

量子ドット蛍光体を用いたナノコンポジット膜の作製と 蛍光型太陽光集光器への応用

Fabrication of Nanocomposite Films Using Quantum Dot Phosphor and Their Application to Luminescence Solar Concentrator

研究代表者 慶應義塾大学理工学部応用化学科 専任講師 磯 由樹

Yoshiki Iso

Solar concentrators are important technologies producing a large amount of electricity relative to a small solar cell area. Luminescent solar concentrator (LSC), which uses phosphors, has been attracting attention with the development of fluorescent quantum dots. In this work, fluorescent nanocomposite films were prepared by dispersing core/shell CuGaS₂/ZnS quantum dots, which absorb UV light and emit yellow light with high efficiency, in a resin. An LSC was assembled with the fluorescent nanocomposite films and a commercial solar cell attached. The effect of the optical properties of the film on the photovoltaic properties of the LSC was evaluated with varying the QD concentration of the film.

要旨

本研究では、紫外光を吸収して高効率で黄色に発光するコア/シェル型 CuGaS₂(CGS)/ZnS 量子ドット (QD) 蛍光体を樹脂に分散させて、蛍光ナノコンポジット膜を作製した。この蛍光膜と市販の太陽電池を取り付けた蛍光型太陽光集光器 (LSC) を組み上げた。膜の作製条件を検討しつつ、その光学特性が LSC の発電能力に与える影響を評価した。

1. まえがき

集光型太陽電池は小さな太陽電池面積に比して大きな発電量を得る重要な技術である。そのひとつの蛍光体を用いる技術である LSC が、近年 QD 蛍光体の発展に伴い注目されている^[1]。LSC は蛍光材料と透明なガラスやプラスチックの基板で構成され、太陽光を吸収し発された蛍光が基板内で全反射し、基板の端面に設置された小型太陽電池に収集されるシステムである。蛍光膜を透明な基板上に作製すると、図 1 のように基板が導光板として蛍光を端面に集める。筆者らはナノ蛍光体の太陽電池応用について検討を行ってきた^{[2]~[5]}。その中で、LSC 応用で用いる蛍光体として CGS/ZnS QD に着目した。この蛍光体は太陽光に含まれる紫外光を吸収して高効率な可視蛍光を発し、その他の吸収されない光をよく透過する。また、一部の凝集した QD が起こす散乱によっても、入射光の一部は太陽電池まで達し発電に利用される。CGS/ZnS QDs をエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) 中

に分散させたナノコンポジット膜を作製し、その QD 濃度を変化させながら LSC の発電特性に与える影響を評価した。

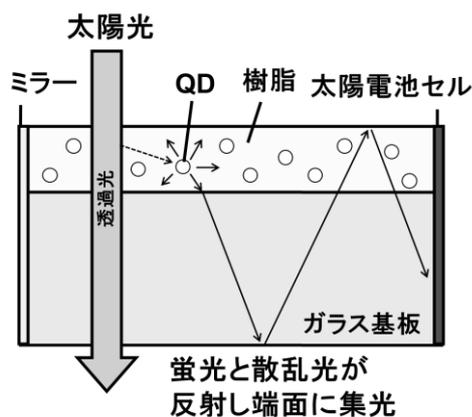


図 1 QD 蛍光膜を用いた LSC の原理

2. 実験方法

2.1 CGS/ZnS QD の合成

1-ドデカンチオール、オレイルアミンの混合溶媒にヨウ化銅とヨウ化ガリウムを加え、120 °C で 30 min 真空脱気を行い Ar ガス置換を行った。その後、硫黄源として硫黄粉末を 1-オクタデセンに加え 190 °C で 20 min 加熱した溶液を用意し、これを注入した。190 °C で 4 min 加熱することで CGS コアを得た。次に酢酸亜鉛二水和物、1-オクタデセン、オレイン酸、1-ドデカンチオールを混合し 190 °C で 20 min 加熱したものを用意し、こちらを ZnS シェル剤としまし

た。これを注入し 220 °C で 30 min 加熱を行い、さらに ZnS シェル剤を注入して今度は 250 °C で 60 min 加熱を行うことで、ZnS シェルを成長させた。その後、遠心分離で回収した後に真空乾燥を行うことで CGS/ZnS QD の固体試料を得た。また固体試料の一部はトルエン中に分散させて分散液試料とした。

2.2 ナノコンポジット膜の作製

ホットインジェクション法により CGS/ZnS QD を合成し、遠心分離で回収した後に真空乾燥して固体試料を作製した。1-オクタデセンを混合したトルエン中に EVA を溶解させ、さらに QD を分散させた。これをシャーレ上で一晩乾燥させることでナノコンポジット膜を得た。膜厚は約 0.15 mm であった。使用する QD の重量により膜中の QD 濃度を変化させた。

2.3 LSCの構築と評価

図 3 のようにソーダガラス板と市販の単結晶シリコン太陽電池モジュールとを組み合わせた実験用 LSC を用意し、作製したナノコンポジット膜試料を窓部に設置した。窓部以外は Al テープを接着して系外への光の損失を抑制した。窓部へ AM1.5G 疑似太陽光 (1000 W m^{-2}) を照射しながら電流-電圧特性 (I-V 曲線) を測定した。また、光電変換効率 (IPCE) の波長依存性を測定し分光感度特性を評価した。

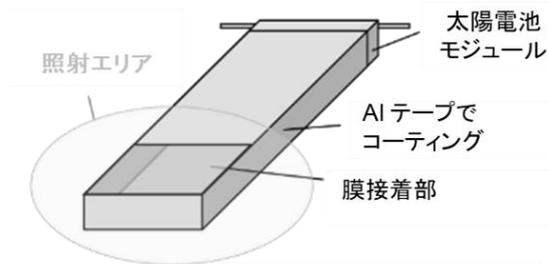


図3 実験用LSCの構成

3. 結果および考察

3.1 量子ドットの特性評価

図 4 に合成した CGS/ZnS QD の X 線回折 (XRD) プロファイルを示す。各回折ピークから、カルコパイライト型の CGS および閃亜鉛鉱型の ZnS に帰属された。なお、これらは回折パターンが近いために明確に区別することはできない。図 5 に透過型電子顕微鏡

(TEM) 像を示す。格子縞が見られるナノ粒子が観察された。平均粒子径は $2.4 \pm 0.3 \text{ nm}$ であった。高速 Fourier 変換 (FFT) 像で観測された 2 組のスポットは CGS の (112) 面および ZnS の (111) 面に帰属された。

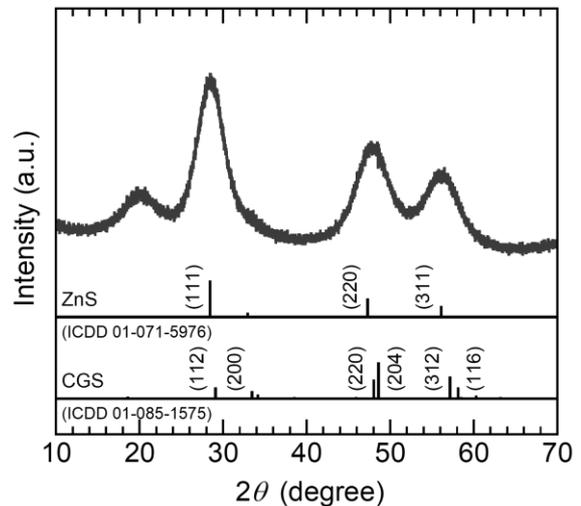


図4 合成試料のXRDプロファイル

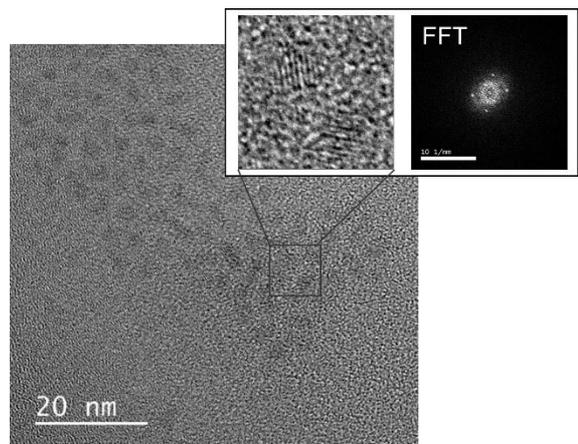


図5 合成試料のTEM像およびFFT像

図 6 に合成した CGS/ZnS QD のトルエン分散液の写真と励起 (PLE)・蛍光 (PL) スペクトルを示す。白色光下では無色透明であり、UV 光下では温白色の蛍光を示した。QD は 400 nm より短波長側の光を吸収した。これは QD のバンド間遷移による電子励起に帰属される。また、ブロードな PL ピークが観測された。これは CGS コアの Cu 欠陥による欠陥準位を介した放射緩和に帰属される。このような欠陥発光を示す QD は Stokes シフトが大きく、吸光ピークと PL ピークの重なりが小さい。LSC では蛍光が太陽電池に達する

までの光路長が長いので蛍光の再吸収によるエネルギー損失が起こりやすい。したがって蛍光の自己吸収が小さい蛍光体の利用が望ましく、CGS/ZnS QDはその点を満たすことがわかる。また蛍光量子収率は75%で十分に高い値であった。

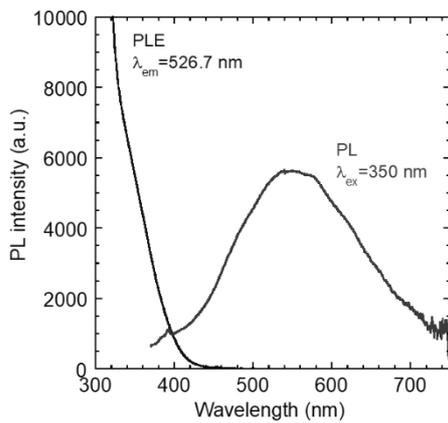
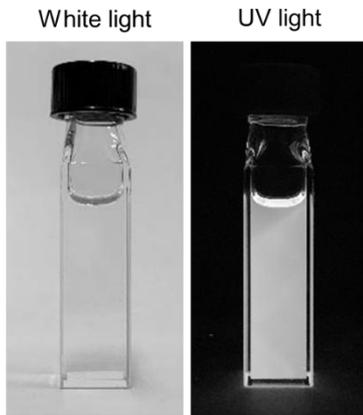


図6 QD分散液の写真とPLEおよびPLスペクトル

3.2 ナノコンポジット膜の特性評価

図7に作製したナノコンポジット膜の写真を示す。QDを含まないEVA樹脂ブランク膜は無色透明かつ蛍光を示さなかった。QD濃度が増大すると見た目に黄色に着色した。これはQDが青色光を一部吸収するためである。UV光下ではQDの蛍光が観測された。

図8にナノコンポジット膜の全光線透過スペクトルとPLスペクトルを示す。透過スペクトルでは、QDsの光吸収により400 nm以下で透過率の大幅な低下がみられ、QDs濃度の増大に伴いQDsの光吸収の増大が観測された。PLスペクトルではブロードなPLピークが580 nm付近に観測され、その強度はQDs濃度の増加に伴い単調増大した。より高いQD濃度の作製を試みたが、QDが凝集沈降して均一なナノコンポ

ジット膜が得られなかった。液中に分散するナノサイズの粒子は凝集しやすい。合成したQDは1-ドデカンチオールなどの立体障害を有する表面修飾剤が吸着しており、粒子間に斥力を与えることで分散安定性を保っている。しかし、過剰な濃度となると粒子間の平均距離が小さくなり、立体障害による斥力ポテンシャルの障壁を超えて粒子どうしが接近し、van der Waals力により凝集が起こるようになる。このためにQDの分散濃度には上限がある。本研究での実験条件では、均一なナノコンポジット膜が得られる上限から、QDの最大濃度を11.7 wt%とした。

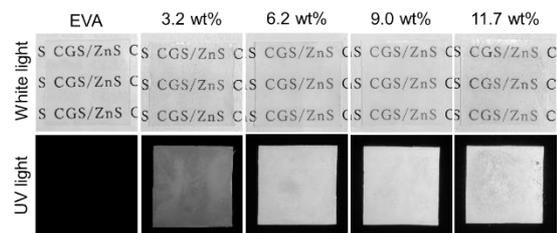


図7 QD濃度が異なるナノコンポジット膜の写真

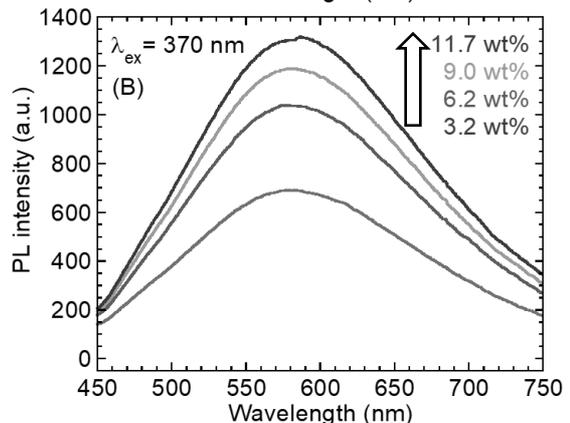
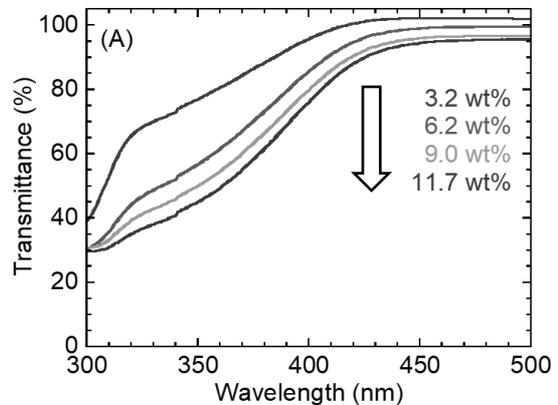


図7 膜試料の(A)全光線透過スペクトルと(B) PLスペクトル

3.3 LSCへの影響

ナノコンポジット膜を使用してLSCを構築し、発電特性を評価した。AM1.5G 疑似太陽光照射下でのI-V 曲線および短絡電流の変化を図8に示す。短絡電流(I_{sc})はQD濃度の増大に伴い単調増大した。光電流への依存性による開放電圧の変化も見られた。I-V 曲線からは電流、電圧、フィルファクターおよびエネルギー変換効率がわかるが、ナノコンポジット膜の光学特性がどのように寄与したかを調べることができない。そこで、発電性能の変化を詳細に解析するために分光感度特性を評価した。IPCE スペクトルを図9に示す。膜試料を設置していない状態で測定すると、約400 nm以下の光による発電がほとんど起きていなかった。太陽電池モジュールの封止材や導光板に使用したソーダガラス板の不純物イオンによる光吸収が起き、太陽電池セルに光が到達しなかったためである。また、約600 nmから長波長側にかけてIPCEの低下が見られた。これもソーダガラス板が含有する不純物イオンによる光吸収に起因する。EVA樹脂ブランク膜を接着しても外径は変化しなかった。一方、QDを含有するナノコンポジット膜を使用すると、全波長域で大きく発電性能が向上した。とくに約400 nm以下の波長域で発電が起きようになっており、これはこの波長域の光を吸収したQDが約580 nmの蛍光を発したためである。この可視蛍光は太陽電池モジュールの封止材やソーダガラスによりほとんど吸収されずに太陽電池セルに到達し、光電流の生成に寄与したと考えられる。また、QDが光を吸収しない波長域でも発電能力の向上が見られた。これは、膜中で凝集したQDが散乱した入射光の一部が太陽電池に到達し発電に寄与したためと推察される。

本研究はCGS/ZnS QDを使用した透明な蛍光ナノコンポジット膜がLSC 応用に有効であることを示した。また、QDの蛍光だけでなく散乱光も発電に重要な役割を果たすことが明らかとなった。本実験条件ではQDが凝集沈降するため高濃度化ができなかった。しかし、QD濃度を増大させるとより光の吸収量および蛍光強度が増大すると予想され、これにともないLSCの発電能力も向上すると考えられる。より高性能なLSCを作製するためには、QD 蛍光体の分散安定性の改善が必要と言える。

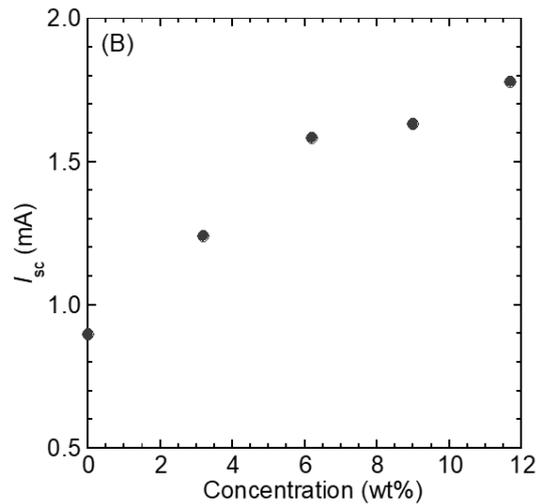
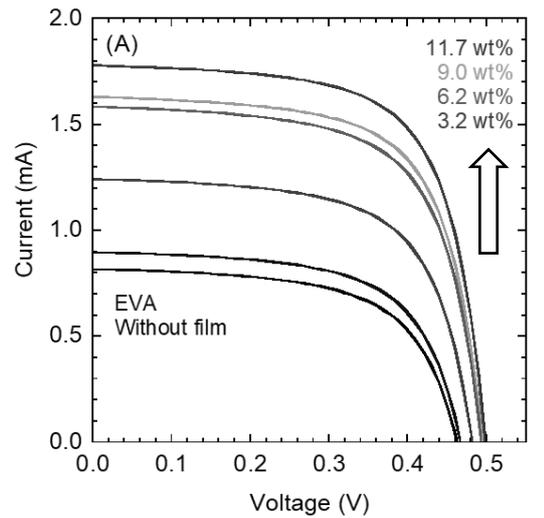


図8 (A) I-V 曲線および(B) 短絡電流の変化

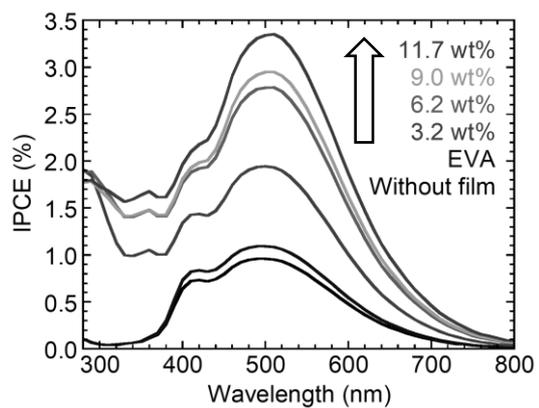


図8 IPCE スペクトルの変化

口頭発表

- [1] 磯 由樹, 磯部 徹彦, 太陽電池応用のための量子ドット蛍光体フィルムの開発, 応用物理学会応用電子物性分科会研究例会 (オンライン), 2023 年 11 月 【招待講演】.

参考文献

- (1) F. Meinardi, F. Bruni, S. Brovelli, Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics, *Nat. Rev. Mater.*, 2, 17072 (2017).
- (2) Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe, Effects of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Nanophosphors Spectral Down-Shifter on Properties of Monocrystalline Silicon Photovoltaic Module, *J. Electrochem. Soc.*, 159, J72-J76 (2012).
- (3) Y. Nakamura, Y. Iso, T. Isobe, Bandgap-Tuned $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ Core/Shell Quantum Dots for a Luminescent Downshifting Layer in a Crystalline Silicon Solar Module, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 3417-3426 (2020).
- (4) P. Song, S. Hase, S. Zhao, Z. Xu, Y. Iso, T. Isobe, Feasibility of Emission-Enhanced CsPbCl_3 Quantum Dots Co-Doped with Mn^{2+} and Er^{3+} as Luminescent Downshifting Layers in Crystalline Silicon Solar Modules, *ACS Appl. Nano Mater.*, 5, 2522-2531 (2022).
- (5) S. Hase, Y. Iso, T. Isobe, Bandgap-Tuned Fluorescent $\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$ Core/Shell Quantum Dots for Photovoltaic Applications, *J. Mater. Chem. C*, 10, 3523-3530 (2022).