

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H04324

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Fabrication of high performance and high durability transparent conductive films based on Cu nanowires and their applications to solar cells

研究代表者

横山 俊 (Shun, Yokoyama)

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) 10,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、銅ナノワイヤを用いて低コスト・高性能・高耐久な透明導電膜の創製とその太陽電池応用を目的とした。代表者の開発した低環境負荷なナノワイヤの合成法において、透明導電膜の性能を決定するナノワイヤの縦横(アスペクト)比を130から最大760まで増加させることに成功し、ナノワイヤ透明導電膜の性能をITOと同程度まで向上することに成功している。更に、銅ナノワイヤは酸化しやすく大気中において性能は即座に劣化することから、低環境な手法による銀や金属酸化物の被覆手法を開発したことで、耐久性も向上し、高温高湿条件下において300時間以上の耐久性を発現させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池の透明導電膜として酸化インジウムスズ(ITO)が主に使用されるが、Inの希少性や毒性の観点から、代替材料の開発が急務であるが、未だITOより優れる材料はない。その中で、銅ナノワイヤは潜在的に高性能が予測され、低コストであることから代替が期待されている。銅ナノワイヤの低コストおよび性能を引き出すには、低コストな合成法においてナノワイヤのアスペクト比を増加させることに加え、ナノワイヤの表面酸化による性能低下を抑制することが必要不可欠であった。そこで、本研究では代表者が独自に開発した合成において、アスペクト比増加と低コストな表面被覆法を開発し、銅ナノワイヤの問題点を克服することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to fabricate low-cost, high-performance, and highly durable transparent conducting films using copper nanowires and to apply the nanowires to solar cells as the transparent conductive films. In the green synthesis method we developed, the aspect ratio of the nanowires, which determines the film performances, was increased from 130 to 760, and the performance of the transparent conductive film using the nanowire was successfully improved to the same level as that of ITO. Since copper nanowires are easily oxidized and their performance degrades immediately in air, we developed green coating methods using silver and metal oxides, which also improves durability, and succeeded in achieving high durability of more than 300 hours under high temperature and humidity conditions.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：銅 ナノワイヤ 太陽電池 透明導電膜 アスペクト 酸化 被覆

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最重要技術の一つであるが、現在は十分普及しておらず、最大の障害は太陽電池のコストにある。そのため、高温・複雑なプロセスから形成される高コストな Si 系の太陽電池から、安価かつ豊富な元素を用いて塗布といった簡易な手法で形成可能な塗布型太陽電池が模索されている。しかし、塗布型太陽電池においても光吸収層以外は未だ安価な手法で形成することが難しい。特に、太陽電池構成材料の一つである透明電膜に使用される酸化インジウムスズ(ITO)は希少かつ毒性も報告されており、その形成手法は高温や真空が必要なプロセスなため非常に高価となる。透明導電膜として様々な物質が研究開発されているが、いずれも ITO 以上に高性能かつ安価な材料は開発されていない。その中で、銅ナノワイヤは潜在的に高い性能が期待され、銅は地球上の埋蔵量も豊富で比較的安価であることから、ITO の代替材料の有力な候補である。しかしながら、銅ナノワイヤの主流な合成法は、高温、高圧、毒性の高い試薬などを必要としており、得られる銅ナノワイヤは結果として高コストな材料となり、銅の安さを活かせていない。また、銅ナノワイヤを透明導電膜へ利用するためには、性能向上に必要不可欠なナノワイヤの形状制御に加えて、ナノワイヤ同士を接触させて導電性を確保するため、ナノワイヤの表面制御が必要であった。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまで、低環境負荷な銅をはじめとした種々のナノ材料の合成法を開発しており、銅ナノワイヤに関しても、水溶液中で温和な還元剤など毒性の低い試薬を用いて銅前駆錯体を還元して銅ナノワイヤを得る液相還元法を開発してきた。しかしながら、この手法で得られる銅ナノワイヤは、性能を決定する銅ナノワイヤの縦横(アスペクト)比が低い。また、本合成手法に限らず銅ナノワイヤは銅結晶を界面保護剤などを用いて異方成長させて合成するため、表面の保護剤除去と除去後に露出される銅は容易に酸化するため他の材料による被覆が必要であった。そこで、本研究では代表者の開発した合成法において、ITO 同等以上の性能を発現できると予測されているアスペクト比 600 以上のナノワイヤの合成と銅ナノワイヤの表面制御による性能発現とその維持を目的とした。

3. 研究の方法

(1)高アスペクト比な銅ナノワイヤの合成

低環境負荷合成法では、銅前駆錯体をアスコルビン酸で銅へ還元し、銅が核生成と成長する段階において、界面活性剤が特定の結晶面へ吸着することで、ナノワイヤへと成長する。高アスペクト比つまり細く長いナノワイヤを合成するためには、特定面へ強く吸着する保護剤を使用することで直径方向への成長を抑制し、長さ方向への成長を促進させることが必要である。また還元速度が速い条件では還元される銅が多くなり、界面活性剤による吸着前に特定面に銅が析出・成長し直径方向に成長することが予測されるため、速度制御も重要となる。そのため、界面活性剤の選定に加えて、還元速度を制御することで、アスペクト比の増加を試みた。

(2)銅ナノワイヤの表面制御

銅ナノワイヤを用いて透明導電膜を形成するにはナノワイヤ同士を接触させてネットワークとなった膜とすることが必要となる。ただし、銅ナノワイヤ表面には(1)で使用するポリビニルピロリドン(PVP)が吸着しているため、ナノワイヤとナノワイヤの接触部に PVP が存在するこ

とになり、導電性が阻害されるため PVP の除去法の開発が必要となる。更に、PVP を除去することによって、一時的にナノワイヤ同士の接触が実現されたとしても、銅は酸化安定性が低く、大気中では容易に酸化するため、今度は酸化物によって導電性は大きく減少することとなる。そのため、PVP 除去後には安定かつ導電な物質による被覆が必要となる。これらの界面活性剤の除去と被覆法もこれまで高温、真空、高エネルギーが必要な物理的手法が採用されているが、それでは前述したように銅の低価格を活かすことができない。そのため、本研究では、合成法と同様に水溶液中における銅の表面反応を利用した PVP 除去法および被覆手法の開発を試みた。

4．研究成果

(1)高アスペクト比な銅ナノワイヤの合成

重合度の高い PVP を用いることでより強く PVP は銅ナノワイヤの成長段階で特定面へ吸着し、アスペクト比が増加することがわかった。しかし、PVP のみの制御ではアスペクト比は 300 程度が限界で、それ以上に増加させることは出来なかった。これは、銅ナノワイヤの成長段階で、還元反応速度が速い、つまり銅の還元量が多いため PVP が特定面へ吸着するよりも前に還元された銅が特定面へ析出し、直径方向に成長していることが示唆された。そこで、銅ナノワイヤの核生成の段階で反応速度を増加させることで核の量を増加させ、成長の段階では反応速度を減少させ銅の還元量を低下させることで、直径方向よりも長さ方向に優先的に成長させる多段階反応制御法を導入した。反応速度は反応温度によって制御可能であることから、反応速度を増加させる領域では高温に、減少させる領域では低温になるように制御した。その結果、直径方向の抑制と長さ方向への成長に成功し、アスペクト比は 500 程度まで増加した。500 以上に成長できない理由は反応溶液中の銅源が全て消費されることにあったため、反応速度を低く制御可能な範囲で銅源を追加することによって最終的に目標としていた 600 を超え、760 程度のアスペクトの銅ナノワイヤを合成することに成功した。

(2)銅ナノワイヤの表面制御

銅ナノワイヤは合成後にナノワイヤのインクを用意したのち、インクを減圧濾過によってフィルター上に堆積させた後目的基板に転写する、減圧濾過転写法によってネットワーク膜を形成することが出来る。この減圧濾過時に、フィルター上にナノワイヤを堆積させた後に、水溶液を濾過システムへ注ぐことで水溶液によってナノワイヤの表面で化学反応おこすことが可能である。銅ナノワイヤは、pH-電位線図より酸性では銅もしくは銅が溶解した状態として、中性、アルカリ性領域では酸化物として存在することが安定となる。そこで、PVP を除去するために、一度中性の水溶液と反応させ表面を酸化させることで銅の金属表面に吸着している PVP を除去し、その後酸性の水溶液で処理を行うことによって酸化物を溶解させ、ナノワイヤの表面が金属銅となるような制御を検討した。その結果、ヒドロキシ酸、特にクエン酸を用いた場合、中性付近のクエン酸水溶液で処理することで表面がわずかに酸化され PVP を除去可能であり、PVP 除去後に酸性のクエン酸水溶液で処理を行うと酸化物は除去され、クエン酸が銅表面にわずかに残存し、酸化への耐性も示した。またこの残存するクエン酸層は極めて薄く、ナノワイヤの接触阻害もわずかであり、処理後に転写して形成した銅ナノワイヤネットワーク膜は高い導電性を示した。しかしながら、この性能は室温、大気中で酸化によって数時間で失われることも確認した。

そこで、クエン酸処理の後に、クエン酸水溶液に銀イオンを微量に溶かした溶液によって処理することでガルバニック置換反応によって、表面への銀被覆を検討したところ、クエン酸および

銀濃度、反応温度を制御することによって非常に速度の速いガルバニック置換反応を制御することに成功し、銀を均一に被覆することに成功した。この銀被覆された銅ナノワイヤは室温、大気環境下では全く劣化せず、100 以上の高温下や高温高湿環境(85℃、85%RH)の条件下において、300 時間以上性能を維持可能であった。

本研究は当初 4 年計画として、4 年目において開発に成功した透明導電膜を用いて塗布型太陽電池を形成、性能を評価し、ナノワイヤ透明導電膜によるコストと性能への効果を総括する予定であった。しかし、本研究内で上記に記述した減圧濾過時のナノワイヤ処理における研究成果の中で、ある条件下において銅ナノワイヤ表面の酸化物が完全に除去されて、非常に高い導電性を示すことを見出だした。更に、ナノワイヤのアスペクト比制御の中で、アスペクト比を増加させるだけでなく、直径と長さを制御できるようになり、適切な形状の銅ナノワイヤと銅ナノ粒子の複合化によって、複合材料のインクを塗布して低温で焼結させることで銅の金属電極を形成可能であることを見出だした。塗布型太陽電池について、透明導電膜の他に、集電用の金属電極も塗布では形成されていないことから、これらの新たな発見を活かして、高性能な透明導電膜と金属電極を形成することで完全な塗布型太陽電池が形成可能であると考えた。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)「酸化物フリーCu ナノワイヤが実現する完全塗布型太陽電池」に採択されたことから、新しく構築した研究計画に従って現在研究進行中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Yokoyama Shun, Nozaki Junpei, Umemoto Yuta, Motomiya Kenichi, Itoh Takashi, Takahashi Hideyuki | 4. 巻 625 |
| 2. 論文標題 Flexible and adhesive sintered Cu nanomaterials on polyimide substrates prepared by combining Cu nanoparticles and nanowires with polyvinylpyrrolidone | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects | 6. 最初と最後の頁 126907 ~ 126907 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.126907 | 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 - |
| 1. 著者名 Yokoyama Shun, Umemoto Yuta, Motomiya Kenichi, Itoh Takashi, Takahashi Hideyuki | 4. 巻 611 |
| 2. 論文標題 Control of galvanic replacement reaction between Cu nanowires and Ag species under vacuum filtration for transparent conductive films with long-term durability | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects | 6. 最初と最後の頁 125809 ~ 125809 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2020.125809 | 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 Umamoto Yuta, Yokoyama Shun, Motomiya Kenichi, Itoh Takashi | 4. 巻 651 |
| 2. 論文標題 One-pot multi-step synthesis of high-aspect-ratio Cu nanowires based on an environment-friendly manner for low-cost and high-performance transparent conductive films | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects | 6. 最初と最後の頁 129692 ~ 129692 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2022.129692 | 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 Koga Hiromi, Yokoyama Shun, Motomiya Kenichi, Yokoyama Koji, Takahashi Hideyuki | 4. 巻 660 |
| 2. 論文標題 Adhesive Cu@Ag core-shell nanowires on polymer-coated glass substrates for fabricating transparent conductive films with durability against spin coating | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects | 6. 最初と最後の頁 130804 ~ 130804 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2022.130804 | 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5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 梅本雄太、横山俊、高橋英志 |
| 2. 発表標題 液相還元法によるCuNWsの合成と還元速度の多段階制御による高アスペクト比化 |
| 3. 学会等名 資源素材学会 資源・素材 2021(札幌) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 古賀広見、横山俊、高橋英志 |
| 2. 発表標題 熱処理を必要としない銅ナノワイヤによる透明導電膜の形成 |
| 3. 学会等名 資源素材学会 資源・素材 2021(札幌) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 福岡 薫、横山俊、高橋英志 |
| 2. 発表標題 アンモニア水溶液中のZn錯体脱水によるZnO薄膜の低温形成 |
| 3. 学会等名 資源素材学会 東北支部春季大会 2021 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 梅本雄太、横山俊、高橋英志 |
| 2. 発表標題 水溶液中における銅ナノワイヤの精密合成 |
| 3. 学会等名 資源素材学会 東北支部春季大会 2021 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 梅本雄太、横山俊、高橋英志 |
| 2. 発表標題 水溶液中における銅ナノワイヤの精密合成 |
| 3. 学会等名 第13回 資源・素材学会 東北支部 若手の会 |
| 4. 発表年 2020年～2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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 分担 者 | 伊藤 隆 (Itoh Takashi) (40302187) | 東北大学・学際科学フロンティア研究所・准教授 (11301) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|