

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246132

研究課題名(和文) 界面構造設計した高機能化ナノ粒子の太陽電池デバイスへの応用

研究課題名(英文) Application of interface structure designed functional nanoparticles for solar cell devices

研究代表者

神谷 秀博 (Kamiya, Hidehiro)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20183783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,500,000円、(間接経費) 10,050,000円

研究成果の概要(和文)：シリカナノ粒子表面にシリコンモノマー被覆を行った上で、重合反応させる二段階プロセスによりタンデム型固体接触太陽電池の接合用シート等に応用可能な柔軟性、耐久性の高いシリカナノ粒子分散ポリマーシート合成法を確立した。このシートは、量子効果を有する半導体ナノ粒子の分散も可能であり、波長変換による太陽電池の高性能化も期待できる。また、銀ナノ粒子の二段階表面改質法により色素増感型太陽電池への銀ナノ粒子の分散・充填性改善によるプラズモン効果の向上も確認した。リチウム電池負極原料グラファイト粒子表面へのCoOナノ粒子の被覆性向上に応用し、還元CVD反応による炭素系ナノ物質の高密度表面被覆に成功した。

研究成果の概要(英文)：Flexible and high permanence silica nanoparticles dispersed silicon polymer sheet preparation method was developed by 2 step silicon monomer coating on silica nanoparticles and polymerization process. This polymer sheet was applicable for adhesion layer of laminated type solid solar cell. Since semiconductor nanoparticles were able to be dispersed into this composite sheet, the performance of solar cell will be progressed by the wavelength conversion. Two step surface modification methods on silver nanoparticles promoted the plasmon effect of silver nanoparticles by the well distribution of nanoparticles into TiO<sub>2</sub> nanoparticles layer for dye sensitized solar cell. By the application of surface modification process on CoO nanoparticles for the precursor of carbon nanotube catalyst, the dense layer of carbon nanomaterials were formed on graphite particles for anode raw materials of Li ion battery.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ナノ粒子 ナノ複合体 界面設計 ナノ配列設計

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子、ナノ素材を用いたポリマー複合体は、タンデム型固体太陽電池の接合シートに、銀ナノ粒子は色素増感太陽電池のプラズモン増強効果を利用した発電効率向上など、様々な太陽電池関連部材への応用が期待されていた。しかし、ナノ粒子が分散したポリマー複合体は、一般に元のポリマーより柔軟性に欠け、脆性的になる欠点があり、接着層などで使用できるフレキシブルな複合体の製造は困難であった。また、銀ナノ粒子を用いたプラズモン増強効果を発現するナノ粒子の分散性や色素増感太陽電池内での構造の設計や配列制御法は、経験的に行われているだけで、機能を最大限に発揮する分散・配列設計法は確立されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究は、これまで代表者らが構築してきた微粒子、ナノ粒子の界面構造・機能設計法により分散性、配列性など自在に制御可能なナノ粒子、微粒子と関連プロセス基盤技術を用いて、量子効果などナノ粒子の光学的機能を最も有効に活用できると予測される太陽電池及び関連する複合素材の構造を精密に設計し、その機能を飛躍的に向上させることを目的とした。この目的のため、固体接触型太陽電池、色素増感型太陽電池、それぞれの分野で先端的研究を展開している研究者と連携し、各研究者が有する電池設計手法と、代表者の研究グループが有するナノ粒子及びその界面構造設計技術の融合による高エネルギー変換効率など優れた特性を有する太陽電池デバイスの創成と、それに必要なナノ粒子分散・配列設計法の研究技術基盤の確立を試みた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 基盤技術としてのナノ粒子分散設計・評価技術の体系的展開

太陽電池関連部材のナノ粒子を用いた高性能化に必要な基礎基盤技術として、1) 生成した界面構造による溶媒中での粒子凝集状態の評価法、2) 樹脂などへの複合化した際の界面構造や配列構造変化の評価法、を構築するための基本概念を検討する。この目的のため、表面構造を制御したシリカなどモデル粒子を用い、既存設備であるコロイドプローブAFMによるナノ粒子間相互作用の測定、IR, NMR, ラマンなどによる表面分子結合状態の解析結果と、液中粒子分散状態評価システムとの比較により検討する。

特に、ナノ粒子分散ポリマー複合体の合成では、ナノ粒子の分散設計のための表面改質剤の存在割合が、ナノ粒子の高い比表面積のため結果として多くなってしまいうため、複合体の中に表面改質剤が多量に残留する問題があった。そこで、ナノ粒子表面にポリマー原料となるモノマーを被覆し、分散性を促進したうえで重合する、二段階プロセスにより高濃度の粒子分散が可能な手法の確立を試みた。

また、希土類元素を含まない導電性ナノ粒子や、量子効果を有する半導体ナノ粒子の新規液相、気相合成法の開発も併せて試みた。特に液相合成法では錫系を対象に新規構造のナノ粒子の合成を試みた。これらの粒子についても、複合した接着用樹脂を開発するため、界面設計法の可能性を検討した。

#### (2) 機能設計したナノ粒子の太陽電池デバイス、Li電池等への応用可能性の検討

「ITO粒子複合透明導電性接着剤による積層型太陽電池」作製に必要な積層電池間に挟まれる導電性接着剤層の機能向上のため、分散粒子として使用するITO粒子の構造、粒子径制御を変え、耐熱性のあるシリカナノ粒子複合シリコン樹脂への複合化を試み、粒子分散した樹脂の電気的性質を評価した。

プラズモン効果を用いた色素増感型太陽電池については、表面修飾銀ナノ粒子、及び市販TiO<sub>2</sub>ナノ粒子から電池電極を製造し、電極細孔内への表面修飾銀ナノ粒子の有機溶媒中、及び電極細孔内への分散状態の評価を行い、TiO<sub>2</sub>塗膜中への銀粒子配列構造に及ぼす界面構造設計の影響を考察した。

さらに開発した表面修飾法の応用として、炭素系ナノ物質の触媒前駆体となるCoOナノ粒子の分散とLi電池負極原料となるグラファイト粒子表面への吸着制御に応用し、気相還元、CVD法による炭素系ナノ物質の高密度被覆法への応用展開を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) シリカナノ粒子分散シリコンポリマー複合体シートの開発

シリカナノ粒子表面にシリコンモノマー被覆を行った上で、重合反応させる二段階プロセスによりタンデム型固体接触太陽電池の接合シート等に応用可能な Fig. 1 に示すような柔軟性、耐久性を有するシリカナノ粒子分散ポリマーシート合成法を確立した。このシートは、量子効果を有する半導体ナノ粒子の分散も可能であり、波長変換による太陽電池の高性能化も期待できた。また、ITO粒子の分散により柔軟性、透明性を維持したままの導電性の向上も確認した。

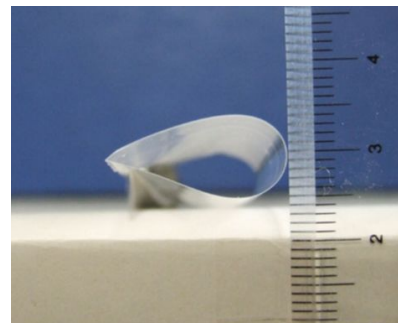


Fig. 1 柔軟性シリコンポリマーシート

#### (2) 銀ナノ粒子の二段階表面改質法によるTiO<sub>2</sub>電極層への分散挙動解析

銀ナノ粒子の二段階表面改質法により色素増感型太陽電池電極の製造工程での銀ナノ

粒子の分散及び電極内への浸透、充填性改善によるプラズモン効果の向上を確認した。本方法で製造する銀ナノ粒子は、表面改質により不安定性が増すため、再現性の良い粒子合成法、プロセスを検討した。

(3)コロイドプローブ AFM 法によるナノ粒子間相互作用に及ぼす表面修飾効果の解析  
ナノ粒子間相互作用を評価するため、数 $\mu\text{m}$ の球形ポリマー粒子の表面にナノ粒子を物理的複合法で固定化する方法を開発し、このナノ粒子表面被覆球形粒子を加圧成形により平板上に成形した Substrate とコロイドプローブにより表面間力を測定する手法を確立した。表面修飾分子構造等によるナノ粒子の分散挙動の変化が、相互作用の評価により説明できることを示した。

(4)新規錫酸化物ナノ粒子の液相合成  
液相合成過程で、有機分子を添加することにより特異な構造を有する酸化錫ナノ粒子の合成に成功し、構造の生成条件と導電性の関係を考察した。

(5)リチウム電池用負極材表面の炭素系ナノ物質被覆法への表面改質法の応用  
リチウム電池負極原料グラファイト粒子表面への CoO ナノ粒子の被覆性向上に応用し、気相還元により生成した Co ナノ粒子の CVD 反応により、Fig. 2 に示した炭素系ナノ物質の高密度表面被覆に成功した。この方法による大量生産を可能にするため、グラファイト微粒子を対象とした振動を用いた微粉流動層の設計を行い、流動性等の評価解析を行った。

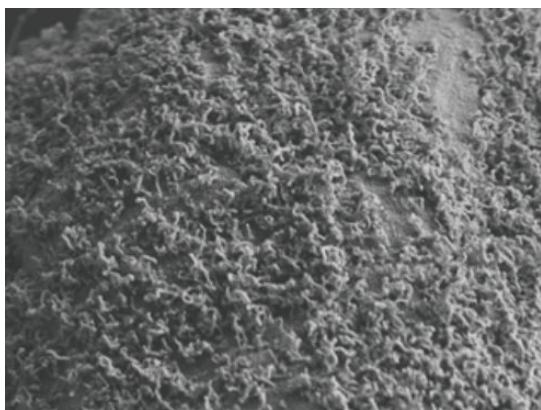


Fig.2 カーボンナノファイバー被覆グラファイトの SEM 画像

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

M. Gen, S. Ikawa, S. Sagawa, I. W. Lenggoro, Simultaneous deposition of submicron aerosols onto both surfaces of a plate substrate by electrostatic forces, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 12, 238-241 (2014), 10.1380/ejsnt.2014.238 (査読有)

Yosuke Nomura, Ilya V. Anoshkin, Chikaaki Okuda, Motoyuki Iijima, Yoshio Ukyo, Hidehiro Kamiya, Albert G. Nasibulin, and Esko I. Kauppinen, Carbon Nanotube /Nanofibers and Graphite Hybrids for Li-Ion Battery Application, 査読有, Journal of Nanomaterials, 2014, Article ID 586241

K. Kusdianto, M. Gen, I. W. Lenggoro, Area-selective deposition of charged particles derived from colloidal aerosol droplets on a surface with different hydrophilic levels, Journal of Aerosol Science, in print (2014) 査読有

Kenji Suzuoka, Kazuhiko Katoh, Yasunori Tabira, Isamu Yashima, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, Composites of SnO<sub>2</sub>/layered SnOx compounds and their electrical properties, RSC Adv., Vol 3, 2014, 22931-22934, 10.1039/c3ra43904f 査読有,

大森さやか, 飯島志行, 平野敬佑, 神谷秀博, ナノ粒子で架橋したシリコンポリマーシートの粒子濃度がシート物性に及ぼす影響, 粉体工学会誌, 査読有 Vol49(12), 2012, 876-882

Motoyuki Iijima, Sayaka Omori, Keisuke Hirano, Hidehiro Kamiya, Free-standing, roll-able, and transparent silicone polymer film prepared by using nanoparticles as cross-linking agents, Adv. Powder Technol., Vol 24(3), 2013, 625-631, 査読有 10.1016/j.appt.2012.11.011

Yoko Hanada, Shoichi Masuda, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous suspension by colloid probe AFM method, Adv. Powder Technol., Vol 24(5), 2013, 844-851, 10.1016/j.appt.2013.02.010 査読有

Ken Yoshioka, Tetsuya Okuda, Hisashi Fujii, Yoshihito Kamimoto, Hidehiro Kamiya, Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles aggregation in silicate thin coating films on photocatalytic behavior for antifouling materials, Adv. Powder Technol. 24(5), 886-890, 2013, 10.1016/j.appt.2013.05.010 査読有,

Motoyuki Iijima, M. Yamazaki, Y. Nomura, Hidehiro Kamiya, Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer by layer surfacemodification, Chemical Engineering Science, 85, 30-37, 2013 査読有

F. Fajarah, H. Setyawan, A. Nur, I. W. Lenggoro, Thermal stability of silica-coated magnetite nanoparticles prepared by an electrochemical method, *Advanced Powder Technology*, 24, 507-511 (2013), 10.1016/j.apt.2012.09.008 査読有,

Youske Nomura, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, Hydrophobic group functionalization of polyethyleneimine for controlling dispersion behavior of silicon carbide nanoparticles in aqueous suspension, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 3448-3454 (2012) 査読有

H. Setyawan, F. Fajarah, W. Widiyastuti, S. Winardi, I. W. Lenggoro, N. Mufti, One-step synthesis of silica-coated magnetite nanoparticles by electrooxidation of iron in sodium silicate solution, *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 1-9 (2012), 10.1007/s11051-012-0807-7 査読有

[学会発表](計 19 件)

桑原奈緒子, 飯島志行, 神谷秀博, 異なる凝集状態の高濃度微粒子サスペンション挙動の解析, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 17 日 ~ 2014 年 3 月 19 日, 慶応義塾大学(日吉キャンパス)

Hidehiro Kamiya, Youske Nomura, Murino Kobayakawa, Motoyuki Iijima, Ilya V. Anoshkin, Albert G. Nasibulin and Esko I. Kauppinen, Nanoparticle and nanomaterial dispersion behavior and packing structure control for applications in polymer composites and Li-ion batteries (Invited), THERMEC2013, Dec. 5, Las Vegas USA

Hidehiro Kamiya, Yousuke Nomura, Ilya V. Anoshkin, Chikaaki Okuda, Motoyuki Iijima, Yoshio Ukyo, Albert G. Nasibulin, and Esko I. Kauppinen, Nanoparticle and Carbon Nanomaterial coated fine particles prepared through colloidal and CVD combined process (invited), 5<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-5), Dec. 9-13, 2013, China

M. Iijima, H. Kamiya: Nanoparticle surface design for controlling their dispersion stability and processing functional composite materials (invited), The American Ceramic Society, 37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composite, Jan. 31, 2013 USA

宮崎駿人, 飯島志行, 神谷秀博, 伊原学, 配位子交換法による疎水性 Ag ナノ粒子の表面修飾条件が粒子分散安定性に及ぼす影響, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日 ~ 2013 年 3 月 19 日, 大阪大学(豊中キャンパス)

H. Kamiya: Nanoparticle and nanomaterial dispersion behaviour control for application in polymer composites and Li-ion batteries (Plenary), PARTEC 2013, April 25, Nurnberg, Germany

M. Iijima, S. Omori, M. Kimura, K. Hirano, H. Kamiya: Transparent Silicone Polymer Composite Films with Silica and Functional Nanoparticles (Invited), 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, June 4-7, 2013, USA

K. Suzuoka, K. Katoh, Y. Tabira, I. Yashima, M. Iijima, H. Kamiya: Preparation of SnO<sub>2</sub>/layered SnO<sub>x</sub> compound composites and their electrical properties, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, June 4-7, 2013, USA

M. Iijima and H. Kamiya: Controlling Stability of Functional Nanoparticles in Organic Solvents and Polymeric Materials: From Homogeneous Dispersion to Nano-scale Alignment, 12th International Conference on Ceramic Processing Science, Aug. 4-7, 2013, USA

H. Miyazaki, M. Iijima, M. Ihara and H. Kamiya: Effect of Surface Chemical Structure of Ag Nanoparticles on Supporting Behavior into TiO<sub>2</sub> Porous Films and their Optical Properties, 12th International Conference on Ceramic Processing Science, Aug. 4-7, 2013, USA

金澤賢次郎, 森安信彦, 飯島志行, 神谷秀博, 高速ローター・ステーターミキサーを用いたナノ粒子凝集体分散安定化, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4 日 ~ 2013 年 9 月 6 日, 信州大学(長野キャンパス)

M. Iijima, S. Omori, K. Hirano, H. Kamiya: Processing Silicone Polymers into Flexible and Transparent Nanocomposite Film: Nanoparticles as Cross-linkers and Functional Fillers, April 12, 2012 MRS

Spring Meeting, USA

H. Kamiya: Nanoparticle Aggregation and Dispersion Behavior Control for Material Processing (Invited), ModTech2012, May 24, 2012, Rumania

大森さやか, 飯島志行, 神谷秀博, 平野敬祐, ナノ粒子で架橋したシリコンポリマーシートの機能制御, 粉体工学会 2012 年春期研究発表会, 2012 年 5 月 22 日~2012 年 5 月 23 日, メルパルク京都 (京都府)

木村窓香, 飯島志行, 神谷秀博, 平野敬祐, ITO 微粒子を分散したシリコンポリマーシートの調製と機能評価, 第 47 回技術討論会 (粉体工学会・日本粉体工業技術協会), 2012 年 6 月 12 日~2012 年 6 月 13 日, 東京大学(駒場キャンパス)

桑原奈緒子, 飯島志行, 神谷秀博, 球形シリカ粒子の凝集状態による水系サスペンション粘度特性への影響, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 19 日~2012 年 9 月 21 日, 名古屋大学(東山キャンパス)

神谷秀博, 飯島志行, ナノ粒子の分散・集合状態制御と材料プロセスへの応用, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 19 日~2012 年 9 月 21 日, 名古屋大学(東山キャンパス)

江刺隼基, 飯島志行, 神谷秀博, 平野和希, 伊原学, Ag/シリカコアシェルナノ粒子の調製とチタニア膜への担持, 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 15 日~2012 年 3 月 17 日, 工学院大学(新宿キャンパス)

大森さやか, 飯島志行, 神谷秀博, 平野敬祐, ナノ粒子を架橋剤に用いた透明シリコンポリマーシートの調製, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 7 日~2011 年 9 月 11 日, 北海道大学(札幌キャンパス)

〔図書〕(計 1 件)

神谷秀博: 分散・塗布・乾燥の基礎と応用、テクノシステム、2014 年 3 月 (分担執筆)  
p.7-22, 65-71, 93-95

〔その他〕ホームページ等  
<http://www.tuat.ac.jp/~kamihide/index.h>

tml

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

神谷 秀博 (KAMIYA Hidehiro)  
東京農工大学 大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 20183783

### (2) 研究分担者

ウレット レンゴロ (WULED LENGGORO)  
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 10304403

鮫島 俊之 (SAMEJIMA Toshiyuki)  
東京農工大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 30271597

伊原 学 (IHARA Manabu)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 90270884

伏見 千尋 (FUSHIMI, Chihiro)  
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 50451886

飯島 志行 (IIJIMA, Motoyuki)  
横浜国立大学・大学院環境情報研究院・講師  
研究者番号: 70513745

酒井 幹夫 (SAKAI, Mikio)  
東京大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 00391342

稲澤 晋 (INAZAWA, Susumu)  
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 30466776