

単層カーボンナノチューブの構造制御合成と エネルギーデバイス応用

Structure-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes and application in energy devices

丸山 茂夫 (MARUYAMA SHIGEO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



研究の概要

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube、SWNT) を用いた太陽電池といったエネルギーデバイス応用を目指し、SWNT 構造制御合成法や合成後の分離技術の開発、およびそれらの技術を基にした SWNT エネルギーデバイス作製とその性能評価を行うと同時に、エネルギーデバイスの性能向上を目指す。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：エネルギー利用、カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、炭素の共有結合のみからなる1次元の構造に由来して、様々な特異な物性を有することで、ナノテクノロジーの中心的新素材として注目されている。その重要性から、多岐にわたる基礎研究が展開されている一方、工学応用の実用化に向けては課題も多い。最大の課題は、確固たる合成技術に立脚した学術的応用研究の展開の必要性であり、目的に併せてオンデマンドで SWNT の構造制御が可能な合成技術と、その実用化に向けた具体的なビジョンが対になった研究が切望される。

2. 研究の目的

本研究課題では、SWNT のエネルギー機器応用を目的とする。これまでに開発してきた高純度の SWNT の合成法や物性評価法をさらに発展させて、応用環境に適した SWNT 膜材料を実現する。ナノ構造の制御を基に革新的デバイスを開発することを目指すとともに、SWNT の実用化への道筋を示す。

3. 研究の方法

これまで開発してきたアルコール触媒 CVD 法を改良し、直径分布や配向性をオンデマンドで制御できる合成法を確立する。基板や金属種類など制御して触媒を選択的に配置することによる、ナノスケールの SWNT パターンニング技術を開発し、構造可変の

SWNT アーキテクチャを実現、SWNT デバイス作製技術の向上を目指す。同時に、デバイス性能向上に重要な鍵となる合成後の金属と半導体 SWNT を分離する技術を、密度勾配超遠心分離法を中心に進める。

以上の合成技術を基に、色素増感太陽電池等の SWNT を用いたエネルギーデバイス応用のための技術開発、デバイス作製およびその性能評価を進め、既存の技術と比較・検討を行う。

4. これまでの成果

SWNT の合成法である CVD 法における合成条件 (ガス圧力や流量、流速、温度や用いる触媒金属微粒子)、その得られる SWNT 構造との関係を解明した。また、成長条件と得られる SWNT 構造との関係を透過型電子顕微鏡観察や光学測定で明らかとした。CVD 合成雰囲気での温度分布やガスの熱分解反応プロセスを含めたシミュレーションを行い、CVD 中における化学反応を基に成長メカニズムの解析を行った。

これらの結果を踏まえ、炭素源ガスのエタノールにアセトニトリルを混合する実験を行った。アセトニトリルは窒素原子を含む分子であり、SWNT 成長へ大きな影響を与えることが期待される。結果として僅かな量のアセトニトリルをエタノールに混合することで、劇的にナノチューブ直径が細くなることが分かった。また割合は少ないが窒素原子が

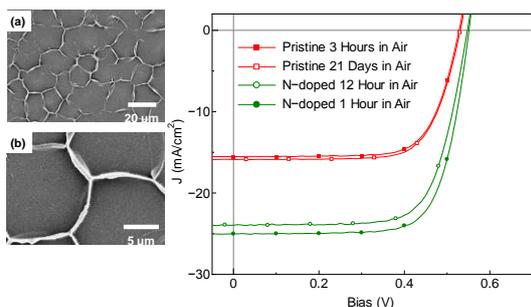


図1 (a) ハニカム構造化した SWNT 膜 (b) 拡大 (c) SWNT-Si ヘテロ接合型太陽電池の J-V 曲線

SWNT 構造内に含まれドーピングされることや、窒素分子 (N_2 分子) としてチューブ内に取り込まれることが分かった。

より高性能・高機能化した SWNT として、単結晶水晶基板 (R 面および R カット面) を用い、この基板において水平配向 SWNT を合成することに成功した。合成時の圧力を低下させることで、配向ナノチューブの密度を高めることが分かった。

一方、SWNT 構造体の基礎的な物性評価も進めた。特に熱輸送物性の評価に注力し、分子動力学法を起点とするマルチスケール解析およびレーザーによる非接触計測法を用いて、SWNT 膜、SWNT 複合材、基板上の SWNT、SWNT と金属の界面を取り扱った。

以上のような合成技術等の向上を踏まえ、様々な SWNT デバイス作製した。高品質なナノチューブをチャネルとして用いることで、変形させても性能が劣化しない優れた電界効果型トランジスタ (FET) を作製することに成功した。

SWNT 膜を対極として用いた色素増感型太陽電池を作製し、通常用いられる白金 (Pt) 対極との性能比較した。SWNT 対極は白金対極に匹敵する性能を発揮しており、色素増感太陽電池におけるコスト面での問題を解決出来る可能性を示している。さらに、別のタイプの太陽電池として n-type のシリコン基板と SWNT との界面構造を利用したヘテロ接合型太陽電池を試作し性能評価を行った。ここで垂直配向 SWNT 膜を用い、太陽電池性能がこの SWNT 膜形状に大きく依存することが分かった。SWNT 膜に水蒸気を暴露することで得られる図 1 に示したようなハニカム構造によって、この形の太陽電池においては世界記録級の約 10% のエネルギー変換効率を実現した。

5. 今後の計画

さらに高機能な SWNT 合成技術の開発およびその物性の分析・解析を進めると同時に、特に SWNT を応用した太陽電池を中心とした SWNT エネルギーデバイスへの応用研究を推進する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(1) T. Thurakitseree, C. Kramberger, A. Kumamoto, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, "Reversible Diameter Modulation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Acetonitrile-Containing Feedstock," *ACS Nano*, 7, 2205-2211, (2013).

(2) R. Xiang, B. Hou, E. Einarsson, P. Zhao, S. Harish, K. Morimoto, Y. Miyauchi, S. Chiashi, Z. Tang, S. Maruyama, "Carbon Atoms in Ethanol Do Not Contribute Equally to Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes," *ACS Nano*, ASAP Web掲載, (2013).

(3) C. Kramberger, T. Thurakitseree, H. Koh, Y. Izumi, T. Kinoshita, T. Muro, E. Einarsson, S. Maruyama, "One-dimensional N_2 gas inside single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, 55, 196-201, (2013).

(4) S. Harish, K. Ishikawa, E. Einarsson, S. Aikawa, T. Inoue, P. Zhao, M. Watanabe, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama, "Temperature Dependent Thermal Conductivity Increase of Aqueous Nanofluid with Single Walled Carbon Nanotube Inclusion," *Materials Express*, 2, 213-223, (2012).

(5) R. Xiang, E. Einarsson, Y. Murakami, J. Shiomi, S. Chiashi, Z. K. Tang, S. Maruyama, "Diameter modulation of vertically aligned single-walled carbon nanotubes," *ACS Nano*, 6, 7472-7479, (2012).

(6) S. Chiashi, H. Okabe, T. Inoue, J. Shiomi, T. Sato, S. Kono, M. Terasawa, S. Maruyama, "Growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on the singular R-plane (10-11) of quartz," *J. Phys. Chem. C*, 116, 6805-6808, (2012).

(7) S. Aikawa, E. Einarsson, T. Thurakitseree, S. Chiashi, E. Nishikawa, S. Maruyama, "Deformable transparent all-carbon-nanotube transistors," *Appl. Phys. Lett.*, 100, 063502-1-4, (2012).

(8) P. Zhao, E. Einarsson, R. Xiang, Y. Murakami, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama, "Isotope-induced elastic scattering of optical phonons in individual suspended single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, 99, 093104-1-3, (2011).

ホームページ等

<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html>