

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 30 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：23656419
研究課題名（和文） 単層カーボンナノチューブのみで構成される薄膜/バルク界面構造での熱起電力の探索
研究課題名（英文） Search for thermoelectromotive force of thin/bulk interfacial structured film comprised of only single-walled carbon nanotubes
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

研究成果の概要（和文）：本研究では、高結晶性 SWCNT 薄膜/バルク膜セルを調製し、その光起電力を調べた。SWCNT 薄膜（透過率 9.0%）/バルク膜（透過率 2.3%）界面構造セルのバルク側（ $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ）に光（ 100 mW/cm^2 の太陽光シミュレーター）を照射すると、光起電力 0.90 mV が発生した。ゼーベック係数は $+66.4 \text{ } \mu\text{V/K}$ と見積もられ、SWCNT のキャリアは正孔であった。また、セルの I-V 曲線は線形を示し、薄膜/バルク界面はショットキー接合ではなく、オーミック接合であった。SWCNT 薄膜/バルク界面構造セルにおける光起電力は、光励起された電子が熱に変換されたことにより発生される温度差に由来する熱起電力であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we prepared high crystalline single-walled carbon nanotube (SWCNT) thin film (transmittance 9.0 %)/bulk film (transmittance 2.3 %) interfacial structured film cells and investigated the photoelectromotive force. When a light (solar simulator AM1.5 with 100 mW/cm^2) was irradiated toward the bulk film side ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) of the cells, the photoelectromotive force of 0.90 mV occurred. The Seebeck coefficient was estimated to be $+66.4 \text{ } \mu\text{V/K}$, and the carrier of high crystalline SWCNT was a positive hole. Additionally, the interface of thin/bulk film was not Schottky junction but Ohmic since the I-V curve of the cells showed a liner shape. The photoelectromotive force in the SWCNT film/bulk interface cell is considered to be thermoelectromotive force derived from thermal gradient generated by photo-excitation electron converted into 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：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造 - 機能材料

キーワード：ナノチューブ・フラーレン、太陽光発電、光物性、表面・界面物性、熱工学

1. 研究開始当初の背景

次世代の太陽電池は軽く、フレキシブル、高変換効率、安価なコストなものが望まれる。この要望に有機薄膜太陽電池が適していると言われている。有機薄膜太陽電池は固体の透明電極を使用している。代替材料としてフレキシブルな単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes: SWCNTs) が注目されており、透明なプラスチックに薄く

塗布できれば、フレキシブルな透明電極ができる。このような観点から、SWCNTs を太陽電池に使用する研究が始まった。SWCNTs はグラフィン（グラファイトの 1 枚のもの）が筒状になったもので、高強度、高速電子移動度を持つ「表面物質」であり、金属性 SWCNTs は可視領域に、半導体性 SWCNTs は近赤外領域に吸収帯を持っている。これまで太陽電池に使用されている CNTs の役割は、「透明電

極」(*Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 233503; *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14045)、「ホール(正孔)輸送層」(*J. Mater. Chem.* 2010, 20, 7034)、「ホール活性層」(*Adv. Mater.* 2008, 20, 1)である。特に、ナノチューブをホール活性層に用いた「二層カーボンナノチューブ/n-Si」の太陽電池は変換効率 7.4 % と高い。

そこで、SWCNTs が光吸収活性層として機能するのかを調べるために、SWCNTs の光電流を調べてきた(特願 2009-210370; 発明者 佐藤義倫ら)。厚さ数十 nm の高結晶性 SWCNT 薄膜の光電流特性を調べるために、Pt のくし型電極に高結晶性 SWCNTs のエタノール分散液をスプレーしてサンプルを調製したが、高結晶性 SWCNTs は結晶性が良いため(S. Iwata, Y. Sato et al., *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14937)、エタノールに均一分散せず、薄く付着している「薄膜部分」と凝集体の「バルク部分」として電極に塗布された。このセルに光照射(キセノンランプ)を行うと、①光照射時で電気抵抗が上がる、②光照射強度を増加すると、電気抵抗も増加する、③光 ON-OFF に対する光応答性がある、④光照射により、起電力が 0.16 mV 発生する。ここで驚くべきことは、Pt 電極間に存在する SWCNTs のみだけで起電力が生じているということである。「この現象」と「くし型電極上の SWCNTs の状態」から、SWCNT の薄膜/バルク構造における熱起電力効果が現れていると考えられる。

2. 研究の目的

SWCNTs のみで起電力が発生する現象を解明するために、高結晶性 SWCNT 薄膜/バルク界面構造を作製し、光照射時の起電力が発生するのかを明らかにし、薄膜/バルク界面構造での温度分布をモニターしながら、薄膜/バルク界面構造と起電力の相関関係(ゼーベック係数の見積もり)を調べ、起電力発生メカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 単一高結晶性 SWCNT 膜の光起電力測定
本研究で使用した SWCNT はアーク放電法により合成し、大気雰囲気化で燃焼酸化、塩酸により酸処理を行うことで精製処理を行った。その後、SWCNT のエタノール分散液をガラス基板上へスプレー塗布することによって、SWCNT 膜を作製した。

光起電力特性を測定するため、スライドガラス上に銀ペーストを塗布することによって測定用電極(電極間 30 mm)を作製し、電極間に透過率の異なる単一の SWCNT 膜(SWCNT の吸収波長である 1800 nm での透過率が 65.5、39.2、25.0、15.4、9.01 %)を塗布した試料をそれぞれ用意した(Fig. 1, Fig. 2)。Fig. 3 のように電圧計を結線し、①の

10×10 mm 部分に電力密度 100 mW/cm² の太陽光シミュレーターを照射し、それらの領域に光照射した時の電圧変化、電極における温度変化を測定することで光起電力特性を評価した。

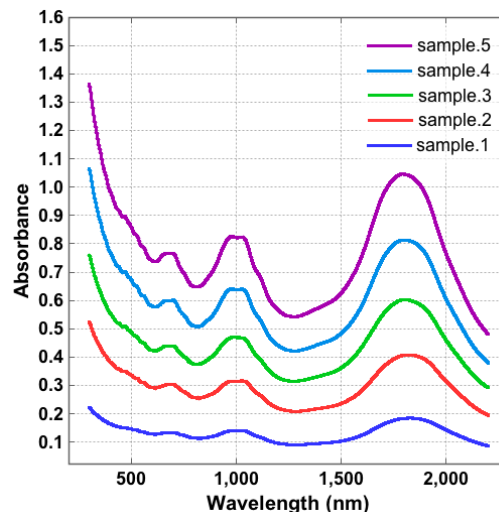


Fig. 1. UV-Vis-NIR spectra of uniform SWCNT films. Transmittances of samples at 1800 nm are 65.5 (sample 1), 39.2 (sample 2), 25.0 (sample 3), 15.4 (sample 4), and 9.01 % (sample 5), respectively.

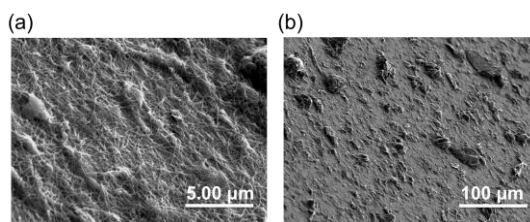


Fig. 2. SEM photographs of uniform SWCNT films: (a) high magnification and (b) low magnification.

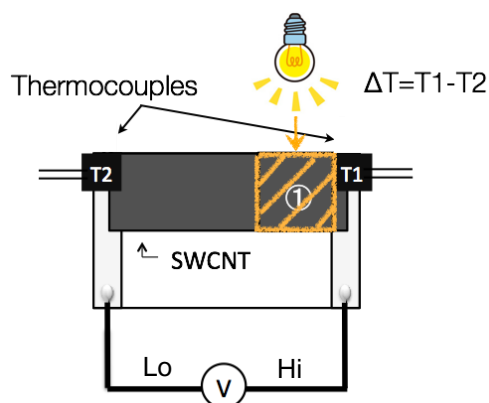


Fig. 3. Schematic illustration of the uniform SWCNT film cell.

(2) 高結晶性 SWCNT 薄膜/バルク界面構造膜の光起電力特性

(1)で記述した SWCNT 膜の半分を Fig. 4 のように SWCNT 薄膜 (透過率 9.01%) /バルク膜 (透過率 2.30%) 界面構造のセルを作製し、電圧計を結線し、バルク膜側の 10×10 mm 部分に電力密度 100 mW/cm² の太陽光シミュレーターを照射し、それらの領域に光照射した時の電圧変化、電極における温度変化を測定することで光起電力特性を評価した。

Thin/thick half SWCNT films (sample.6)

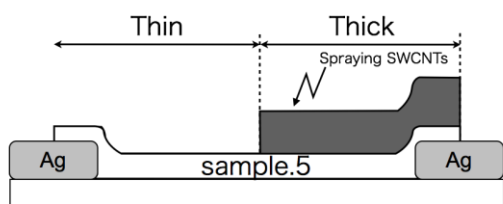


Fig. 4. Schematic illustration of thin/thick interfacial structured SWCNT film cell.

4. 研究成果

(1) 単一高結晶性 SWCNT 膜の光起電力測定
透過率の異なる単一の SWCNT 膜 (SWCNT の吸収波長である 1800 nm での透過率が 65.5、39.2、25.0、15.4、9.01%) に対して、光照射を行うと起電力が発生し、透過率が低下するにつれて、それぞれ -0.52、-0.59、-0.78、-0.79、-0.80 mV と大きくなった (Fig. 5)。また電流-電圧 (I-V) 曲線を調べると、線形性を示し、

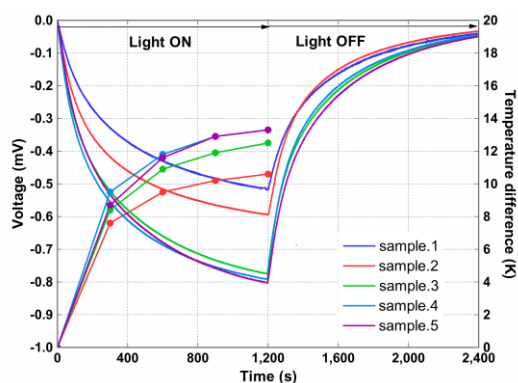


Fig. 5. Relationship between photo-voltage and temperature difference as a function of time under asymmetrically solar light irradiation. Sample.1, 2, 3, 4, and 5.

キャリアがオームの法則に従うことがわかった。さらに、Ag 電極での温度を測定すると、透過率が低下するにつれて、光照射側の方が温度が高く、ゼーベック係数はそれぞれ +56.0、+62.0、+59.5、+60.4 $\mu\text{V/K}$ であっ

った (透過率 65% のものは温度差が測定不能であったため見積もっていない) (Table 1)。光照射 ON/OFF に対して、起電力の挙動は緩和時間を示すこともわかった。これらのことを考慮すると、SWCNT が吸収した光が熱に変換され、薄膜の両端で温度差が生じ、熱起電力が発生していると言える。一般的に温度勾配の与えられたキャリア (電子) は、高温側ではエネルギーが大きい電子が冷たい側よりも多くなるため、電子密度の低い高温側がプラスに、低温側がマイナスになるような熱起電力が発生する。今回のセルへの電圧計の結線から考えると、高結晶性 SWCNT は正孔のキャリアを持っており、光吸収が熱に変換して温度が高くなった SWCNT 部分の正孔キャリアが、温度の低い SWCNT 部分に拡散していると考えられる。さらに、15.4% 以下の透過率では発生する起電力は飽和していた。この原因は膜厚が厚くても、吸収できる光量は一定であり、その熱変換も一定であるからと推測される。

Table 1. Optical transmittance, temperature difference between electrodes, and Seebeck coefficient, and photoelectromotive force of samples.

	sample.1	sample.2	sample.3	sample.4	sample.5
Transmittance (%) at 1800 nm	65.5	39.2	25.0	15.4	9.01
Photo-voltage (mV) (20min irradiation)	-0.518	-0.594	-0.775	-0.792	-0.803
Temperature difference ΔT (K)	—	10.6	12.5	13.3	13.3
S (μV)	—	56.0	62.0	59.5	60.4

	sample.5	sample.6
Transmittance (%) at 1800 nm	9.01	9.01 (thin) 2.30 (thick)
Photo-voltage (mV) (20min irradiation)	-0.803	-0.910
Temperature difference ΔT (K)	13.3	13.7
S (μV)	60.4	66.4

(2) 高結晶性 SWCNT 薄膜/バルク界面構造膜の光起電力特性

バルク膜の厚さを変化させ、SWCNT 薄膜 (透過率 9.01%) /バルク膜 (透過率 2.30%) 界面構造セルのバルク側に光照射すると、単一膜セルより大きい起電力 0.90 mV が発生した (Fig. 6)。ゼーベック係数を見積もると、+66.4 $\mu\text{V/K}$ と見積もられた (Table 1)。また、I-V 特性は線形を示し、薄膜/バルク界面はショットキー接合界面ではなく、オーミック接合界面であることがわかった。単一膜と同様に、光照射 ON/OFF に対して、起電力の挙動は緩和時間を示すこともわかった。この SWCNT 薄膜/バルク界面構造においても、主に光励起された電子が熱に変換されたことにより発生される温度差に由来する熱起電力が発生していると言える。薄膜/バルク界面では、キャリアはホッピング伝導で流れるが、フォノン界面で熱抵抗が大きく、流れにくくなっており、バルク膜での光吸収が熱

に変換し、高温となることで薄膜部分との温度差が大きくなり、起電力も大きくなると考えられる (Fig. 7)。これは、熱伝導率が高い 1 本の SWCNT がランダム構造の集合体にする事で、集合体の熱伝導率が低下するというマイナスの現象を逆にとり、薄膜/バルク界面を与えるだけで、効率良い熱起電力を発生させることを示唆している。

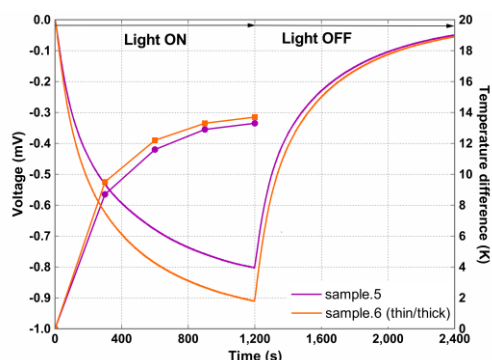


Fig. 6. Relationship between photo-voltage and temperature difference as a function of time under asymmetrically solar light irradiation. Sample.5 and 6.

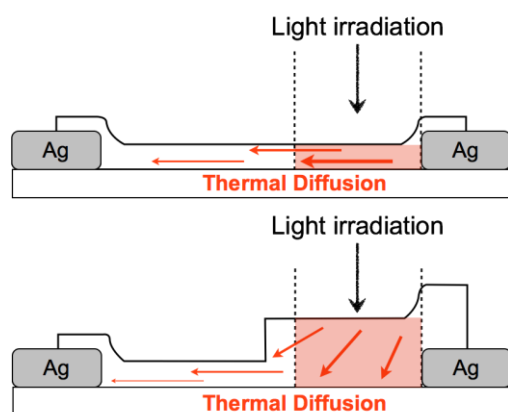


Fig. 7. Schematic illustration of the uniform SWCNT film cell (top) and the thin/thick interfacial structured SWCNT film cell (bottom). Since the interface of different film thickness makes the barriers to thermal transport in SWCNT films, the thin/thick half SWCNT films were found to enhance the photoelectromotive force.

以上から、SWCNT のみで異なる集合状態とその界面を制御させるだけで熱起電力を発生することができ、環境発電の 1 つである新しいタイプの熱電変換材料として期待できる。本研究の SWCNT の薄膜/バルク界面では、従来の熱電材料と同様に温度差を与えただけで熱起電力になりうるが、特筆すべきは、SWCNT が黒色のため、あらゆる波長を吸収、特に可視光・近赤外光を特異な吸収帯を持

ち (可視光・近赤外光の吸収は SWCNT の一次元構造による電子状態で説明でき、ナノチューブの直径で吸収領域が変化する)、太陽光や近赤外光を熱に変え、起電力を生じることができる。そのため、軽量の熱電変換材料として、家やビルの外装、航空機やスペースシャトルのボディー材にも応用が可能である。さらに、従来の有機薄膜太陽電池を組み合わせたセルを作製することで、高変換効率を持つ光起電力と熱起電力を組み合わせたハイブリッド電池の創成も考えられる。

本成果により、平成 24 年度資源素材学会東北支部春季大会でポスター賞、平成 24 年度 石田 (實) 記念財団研究奨励賞を受賞しており、現在論文投稿中である。

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 5 件)

1. 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
2. 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
3. Yoshinori Sato, Hikaru Nishizaka, Kenichi Motomiya, Go Yamamoto, Akira Okubo, Hisamichi Kimura, Mikio Ishikuro, Kazuaki Wagatsuma, Toshiyuki Hashida, Kazuyuki Tohji, Boron-Assisted Transformation to Rod-Like Graphitic Carbons from Multi-Walled Carbon Nanotubes in Boron-Mixed Multi-Walled Carbon Nanotube Solids, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 査読有, 3 巻, 2011 年, 2431-2439, DOI: 10.1021/am200335n
4. Hikaru Nishizaka, Masaru Namura, Kenichi Motomiya, Yasumasa Ogawa, Yasuo Udaga, 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

5. 石黒三岐雄, 佐藤義倫, 田路和幸, 我妻和明, カーボンナノチューブ-ホウ素焼結体中に含まれる無定形ホウ素と炭化ホウ素の形態別分離定量, 分析化学, 査読有, 60 巻, 2011 年, 807-811, DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.807

[学会発表] (計 3 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 3 月 13 日, 文京区, 東京都, URL: <http://fullerene-jp.org/jp/sympo44/>
2. 榊原甫, 佐藤義倫, 伊野浩介, 伊藤暁彦, 塗溶, 後藤孝, 末永智一, 田路和幸, 単層カーボンナノチューブを用いた光起電力材料の探索, 第 5 回 資源・素材学会東北支部 若手の会, 2012 年 10 月 12 日, 大瀧村, 秋田県, URL: <http://www.mmij.or.jp/branch/001/wakate.html>
3. 榊原甫, 佐藤義倫, 伊野浩介, 伊藤暁彦, 塗溶, 後藤孝, 末永智一, 田路和幸, 単層カーボンナノチューブを用いた光起電力材料の探索, 平成 24 年度 資源・素材学会東北支部 春季大会, 2012 年 6 月 22 日, 仙台市, 宮城県, URL: <http://www.mmij.or.jp/branch/001/info.html>

[その他]

[受賞] (計 2 件)

1. 佐藤義倫, 高結晶単層カーボンナノチューブを用いた可視・近赤外光応答型光熱蓄電池の創製に関する研究, 平成 24 年度 石田 (實) 記念財団研究奨励賞, 2012 年 11 月 16 日, URL: <http://www.ishida-kinenzaidan.or.jp/>
2. 榊原甫, 佐藤義倫, 伊野浩介, 伊藤暁彦, 塗溶, 後藤孝, 末永智一, 田路和幸, 単層カーボンナノチューブを用いた光起電力材料の探索, 平成 24 年度 資源・素材学会東北支部 春季大会 ポスター賞 (銅賞), 2012 年 6 月 22 日, URL: <http://www.mmij.or.jp/branch/001/info.html>

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

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

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