

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成 27 年度採択分  
平成 30 年 3 月 12 日現在

高機能化ナノカーボン創成と革新的エネルギーデバイス開発  
Construction of Functionalized Carbon Nano-Materials and  
Development of Innovative Energy Devices

課題番号：15H05760

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 (SWNT) やグラフェン、フラーレンといったナノサイズのカーボン材料 (ナノカーボン材料) の合成技術およびそれらを外的に修飾等することで機能化する技術を開発し、それらを用いた太陽電池等への応用を行うと同時に、既存の太陽電池にはないような新たなエネルギーデバイスの設計・実現を目指す。

研究分野：工学

キーワード：カーボンナノチューブ，ナノカーボン材料，太陽電池，エネルギーデバイス

1. 研究開始当初の背景

昨今のエネルギー問題を鑑み、高効率かつ低コストなエネルギーデバイスの必要性が非常に高まっている。デバイスの高効率化の1つとして、微細化・薄膜化といったトップダウン型のアプローチが試みられているが、微細化技術の限界や微細化した材料物性のバラツキ、界面構造の制御が問題となる。また、希少元素を利用することは、コスト面での大きな障害となる。このような中、ナノマテリアルをユニット材料としたナノスケールからのボトムアップ的デバイス構築手法が有効と考えられ、盛んに研究が進められている。特にナノテクノロジーにおいて、カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT)、フラーレンおよびグラフェンといったナノカーボン物質はナノマテリアルの代表的な存在である。炭素原子  $sp^2$  結合から構成されるナノカーボン物質は非常に安定であり、また形状の違いに依存した様々な特異な物性を示し、応用範囲が非常に広いことが特徴である。一方、ナノマテリアルのデバイス応用では、その特徴的な形状および物性が、接触した他の物質との相互作用によって、大きく変化してしまう。このような周辺環境からの影響によって、ナノマテリアルが本来持つ特異な物性が応用時に発揮されていない場合が多い。このような環境効果を逆に利用し、ナノカーボン物質の物性を様々な形で制御・機

能化させることでナノカーボン物質の応用が実現すると考えられる。

2. 研究の目的

SWNT、フラーレン、グラフェンといったナノカーボン物質の合成技術および高機能化技術を開発、これらをユニット材料として用いた太陽電池への応用を進め、同時に新規エネルギーデバイス創成を目的とする。

3. 研究の方法

SWNT およびグラフェンのより高度な構造制御技術の開発を進める。新たな触媒によるカイラリティ制御合成法の確立を目指す。また、SWNT 成長のテンプレートとして用いるテンプレート合成法も検討する。同時に、物性やカイラリティの違いを反映した、合成後の構造選択・精製技術の開発も進める。一方、グラフェンの合成も SWNT と同様に ACCVD 法を用いて行う。単層グラフェンの合成には銅箔を合成基板として、エタノールを炭素源として用いる。ナノカーボン物質の機能化技術の開発を進める。SWNT やグラフェンにおいては、その表面を様々な物質によるコーティングし任意に物性を制御することを目指す。フラーレンの機能化のためには、フラーレンの内側および外側を化学修飾する。これまでに得られた機能化ナノカーボン物質をユニット材料として太陽電池へ応用し、その高効率化を図り、そして新たなエネルギーデバイス

作製・開発を行う。さらに新規な太陽電池の提案も進めていく。以上のような高機能化ナノカーボン物質の太陽電池応用を通じ、新たなエネルギーデバイスへの応用・展開を進めていく

#### 4. これまでの成果

SWNTの合成においては、通常の合成ではほとんど成長しない細い直径 (0.62 nm) のSWNT (カイラリティ(5,4)) を低温CVDにより成長させ、一方スパッタリング法によるW-Co触媒を用いて、非常に高い割合 (50~70%) で特定のカイラリティ(12,6)SWNTを成長させることに成功した。さらに、モフォロジー制御として基板上に水平配向したSWNTに着目し、その配向性や密度等を制御すると同時に、ジュール加熱法を応用し金属性SWNTを除去する技術を開発した。SWNTの重要な物性の1つである熱伝導特性の計測を行った。グラフェン合成においては、これまで行ってきた大面積化 (cmスケール) だけでなく、グラフェンの核生成密度、成長速度、合成時間などを制御することで、AB積層構造と呼ばれる特定の構造を持つ二層グラフェンを高効率で合成すること成功した。SWNT-Siヘテロ接合型太陽電池およびペロブスカイト型太陽電池を作製、その性能評価を行った。さらに、リチウムイオン内包フラーレンを作製し、それをペロブスカイト太陽電池のホール輸送層におけるドーパントとして用いた素子を開発した。

#### 5. 今後の計画

SWNTにおいては、カイラリティ制御合成をさらに発展させ、単一のSWNTカイラリティのみの合成実現を目指す。グラフェンは大面積化、積層構造化・他の原子状物質とのハイブリッド構造化を進める。太陽電池においては、これまでに行ってきたナノカーボン材料の機能化をさらに評価・分析することで、更なる高効率化を行う。以上で得られた知見をもとに、新たなエネルギーデバイスの設計・実現を目指して行く。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(1) # Il Jeon [+], Hiroshi Ueno [+], Seungju Seo, Kerttu Aitola, Ryosuke Nishikubo, Akinori Saeki, Hiroshi Okada, Gerit Boschloo, Shigeo Maruyama, \*Yutaka Matsuo ([+], contributed equally), Lithium-Ion Endohedral Fullerene (Li+@C60) Dopant in Stable Perovskite Solar Cells Inducing Anti-Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2018), in press. 査読有。

(2) # K. Otsuka, T. Inoue, E. Maeda, R. Kometani, S. Chiashi, \*S. Maruyama, On-chip sorting of long semiconducting

carbon nanotubes for multiple transistors along an identical array, *ACS Nano*, (2017), 11-11, 11497-11504. 査読有。

(3) ○ # I. Jeon, S. Seo, Y. Sato, C. Delacou, A. Anisimov, K. Suenaga, \*E. I. Kauppinen, \*S. Maruyama, \*Y. Matsuo, Perovskite Solar Cells using Carbon Nanotubes both as Cathode and as Anode, *J. Phys. Chem. C*, (2017), 121-46, 25743-25749. 査読有。

(4) ○ # \*K. Cui, Y. Qian, I. Jeon, A. Anisimov, Y. Matsuo, E. I. Kauppinen, \*S. Maruyama, Scalable and Solid-State Redox Functionalization of Transparent Single-Walled Carbon Nanotube Films for Highly Efficient and Stable Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, (2017), 7, 1700449-1-1700449-8. 査読有。

(5) # I. Jeon, Y. Qian, S. Nakao, D. Ogawa, R. Xiang, T. Inoue, S. Chiashi, T. Hasegawa, \*S. Maruyama, \*Y. Matsuo, Room Temperature-processed Inverted Organic Solar Cells using High Working-Pressure-Sputtered ZnO film, *J. Mater. Chem. A*, (2016), 4, 18763-18768. 査読有。

(7) ○ # H. An, A. Kumamoto, H. Takezaki, S. Ohyama, Y. Qian, T. Inoue, Y. Ikuhara, S. Chiashi, \*R. Xiang, \*S. Maruyama, Chirality specific and spatially uniform synthesis of single-walled carbon nanotubes from sputtered Co-W bimetallic catalyst, *Nanoscale*, (2016), 8, 14523-14529. 査読有。

(8) ○ # X. Chen, \*R. Xiang, P. Zhao, H. An, T. Inoue, S. Chiashi, \*S. Maruyama, Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-crystal Bernal-stacked Bilayer Graphene from Ethanol, *Carbon*, (2016), 107, 852-856. 査読有。

(9) ○ # I. Jeon, T. Chiba, C. Delacou, Y. Guo, A. Kaskela, O. Reynaud, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, \*Y. Matsuo, Single-walled Carbon Nanotube Film as Electrode in Indium-free Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells: Investigation of Electron-blocking Layers and Dopants, *Nano Lett.*, (2015), 15-10, 6665-6671. 査読有。

ホームページ等

丸山・千足研究室ホームページ

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

大宮司研究室ホームページ

<http://www.thml.t.u-tokyo.ac.jp/>

松尾研究室ホームページ

<http://www.matsuo-lab.net/>