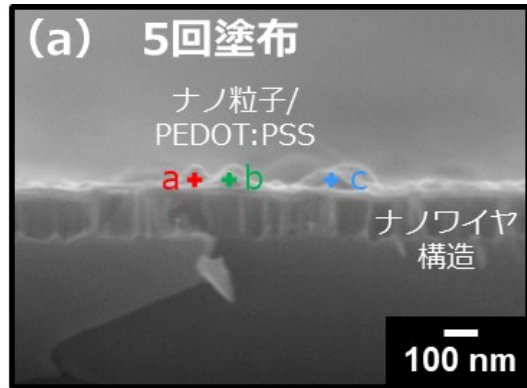
2年目

- ③ n型ナノ金平糖粒子表面への導電性ポリマー被覆率の最適化
- ✓ 金平糖構造へのポリマー被覆状態の評価

EDSによるポリマー被覆状態の評価

ナノ金平糖粒子の生成条件：**加熱温度1100℃**で処理時間60分のリン添加、**HF:硝酸銀=0.115M:0.0005M**で処理時間1分、**HF:H₂O₂=1.0M:0.005M**で処理時間20分

ポリマー被覆条件：**回転数7500 rpm、回転時間120秒、塗布回数1回**



ナノワイヤ基板

ピラミッドナノワイヤ基板

金平糖部分に**ポリマー由来のCK α 、OK α 、SK α** の信号を確認

👉 金平糖構造への**一様なポリマー被覆**を確認

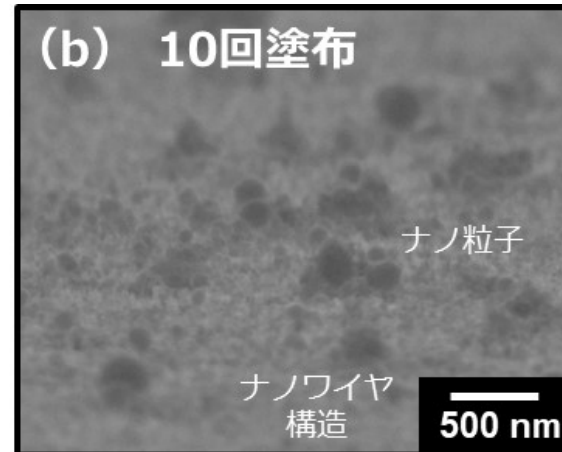
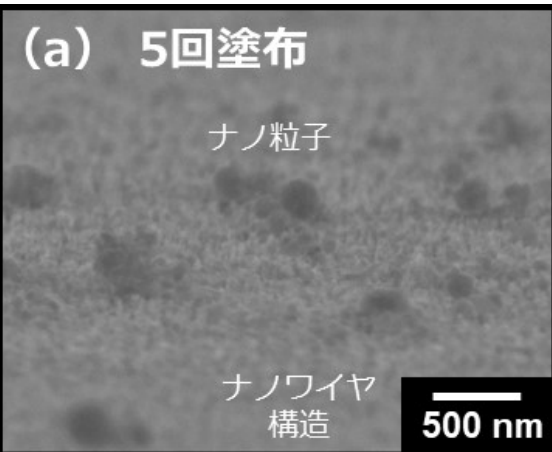
2年目

- ④ 下地テクスチャー基板へのn型ナノ金平糖粒子の配列状態の最適化
- ✓ 各種テクスチャー基板に対するナノ金平糖粒子の配列状態の評価

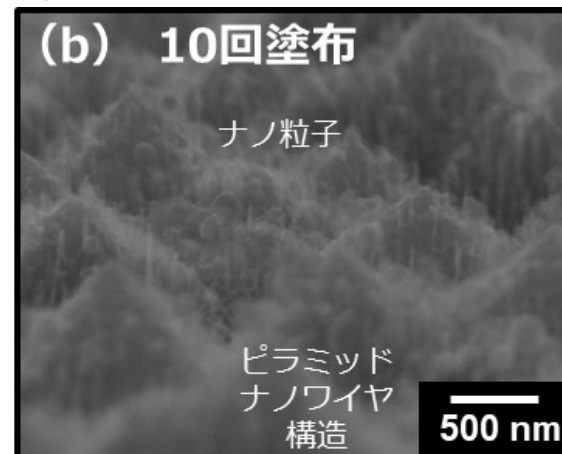
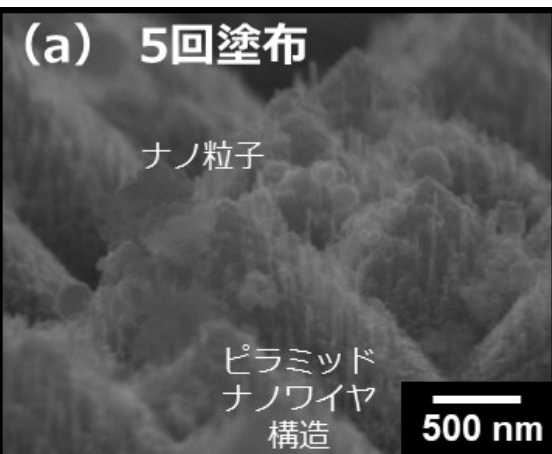
SEMによる粒子配列状態の評価

ナノ金平糖粒子の生成条件：**加熱温度1100℃で処理時間60分のリン添加、HF:硝酸銀=0.115M:0.0005Mで処理時間1分、HF:H₂O₂=1.0M:0.005Mで処理時間20分**

粒子塗布条件：**回転数3000rpm、塗布回数5回と10回**（1回あたりの塗布量150 μ L、回転時間5秒）



ナノワイヤ基板



ピラミッドナノワイヤ基板

粒子配列に最適な基板形状

ナノワイヤ基板 長さ：約250nm、周期：約150nm

ピラミッドナノワイヤ基板 高さ：約1.5 μ m、ピッチ幅：約3.0 μ m

👉 各テクスチャ構造で**一様な粒子配列**を確認

2年目

- ⑤ n型ナノ金平糖粒子/導電性ポリマー太陽電池のセル構造と発電効率の最適化
 - ✓ テクスチャー基板の厚さ・抵抗率に対する発電効率の評価

テクスチャー基板に対する発電効率の評価

ピラミッドナノワイヤ構造基板を用いた太陽電池

シリコン基板：抵抗率1~3Ωcm、膜厚180μmと280μm

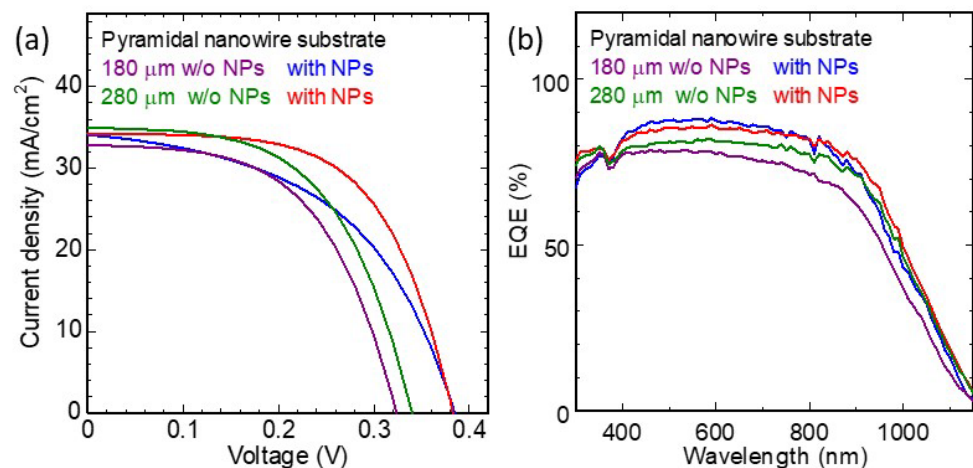
ナノ金平糖粒子の生成条件：加熱温度1100℃で処理時間60分のリン添加、HF:硝酸銀=0.115M:0.0005Mで処理時間1分、HF:H₂O₂=1.0M:0.005Mで処理時間20分

粒子塗布条件：回転数7500rpm、塗布回数3回

ナノワイヤ基板の膜厚：**280μm**

ナノ金平糖粒子の導入：**有**

⇒発電効率を向上



基板膜厚 (μm)	シリコンナノ金平糖粒子	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	発電効率 (%)
180	無	32.8	0.324	0.549	5.83
	有	34.1	0.385	0.492	6.45
280	無	35.0	0.340	0.557	6.62
	有	34.2	0.383	0.605	7.92

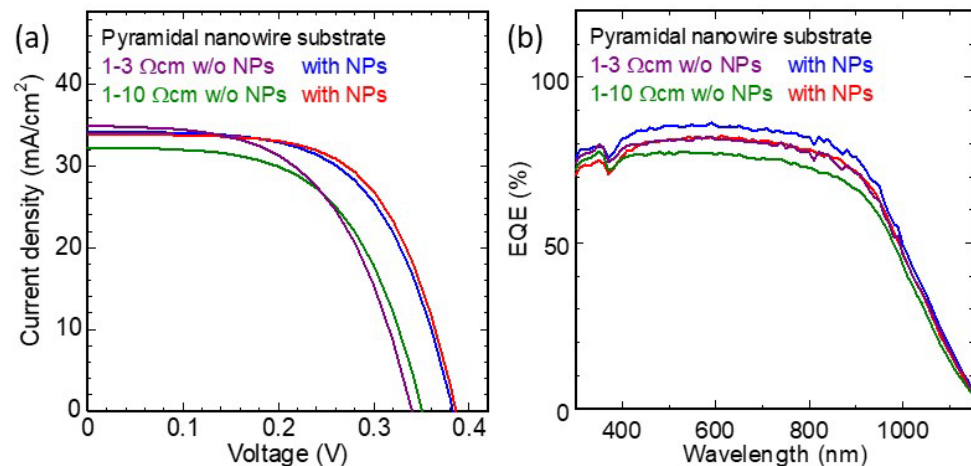
テクスチャー基板に対する発電効率の評価

ピラミッドナノワイヤ構造基板を用いた太陽電池

シリコン基板：抵抗率1~3Ωcmと1~10Ωcm、膜厚280μm

ナノ金平糖粒子の生成条件：加熱温度1100℃で処理時間60分のリン添加、HF:硝酸銀=0.115M:0.0005Mで処理時間1分、HF:H₂O₂=1.0M:0.005Mで処理時間20分

粒子塗布条件：回転数7500rpm、塗布回数3回



ナノワイヤ基板の抵抗率：1~10Ωcm

ナノ金平糖粒子の導入：有

⇒発電効率を向上

基板抵抗率 (Ωcm)	シリコンナノ金平糖粒子	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	発電効率 (%)
1-3	無	35.0	0.340	0.557	6.62
	有	34.2	0.383	0.605	7.92
1-10	無	32.3	0.351	0.580	6.57
	有	33.9	0.386	0.628	8.20

テクスチャー基板に対する発電効率の評価

ナノワイヤ構造基板を用いた太陽電池

シリコン基板：抵抗率1~3Ωcm、膜厚180μmと280μm

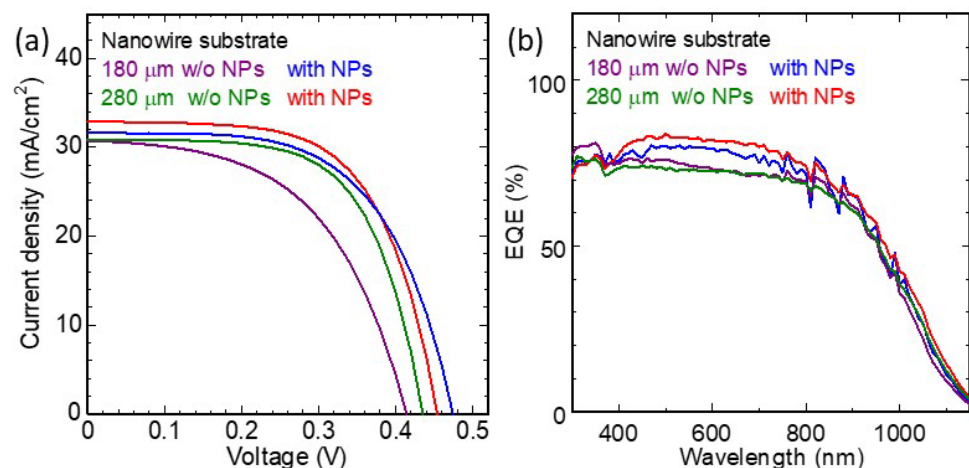
ナノ金平糖粒子の生成条件：加熱温度1100℃で処理時間60分のリン添加、HF:硝酸銀=0.115M:0.0005Mで処理時間1分、HF:H₂O₂=1.0M:0.005Mで処理時間20分

粒子塗布条件：回転数7500rpm、塗布回数3回

ナノワイヤ基板の膜厚：**280μm**

ナノ金平糖粒子の導入：**有**

⇒発電効率を向上



基板膜厚 (μm)	シリコンナノ金平糖粒子	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	発電効率 (%)
180	無	30.8	0.414	0.524	6.68
	有	31.7	0.475	0.597	8.98
280	無	30.9	0.435	0.638	8.58
	有	32.9	0.454	0.625	9.34

テクスチャー基板に対する発電効率の評価

ナノワイヤ構造基板を用いた太陽電池

シリコン基板：抵抗率1~3Ωcmと1~10Ωcm、膜厚280μm

ナノ金平糖粒子の生成条件：加熱温度1100℃で処理時間60分のリン添加、HF:硝酸銀=0.115M:0.0005Mで処理時間1分、HF:H₂O₂=1.0M:0.005Mで処理時間20分

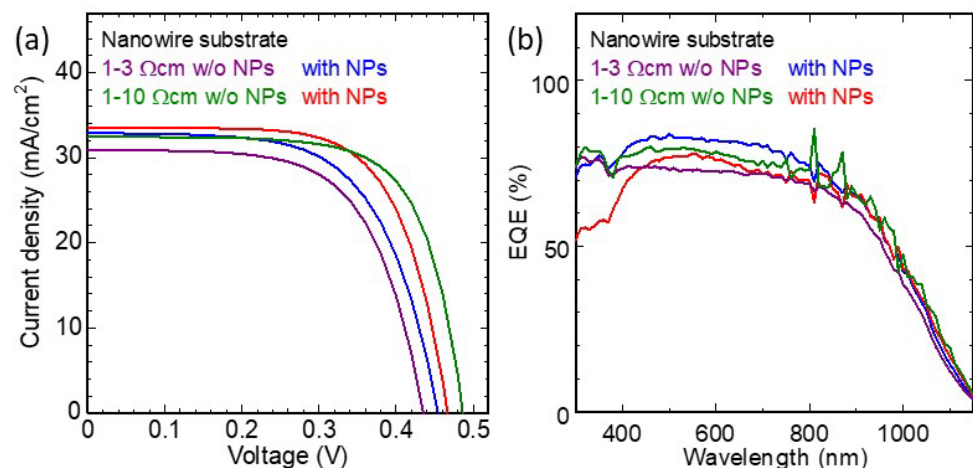
粒子塗布条件：回転数7500rpm、塗布回数3回

ナノワイヤ基板の抵抗率：1~10Ωcm

ナノ金平糖粒子の導入：有

⇒発電効率が最大

👍 ナノワイヤ基板とナノ金平糖粒子で高発電効率の達成



基板抵抗率 (Ωcm)	シリコンナノ金平糖粒子	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	発電効率 (%)
1-3	無	30.9	0.435	0.638	8.58
	有	32.9	0.454	0.625	9.34
1-10	無	32.5	0.486	0.696	11.0
	有	33.5	0.467	0.674	10.5

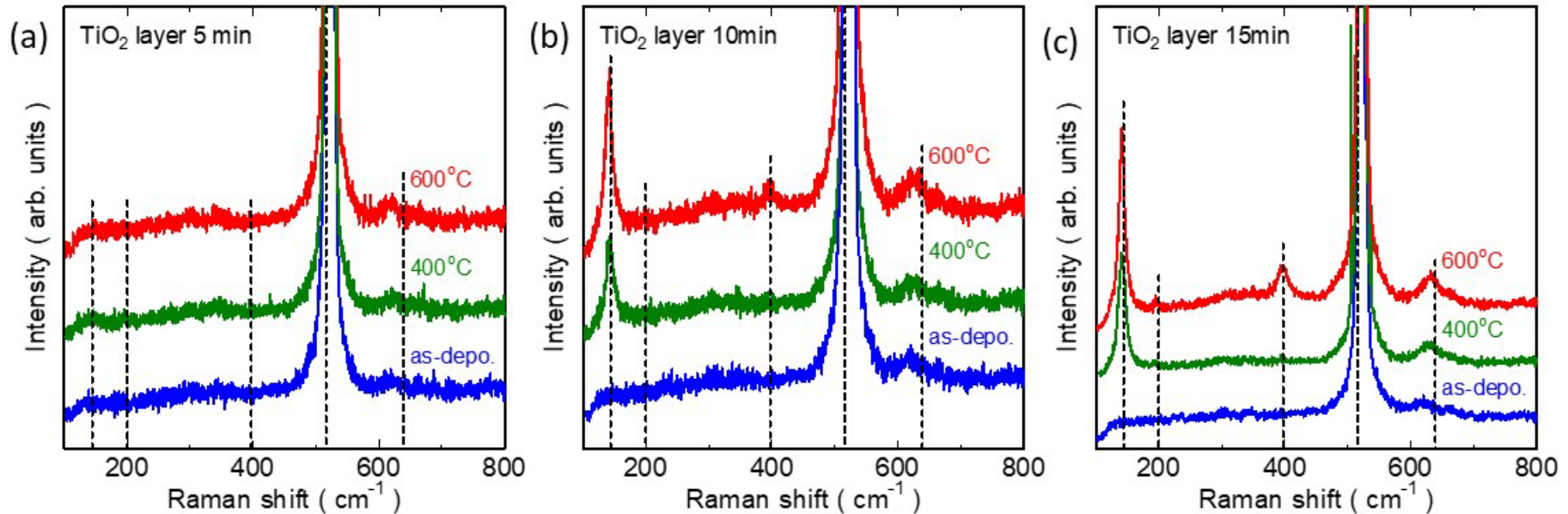
2年目

- ⑤ n型ナノ金平糖粒子/導電性ポリマー太陽電池のセル構造と発電効率の最適化
 - ✓ 電子・正孔輸送層の基礎物性に対する発電効率の評価

ラマンによる電子輸送層の結晶性の評価

電子輸送層：酸化チタン

酸化チタンの生成条件：高周波電力100 W、ガス圧力1 Pa、スパッタ時間5分、10分、15分でスパッタ、窒素ガス雰囲気下で加熱温度400°Cと600°C、加熱時間30分



酸化チタン層の膜厚：5分で5.4nm、10分で15.2nm、15分で19.3nm

加熱前：アモルファス構造、400°C：アナターゼ構造の結晶、600°C：結晶度の向上

👉 15分スパッタで加熱処理によるアナターゼ結晶の形成と結晶度の向上を実現

酸化チタン層の導電率の評価

導電率 σ の算出

$$\rho = \frac{Vdw}{Il}$$

ρ : 抵抗率

V : 電極間の電圧

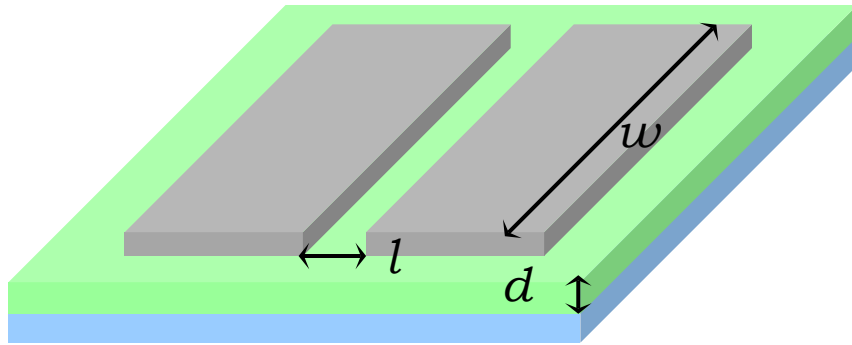
I : 電極間の電流

d : 酸化チタン層の厚さ

w : 電極の長さ

l : 電極間隔

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$



スパッタ時間 (min)	加熱温度 (°C)	導電率 (S/cm)
5	未加熱	1.83×10^{-1}
	400	1.02×10^3
	600	2.41×10^2
10	未加熱	2.78×10^2
	400	8.77×10^3
	600	2.40×10^5
15	未加熱	3.85×10^3
	400	3.35×10^4
	600	4.92×10^5

600°Cでアナターゼ構造の結晶度の向上

⇒導電率が最大



15分スパッタ、600°Cで
 10^5 S/cmの導電率を実現

電子輸送層に対する発電効率の評価

ナノホール構造基板を用いた太陽電池

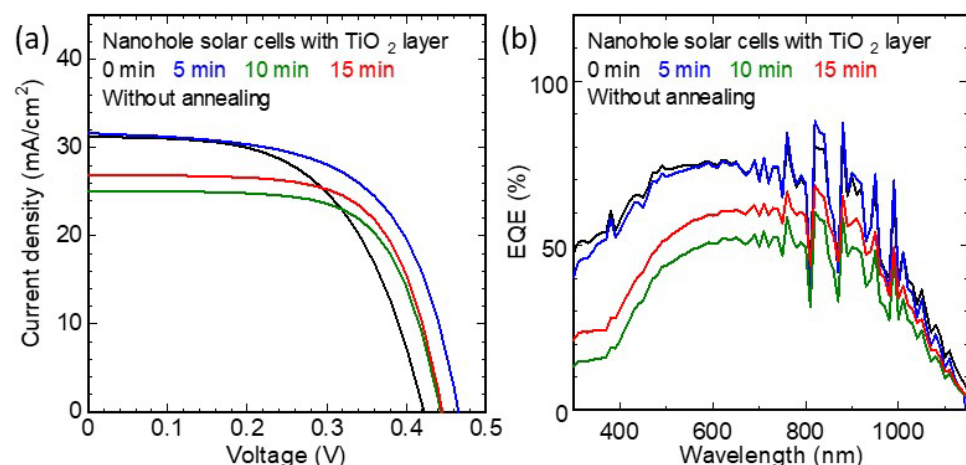
シリコン基板：抵抗率1~10Ωcm、膜厚280μm

電子輸送層：酸化チタン

酸化チタンの生成条件：高周波電力100 W、ガス圧力1 Pa、スパッタ時間5分、10分、15分でスパッタ、未加熱

酸化チタン層のスパッタ時間：
5分

⇒アモルファス構造の場合、短いスパッタ時間で発電効率が向上



スパッタ時間 (min)	加熱温度 (°C)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	発電効率 (%)
0	未加熱	31.2	0.422	0.569	7.49
5	未加熱	31.7	0.465	0.602	8.86
10	未加熱	25.4	0.443	0.672	7.47
15	未加熱	26.9	0.445	0.667	7.99

電子輸送層に対する発電効率の評価

ナノホール構造基板を用いた太陽電池

シリコン基板：抵抗率1~10Ωcm、膜厚280μm

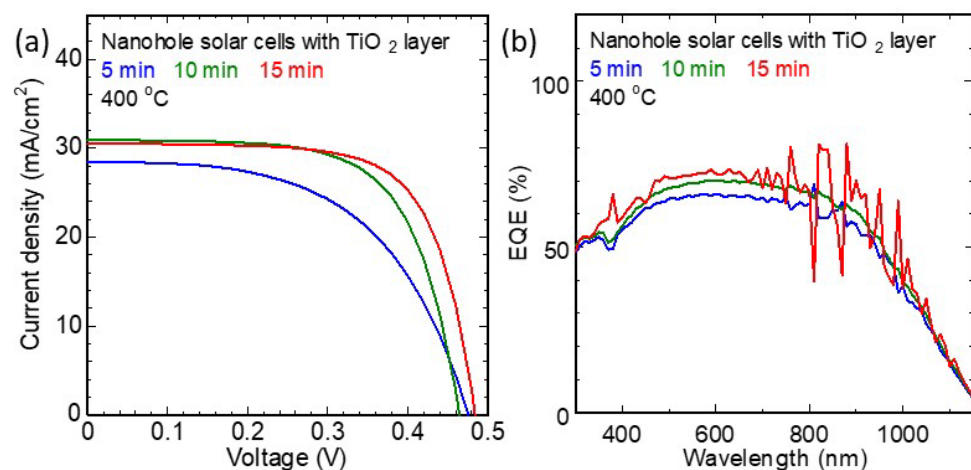
電子輸送層：酸化チタン

酸化チタンの生成条件：高周波電力100 W、ガス圧力1 Pa、スパッタ時間5分、10分、15分でスパッタ、窒素ガス雰囲気下で加熱温度400℃、加熱時間30分

酸化チタン層のスパッタ時間：
15分

加熱処理温度：**400℃**

⇒長いスパッタ時間で発電効率が向上



スパッタ時間 (min)	加熱温度 (°C)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	発電効率 (%)
5	400	28.5	0.476	0.549	7.45
10	400	31.0	0.465	0.665	9.54
15	400	30.6	0.484	0.695	10.3

電子輸送層に対する発電効率の評価

ナノホール構造基板を用いた太陽電池

シリコン基板：抵抗率1~10Ωcm、膜厚280μm

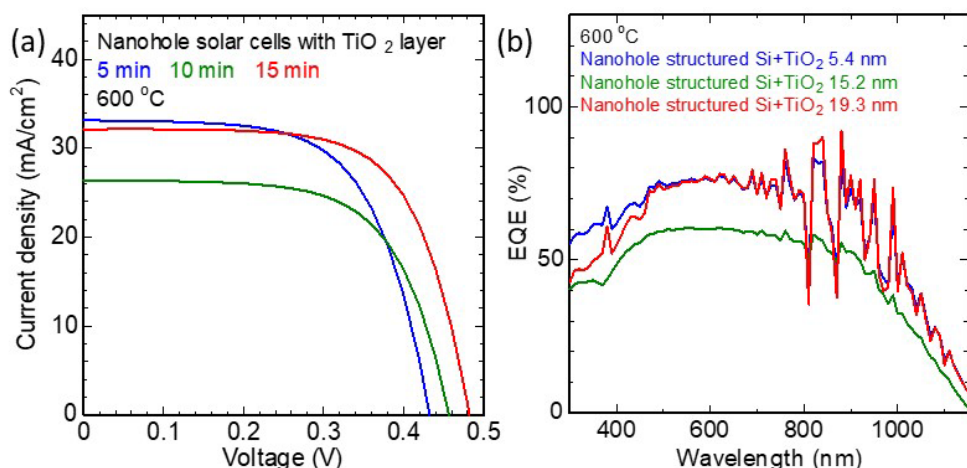
電子輸送層：酸化チタン

酸化チタンの生成条件：高周波電力100 W、ガス圧力1 Pa、スパッタ時間5分、10分、15分でスパッタ、窒素ガス雰囲気下で加熱温度600℃、加熱時間30分

酸化チタン層のスパッタ時間：
15分

加熱処理温度：**600℃**

👉 15分、600℃の酸化チタン層で**高発電効率**の達成



スパッタ時間 (min)	加熱温度 (°C)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	発電効率 (%)
5	600	33.2	0.433	0.632	9.07
10	600	26.4	0.457	0.648	7.80
15	600	32.2	0.483	0.667	10.4

得られた成果

- ナノ粒子表面への**金平糖構造の創製技術**と**粒径制御技術**を確立
- 金平糖構造表面の**欠陥除去技術**と**光反射率低減技術**を確立
- 金平糖構造への**ポリマー被覆技術**を確立
- テクスチャー基板への**ナノ粒子配列制御技術**を確立
- ナノワイヤ基板の厚さと抵抗率の制御ならびにナノ金平糖粒子の導入により**高発電効率**の達成
- 電子輸送層の膜厚と結晶度の制御による**高発電効率**を実現