

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390021

研究課題名(和文) 酸化物ナノチューブとグラフェンの複合化と光電気化学によるキャラクタリゼーション

研究課題名(英文) Characterization of metal oxide nanotubes and graphene composite by photovoltaic electrochemistry

研究代表者

坂東 俊治 (Bandow, Shunji)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：20231540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：亜鉛をドーブした酸化鉄ナノチューブを作製し、温度に対する構造安定性と光学的バンドギャップの評価を行った。その結果、亜鉛ドーブ酸化鉄ナノチューブはマグネタイト構造を有し約300℃まで安定であり、バンドギャップを2.0eVまで狭くすることができた。亜鉛ドーブをしない酸化鉄ナノチューブとCH₃NH₃PbI₃, P3HTを用いて光電変換セルを作り、波長400nmにおける分光感度を40%まで高め、かつ、600nmにおいても10%に迫る値を得ることに成功した。しかし、グラフェンを電極として特性を調べるまでには至らず、同じ炭素系材料のカーボンナノチューブ薄膜の作製に関する基礎データを得るにとどまった。

研究成果の概要(英文)：Evaluations of structural stability against temperature and optical band gap were carried out for zinc doped iron oxide nanotubes prepared by sol-gel method. As results, we found that the nanotube had magnetite structure and stable up to ca. 300℃, and that the band gap was narrowed to 2.0eV by Zn dope. Photovoltaic cell was constructed by using pristine iron oxide nanotubes, organometal halide perovskite and P3HT, which gave the spectral sensitivity of 40% at 400nm and it preserved near 10% level even at 600nm. Although the iron oxide nanotubes indicated the photovoltaic feature, we have not tried to apply the graphene as the electrode. Instead, in order to make carbon transparent electrodes, we study basic technic to disperse the carbon nanotubes without using surfactant.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノチューブ 酸化物 光電変換 グラフェン

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンに代表される光応用材料は、太陽光スペクトルのエネルギー密度が低下する紫外光領域の光を吸収し、活性化する。しかし、太陽光のエネルギー密度が最大となる500nm 近傍の波長の光では活性化されず、効率よく太陽光エネルギーを利用しているとは言えない。このような問題を克服する試みは各方面でなされており、X線照射による欠陥導入や異種元素置換によるバンドギャップ(HOMO-LUMO ギャップ)制御、色素との複合化により可視光を吸収させ光触媒作用を発現させる研究が展開されている。何れの場合も触媒効果は、材料表面でしか起こらず、比表面積を増大させる方法として、多孔質化やナノ粒子化が行われている。比表面積増大の一つの方法として、ナノチューブ化が挙げられ、各種酸化物半導体のナノチューブ化の研究が展開されている [T. Kasuga et al., *Langmuir* **14**, 3160 (1998), B.D. Yao et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 281 (2003), T. Tachikawa et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 14055 (2006), T.S. Kang et al., *Nano Lett.* **9**, 601 (2009), 特開2006-176368 他]。酸化物ナノチューブ作製に関わる技術発展は着実に進んでいるが、その構造や電子的な性質が解明されている訳ではない。また、このような酸化物ナノチューブを電極材料として用いる場合には、導電性材料との複合化を考えなければならず、精力的な研究が展開されている [N. Zhang et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 18023 (2012), C. Janáky et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 19145 (2012)]。さらに、可視光領域の光線透過率が高く、電気伝導性が良い物質としてはグラフェンが注目されており、グラフェン膜と酸化物ナノチューブの複合化を行い、500nm 以上の波長領域の光を効率よく吸収し、電気エネルギーに変換できる光電変換素子開発に関わる基礎研究を展開することを計画した。

本研究では、光学的バンドギャップが酸化チタンよりも狭い酸化鉄を選び、ナノチューブ化することで表面積を高め、光電変換の効率を上げることを目指した。また、光電変換セルの作製では、近年注目されている、有機ペロブスカイトを用い、光吸収層とし、電子移送層として、酸化鉄ナノチューブ、および、亜鉛をドーピングした酸化鉄ナノチューブ、正孔移送層として、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)を用い、その特性を評価する計画を立てた。このようにセル特性を評価しながら、最終的には電極のITO と Au を、グラフェンなどの炭素材料に置き換え、その特性を総合的に評価するというロードマップを立てた。

2. 研究の目的

地球上に豊富に存在する鉄や炭素を主原料として用い、ペイントブルな手法で光電変換素子を作製する基礎的な研究を行なうことを目標とする。そのために、酸化鉄ナノチューブ作製技術の確立、および、酸化鉄のLUMO レベル制御のために Fe の一部を Zn に置き換えた亜鉛ドーピング酸化鉄ナノチューブの作製、および、その方法の確立、得られたナノチューブ試料の構造分析、熱安定性、光学的バンドギャップの測定などの基礎データ収集・評価を行うことを具体的な目的とする。また最終的に、光電変換セルを作製し、その分光感度特性の評価を通じて、酸化鉄ナノチューブとグラフェンなどの炭素材料の複合化により長波長領域の光エネルギーを効率よく電気エネルギー等に変換することが可能かどうかの検討を行う。

3. 研究の方法

酸化鉄ナノチューブの作製手順として、まず、非イオン性界面活性剤である Pluronic F-127 を1-プロパノール中で自己組織化させ、その表面で硝酸鉄九水和物を縮合させてシート状の酸化鉄を形成する。次に、1-プロパノールをゆっくり蒸発させ、界面活性剤上に形成された酸化鉄シートを活性剤ごとロール状に巻き上げる。その後、界面活性剤を酸化(燃焼)させることにより取り除き、酸化鉄ナノチューブを得る。亜鉛ドーピングについても同様な方法で行うが、異なるところは硝酸鉄九水和物と硝酸亜鉛六水和物をいろいろな混合比で調整したものをを用いることである。作製したナノチューブ試料は、SEM, TEM, XRD でその形態や結晶構造の評価を行う。また、亜鉛ドーピング試料に対してはXPSを用いてその組成式を決定する。ナノチューブ試料の光学的バンドギャップは紫外可視分光光度計で光吸収スペクトルの測定を行い、得られたデータを Tauc plot 法により解析し、光学的バンドギャップを決定する。

光電変換の実験は酸化鉄および亜鉛ドーピング酸化鉄ナノチューブを多孔質層(電子移送層)とし、有機ペロブスカイトを光吸収層、P3HT を正孔移送層とするセルをスピノコート法により作製して、評価する。その際、まず基本性能を評価するため、電極として一般的なITO および Au を用いる。その後、グラフェンやカーボンナノチューブを電極材料として適応し、評価する方針とする。

4. 研究成果

(1) 酸化鉄ナノチューブ作製

自己組織化した非イオン性界面活性剤(Pluronic F-127)の表面で金属硝酸塩を縮合

反応させ、界面活性剤と酸化鉄が層構造を有するゲルを作製し、このゲルを熱処理することでナノチューブとした。具体的には、硝酸鉄九水合物 4.0g と F-127 1.0g をそれぞれ 1-propanol 6.25 ml に溶解した 2 種類の溶液を作製する。これらの溶液を混合した後、10 分間超音波分散する。その後、45°C で 5 日間、F-127 の自己組織化と硝酸鉄の縮合反応を同時進行させ、層状構造を有するゲルを得る。次に、保水された 1-propanol を蒸発させるため、2°C/min で 120°C まで加熱、乾固することにより、ナノチューブ化する。また、この状態では界面活性剤が、スクロール状になった酸化鉄ナノチューブの間に入り込んでいるため、空气中で加熱処理（活性剤の燃焼）を行うことにより、活性剤を取り除き、酸化鉄ナノチューブを得る。図 1 はこの加熱処理により得られた試料の結晶構造がどのように変化するのを調べた結果である。約 300°C でその構造が変化し始めることがわかる。それ以上の温度にあげると、ナノチューブ同士が融合しながら粒成長し、結晶構造もマグネタイト（もしくはマグヘマイト）構造から、ヘマタイト構造へと変化していく。

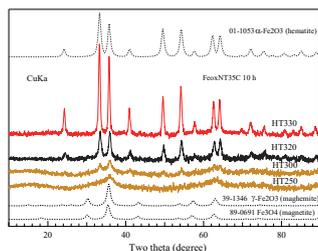


図 1. 酸化鉄ナノチューブの温度安定性. 図中の HT の後の数値は熱処理温度 (°C) を示す. 破線は ICDD の面間隔と回折強度をもとに作成した疑似回折線である. 得られた酸化鉄ナノチューブはマグネタイト構造を有し、300°C 以下で安定であることがわかる. X線は CuK α である.

(2) 酸化鉄ナノチューブへの亜鉛ドーピング

亜鉛をドーピングする場合、硝酸鉄九水合物に対して 2, 5, 10, 20wt% の割合で硝酸亜鉛六水合物を混合し (Zn-2, Zn-5 etc. と表記), 酸化鉄ナノチューブの作製と同様な方法で行う。ただし、硝酸亜鉛の縮合温度は硝酸鉄よりも高いため、270°C での熱処理が必要不可欠である。図 2 はこのようにして作製した亜鉛をドーピングした酸化鉄ナノチューブの X 線回折パターンである。亜鉛をドーピングしてもマグネタイト構造を有していることがわかる。ただし、亜鉛濃度を上げると、(311) の回折線が低角側にシフトするため (図 2 右), 結晶格子が伸びていることがわかる。

亜鉛ドーピング酸化鉄ナノチューブの組成式は、XPS により決定した。図 3 が測定結果であり、表 1 に決定した組成式を示す。

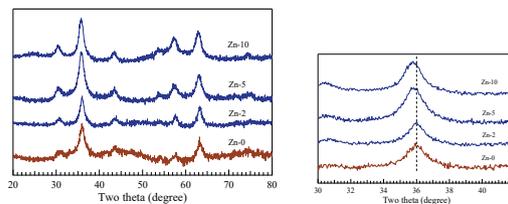


図 2. 亜鉛を添加した酸化鉄ナノチューブ. 図中の Zn- の後の数値は、試料作製時に混合した硝酸鉄に対する硝酸亜鉛の重量濃度である。左図の XRD から、亜鉛を添加してもその結晶構造に大きな変化を与えないことがわかる。しかし、右図に示した (311) 面からの回折線の拡大図は、亜鉛の仕込み量をあげると、低角度側にシフトし、面間隔が広がっていることがわかる。

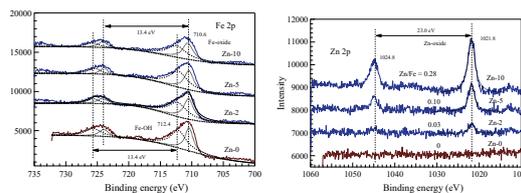


図 3. Fe2p と Zn2p の XPS スペクトル. これらの XPS スペクトルの面積を求め、原子感度因子により補正して、Zn/Fe の原子比を決定した。

表 1. XRD と XPS より決定した亜鉛をドーピングした酸化鉄ナノチューブの組成式

試料名	Zn/Fe (δ)	組成式*
Zn-0	0	Fe_3O_4
Zn-2	0.03	$\text{Zn}_{0.09}\text{Fe}_{2.91}\text{O}_4$
Zn-5	0.10	$\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{2.73}\text{O}_4$
Zn-10	0.28	$\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_{2.34}\text{O}_4$

* $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ただし、 $x = 3\delta / (1 + \delta)$

(3) TEM によるナノチューブ構造の確認

チューブ構造の確認は透過電子顕微鏡 (TEM) で行った。図 4 に酸化鉄、および亜鉛ドーピング酸化鉄試料の形態観察の結果を示す。図 4 上段の TEM 像から、亜鉛濃度を上げるに従ってチューブ構造が壊れ、粒子状になっていくことがわかる。同図には示していない

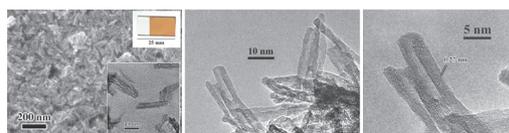
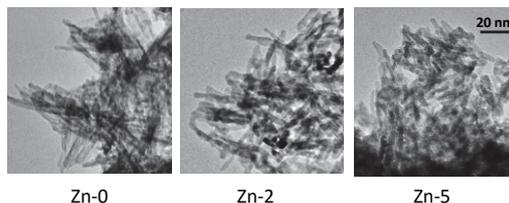


図 4. 上段: 酸化鉄および亜鉛をドーピングした酸化鉄ナノチューブの TEM 像. Zn-5 ($\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{2.73}\text{O}_4$) まではナノチューブ構造を確認できるが、それ以上に亜鉛濃度を上げた場合、粒子状になる。下段: ITO 基板上にスピンコートした酸化鉄ナノチューブ薄膜 (下段左) および酸化鉄ナノチューブの HRTEM 像 (下段中, 右)。

が Zn-10 では、ほとんどが粒子状になっており、ナノチューブと言えるのは Zn-5 までである。

図 4 下段(左)は酸化鉄ナノチューブ(Zn-0)を ITO 上にスピコートして作製した光電気化学測定用電極の SEM 像(挿入図は TEM 像とデジカメ写真)と Zn-0 の高分解能 TEM 像(中, 右)である。高分解能像から明瞭な中空構造が確認でき、ナノチューブであることがわかる。

(4) 光学的バンドギャップ測定

作製したナノチューブ試料をエタノール中に超音波分散してコロイド溶液を作製し、紫外可視分光光度計で吸光度 (ABS) を測定する。次に、図 5 に示すように縦軸と横軸を変換し (Tauc plot), 光学的バンドギャップを求める。Tauc plot より求めたバンドギャップと Zn/Fe 原子比および組成式との関係を示したものが、図 6 である。

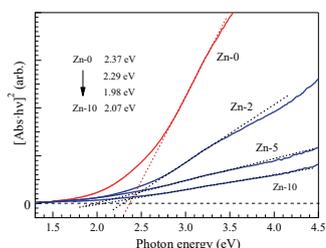


図 5. Tauc Plots. 吸光度(ABS)と光量子のエネルギー ($h\nu$) の積の 2 乗の直線領域が $[ABS \cdot h\nu]^2 = 0$ と交わる横軸のエネルギーが光学的バンドギャップとなり、図中にその値を示した。

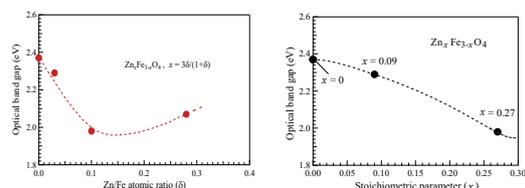


図 6. 光学的バンドギャップの亜鉛濃度依存性. 左は Zn/Fe 原子比に対する依存性であり、右 (光学的バンドギャップが最小になる低濃度領域を拡大) は、化学量論比で表したものである。

図 6 (左) より亜鉛ドーピングに伴いバンドギャップが狭くなる傾向があることがわかるが、Zn/Fe 比が 0.28 の Zn-10 試料はでバンドギャップが広がっている。前述した TEM の観察結果から、Zn-10 はナノチューブ構造ではなく粒子化していることがわかっている。このため、Zn-10 を除外すれば、ナノチューブ化と亜鉛ドーピングにより、2.4eV から 2.0eV の範囲でバンドギャップの制御が可能であると結論できる。

(5) 酸化鉄ナノチューブ薄膜の分光感度
酸化鉄ナノチューブにアセチルアセトン、Triton-X を加え、メノウ乳鉢で混練することにより酸化鉄ナノチューブペーストを作製し、ITO 基板上にスピコートする。その後、ITO 基板上の酸化鉄ナノチューブ薄膜を固定させるために空气中で熱処理を行う。熱処理温度は 170, 200, 250, 270, 300°C であり、それぞれの温度で処理した試料を NT443, NT473, NT523, NT543, NT573 と表記する。ITO 上に塗布したナノチューブ試料の画像は、図 4 下段 (左) に挿入図として示してある。

図 7(左)は、ITO 基板上の酸化鉄ナノチューブ薄膜の分光感度特性を測定するとき用いたセルの模式図である。作用極(WE)に酸化鉄ナノチューブ薄膜/ITO を用い、対極(CE)は白金線である。電解液は、アセトニトリルに LiClO_4 , LiI , I_2 を溶解したものである。Xe アークランプからの光をバンドパスフィルターで分光し、WE に照射しながら IV 特性を測定して、それぞれの波長における分光感度を求めた。その結果が、図 7 (右) に示してある。

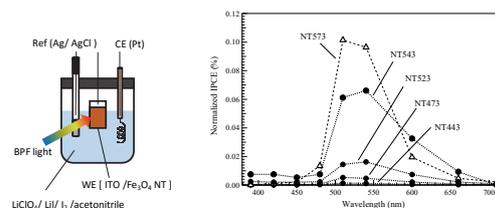


図 7. ITO 基板上の酸化鉄ナノチューブ薄膜の分光感度特性. 左は測定用セルの概念図、右が分光感度特性である。右図の NT の後の数値は、ITO 基板上に酸化鉄ナノチューブをスピコートした後に、空气中で熱処理したときの温度 (K) である。

図 7(右)からわかるように、分光感度は波長 500-550nm の範囲で大きくなっており、酸化鉄ナノチューブの光学的バンドギャップの値 2.37eV とほぼ一致する。NT573 試料で一番高い分光感度を示すが、この試料ではナノチューブ構造が破壊されかけており、単純に一番良い結果とは言えない。さらに、分光感度特性の長波長側を見ると NT573 では、急激のその特性が落ちていることがわかる。その他の試料では、分光感度特性の基本的な形の変化はなく、その特性が全波長領域で上昇していることが読み取れる。つまり、酸化鉄ナノチューブ薄膜としては NT543 (270°C 熱処理) が一番良い結果を与えると判断できる。

(6) 光電変換セルの分光感度特性

図 8 (左) に示すような光電変換セルを作製し、分光感度特性を測定した。また、同図 (右) は作製したセルの断面を SEM で観察したものである。現在の所、受光層である有機ペロブスカイトや正孔移送層となる P3HT が

ほとんど堆積していないことがわかる。このため、今後、スピコート法を検討し、明確な層構造を有するセルが構築できる条件を探る必要がある。

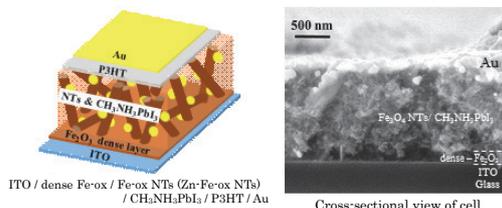


図 8. 光電変換セルの模式図 (左) と作製したセルの断面 (右: SEM 像)

このように、まだ光電変換セルとしては不十分ではあるが、有機ペロブスカイト層のスピコート条件を変えているいろいろなセルを作製し、分光感度特性を求めた。その結果を図 9 に示す。

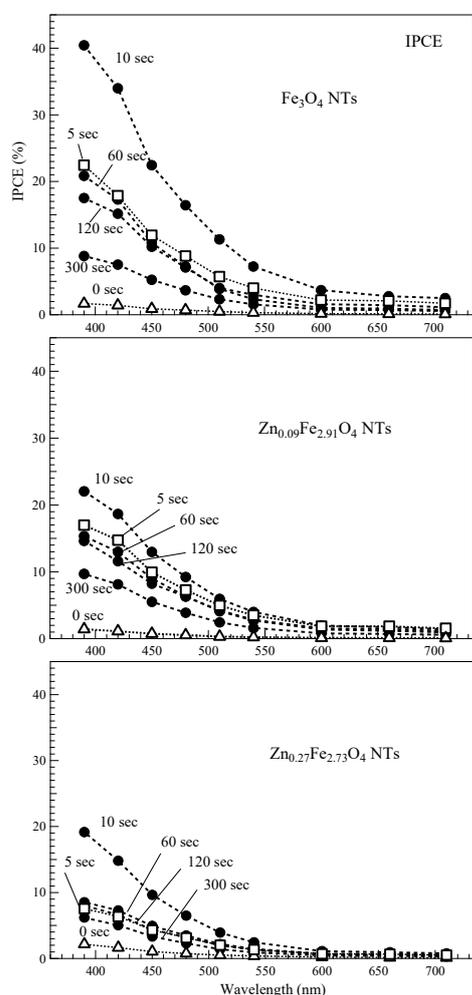


図 9. 酸化鉄および亜鉛ドーブ酸化鉄ナノチューブを用い有機ペロブスカイトの塗布条件を変化させて作製した光電変換セルの分光感度特性。ナノチューブの組成式は図中に示してある。有機ペロブスカイトを滴下した後で図中に示した時間だけ待って、試料を 3000rpm でスピコートさせた。

多孔質層として酸化鉄ナノチューブ、および、亜鉛ドーブ酸化鉄ナノチューブのいずれを使用した場合でも、有機ペロブスカイトを滴下後、10 秒間保持してスピコートしたセルが最も良い特性を示し、保持時間が 10 秒を超えると特性が悪くなる傾向を示す。これは、有機ペロブスカイトが多孔質層に深く拡散することで電子と正孔が効率よく分離できなくなり、再結合してしまうことに起因するものと思われる。また、亜鉛をドーブすると分光感度が低下する結果となった。これは、亜鉛ドーブにより、酸化鉄ナノチューブの電気伝導性が劣化したことによるものではないかと考えられ、今後のさらなる検討が必要である。

(7) グラフェンおよびカーボンナノチューブの電極応用、および、今後の展望

ITO や Au に代わる電極材料としてグラフェンやカーボンナノチューブを選び、電極応用へ向けた研究を始めた。まず、グラフェンに窒素をドーブして電気伝導性の向上を目指す。このため、メラミンモノマーとメタンガスを用い CVD を行うことにより窒素濃度が制御されたグラフェン成長に関する試験研究を行っている。作製された窒素ドーブグラフェンの HRTEM 像を図 10 (左) に示す。広い領域で規則正しい格子像を確認することができる。さらにこの試料のラマン散乱を測定すると明瞭な D バンドを検出することができ、炭素に置換されるように窒素がドーブされていると考えることができる。また、単層カーボンナノチューブを、界面活性剤を用いなくて分散し、スピコートして薄膜化するための基礎実験も遂行しており、トリエチルアミン (TEA) と DMF を用い、超音波分散させることにより、単層カーボンナノチューブの均一分散液を作製することにも成功している。今後、これらのカーボン材料を透明基板上に塗布し、光電変換セルの透明電極としての性能を調べる必要がある。

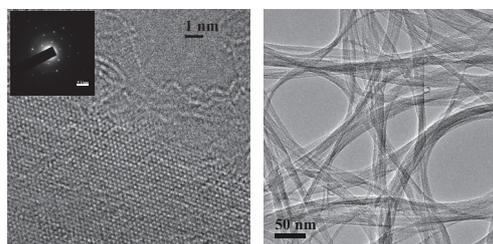


図 10. メラミンとメタンの CVD により作製した窒素ドーブグラフェン (左) と TEA/DMF を用いて均一分散させた単層カーボンナノチューブ (右) の TEM 像

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Kosugi, T. Tomiyasu, S. Bandow,

Bandgap narrowing of iron oxide nanotubes upon doping with zinc and their spectral sensitivity used as photoelectrode, MRS Advances, pp. 1-6 (2015), doi: 10.1557/adv.2015.28. 査読有

- ② Y. Kosugi, S. Bandow, Structure and Electronic States of Zinc-Doped Iron Oxide Nanotubes Prepared by a Surfactant-Assisted Sol-Gel Method, J. Inorg. Organomet. Polym. **24** (6), 933-939 (2014). doi: 10.1007_s10904-014-0072-6. 査読有
- ③ R. Yuge, S. Bandow, K. Nakahara, M. Yudasaka, K. Toyama, T. Yamaguchi, S. Iijima, T. Manako, Structure and Electronic States of Single-Wall Carbon Nanohorns Prepared under Nitrogen Atmosphere, Carbon **75**, 322-326 (2014). 査読有
- ④ S. Bandow, Y. Shiraki, Structural Stability of Iron Oxide Nanotubes and an Enhancement of Photo Induced Current Detected in the Complex with Fullerenols Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1659** (2014), doi: 10.1557/opl.2014.133. 査読有
- ⑤ M. Nakamura, T. Kawai, R. Yuge, S. Bandow, S. Iijima, M. Yudasaka, Evidence of Selective Oxidation in Surface Layers of Graphite-like Thin Sheets by Mild Oxidation, Carbon **71**, 70-75 (2014). 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① Y. Kosugi, T. Tomiyasu, S. Bandow, Bandgap Narrowing of Iron Oxide Nanotubes upon Doping with Zinc and Their Spectral Sensitivity Used as Photoelectrode, 2015 MRS Fall Meeting, Nov. 30 – Dec. 4 (2015) Boston, MA USA, **OO12.24**.
- ② Y. Kosugi, T. Tomiyasu, S. Bandow, Preparation of iron oxide nanotubes with spectral sensitivity peak at red light region and its application to photo-voltaic device, The 49th Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, Sep.7-9 (2015), Fukuoka, **1P-34**
- ③ Y. Kosugi, S. Bandow, Spectral sensitivity of pristine and zinc doped iron-oxide nanotube based solar cell, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), Jun. 29- Jul. 3 (2015), Nagoya, **P47**.
- ④ S. Bandow, Y. Kosugi, Optical band-gap narrowing of iron oxide nanotubes by temperature annealing and zinc doping, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), Jun. 29- Jul. 3 (2015), Nagoya, **P14**.
- ⑤ Y. Kosugi, H. Kusuda, A. Saiki, S. Bandow, Characteristic of spectral sensitivity for the

composite film of Zn doped iron oxide nanotubes and organometal halide perovskite, The 48th Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, Feb.21-23 (2015), Tokyo, **1P-44**.

- ⑥ S. Bandow, M. Yudasaka, K. Toyama, S. Iijima, N. Tamura, T. Manako, Electrochemical properties of boron- and nitrogen-doped carbon nanohorn aggregates, Ryota Yuge, The 48th Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, Feb.21-23 (2015), Tokyo, **1-7**.
- ⑦ R. Yuge, T. Manako, S. Bandow, M. Yudasaka, K. Toyama, S. Iijima, N. Tamura, Structure and electrochemical properties of boron- and nitrogen-doped carbon nanohorn aggregates, The 47th Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, Sep.3-5 (2014), Nagoya, **1-14**.
- ⑧ Y. Kosugi, S. Bandow, Doping of zinc to the iron oxide nanotubes by using a poly-condensation of metal nitrate hydrates on the surface of surfactant, The 46th Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, March 3-5 (2014), Tokyo, **3P-47**.
- ⑨ S. Bandow, Y. Shiraki, Structural Stability of Iron Oxide Nanotubes and an Enhancement of Photo Induced Current Detected in the Complex with Fullerenols, 2013 MRS Fall Meeting, Dec. 1-7 (2013) Boston, MA USA, **SS13.63**.
- ⑩ S. Bandow, Y. Shiraki, Structural transformation of iron oxide nanotubes by the heat treatment, The 45th Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, Aug.5-7 (2013), Osaka, **3P-14**.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他] 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂東 俊治 (BANDOW SHUNJI)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：20231540

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし