産学連携オンラインマッチングEXPO
2020年12月15（火）－17日（木）

性能を向上させるナノ粒子への表面加工技術

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

JKA Social Action
競輪とオートレースの補助事業

競輪の補助事業
本研究は、競輪の補助を受けて実施しました。

未来の低炭素社会に必須な太陽電池と蓄電池

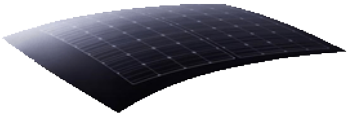
環境省 Ministry of the Environment

http://evoryushun.com/zeh.html

NEDO 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

TOYOTA Panasonic

太陽電池



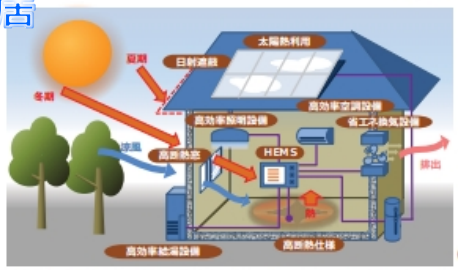
ゼロエネ住宅（ZEH）・ゼロエネビル（ZEB）

出典：資源エネルギー庁にて作成

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

住居



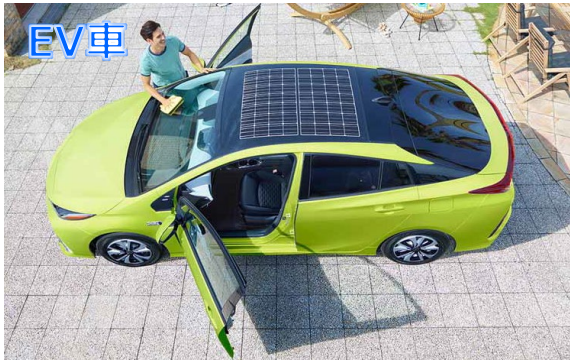
（イメージ図）

ビル

（イメージ図）

ZEH・ZEB：年間の一次エネルギー消費量がネットでゼロになる住宅・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/



https://www.solar-partners.jp/pv-eco-informations-52685.html

リチウムイオン二次電池

https://news.goo.ne.jp/article/clicccar/trend/clicccar-20170310-451620.html

【創エネの課題】

住宅・商業施設：シリコン太陽電池が利用されており、**発電効率が理論限界に到達**

自動車：シリコン太陽電池が利用されており、**軽量・フレキシブル化が必要**

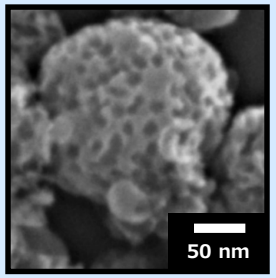
【畜エネの課題】

負極材料：高容量化が可能なシリコンを使用した場合、リチウムイオンの挿入による**体積膨張の発生**により**充放電サイクル寿命が短い**

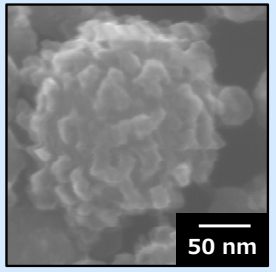
【本技術での取り組み】

創エネである太陽電池と**畜エネ**であるリチウムイオン蓄電池の低コスト化と高性能化

- **発電・蓄電に有益なナノ構造体**
- **ナノ粒子表面のナノデザイン加工技術（微細孔・微細突起の制御技術）の確立**



Siナノ多孔粒子



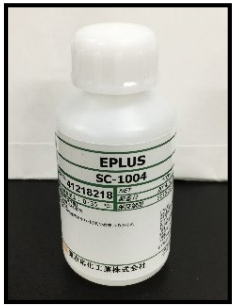
Siナノ金平糖粒子

本技術内容（材料創製）

安価かつ簡便な金属触媒を用いたウェットエッチングプロセス手法の採用

シリコンナノ粒子
（100 nm）

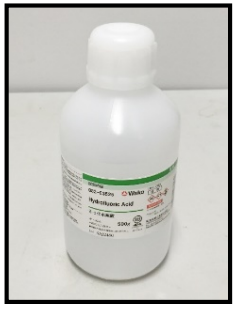
リン含有添加剤



ボロン含有添加剤

不純物添加剤

金属触媒



フッ化水素酸

過酸化水素

硝酸

エッチング溶媒

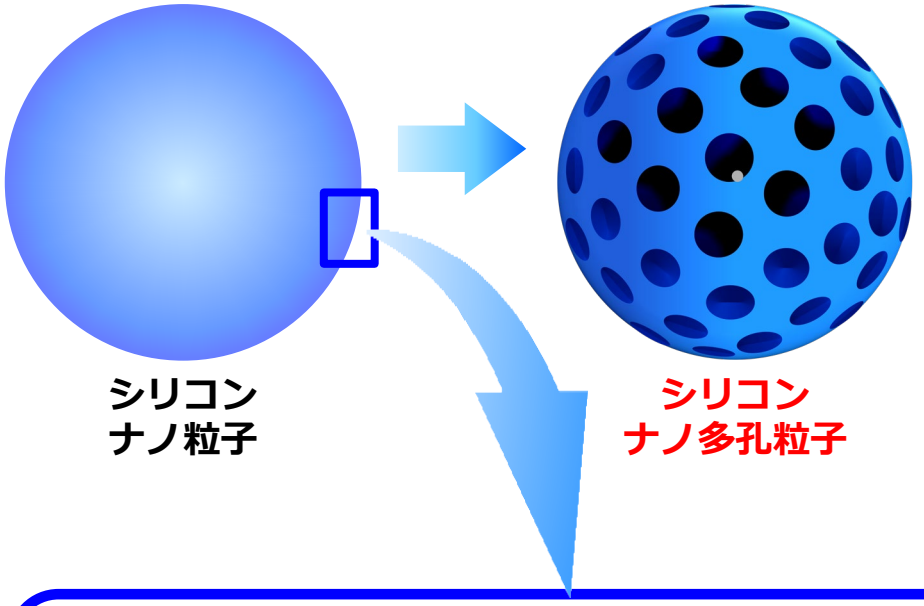
ナノ粒子分散

超音波ホモジナイザー装置

熱拡散

高温加熱装置

本技術を用いたナノ多孔粒子の形成方法の特長

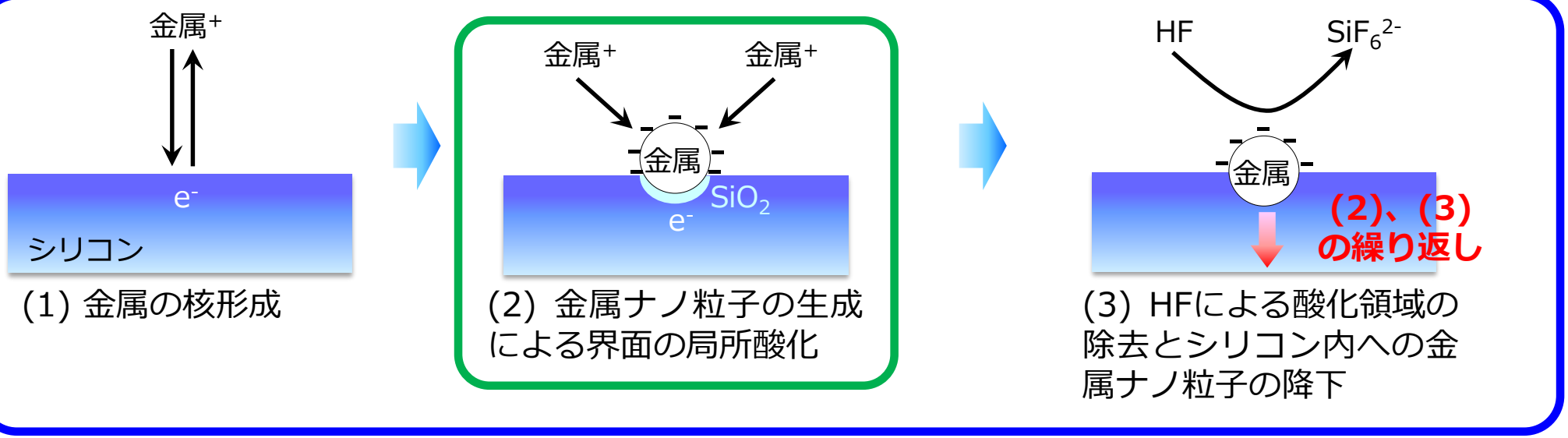


金属イオンの還元反応に注目!!

シリコン内に存在する**電子数の制御**

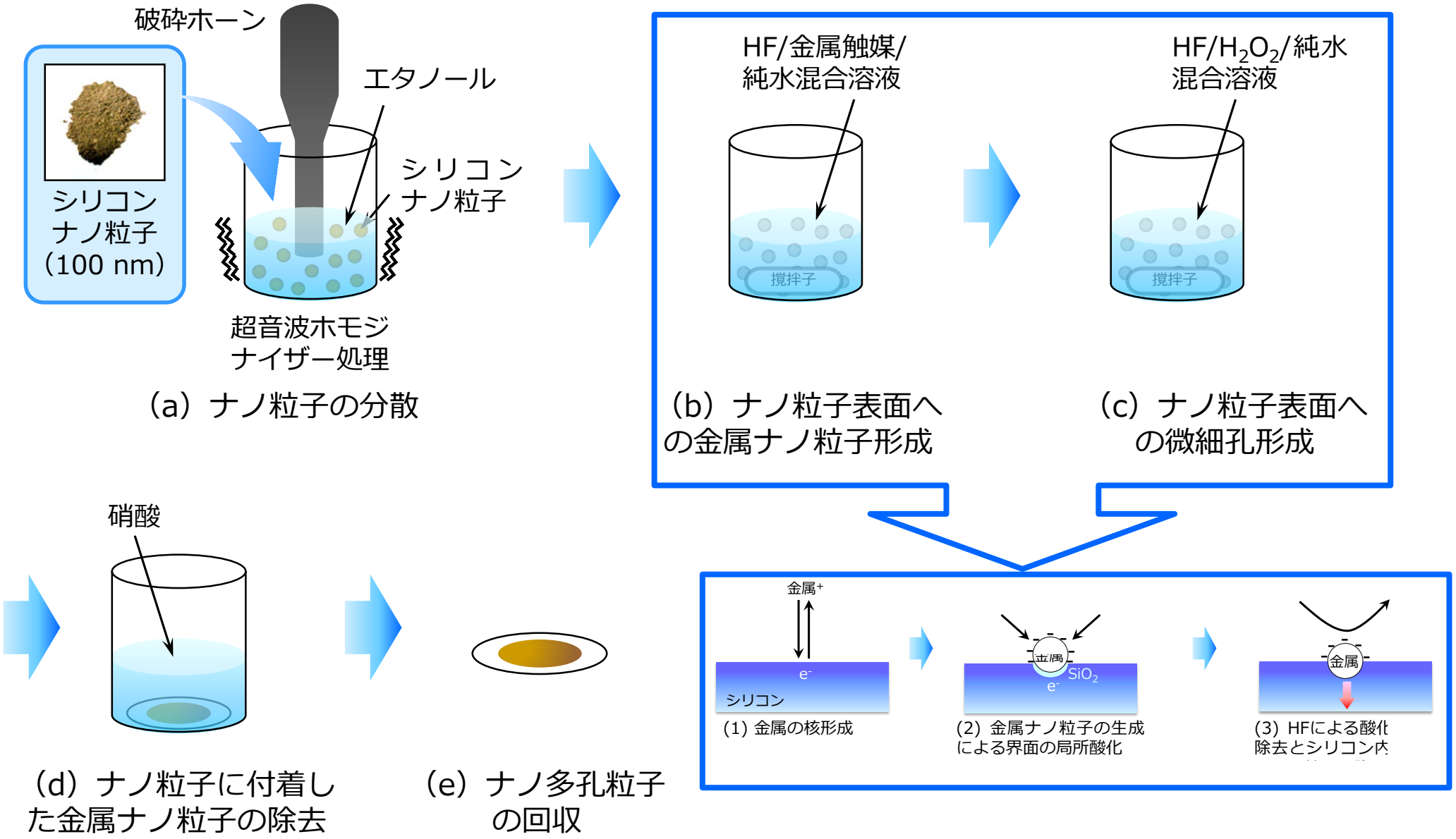
電子数 ⇨ **多数**：**リン**添加
少数：**ボロン**添加

微細孔形状の制御が可能

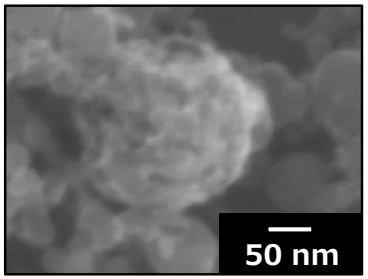
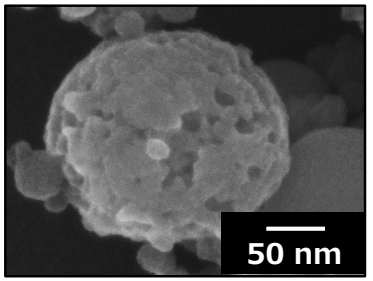
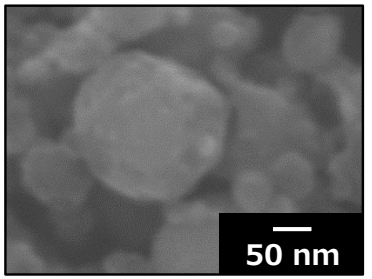
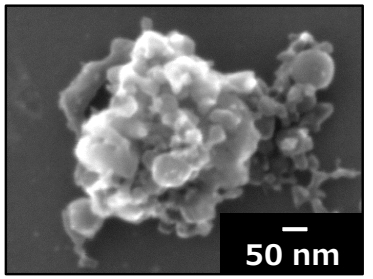
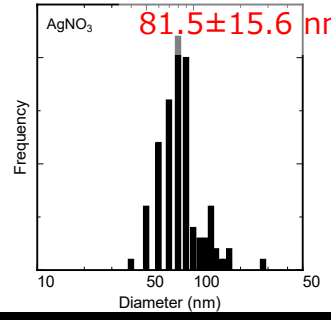
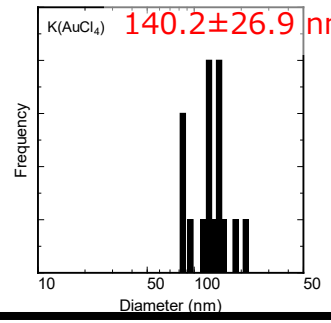
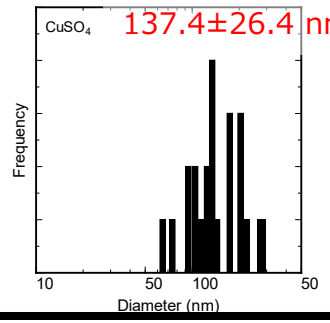
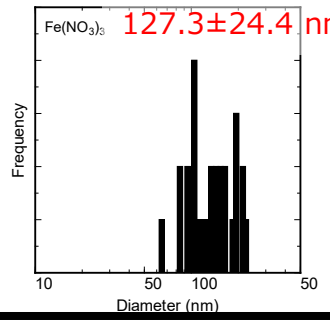


本技術を用いたナノ多孔粒子の形成方法

不純物添加しない場合



不純物添加なしのナノ多孔粒子の形態観察

	金属触媒			
	銀触媒（$AgNO_3$）	金触媒（$K(AuCl_4)$）	銅触媒（$CuSO_4$）	鉄触媒（$Fe(NO_3)_3$）
SEM像				
粒径分布				

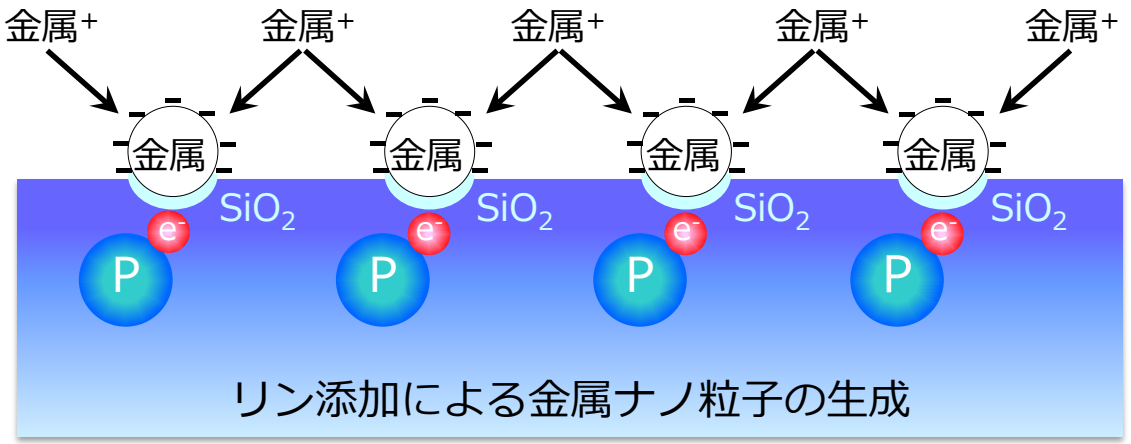
金属触媒	**銀触媒（$AgNO_3$）**	金触媒（$K(AuCl_4)$）	銅触媒（$CuSO_4$）	鉄触媒（$Fe(NO_3)_3$）
平均細孔径 (nm)	**32.1**	23.5	21.2	22.2
比表面積 (m^2/g)	**78.2**	61.9	87.8	67.7
多孔率 (%)	**61.1**	48.8	52.7	53.8

高多孔度のナノ粒子創製に成功

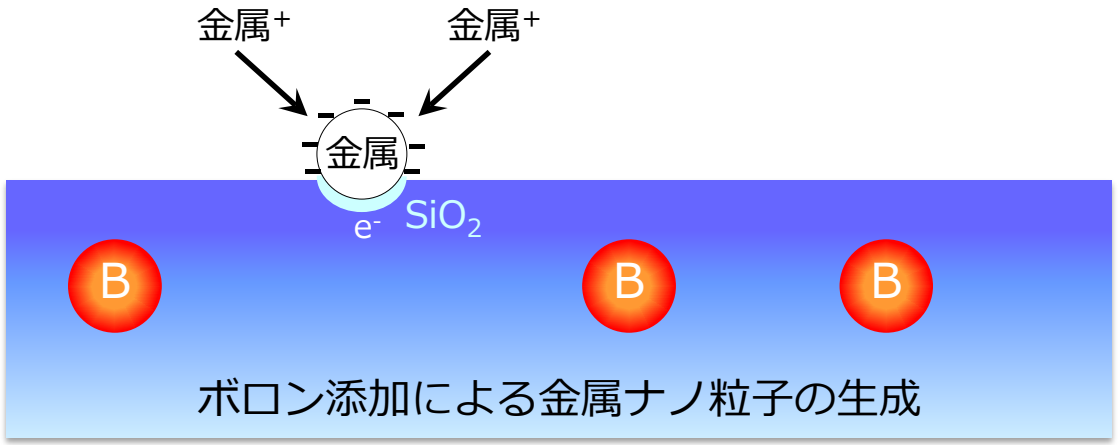
本技術による微細孔形状の可変方法

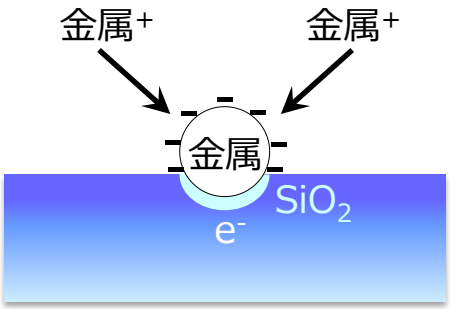
シリコン内の**電子数の制御**

リン添加



ボロン添加





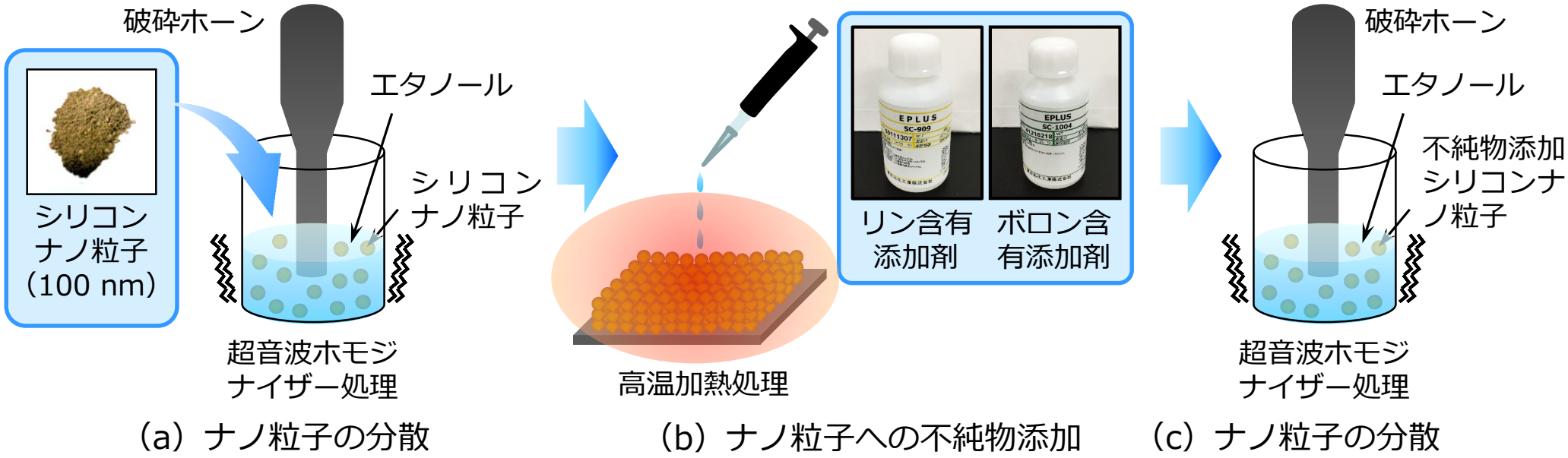
(2) 金属ナノ粒子の生成による界面の局所酸化

電子の存在する領域で**金属イオンの生成が活性化**

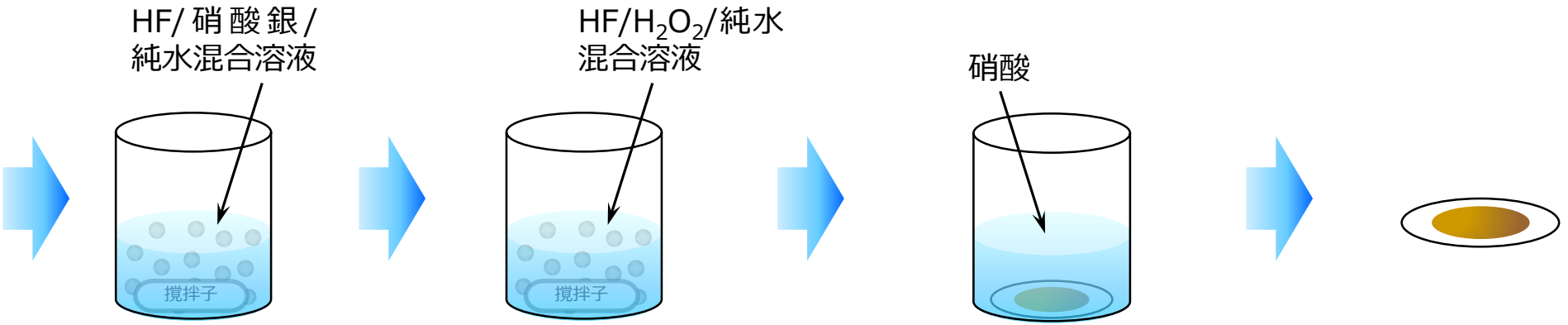
微細孔形状の制御を達成

本技術を用いたナノ多孔粒子の形成方法

リン・ボロン不純物を添加した場合



（a）ナノ粒子の分散　（b）ナノ粒子への不純物添加　（c）ナノ粒子の分散



（d）ナノ粒子表面へ
の銀ナノ粒子形成

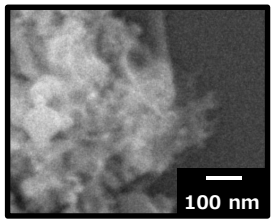
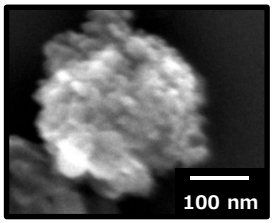
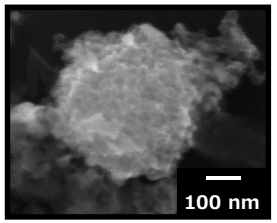
（e）ナノ粒子表面へ
の微細孔形成

（f）ナノ粒子に付着
した銀ナノ粒子の除去

（g）ナノ多孔粒子
の回収

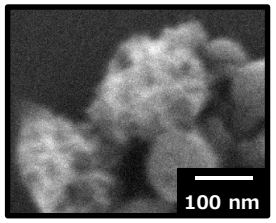
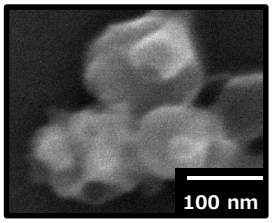
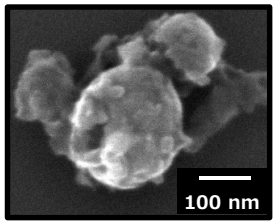
不純物添加したナノ多孔粒子の形態観察

リン添加

加熱温度		
900℃	1000℃	1100℃
		

加熱温度 (℃)	900	1000	**1100**
不純物原子	リン		
平均細孔径 (nm)	25.4	27.3	**23.7**
比表面積 (m^2/g)	22.8	16.7	**35.6**

ボロン添加

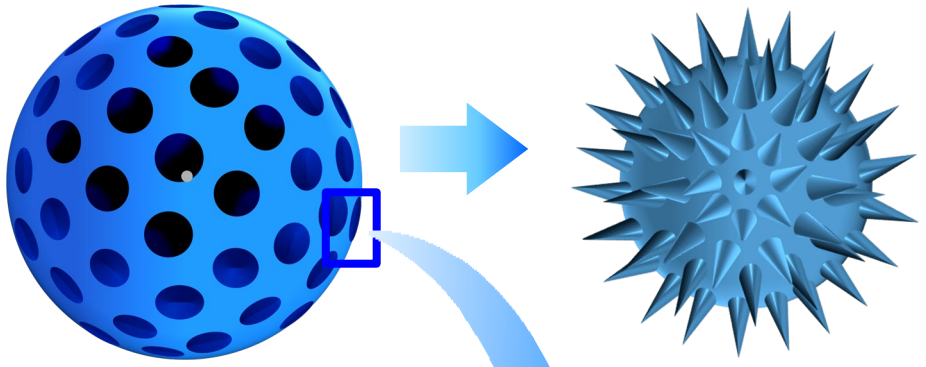
加熱温度		
900℃	1000℃	1100℃
		

加熱温度 (℃)	**900**	1000	1100
不純物原子	ボロン		
平均細孔径 (nm)	**49.9**	38.5	35.7
比表面積 (m^2/g)	**40.3**	34.3	33.9

不純物添加による**微細孔形状の制御**に成功

本技術を用いたナノ金平糖粒子の形成方法の特長

シリコンの酸化反応に注目!!



シリコンの**微細孔領域の制御**

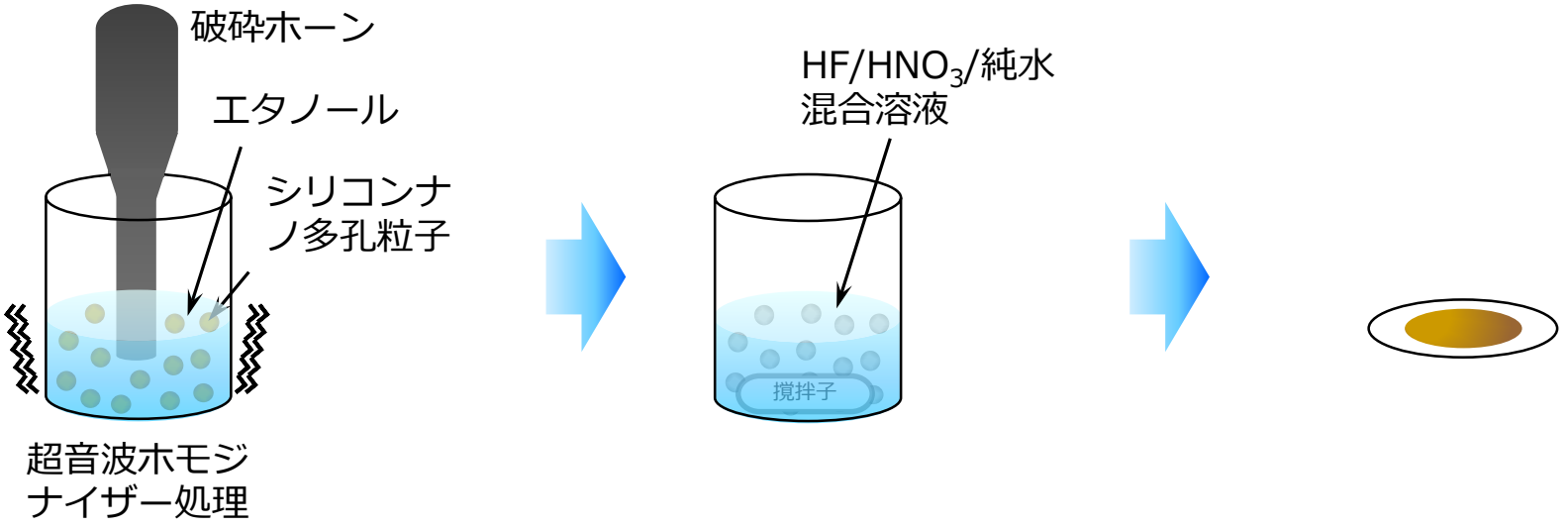
微細孔領域 ⇨ **大**：**ボロン**添加
小：**リン**添加

微細突起形状の制御が可能

酸化反応 $3Si+4\mathbf{HNO_3}\rightarrow 3SiO_2+4NO+2H_2O$

溶解反応 $SiO_2+6\mathbf{HF}\rightarrow H_2SiF_6+2H_2O$

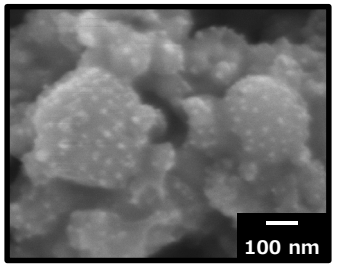
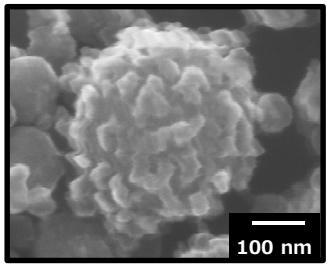
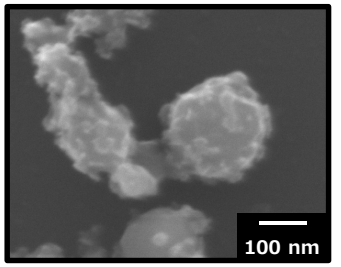
本技術を用いたナノ金平糖粒子の形成方法と形態観察



（a）ナノ多孔粒子の分散

（b）ナノ多孔粒子表面の酸化・溶解処理

（c）ナノ金平糖粒子の回収

リン添加	未添加	ボロン添加
		

小 ← 細孔径 → 大

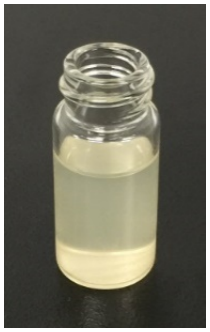
細 ← 突起形態 → 荒

微細突起形状のナノ粒子創製に成功

本技術内容（太陽電池応用）

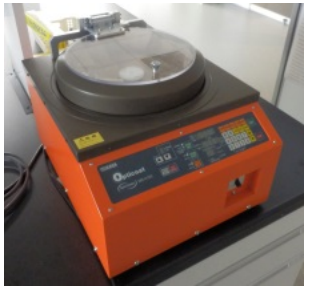
無機/有機太陽電池の製造方法

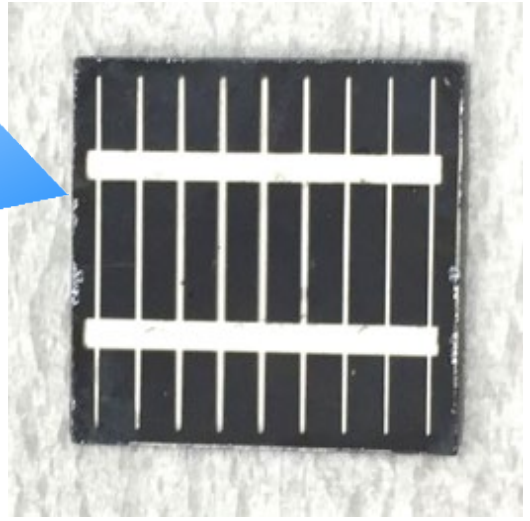
シリコンナノ多孔粒子の分散液



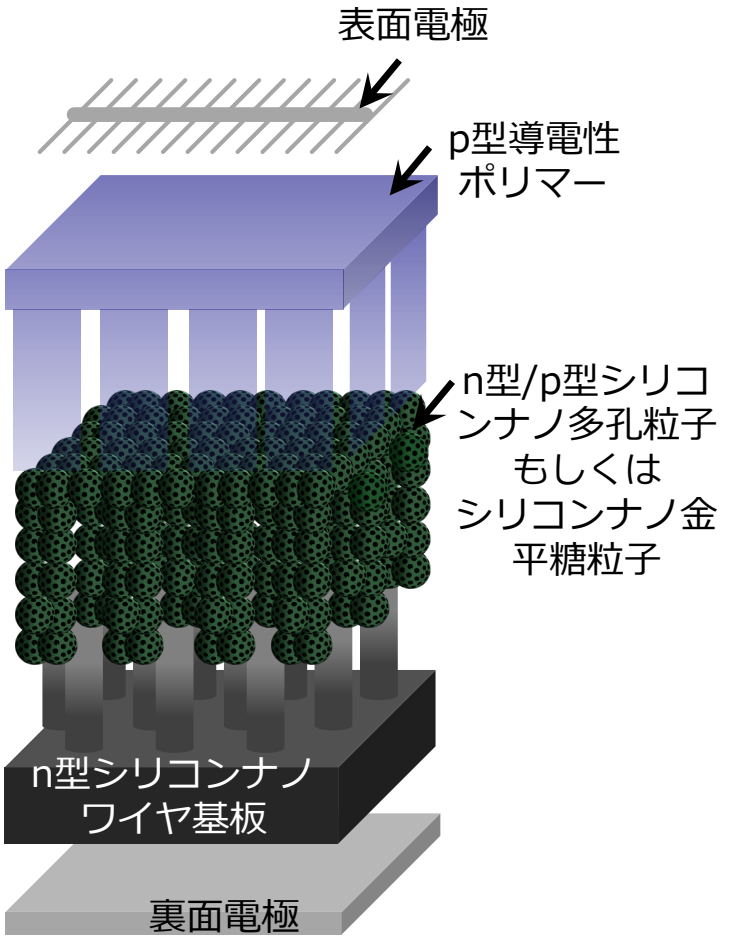
導電性ポリマー PEDOT:PSS

スピンコーター





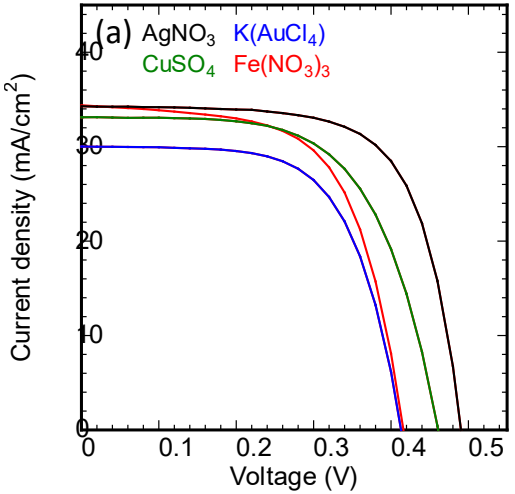
作製した太陽電池の実物写真

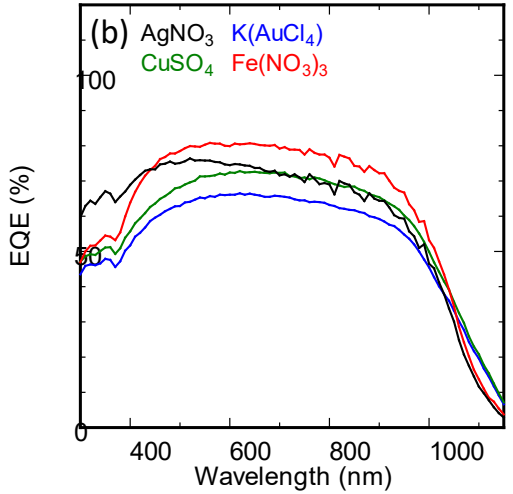


ナノワイヤ構造の基板を用いた太陽電池

無機/有機太陽電池の性能評価

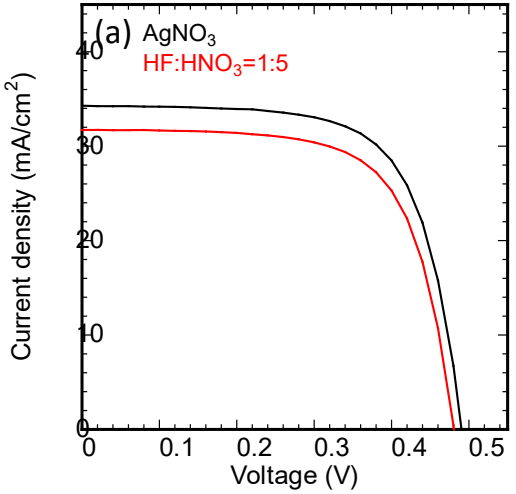
シリコンナノ多孔粒子を用いた太陽電池

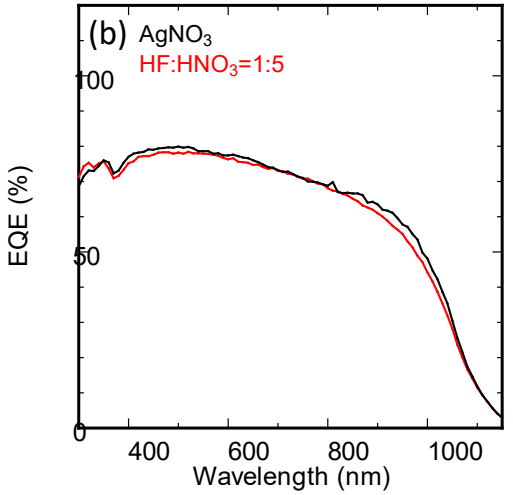




金属触媒	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
銀触媒	**34.3**	**0.490**	**0.682**	**11.5**
金触媒	30.0	0.413	0.641	7.95
銅触媒	33.1	0.461	0.617	9.41
鉄触媒	34.4	0.416	0.625	8.94

シリコンナノ金平糖粒子を用いた太陽電池



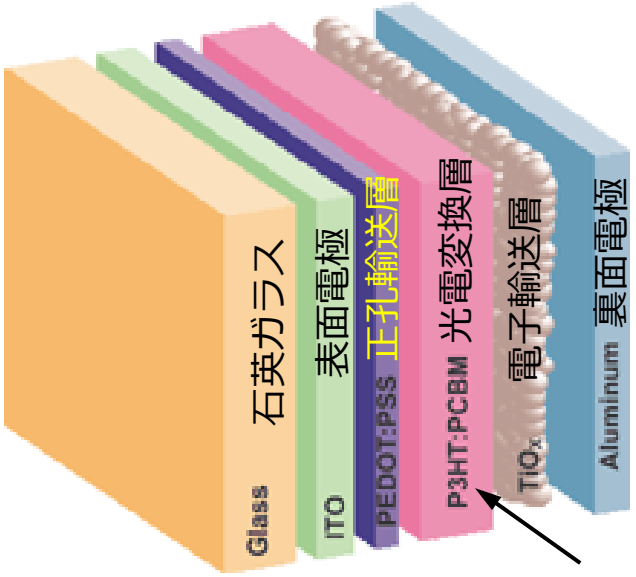


材料	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
ナノ金平糖粒子	31.7	0.481	0.680	10.4

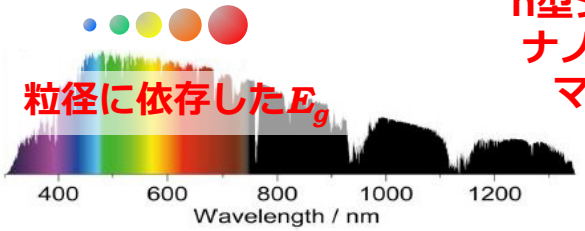
高発電効率化に成功

ナノ構造体を利用した無機/有機太陽電池

高汎用性太陽電池として期待される有機系太陽電池



n型シリコンナノ多孔粒子/ナノ金平糖粒子とp型ポリマーのハイブリッド化



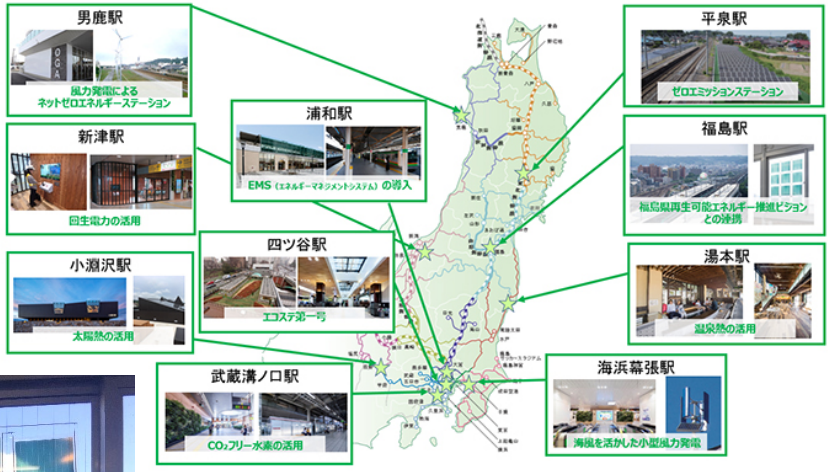
電気自動車

ダイムラー社（ドイツ）

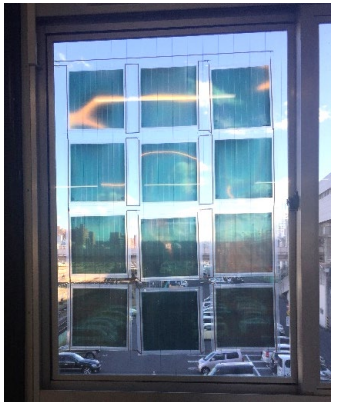
http://news.livedoor.com/article/detail/5836037/

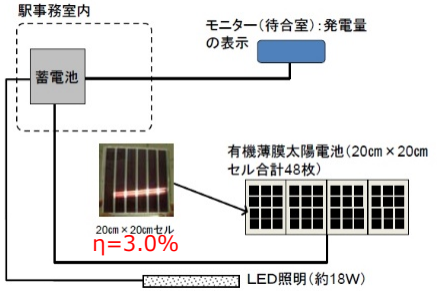
ルーフ・サンシェード

JR



https://www.jreast.co.jp/eco/ecostation/





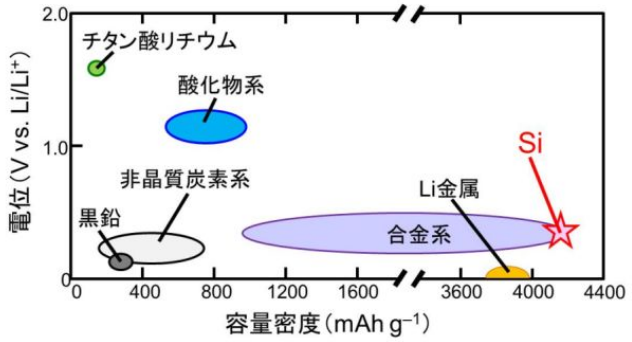
http://monoist.atmarkit.co.jp/mn/articles/1201/26/news097.html

シリコンナノ複合粒子の導入により**pn界面の拡張と光吸収率の増大による高い発電効率を実現**

本技術内容（リチウムイオン二次電池応用）

負極材料の電位と最大容量の比較

主な負極材料の電位と放電容量密度の関係



□ 重量あたりの容量密度

黒鉛: 372 mAh g^{-1}

⇒ Si: ~3600 mAh g^{-1} ($Li_{3.75}Si$)

Si: ~4200 mAh g^{-1} ($Li_{4.4}Si$)

約10倍!!

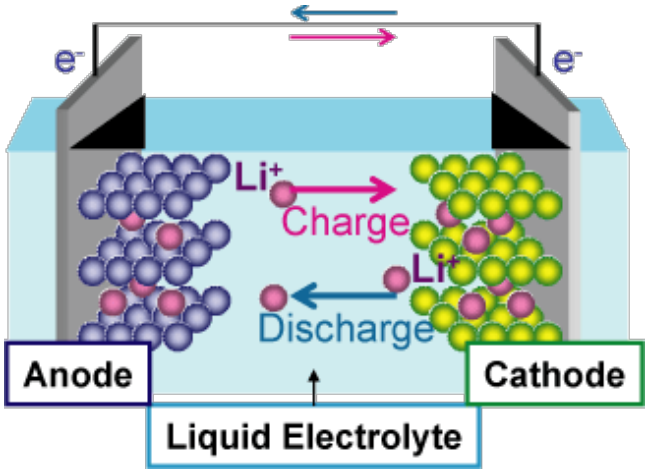
□ 体積あたりの容量密度

LiC_6: 500 mAh cc^{-1}

⇒ $Li_{4.4}Si$: ~2000 mAh cc^{-1}

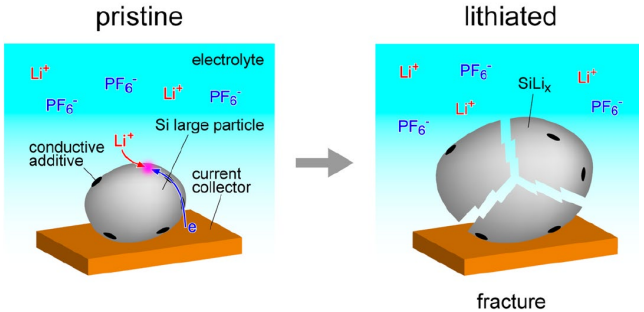
約4倍!!

https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/fcm/research-SiNP2.html

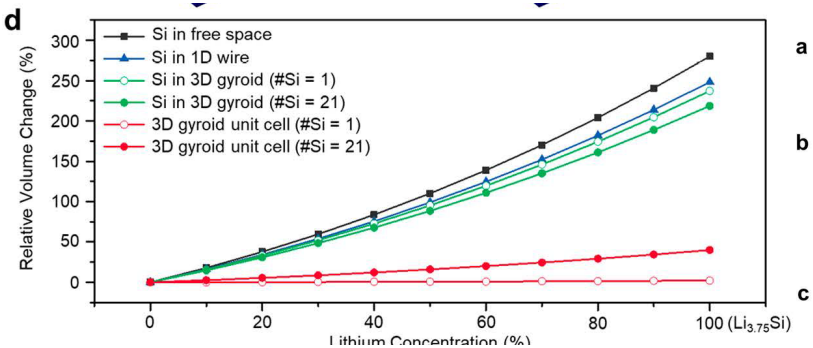


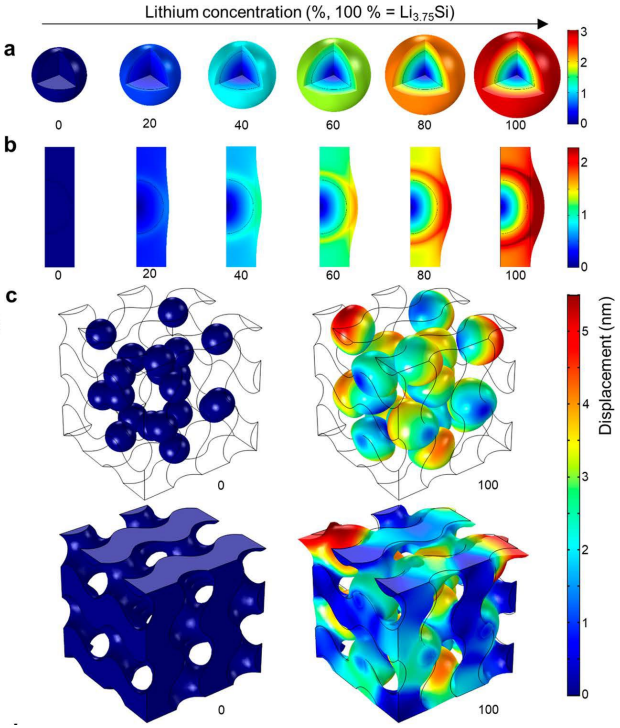
リチウム含有金属酸化物（$LiCoO_2$）　　グラファイト

http://inorg777.apchem.ues.tmu.ac.jp/japanese/research/lithiumintro.html



T. Wada et al.; Nano Lett., 14, 4505-4510, 2014





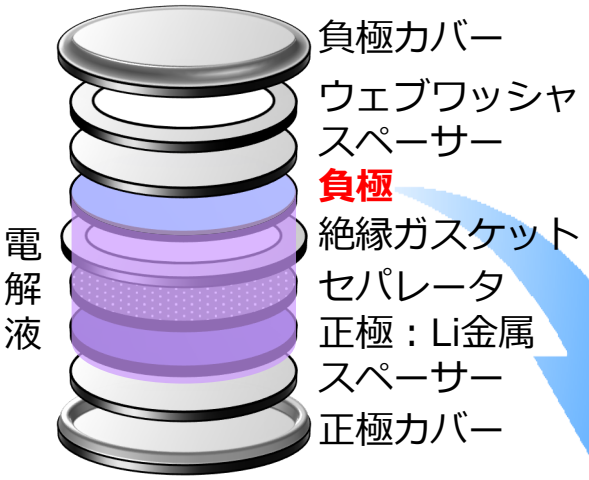
シリコンの体積膨張の緩和

充放電サイクル寿命の改善には…

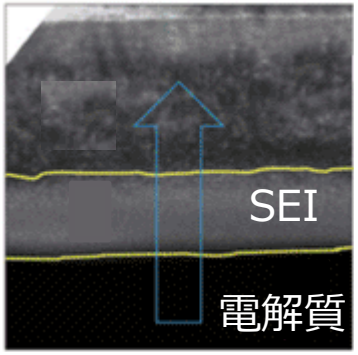
シリコン領域内に異物を混入できる**空間が必要**

J. Lee, Y. Yamauchi, M.-S. Park, J. H. Kim, et al.; ACS Nano, 13, 9607-9619, 2019

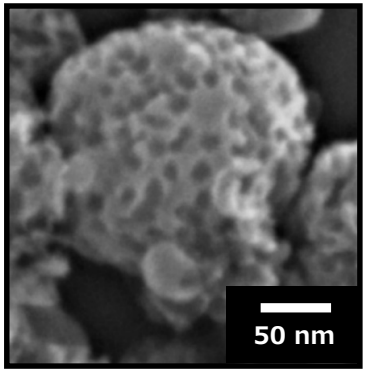
負極の形態観察

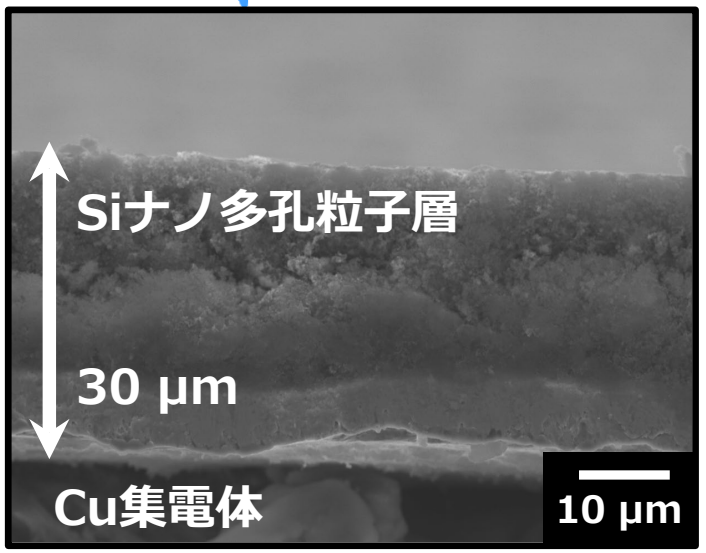


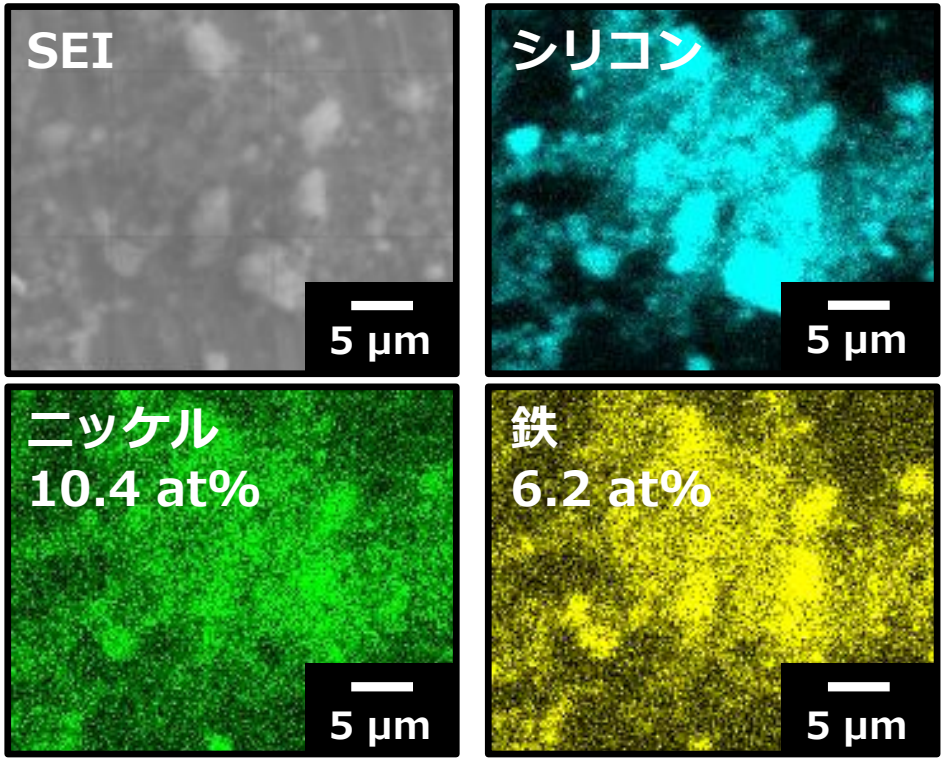
CR2032コイン
セル構造



シリコンナノ多孔粒子





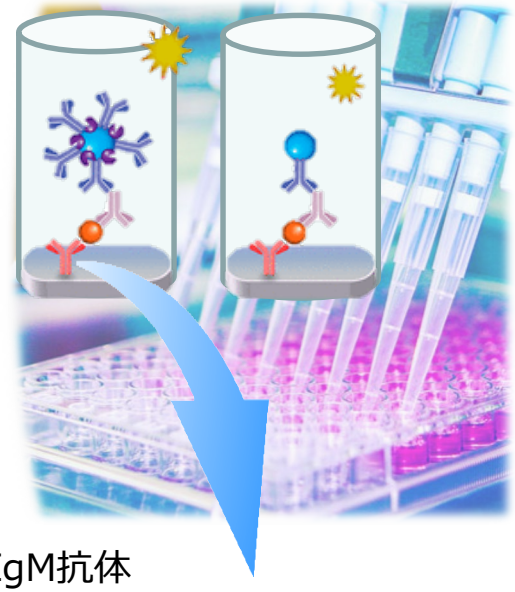


金属被覆シリコンナノ多孔粒子の元素
マッピング像

シリコンナノ多孔粒子への
金属被覆により**安定した
SEI層の形成による高容量
/長サイクル寿命の両立が
可能**

本技術内容（臨床応用）

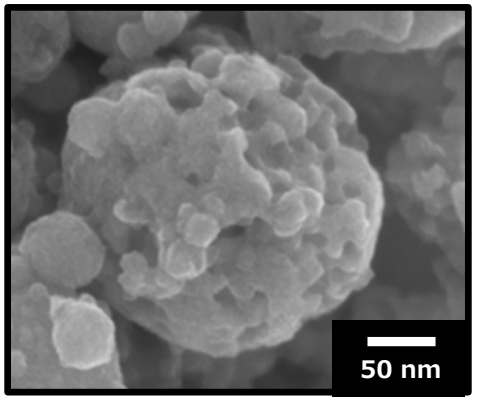
医療情報を得るための臨床検査試薬として用いられる「**抗原抗体反応**」による抗原、抗体の効果的な定量検査を実現



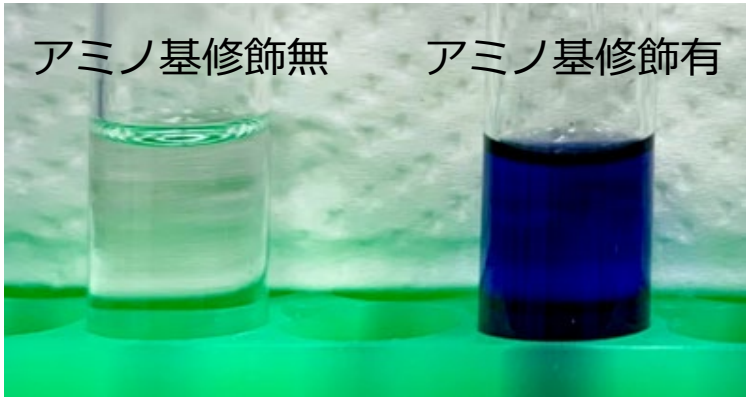
IgM抗体
JT-95（甲状腺乳頭がんを認識する抗体）

約100[nm]

シリコンナノ多孔粒子

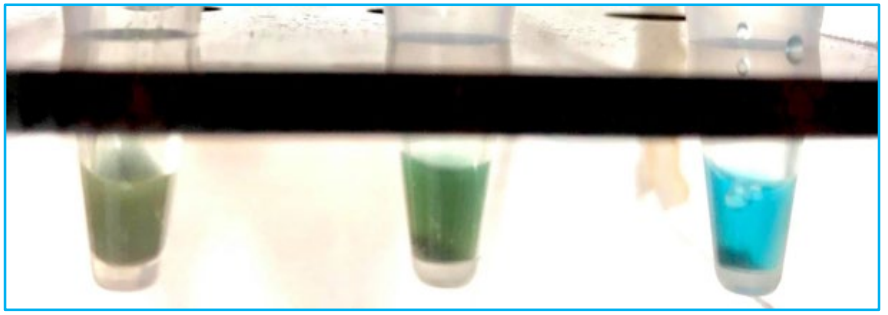


平均細孔径：33.6 nm
比表面積：67.9 m^2/g
多孔率：57.6%



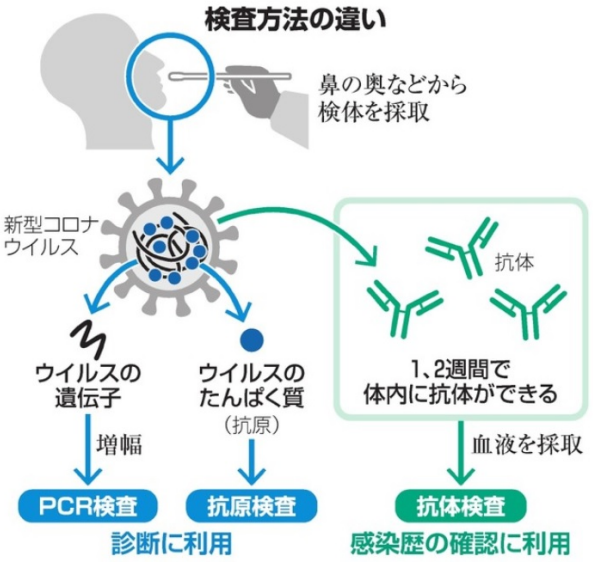
ニンヒドリン試験

抗体未結合ナノ粒子　抗体結合ナノ粒子　抗体結合ナノ多孔粒子



0.983　1.52　3.20

抗体反応試験と吸光度値



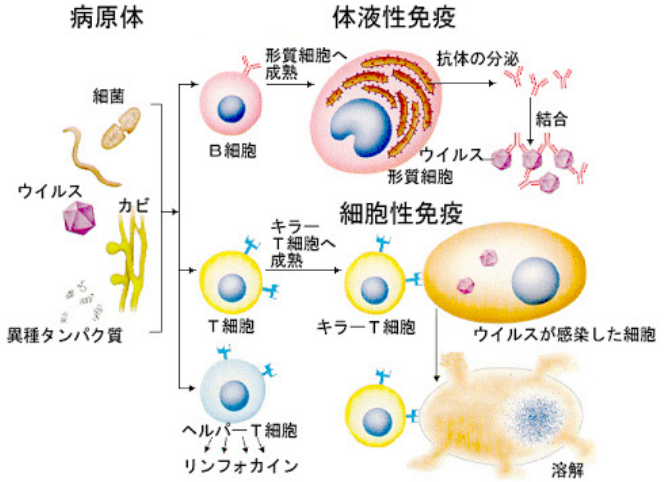
https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000044.000058530.html

本技術成果

- ナノ粒子表面への**ナノデザイン加工技術（微細孔・微細突起）を確立**
- 危険性が低く、安価な原料による**安全面に配慮した合成手法**と**安価な製造コスト（1/6程度削減）の提案**
- 製造装置の容量に依存するが、**数十分で高い生産性を実現**（粒子収量は**数百mg/バッチ**）
- 不純物濃度により**微細孔のサイズ・比表面積**、**微細突起の密度を自在に制御可能**
- 電池用途（太陽電池、リチウムイオン二次電池）、臨床用途においてナノ複合粒子の**高い潜在能力を確認**

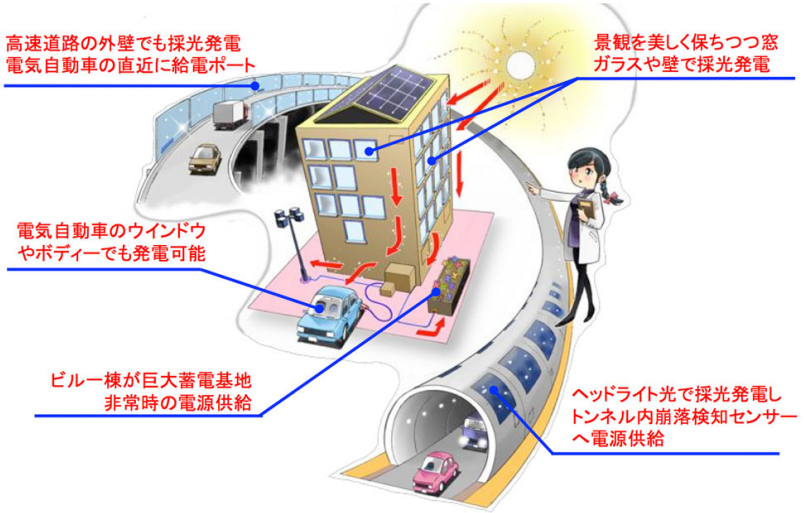
想定される用途

- 無機/有機ハイブリッド太陽電池の**pn光電変換材料**
- リチウムイオン電池の**負極材料**
- 生体内の悪性タンパク質の**捕獲材料**
- 治療・診断を可能にする**抗原抗体反応用材料**

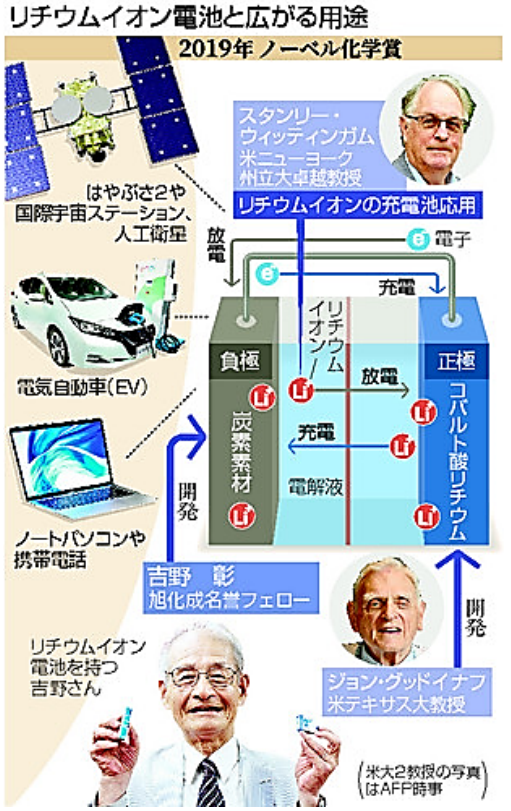


https://matome.naver.jp/odai/2137902660212858901/2137902738912999603

電池を活用した社会



https://www.egarim.co.jp/製品-サービス/holo-window/



https://www.jiji.com/jc/article?k=20191210007008g=soc

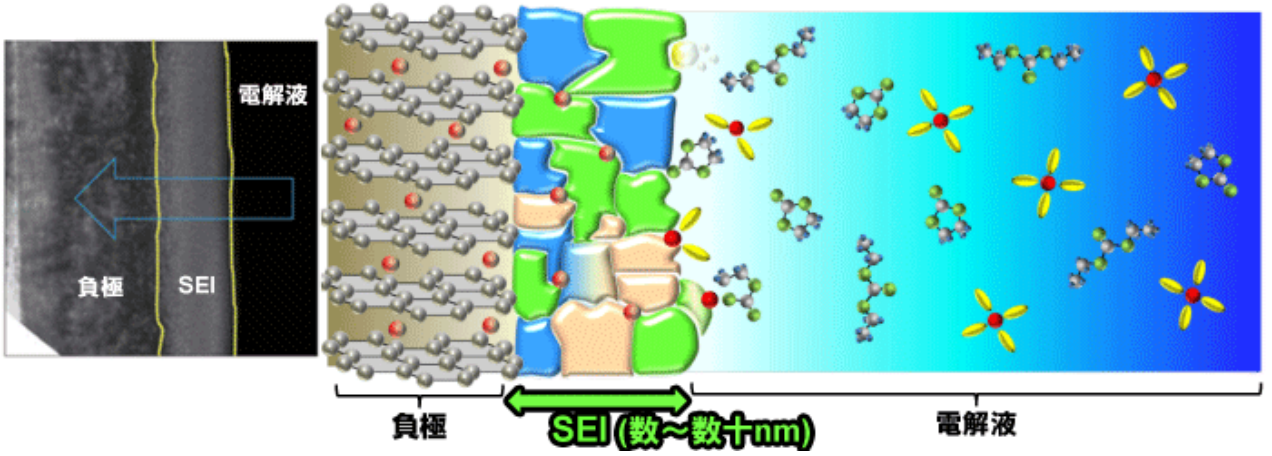
実用化に向けた課題

無機有機太陽電池への適用

- 反射防止抑制 ⇨ 高屈折材料の選定
- キャリア再結合抑制 ⇨ 電子・正孔輸送材料の選定
- 耐久性 ⇨ 封止材料の選定

リチウムイオン二次電池の負極活物質への適用

- SEI層の安定化 ⇨ 導電性金属の選定
- 充放電サイクル寿命 ⇨ Liの摂取容積の拡張



固体電解質界面

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_76/

企業への期待

- 既存のシリコン系太陽電池や有機系太陽電池への導入により高効率化が期待できる
- 既存のリチウムイオン二次電池の負極への導入により充放電サイクルの長寿命化が期待できる
- 高精度かつ簡易的にウィルス検査が期待できる

⇨ **両電池の性能検証**できる企業との共同研究、連携を希望する

⇨ **材料の量産化**できる企業との共同研究、連携を希望する

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：**微細突起を有するシリコン微粒子の製造方法、及びシリコン微粒子**
- 出願番号　：特願2018-192860
- 出願人　　：学校法人東京電機大学
- 発明者　　：佐藤慶介、小林雅典、中山文豪
- 発明の名称：**表面孔を有するシリコン微粒子の製造方法、及びシリコン微粒子**
- 出願番号　：特願2018-192870
- 出願人　　：学校法人東京電機大学
- 発明者　　：佐藤慶介、久我泰祐、小林雅典、中山文豪

産学連携の経歴

- 2005年-2007年　大手電機・製造メーカーと研究実施
- 2006年-2007年　大手電機メーカーと共同研究実施
- 2007年-2008年　大手電機メーカーと研究実施
- 2008年-2009年　電機メーカーと研究実施
- 2013年-2014年　大手電機メーカーと共同研究実施
- 2016年-2017年　製造メーカーと共同研究実施

JST研究成果展開事業

ﾏｯﾁﾝｸﾞﾌﾟﾗﾝﾅｰﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑに採択

お問い合わせ先

東京電機大学
研究コーディネーター　安江　準二

ＴＥＬ　03−5284−5225
ＦＡＸ　03−5284−5242
e-mail　crc@jim.dendai.ac.jp

ご清聴ありがとうございました