

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630290

研究課題名(和文) 熱電能アシスト型pn接合界面を持つ炭素ナノ材料で構成された近赤外光発電セルの創製

研究課題名(英文) Fabrication of thermoelectromotive assisted near-infrared solar cells composed of carbon nanomaterials with pn junction interface

研究代表者

佐藤 義倫 (Sato, Yoshinori)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：30374995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カルボキシル基修飾されたp型SWCNTと窒素置換されたn型SWCNTが合成された。さらに、「熱起電力」と「光起電力」を組み合わせた高効率近赤外光発電セルを創製するために、p型SWCNT薄膜とn型SWCNT薄膜のpn接合界面を持つセルを作製し、その特性を評価した。しかし、p-SWCNT/n-SWCNTセルは光起電力を示さなかった。原因の1つはpn接合が形成されていなかったと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Positive-type single-walled carbon nanotube (SWCNT) with carboxyl groups and negative-type SWCNT with doped nitrogen atoms were synthesized in this study. In an effort to fabricate efficient near-infrared solar cells with combination of thermoelectromotive force and photovoltaic effect, p-SWCNT/n-SWCNT thin film solar cells with pn junction were produced and their performance were investigated. The p-SWCNT/n-SWCNT thin film solar cells had no photovoltaic force. One of the reasons was considered to be due to no formation of pn junction.

研究分野：材料科学工学

キーワード：表界面・粒界制御 単層カーボンナノチューブ 光発電 pn接合 熱電能

1. 研究開始当初の背景

近年の太陽光発電では、太陽光の近赤外領域(800~2000 nm)の利用を掲げている。申請者は可視近赤外光を効率良く利用するために、「光発電の光吸収活性層として単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube: SWCNT)を使用した光発電セル」の研究を進めてきた。SWCNTはグラフィン(グラファイトの1層のもの)を筒状にしたもので、高強度、高速電子移動度を持つ「表面物質」である。繊維軸に対するベンゼン環の巻き方で金属性や半導体性の性質を示し、SWCNTの直径が約1.3 nmであれば、金属性SWCNTは可視領域(700 nm)に、半導体性SWCNTsは近赤外領域(1000、1800 nm)に吸収帯を持っている。申請者はこれまでに、酸素含有基修飾されたSWCNT薄膜を作製し、図1のように3つに分けて光(擬似太陽光)を照射し、起電力を測定したところ、あるいはの領域に光を照射すると、それぞれ負と正の起電力が0.3 mV発生し、の領域あるいは「セル全体」に光を照射すると起電力が発生しないことを見出した。これは、光が熱に換わり、光照射部で高温になったキャリアが低温側へ拡散したことによる熱起電力であり、多数キャリアが正孔であることがわかった。一方、フッ素化SWCNTから調製した窒素含有SWCNTのキャリアが電子であるn型SWCNTであることを見出していた申請者は、これらのp型SWCNTとn型SWCNTを利用して、熱起電力と光起電力を組み合わせた光発電セルを創製することを考えた。

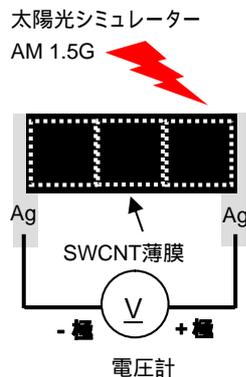


図1. 部分的な光照射によるSWCNT薄膜の起電力測定。

2. 研究の目的

そこで、申請者は図2のようなp型SWCNT薄膜、n型SWCNT薄膜のpn接合界面を持つセルを作製し、pn接合部に光を照射し、接合部での「熱起電力」と「光起電力」を組み合

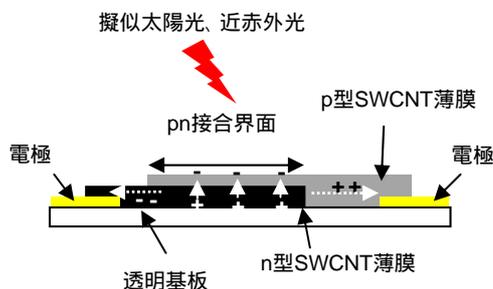


図2. 本研究で提案する光発電セル。白矢印はpn接合界面での内部電場。点線白矢印は熱電能によるキャリアの移動。

わせた高効率近赤外光発電セルを創製することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) p型SWCNT、n型SWCNTの合成、および物性評価

p型SWCNT、n型SWCNTは、欠陥の少ないアーク放電法により合成されたSWCNTを用いて調製した。精製されたSWCNTは10%の金属性SWCNTと90%の半導体性SWCNTから構成されていた。この精製SWCNTを高真空(1.0×10^{-5} Pa)、1200 °C、3時間熱処理して、チューブ骨格の再配列を促し、高結晶化を行った。p型SWCNTは高結晶性SWCNTを6.8 mol/Lの硝酸水溶液中で4時間還流することで調製した。n型SWCNTは、1%のNH₃ガス中(希釈ガス:窒素ガス)でフッ素化SWCNT(CF_x; X=0.5)を400 °Cで30分間反応させて調製した。それぞれの試料は、表面形状や構造(透過型電子顕微鏡、ラマン散乱分光)、官能基修飾評価(X線光電子分光、赤外吸収分光、熱分析)を行った。導電率、熱起電力測定については、それぞれの試料をスライドガラス(幅10 mm、長さ30 mm)にスプレー塗布した薄膜に対して行った。膜厚をSEM等で測定することが困難であったため、SWCNT薄膜のUV-Visスペクトルの700 nmでの透過率を膜厚の指標とした。

(2) p型SWCNT薄膜/n型SWCNT薄膜による光発電セルの作製とセル特性評価

幅10 mm、長さ30 mmのスライドガラスの両側5 mmにAg電極、Ag電極を蒸着する。まずAg電極方端から中心へ15 mmまでp型SWCNTをスプレー塗布し、次に、そのAg電極から5 mmをマスクして反対側のAg電極端から中心へ15 mmまでn型SWCNTをスプレーする。この操作により、pn接合界面部分が10 mmで、p型、n型SWCNTのみの部分が界面部の両脇に各5 mm、電極部分が各5 mmの光発電セルを作製した(図2参照)。

セル特性は各電極にCuワイヤーをつけ、高感度DC/AC電流源(6221、KEISLY社製)、高感度電圧計(2182A/J、KEISLY社製)でI-V曲線を測定し、評価した。なお、使用する光源は擬似太陽光AM1.5G(HAL-320、朝日分光(株)社製)、近赤外光(KLVB-L-SMA、KLV社製)を用い、pn接合部分である10×10 mmの領域に照射した。

4. 研究成果

(1) p型SWCNT、n型SWCNTの合成、および物性評価

XPS、IR分析により、p型SWCNTは水酸基、カルボキシル基の官能基が修飾され、一方、n型SWCNTでは、ナノチューブ骨格に窒素がピロール型、ピリジン型、グラフィティック型として置換していることがわかった。p型SWCNT膜(%T=8.6% at 700 nm)に対して、図1の領域に光照射(擬似太陽光:100

mW/cm²) したときの照射時間に対する起電力の変化、および電極間の温度変化を図 3a に示した。起電力がマイナスを示していることから、キャリアが正孔であることがわかった。これは、熱電能計測においてゼーベック係数がプラスであったことから確認している。カルボキシル基が電子吸引効果を示すことから、SWCNT 骨格の電子が吸引されて、正孔キャリアとなっていると考えられる。20 分後の起電力は -0.55 mV を示した。次に光照射 ON、OFF 時の電流 - 電圧特性 (I - V 曲線) を図 3b に示す。光照射 OFF では原点を通る直線であり、電極と p 型 SWCNT がオーミック接合であることが言える。光照射 ON では、直線は上方にシフトしたことから光起電力が生じていることを確認した。

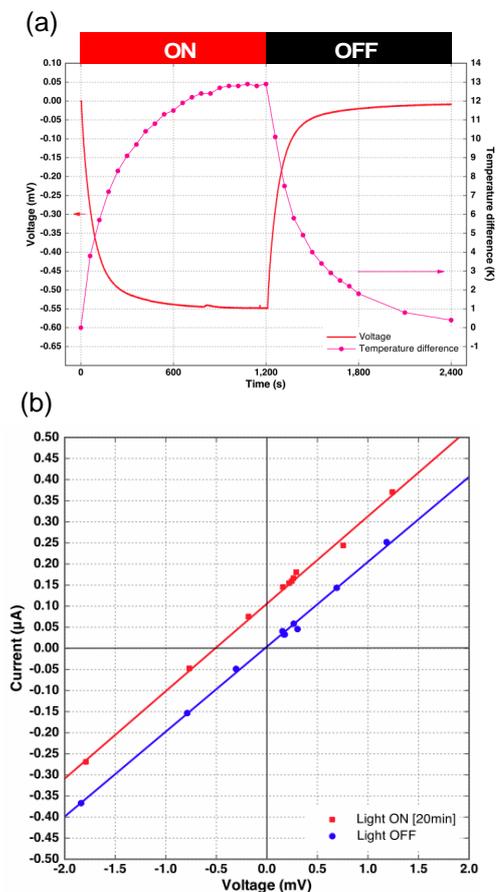


図 3. p 型 SWCNT 膜 (%T=8.6% at 700 nm) に対して、図 1 の領域 に光照射(擬似太陽光: 100 mW/cm²) したときの(a)照射時間に対する起電力の変化および電極間の温度変化、(b)光照射 ON、OFF 時の電流 - 電圧特性 (I - V 曲線)。

同様に n 型 SWCNT 膜 (%T=48.0% at 700 nm) に対して、領域 に光照射したときは起電力がプラスを示したことから、キャリアが電子であることがわかった (熱電能計測でも確認済み)。これは骨格に置換しているグラフィテック型窒素に存在する電子によるものと考えられる。I - V 曲線から、光照射 OFF では原点を通る直線であり、電極と n 型 SWCNT がオーミック接合であることもわかった。I - V 曲線から、20 分後の起電力は +0.50

mV であることがわかった。

上記の結果および一連の結果から、p 型 SWCNT、n 型 SWCNT の調製に成功し、それぞれの単体薄膜において、光起電力を生じることを確認した。

(2) p 型 SWCNT 薄膜/n 型 SWCNT 薄膜のセル特性評価

光起電力が同じくらいである p 型 SWCNT 膜 (%T=8.6% at 700 nm)、n 型 SWCNT 膜 (%T=48.0% at 700 nm) を用いて、図 2 の光発電セルを作製した。光照射 OFF では、I - V 曲線が原点を通る直線であることから、p 型 SWCNT と n 型 SWCNT の界面で pn 接合でなく、オーミック接合であることがわかった。このことから、界面で内部電場が生じていないと言える。中央の 10 × 10 mm に光照射をしたところ、光照射 ON では、直線の傾きが小さくなり、セルの抵抗が大きくなることがわかった。この原因はまだよくわかっていないが、pn 接合が形成されてないため、キャリアの分離ができないことが考えられ、それぞれの膜のキャリアが相手側の膜に拡散し、起電力が生じないためと考えている。

今後は、p 型 SWCNT、n 型 SWCNT の接合界面について詳細に調べ、pn 接合を持つ p 型 SWCNT 薄膜/n 型 SWCNT 薄膜の光発電セルを作製し、光起電力測定を調べる予定である。

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 6 件)

1. Koji Yokoyama, Shun Yokoyama, Yoshinori Sato, Kazutaka Hirano, Shinji Hashiguchi, Kenichi Motomiya, Hiromichi Ohta, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, "Efficiency and long-term durability of nitrogen-doped single-walled carbon nanotube electrocatalyst synthesized by defluorination-assisted nanotube-substitution for oxygen reduction reaction", *Journal of Materials Chemistry A*, in press, 2016 年, 査読有.
DOI: 10.1039/C6TA02722A
2. Shin-ichi Ogino, Takashi Itoh, Daiki Mabuchi, Koji Yokoyama, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, "In Situ Electrochemical Raman Spectroscopy of Air-Oxidized Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Aqueous Sulfuric Acid Solution", *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 巻, 2016 年, 7133-7143, 査読有.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12057

3. Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Kazutaka Hirano, Hiromichi Ohta, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Defluorination- assisted nanotube-substitution reaction with ammonia gas for synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes”, *Carbon*, 94 巻, 2015 年, 1052–1060, 査読有.
DOI: 10.1016/j.carbon.2015.07.090
 4. Hajime Sakakibara, Koji Yokoyama, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Enhancement of photovoltaic power of single-walled carbon nanotube films by interface structures of different film thickness”, *Materials Today* (web version: Materials Comment), 2015 年, 査読有.
<http://www.materialstoday.com/energy/comment/photovoltaic-power-of-carbon-nanotube/>
 5. Kohei Bushimata, Shin-ichi Ogino, Kazutaka Hirano, Tatsuhiro Yabune, Kenta Sato, Takashi Itoh, Kenichi Motomiya, Koji Yokoyama, Daiki Mabuchi, Hikaru Nishizaka, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Structural and Electrochemical Characterization of Ethylenediaminated Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared from Fluorinated SWCNTs”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 巻, 2014 年, 14948–14956, 査読有.
DOI: 10.1021/jp503124n
 6. Go Yamamoto, Keiichi Shirasu, Yo Nozaka, Yoshinori Sato, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Hashida, “Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes”, *Carbon*, 66 巻, 2014 年, 219–226, 査読有.
DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.061
- [学会発表](計 15 件)
1. Yoshinori Sato, Hajime Sakakibara, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, “Photovoltaic Power of Single-Walled Carbon Nanotube Films by Interface Structures of Different Film Thickness”, *2016 MRS Spring Meeting*, 2016 年 3 月 31 日, Phoenix (USA).
 2. 横山幸司, 佐藤良憲, 平野一孝, 橋口慎二, 本宮憲一, 田路和幸, 佐藤義倫, “脱フッ素化による窒素含有単層カーボンナノチューブの合成とその電子物性”, *第25回日本MRS年次大会*, 2015年12月9日, 横浜市開港記念会館(神奈川県・横浜市).
 3. 横山幸司, 佐藤良憲, 平野一孝, 橋口慎二, 本宮憲一, 田路和幸, 佐藤義倫, “脱フッ素化による窒素ドーブ単層カーボンナノチューブの合成”, *第42回炭素材料学会年会*, 2015年12月2日, 関西大学(大阪府・吹田市).
 4. 横山幸司, 佐藤良憲, 平野一孝, 田路和幸, 佐藤義倫, “アンモニアガスを用いたフッ素化単層カーボンナノチューブへの骨格置換型窒素導入とその電子物性”, *資源・素材学会平成27年度春季大会*, 2015年3月29日千葉工業大学(千葉県・習志野市).
 5. Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Kazutaka Hirano, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Nitrogen doping of single-walled carbon nanotubes prepared from fluorinated SWCNTs using ammonia gas”, *第48回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム*, 2015年2月22日, 東京大学伊藤国際学術研究センター(東京都・文京区).
 6. 佐藤義倫, “フッ素化カーボンナノチューブの脱フッ素化による機能材料開発”, *北海道大学電子科学研究所セミナー*, 2015年1月29日, 北海道大学電子科学研究所(北海道・札幌市).
 7. Yoshinori Sato, Hajime Sakakibara, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, “Photo-thermoelectric power of single-walled carbon nanotube films”, *Materials Today Asia 2014*, 2014年12月12日, Kowloon (Hong Kong).
 8. Daiki Mabuchi, Shin-ichi Ogino, Yoshinori Sato, Takashi Itoh, Kazuyuki Tohji, “Properties of sulfuric acid-based electric double layer capacitors with single-walled carbon nanotube electrodes by in situ Raman scattering spectroscopy and AC impedance spectroscopy”, *Materials Today Asia 2014*, 2014年12月12日, Kowloon (Hong Kong).
 9. 横山幸司, 田路和幸, 佐藤義倫, “NH₃ ガスを用いたフッ素化単層カーボンナノチューブへの骨格置換型窒素導入法に関する研究”, *平成26年度資源・素材学会東北支部秋季大会*, 2014年11月17日, 岩手大学工学部復興記念銀河ホール(岩手県・盛岡市).
 10. 横山幸司, 田路和幸, 佐藤義倫, “NH₃ ガスを用いたフッ素化単層カーボンナノチューブへの骨格置換型窒素導入法に関する研究”, *第7回資源・素材学会東*

北支部 若手の会, 2014年11月16日, 八幡平ロイヤルホテル (岩手県・八幡平市).

11. Kohei Bushimata, Takashi Itoh, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, "Structural and Electrochemical Characterization of Aminated Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared by Fluorination", *The 30th European Conference on Surface Science*, 2014年9月3日, Antalya (Turkey).
12. 横山幸司, 田路和幸, 佐藤義倫, "アンモニアガスを用いた気相におけるフッ素化単層カーボンナノチューブの表面改質に関する研究", 平成26年度 資源・素材学会東北支部 春季大会, 2014年6月17日, 東北大学 片平さくらホール (宮城県・仙台市).
13. 佐藤義倫, "フッ素化カーボンナノチューブを用いた機能材料開発", 日本材料学会ナノ材料部門委員会 2013年度 第2回講演会, 2014年3月18日, 京都大学大学院工学研究科 (京都府・京都市).
14. Hajime Sakakibara, Yoshinori Sato, Kosuke Ino, Akihiko Ito, Tomokazu Matsue, Takashi Goto, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, "Photo-thermo electric power of single-walled carbon nanotube films", *3rd Nano Today Conference*, 2013年12月9日, Biopolis (Singapore).
15. 横山幸司, 佐藤義倫, "アンモニアを用いた気相におけるカーボンナノチューブのアミノ基修飾", 第6回 資源・素材学会東北支部 若手の会, 2013年11月24日, 宮城蔵王ロイヤルホテル (宮城県・蔵王町).

〔図書〕(計1件)

1. Yoshinori Sato, Mei Zhang, Kazuyuki Tohji, Springer (Germany), *In Handbook of Polymernanocomposites. Processing, Performance and Application Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites*, 2015年, 601 (Chapter 39: pp.61-73).

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: 窒素含有炭素材料及びその製造方法
発明者: 横山幸司、田路和幸、佐藤義倫、平野一孝、佐藤良憲
権利者: 横山幸司、田路和幸、佐藤義倫、平野一孝、佐藤良憲
種類: 特許

番号: 特願 2014-253675
出願年月日: 平成26年12月16日
国内外の別: 国内

〔その他〕

〔受賞〕(計4件)

1. 横山幸司, 佐藤良憲, 平野一孝, 橋口慎二, 本宮憲一, 田路和幸, 佐藤義倫, "第25回日本MRS年次大会 奨励賞", 2015年12月9日.
2. 横山幸司, 佐藤良憲, 平野一孝, 橋口慎二, 本宮憲一, 田路和幸, 佐藤義倫, "第42回炭素材料学会年会 ポスター賞", 2015年12月2日.
3. Yoshinori Sato, Hajime Sakakibara, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, "Nanoscience and Technology Session Best Contribution Award in Materials Today Asia 2014", 2014年12月12日.
4. 横山幸司, 田路和幸, 佐藤義倫, "第7回資源・素材学会 東北支部若手の会 ポスター賞銀賞", 2014年11月16日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 義倫 (SATO YOSHINORI)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号: 30374995