ナノコンポジットの表面を利用した光起電性エネルギーの捕集と貯蔵

Photovoltaic Energy Harvesting and Storage Using Nanocomposite Surfaces

G. A. J. アマルトゥンガ

1. はじめに

ナノファイバーの一部であるナノワイヤー、ナノチューブについて、エネルギーを回収するナノコンポジットという視点から話してみたい。ナノスケールで何が大切かということだが、50nm よりも小さなスケールになると、物理的にも化学的にもバルクの状態では見られない特性が出てくる。例えば、カーボンナノチューブとグラファイトを比

較すれば、それがよく理解できる。カーボンナノチューブになってくると、半導体特性を持ったり、化学的特性が変わることがあるが、ここで重要な点は、ナノスケールになると、比表面積が著しく大きくなるということ、三次元的な表面を持っているということで、様々な利用の可能性が生じる。

これを活用する方法として、2つの方向性がある。1つ

Example of Category 1 Research at Cambridge:

MWCNT NEMS

Switch: Gate voltage applied to deflect suspended CNT to make contact with source.

S.N. Cha et al, APL 2005

CAMBRIDGE UNIVERSITY
DEPARTMENT OF ENGINEERING

図1 カーボンナノチューブ MEMS トランジスタ

GEHAN A. J. AMARATUNGA

ケンブリッジ大学電気工学科教授、Ph.D

URL: www-g.eng.cam.ac.uk/cnt/

〈専門〉電子工学、ナノ材料、エネルギー変換材料(特にカーボンナノチューブ・半導体ナノ材料の電子デバイス・太陽電池への応用、ナノ磁性体材料)

は個々の 50nm 以下のナノスケールの構造体を、少なくとも 2 次元的に配置したり接触させたり集積する技術である。もう 1 つは、電子的な世界で、基材中にナノスケールの粒子を分散させ、粒子の持つ特性と合わせて新しい物理化学的特性を固体に付与することである。これが今回のテーマのナノコンポジットの世界の話で、蓄電、エネルギー変換といった領域に活用するというのである。

まず、一例として MEMS のトランジスタについて述べ

る。図1に示すように多層カーボンナノチューブが吊られた形になっている。両側に、同じ電位を持ったドレン、それから、クロスするようにカーボンナノチューブと離れて空気層のギャップが入っているゲートとソースがある。このナノチューブをたわめるとソースの方と接触して電流が流れる。ゲートを上げると、一定のところでソースと触れて電流が流れるが、点での接点しかないため、流れている電流は一定量に抑えられる。これを繰り返し ON や OFF にすることができる。こうしたことがナノスケールでできるという一例であるが、力学的歪と、電子的なものを使って、新しいデバイスを作ることができる。

次の例として図2に示すようなカーボンナノチューブが配列した状態(アレイ)について述べる。この場合、多層カーボンナノチューブがアレイを形成している。リソグラフィなどを使って並べるが、成長時間等を制御することによって、高さや径をかなり精密に制御することができ、ゲートが付いた形になるので、フォトリソの世界に使える形になる。この寸法領域を光の波長に合わせて作ることによって、さまざまな機能を持たせることができる。

2. ナノコンポジットの応用ーエネルギーの捕集

ポリマーとカーボンナノチューブを使ったソーラーセル、スーパーキャパシター、バッテリー、燃料電池について説明する。

まずどのような問題があり、どのような解を提供しようとしているのか、また、なぜ有機の光電素子を使おうとし

図2 カーボンナノチューブのアレイ

ているかについて、その理論やヘテロ接合、複合材の創製法、光電素子の種類、さらには光電素子の効率を上げるための色素増感について紹介する。

ポリマーについて、 π (パイ)電子を有した共役ポリマーを考えている。太陽電池としてどう使うかということになるが、安く、簡単に処理ができるということが重要である。このシステムは、低温で液体ベースのため、安い太陽電池を作る上で重要である。太陽電池の製造に投入するエネルギーを少なくすることを考えれば、ポリマーを使用するのは非常に有効である。共役ポリマーを使い、トランジスタやLED も作られている。ここでは光電素子として使おうと考えている。共役ポリマーは電氣的、光学的な特

図3 共役ポリマーの応用

性を有しており、一種の半導体特性も有している。ただ、いわゆる普通の、無機のパルク半導体と比較すると片側がP、片側がN、その間にバリアーがあり、実はこのバリアーが非常に大切である。というのは、光を吸収して電子が放出されるが、バリアーで阻まれているので、こちらに電子があり、逆側に抵抗があるという形になる。従って、プラスに帯電したところと、マイナスに帯電したところが分かれている点がポイントになる。

有機の半導体の場合、光を吸収し励起子が作られる。しかし、電子と正孔との間は束縛状態になっており、分けることができない。この結合エネルギーはかなり高く、0.4 eVほどで、電荷の移動性は低い。そういう形で、先ほどの時とは違って、導体として少し変わった状態になるが、物理的に動くわけではないので有機的な太陽電池の場合、この励起子をどのように離すか、要するに、正孔と電子をどのように離して反対方向の電極に流すかというところがポイントになる。この時、MIM(Metal Insulator Metal)を使う。即ち、分かれるための電圧を提供するため、仕事関数の異なる2つの金属を使う。一方はITO、もう一方はアルミ等で、そこに電位差ができ、バリアーが上のところの接合と同等になる。従って、接合のところでのみ吸収がある。電荷を分けるということになると、ある種の欠陥があって、例えば、電子の受容体があるとすると、励起子が壊され、正孔は自由に動くことができる。この考え方を最初に提唱し、有機太陽電池に使うことを、サンタバーバラのグループが行ったわけだが、この時には、非常に良い形で励起子を分けて、具体的に電気が流れるようにすることが立証された。

99年にカーボンナノチューブをポリマーの中に入れたらどうかと考え始めた。ナノチューブは、C-60のような電子受容体として動くが、同時に非常に優れた電子を通すためのチャンネルとして使うことができる。即ち、励起子を乖離させることができ、電子を通すこともできるということである。なぜ乖離させるかということ、カーボンナノチューブの特長として、1つは、1.3~1.5nmの長さがあるが、それをポリマーの中に入れると、誘電率が違うことで局所的な電磁場をナノチューブの周りに作ることができる。その結果、励起子をカーボンナノチューブの周りで乖離させ、そしてポリマーの中の正孔はもっと効果的に位相ができる。この中で、さらに工夫することにより、スムーズに電荷を流すことで、カーボンナノチューブが非常に良い電子を通す導体であるということ、ナノスケールのデバイス、或いは構造物として局所的な電場を提供するという2つの役割を果たしている。

次に、光学的な性質を見ると、図4のP3OT(ポリ3-オクチル・チオフェン)は、光電素子としては非常に良い物体である。吸収のピークというのが550~600nmで、ちょうど太陽光のピークと合っている。口で言うのは簡単で、アイデアも簡単だが、それを実際に活用するまでに丸2年をナノチューブとポリマーの中で分散させるのをどうする

かということに費やした。クロロホルム、或いはクロロベンゼンなどの有機溶剤中に溶かしてカーボンナノチューブを入れ分散させる。特に、単層ナノチューブの場合には、バンドルを形成する。要するに、スパゲッティがくっついたような形になっているので、これを乖離させて分散させなければならない。

図4 P3OTとカーボンナノチューブの化学構造

図5に伝導度とP3OT中のカーボンナノチューブの重量分率との関係を示す。カーボンナノチューブが10Wt%のところまでは半導体のような特性になっている。しかし、10Wt%を超えると電導度の急激な増加が見られ、典型的なパーコレーションでしきい値が11Wt%となっている。

図5 P3OT-カーボンナノチューブコンポジットのパーコレーション特性

図6にデバイスの構造を示す。平面でP3OT/SWNT層の下にPEDOT:PSS導電性ポリマー電極層を用いITOはその下にある。P3OTにSWNTをコンポジットした場合と、そうでない場合をダークカレント(暗電流)とリバースカレント(逆電流)を用いて比較すると、SWNTを入れた場合、反応が2倍位大きくなり電流密度が2桁違ってくる。単層カーボンナノチューブをポリマーに入れることによって、ショートサーキットカレントは上がる。それが目的だったわけだが、達成するのに数年かかった。もう1つ面白い

のはオープンサーキットボルテージも上がっているということである。次に、色素増感について紹介する。

なぜ、色素をポリマーで使うのかということである。ポリマーは太陽光の効率を制約するが、AM1.5(Air Mass: 照射強度)で P3OT は図 7 に示すような光の吸収能力がある。通常の半導体であれば、光がバンドギャップを超えると、全て捕獲することができる。このことが P3OT:SWNT の環境でできるかどうかということである。

まず最初に、この色素について考えてみる。蛋白質をベースとした色素を利用して増感させる。カーボンナノチューブを色素の分子で起動化し、フォトレスポンスをシステムに対して向上させる。重要なのは、この色素が実際にカー

ボンナノチューブとポリマーの間のインターフェイスになっていて、光を吸収する。色素をコンジットの中に入れて、フォトレスポンスを見ると吸収スペクトルが広がることが見られる。

カーボンナノチューブを色素で機能性を持たせることで、優先的に色素を単層カーボンナノチューブの表面に吸着させ、図 8 のような構造を作る。P3OT を真ん中に置きデバイスとする。その光学的な反応、どのように吸収するかということである。その結果、色素を付けた場合、かなりスペクトルの幅が広がる。従って、それなりにプラスの効果があったということである。可視光線に関しての相対的な効率に関しては、色素とポリマーを複合させることにより、

図 6 デバイスの構造

図 7 太陽光の吸収スペクトル

図 8 色素を吸着させたカーボンナノチューブ

50 倍の改善という効果が得られたということである。

次の電池は異なった視点を有している。これは、グラツェル電池と似たような形になる。グラツェル電池は、基本的には色素が主に光を吸収し、色素から電子はナノチューブ側、正孔はポリマー側に電荷が分かれる。色素で主に光を吸収するようにし、正孔と電子がそれぞれ電導のためのチャンネルを別々に持つのがグラツェル電池のやり方だが、それを本システムに使用しようと考えている。ポリマーとカーボンナノチューブとのナノコンポジットシステムは、そういった意味ではグラツェル電池型の形になっていくのではないかと考えている。

現在行われているのは、カーボンナノチューブではなく、図9に示すような酸化亜鉛を使っている。酸化亜鉛はバンドギャップがかなり高く、3.37eVとなっており、紫外光を吸収する。これは、発光という意味では良いが、光電変換という意味では余り良くない。しかし、半導体特性を持っていて、透明ということ、セルの中の酸化亜鉛を増加させても必ずしも吸収側がそんなに悪い影響を受けない。この酸化亜鉛は、さまざまな基板の上に合成することができる。シリコンやサファイヤ上でも可能で、金と亜鉛の合金でも使うことができる。

図10に酸化亜鉛光電池の構造を示す。図上の電極について、セルの形状を変えて酸化亜鉛が透明な電極の中で育っていくような形になっている。透明な方の電極にとって電荷の導体となり、ポリマーはその上の電極に接するという形になっている。寸法をかなりコントロールすることができ、電極の上に直接酸化亜鉛を成長させることもでき

る。その上に電極を付けることで、非常に精密に制御することができる。この透明な電極は、今は単層カーボンナノチューブがガラスの上に分散された形になっている。

ITOの透明な層があるが、もう少し柔らかい基板の上でやると壊れてしまうので、可塑性がある場合にどういった形でプラスチックな形の基板の上で作るかということである。単層カーボンナノチューブをプラスチックの上に分散させると、そのネットワークが導体になり、しかも透明である。要するに、ナノチューブの数としては単位面積当たり少ないので、透明性は損なわれないということである。薄膜上に単層カーボンナノチューブの膜をまず作り、その上に酸化亜鉛を付け、その上で太陽電池を作ることになる。半導体性を持つ単層カーボンナノチューブは、正孔に対

図10 酸化亜鉛光電池の構造

図9 酸化亜鉛ナノワイヤー

してバリアーだが、実際は余り大きくない。単層カーボンナノチューブは一部の正孔を通すことができるので、正孔の一部が右だけでなく、左にも行ける。ただ、電子の方を見ると、左にしか行けないが、酸化亜鉛を間に入れると、突然、大きなバリアーが正孔の方に発生する。従って、正孔も選択的に右の方に行くことになる。正孔に対するバリアーが入ることにより、バンドギャップが大きく、しかも半導体性を持ったものを入れることによりパフォーマンスが上がることになる。

3. ナノコンポジットの応用—エネルギーの貯蔵

ナノファイバーのエネルギーの貯蔵への応用について説明する。

薄膜の上に光電変換層があり電池の層が下であれば、十分なエネルギーをあるとき外に出すことができる。エネルギーの回収としては、低レベルの熱のようなもので、エネルギーはあるが使う時は難しいと言える。つまり、沢山ないと有効なエネルギーには変換できないということである。どのように十分なエネルギーを回収するかというのが問題で、それから変換しなければならない。少量のエネルギーを全て変換しようとしても有益に変換することはできず、使うことができない。

図 11 に各種電池におけるエネルギー密度と出力密度の関係を示す。バッテリー技術の観点から言うとしリチウムイオンの電池が候補である。エネルギー密度が非常に良いと言えるが出力密度が良くない。コンデンサーは出力密度が

高いがエネルギー密度は良くない。理想的には、エネルギーの密度と出力密度の高いものが良いというわけである。ほとんどのエネルギーシステムは、バッテリーの部分にある。前のところにコンデンサーが付いていて、回路レベルでは、バッテリーがコンデンサーにパワーを提供する。現在、ナノコンポジット材料を用いてバッテリーとコンデンサーの要素を 1 つにすることに取り組んでいる。

固体リチウムイオン電池の問題は、液体電解質ではないということである。即ち、有機溶媒中にリチウム塩がないということである。それによって、金属を取り除くことができず、軽量のバッテリーということができないことになる。また、同時にエネルギー密度の性能にも影響する。固

図 11 エネルギーの貯蔵：エネルギー密度と出力密度

図12 スーパーキャパシターのための多層カーボンナノチューブの成長制御

体の電解質だとリチウムを余り吸収しない。イオンの伝導性ポリマーのコンポジットを使っても、中の抵抗が高くなる。伝導性ポリマーの低い抵抗はカーボンナノチューブを入れれば制御できる。もう1つ、リチウムを含有するコンポジットで伝導率が低いものも考えられる。エネルギー密度は、陽極のリチウムの吸収を増すことによって高められるが、ナノコンポジットについても考えなければならない。

もう1つ、固体のスーパーコンデンサーだが、重要なのは誘電率が高いということである。ポリマーで誘導率が高く、リチウムが使えるものを考えると、2つ電極の間で多機能に使えることになる。リチウムイオンの吸収ということでは、ナノ粒子を使うことはもちろんできる。今、リチウムはグラファイトに貯蔵されているが、カーボンのレイヤーの間にリチウムイオンを入れる。カーボンアニオンを作ることは非常にシンプルな技術で少し前に発表されている。直径30～50nmのフラーレンで表面にグラファイトを入れると大きく増える。このナノ粒子をリチウムを分散させることに使い、リチウムをより多く取り込むことができる。そして、エネルギー密度も高まる。もちろん、ナノホーンも使用することができる。中心のところを見ると、変形し、化学的によりアクティブになっている。プラチナをマイクロセルで取り込むということである。ナノホーンは非常に反応性が高く、これも電池の電極として使うことができる。多層カーボンナノチューブを成長させることで、ナノ

チューブの電極がある。その周りでどうするかというと、次のようなプロセスにある。触媒を決めてカーボンナノチューブを成長させ、インシュレーターに入れる。ここでは、カーボンナノチューブを完全にカバーするというテクニックが必要になる。孔があってはだめである。それから金属でカバーする。そして、薄膜のキャパシター、コンデンサーでカーボンナノチューブの表面をカバーする。それを大表面のコンデンサーにする。

パターンを決めることもできる。点にもでき、配列させることもできる。そして、電極、誘電体をつけることもできる。

4. おわりに

ナノファイバーの1つであるカーボンナノチューブやナノワイヤーとポリマーとのナノコンポジットにより、有機光電素子の性能を大きく高めることができる。そして、伝導ポリマーにも拡大することができる。

ナノコンポジットをエネルギー蓄積ということでもバルクの方法を使ってその構造を模索することができる。以上のようにして、エネルギーの蓄積について今後も研究が続けられていくということである。このようにナノファイバーは光エレクトロニクスを支える重要な材料と言える。

(文責 谷岡明彦)

第30回財石本記念デサントスポーツ 科学振興財団学術研究募集

主 催：財石本記念デサントスポーツ科学振興財団

応募資格：①体育学、健康科学、人間工学、被服科学、運動施設工学等健康の増進と体力の向上に関わる学術、およびその他スポーツ振興に寄与する学術研究に関する講座を持った大学、およびこれに準ずる研究機関に所属する個人またはグループ。

②高校生から幼児までの教育機関に奉職しており、①に前述した分野で研究または調査活動を積極的に行っている個人またはグループ。

この場合、運動生理学的研究でなくとも、あくまで教育現場に於ける身近なテーマで、すぐにも役立つ研究テーマを求めている。

但し、研究報告等に不慣れな人は、報告書作成に習熟した人を共同研究者に加えて申請のこと。

学術研究テーマ：自由課題学術研究

従来どおり本財団の主旨に添ったものであり、

申請者がこれまで行って来た研究を助成することによって、調査・研究の発展・充実が期待されるものであること。

応募方法：本年度の公募締切日は平成19年11月10日です。

応募者は、所定の申請用紙に研究テーマ、目的、内容および期待される成果等を簡潔に書き、平成19年11月10日(当日消印有効)までに下記宛提出すること。

(申請書は所定用紙または当財団ホームページより、B4サイズにてダウンロードしたものとする。但し所定用紙をコピーし使用する場合は、第30回申請書をコピーのこと、自作による作表および前回までの用紙は使用しないこと)

問い合わせ先：

〒543-8921 大阪市天王寺区堂ヶ芝1-11-3

(株)デサント企画開発室内

財団法人 石本記念デサントスポーツ科学振興財団
編集局

TEL: 06-6774-0252 FAX: 06-6774-0399

<http://www.descente.co.jp/ishimoto/>