

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04721

研究課題名(和文) 金属 酸化物ナノ材料を複合化した高性能透明導電膜による太陽電池高効率化

研究課題名(英文) Formation of high-performance transparent conductive films by compounding metal and oxide nanomaterials for high efficiency photovoltaics

研究代表者

横山 俊 (Yokoyama, Shun)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：30706809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,500,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池の透明導電膜として使用されている、高性能だが、毒性、脆性、高コスト等の欠点を持つ酸化インジウムスズ(ITO)を代替するため、金属および酸化物ナノ材料の複合化による高性能かつITOの欠点克服した透明導電膜の形成を目的とした。潜在的に高い性能を有するCuナノワイヤに着目したが、その合成法、性能発現、安定性について様々な課題が存在していた。そこで本研究では、低環境負荷なCuナノワイヤの合成法を確立させ、透明導電膜の性能を向上させるため、形状および表面制御、さらに酸化物と複合化することでこれらの課題を克服し、初期目標であった光透過率85%以上、抵抗100 / 以下の膜を形成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー環境問題解決には、太陽電池が最重要技術の一つである。普及のためには、更なる高効率化と低コスト化が必要となる。電池構成部品である透明導電膜に着目すると、最も広く使用されているITOは、性能は高いが、高コストである等多くの課題が存在する。そこでITOよりも低コストかつ性能が高い透明導電膜を創出することによって、太陽電池の高効率化と低コスト化が望める。本研究では、その代替材料として、金属であるCuナノワイヤと酸化物の複合化によって、ITOを性能、価格ともに凌駕できる透明導電膜が形成できる可能性があることを示した。今後は、各ナノ材料の形状、表面、複合化を精密に制御し更なる性能向上を目指す。

研究成果の概要(英文)：We have examined to produce low cost, flexible and high-performance transparent conductive materials, replacing high cost, brittle and high-performance Indium tin oxide films for high efficiency photovoltaics. Although Cu nanowires (NWs) are promising materials, there are some problems about synthesis method, sizes and surfaces, and stability. In this study, we synthesize Cu NWs with controlled sizes based on an environmentally friendly synthesis method. In addition, the stability of the Cu NWs was improved by coating the Cu NW surfaces with metal oxide nanomaterials. The resultant Cu NW films achieved above 85% transmittance and below 100 / sheet resistance.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：Cuナノワイヤ 酸化物 透明導電膜 太陽電池応用 低環境負荷プロセス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は、エネルギー・環境問題が深刻化する社会において、資源問題(燃料枯渇)及び環境保全(CO₂排出低減)の両方に有効な最重要技術の一つである。現在普及を促進するために、太陽電池の高効率化および低コスト化が精力的に研究されている。太陽電池材料の中で、種々の太陽電池の透明導電膜として使用される酸化インジウムスズ(ITO)は希少であり、また真空かつ資源口スの大きなスパッタ法により成膜され、非常に高コストである。さらに ITO は脆性材料であることに加え、近年では ITO の毒性から厚労省が取り扱い作業による健康障害防止に関する技術指針を発表している。即ち、太陽電池普及には透明導電膜の ITO 代替が急務である。発想を転換すれば、ITO 以上に高性能・低コストな材料の創出により太陽電池の高効率化・低コスト化が望める。

2. 研究の目的

ITO の代替材料として、Cu ナノワイヤの透明導電膜応用が精力的に行われている。Cu ナノワイヤのネットワークを構築することで、ナノワイヤ同士が接触、ネットワーク全体として導電性を発現し、ワイヤの間隙から光が透過するため高い透明性を示す。また Cu の資源量は豊富なため安価であり、ナノワイヤはフレキシブル性にも優れ、In のような毒性も報告されていない。しかし、Cu ナノワイヤの合成法は、有機溶媒や、高温高压を必要とする高環境負荷・高コストな合成法が主であり、Cu 自体が低価格であっても、高コストな材料となる。また、ナノワイヤの性能を発現させるためには、形状や表面制御が必要となる。さらに、Cu ナノ材料の安定性は著しく低く、空气中で容易に酸化し、性能が劣化する。そこで、これらの問題を本研究で克服することで、ITO 以上に高性能かつ低コストな Cu ナノワイヤ透明導電膜を開発し、太陽電池の低コスト・高効率化を検討する。Cu ナノワイヤ透明導電膜性能は、ITO 代表性能として光透過率 85%以上、シート抵抗 100Ω/□以下を目標とする。

3. 研究の方法

(1)Cu ナノワイヤの低環境負荷合成と形状制御

研究代表者はこれまで、安全安価な水を溶媒として、Cu 錯体をビタミン C であるアスコルビン酸によって還元する低環境負荷・低コストな手法で Cu ナノ粒子を合成することに成功している。本合成法を発展させることで、Cu ナノワイヤの合成を試みる。具体的には、Cu 錯体が還元された後、結晶が成長する段階で、界面活性剤を特定面に吸着させ、異方成長させることが必要となる。そのため、界面活性剤の種類、投入量などによって結晶成長を制御し、低環境負荷・低コストな Cu ナノワイヤ合成を試みる。また、Cu ナノワイヤは透明導電膜性能として使用するためにはアスペクト比が高い、つまり細く長い、ことが必要である。そのため、Cu ナノワイヤの成長機構を解明し、アスペクト比の高いナノワイヤ合成を試みる。

(2)Cu ナノワイヤの表面制御と酸化物複合化による安定性付与

Cu ナノワイヤを用いて透明導電膜を形成するためには、ナノワイヤ同士が接触し、かつ光が透過するような状態のネットワークを形成する必要がある。ここで、ナノワイヤ表面には合成時の界面活性剤が残存することから、表面残存物の除去が必要となる。そのため、ナノワイヤ表面の処理法を開発することで、残存物を除去し、ナノワイヤ性能の向上を試みる。一方で、残存物を除去した場合、Cu ナノ材料表面は酸化され易いため、導電性が劣化する。そのため、ZnO などの酸化物を用いてナノワイヤ表面を被覆することで、性能および安定性への影響を検討する。

4 . 研究成果

(1)Cu ナノワイヤの低環境負荷合成と形状制御

研究代表者が開発した Cu ナノ粒子の合成法において、界面活性剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を用いて合成を行った場合、一部ナノワイヤの合成が確認されたため、PVP を用いた合成系において、Cu 濃度、pH、還元剤濃度などを詳細に制御し、ナノワイヤの合成を検討した。pH は Cu ナノワイヤの合成に大きく作用し、弱酸性領域ではナノワイヤが優勢に合成され、中性領域ではナノ粒子へと変化した。中性領域では Cu 表面は酸化物が安定となるため PVP が吸着せず、ナノ粒子が合成されるが、弱酸性領域では酸化物は存在できず、Cu 金属表面に PVP が吸着するため、ナノワイヤが成長することを明らかとしている。具体的には、弱酸性領域ではまず還元された Cu 原子は、10 面体を形成した後、ナノワイヤ側面である(100)面に PVP が吸着するため、(111)面に還元された Cu が成長することで、長さ方向に成長し、ナノワイヤを得ることが可能となった。次に、アスペクト比を向上させるためには、側面成長を抑制するためより強く(100)面に PVP が吸着することができれば、長さ方向に成長すると考え、重合度の異なる PVP を用いて合成を行った。重合度の異なる PVP を用いた場合、重合度が高くなるにつれて、アスペクト比が向上することが確認された。重合度が高い PVP ではナノワイヤ側面に PVP が強く吸着していると推測されたが、X 線光電子分光法(XPS)を用いて評価したところ、重合度による吸着状態には大きな変化は確認されなかった。一方で、重合度の高い PVP を用いた場合、溶液中の溶存酸素の値が大きく減少することを発見した。重合度の高い PVP を投入した場合、溶液は高い粘性を示すことから、大気中の酸素の反応溶液への溶解速度が減少したためだと考えらえる。弱酸性領域においても、Cu ナノワイヤ表面はわずかに酸化していることが XPS より確認されており、溶存酸素による表面酸化が PVP の吸着を阻害し、側面成長を促進させていると考えられる。そこで、合成雰囲気は大気環境下から、窒素雰囲気に変化させた場合、更なるアスペクト向上が確認された。以上から、低環境負荷な Cu ナノワイヤの合成およびアスペクト比向上に成功した。ただし、アスペクト比は現在 300 程度であり、十分な性能を引き出すには、600 以上が必要であるため、更なる制御が必要である。

(2)Cu ナノワイヤの表面制御と酸化物複合化による安定性付与

合成された Cu ナノワイヤを有機溶媒に分散させたインクを作成し、スピンコート、減圧濾過等を用いて、透明導電膜の形成を検討した。減圧濾過を用いてフィルターに堆積させた後、ガラス基板へ転写させた場合に最も薄い濃度かつナノワイヤ同士の接触が良好なナノワイヤ膜を得ることが可能であった。本膜は熱処理などを実施しない場合でも導電性を発現しているが、更なる性能向上のため、プラズマ処理、熱処理、溶液処理によるナノワイヤ表面保護剤の除去を行った。プラズマや熱処理では表面残存物を除去し、抵抗の低減は可能であるが、ナノワイヤの接触箇所には表面保護剤がわずかに残存するため、大きな抵抗低減には至らない。一方で、ヒドロキシ酸を用いて、減圧濾過時にナノワイヤを溶液を用いて処理手法を新しく開発することで、ナノワイヤ接触部を含め表面保護剤をほぼ完全に除去することに成功した。またヒドロキシ酸処理によって、保護剤に加え、わずかに存在するナノワイヤ表面の酸化物も除去可能であるため、シート抵抗を大きく低減することが可能となった。最終的に得られた Cu ナノワイヤ透明導電膜は当初の目標であった光透過率 85%以上、シート抵抗 100 Ω / 以下を達成することに成功した。しかし、ナノワイヤ透明導電膜は形成後、大気中で酸化するため徐々に抵抗が増大し、性能は劣化する。そのため、スパッタ法やゾルゲルもしくは金属錯体の分解などの溶液処理による ZnO の表面被覆を行った。スパッタ法によって ZnO をナノワイヤ表面に形成した場合、大気中においても

高い安定性を示す。一方で溶液法を用いた被覆では、処理中におけるナノワイヤ表面酸化、ZnO膜厚制御が不十分、などの性能が劣化する問題が顕在化した。上述のように、スパッタ法は高環境負荷であるため、理想的な状態の確認としては有用であるが、実際に透明導電膜を形成するには低環境負荷・低コストな溶液処理による酸化物被覆が望まれる。そのため、今後は低コスト・高性能・高耐久なCuナノワイヤ透明導電膜の形成を目指し、本研究で開発した溶液処理によるZnOの被覆をさらに発展させ、ナノワイヤ表面を酸化させず、膜厚が精密に制御された酸化物被覆を検討する必要がある。

本研究は当初3年計画として、3年目において実際の太陽電池にCuナノワイヤ透明導電膜を形成し、太陽電池性能や価格などを評価し、総括する予定であった。一方で、本研究から得られたCuナノワイヤ透明導電膜は高い性能を示した上に、形状や表面制御による性能向上の余地があり、更なる性能向上の可能性が示唆されている。また太陽電池の透明導電膜として実用化するためには、高い耐久性を付与してから応用することが必要であり、本研究で開発した溶液処理手法を用いての酸化物被覆によって可能であることが示唆されている。そこで、本研究の研究計画最終年度前年度応募を行い、基盤(B)「Cuナノワイヤを基軸にした高性能・高耐久な透明導電膜の創製と太陽電池応用」に採択されたことから、新しく研究計画を構築し、低コスト・高性能・高耐久なCuナノワイヤ透明導電膜の形成について現在研究進行中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shun Yokoyama, Kenichi Motomiya, Balachandran Jeyadevan, and Kazuyuki Tohji	4. 巻 531
2. 論文標題 Environmentally friendly synthesis and formation mechanism of copper nanowires with controlled aspect ratios from aqueous solution with ascorbic acid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 109-118
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcis.2018.07.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shun Yokoyama, Ippei Suzuki, Kenichi Motomiya, Hideyuki Takahashi, KazuyukiTohji	4. 巻 545
2. 論文標題 Aqueous electrophoretic deposition of citric-acid-stabilized copper nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 93-100
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2018.02.056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yokoyama Shun, Kimura Honoka, Oikawa Hiroki, Motomiya Kenichi, Jeyadevan Balachandran, Takahashi Hideyuki	4. 巻 583
2. 論文標題 Surface treatment of Cu nanowires using hydroxy acids to form oxide-free Cu junctions for high-performance transparent conductive films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 123939 ~ 123939
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2019.123939	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yokoyama Shun, Nozaki Junpei, Motomiya Kenichi, Tsukahara Norihito, Takahashi Hideyuki	4. 巻 591
2. 論文標題 Strong adhesion of polyvinylpyrrolidone-coated copper nanoparticles on various substrates fabricated from well-dispersed copper nanoparticle inks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 124567 ~ 124567
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2020.124567	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計13件(うち招待講演 0件/うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Shun Yokoyama, Kenichi Motomiya, Balachandran Jeyadevan, and Kazuyuki Tohji
2. 発表標題 Synthesis of Cu nanowires using ascorbic acid in aqueous solution and their applications for flexible transparent conductive films
3. 学会等名 The Electrochemical Society AiMES2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 遠藤 拓也、横山 俊、本宮 憲一、高橋 英志、田路 和幸
2. 発表標題 エステル化反応を用いた金属ドーブZnOナノ粒子の合成と透明導電膜への応用
3. 学会等名 資源・素材2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 及川 大輝、横山 俊、本宮 憲一、高橋 英志、田路 和幸
2. 発表標題 アスコルビン酸水溶液におけるCuナノワイヤのアスペクト比制御
3. 学会等名 資源・素材2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yokoyama , K. Motomiya, B. Jeyadevan , K. Tohji
2. 発表標題 Synthesis of Cu nanowires with high aspect ratios using ascorbic acid in aqueous solution for high-performance transparent electrodes
3. 学会等名 5th Nano Today Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名	Shun Yokoyama, Ippei Suzuki, Tatsuichiro Nakamoto, Kenichi Motomiya, Kai Takayuki, Hideyuki Takahashi and Kazuyuki Tohji
2. 発表標題	Electrophoretic deposition of Cu NPs for fabricating conductive patterns in aqueous solution
3. 学会等名	9th International Conference on Materials for Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年	2017年

1. 発表者名	Shun Yokoyama, Kimura Honoka, Hiroki Oikawa, Kenichi Motomiya, Hideyuki Takahashi, Balachandran Jeyadevan and Kazuyuki Tohji
2. 発表標題	Removal of capping agent and oxide on copper nanowire surfaces in aqueous citric acid solution for high-performance transparent conducting films
3. 学会等名	3rd international conference on applied surface science (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Shun Yokoyama, Kenichi Motomiya, Balachandran Jeyadevan and Hideyuki Takahashi
2. 発表標題	Surface coating of Cu nanowire with ZnO using ammine-hydroxo zinc complexes for stable and high-performance transparent conductive films
3. 学会等名	Materials research society 2019 Fall meeting (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Takuya Endo, Shun Yokoyama, Kenichi Motomiya and Hideyuki Takahashi
2. 発表標題	Synthesis of Ga-Doped ZnO Nanocrystals Using Esterification Reaction for High-Performance Transparent Conductive Films
3. 学会等名	Materials research society 2019 Fall meeting (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 Hiroki Oikawa, Shun Yokoyama, Kenichi Motomiya and Hideyuki Takahashi
2. 発表標題 Rapid Synthesis of Copper Nanowires with High Aspect Ratios in Ascorbic Acid Aqueous Solution
3. 学会等名 Materials research society 2019 Fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 及川 大輝、横山 俊、本宮 憲一、高橋 英志
2. 発表標題 アスコルビン酸水溶液中における高アスペクト比Cuナノワイヤの高速合成
3. 学会等名 資源・素材2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 遠藤 拓也、横山 俊、本宮 憲一、高橋 英志
2. 発表標題 エステル化反応から合成される金属ドーピングZn0ナノ粒子のドーピング制御と透明導電膜への応用
3. 学会等名 資源・素材2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 ほのか、横山 俊、本宮 憲一、高橋 英志
2. 発表標題 高安定かつ高性能な透明導電膜形成を目指したCuナノワイヤの表面制御
3. 学会等名 資源・素材2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野崎 純平、横山 俊、本宮 憲一、高橋 英志
2. 発表標題 高密度なCu配線を目指したCuナノ粒子と基板界面の化学相互作用の制御
3. 学会等名 資源・素材2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 銅ナノワイヤの製造方法	発明者 横山俊、高橋英志、 田路和幸、下位法 弘、公文翔一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-154657	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ジャヤデワン バラチャンドラン (Jeyadevan Balachandran)	滋賀県立大学・工学部・教授 (24201)	
研究協力者	高橋 英志 (Takahashi Hideyuki)	東北大学・環境科学研究科・教授 (11301)	