

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月22日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651082

研究課題名（和文） 太陽電池応用を目指した高結晶単層カーボンナノチューブの基礎的研究

研究課題名（英文） Development of solar cell using single-walled carbon nanotube with perfect carbon network

研究代表者

田路 和幸 (TOHJI KAZUYUKI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：10175474

研究成果の概要（和文）：高結晶性 SWCNT 薄膜/Ag セルを作製し、セルの SWCNT/Ag 界面に可視光（650 nm）を照射すると、0.16 mV の光起電力が生じた。光照射時でのセルの電流－電圧（I-V）特性を調べたところ、傾きが一定である線形性を示し、SWCNT/Ag の界面はオーミック接合であることがわかった。光照射のオン・オフに対する起電力特性を調べたところ、起電力特性は緩和時間を示した。本研究の光起電力は、光吸収が熱に変化したことによる熱起電力が生じていることがわかった。

研究成果の概要（英文）：A high crystallinity single-walled carbon nanotube (SWCNT) film/Ag cell was fabricated. When the SWCNT/Ag interface of the cell was irradiated with a visible light (650 nm), photovoltaic electromotive force of 0.16mV occurred. After checking the current-voltage (I-V) characteristic of the cell at the time of the light irradiation, the slope of the curve showed the constant linear nature, and the interface of SWCNT/Ag was found to be ohmic junction. As a result of having measured the electromotive force outbreak properties for the on/off of light irradiation, the electromotive force showed relaxation time. We found that the photovoltaic electromotive force was derived from thermoelectromotive force by light absorption having changed for heat.

交付決定額

（金額単位：円）

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 ・ 環境技術・環境材料

キーワード：グリーンケミストリー

## 1. 研究開始当初の背景

京都議定書の発表以来、地球温暖化対策は緊急課題とされている。その中で化石エネルギーの脱却が望まれているが、ブレークスルーが見出されていないのが現状である。太陽光利用やバイオマス利用などの様々な取り組みがなされる中で、前者においてはシリコン太陽電池に変わる有機太陽電池の研究、後者ではバイオエタノールの開発が活発化した。しかし、有機太陽電池は寿命と変換効率の点でシリコン太陽電池を凌ぐことができていない。後者は、食料高騰などの新たな問

題も浮上してきている。このような背景から、これまでの延長線上ではなく、新たな発想に基づいた太陽エネルギー変換材料、すなわちシリコンに変わる唯一の物質として完全結晶性を有する単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube: SWCNT）を用いた新規太陽電池の開発を提案する。

## 2. 研究の目的

申請者は、世界で始めて完全な炭素ネットワークを有する SWCNT の大量かつ安定供給できる手法を開発し、その完全性の評価法も

含めて 2007 年に報告を行った (*J. Phys. Chem. C*, 111, 14937-14941)。SWCNT は優れた電子特性ならびに機械特性を持つことが理論的に示されているが、これまで、この特性を用いた応用研究や実用化例は 1 つも報告されていない。この原因は、これまで大量に合成されている SWCNT の欠陥の多さに起因すると考える。

そこで、半導体特性を持つ SWCNT を多く含み、かつ完全な炭素ネットワークを持つ SWCNT は、高純度シリコンに匹敵する素材と考え、その太陽光発電セルへの応用を目指し、その特性を評価することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高結晶性半導体 SWCNT の精製

##### ① グラファイト不純物の少ない高結晶性 SWCNT の合成と精製

アーク放電法において陽極にアモルファスカーボンロッドを用いることで、グラファイト系不純物を生成させないグラファイトフリーの SWCNTs 含有ススを合成することを目指し、本研究では、炭素陽極の結晶構造の違いがスス中のグラファイト系不純物の生成物に与える影響を調べた。

##### ② 界面活性剤とアガロースゲルによる半導体 SWCNT の精製

界面活性剤とアガロースゲルによる半導体 SWCNT の精製を試みた。まず、アモルファスカーボンのみを除去した SWCNT 含有スス (触媒金属は含む) 30 mg、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 1 g を蒸留水 100 ml に投入し、超音波ホーン (SONICS 社製、Vibracell<sup>TM</sup>) で、パルス照射時間 1 秒間として 32 時間照射する (実質照射時間 16 時間)。超音波照射後、遠心分離装置 (BECKMAN 製、Avanti<sup>TM</sup> J-25) を用いて 15 時間、12600 rpm で遠心分離を行う。上澄み液を用いて、アガロースゲルを使用して以下の手順で金属・半導体 SWCNT 分離を試みた：シリンジ

(TERUMO 製、テルモシリンジ・ツベルクリン用 1 ml) の先にコットンを敷き詰め、アガロースゲル (GE healthcare 製、Sepharose<sup>TM</sup> 2B) を 0.8 ml 充填する。その上から 1% の SDS 水溶液を 0.3 ml 滴下して、アガロースゲルを平衡化。10 分超音波照射した SWCNT 分散液を 0.2 ml 滴下する。1% SDS 水溶液を 0.8 ml 滴下し、抽出した液をバイアル瓶に回収する。アガロースゲルの上に残留した SWCNT を 2% デオキシコール酸ナトリウム (以下 DOC) 水溶液を 1.2 ml 滴下し、抽出する。本研究では、超音波出力強度 (20、40、60) と分散溶液およびアガロースゲル溶液の温度をパラメータとして金属・半導体 SWCNT 分離効率の最適条件を調べた。

#### (2) 高結晶性 SWCNT/金属の太陽光発電セルの作製とその光起電力特性

##### ① 高量子効率を得るための SWCNT 薄膜の作製

高純度高結晶性 SWCNTs の表面は極めて疎水性が強いため、界面活性剤を利用して均質な分散液を得る必要がある。しかも、分散のために使用した界面活性剤は電子伝導を阻害する働きがあるため、できる限りその使用は避けたい。しかし、量子効率の高い薄膜を得るには、均質性の高い薄膜を成膜することが高量子効率を得るためには必要である。このことから、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を界面活性剤として、その単層カーボンナノチューブの分散性、そして均一な薄膜調製を行う。

##### ② 高結晶性 SWCNT/Ag の太陽光発電セルの作製とその光起電力特性

スライドガラスに塗布した銀電極 (幅 5 mm×長さ 20 mm) に対して、接合部分が 2.5 mm となるように高結晶性 SWCNT 薄膜 (幅 5 mm×長さ 20 mm) をスプレーで塗布し、「高結晶性 SWCNT 薄膜/Ag」セルを作製し、可視光 (650 nm) を照射して光発電特性を調べる。

### 4. 研究成果

#### (1) 高結晶性半導体 SWCNT の精製

##### ① グラファイト不純物の少ない高結晶性 SWCNT の合成と精製

アーク放電法の陽極として、結晶構造の異なる 3 種類の炭素陽極 (金属触媒は炭素陽極内の穴に入れる) を作製し、アーク放電法により合成されるスス中に形成されるグラファイト系不純物の形状・結晶構造などの評価を行った。本研究では、アーク放電法の炭素陽極として結晶構造の異なるグラファイトロッド (Gr ロッド)、カーボンブラック原料のアモルファスカーボンロッド (CB ロッド)、RB セラミックス原料のアモルファスカーボンロッド (RB ロッド) を用いて SWCNTs 含有ススを合成した。その結果、合成したススに含まれるグラファイト系不純物の形状・結晶構造が、使用する陽極炭素材料の形状・結晶構造に依存することを明らかにした。

CB ロッドはアークによるグラファイト化が確認されたが、これによる炭素陽極の完全なグラファイト構造への転移がないことを明らかにし、アーク放電法の陽極としてアモルファスカーボンで構成されたロッドを用いることがグラファイト系不純物の低減化に有効であることを示した。グラファイト系不純物の低減化による条件で合成したススを、我々の精製法 (*J. Phys. Chem. C*, 111, 14937-14941) の大気酸化と酸処理で行い、高純度高結晶性 SWCNTs を調整することに成

功した (Fig. 1)。

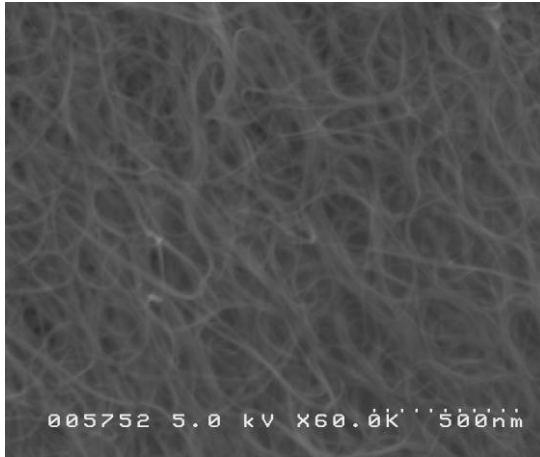


Fig. 1 High magnification SEM photograph of purified wall soot synthesized using CB rod.

## ②界面活性剤とアガロースゲルによる半導体 SWCNT の精製

アーク放電法で合成した SWCNT の金属・半導体 SWCNT の分離向上を目的とし、効率が向上する分散条件と温度条件を模索した。分散溶液およびゲル温度を 22°C 一定として、超音波照射の出力 20、40、60 で分散液を調整して分離効率を調べた。UV-VIS による吸収スペクトルの結果から、超音波の出力 20、照射時間 32 時間が最も効率の高い分散条件であることが分かった。この理由は超音波出力 40 及び 60 では、超音波照射による欠陥の形成及び官能基の付着した SWCNT が、SDS もしくはアガロースゲルとの相互作用大きく変化させたため、金属・半導体 SWCNT の分離が成功しなかったと考えられる。

超音波照射の出力 20 で分散液を調整して、温度条件 5°C、22°C、40°C で分離を行った結果、22°C で最も高い分離効率を得られた。この理由は、温度によって変化するアガロースゲルの 3 次元網目構造が、22°C で半導体 SWCNT と相互作用を最も起こしやすい構造であることが予想される。さらに 22°C よりも最適な温度条件はないかと考え、5°C、13°C、22°C、29°C、40°C、90°C における抽出液を回収し、それぞれ UV-VIS で吸収スペクトルを測定した結果、22°C 以上の分離効率は示さなかった。以上の結果から、分散条件は出力 20 で温度条件は 22°C で実験を行うのが効果的と考えられる。

この条件で得られた半導体 SWCNTs には DOC の界面活性剤が含まれているため、DOC が分解する 350°C で燃焼酸化し、半導体 SWCNTs の高純度化を検討した。透過型電子顕微鏡観察の結果、SWCNT の表面がアモルファスカarbonで覆われていることがわかった (Fig. 2)。これは界面活性剤が完全に分

解したのではなく、一部が炭化したものと考えられる。

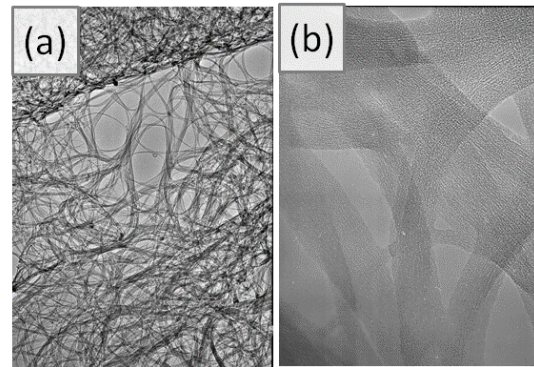


Fig. 2 (a) Low magnification and (b) high magnification TEM images of purified SWCNTs.

## (2) 高結晶性 SWCNT/Ag 太陽光発電セルの光起電力特性

### ①高量子効率を得るための SWCNT 薄膜の作製

SDS 濃度が高くなるに従い、SWCNT の分散性が向上するが、バンドルを形成している SWCNT は解れているわけではなく、SWCNT 薄膜には過剰の SDS が吸着していた。SDS を使用した場合は、SWCNT 薄膜を形成した後には蒸留水に浸漬することで、SDS を洗い流す処理が有効であるが、走査型電子顕微鏡および元素分析から、SWCNTs 同士には多量の SDS が吸着していることがわかった。大気中による SDS の燃焼酸化を行ったところ、SWCNT の表面にはアモルファスカarbonが形成されていた。酸素が行き届かない部分での「蒸焼き」効果により、ナノチューブ表面で SDS の炭化ことが原因であると考えられる。この SDS が炭化した SWCNT 薄膜の電気抵抗は  $10^5 \Omega$  と大きく、SWCNT エタノール分散液をスプレー塗布したものより、約 100 倍高かった。「表面のアモルファスカarbon」および「界面活性剤除去によるチューブ間の空隙」が高抵抗の原因と考えられる。

### ②高結晶性 SWCNT/Ag の太陽光発電セルの作製とその光起電力特性

高結晶性 SWCNT 薄膜/Ag セル全体に光を照射しても光起電力は発生しないが (Fig. 3a)、CNT/Ag 界面に光を照射すると、-0.16~-0.17 mV の起電力が生じた (Fig. 3b)。光照射時のセルの電流-電圧 (I-V) 特性を調べたところ、傾きが一定である線形性を示し、SWCNT/Ag の界面はオーミック接合であり、シリコン太陽電池の pn 接合のようなショットキー接合界面ではないことがわかった。そこで、光照射のオン・オフによる時間に対する起電力を調べたところ、起電力のオン・オフには緩和時間があり、熱勾配による熱起電

力が生じていることがわかった。セルに結線した電圧計の極性、また SWCNT と Ag のそれぞれの温度から、SWCNT の正孔キャリアが低温側のマイナス極に移動していることがわかった。この起電力のメカニズムは以下のように考えられる：(i) SWCNT で光を吸収した電子は熱に変換され、照射部分の温度は高くなる。(ii) Ag は光を反射するため、SWCNT/Ag 界面では SWCNT 側の温度が高い状態の界面となる。(iii) 調製した高結晶性 SWCNT は正孔キャリアを持った電気特性を示し、熱により温められた正孔キャリアが「高温側の SWCNT 膜」から「光照射されていない低温側の SWCNT 膜」に移動し、起電力が生じる。

以上から、オーミック接合を示した SWCNT/Ag セルでは、p 型キャリアを持つ高結晶性 SWCNT の電子親和力とバンドギャップの総和が Ag の仕事関数 4.52~4.74 eV (面指数により仕事関数が異なる) より小さい値であると言える。本研究で使用した高結晶性 SWCNTs の電子親和力とバンドギャップの総和が接合金属の仕事関数より大きいならば、ショットキー接合を形成し、光発電特性を示すセルを作製できると考えられる。

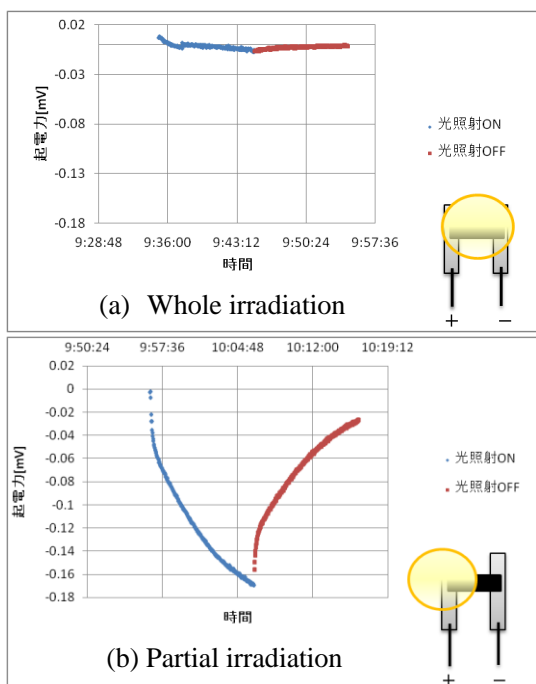


Fig. 3 Photovoltaic electromotive force by (a) whole and (b) partial irradiation.

#### 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 3 件)

1. Yoshinori Sato, Hikaru Nishizaka, Shunichi Sawano, Atsushi Yoshinaka, Kazutaka

Hirano, Shinji Hashiguchi, Takayuki Arie, Seiji Akita, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Hisamichi Kimura, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Influence of the structure of the nanotube on mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids, Carbon, 査読有, 50 巻, 2012 年, 34 – 39, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.047

2. S. -K. Lee, S. Iwata, S. Ogura, Y. Sato, K. Tohji, K. Fukutani, Nitrogen physisorption and site blocking on single-walled carbon nanotubes, Surface Science, 査読有, 606 巻, 2012 年, 293 – 296, DOI: 10.1016/j.susc.2011.10.009
3. Hikaru Nishizaka, Masaru Namura, Kenichi Motomiya, Yasumasa Ogawa, Yasuo Udagawa, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, Influence of carbon structure of the anode on the production of graphite in single-walled carbon nanotube soot synthesized by arc discharge using a Fe-Ni-S catalyst, Carbon, 査読有, 49 巻, 2011 年, 3607-3614, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.04.063

[学会発表] (計 2 件)

1. 榊原甫、佐藤義倫、伊野浩介、伊藤暁彦、末永智一、後藤孝、本宮憲一、田路和幸、単層カーボンナノチューブ膜の光熱起電力特性, 第 44 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, 2013 年 03 月 13 日, 東京, URL: <http://fullerene-jp.org/jp/sympo44/>
2. 鈴木英彰、佐藤義倫、山本剛、本宮憲一、橋田俊之、田路和幸、カーボンナノチューブ繊維を構成しているカーボンナノチューブ単体の引張強度, 第 44 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, 2013 年 03 月 12 日, 東京, URL: <http://fullerene-jp.org/jp/sympo44/>

[図書] (計 1 件)

1. Yoshinori Sato, Mei Zhang, Kazuyuki Tohji, Springer, “Technological advancement in the carbon nanotube (CNT) based polymer composites: Processing, performance and application”, 2013 年, 印刷中

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田路 和幸 (TOHJI KAZUYUKI)  
東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：10175474

### (2) 研究分担者

高橋 英志 (TAKAHASHI HIDEYUKI)  
東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：90312652

### (3) 研究分担者

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