# 修士論文

# <u>垂直配向 SWNT 膜の成長制御と</u>

# 色素増感型太陽電池への応用

# <u>1-81ページ 完</u>

# <u>平成 21 年 2 月 13 日提出</u>

# 指導教員 丸山茂夫教授

# 76182 大川 潤

目次

第一	·章 序		5
1.1	単層:	カーボンナノチューブ	6
1.2	単層:	カーボンナノチューブの構造	7
1.3	単層:	カーボンナノチューブの電子状態	9
	1.3.1	グラフェンシートの電子状態	9
	1.3.2	単層カーボンナノチューブの電子状態	10
1.4	単層:	カーボンナノチューブの生成方法	12
	1.4.1	アーク放電法	12
	1.4.2	レーザーオーブン法	12
	1.4.3	CVD	13
1.5	色素均	<b>曽感型太陽電池</b>	15
	1.5.1	色素増感型太陽電池の構造	16
	1.5.2	作動原理	16
1.6	4	研究背景	17
	1.6.1	アルコール触媒 CVD 法による	
		垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の合成	17
	1.6.2	色素増感型太陽電池への応用	17
1.7	杤	开究目的	18
第二	章実	S験装置と方法	19
2.1	単層	カーボンナノチューブ合成実験	20
	2.1.1	触媒 CVD 法における実験パラメータ	20
	2.1.2	触媒担持法	20
	2.1.3	ディップコート法	20
	2.1.4	CVD 実験法	22

2

2.2	垂直醒	記向単層カーボンナノチューブ膜の in-situ 吸光度測定	24
	2.2.1	原理	24
	2.2.2	測定装置	25
	2.2.3	垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長モデル	25
2.3	ラマ、	ン分光法による測定	27
	2.3.1	原理	27
	2.3.2	共鳴ラマン散乱	28
	2.3.3	マイクロラマン分光装置	28
	2.3.4	単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル	30
2.4	Katau	ra プロット	30
2.5	吸収分	分光分析法による測定	32
	2.5.1	原理	32
	2.5.2	吸収分光光度計	32
	2.5.3	干涉型赤外分光光度計	33
2.6	走查西	<b>型電子顕微鏡(SEM)による観察</b>	35
	2.6.1	原理	35
	2.6.2	方法	36
2.7	透過型	型電子顕微鏡(TEM)による観察	37
	2.7.1	原理	37
	2.7.1	方法	37
2.8	色素堆	自感型太陽電池作成実験	38
	2.8.1	セル作成方法	38
	2.8.2	I-V 特性測定方法	39
	2.8.3	評価方法	40
第三	章 結	果と考察	42

3.1	単層ス	カーボンナノチューブ合成実験	43
	3.1.1	ナノチューブ膜成長特性のエタノール流量依存性	43
	3.1.2	FT-IR 分析装置によるガス分析	45
	3.1.3	数値シミュレーションによる流れ場の解析	46
	3.1.4	炭化水素ガス添加実験	54
	3.1.5	ラマン分光法および吸収分広法による分析	56

3.1.6	TEM による観察	57
3.1.7	低流量サンプルの直径評価	58
3.1.8	単層カーボンナノチューブ合成実験考察	61
3.2 色素堆	曽感型太陽電池への応用実験	65
3.2.1	垂直配向 SWNT 膜転写 FTO 対極を用いての実験	65
3.2.2	ダイオードモデルによる特性評価	66
3.2.3	Au/Cr 蒸着シリコン電極を用いての実験	69
3.2.4	カーボンブラック対極との比較	70
3.2.5	色素増感型太陽電池作成実験考察	72

第四章 結論	74
4.1 結論	75
4.2 今後の課題	76
謝辞	77
参考文献	78

4

第一章

序論

# 1.1 単層カーボンナノチューブ

炭素にはいくつかの同素体が存在する.古くから知られているものとしては, sp<sup>2</sup>結合 による二次元構造のグラファイトや, sp<sup>3</sup>結合による立体構造のダイアモンドが挙げられ る. が古くから知られている. 1985 年, Smalley らの研究グループの炭素クラスター質 量分析により、炭素の第三の同素体として、12の炭素五員環と20の炭素六員環からな るクラスターC60が発見された. その後、C70、C84と、安定構造をとるクラスターが発 見され、これらの炭素の新しい形態はフラーレンと呼ばれるようになった(Fig. 1.1). さらに、 1991年、Iijmaらは、アーク放電によるフラーレン合成の研究過程で、黒鉛を アーク放電で蒸発させた際の陰極の堆積物の中から多層カーボンナノチューブ (Maluti-Walled Carbon Nanotube, MWNT)発見した[1] (Fig. 1.2). 多層カーボンナノチュー ブは直径数十 nm 程度のチューブ状の物質で、グラフェンシートを円筒状に閉じた多層 構造をしており、その先端はフラーレンと同様の五員環を有するキャップにより閉じて いた. 続く 1993 年には筒状の構造が一層だけの単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT) が発見された[2] (Fig. 1.3). 単層カーボンナノ チューブは直径が 1nm 程度,長さが数μmから数 cmと,従来の炭素繊維と比較して非 常に高いアスペクト比を持ち、通常はファンデルワールス力により数本程度でバンドル 構造をしている.また,全ての化学結合の中で最も強い sp<sup>2</sup>結合に由来する強い機械強

度と、軸方向の高い熱伝導性をもち、グラフェンシートの巻き方(カイラリティ)によっ





Fig. 1.1 Fullerene (a)C60, (b)C70.



Fig. 1.2 Multi-walled carbon nanotube.

Fig. 1.3 Single-walled carbon nanotube.

てその電気伝導性が金属性,半導体性と変わることなどの特異な性質から,新たな材料 として注目され,その物性の解明や新たな合成法の探索など,研究が盛んに行われている.

これらの特異な物性と幾何構造を利用したデバイスについては、すでに多くの提案が なされている.代表的なものとしては、直径が1 nm 程度で半導体性という特徴を利用 した FET (Field Emission Transistor)などの電子素子や、先端が鋭いことを利用した FED (Field Emission Display)の電界放出型電子源、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)の探針等 が挙げられる.また、その構造や配向性を制御した大量合成が可能になりつつあること から、バルク構造体としての応用も試みられてきており、表面積の大きさと導電性の高 さを利用した電気二重層キャパシタや、燃料電池における触媒担持材料としての応用な どが考えられている.以上のような工業的応用の実現化に向けた新規開発は、産学問わ ず ナノテクノロジーの発展に大いに寄与するものと期待されている.

# 1.2 単層カーボンナノチューブの構造

単層カーボンナノチューブはグラフェ ンシートー層を円筒状に巻いた構造をし ており,その幾何構造は,チューブ軸の 垂直方向に円筒面を一周するベクトル, すなわちカイラルベクトル(chiral vetor) により一義的に決定,分類される.カイ ラルベクトルにより,直径,カイラル角 (グラフェンシートの螺旋の角度),螺旋 方向のパラメータが決定されるが,物理 的性質の多くは直径とカイラル角により 決定されるため,一般的に螺旋方向は無 視される.

カイラルベクトルは2次元六角格子の

Fig. 1.4 Unrolled hexagonal lattice of a SWNT(10, 5)

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right) \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$$

を用いて,

基本並進ベクトル

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \tag{1.1}$$

と表現できる. (但し,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42$  Å)

これをもちいて単層カーボンナノチューブのカイラリティを(*n*,*m*)と表現する. 例えば Fig. 1.4 の場合, チューブを展開したときに等価である点 A と B を結ぶベクトルは(10,5) と表現される. また,特にカイラリティが m=0 ( $\theta = 0^{\circ}$ ),  $m=n(\theta = 30^{\circ})$ の場合には螺旋構 造が現れず,それぞれをジグザグ型 (zigzag),アームチェアー型(armchair)と呼ばれてい る. それら以外のチューブは螺旋対称性をもち,カイラル(chiral)チューブと呼ばれている. (Fig. 1.5)

単層カーボンナノチューブの直径 *d*,カイラル角θ,単層カーボンナノチューブの軸 方向の並進ベクトルである格子ベクトルTはカイラルベクトル (n, m)を用いて,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1.2}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \qquad \left(\left|\theta\right| \le \frac{\pi}{6}\right) \tag{1.3}$$

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R}$$
(1.4)

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \tag{1.5}$$

但し、 $d_R$ はnとmの最大公約数dを用いて

$$d_{R} = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not multiple of } 3d \end{cases}$$
(1.6)

と、表現される.また、カイラルベクトル $C_h$ と格子ベクトルTで囲まれる単層カーボン ナノチューブの1次元基本セル内に含まれる炭素原子数2Nは

$$2N = 2\frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \tag{1.7}$$

となる.



Fig. 1.5 Various types of SWNT (a) zigzag (10,0), (b) armchair (8,8) and (c) chiral (10,5)

### 1.3 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブの電子状態は、共鳴分光ラマン、吸収分光、蛍光分光などの分光測定のスペクトルを正しく解釈する上で重要なものとなる。単層カーボンナノチューブは炭素原子の六員環ネットを基本としているため、その電子状態もグラフェンシートの電子状態の性質を反映するが、円筒状態に閉じた構造をしているため、グラフェンシートの電子状態に演習方向の周期条件を課すことで得られる、

#### 1.3.1 グラフェンシートの電子状態

グラフェンシートの2次元エネルギー分散関係は、次の永年方程式から求められる.

$$\det[H - ES] = 0 \tag{1.8}$$

但し,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix}$$
(1.9)

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k) * & 1 \end{pmatrix}$$
(1.10)

ここで、 $\varepsilon_{2p}$ は炭素原子のクーロン積分であり、 $\gamma_0$ は隣接炭素原子の $\pi$ 電子軌道間の 共鳴積分である. f(k)は、

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\frac{k_y a}{2}$$
(1.11)

であり、 $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である.これを解くと、グラファイトの $\pi$ バンド及び $\pi^*$ バンドのエネルギー分散関係  $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

$$E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})}$$
(1.12)

( )

と求まる. 但し,  $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\left|f(\mathbf{k})\right|^2} = \sqrt{\left|\exp\left(ik_x a/\sqrt{3}\right) + 2\exp\left(-ik_x a/2\sqrt{3}\right)\cos\left(k_y a/2\right)\right|^2}$$
(1.13)

である.ここで複号(±)  $t + i\pi^* / v = i\pi / v$ 

#### 1.3.2 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブの電子状態においては、円筒形をしていることから円周方 向に周期境界条件が生じ、グラフェンシートのブリルアンゾーンの限られた波数ベクト ルの波だけが存在を許されるようになる. どのような波数ベクトルが許されるのかは SWNT のカイラリティごとに異なり、個々のカイラル指数 (n,m)の SWNT の電子状態 を決定する. Fig. 1.6 に、グラフェンシートのブリルアンゾーン (六角格子) と、SWNT のブリルアンゾーン (灰色の直線)を重ねて示す.



Fig. 1.6 Brillouin zone of SWNT

Fig.1.6 に示したのは逆格子空間であり, b1 と b2 は

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \frac{2\pi}{a}$$
(1.14)

で,定義される逆格子ベクトルである. SWNT上の電子の波のとりうる波数ベクトルは,ベクトル K1と K2 によって,

$$k\frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu \mathbf{K}_{1}, \quad ( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad ( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad (1.15))$$

で指定される灰色の直線で表されているN本の直線上の波数ベクトルだけである.ここで Tは(1.4)に示した SWNTの基本並進ベクトルであり、Nはユニットセル中の六角形の数である.  $K_1 \ge K_2$ は

$$\mathbf{K}_{1} = \{(2n+m)\mathbf{b}_{1} + (2m+n)\mathbf{b}_{2}\} / Nd_{R} \quad \not{B} \lor \mathbf{K}_{2} = (m\mathbf{b}_{1} - n\mathbf{b}_{2}) / N$$
(1.16)

であり、これらの値は、カイラル指数 (n,m) によって一意に定まる. SWNT のエネ

ルギー分散関係  $E^{\pm}_{\mu}(\mathbf{k})$ は, (1.15)の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係  $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ の  $\mathbf{k}$ ベクトルに代入して,

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm}\left(k\frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu\mathbf{K}_{1}\right)$$
(1.17)

となる. (1.17)の結果が得られる,単層カーボンナノチューブの電子状態密度(Density of State, DOS)にはヴァン - ホーブ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が現れる.例として Fig.1.7 にカイラリティがそれぞれ(5, 5), (9, 0), (8, 0)の単層カーボンナノチューブ

の電子状態密度を示す.また、ベクトル $k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1$ が、K 点を通る場合(カイラリティ

(n, m)において(n-m)が3の倍数の場合)フェルミ準位でのエネルギーギャップが無くなり 金属的電気伝導性を示し,K点を通らない場合((n-m)が3の倍数でない場合)は半導体的 電気伝導性を示す.Fig. 1.7において,カイラリティ(5,5)及び(9,0)の電子状態はフェル ミ準位で有限な電子状態密度を持つ金属になっており,(8,0)の電子状態はフェルミ準位 でバンドギャップを持つ半導体になっているのが分かる.



Fig. 1.7 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

#### 1.4 単層カーボンナノチューブの生成方法

#### 1.4.1 アーク放電法

アーク放電法[3]は 1990 年に発表されたフラーレンの最初の多量合成法として知られ ている.アーク放電法を用いた カーボンナノチューブの合成法の実験装置の概略を Fig. 1.8 に示す.微量の触媒金属(Fe, Co, Ni, など)を含んだ炭素棒を電極として用 い,10~100Torr 程度の不活性ガス雰囲気中でアーク放電を発生させると,高温になる陽 極側の炭素及び触媒金属が蒸発する.蒸発した炭素と触媒金属は気相中で凝縮するが, この過程で金属の触媒作用によりカーボンナノチューブが生成され,チャンバー内壁と 陰極表面に煤と混じって付着する.特に,単層カーボンナノチューブはチャンバー内壁 のクモの巣状のススに含まれ,多層カーボンナノチューブは陰極先端の堆積物の中心部 に含まれる.

アーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成は,結晶性に優れた高品質なナ ノチューブを得ることが出来る反面,収率が低いという欠点がある.



Fig. 1.8 Experimental apparatus of arc-discharge technique.

#### 1.4.2 レーザーオーブン法

レーザーオーブン法[4]の実験装置の概略を Fig. 1.9 示す. 触媒金属(Co, Ni など) を微量含んだ炭素棒を電気炉で 1200℃程度に加熱し, アルゴンガスを流しながらレーザ ーを照射させると, 炭素棒近傍は 3000℃程度にまで加熱され, 瞬時に蒸発した炭素は同 時に蒸発する触媒金属の作用を受け, 単層カーボンナノチューブへ成長する. 成長した 単層カーボンナノチューブは Ar ガスの流れにより成長空間から運び出され, 後方のロ ッド表面に煤とともに付着する. レーザーオーブン法により生成された単層カーボンナ ノチューブは, 直径分布が狭く, アーク放電法と比較して収率も高い. また, Ar ガスの 流量や電気炉の温度,触媒金属の種類などをパラメータすることで,生成の制御が可能 であり,単層カーボンナノチューブの生成機構を探る上で非常に有用な方法である.し かしながら,レーザーを使用するため,スケールアップが困難であるという問題がある.



Fig. 1.9 Experimental apparatus of laser-oven technique.

#### 1.4.3 触媒 CVD(Chemical vapor deposition)法

CVD 法とは一般に炭素源となる炭化水素ガスを触媒金属存在下で 800℃~1200℃程 度の反応炉内で熱分解し,熱分解された炭素源と触媒金属を反応させるという方法で, カーボンファイバーの合成法として日本では 1970 年代から研究されてきた. 1990 年代 後半にはこの合成法を使って多層カーボンナノチューブが合成可能ということが分かり, CVD 法による多層カーボンナノチューブの合成の研究が盛んに行われるようになった. 一方で単層カーボンナノチューブの合成は CVD 法では難しいと考えられてきたが,1998 年になって単層カーボンナノチューブも CVD 法を用いて合成が可能ということが分か ると,収率が高く,生産コストも安価という理由から単層カーボンナノチューブの合成 方法は,アーク放電法やレーザーオーブン法といったカーボンナノチューブの研究の初 期の段階から使われてきた方法からこの CVD 法が主流となってきた[5-11]. CVD 法の実 験装置の一例を Fig. 1.10 に示す.

単層カーボンナノチューブの CVD 合成の炭素源としては、メタン、アセチレンといった炭化水素ガス、低温で高純度の合成が可能なエタノールなどのアルコール、HiPco法として有名な一酸化炭素などが挙げられる. 触媒金属としては鉄、コバルト、ニッケルなどが比較的よく使われる. また、CVD 法は炭素源と触媒金属をどう反応させるかによって大きく二つに分けられる.

一つ目は触媒を基板などに固定し炭素源と反応させる方法(触媒担時 CVD 法)である.一般には何らかの担体(ゼオライト, MgO, アルミナなど)上に触媒金属を微粒子状態で担持するという方法が用いられている.触媒担時 CVD 法は触媒金属クラスター

の大きさと位置制御により,直径や生成位置を制御できるといったメリットがあり,単 層カーボンナノチューブを用いたデバイスを設計する上で欠かすことはできない.また, 触媒金属クラスターの大きさを更に大きくしていくことにより,二層カーボンナノチュ ーブなどの合成が可能となる.

二つ目は炭素源を気相中に浮遊させた触媒と反応させる方法(気相触媒 CVD 法)で ある.気相触媒 CVD 法は炭素源と触媒金属を連続的に長時間投入することができるた め、単層カーボンナノチューブの大量合成方法として優れているが、生成物への触媒金 属及びアモルファスカーボンの混入が避けられなく純度が低いものが多い.しかし、炭 素源と触媒金属との反応効率を上げていくことで、高純度大量合成の可能性が非常に高 い方法と言える.気相触媒 CVD 法の一つに HiPco 法[5]と呼ばれる方法がある.この合 成方法は一酸化炭素を高温高圧中で鉄触媒に作用させることで、単層カーボンナノチュ ーブを生成させるという方法で、現在、大量合成され広く販売されている.この方法を 用いて単層カーボンナノチューブを合成するとアモルファスカーボンはほとんど生成さ れないが、触媒金属である鉄微粒子が生成物中に多く含まれてしまうという欠点があり、 デバイスへの応用には向いていない.

触媒 CVD 法は,反応系の構造上,アーク放電法やレーザーオーブン法と比較してスケールアップが容易である上,装置が比較的低コストであるという利点がある.そのため工業化を想定した場合もっとも有望な合成方法であると考えられる.



Fig. 1.10 Experimental apparatus of ACCVD technique.

### 1.5 色素增感型太陽電池

太陽光発電は人類の持続可能な発展のためのクリーンなエネルギー源開発の観点から 注目を集め、多くの技術開発がなされている.しかしながら、太陽電池による発電は他 の発電方法と比較して発電量に対する製造コストが割高な点から、現在のところ広く普 及するには至っていない.したがってより低コストかつ高効率な電池技術の開発が必要 とされている.

太陽電池にはシリコン結晶型やアモルファスシリコン型などを初めとして数多くの方 式が存在する.その中で,色素増感型太陽電池は1991年 Grätzel らにより,チタニア(TiO<sub>2</sub>) と Ru 錯体色素を組み合わせたセル(所謂 Grätzel セル)が発表され[12],10%を超える高変 換効率が示された上,従来のシリコン結晶型の太陽電池と比較して大幅な低コストでの 製造が可能な点が注目され,近年その研究・開発が活発化してきている.

### 1.5.1 色素増感型太陽電池の構造

色素増感型太陽電池セルは,一般的に, 半導体電極(光電極)と増感色素,酸化還元 対(レドックス対)を含む電解質溶液,お よび対極から形成される.Fig. 1.11に一例 として Grätzel セルの構造を示す.

半導体としては TiO<sub>2</sub> や ZnO, SnO<sub>2</sub> といっ たものが用いられる.これらの半導体はバ ンドギャップが広く,太陽光の内,紫外線 領域にしか吸収帯を持たない.しかし酸化 物であるため化学的に安定である上,焼結 することにより多孔質構造をとることが出 来る.この多孔質構造により,実質的な表 面積が広くなり,表面により多くの色素分 子を吸着させることが出来る.光電極とし てはこれらの多孔質半導体を,SnO<sub>2</sub> などの 酸化物透明性導電性膜 (Transparent

Photo electrodes dye Counter electrodes



Fig. 1.11 Schematic of Grätzel cell.

Conducing Oxide:TCO) 付きガラス(以下 TCO 基板)上に焼結させたものが用いられる. 増感色素には酸化物半導体の吸収波長領域の狭さを補うために,可視光領域に広い吸 収帯を持つことが望まれる. Grätzel セルにおいては, Ru 錯体色素が用いられる. Ru 錯 体色素は,シアニンやクロロフィルといった有機色素と比較して可視光領域での吸収帯 が広い上,光励起の寿命が長く,励起電子が半導体へ注入された後に生じる酸化種が安 定であるという特徴を持つ. 電解質には,光電極と対極間の電子のやりとりを行うレッ ドクス対として Γ/I<sub>3</sub>が使われることが多く,溶媒としてはアセトニトリルのような非プ ロトン性溶媒が用いられる. また対極には,電解液中の化学種に対する安定性や,レド ックス対の酸化還元反応への触媒作用が求められ, Pt を TCO 基板上にスパッタしたも のなどが用いられる.

#### 1.5.2 作動原理

Fig. 1.12 に Grätzel セルのエネルギーダイアグラムを示す[13]. TCO 基板を透過し入射 した太陽光はチタニア表面に化学吸着された増感色素に吸収される. 光吸収により Ru 錯体色素は基底状態から MLCT(Metal to ligand charge transfer)遷移により励起状態にな り,励起状態の Ru 錯体色素の電子はチタニアの伝導帯に注入され,Ru 錯体色素は酸化 される. この時増感色素からチタニアへ電子が効率的に注入されるためには,色素の励 起エネルギー準位が半導体の伝導体のエネルギー準位よりも負である必要がある. チタ ニア層に注入された電子はチタニア結晶内を拡散し,TCO 基板,外部回路を通って対極 へと移動する. 一方で酸化された色素はレドックス対の Гから電子を受け取り基底状態 へ還元される. Гは酸化され I<sub>3</sub>になり拡散により対極へと移動する. I<sub>3</sub>は対極において 電子を受け取り, Γに戻る. 以上が一周のサイクルとなり電池として動作する.

また実際のセルにおいては、これらの順反応過程だけではなく、いくつかの逆反応が 生じる可能性がある.まずは、励起された増感色素の電子が、チタニアの伝導帯に注入 される前に色素の励起状態が緩和、あるいは基底状態の失活が考えられる.またチタニ ア層に注入された電子チタニア層内を移動し、 TCO 基板との界面を移動する過程にお いて、色素酸化体あるいは I<sub>3</sub>と電子との再結合や、TCO 基板上を移動する電子と I<sub>3</sub>と の再結合なども起こりうる.

以上からわかる通り,電池としての光電変換効率を向上のためには,より太陽光の吸 収,励起効率の高い色素の開発とともに,これら諸反応の反応速度を制御するための材 料および構造の開発が重要な課題となっている.



Fig. 1.12 Energy diagram of Grätzel cell.

#### 1.6 研究背景

#### 1.6.1 アルコール触媒 CVD 法による垂直配向単層カーボンナノチューブの合成

1.4 で述べたように、いくつかの単層カーボンナノチューブ合成法が開発されている. その中で触媒 CVD 法は、その他の方法と比較して、低コストかつ高効率での合成が可 能で、且つスケールアップが容易であることなどの利点がある.一方で、生成されるナ ノチューブの直径分布が比較的広く、その制御が難しいことや、エチレンやアセチレン などの炭化水素を炭素源として用いた場合、炭化水素ガス自体の熱分解によりアモルフ ァスカーボンなどの不純物が生成されやすいことなどの問題点が存在する.

そんな中,本研究室において,触媒 CVD 法の炭素源としてアルコールを用いること で,600℃~900℃の比較的低温領域において,高品質・高純度な単層カーボンナノチュ ーブが合成されることが発見された.一般に,低温での触媒 CVD 法により合成された ナノチューブ には,多くのアモルファスカーボンが混在することが知られている.それ にも関わらす,比較的低温において高純度な単層カーボンナノチューブが合成された理 由としては,アルコールが有酸素分子であるという点が挙げられる.すなわち,アルコ ール中の酸素分子が触媒反応により O ラジカルとなり放出され,高品質ナノチューブ合 成の妨げとなるダングリングボンド (未結合手)を有する炭素のアモルファス構造を効 率的に除去していると考えられる.また,触媒・合成条件の調整により,石英やシリコ ンの基板上に単層カーボンナノチューブを垂直配向 (Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes, VA-SWNTs) として合成できることが発見された[11].こうした構造 の制御は,材料としての応用可能性を広げるものであり,合成効率の向上とともに,更 なる研究が求められている.

#### 1.6.2 色素増感型太陽電池への応用

色素増感型太陽電池の開発課題は、より高い表面積と伝導準位を有する半導体薄膜の 作成や、広い吸収特性を持つ増感色素の開発、セル封止技術や電解液の安定化による電 池寿命の向上など多岐にわたり、ほぼすべての構成部材について開発の余地が残されて いる[13]. それらの中で、対極の作成方法としては、Pt を TCO 基板上にスパッタ、ある いは蒸着させる手法が一般的である.対極の役割は外部回路をへて移動してきた電子を レドックス対に受け渡すことである.対極上では、I<sub>3</sub>+2e→3Iの還元反応が進行する. したがって対極材料に求められる条件としては、ヨウ素レドックス対の還元反応に対し する過電圧が小さく、触媒能が高いこと、膜としての導電性が高いこと、また電解液溶 液に溶解せず安定であることなどが挙げられる.これらの条件に最も適合すると考えら れているのが Pt であり、多くの色素増感型太陽電池において対極材料として採用されて いる理由である.しかしながら、Pt は貴金属であるため、資源的制約があり、市場価格 も安定的ではない.また、TCO 基板上の蒸着された Pt が、一部の電解液溶液に溶解し 光電極に付着することで、セルの性能を低下させるという報告もなされている.対極に 用いられる Pt の量は微量であるため、ただちにコスト的問題に直面することはないが、 セルの安定性・高寿命化の観点からも、その代替材料が模索されている. 上述の条件を考えると、Ptの代替材料としてもっとも現実的であるのはカーボンであ る.例えば Kay らは、黒鉛の粉末にカーボンブラックとナノ結晶チタニアを混合したペ ーストを TCO 基板上に塗布することで、Pt に匹敵する対極作用を得たと報告している [14].カーボンは Pt と比較し、電解液に対する安定性の面では有利であると考えられる が、還元反応速度の面では及ばない.この問題を打破するには、より表面積が大きく、 電荷移動抵抗の少ない炭素材料を利用する必要があると考えられる.前節で述べた垂直 配向単層カーボンナノチューブ膜はバンドルサイズが数+ nm と小さいためバルクの比 表面積が大きく、ナノチューブの配向性により、チューブ軸方向の導電性が一般的な炭 素材料と比較して大きいと考えられている.そこで、本研究により合成された垂直配向 単層カーボンナノチューブ膜を色素増感型太陽電池の対極材料として応用することを試 みた.

#### 1.7 研究目的

さまざまな分野への応用が期待される単層カーボンナノチューブ膜であるが、その成長 および成長停止のメカニズムに関しては、未だ不明な点が多く、デバイスへの応用に向 けては、直径やカイラリティの制御、触媒効率の向上など解決すべき問題が多い、本研 究では諸条件下での垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長過程の観察および反応 場の炭素源ガスの構成に関する分析から、単層カーボンナノチューブの生成機構の解明 および制御を目的とする.

またデバイス開発への試みとして、合成された垂直配向単層カーボンナノチューブ膜 を色素増感型太陽電池の対極材料として応用し、その特性評価から垂直配向単層カーボ ンナノチューブ膜のバルク材料としての可能性を提案する.

第二章

# 実験装置と方法

### 2.1 単層カーボンナノチューブ合成実験

#### 2.1.1 触媒 CVD 法における実験パラメータ

触媒 CVD 法においては、合成温度や圧力のような反応条件以外にも多くの実験パラ メータが存在する.例えば、合成されるナノチューブの直径やカイラリティは、炭素源 ガスと触媒粒子の相互作用により決定されるため、触媒金属の種類(Fe,Co,Ni など)やそ の組み合わせは重要なパラメータである.また、触媒金属の粒子径や分布状態は触媒金 属の担体(シリカ、アルミナ、ゼオライトなど)やその担持方法によって大きく異なるた め、適切な担体材料と担持手法を選択する必要がある.一方、炭素源ガス(炭化水素、一 酸化炭素、アルコール)やアルゴンガスなどのキャリアガス、水素などの還元性ガスの混 合比を最適化することでナノチューブの収率を改善させる数多くの報告がなされている [5,15-17].前章で述べたとおり、アルコールを炭素源に用いた場合、従来の触媒 CVD 法 と比較して、アモルファスカーボンの少ない高品質・高純度の単層カーボンナノチュー ブを合成できることが発見された.工業的応用を念頭においた場合、合成段階でナノチ ューブの純度が高いことは非常に重要な要素であると考えられる.

以上を踏まえ、本研究においては、触媒金属として Co-Mo 二元触媒を、また炭素源と してエタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)を用いたアルコール触媒 CVD 法により、単層カーボンナノチ ューブの合成を行った.

#### 2.1.2 触媒担持法

単層カーボンナノチューブを合成するためには、その成長の核として、触媒金属を基 板上あるいは担体上に担持させる必要がある。触媒金属の担持方法は、主にドライプロ セスとウェットプロセスの二つに大別される。ドライプロセスとしてはスパッタリング 法、蒸着法などが挙げられ、ウェットプロセスとしてはディップコート法、スピンコー ト法などが挙げられる。これらの方法の中でディップコート法[18,19]は、高価な装置を 必要とせず、またドライプロセスと比較して触媒の凝集(シンタリング)が起こりにく く、単層カーボンナノチューブの生成に適した直径 1~2nm の触媒微粒子を石英やシリ コンの基板上に容易に作成できるという利点がある。このような理由から本研究におい ては、触媒金属担持法としてディップコート法を採用した。

#### 2.1.3 ディップコート法

ディップコート法の手順を以下に示す.

- 酢酸モリブデン(II) 0.89gと酢酸コバルト(II) 四水和物 0.169gを量りとる.(溶 媒 40gに対し,それぞれ 0.01wt%になるよう設定している.)
- 2) エタノール 40g を二つのビーカーに量りとり, 1)をそれぞれのビーカーに加え 90 分間超音波分散を行う.
- 3) 石英あるいはシリコン基板を大気中で5分間,500℃で加熱し,有機物などの表面 吸着物を取り除く.

- 4) 3)の基板を十分冷まし、2)で調製した酢酸モリブデン(II) 溶液に 4 分程度浸し、
   4cm/min の一定速度で引き上げる(Fig.2.1).
- 5) 引き上げた基板を大気中で5分間,400℃で加熱し,触媒金属を焼結酸化させる.
- 6) 5)の基板を十分冷まし,2)で調製した酢酸コバルト(II)四水和物溶液に4分程度 浸し,4cm/minの一定速度で引き上げる.
- 7) 引き上げた基板を大気中で5分間,400℃で加熱し,触媒金属を焼結酸化させる.
- 8) CVD チャンバ内で反応温度まで昇温させる過程で、Ar-H<sub>2</sub>(3%H<sub>2</sub>)混合ガスを 300sccm,40kPa で流し続け、触媒金属を還元させる.

以上のプロセスにより,基板上に均一に触媒金属微粒子を担持させることができる (Fig.2.2).本研究で用いた Co-Mo 二元系の基板上での形態については,XPS による表面 分析の結果から次のようなモデルが提案されている[20](Fig.2.3).5)および 7)の焼結過程 において酢酸コバルト,酢酸モリブデンは CoO,CoMoOx,MoO<sub>3</sub> に分解される.8)の過程 において,還元雰囲気下に晒されることで,CoMoO<sub>x</sub>を下地に残したまま,CoO,MoO<sub>3</sub> がそれぞれ Co,MoO<sub>y</sub>( $y \le 2$ )に還元される.0.01 wt%で触媒溶液を調製した場合,Coと Mo の原子数の比はおよそ 2:1 となり,Co のほうが過剰に存在するので,余ったCo が表 面に析出して SWNTを生成させる触媒金属として働く.一方,Mo は Co の下層に CoMoOx, MoO<sub>y</sub>を形成する.Co と CoMoO<sub>x</sub>は相互作用が強いため,Co の表面拡散による過度の 凝集を防ぎ,よく分散された触媒微粒子を形成することができる.すなわち,Mo は Co を安定化させ,高密度かつ適切な間隔でCo の微粒子を分散させる役割を果たしている. Table 2.1 に使用した器具および薬品を示す.



Fig. 2.1 Dip-coat process.

部品名及び薬品名	形式	製造元
酢酸モリブデン(II)ダイマー	$Mo(C_2H_3O_2)_2$	和光純薬
酢酸コバルト(II)四水和物	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬
エタノ―ル(99.5%)	99.5%有機合成用	和光純薬
50mlビーカー	46 × 61 mm (50ml)	SIBATA
電子天秤	GR-202	エー・アンド・デイ
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
合成石英基板(光学研磨)	25 × 25 × 0.5(mm)	フジトク
セラミック電気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所

Table 2.1 Experimental apparatus and chemicals.



Fig. 2.2 HR-TEM images of Co-Mo catalysts. a-c, before reduction and d-f, after reduction by Hu et al.[20].



Fig. 2.3 Models of Co-Mo catalyst morphologies.

### 2.1.4 CVD 実験法

本研究で用いた CVD 装置の概略を Fig.2.4 に示す. チャンバとして外径 28mm, 内径 26mm,長さ 1m の石英管を用い,その中央部を二連のセラミックヒータで加熱する. ヒータの温度制御には,デジタルプログラム調整計を用い,あらかじめ目標温度および到達時間を設定しておく. 石英管はスクロールポンプと接続され,上流側にはマスフローコントローラを介して, Ar-H<sub>2</sub>(3% H<sub>2</sub>)混合ガスボンベ及びエタノールタンクが接続されている. 管内圧力は上流側に取り付けたキャパシタンスマノメータで測定し,真空排気や大気開放における圧力の調節は,下流側のドレインチューブに付けられた大小二つのバルブで行う. また,より精密な流量抵抗の調節のために,大バルブの手前にはバタフライバルブが装着されている. セラミックヒータの中央には小孔が開けられ,レーザーを通すことができるようにしてある. これは CVD 合成中の石英基板にレーザーを照射することで,合成されるナノチューブ膜の吸光度をリアルタイムで測定するための機構であり,詳細は 2.2 で述べることとする.以下に CVD 実験の手順を示す.

- 1) 石英管内に触媒を担持させた基板を封入する.
- 2) 真空排気した後、チャンバ開放時に吸着した酸素等の不純物を取り除くため、Ar-H2 ガスを 50sccm で 10 分間流す.またこの過程でバタフライバルブを目的の流量抵抗 値になるよう調整しておく.
- 3) メインバルブ (大バルブ)を閉じ, Ar-H<sub>2</sub>ガスの流量を 300sccm にセットする. ついでニードルバルブ (小バルブ)の開放量を調節し, 管内圧力を 40kPa 程度で安定させ, 還元雰囲気をつくり, 昇温を開始する.
- 4) 昇温後,二連セラミックヒータ中央部(非加熱部)の温度を安定させるため,10 分間保持させる.
- 5) Ar-H<sub>2</sub>ガスの供給を停止させ、大小両方のバルブを開放し真空排気する(10Pa 程度).
- 6) エタノールを目的の流量で流し, CVD 合成を行う.
- 7) 反応終了後,エタノールの供給を止め,ヒータの加熱を停止し, Ar-H<sub>2</sub>ガスを 50sccm 流しながら冷却させる.
- 8) 室温付近まで冷却後, Ar-H<sub>2</sub> ガスを大気圧で封入して大気開放を行い, 基板を取り 出す.

以上が一連の実験の流れである.また,その日初めの合成実験をする前に,ガスラインの吸着物の除去や,エタノールタンク内のデガスを目的として,基板を挿入せずに上述のプロセスを行う過程(Pre-CVD)を設けた. Table 2.2 に使用した器具を示す.



Fig. 2.4 CVD apparatus.

	11	
部品名および薬品名	形式	製造元
石英ガラス管	φ30(外径)×1000mm	東芝セラミック
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
電気炉用熱伝対	TYPE K Class 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調整計	KP1000	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
マスフローコントローラ(Ar-H <sub>2</sub> 用)	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラ(エタノール)	SEC-8440LS	HORIBA STEC
制御ユニット	PAC-D2	HORIBA STEC
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321(CE仕様)	ULVAC
フォアライントップ(粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
キャパシタンスマノメータ	CCMT-100A	ULVAC
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	ULVAC
エタノール(99.5%)	99.5%,有機合成用	和光純薬工業
$Ar-H_2(3\% H_2)$	H <sub>2</sub> , 3%(balanceAr)	高千穂化学工業

Table 2.2 Parts of CVD apparatus.

# 2.2 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の in-situ 吸光度測定

#### 2.2.1 原理

先行研究により,垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の膜厚と膜の吸光度との関係が 調査された[21]. Fig. 2.5 に示すようにナノチューブ膜の膜厚と 488nm 光の吸光度は,ほ ぼ線形の関係にあることが示され,ナノチューブ膜厚と 488nm 光の吸光度との関係はお およそ(2.1)式で表すことが出来ることが示された.

#### L = 6.7811A

(2.1)

この関係を用い、成長中の基板に波長 488nm の Ar レーザー光を照射し、吸光度をリアルタイムで測定することで、Fig. 2.6 のようなナノチューブ膜の成長曲線を得ることが出来る.



Fig. 2.5 Absorbance vs. Film thickness estimated by SEM.



Fig. 2.6 An example of growth curve.

#### 2.2.2 測定装置

測定部周辺の概略図を Fig. 2.7 に示す.加熱用セラミックヒータ中央部の上下には小 孔が開いており、レーザー光を通すことができる.基板を CVD 装置内に封入する際に、 基板をレーザー光が通過するよう位置を調整する.基板を通過したレーザー光の強度を、 上部のディテクタで検出し、その強度を PC に記録する.ナノチューブが生成している 場合には、基板に入射する光の強度とディテクタで検出される光の強度に差が生じる. この強度比からナノチューブ膜の吸光度を求め、(2.1)式よりナノチューブ膜の膜厚を見 積もることが出来る.



Fig. 2.7 Laser detector and its peripherals.

### 2.2.3 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長モデル

測定された成長曲線から,ナノチューブ膜の成長速度は時間と共に減少することが示 された.これは,膜の成長過程において,何らかの原因で触媒が失活してゆくことに由 来すると考えられる.この成長特性の評価法として,先行研究において次のような成長 モデルが提案されている[22].

時刻t[s]におけるナノチューブ膜の膜厚を $l[\mu m]$ , 膜の成長速度を $\gamma[\mu m/s]$ とおけば

$$\gamma = \frac{dl}{dt} \tag{2.2}$$

と表すことができる.単位時間当たりの膜の成長速度の減少が,その時点での膜厚に比例すると仮定し,速度減衰,すなわち失活反応の定数を $\kappa[s^{-1}]$ とすると

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\kappa \frac{dl}{dt} = -\kappa\gamma$$
(2.3)

と表すことができ、これを解くと時刻 t[s]におけるナノチューブ膜の膜厚は

$$l = \gamma_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}$$
(2.4)

と置くことが出来る.ただし $\gamma_0 = \gamma(0), \tau[s] = \kappa^{-1}$ であり,それぞれ成長初期速度および反応の時定数に相当する.この二つのパラメータを変化させることで,Fig.2.8 に示すように,ほとんどの合成条件において,精度よく成長曲線を近似することが可能である.

しかし,従来と大きく異なる条件下で合成を行った場合,上述の成長モデルでは近似が困難な成長曲線が観察されることが明らかとなった.例えば,エタノールを反応場に閉じ込める No-flow condition で合成を行った場合,Fig.2.9 に示すように,成長速度の時間変化は明らかに(2.3)式には従わないことがわかった[23].また本研究において,エタノールの流量を,従来(450sccm程度)と比較して低く制御した場合,このNo-flow condition と同様な成長特性を示すことが明らかになった.詳細は 3.1 で述べることとする.



Fig.2.8 Experimental growth curves and fitting curves of VA-SWNT films synthesized by ACCVD.



Fig.2.9 Growth curve and growth rate of a VA-SWNT film synthesized with the No-flow condition.

# 2.3 ラマン分光法による測定

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導 で説明され、素励起の結果発生する散乱光を計測することによって、その固体の物性を 知ることができる.ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり、試料内での 目的の分子の存在を知ることができる、またラマン散乱光の周波数の成分から形状の情 報が得られる場合があり、分子形状特定には有効である[24-26].

#### 2.3.1 原理

ラマン散乱とは振動運動している分子と光が相互作用して生じる現象である.入射光 を物質に照射すると、入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る.分子は始 状態から高エネルギー状態(仮想準位)へ励起され、すぐにエネルギーを光として放出 し低エネルギー準位(終準位)に戻る.多くの場合、この始状態と終状態は同じ準位で、 その時に放出する光をレイリー光と呼ぶ.一方、終状態が始状態よりエネルギー準位が 高いもしくは低い場合がある.この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチ ストークスラマン光である.

次にこの現象を古典的に解釈すると以下のようになる. ラマン効果は入射光によって 分子の誘起分極が起こることに基づいている. 電場 E によって分子に誘起される双極子 モーメントは,

$$\mu = \alpha E \tag{2.10}$$

のように表せる.等方的な分子では,分極率 はスカラー量であるが,振動している分子 では分極率 は一定量ではなく分子内振動に起因し,以下のように変動する.

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t \tag{2.11}$$

また、入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \tag{2.12}$$

と表される. よって双極子モーメントは

$$\mu = \left[\alpha_{\theta} + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t\right] E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \qquad (2.13)$$

$$= \alpha_{\theta} E^{\circ} \cos 2\pi v_{0} t + \frac{1}{2} (\Delta \alpha) E^{\circ} [\cos 2\pi (v_{0} + v_{k}) t + \cos 2\pi (v_{0} - v_{k}) t]$$
(2.14)

と,表現される.

この式は、 $\mu$ が振動数 $v_0$ で変動する成分と振動数 $v_0 \pm v_R$ で変動する成分があることを 示している.周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の 電磁波を放出する(電気双極子放射).つまり物質に入射光(周波数 $v_0$ )が照射された時、 入射光と同じ周波数 $v_0$ の散乱光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱) が放出される.この式において、第二項は反ストークス散乱( $v_0+v_R$ )、第三項はストー クス散乱( $v_0-v_R$ )に対応し、ラマン散乱の成分を表している.ただし、この式ではスト ークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じになるが、実際はストークス散乱 光の方が強い強度を持つ. 散乱光の強度は,入射光とエネルギーのやり取りをする始状 態にいる分子数に比例する. あるエネルギー準位に分子が存在する確率は,ボルツマン 分布に従うと考えると,より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い. よって,分 子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が,分子がエネ ルギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く, その為散乱強度も強くなる. ラマン測定ではストークス散乱光を測定し,励起光との振 動数差をラマンシフト(cm<sup>-1</sup>)と呼び, x軸にラマンシフトを, y軸に信号強度を取ったも のをラマンスペクトルと言う.

#### 2.3.2 共鳴ラマン散乱

ラマン散乱の散乱強度Sは励起光源の強度I,およびその振動数uを用いて

$$S = K (v_0 - v_{ab})^4 |\alpha|^2 I$$
(2.15)

*K*: 比例定数

- v<sub>0</sub>:励起光の振動数
- *I*: 励起光の強度

と表すことが出来る. ここで, Vab 及び aは,

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{2.16}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$
(2.17)

E<sub>0</sub>:励起光入射前の分子のエネルギー準位

- *E*<sub>1</sub>:入射後のエネルギー準位
- *h*: プランク定数
- e: 電子の電荷

m:電子の質量

- *f<sub>ii</sub>*:エネルギー準位 Ei と Ej 間の電子遷移の振動子強度
- *Veij*: エネルギー準位 Ei と Ej 間の電子遷移の振動数

で与えられる. 共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合, αの分母が 0 に近づき、αの値は非常に大きな値となることで、ラマン散乱強度が非常に 強くなる現象である(通常のラマン強度の約 10<sup>6</sup> 倍). よって共鳴ラマン効果において、 用いるレーザー波長に依存しスペクトルが変化することに注意する必要がある.

# 2.3.3 マイクロラマン分光装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 2.10 に示す. Ar レーザー及び He-Ne レーザー

光をカプラーで光ファイバーに導き,顕微鏡の対物レンズを通過させサンプルステージ 上のサンプルに入射する.サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入 射スリットまで導かれる.励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出 線を,散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去される.また,ダイクロイックミ ラーによりレイリー光を十分反射し,ラマン散乱光を十分よく透過させ,ラマン分光測 定の効率を上げている.マイクロラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光さ れているため,そのスポットサイズは1 µm 程度と大変小さく,また,顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながら位置合わせもできるため,非常に小さなサンプルでもラマン分 光測定が可能となる.Table 2.3 に使用した器具を示す.

また,分解能を厳密に定義することは難しいが,ここでは無限に鋭いスペクトルの入 射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする.機械的スリット幅*S<sub>m</sub>*mm と

光学的スリット幅 $S_p$  cm<sup>-1</sup>は分光器の線分散 $d_{\tilde{v}}$  cm<sup>-1</sup> mm<sup>-1</sup> で

$$S_p = d_{\tilde{v}} S_m \tag{2.18}$$

と表現できる. 更に線分散は、スペクトル中心波数 $\tilde{v}$  cm<sup>-1</sup>と分光器の波長線分散 $d_{\lambda}$  nm mm<sup>-1</sup>で、

$$d_{\widetilde{\alpha}} = \widetilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \tag{2.19}$$

と、表される. ツェルニー - ターナー型回折格子分光器の場合、波長線分散は、分光器 のカメラ鏡焦点距離  $f \mod m$  mm、回折格子の刻線数  $N \mod^{-1}$ 、回折光次数 m で、

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \tag{2.20}$$

と近似的に求まる.これらから,計算される光学的スリット幅 $S_p$  cm<sup>-1</sup> を分解能の目安 とする.



Fig. 2.10 Micro-Raman spectroscope.

部品名	形式	製造元
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS
中間鏡筒	U-AN360P	OLYMPUS
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswll Co
落射明·暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS
バンドパスフィルタ	D448/3	Chroma Technology
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology
Holographic Supernotch Plus	25 × 25 × 0.5(mm)	フジトク
光ファイバー	ST200D-FV	三菱電線

Table 2.3 Experimental apparatus.

2.3.4 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

アルコール触媒 CVD 法によって合成した単層カーボンナノチューブの典型的なラマ ンスペクトルを Fig. 2.11 に示す.単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの特徴 は大きく分けて三つある.一つ目は 1593 cm<sup>-1</sup>と円筒構造をしていることに起因するその 低波数側に観測される複数のピークによって構成される振動モードで,炭素の六員環の 面内の振動に由来する.二つ目は 1350 cm<sup>-1</sup>付近の D-bandと呼ばれる緩やかなピークで, グラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである.結晶性の低いアモルファスカ ーボンなどにおいて強い強度で観測される.G-band と D-band の強度から単層カーボン ナノチューブの絶対量を見積もることはできないが,その強度比(GD 比)により,単層カ ーボンナノチューブの質を検討することができる.ただし,1593 cm<sup>-1</sup>のピークは半導体 性単層カーボンナノチューブの振動モードであり,金属性単層カーボンナノチューブが 選択的に共鳴すると,金属の連続的な電子状態とフォノンの不連続な状態が結合して次 式で表らされるようないわゆる Fano型のスペクトルに変化するので GD 比で質を検討す るときには注意を要する.

$$I(w) = \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{RWF})/\Gamma]^2}$$
(2.21)

三つ目は 150 cm-1~300 cm-1 の領域に現れる RBM と呼ばれるピークで直径方向に全 対称的に伸縮する振動に由来する振動モードである. RBM は共鳴ラマン散乱による単 層カーボンナノチューブに特有のピークであり,その波数はカイラリティに依存せず, チューブ径に反比例する. すなわち,ラマンシフト w [cm-1]と直径 d[nm]の関係式

$$W[cm^{-1}] = 248/d [nm]$$
 (2. 22)

を用いることにより[27], 単層カーボンナノチューブの直径を見積もることができる.



Fig. 2.11 Raman spectra of SWNTs synthesized by ACCVD technique.

# 2.4 Kataura プロット

Kataura らは π 電子に関する Tight-Binding 計算によって各カイラリティ の単層カーボンチューブの電子密度を計算 し、DOS におけるヴァン-ホープ特異点間 のピーク間遷移エネルギーをナノチューブ 直径の関数としてプロットした. これは Kataura プロット[28]と呼ばれており,一つ のプロットが一つのカイラリティに対応し ている. Kataura プロットを Fig. 2.12 に示 す.赤丸は金属性単層カーボンナノチュー ブ,黒丸は半導体性単層カーボンナノチュ ーブを表している. Kataura プロットは共鳴 ラマンや光吸収測定の解釈に非常に便利で ある.参考として本実験で用いた 488nm の レーザー光のエネルギーを青線で示した.



Fig. 2.12 Kataura plot.

# 2.5 吸収分光法分析法による測定

#### 2.5.1 原理

原子や分子はそれぞれの構造に応じた電子のエネルギー準位構造をもっている.固体 はたくさんの原子が集まって出来ているが、特に結晶の場合には原子が規則正しく配置 する. その結果, それぞれの原子のエネルギー準位に加えて周期的に配置しているとい う事情からバンド状に幅を持ったエネルギー準位の価電子帯, エネルギーバンドを生じ る. それらのエネルギー準位構造は原子, 分子, 結晶の種類ごとにはっきりと決まって いて、原子や分子、結晶が光を吸収するのはそれぞれのエネルギーの状態が変化するこ とに起因している. すなわち, ある2つのエネルギー状態間のエネルギー差に光のエネ ルギーが一致したとき、物質の状態はその光を吸収してある状態から次の状態に遷移す る.これが光の吸収の基本的な仕組みである.従って、特定の波長の光を物質が吸収、 放出することから、ある物質はその物質に固有の色や吸収スペクトルを持つことになる. 更に、上記の理由に加えて、物質固有のスペクトルを決めるもう一つの要因がある、実 際には電子はエネルギー準位間ならどこからどこへでも遷移できるわけではなく、特定 の規則を満たす準位間にのみ遷移が起こる.この規則のことを遷移則と呼ぶ.これらを まとめると、構造と電子配置でエネルギー準位が決まり、遷移則がエネルギー準位間の 可能な遷移を決め、スペクトルが決まる.これらの仕組みにより物質が固有の光吸収ス ペクトルを持つことから物質に関する情報を得るのが光吸収分光法である.

#### 2.5.2 吸収分光光度計

光吸収分光における定量分析は、ランベルト=ベール(Lambert=Beer)の法則を基礎 として行われる.ランベルト=ベールの法則によれば、濃度 C (mol / l)、厚さb (cm) の均一な吸収層を単色光が通過するとき、入射光の強度  $I_0$ と透過光の強度 Iの間には

$$A = -\log\frac{I}{I_0} = \varepsilon Cb \tag{2.23}$$

の関係がある. $I / I_0$ を透過率(transmittance), $A \in \mathbb{R}$  を吸光度(absorbance)という. $\epsilon$ (mol<sup>-1</sup>/cm<sup>-1</sup>) は物質に固有な定数でモル吸収係数(molar absorption coefficient)と呼ばれる. 光吸収 スペクトルは,通常この吸光度 $A \in 縦軸にとり$ ,入射光波長もしくは入射光のエネルギ ーを横軸にとってプロットされる.

Fig. 2.13 に本研究で用いた紫外,可視,近赤外吸収スペクトル測定用分光光度計の光 学系を示す.光源からの光はダブルモノクロメータによって単色光に分光され,分光さ れた光はチョッパミラーによって2つの光路に分けられた後それぞれ偏光板を通り,一 方は試料を,他方はリファレンスを通過して検出器に入射する.2つのセルを透過した 光の強度比が上記のI/I<sub>0</sub>であるからこれを計測しながらモノクロメータを走査して光 の波長に対して検出器からの信号を記録し吸収スペクトルを得る.



Fig. 2.13 Optical system of absorption spectrophotometer.

Table 2.4 Experimental apparatus

部品名	形式	販売元
自記分光光度計	UV-3150	島津製作所

#### 2.5.3 干涉型赤外分光光度計

分子の赤外光領域での吸収の中でも、中赤外(2.5~25μm)領域は多くの分子の振動 の第一励起準位への遷移の振動数に相当するため、多数の吸収スペクトルが現れる.し たがって中赤外領域の吸収スペクトル測定は、分子構造の推定に有効な手段となる.

赤外吸収スペクトル測定装置としては,前節で説明した自記分光光度計のように,モ ノクロメータ等で分光を行い,検出波長を連続的に変化させながらその強度を測定する 分散型赤外分光光度計や,干渉計を用いて特定の光路差における干渉光の強度を測定し, フーリエ変換によりスペクトルを算出する干渉型赤外光度計(フーリエ変換赤外光度 計)などが存在する[29].干渉型赤外光度計は,分散型と比較し,測定感度が高く,分 解能,波数精度に優れ,短時間で測定可能という利点がある.一方で,干渉光強度から スペクトルを算出する際に大量の演算が必要となるという欠点があるが,コンピュータ の性能向上に伴いその点も解消され,赤外吸収スペクトルの測定法として一般的になり つつある.

本研究では、CVD 中の炭素源ガスのガス成分分析のため、先行研究により作成された 2<sup>nd</sup>CVD 装置[22]の下流側にフーリエ変換赤外光度計(FT-IR)のガスセルを接続し(Fig. 2.14)、CVD 合成実験中の炭素源ガスの一部をガスセル中に封入させ、赤外吸収スペク トルを測定した.光源には抵抗発熱体であるセラミック光源を使用し、波数 400~ 4000cm<sup>-1</sup>の範囲で吸収スペクトルを測定した.用いた FT-IR 装置の光学系の模式図を Fig. 2.15 に示す.

スペクトルの測定に際しては、CVD チャンバ内に触媒を担持させた石英基板を封入し 2.1.4 節で示したのと同様のプロセスで合成を行った.装置下流のバタフライバルブを調 節しておくことで、合成中のガスの一部をガスセル内を通じて排気させる.合成開始後 約1分後に、ガスセルの下流側のコックを閉じセル内に 500Pa 程度ガスを封入させ、再 びバタフライバルブを調整することで、ガスセル側へのガスの流入を停止させる.その 後、ガスセル下流側のコックを解放し、セル内の圧力を 100Pa に調整する.100Pa に到 達すると同時にガスセルを封鎖し、セル内のガスについて吸収スペクトルの測定を行っ た.



Fig. 2.14 2<sup>nd</sup>CVD apparatus with FT-IR.



Fig. 2.15 Optical system of FT-IR.

Table 2.5 Experimental apparatus.

部品名	形式	製造元
フーリエ変換赤外分光光度計	IRPrestige-21	島津製作所

### 2.6 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

#### 2.6.1 原理

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、 一部は試料構成原子を励起こしたり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す.走 査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)では、これらの発生信号のうち主に サンプル表面付近(~10 nm)で発生した二次電子(通常 50eV 以下程度)を用いる[30].二次 電子の特徴としては、

・低加速電圧,低照射電流でも発生効率が高い.(サンプルへのダメージを抑えられる)

- ・焦点深度が深い. (立体的な構造の観察が可能)
- ・空間分解能が高い.(高倍率を得ることが出来る)

といったことが挙げられる.

Fig. 2.16 に SEM の原理を示す. 試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次 電子のみが真空中に飛び出し,検出器によって発生された電界によって集められ,像を 作り出す. SEM の像のコントラスト,つまり二次電子の発生量は,入射電子の入射角, 表面形状(凹凸)及び構成原子の平均原子番号の違いによって決まる.一般に平たい表面 より,傾斜を持ち尖った凸部分の方が発生量が大きく,また原子番号の大きい原子の方 が二次電子を発生しやすい.

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく.しかし,入射電子の 進入深度が深くなり,表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり,更 にサンプルへのダメージも大きくなる.また,サンプルへのダメージを減らす方法とし ては,チャージアップしやすいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを 防いだり,熱伝達率が低く昇温によってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流 量を下げたりする必要がある.



Fig. 2.16 SEM principle.

#### 2.6.2 方法

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を観察する際は、ナノチューブを合成した基板 の一部を精密ニッパで切断し、カーボンペーストを用いて SEM 用資料台上に固定した ものを用いた.また、ナノチューブ膜の断面を観察する場合は、基板切断の際に試料断 面を破壊しないように留意し、SEM 用資料台上に基板を垂直に保持させ、カーボンペー ストで固定した.いずれの場合もカーボンペーストの乾燥およびデガスのために、8 時 間以上 80℃のヒータ内で保持したのち SEM 装置内に導入した.観察は、ナノチューブ 膜のチャージアップを防ぐために、加速電圧は 2keV 以下で、倍率は数千倍から 150 万 倍程度で行った.Fig. 2.17 に垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の SEM 像を示す.



Fig. 2.17 An SEM image of the vertically-aligned SWNT film.

	Table 2.6 I	Experimental	appa	ratus.	
고 고 7		ㅠ. +			生日ゾ

部品名	形式	製造元
電界放出型走査型電子顕微鏡	S-4800	日立ハイテクノロジーズ
# 2.7 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

### 2.7.1 原理

高速に加速された電子は固体物質に衝突すると、電子と物質との間で相互作用が起き、電磁波及び二次電子が生じる.物質が薄い場合、電子の大部分は何も変化を起こさないで通り抜けてしまう(透過電子)が、その他にエネルギー不変のまま散乱される電子(弾性散乱電子)やエネルギーの一部を失って散乱される電子(非弾性散乱電子)が存在する.透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)では電子と物質との相互作用の結果生じた透過電子,弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波を拡大して象を得ている[31].

電子源からでた電子は収束レンズを通った後試料に衝突する.このとき生じた透過電 子や弾性散乱電子は対物レンズ,中間レンズそして投影レンズを通過し蛍光スクリーン 上で像を結ぶ.電子顕微鏡で言うレンズとは光学顕微鏡などに使われるガラスレンズで はなく,磁界型電子レンズのことであり,細い銅線をコイル状に巻いたものである.こ のコイル内の磁界を電子ビームが通過すると,フレミングの左手の法則に従う力を受け, 回転・屈折する.像の回転を除けば,光学凸レンズと同じ屈折によるレンズ作用が起き, 電子ビームは一点に収斂する.

# 2.7.2 方法

透過型電子顕微鏡(TEM)は東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室の JEM2000EX II を使用した. 試料はナノチューブ膜の表面をマイクログリッドで軽く擦り取ったものを用いた. 加速電圧は 120.0 kV, 倍率は 100 万倍程度で観察を行った. Fig. 2.18 に単層カーボンナノチューブの TEM 像を示す.



Fig. 2.18 A TEM image of SWNTs synthesized by ACCVD.

Table 2.7 Experimental apparatus

$\dot{\mathbf{n}} \Box \mathbf{A}$		生い生一
制品名	ガシェし.	
	112 - 4	
沃温刑電了昭衡榜		ロ★電マ
迈迥空电于蛽似覡		口午电丁

# 2.8 色素增感型太陽電池作成実験

#### 2.8.1 セル作成方法

光電極用の透明導電性基板としては、フッ素ドープ酸化錫(Fluorine doped tin oxide, FTO)膜付きガラス(以下 FTO 基板)を用いる.表面をエタノールで洗浄した FTO 基 板の左右および上部のふちにメンディングテープを幅 5mm 程度で貼り付け、段差を作 成する.光触媒用に調製されたチタニアペーストを軽く攪拌しながら、上部のふちに数 滴滴下し、ワイヤーバーを用いたスキージ法により、チタニアペーストを FTO 基板上に 一様に塗布し、膜を作る.常温で 5 分間程乾燥させた後、大気中で、5 分間 150℃でチ タニア膜を焼結させる.基板を常温まで冷却させた後、チタニア膜の面積が 0.5cm<sup>2</sup>にな るように、余分なチタニア膜を爪楊枝で擦りはがす.作成したチタニア膜の SEM 像を Fig.2.19 に示す.

一方,ルテニウム錯体色素(N719Dye) 3.5mg をエタノール 10ml に加え,5分間程超 音波分散装置にかけ,色素溶液をつくる.色素溶液をシャーレに移し,チタニア膜を付 けた FTO 基板を含浸させ,約12時間暗所に放置し,色素を吸着させる.

対極としては、単層カーボンナノチューブ膜を用いたもの、また比較用として Pt また はカーボンブラック用いたものを作成した. Pt 対極としては、FTO 基板上に Pt を 30nm 程度スパッタしたものを用いた.スパッタ装置はナノ工学センターのイオンスパッター を使用した.

一方,カーボンブラックを電極に応用する際は、まず酸化チタン粉末 6gに pH を 3 程度に調整した酢酸溶液を加えたチタニアペースト 1g を蒸留水 5ml に溶かして溶液を作成する.カーボンブラック 350mg 中に先述の溶液 2ml と蒸留水 4ml,および 1%の界面活性剤水溶液 1ml を加えたものを 1 時間程度超音波分散させ、カーボンペーストを作成する.得られたカーボンペーストを光電極と同じ要領で FTO 基板上にスキージし、250℃で 1 時間焼結させたものを用いた.



Fig. 2.19 TEM images of TiO<sub>2</sub> layer on the FTO glass.

単層カーボンナノチューブ膜を対極に応用する際には、電極基板として、FTO 基板、 あるいはシリコン基板上に Cr10nm その上に Au100nmを熱蒸着したものを用い,本研究室 で開発された温水によるナノチューブ膜の剥離,転写方法[32]を利用して、これらの電 極基板上にナノチューブ膜を転写したものを用いた. Au, Cr 蒸着シリコン基板を用いた 場合は、転写後、10Pa 程度の低真空中で Ar-H2 混合ガスを 25sccm で流しながら 500℃ で 20 分間アニール処理したものを用いた.

以上の工程により作成した光電極及び対極を少しずらして対向させ(はみ出した部分 を取り出し電極として用いる),光電極のチタニア層の周囲にスペーサーとしてメンデ ィングテープ(厚さ40[µm]程度)を挟み,ヨウ素ヨウ化リチウム電解液を2,3 滴滴下し, 空気が混入しないよう留意しながら,対極と光電極とを組み合わせセルを作成する (Fig.2.20).最後に電解液の漏れ出しを防ぐため,作成したセルの両端をクリップで挟み, 両電極を密着させる. Table 2.8 に使用した器具および薬品を示す.



Fig. 2.20 Fabrication process of a cell.

部品名および薬品名	形式	製造元
イオンビームスパッタ	PECS model 682	日本電子
透明導電性基板	A11DU80	AGCファブリテック
低温製膜用酸化チタンペースト	PECC-01-06	ペクセルテクノロジーズ
ヨウ素レドックス電解液	PECE-K01	ペクセルテクノロジーズ
増感色素	Ruthenium535-bis-TBA	Solaronix
シリコン基板	面方位<100>酸化膜厚500Å	SUMCO
Scotch メンディングテープ	810-1-18	3M

Table 2.8 Experimental apparatus and chemicals.

# 2.8.2 I-V 特性測定方法

作成したセルの評価として,擬似太陽光照射時の I-V 特性を計測した.擬似太陽光と しては、キセノンランプを光源としたソーラーシミュレータを用いた.光の照射強度は、 太陽光の波長領域に広い吸収特性(0.9~2.5µm)を持つサーモパイルにより測定し、セ ル表面で100mW/cm<sup>2</sup>となるようランプの出力を調節し、光電極側から照射を行った. I-V 特性は、半導体パラメータアナライザを用いた四端子法により測定した.四端子法 による測定の利点として、電流と電圧を別々の回路で測定することで、電流計の内部抵 抗やセルのリード線の抵抗、端子とセルの接触抵抗などによる電圧降下の影響を取り除 き、二端子法と比較して高精度の測定が行える点が挙げられる.Fig.2.21 に測定回路の 模式図を示す.計測の際には、セルに対して付加電源を通して電流を掃引させ、I-V 特性 を測定した.なお、電流密度の算出の際のセルの面積には、チタニア膜の表面積である 0.5cm<sup>2</sup>を用いた.Table 2.9 に使用した器具および薬品を示す.



Fig. 2.21 Circuit model of four probe measurement.

Table 2.9 Experimental apparatus	Table	2.9	Ex	perimental	apparatus
----------------------------------	-------	-----	----	------------	-----------

部品名	形式	製造元
半導体パラメータアナライザ	4156C	Agilent Technologies
マニュアルプローバ	SE-6101	OmniPhysics
簡易型ソーラシミュレータ	96000	ORIEL
キセノンランプ光源	69907	ORIEL
エアマス1.5フィルタ	81094	ORIEL
レーザーパワーメータ	NOVA II	OPHIR
サーモパイル表面吸収ヘッド	3A-FS	OPHIR

#### 2.8.3 評価方法

色素増感型太陽電池の光電変換特性についてはいくつか理論モデルが提案されている[13].本研究ではセルの特性評価法として,pn 接合のダイオードモデルを用いた[33]. このモデルは、シリコン結晶型などの pn 接合型太陽電池の等価回路として知られている.このモデルにおいて、近似パラメータは I-V 特性曲線のみから決定出来るため、既存の I-V 特性曲線との比較が容易であり、色素増感型太陽電池の評価法として用いる報告もなされている[34,35].等価回路モデルを Fig. 2.22 に示す.

等価回路は、pn 接合ダイオード、セル構成材料の抵抗である、直列抵抗成分  $R_s$ 、リーク電流に起因する並列抵抗成分  $R_{sh}$ 光生成されたキャリアによる電流成分  $I_{ph}$ から構成さ

れる.動作電圧 V<sub>i</sub>にバイアスされたダイオード電流 I<sub>d</sub>は

$$I_{d} = I_{0} \left[ \exp\left(\frac{qVj}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(2.22)

とあらわされる. ここで,k はボルツマン定数,T は絶対温度,q は素電荷,nはダイオード因子, $I_o$ は逆方向飽和電流である.

リーク電流は

 $I_{sh} = \frac{V_j}{R_{sh}} \tag{2.23}$ 

出力電流は

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh} \tag{2.24}$$

となる.

出力電圧は

$$V = V_i - I \cdot R_s \tag{2.25}$$

となり、この式を用いて (2.22)、及び式 (2.23) から  $V_j$ を消去し、式 (2.24) に代入すると、

$$I = I_{ph-} I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV + I \cdot R_s}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}}$$
(2.26)

が得られる.

この式において  $R_s$ ,  $R_{sh}$ , n,  $I_o$ をパラメータとして測定された I-V 曲線をフィッティングすることでセルの特性を評価した.



Fig. 2.22 Equivalent circuit model of solar cell

# 第三章

# 結果と考察

### 3.1 単層カーボンナノチューブ合成実験

#### 3.1.1 ナノチューブ膜成長特性のエタノール流量依存性

昨年までの研究において垂直配向単層カーボンナノチューブ膜合成実験において,膜 成長特性の温度・圧力依存性が示された[36].見出された成長特性としては,

1) 反応温度ごとに膜厚が最大となる最適圧力が存在する. (800℃では約 2kPa)

2) 最適圧力以下において、初期成長速度は反応圧力にほぼ比例する.

3) 最適圧力以上で合成されたナノチューブは成長の時定数が小さく配向性が低い ことなどが挙げられる.

この内,2)の特性はガス分子の衝突流束 Zwが(3.1)式で表されることから理解された.

$$Z_w = \frac{P}{\sqrt{2mkT}} \tag{3.1}$$

上式において Pは圧力, Tは温度, m は分子質量, k はボルツマン定数を表す.

この式から, CVD 合成の温度範囲(750℃~850℃)においては, ガス分子の触媒表面への衝突の頻度は, ほば反応場の圧力に支配されることがわかる.

一方, 2.2.3 で示した通り, 反応場にエタノールを閉じ込める No-flow condition におい て合成実験を行った場合, 膜の成長を従来の成長モデルでフィッティングすることが困 難であることが明らかとなり, 条件によっては成長速度が反応時間とともに増加する傾 向や, ある程度成長が進んだ後, 膜の成長速度が急激に低下するといった現象も観察さ れた. またこの No-flow コンディションにおいては, エタノールの自体の気相熱分解に より, 管内圧力が反応時間と共に上昇することが確認された.

成長速度の増加の原因としては,

1) 反応場の圧力の上昇に伴うガス分子の触媒面への衝突流束の上昇

2) エタノール熱分解の副生成物による成長の促進

などが考えられる.しかしながら,この No-flow コンディションにおいては,このいず れの効果が支配的であるのかを特定するのが困難であった.そこで,エタノールの気相 熱分解の影響を調べるために,エタノールの流量をパラメータとして,同一圧力下で CVD合成を行う実験を試みた.実験方法は基本的に2.1.4で述べたものと同一であるが, 管内の初期圧力を流量によらず一定にするため,以下のプロセスを付け加えた.

- 1) 合成直前 Ar-H<sub>2</sub> 混合ガスを排気後,下流側のバルブを閉じる.
- 2) エタノールのマスフローコントローラを開放し,瞬間的に反応圧力分のエタノー ルをチャンバ内に封入する.
- 目標流量のエタノールを流入させ、同時に下流のバルブで流出量を調整し、管内 圧力を一定にする。

合成条件を以下に纏める.

実験条件

- · 合成温度:800℃
- 合成圧力:1.0kPa
- ・ エタノール流量: 10sccm, 25sccm, 50sccm, 100sccm, 450sccm
- ・ 合成時間:10分~15分

Fig. 3.1 に得られた成長曲線を, Fig. 3.2 に成長曲線から求めた成長速度の時間変化を示す. Fig. 3.1 のとおり,低流量ほどナノチューブの膜厚が厚くなる傾向が示された. また Fig. 3.2 から,成長速度の時間変化は,流量ごとに異なる特性を持つことが確認で



Fig. 3.1 Growth curves of SWNT films synthesized at various ethanol flow rates.



Fig. 3.2 Growth rates of SWNT films synthesized at various ethanol flow rates.

きる.特に 10sccm の場合,成長速度が時間とともに,増加する傾向が見られる.この 傾向は No-flow condition での実験において見られる傾向である.また 10sccm のものを 除くと,低流量になるほど成長速度の低下が遅く,成長時間が長いことがわかる.

この実験により,ナノチューブ膜の成長速度の増進はエタノールの熱分解により引き 起こされることが示唆された.

#### 3.1.2 FT-IR 分析装置によるガス分析

前節の結果より、ナノチューブ膜の成長においては、エタノールの熱分解による分解 ガスの比率が重要なパラメータであることが予想された.そこで、CVD 装置の下流にフ ーリエ変換赤外光度計(FT-IR)を接続した装置(2.5.3 節 Fig.2.13 参照)を用いて、エタノー ル流量をパラメータとした前節の実験における、反応場のガスの成分分析を試みた.分 析における実験条件を以下に示す.

実験条件

- · 合成温度:800℃
- ・ 合成圧力:1kPa
- ・ エタノール流量: 10sccm, 25sccm, 50sccm, 100sccm, 450sccm
- ・ 合成時間:10分~15分

分析条件

- ・ ガスセル内圧力:100Pa
- 測定波長範囲:4000cm<sup>-1</sup>~400cm<sup>-1</sup>

以上の条件で測定された赤外吸収スペクトルを Fig.3.3 に示す.



Fig. 3.3 IR spectra of room temperature ethanol and decomposed gases.

Fig. 3.3 において黒の実線で示したのは常温のエタノール蒸気の吸収スペクトルである. エタノールの分解比率の見積もりには,3700cm<sup>-1</sup>付近に現れる O-H 伸縮振動由来の ピークを用いた. エタノールの主要分解生成物のなかで,エタノール以外に O-H 伸縮振 動のピークを示す可能性があるのはの水(H<sub>2</sub>O)であるが,100Pa 程度の希薄水蒸気の場合, ほとんど吸収を示さない. Fig.3.4 に O-H ピークの比と,エタノール流量,およびそこか ら見積もった反応炉内での滞在時間の比較を示す.



Fig. 3.4 O-H peak ratio of decomposed gases estimated from IR spectra.

Fig. 3.4 から, エタノールの流量が小さくなる, すなわち反応場でのガス滞在時間が 長くなるにつれ, エタノールの分解が進行することがわかる. しかし, エタノールの熱 分解は非常に複雑なプロセスであり, 熱分解のより生じうる化学種は, 中間生成物を含 めると 50 種以上に及ぶ[37]. したがって測定された赤外吸収スペクトルからだけでは, 生成化学種の種類およびその比率をアサインすることが困難である. そこで, 生成化学 種を推定するためのシミュレーションを行った.

### 3.1.3 数値シミュレーションによる流れ場の解析

反応場におけるガス成分とその挙動分析のため、FLUENTを用いた反応流解析を行った.その際、エタノールの熱分解反応により流体を構成する化学種が変化し、それに伴い流体の種類および物性が変化する効果を考慮するため、化学素反応解析ソフトウェアである CHEMKIN を用いた気相化学反応速度計算から得られる化学種構成により、 FLUENTの流体物性値を逐次更新し計算を行うシステムを使用した.

CHEMKIN においては、0 次元の化学反応における化学種の消費,生成に関するシミ ュレーションが可能である.そこでまずはエタノールの熱分解について,CHEMKIN を 用いて,エタノール分解中間生成化学種 57 種,素反応 372 通りの化学反応速度データ ベースによる分解反応過程の解析を行った.計算条件を以下に示す. 計算条件

- · 反応温度:800℃
- ・ 反応圧力:1kPa
- · 反応条件:定圧条件

計算結果を Fig. 3.5 に示す. 横軸は反応時間, 縦軸は各分子のモル分率を表す.



Fig. 3.5 Time dependence of mole fractions in the gas phase simulated by CHEMKIN during thermal decomposition of 1kPa ethanol at  $800^{\circ}$ C.

この結果は0次元定圧条件での熱分解反応に対する計算である.実際の反応系との比較においては、ガスの流れに沿う温度・速度の助走区間や、壁面・基板表面における温度・速度境界層などの影響を考慮する必要がある. CHEMKIN による計算のみでは基板表面付近におけるガスの構成に対する解析としては不十分であり、より現実に即した分析のためには、反応流をモデル化する必要がある.先述のとおり本研究においては、反応場の解析ソフトとして FLUENT を用いた.

解析に使用した三次元計算系を Fig. 3.6 に示す.計算メッシュの作成には,GAMBIT を用い,実際の実験系の寸法に従ったモデルを作成した.計算系の概要を以下に纏める.

- ・ 総セル数:202390
- ・ 内径 26mm, 長さ 1000m の円管(石英管)
- ・ 入り口から 200mm は常温(20℃)壁面, その後 800mm は反応温度(800℃)壁面
- ・ 入り口から 500mm(加熱部中央) に 25mm×25mm 厚さ 0.5mm の平板(石英基板)



Fig. 3.6 The 3D-CAD model of the CVD chamber created by GAMBIT. From (a) overhead view (b) cross section view.

以下に FLUENT における解析条件を示す.

計算条件

- ・ ソルバー: 圧力ベース分離型
- 解法:陰解法
- · 時間:定常状態
- ・ 粘性モデル:円管内層流(壁面すべり無し)
- 化学種:エタノール分解種11種(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>HCO)

境界条件

- ・ 流入口:質量流量流入口(各流量(sccm)に相当する値),エタノール流入
- 流出口:質量出口(単位時間あたり流入質量と同質量流出)
- ・ 常温壁面:恒温壁(293.15K)
- ・ 反応壁面:恒温壁(1073.15K)
- 基板:熱流束一定壁面(-7.03W/m<sup>2</sup>)

反応条件

・ 反応場圧力:1kPa

以上の解析条件において、3.1.1 の流量条件における反応場の解析を行った. なお計算 負荷軽減のため、生成化学種は、CHEMKIN の計算結果を元に、生成モル分率の高いも のを選択した. Fig. 3.7~Fig. 3.10 に流入流量 25sccm. 450sccm での温度,流れ方向流速, エタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)のモル分率、代表的な生成物としてエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)および水(H<sub>2</sub>O) のモル分率のコンタープロットを、反応場全体と基板付近について示す.



Fig. 3.7 Contour plots of temperature distribution for (a)25sccm,(b)450sccm condition. (a1),(b1) whole range (a2),(b2) near substrates.



Fig. 3.8 Contour plots of Z-velocity (flow direction) distribution for (a)25sccm,(b)450sccm condition. (a1),(b1) whole range (a2),(b2) near substrates.



Fig. 3.9 Contour plots of mole fraction distribution of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH for (a)25sccm,(b)450sccm condition. (a1),(b1) whole range (a2),(b2) near substrates.



Fig. 3.10 Contour plots of mole fraction distribution of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for (a)25sccm,(b)450sccm condition. (a1),(b1) whole range (a2),(b2) near substrates.



Fig. 3.11 Contour plots of mole fraction distribution of H<sub>2</sub>O for (a)25sccm,(b)450sccm condition. (a1),(b1) whole range (a2),(b2) near substrates.

解析の結果から、各流量ごとに、エタノールの熱分解に起因して構成ガスの分布が異なることが確認できる.450sccmにおいては、エタノールは基板付近において1%程度の分解に留まっているが、25sccmでは50%程度が分解している.また下流に沿うガス密度の低下に従い、下流側に向かうに従いガスが加速している様子が確認できる.一方、CHEMKINによる解析結果と同様に、エチレンと水のモル分率は全領域においてほぼ一致している.

Fig. 3.12 に、エタノールおよびエチレンのモル分率を、各流量条件に対してプロット したものを示す. 横軸は反応場内における位置を、縦軸は単位セルごとの各ガス分子の モル分率を表している. また図において、縦の破線は反応場における基板の位置(入り ロから 0.5m)を示している. この図から分かるように、流量が小さくなるにつれ、エタ ノールの割合が減少し、特に 10sccm では,基板付近において、エタノールの割合とエチ レンの割合が逆転していることがわかる. 1.4.3 で述べたようにエチレンは、アセチレン などと共に触媒 CVD 法におけるナノチューブ合成の炭素源として知られている. すな わち各流量ごとの成長特性の変化は、気相ガス中におけるエチレンの比率の増加によっ てもたらされている可能性が示唆される.



Fig. 3.12 Time dependence of mole fractions in the gas phase simulated by CHEMKIN during thermal decomposition of 1kPa ethanol at  $800^{\circ}$ C.

#### 3.1.4 炭化水素ガス添加実験

前節までの分析結果から,エタノールの熱分解により生成されるエチレンがナノチュ ーブ膜の成長の増進に寄与していることが予想された.そこで,エタノールを炭素源と する ACCVD 中に,エチレンやアセチレンといった炭化水素ガスを添加する実験を行っ た.

実験条件は以下の通りである.

実験条件

- · 合成温度:800℃
- ・ 合成圧力:1.3kPa
- ・ エタノール流量:450sccm
- ・ 合成時間:10分~15分
- ・ 添加ガス:エチレン(160sccm),アセチレン(3.5sccm)

Fig. 3.13 に得られた成長曲線を示す. CVD を開始し,約 30 秒間エタノールのみを流し、その後エタノールを流し続けたまま、一定流量の炭化水素ガスの供給を開始すると、 ナノチューブ膜の成長が増進されることがわかった.

また, Fig. 3.14 に示すとおり,特にアセチレンを添加した場合,エタノールの流量と 比較して非常に微量(0.8vol%)でありながら,添加を開始した瞬間から成長速度が急激に 増加し,成長速度が最大 1 µ m/s 以上にも達することがわかる. Fig.3.2 との比較からわ かるとおり,この成長速度は従来(エタノールのみ)よりも 1 オーダー高い値である. しかし,成長速度は急激に低下し,最終的に,従来の合成条件とほぼ同等の膜厚で,成 長が停止している.



Fig. 3.13 Growth curves of SWNT films synthesized by ACCVD boosting various gases.

この実験から、アセチレンやエチレンといった添加ガスは、エタノールと比較し、ナ ノチューブの成長に対する炭素源としての反応性が高いことが伺える.

一方, Fig. 3.15 に示すようにエタノールをまったく添加せずにアセチレンのみを流した場合, ナノチューブの成長はほとんど観察されなかった. これらの現象の考察については, 3.1.8 で述べることにする.



Fig. 3.14 Growth curve and growth rate of SWNT film synsthesized by acetylene boosted ACCVD.



Fig. 3.15 Growth curve and growth rate of SWNT film synsthesized by acetylene boosted ACCVD.

# 3.1.5 ラマン分光法および吸収分光法による分析

3.1.1 で得られたサンプルについてラマンスペクトルおよび光吸収スペクトルの測定を行った. Fig.3.16 にラマンスペクトルを, Fig. 3.17 に光吸収スペクトルを示す. ラマンスペクトルから見積もられる G/D 比はいずれの場合も 25~30 程度であり,流量による有意差は見られなかった.また RBM のピークの分布に関しても特徴的な違いは現れなかった.



Fig. 3.16 Raman spectra of SWNT films synthesized in various ethanol flow rates. (a) RBM ,(b) Stretching mode reagion.



Fig. 3.17 Absorption spectra of SWNT films synthesized in various ethanol flow rates.

一方,光吸収スペクトルにおいて,0.55eV 付近,0.88eV 付近に現れる吸収ピークは, 半導体単層カーボンナノチューブにおいて,フェルミ順位から数えて1番目,2番目の ヴァン-ホープ特異点におけるバンド間遷移に由来するピークであり,それぞれ E<sub>115</sub>,E 22s と表記される.2.4 で示した Kataura プロットからわかるとおり,ピーク間遷移エネル ギーはナノチューブの直径が大きくなるほど小さくなる傾向にある(ほぼ反比例).し たがってこれらのピーク位置から,ラマンスペクトルの RBM ピークと同様,ナノチュ ーブの直径を見積もることが出来る.Fig.3.15 において,E<sub>115</sub>,E<sub>225</sub>の位置を比較すると, わずかながら低流量サンプルにおいて,ピーク位置が低エネルギー側にシフトしている ことが伺える.しかしながらそのシフト量はわずかであり,平均直径の変化は0.1nm 程 度であることが予想される.

# 3.1.6 TEM による観察

直径分布に関するより直接的な見積もりのために、低流量条件である 25sccm で合成 したサンプルについて TEM 観察を行った. 観察した TEM 像を Fig. 3.18 に示す.



Fig. 3.18 TEM images of SWNTs synthesized in 25sccm condition.

従来の CVD 条件(800℃,1kPa,エタノール流量 450sccm)で合成されたサンプルは、TEM 観察により平均直径が約 2nm,直径分布の標準偏差が約 0.4nm であることがわかってい る. Fig.3.18 の TEM 像からナノチューブの直径を見積もると、平均約 2.4nm,標準偏差 約 0.56nm であり、従来のナノチューブより直径が太くなり、分布も広くなっているこ とが観察された. 平均直径 2.4nm という値は、Fig.3.15 に示した光吸収スペクトルの  $E_{115,E_{225}}$ から見積もられる直径(約 2.1nm)と比較してかなり大きいといえる.

#### 3.1.7 低流量サンプルの直径評価

前節の TEM 観察の結果から,低流量条件で合成されたナノチューブは,その実際の 直径が光吸収スペクトルから見積もられる平均直径と比較して太いことが示唆された. この原因として,ナノチューブ膜の構造と測定法とのミスマッチが挙げられる.

本研究において、25sccmの流量条件で合成されたサンプルは膜厚が約20µmであり、 ナノチューブの直径を2nmと考えれば、ナノチューブの軸方向に関して非常に大きな (炭素層数の多い)構造体であると言うことが出来る.3.1.5のラマンスペクトルの測定 においては、構造体の上面(表面)にレーザーの焦点を合わせて測定するが故、得られ る情報は膜表面付近のナノチューブに限定されてしまう.また光吸収スペクトルは、膜 構造全体の情報であり、見積もられる直径も、光路方向に構造の変化が無いことを仮定 してのものである.すなわち直径分布に関するより正確な見積もりのためには、膜の部 位ごとの構造を観察する必要がある.しかし一般に、膜厚1mm程度のサンプルでない 限り、TEM観察により膜の高さ方向の構造の変化を観察することは困難である.

一方, Xiang らによる, 炭素同位体C<sub>13</sub>を成分中に含むエタノールをトレーサーとした合成実験において,本研究で合成されるナノチューブは根元成長(触媒金属が基板上に残っての成長)であることが明らかとなった[38]. すなわち,成長初期の段階で合成されたナノチューブは,膜の上方に存在し,成長終盤に合成されたナノチューブは触媒面付近に存在することになる.

そこで本研究では、根元成長の特性を生かし、以下のような実験を行った.

1) 同じ条件下の実験を合成時間のみ変えて行い,異なる膜厚のサンプルを得る.

2) それぞれの膜について光吸収スペクトルを測定する.

3) 各吸収スペクトル間の差を取り、その差同士を比較する.

つまり,長時間合成されたサンプルに対し,短時間で合成されたサンプルの吸収スペ クトルはその先端付近の情報を,また,中程度の時間で合成されたサンプルと短時間で 合成されたサンプルのスペクトルの差は膜の中央部の情報を,長時間合成されたサンプ ルと中程度の時間で合成されたサンプルのスペクトルの差は根元付近の構造の情報を与 えることになる.

この方法を用いて 450sccm,25sccm のサンプルについて評価を行った. なお, 出来るだ けサンプル間の合成条件が同じになるように, 同流量のものについては実験を連続して 行った. 実験条件を以下に纏める.

実験条件

- · 合成温度:800℃
- ・ 合成圧力: 1.3kPa
- エタノール流量:25sccm,450sccm
- ・ 合成時間: 1分,3分,5分,10分(25sccm)
   25秒,1分15秒,2分30秒(450sccm)

合成時間は,25sccm,450sccm それぞれのサンプルについて,最終膜厚に対し凡そ四 分割,三分割の膜厚になるように設定した.

それぞれの成長曲線を Fig. 3.19 に示す.成長曲線から,それぞれのサンプルがほぼ同 じ成長特性を持っていることがわかる.それぞれの試料の光吸収スペクトルを Fig. 3.20 に示す.なお,いくつかのサンプルの吸収スペクトルにおいて,0.45eV 付近に鋭いピー クを示すものが存在するが,これは石英基板中に含まれる微量の水分(OH 基)に由来する ものであり,現在までの研究では,ナノチューブの成長や品質に関し,特に寄与しない と考えられている.これらのスペクトルから,先述の要領で各スペクトル間の差を求め たものを Fig. 3.21 に纏める.この結果から 25sccm,450sccm いずれの場合も根元方向に ゆくにつれ, E<sub>115</sub>, E<sub>225</sub> の位置が低エネルギー側,すなわち直径の太い側にシフトして いることが分かる.またそのシフトの度合いは,膜厚の大きい 25sccm のサンプルにお いて,より顕著である.特に 25sccm のサンプルにおいて根元付近に相当するスペクト ル(黒線)の E<sub>115</sub> は約 0.45eV, E<sub>225</sub> は約 0.8eV に位置しており,そこから見積もられるナ ノチューブの平均直径は約 2.5nm である.これは,Fig. 3.18 で示した TEM 像から推察 される直径に近い値である.すなわち,TEM において観察されたのは,比較的根元付近 のナノチューブであったと考えられる.



Fig. 3.19 Growth curves of SWNT films synthesized at (a) 25sccm and (b) 450sccm.



Fig. 3.20 Absorption spectra of SWNT films synthesized in (a) 25sccm and (b) 450sccm.



Fig. 3.21 Decomposed absorption spectra of SWNT films synthesized at (a) 25sccm and (b) 450sccm.

#### 3.1.8 単層カーボンナノチューブ合成実験考察

前節までの合成実験および分析結果を元に以下の4点について考察を行う.

- 1) ナノチューブ膜の成長の増進
- 2) 膜厚方向の直径の変化
- 3) ナノチューブ膜の成長の急停止
- 4) 長尺合成法との比較

#### 1) ナノチューブ膜の成長の増進

本研究において,最終膜厚の大きなサンプル(20µm以上)は,炭素源ガス中における アセチレン,エチレンなどの炭化水素の相対量が多い条件において得られた.特にアセ チレンは 3.1.4 に示したとおり,従来よりも 1 オーダー高い,膜の高速成長をもたらし ている.すなわちアセチレンやエチレンはナノチューブ生成反応(触媒が炭素を取り込 み表面にナノチューブ構造として炭素を析出させる反応)に対する反応性が,熱分解し ていないエタノールと比較して大きいと考えられる.

一方、本実験系においては、エタノールを用いず、アセチレンのみを用いた場合には 膜の成長がほとんど確認できなかった.単層カーボンナノチューブ生成の分子動力学シ ミュレーションの結果などから、触媒金属クラスタ表面に炭素が過剰供給されると、触 媒金属の外殻にグラファイトの安定構造が形成され、新たな炭素を取り込むための反応 サイトが閉じ(触媒の炭化失活)、ナノチューブとしての成長が停止してしまうというモ デルが提案されている[39].またその際、アモルファス構造形成の原因となるダングリ ングボンドが、エタノールの持つ水酸基と触媒金属との反応により生成される酸素ラジ カルと選択的に結合・乖離することで活性サイトが復活し、成長が持続すると考えられ ている[40].すなわち、Fig. 3.22に示すようなエタノールによる触媒面の再活性化モデ ルが考えられ、本実験の結果もそのモデルを支持するものであると考えられる.



Fig. 3.22 Re-activation model of metal catalyst by etching effect of ethanol.

3.1.7 で示した実験結果より、ナノチューブ膜の合成進行と共に、ナノチューブの 直径が増大し、その傾向は最終膜厚の大きい低流量条件においてより顕著であるこ とが示された.ナノチューブの直径は、その成長の核となる触媒金属クラスタのサ イズ(本研究においては Co クラスタのサイズ)に依存すると考えられている. すなわ ち本実験系においては、合成の進行と共に触媒金属のサイズが変化(大型化)して いることが示唆される. 触媒径の増大の原因としては, 触媒金属の基板表面での拡 散による凝集(シンタリング)あるいはオストワルドライプニングが考えられる. 本研究に用いた Co 微粒子の TEM 像と、合成されたナノチューブの重量との比較か ら、実際の合成の核として機能している Co 微粒子の数は、Co 金属重量全体の 1%程 度であり、その他の Co 粒子は、単体の状態まで還元されていない、あるいはナノチ ューブの生成に適した粒子径を維持していないと考えられている[41]. そのことから, Fig. 3.23 に示すようにナノチューブの成長中に,核として機能していなかった Co 粒子 が、核として機能している Co 粒子と凝集して粒子のサイズが増大し、それに伴いナノ チューブの直径が増大する、というモデルを考えることが出来る.ナノチューブ流量制 御の実験において, Fig. 3.1 に示した 25sccm と 450sccm の成長曲線を比較した場合, 成長の初期速度は450sccmの方がやや速いが,成長時間(触媒の活性時間)は25sccm の方が長く、最終膜厚が厚くなっている.一方、触媒金属の凝集は時間とともに進 行すると考えられる.したがって成長時間の長い 25sccmのサンプルにおいて,直径 の変化がより顕著なのだと考えられる.



Fig. 3.23 Aggregation model of metal catalyst during the growth process of SWNTs.



Fig. 3.24 Lift-up model of SWNTs during the growth process.

ただし,現時点においては直径が増大していることについて TEM 像等による直接的 な証拠が無いため,他のモデルを考えうる.例えば,もし一本のチューブにおいて直径 の変化が生じていないとすれば,ナノチューブがバンドル構造を有しているが故,Fig. 3.24 に示すように,成長が停止した直径の小さいナノチューブが,バンドル同士のフリ クション等の影響で 膜の上方に押し出されるといったモデルも考えることが出来る.今 後はより精密な試料観察により,観察的証左を得る必要がある.

3) ナノチューブ膜の成長の急停止

エタノール流量 10sccm の実験やアセチレン添加の実験,あるいは No-flow condition において,膜の成長が急停止する現象が確認された.Fig. 3.3 に示した IR スペクトルを注視すると,常温エタノール以外の反応中のガスのスペクトルにおいては,わずかながらアセチレンの存在を示す = C-H 伸縮振動に由来する 3200cm<sup>-1</sup>付近のピークが現れていることが確認できる.3.1.4 で示したとおり,アセチレンの添加量がエタノールと比較し非常に少なく(0.8vol%)とも,エタノールのみを大きく上回る反応性を見せていることから,もっとも熱分解の進行している 10sccm においては,微量のアセチレンの存在により,成長速度の増加現象が生じていると考えられる.一方これらの条件では,成長速度の急激な低下が観察される.このことから,反応性の高い炭素源の供給は,同時にカーボンの供給過剰による炭化失活を引き起こしやすくしていると考えられる.

4) 長尺合成法との比較

1)に示したとおり,酸化種の存在が,ナノチューブの成長持続をもたらしていると考 えられている.しかし,過剰な酸素ラジカルの存在は,触媒の酸化(触媒の酸化失活) をもたらすため,ナノチューブ膜の成長を完全停止させる要因ともなりうる.

"super growth"法として知られる長尺合成法においては、炭素源にエチレンを用い、

ごく微量の水を添加することで,高い成長速度(~数µm/s)と長い触媒寿命(~数 分)を実現し,膜厚 1mm を超える単層カーボンナノチューブ構造体の生成を実現し ている[15].このことからも,気相での炭化水素の状態を制御することに加え,触媒 反応の持続に対する最適な酸素量を供給することが,成長効率の向上における重要 パラメータであるということが伺える.一方この"super growth"法において合成され るナノチューブは,平均直径が 4nm 程度と,本研究で得られるナノチューブの直径と 比較して太いという特徴がある.すなわち,成長の核となる触媒クラスタのサイズが本 研究と比較して大きいことが示唆される.3)で示したとおり,ナノチューブの高速成長 は同時に触媒の炭化失活を引き起こし易くすると考えられる.炭化失活を防ぐには,反 応サイトの多い,サイズの大きなクラスタが有利であると考えられる.つまり触媒サイ ズが大きいことも,"super growth"法において長尺合成が可能なことの一因であると考 えられる.

以上の4点の考察から、ナノチューブの合成量を増やそうとする努力(触媒の長寿命 化や高速成長の追及)は悉くナノチューブの直径を増大させる方向に作用していること が示唆される.また、先行研究により、反応圧力を上昇させることや、反応時間を長く することで、合成されたナノチューブのラマンスペクトルにおける G/D 比が低下する傾 向があることが示されている[23].すなわち反応性を高めることで、アモルファス構造 の割合が増加することも示唆される.

ナノチューブの平均直径が大きくなることは、取りうるカイラリティの種類が増える (即ち様々な電子物性のものが混在する)ことに加え、機械材料としてみた場合、欠陥 構造が増加しやすいことや、円周方向の負荷によりチューブが潰れやすくなることを意 味するため、精密デバイスなどへの応用には適さないと考えられている.

したがって、単層カーボンナノチューブの合成に際しては、合成量と品質(平均直径 やアモルファスの量)の両面を考慮した最適化を行う必要があり、また単層カーボンナ ノチューブの使用目的により、その最適条件を選択すべきであると考えられる.

一方工業化などに向け,ACCVD 装置のスケールアップを意識した場合,本研究で示したとおり,反応圧力や合成温度だけでなく熱分解比率が重要な成長パラメータとなるため,その制御を考慮した装置設計を行う必要がある.

# 3.2 色素増感型太陽電池への応用実験

#### 3.2.1 垂直配向 SWNT 膜転写 FTO 対極を用いての実験

昨年までの研究により、FTO 基板上にナノチューブ膜を転写したナノチューブ電極 が、色素増感型太陽電池における対極として作用することが示された.このセルにおい て、FTO は基板水平方向の電荷移動を担うための電極として用いられた.しかしながら、 ナノチューブおよび Pt を対極材料として用いたいずれのセルにおいても、その光電変換 効率は 0.2%程度であり、対極としての性能評価という点では不十分であった.性能の低 さの原因の一つとしてチタニア層の構造の問題が挙げられる.昨年までの研究では、チ タニア層の形成のために酸化チタンの粉末と酢酸水溶液を混合したものを使っていた が、SEM 観察により、部位ごとのチタニア粒子径にばらつきが見られた.したがって本 研究においてはチタニア層のよる性能のばらつきを抑えるため、2.8.1 で述べたとおり調 製済みのチタニアペーストを用いることとした.

FTO 基板上にナノチューブ膜を転写した対極,および Pt 対極を用いてセルを作成し, 100mW/m<sup>2</sup> 擬似太陽光照射下における I-V 特性を測定した.得られた I-V 特性を Fig.3.25 に,またそれぞれの測定値から求めた開放電圧値 *Voc*[V],短絡電流密度 *Isc*[mA/cm<sup>2</sup>], フィルファクター (*fill factor*: *FF Voc* と *Isc* の積に対する,最高出力の比),光電変換 効率  $\eta$  [%]を Table 3.1 に纏める.





Fig. 3.25 I-V characteristics of Pt and SWNT CEs.

	Voc[V]	<i>lsc</i> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	η [%]
Pt on FTO	0.71	7.94	0.52	2.98
SWNT on FTO	0.69	7.10	0.49	2.43

I-V 特性からわかるとおり, SWNT 膜を用いて Pt 対極に匹敵する効率を得ることができた. しかしながら, Voc, Isc, FF の各値が若干 Pt よりも低く, セル効率としては Pt を用いたものの約 80%に留まっている.

### 3.2.2 ダイオードモデルによる特性評価

得られた I-V 特性を, 2.8.2 で述べたダイオードモデルの等価回路を用いて, フィッティングした. フィッティングカーブ(破線)と I-V 特性(点)を重ねたものを Fig.3.26 に, また各フィッティングパラメータを Table 3.2 に纏める. フィッティングパラメータの中で, 直列抵抗成分に相当する *R*<sub>s</sub> がナノチューブを用いた場合, Pt を用いた場合と比較して大きくなっていることがわかる. セルの内部抵抗が増加しているということは, ナノチューブ対極が, 1.6.2 で述べた対極としての役割を十分に果たしていないことを意味する.

1.5.2 に示したとおり, 色素増感型太陽電池には多数の電荷輸送過程が存在するため, どの電荷移動プロセスが電荷移動の律束になっているかを確認するのは容易ではない が, ナノチューブ対極, Pt 対極の2つの対極を比較した時, セルの直列抵抗が増加する 要因としては, 以下のようなものが考えられる.



Fig. 3.26 I-V characteristics and fitting curves of Pt and SWNT CEs.

	n	$I_0$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$Rsh[k\Omega/cm^2]$	$Rs[\Omega \text{ cm}^2]$
Pt on FTO	1.66	3.14E-07	0.81	26
SWNT on FTO	1.60	2.55E-07	0.85	33

Table 3.2 Fitting parameters of I-V characteristics

- 1) ナノチューブ膜内および電界液界面における電荷移動抵抗
- 2) 電極基板の抵抗値の違い(FTO 基板および Pt スパッタ FTO 基板)
- 3) ナノチューブ膜や Pt 膜と FTO 基板との接触抵抗

まず、1)に関して、ナノチューブ膜自体の導電性について述べる. Lin らの研究により、本研究で合成される単層カーボンナノチューブ膜についてバルクとしての電気的特性が測定された[42](Table 3.3). 測定結果より、垂直配向膜の膜厚方向の電気伝導率は約1.1[ $\Omega^{-1}$ mm<sup>-1</sup>]であることが示された.本実験に用いたナノチューブ膜は約10 $\mu$ m であることから、膜の単位断面積あたりの抵抗は9.0×10<sup>-5</sup>[ $\Omega$  cm<sup>2</sup>]と見積もられる.これは、フィッティングから見積もった  $R_s$ の値と比較して十分小さい.すなわち、直列抵抗の増加には寄与しないと考えられる.一方、電界液との界面での電荷抵抗の直接的な見積もりには、ボルタンメトリ測定や電気化学インピーダンス測定が必要となるが、単層カーボンナノチューブが、他の炭素電極材料と同等以上の比表面積を有すると考えられ、カーボンブラックなどを用いた対極において、Ptと同等以下の電解液面電荷移動抵抗が報告されとていることなどから、そのプロセスが抵抗増加要因になっているとも考え難い.

つぎに,2)に関しては,FTO 基板および,Pt スパッタ FTO 基板について,四探針法 を用いて各基板のシート抵抗を測定した.得られた I-V 特性を Fig. 3.27 に示す.測定試 料は 25mm 角のものを使用し,探針間距離を 1mm として測定を行った.シート抵抗を 決定する際の抵抗補正係数は文献に従い 4.5 とした[43]. I-V 特性よりシート抵抗を見積 もると FTO 基板は 11.7[Ω/□],Pt スパッタ FTO 基板は 8.01[Ω/□]となる.即ち,電極 基板部における電荷移動抵抗は,ナノチューブ対極の方が大きいと考えられる.これは, 直列抵抗を増加させる要因として考えうる.

最後に 3) について考える. Fig. 3.28 に示すように、本研究で用いている FTO 基板 は、入射光を散乱させ、実効的光入射量を増幅させる目的で、表面にラフネスを有する テクスチャ構造をしている.ナノチューブ対極の作成の際は、この FTO 基板上にナノチ ューブ膜を転写したものを用いている.ナノチューブ膜は Fig. 3.29(a)に示すように基板 上に保持されているが、Fig. 3.29(b)に示すように SEM 用に基板を破断させた断面におい て、容易に基板からの剥離が確認される.すなわち、基板とナノチューブ膜との間の接 合が不十分であり、膜全体において基板との均一な接触が得られていない可能性があり. 直列抵抗を増加させる要因として考えうる.また、加熱により、膜と基板との接合を改 善する方法なども考えられるが、FTO 基板は酸化物であるが故化学的に安定であり、

	1	1 1		
Film	Vertical	Sheet	Sheet	τ / τ
thickness (um)	conductivity	resistance	conductivity ( $\sigma_s$ ,	$O_V/O_S$
thickness (µm)	$(\sigma_{\nu}, \Omega^{-1} \mathrm{mm}^{-1})$	$(R_s, \mathbf{k}\Omega/\Box)$	$\Omega^{-1}$ mm <sup>-1</sup> )	Tatio
0.9	n/a <sup>b</sup>	32.9	$3.2 \times 10^{-2}$	n/a <sup>b</sup>
2.0	1.13	19.4	$1.6 \times 10^{-2}$	73
4.2	1.09	29.3	$8.2 \times 10^{-3}$	133
8.3	1.11	26.0	$4.7 \times 10^{-3}$	236

Table 3.3 Anisotropic electrical properties of VA-SWNT films



Fig. 3.27 I-V characteristics of a bare FTO glass and sputtered Pt-sputtered FTO glass.



Fig. 3.28 An SEM image of FTO glass.



Fig. 3.29 SEM images of the VA-SWNT film transferred on FTO glasses.

500℃程度の加熱で抵抗値が大きく上昇してしまため、熱処理による接合の改善は困難 であると考えられる.

以上の三点を踏まえた上で, 直列抵抗低減の手段としては,

1) Pt スパッタ FTO 基板と同等以下の低抵抗電極を用いる.

2) ナノチューブとの均一な接触が期待でき, 且つ接合処理が行える電極を用いる.

ことなどが挙げられる.これらの条件を満たし,且つ電解液に対する耐久性を考慮して, シリコン上に Au と Cr を熱蒸着させた基板を電極基板(以下 Ar/Cr/Si 基板)として用い, その上にナノチューブ膜を転写することでセルを作成することを試みた.

# 3.2.3 Au/Cr 蒸着シリコン電極を用いての実験

作成した電極の SEM 像を Fig. 3.30 に示す. 2.8.1 で述べたとおり, ナノチューブを基板上に転写した後, 基板を 500℃でアニール処理している. この電極を用いて作成したセルの I-V 特性およびダイオードモデルによる近似曲線を Fig. 3.31 (緑線) に, セルの特性値とフィッティングパラメータをそれぞれ Table 3.4 , Table 3.5 に纏める.



Fig. 3.30 SEM images of the VA-SWNT film transferred on Au/Cr bilayer deposited onto a Si substrate.



Fig. 3.31 I-V characteristics and fitting curves of Pt and SWNT CEs.

	Voc[V]	<i>lsc</i> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	η [%]
Pt on FTO	0.71	7.94	0.52	2.98
SWNT on FTO	0.69	7.1	0.49	2.43
SWNT on Au/Cr/Si	0.70	7.26	0.53	2.71

Table 3.4 I-V characteristics of Pt and SWNT CEs.

Table 3.5 Fitting parameters of I-V characteristics.

	n	$I_0$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$Rsh[k\Omega/cm^2]$	$Rs[\Omega \text{ cm}^2]$
Pt on FTO	1.66	3.14E-07	0.81	26
SWNT on FTO	1.60	2.55E-07	0.85	33
SWNT on AU/Cr/Si	1.62	2.43E-07	0.81	25

I-V 特性および、各特性値からわかるとおり、FTO 基板を電極基板として用いた場合と比較し、Ar/Cr/Si 基板を用いたセルは、光電変換効率の向上が認められる.またフィッティングパラメータにおいて、直列抵抗成分に相当する *R*<sub>s</sub>の値が減少し、Pt スパッタ FTO 基板を用いたとほぼ同等の値となっている.

# 3.2.4 カーボンブラック対極との比較

2.8.1 で述べた方法で作成したカーボンブラック対極を用いたセルの I-V 特性およびフィッティングカーブを Fig. 3.32 に (橙色), セルの特性値とフィッティングパラメ ータをそれぞれ Table 3.4 , Table 3.5 に示す.



Fig. 3.32 I-V characteristics and fitting curves of Pt, SWNT and carbon black CEs.

	Voc[V]	<i>lsc</i> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	η [%]
Pt on FTO	0.71	7.94	0.52	2.98
SWNT on Au/Cr/Si	0.70	7.26	0.53	2.71
Carbon black on FTO	0.67	6.68	0.59	2.66

Table 3.6 I-V characteristics of Pt, SWNT and Carbon black CEs.

ruore s., rithing parameters of r v enaracteristics.						
	n	$I_{\rho}[\text{A/cm}^2]$	$Rsh[k\Omega/cm^2]$	$Rs[\Omega  \mathrm{cm}^2]$		
Pt on FTO	1.66	3.14E-07	0.81	26		
SWNT on AU/Cr/Si	1.62	2.43E-07	0.81	25		
Carbon black on FTO	1.60	3.05E-07	0.81	20		

Table 3.7 Fitting parameters of I-V characteristics

ナノチューブ対極 (Au/Cr/Si 基板上転写) とカーボンブラック対極では,作成方法や構造,カーボンの分量が大きく異なるため直接的に比較するのは適当ではないが,セル効率としてはほぼ同等の値を示している.しかしながら,カーボンブラック対極の方がフィルファクターが大きく, *R*<sub>s</sub>の値も小さくなっている.これは,カーボンブラック電極の作成法が,カーボンブラックをペースト状に加工し,それを基板上に塗布するという 製膜法であり,よりカーボン層と電極基板との電荷移動抵抗の低減が期待できる作成法であることに由来すると考えられる.

#### 3.2.5 色素增感型太陽電池作成実験考察

前節までの色素増感型太陽電池作成実験の結果を元に以下の3点について考察する.

- 1) 短絡電流密度の違いについて
- 2) カーボン材料間での比較について
- 3) 単層カーボンナノチューブ応用の可能性について

1) 短絡電流密度の違いについて

カーボン(単層カーボンナノチューブ,カーボンブラック)対極を用いたセルは Pt 対極を用いたセルと比較し,総じて短絡電流密度 *Isc*の値が低くなっている.電流密度 を低下させる原因としては以下のようなものが考えられる.

- a) カーボン対極上での還元反応速度の低さのよる電荷移動の律束.
- b) 電解液中のレドックス対の拡散に対するカーボン層による阻害.
- c) 再現性の影響
- d) Pt スパッタ面の鏡面効果(光の反射による太陽光の折り返し)により, Pt 対極 では実効的な光照射量が上回っている可能性.
- e) 活性界面であるカーボン表面に酸素や水などの分子が物理吸着し,電解液中に吸着分子が溶存することによる,電解液の組成変化およびセルの実効面積の減少.

これらの内, a)や b)が原因だとすれば, 材料としての本質的な電荷輸送特性に由来す る部分であり,大きな問題である.増感色素の励起による光電子の量が増えれば,それ だけ対極に要求される電荷移動度も大きくなる.また仮に,対極において電荷移動が律 束になっているとすれば,チタニアや増感色素,電解液の組成の最適化を行ったとして も,本実験を超える電流密度が得られないということになる.本研究では追求しないが, 光照射量を変化させ,短絡電流密度の変化を比較する実験や,電解液濃度を変化させる 実験などを通じて,律東要因を探らなければならない.また,c)に関しては,Pt 対極に 関しては3回,ナノチューブ対極に対しては2回の試作を行い,電流密度の誤差はそれ ぞれ3%以内であり,Pt,カーボン間の差(9%以上)と比較すると十分小さかった.た だし,ナノチューブ対極の構造を精密に制御することは困難であるため,更なる再現性 の追及が必要になる.d)に関しては,カーボンを使う上では対極の鏡面作用は期待出来 ない,しかしこれは本質的な問題ではなく,太陽電池の実用においては常に同一方向か ら光の照射があるわけではないため,追求する必要はないと考えられる.一方,c)のよ うな問題であるとすれば,例えば,電解液中に対極を含浸させ,真空脱気を行うことに より,吸着分子を取り除くことで解決が可能であると考えられる.

以上を踏まえて、ナノチューブ対極において、短絡電流密度の向上を図る必要がある.
2) カーボン材料間での比較について

ナノチューブ対極およびカーボンブラック対極を用いたセルにおいて,光電変換効率 の上での有意差は見られなかった.すなわち現状のセル効率を実現することに際しては, カーボンの比表面積の大きさのみが重要であったと考えられる.ただしナノチューブ膜 の膜厚方向の導電性の高さや三次元構造は,セルの電流密度が上昇し,対極に求められ る電荷移動度が大きくなるほど効果を発揮する要素であると考えられる.したがって, まずセルの構成材料の最適化によりより高い電流密度が期待できる構成において,改め てカーボンブラック対極との比較を行う必要がある.また電気化学インピーダンス法を 用いた周波数特性解析などにより,対極としての性能に関する定量的な評価を行い,そ の上で電極としての最適化を行う必要がある.

3) 単層カーボンナノチューブ応用の可能性について

現行のセル構成においては、Pt 対極と同等の光電変換効率を得ることに成功した.しかし、2)で述べたとおり他のカーボン材料と比較して有意差が無いことに加え、単層カーボンナノチューブ、金、シリコンといった比較的高コスト且つ希少な材料を使用しているため、Pt に対する優位性も見出すことは難しい.

しかしながら,カーボンナノチューブの応用に関する研究の一つとして,カーボンナ ノチューブを基板上に分散担持させ,FTOやITO(Indium doped tin oxide)といった酸 化物導電性膜に替わる透明電極材料として利用しようとする試みがある[44].現状にお いては,色素増感型太陽電池の電極材料として十分低いシート抵抗(10[Ω/□]以下)を 実現するには至っていないが,将来的には,光電極の材料として応用できる可能性があ るとともに,対極においては触媒および電極の一体化材料としても利用できる可能があ る.また現状においても単層カーボンナノチューブをガラス基板上に分散させ,そのま ま対極として応用したという報告もなされている[45].

また、固体型色素増感太陽電池において、単層カーボンナノチューブを電極間の導電 体に配合させることで、対極に触媒を用いずに光電変換効率 2.3% (23mWcm<sup>-2</sup>擬似太陽 光照射下)を達成したという報告がなされている[46]. その際、セルの効率は、多層カ ーボンナノチューブやカーボンブラックを配合させた場合と比較し、単層カーボンナノ チューブを用いた場合の方が高いとのことであり、それは他のカーボン材料と比較し、 単層カーボンナノチューブが整流性を有し、チタニア層との界面での短絡による電荷の ロスが少ないからであると説明されている.

一方現状では、これらの試みにおいてナノチューブの配向性による効果は十分検討されていない.本研究で着目した垂直配向膜独自の特性(等方伝導性および比表面積の高さ)や利用法が、こうした研究と結びつくことで、単層カーボンナノチューブ応用の裾野が拡がることが期待できる.すなわち本実験は、これらカーボンナノチューブを導電性材料として応用するための初等的試みとして意義を見出すことが出来る.

# 第四章

結論

#### 4.1 結論

- 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長特性がエタノールの流量に依存することを示した。
- FT-IR のよるガス分析の結果および反応場に関する数値シミュレーションの結果から、ACCVD中のエタノールの気相熱分解比率を見積もり、それが単層カーボンナノチューブ膜の成長特性を決定づけることを示した。
- ACCVD 中にアセチレンやエチレンといった炭化水素ガスを添加することで、単層カーボンナノチューブ膜の成長を増進させることに成功した。
- ナノチューブ膜の成長中に、ナノチューブの直径が増加していることを示した.
  またその傾向はエタノールの流量が低いほど顕著であることを示した.
- 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の合成においては合成量の増加に伴い品 質(平均直径,アモルファス構造の量)が低下する傾向があることを示した.
- 色素増感型太陽電池の対極材料として単層カーボンナノチューブ膜が応用可能 であることを示した。
- ナノチューブ膜と電極基板との接合方法を提案し、セルの光電変換効率を向上 させ、100mW/cm<sup>2</sup>の擬似太陽光照射下で光電変換効率 2.7%を達成した.

#### 4.2 今後の課題

本研究においては、エタノールの熱分解比率が成長特性に与える影響について、定量 的に評価するまでにはいたらなかった.一つの原因は FT-IR 分析において、反応中のガ スの比率を十分アサイン出来なかったことにある.今後は、FT-IR と CVD 装置間の流量 抵抗を低減させるなど装置の改良により、より反応場のガス成分に近い状態でガスの成 分分析を行い、それを成長曲線とリアルタイムで対応させるための合成-測定系を構築す ることが、定量的評価のための有効な手段になると考えられる.

また,合成量の増加に伴いナノチューブの直径が増大する傾向を示したが,より酸化 に強く且つ凝集を起こしにくい触媒系が開発されれば,直径の増大を起こさずに成長効 率を向上させることが出来ると考えられる.また平均直径の小さいナノチューブ膜を得 るには,より平均粒径の小さな触媒を基板上に単分散させる必要がある.そのためには より高度な触媒の担持方法の制御が重要となる.

一方,色素増感型太陽電池への応用に際しては、より光電極から光電子輸送量の多い 構成において、セルが動作するかを確認する必要があるとともに、単層カーボンナノチ ューブの幾何構造や電子物性をより積極的に利用するための応用法の開発が期待される.

#### <u>謝辞</u>

時の流れは速いもので,丸山研に来て三年が経とうとしています.その日々のなかで, 多くの方々に出会い,刺激を受け,様々なことを学ばせていただきました.御助力頂い た皆様方に厚く御礼申し上げます.

要領が悪く,見通しを立てず行動してしまう私でしたが,なんとかこの修士論文を書 き上げることが出来たのは,ひとえに丸山先生の熱い御指導の賜物です.心より感謝い たします.

総合研究機構の大塚さん、綱川さん、掛川さん、伊藤さんには、SEM や TEM、スパ ッタ装置など、使い方の御指導を頂いたばかりか無理なお願いを多く聞いて頂き、本当 に感謝しております.塩見先生には、大変お忙しい中、研究や発表内容に対するきめ細 かいアドバイスを頂きました.実験班,シミュレーション班を問わず学生全体を指導な さる姿はまさにカリスマです.渡辺さんには物品の購入から実験装置の修理に至るまで, 研究室生活の至るところでサポートして頂きました.いつも丁寧に対応していただき非 常に助かりました.また村上さんには、研究内容についていろいろ相談をさせて頂きま した. 理解が遅く、考えが纏まらない僕を見捨てずに御指導いただき本当に有難うござ いました.エリックさんは日本人以上に流暢な日本語で婉曲表現を完璧に使いこなす姿 がクールでした. 桂さんには、実験でいつもお世話になった上、よく愚痴を聞いていた だき、時に聞かされ、毎日楽しかったです。シャンさんには実験の内容から解釈、ある いは研究全体の方針にいたるまで、常にアドバイスを頂きました.足を向けては寝られ ません.あとウイニングイレブンでは負けないよう精進します.ツァオさん,彼女が可 愛かったです,うらやましい.スン君,ムチャクチャ明るくて勉強熱心な君は,すぐに 実験班のエースになるでしょう、僕がタイに行ったら是非ナイトクラブに案内してくだ さい. チャ君, 誠実な人柄でマダムキラーの素質がありそうです. 岡部君, 今年は修士 1 年一人で大変だったけど、腐らずに仕事をこなしてくれて本当に有難う. 来年は修士 以下のリーダーとして存分に采配を振るってください。井ノ上君、松尾君、二人とも丸 山研に残ってくれるので心強いです. これからも実験, シミュレーションそれぞれでガ ンガン丸山研を引っ張ってください.松尾くんにはメシを断られるのが多かったのが若 干ショックです.時間掛かってゴメン.

さて同じ修士二年の伊豆君,山本君.伊豆君は3年間,山本君は2年間それぞれ研究 室生活を共にしてきました.基本的に生産性の無い(時にマイナス)会話主体で日々を 過ごすことが多かったですが,苦しいときには助け合い,励まし合いながら研究生活を 過ごすことが出来て非常に心強かったです.この未曾有ゆうの経済危機の中,社会の荒 波に飛び込むのにビビリつつ,また何処かで会うこともあると思うので,そのときは, ョロシク!

最後になりますが、3年間私を支えてくださった皆様方にもう一度心より感謝を述べ させて頂きます.本当に有難うございました.

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354 (1991) 56-58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363 (1993) 603-605.
- C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant,
  P. Deniard , R. Leek, J. E. Fischerk, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", Nature 388 (1997) 756-758.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim A.G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", Science 273 (1996) 483-487.
- [5] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", Chemical Physics Letters 313 (1999) 91-97.
- [6] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", Chemical Physics Letters 260 (1996) 471.
- [7] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" Chemical Physics Letters 296 (1998) 195.
- [8] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, "Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons" Chemical Physics Letters 289 (1998) 602.
- [9] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes" Journal of Physical Chemistry. B, 105 (2001) 11424.
- [10] J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, "Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method", Chemical Physics Letters 345 (2001) 11.
- [11] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", Chemical. Physics. Letters, 385 (2004) 298.
- [12] B. O'Regan, M. Grätzel,"A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films", Nature 353, 737 - 740 (1991).
- [13] 荒川 裕則,"色素増感太陽電池", シーエムシー出版 2007.
- [14] A. Kay, M. Grätzel, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder", Solar Energy Materials and Solar Cells 44 (1996) 99-117.
- [15] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, "Water-Assited

Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes", Science 306 (2004) 1362-1364.

- [16] D.N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K Mizuno, M. Yumura, S. Iijima, "Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a Time-Evolution Analysis", Physical Review Letters 95 (2005) 056104.
- [17] K. Hasegawa, S. Noda, H. Sugime, K. Kakehi, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, "Growth window and possible mechanism of millimeter-thick singke-walled carbon nanotube forests", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8 (2008) 6093-6098.
- [18] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates", Chemical Physics Letters 377 (2003) 49-54.
- [19] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi and S. Maruyama, Direct Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silicon and Quartz Based Systems, Japanese Jornal of Applied Physics 43 (2004) 1221-1226.
- [20] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, "Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates", Journal of Catalysis 225 (2004) 230.
- [21] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, "Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes", Chemical Physics Letters 403 (2005) 320-323.
- [22] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, S.Maruyama, "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from *in situ* measurements", Carbon 46 (2008) 923-930.
- [23] 小倉 一晃, "垂直配向単層 CNT 膜の合成制御と太陽電池セル試作", 東京大学修士論文, 2008.
- [24] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター 1988.
- [25] 大成 誠之助, "固体スペクトロスコピー", 裳華房 1994.
- [26] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science 275 (1997) 187-191.
- [27] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Trigonal warping effect of carbon nanotubes", Physical Review B 61 (2000) 2981-2990.
- [28] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y Ohtsuka, Y. Achiba, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", Synthetic Metals (1999) 2555-2558.
- [29] 中原 勝儼, "分光測定入門", 学会出版センター 1987.
- [30] 日本電子顕微鏡学会関東支部編,"走査電子顕微鏡の基礎と応用",共立出版株 式会社 1983.
- [31] 日本表面科学会編,"表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡", 丸善株式会社 1999.

- [32] Y. Murakami and S. Maruyama, "Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their re-attachment to arbitrary surfaces", Chemical Physics Letters 422 (2006) 575-580.
- [33] 安永 均, 岡本 孝太郎, 森崎 弘, "半導体工学",近代科学社.
- [34] L. Han, N. Koide, Y.Chiba, T. Mitate, "Modeling of equivalent circuit for dye-sensitized solar cells", Applied Physics Letters 84 (2004) 2433.
- [35] M. Murayama, T. Mori, "Equivalent Circuit Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell by Using One-Diode Model: Effect of Carboxylic Acid Treatment of TiO2 Electrode", Japanese Journal of Applied Physics 45 (2006) 542-545.
- [36] 門脇 政幸,"単層カーボンナノチューブの超長尺合成に向けた触媒機能の最 適化",東京大学修士論文, 2007.
- [37] N.M. Marinov, "A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation", International Journal of Chemical Kinetics 31 (1999) 183-220.
- [38] R. Xiang, Z. Zhang, K. Ogura, J. Okawa, E. Einarrson, Y. Miyauchi, J. Shiomi, S. Maruyama, "Vertically Aligned 13C Single-Walled Carbon Nanotubes from No-flow Aicohol Chemical Vapor Deposition and their Root Growth Mechanism", Japanese Jornal of Applied Physics 47 (2008) 1971-1974.
- [39] Y. Shibuta and S. Maruyama, "Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method", Chemical Physics Letters 382 (2003) 381-386.
- [40] 平間 慎一郎, "分子動力学法によるカーボンナノチューブの CVD 生成メカニ ズムの解明", 東京大学修士論文, 2007.
- [41] 村上 陽一, "CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes and their Anisotropic Optical Properties", 東京大学博士論文, 2005.
- [42] C.T. Lin , unpublished.
- [43] Smits FM. "Measurement of sheet resistivities with the four-point probe", Bell Labs Tech J 37 (1958) 711–8.
- [44] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler, "Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films", Science 305 (2004) 1273-1276
- [45] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, S. Yanagida, "Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells", Chemistry Letters 32 (2003) 28.
- [46] N. Ikeda and T. Miyasaka, "Plastic and Solid-state Dye-sensitized Solar Cells Incorporating Single-wall Carbon Nanotubes", Chemistry Letters 36 (2007) 466.

## <u>1-81 ページ 完</u>

### 修士論文

### <u>平成 21 年 2 月 13 日 提出</u>

## 76182 大川 潤