垂直配向単層 CNT 膜の合成と色素増感太陽電池への応用 Synthesize of vertically aligned SWNT and application to Dye-sensitized solar cell

	小倉	一晃	(東大院学)		*大川	潤	(東大院学)
伝正	渡辺	誠	(東大院)	伝正	塩見	淳一郎	(東大院)
伝正	丸山	茂夫	(東大院)				

Kazuaki OGURA, Jun OKAWA, Makoto WATANABE, Junichiro SHIOMI and Shigeo MARUYAMA Dept. of Mech. Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

We have studied the influence of CVD conditions on the thickness of vertically aligned single-walled carbon nanotube (VA-SWNT) films. A new CVD apparatus has been setup to improve gas leak of the conventional apparatus, and the growth process was quantitatively characterized by in-situ absorbance measurements. Furthermore, VA-SWNT was applied to the counter electrode of dye-sensitized solar cells. The I-V characteristics showed that the performance was comparable to the Pt counter electrode.

Key Words : carbon nanotube, CVD, solar cell, counter electrode

1. 序論

単層カーボンナノチューブ[1] (Single-Walled Carbon Nanotube 以下 SWNT) はグラフェンシートを円筒状に巻いた 構造をしており、高い機械的強度と熱伝導性を有し、またそ の巻き方 (カイラリティ) により導電性が金属にも半導体に もなる. そのため, 電子デバイスなど様々な方面への応用が 期待されている.本研究室では Dipcoat 法[24]を用いて触媒 を担持させた基板上(石英, Si)に、アルコール触媒 CVD 法 (ACCVD 法) により 垂直配向 した SWNT (Vertically-aligned SWNT 以下 VA-SWNT) 膜を合成することに成功している [3,4,5]. しかし, 原料ガスに混入する微量の不純物ガスの影 響が極め大きいことが明らかとなっており、本研究では、構 造的に低リークな装置を製作した.また,SWNTのデバイス への応用にはカイラリティ制御など,まだ,克服すべき課題 があるが、複数のカイラリティの混在する VASWNT 膜の炭 素材料として性能の評価も重要である.本研究では、これま での装置の問題点を解決する新装置を作成し, VA-SWNT 膜 を電極に利用した太陽電池セルの試作を行った.

2. 実験方法

2.1 実験装置 Fig.1に新たに作成したACCVD装置の概要 を示す.これまでの装置では上流側にある接続部分や,装置 内壁からの不純物気体混入の影響を無視できない.その問題 を克服するため,Fig.1に示すようにガスをUターンさせる [6]ACCVD装置を作成した.新装置では,ガス供給ラインを 一端が閉じた石英管内部に挿入することで,これまでの装置 では問題となる上流部からのリークや,装置内壁から放出さ れるガスの混入を少なくできる構造となっている.

2.2 実験方法 石英基板上に Dipcoat 法により触媒金属 (Mo-Co)を担持し、石英管内にセットする. Ar-H₂ (H₂3%) を流しながら電気炉を生成温度まで上昇させ、触媒金属を還 元する. バタフライバルブによって管内圧力を調整しながら、 エタノールを一定流量流し、触媒金属との反応によって SWNT を合成する. 電気炉中央部には穴が開けてあり、その 穴を通してレーザーを基板にあて、吸光度の変化により膜厚 をリアルタイムに測定することができる.

2.2 レーザーによる成長の In-situ 測定 ACCVD 法により 生成される VA-SWNT 膜の厚さと吸光度と関係は次式により 与えられることがこれまでの実験から, *L*=6.7811*A* (at 488

第45回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2008-5)

nm)であることがわかっている.吸光度の変化を測定するこ とで膜の成長曲線を得ることができる.得られた成長曲線に 成長モデルによる近似式をフィッティングすることで, VA-SWNT 膜の成長特性を得ることができる.本研究では, 触媒失活を伴う気固触媒反応を元に成長モデルを考え,近似 式を導いた.本モデルでは,触媒上の活性サイトに原料ガス が供給されることで SWNT が生成する一方で,その活性サ イトは失活ガスの吸着により失活していくと考えた.触媒の 失活による触媒の活性サイトの減少は

$$\theta = \frac{\kappa' + P_E \kappa \exp\left[\left\{-\left(P_E \kappa + \kappa'\right)\right\}t\right]}{\left(P_E \kappa + \kappa'\right)} \tag{1}$$

と表すことができる.活性サイトにおいて,原料ガスから SWNT が生成すると考えると,成長速度は

$$\frac{dL}{dt} = P\kappa_{CNT}\theta \tag{2}$$

と表すことができ, 生成曲線は

$$L(t) = \gamma_0 \tau \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} + \alpha t$$
(3)

となる.ここで、 γ_0 は初期成長速度、 τ は触媒失活の時定



Fig.1 New ACCVD apparatus. The inset shows an enlarged view of the gas line



Fig.2 Schematics of dye-sensitized solar cell.



Fig.3 (a) the growth curve with the fitting curve. (b) SEM image of VA-SWNTs synthesized by New CVD apparatus.

0.8



Fig. 4 Pressure dependence of (a) estimated thickness, (b)initial growth rate and (c)time constant.

数, αは高速成長が終わった後に見られる線形成長の傾きで ある.(3)式のモデルは多くの場合において、良い近似を与え る.

2.3 色素増感太陽電池の作成方法 TiO₂ 粉末と pH を調整 した酢酸溶液を乳鉢で混錬し作成した TiO2 ペーストをテー プにより段差を作った透明導電性ガラス(TCO: Transparent Conductive Oxide) 上にスキージ法により塗付し、電気炉で 450 ℃, 30 分焼結させる. その後, 色素 (N719Dye) 溶液に 12 時間ほど浸し TiO2 上に色素を定着させる. 対極には, Pt, 黒鉛,2種の VA-SWNT 電極を用いた. Pt 対極は ITO 上に Pt を 30 nm 程スッパタリングして作成し、黒鉛対極は TCO 膜を HB 鉛筆の芯をこすり付けて作成した. VA-SWNT 対極 としては石英基板に生成した VA-SWNT 膜をそのまま利用し, もう1種は石英基板より膜を TCO 上に転写して作成した. 以上の電極間にスペーサー (テープ)を挟み, 電解液を入れ て両電極をクリップで固定することでセルを作成した.およ そ 100 mW/cm²のハロゲンランプを照射し, I-V 特性を半導 体パラメータアナライザーを用いて四端子法により測定し た.

3. 結果と考察

3.1 新装置での SWNT の生成 新装置で作成したサンプル のSEM画像と成長曲線をFig.3に示す.(生成条件:760℃,1.5 kPa, 10 min) 以前の装置同様の垂直配向膜の生成を再現する ことに成功した. 次に(1)式によるフィッティングによっ て得られた結果を Fig.4 に示す. 既存の CVD 装置に同様 VA-SWNT 膜の生成には温度, 圧力が強く影響することがわ かった. 膜厚については、ばらつきが大きく、圧力依存性が あまり明確でないが,最高膜厚は高圧側のほうで大きくなる ことがわかる. 初期成長速度については, 既存の装置におけ る結果と同様に圧力に依存している.一方で、時定数につい ては以前の結果では顕著な圧力依存性は見られなかったが、 新しい CVD 装置おいては、圧力の増加に対して、反比例し て減少していくことが分かった.これは圧力の増加に従い原 料ガス中の触媒を失活させるガスの圧力も上昇し, 触媒の失

第45回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2008-5)

活を早めていくためと考えられる.既存の装置と比較したと き, 圧力あたりの初期成長速度が異なることや,時定数に圧力 依存性が見られるなど,異なる結果が出ていることは,石英 管のスケールアップ等により装置内でのガスの状態が以前 と異なるため、エタノールの熱分解の進行具合の違いなどの 影響によるものと考えられる.

3.2 色素増感太陽電池の I-V 特性 作成した色素増感太陽 電池の I-V 特性を Fig.5 に示す. VA-SWNT 膜を TCO 上に転 写して作成した電極では Pt 電極に近い性能を示しているこ とがわかる.カーボンナノチューブ電極はその大きな表面積 により、電解液との接触面積が大きくなっているため、より 多くの電子の授受ができるためと考えられる.また、表面と 電界液の間の電荷移動抵抗も小さいことが予想される.石英 基板上のVA-SWNT 膜を用いた対極では著しく小さい値にな ってしまっている. これは膜の面抵抗が数 kΩと大きいこと に起因すると考えられる.

4. 結論

- ・新たな CVD 装置を作成し, 既存の装置と同様の VA-SWNTs 膜の生成を再現した.また、その結果より新装置において は、触媒失活が圧力に依存することがわかった.
- ・石英基板上の VA-SWNT 膜をそのまま対極とした場合,面 抵抗が高いため電極材料としては適さないことがわかっ た.
- ・ITO 膜に転写した VA-SWNT 膜の対極は Pt にかわる電極材 の可能性があることを示した.

参考文献

- (1) S. Iijima et al., Nature, 363 (1993), 603.
- (2) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 377 (2003), 49.
- (3) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 385 (2004) 298.
- (4) M. Hu et al., J. Catal. 225 (2004) 230.
- S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 403 (2005), 320. (5)
- Y. Yamaguchi et al, submitted to Carbon. (6)
- E. Einarsson et al., J. Nanosci. Nanotechnol.(2008) in press. (7)
- (8) M. Grätzel et al., Nature, 353, (1991),737.