

フォトンサイエンス国際卓越大学院プログラム (XPS)

光科学特別実習 報告書

氏名	川田 拓弥
所属部局	理学系研究科 物理学専攻
研究機関・企業名	日本ゼオン株式会社
日程	西暦 2020 年 10 月 1 日 ~ 西暦 2020 年 11 月 30 日

研究課題

カーボンナノチューブシートを用いた新規熱電デバイスの開発

実習内容

日本ゼオンでは、微量の水添加によって単層 CNT の合成効率を飛躍的に向上させるスーパーグロース法(SG 法)と呼ばれる手法を用いてカーボンナノチューブ(以下 CNT と略記)の量産が行われている。この手法を用いて生成された CNT は、単層であるために金属性のみならず半導体性も有しており、触媒に由来する金属不純物が非常に少なく、活性点を多く含むためにドーピングによって機能性を付与しやすいといった特徴を有しているとされる。インターンシップ前半では CNT 材料の取り扱いと物性評価を行った。具体的には、以下のような実習を行った：

1. CNT シートの作製

CNT を分散剤および溶媒と混合させ、攪拌することで CNT 分散液を作製した。この時、ドーパントなどの材料を CNT 分散液に加えて分散させることで、CNT シートに様々な機能性を付与することができる。作製した CNT 分散液を乾燥させ、CNT シートを作製した。

2. CNT シートの SEM 観察

SEM を用いて作製した CNT シートの微細な構造を観察した。様々な CNT 分散液から作製した CNT シートを、それぞれ 1 万倍から 1.5 万倍に拡大して撮影した。いずれのシートでもおおよそ微細な CNT が緻密に絡まり合ったネットワーク構造が観察されたが、細かく見ていくと溶媒の種類や CNT の製法に依存して CNT の形状や分布に違いが見られた。こうした違いがネットワーク構造の差異を生み、CNT シートの機械的・電気的特性のチューニングを可能にしていると考えられる。

3. CNT シートの分光測定(吸光度スペクトルの測定)

金属型 CNT は 600nm 周辺に、半導体型 CNT は 900nm 周辺に吸光ピークを有し、金属性・半導体性を判定できる。そこで、CNT の濃度を小さくした分散液を用いて可能な限り厚みの薄い CNT シートを作製し、スライドガラス上に転写したものに対して分光光度計による吸光度測定を行った。結果として、今回の測定ではいずれのピークも見られなかった。原因としては分散剤などによるバックグラウンドの存在、CNT シートを十分に薄くできず全体的に吸光度が大きくなったために精度が出なかった、などが考えられる。

4. 顕微ラマン分光装置を用いた結晶性の評価

CNT に対してラマン分光を行うと、グラファイト構造に由来して 1590 cm^{-1} 付近に G-band と呼ばれるピークが、活性点に由来して 1350 cm^{-1} 付近に D-band と呼ばれるピークが観測される。そこで、実際に CNT シートを顕微鏡で観察しながらシート上のいろいろな箇所に対してラマン分光測定を行った。照射光には波長 532nm のレーザーを用いた。散乱光の S/N 比を向上させるためには、レーザー強度を強くし、レーザーの露光時間を増加させれば良いが、同時にサンプルへダメージを与えやすくなるため、適切な条件を定める必要がある。今回の測定条件では、サンプルへのダメージがほとんどない状態で G-band・D-band いずれについても明瞭なラマンスペクトルを得る

ことができた。測定の結果、SG 法による CNT の GD 比(G-band と D-band の強度比)は eDIPS 法による CNT の GD 比と比較して非常に小さいことが分かった。GD 比が小さいほど活性点が多いと言えるため、SG 法による CNT は活性点を多く有しており、ドーピングの効果が大きいと考えられる。

インターンシップ後半では、作製した CNT シートを用いて熱電モジュールを試作し、実際に発電することを確かめた。

A) 熱電性能の評価

SG 法による CNT は半導体性を有しているため、熱電効果が顕著に発現し、かつ活性点が多いためドーパントを添加することで容易に p 型・n 型をコントロールすることが可能である。また、金属 CNT も含んでいるために電気伝導度が比較的大きく、かつ活性点に起因する屈曲のために熱伝導度が(CNT の中では)比較的小さい。以上の性質はいずれも熱電素子として有利に働きやすい。p 型 CNT・n 型 CNT シートの両端にホットプレートで温度差をつけ、温度差を変えながら起電力を測定すると、同じ熱勾配の方向に対して逆符号の起電力が生じるという結果が得られた。ゼーベック係数の測定結果はどちらもおおよそ同程度であった。

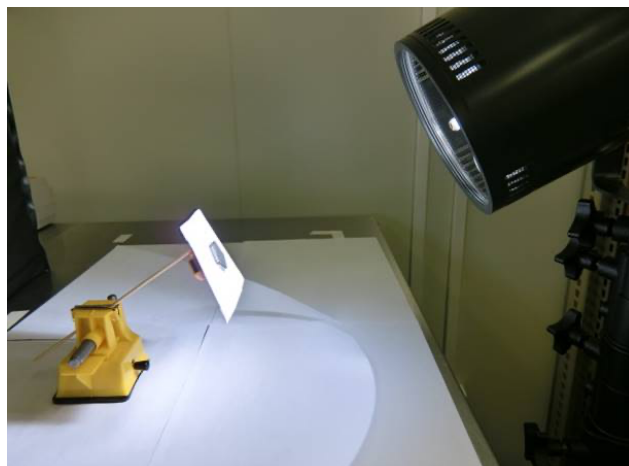


図 1. 熱電モジュールの性能検証の様子。人工太陽灯の中心軸上(写真中央)に熱電モジュールが位置している。

B) 熱電モジュールの試作/発電性能の検証

「太陽熱を吸収して発電する熱電モジュール」というテーマでモジュールを設計した。太陽光を吸収し発熱しやすいよう黒くアルマイト加工を施したアルミの薄板の縁に CNT シートの一端を貼り付け、そのまま反対側に 90 度近く折り曲げた。これにより CNT シートのもう一端に太陽光が当たるのを防ぎ、CNT シートの両端に温度差をつけて維持させられるようにした。p 型と n 型の CNT シートを交互に配置し、銀ペーストや銅箔を用いて直列に接続していくことで、同じ熱勾配の方向に対して隣り合う素子中の起電力の向きを逆向きにし、全体で打ち消し合わないようにした。

発電性能の検証には、太陽と同じスペクトルの光を照射できる人工太陽灯を用いた。東京の夏の日中の光強度の位置に作製した熱電モジュールを配置し、実際に CNT の両端に 35K 程度の温度差が生じること、および熱電効果によって起電力・起電流が発生することを確かめた(実験系の写真を図 1 に示す)。モジュールの位置を変えて熱起電力を測定した結果、起電力の大きさは光強度に比例することも分かった。最終的に作製したモジュールと昇圧回路を組み合わせることで LED を断続的に点滅させるに至った。

実習の成果

実習で行った CNT シートの物性評価を初めとして、様々な場面で光科学の知見が応用されている様子を目の当たりにし、光科学が多様な形で産業利用されていることを実感するとともにさらなる光科学の発展性を感じた。インターンシップ全体を通して、企業の研究開発では、具体的なアプリケーションを定め、材料からモジュール、インターフェースを介したシステム構築に至るまで複数の階層に渡って存在する課題を解決していくのが一つの方法で、その総体を意識しながら実習に取り組むことで応用研究の一端に触れることができたように思う。今回は、実社会における具体的な用途を想定して「太陽熱を利用した熱電モジュール」の試作を目標に定めたため、その目標に合わせて CNT シートの性能評価、素子加工、モジュール設計を行い、最終的に現実的な太陽光と同じ条件で発電可能なモジュールであることを実証することができた。