

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610074

研究課題名(和文) グラフェン量子ドットの創生と光電子変換機能の開拓

研究課題名(英文) Fabrication of graphene quantum dot and its application for photoelectron conversion

研究代表者

松田 一成 (Matsuda, Kazunari)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：40311435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ナノカーボン物質は、通常の半導体にはない特異な電子状態を有しており、新しい光電変換の物理を研究する舞台となりうる。そのような観点からグラフェン量子ドットなどを対象に、その作製に加え光学的性質を明らかにすることを目的として研究を進めた。そのグラフェン量子ドットについて、高速液体クロマトグラフィーを利用しサイズ分離に成功し、サイズに依存した電子状態ならびに光学特性を示すことを明らかにした。また、酸化グラフェンについても、グラフェン量子ドットと非常に類似した光学特性、ならびに電子状態を有することが明らかとなった。これらグラフェンナノ構造を用い太陽電池デバイスの作製を進めた。

研究成果の概要(英文)：The nano-carbon materials should be new stages for the study of physics of photovoltaics, because the nano-carbon materials have novel electronic properties in comparison with those of conventional semiconductors. We studied the fabrication and investigation of optical properties in the nano-carbon materials (graphene quantum dots, and graphene oxides). The size separation of graphene quantum dots has been realized and the size dependent opt-electronic properties have been revealed. Moreover, we found that the graphene oxides fabricated show the similar opt-electronic properties in comparison with those of graphene quantum dots. We also carried out the studies of solar cell devices using nano-carbon materials.

研究分野：光物性

キーワード：グラフェン量子ドット 酸化グラフェン 光電変換

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会に向けた研究の重要性が近年益々増しており、太陽光などの光エネルギーの高効率利用を実現するための研究が不可避となっている。それには、高い性能を有する太陽電池の実現に向けた、高効率な光電変換プロセスに関する研究が急務である。これまでの光電変換プロセス研究は、Si や GaAs などの半導体を主な舞台として行われてきた。その一方で、近年、量子効果を積極的に活用することによって、従来の光電変換プロセスとは別の新しい枠組みを模索する試みがなされている。このためには、従来とは異なる特徴を有する新しい物質系で、量子効果を利用した光電変換やその逆過程である電子光変換プロセスの研究が必要である。グラフェンなどを含むナノカーボン物質では、通常の半導体にはない特異な線形バンド分散や優れた伝導特性などを有しており、新しい光電変換の物理を研究する舞台となりうる。

2. 研究の目的

- (1). 新しい光電変換プロセス開拓の観点から、ナノカーボン物質は高いポテンシャルを有する。そのため、新しいナノカーボン物質であるグラフェン量子ドットなどの設計・創成を試みる。
- (2). 新しいナノカーボン物質であるグラフェンナノ構造（グラフェン量子ドットや酸化グラフェンなど）の基礎光学物性を解明し、その物性を最大限に活用することで、高効率太陽電池などの応用に向けた新しい光電変換機能を開拓する。

3. 研究の方法

本研究では、ナノカーボン物質であるグラフェンナノ構造について、グラフェン量子ドット (graphene quantum dots; GQDs)、酸化グラフェンを対象とした。また、GQDs についてはその詳細な物性を調べるため、サイズ排除高速液体クロマトグラフィ (High performance liquid chromatography; HPLC) による方法で、そのサイズ分離を試み、実際のサイズ測定には透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた。なお、それらのサンプルの発光 (PL) 測定には Xe ランプ光源を用いた。

4. 研究成果

まず、本研究では、ナノカーボン物質であるグラフェンナノ構造について、炭素繊維の強酸ならびに加熱処理によって、その大きさが数から数十 nm 程度の GQDs を作製した。具体的には、ピッチ系炭素繊維を硫酸 H_2SO_4 と 69 % 硝酸 HNO_3 の混合溶液 (混酸) に加えた後、バス式の超音波洗浄機を用い超音波

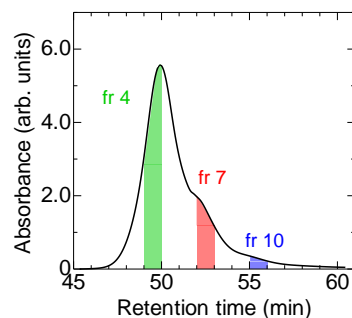


図 1 HPLC 分離した GQDs のクロマトグラム

攪拌を 1 時間行った。その後、ホットプレートスターラーを用いて、溶液の加熱・攪拌処理を行った。この時の処理温度 ($40-120^{\circ}C$) 及び処理時間 (1-48 h) を変化させることで複数種類の GQDs を作製した。作製されたサンプルは、冷却されたのちに蒸留水で希釈し、炭酸ナトリウムを用いて中和した。また、脱塩のために、光学測定を行う前に透析処理を行った。

次に、ここで作製した GQDs のようにナノメートルサイズの物質では、その光学特性を含む物性が大きく変化することが予想されるため、そのサイズを分離し、その基礎光物性の解明に重点的に取り組んだ。図 1 に、サ

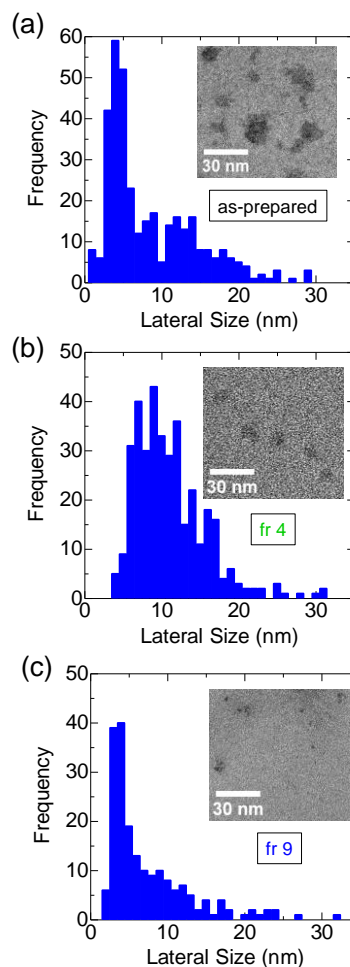


図 2 (a) as-prepared、(b) fr 4、(c) fr 9 のサイズ分布ヒストグラム。各図中の挿入図は、各サンプルに対応する TEM 写真

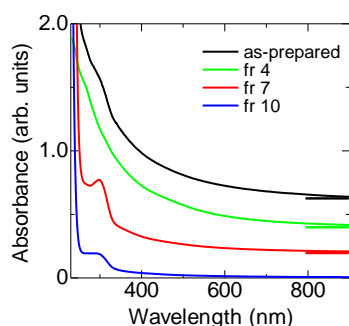


図 3 フラクションによる光吸収スペクトルの変化

イズ分離を行うため、波長 254 nm での GQDs の吸収を HPLC のカラム内保持時間に対してプロットした図 (クロマトグラム) を示す。1 分毎に分取した各サンプルを、吸収の立ち上がり始める 46 分を原点として fr 1–fr 15 とした。本研究では、図中に示した 3 サンプル (fr 4, fr 7, fr 10) について、詳細な光学測定を行った。

図 2 の (a) に as-prepared, (b) に fr 4, (c) に fr 9 の GQDs の TEM 写真から見積もったサイズ分布ヒストグラムを示す。as-prepared のサイズ分布の幅は、fr 4 および fr 9 よりも広がっており、サイズ分離がなされていることが確認された。また、各図中の挿入図は、それぞれのサンプルの典型的な TEM 写真を示している。ヒストグラムと TEM 写真の両方から、fr 4 より fr 9 のサンプルがサイズの小さい GQDs を多く含むことが確認された。なお、as-prepared, fr 4, fr 9 の各サンプル中における GQDs の平均サイズはそれぞれ 8.2、10.8、6.8 nm となっている。

図 3 に as-prepared と fr 4, fr 7, fr 10 の GQDs サンプルの光吸収スペクトルを示す。分離した異なるフラクションの GQDs のスペクトルの形状はそれぞれ異なっており、HPLC によるサイズ分離によってそれぞれ異なる光学特性を有する GQDs を得られたことが確認された。吸収スペクトルでは短波長になるにつれて強い吸収を示す。また、as-prepared と fr 4 のサンプルではスペクトル中にピーク構造は見られないが、fr 7 と fr 10 においては 300 nm において吸収ピークが観測され、これは C=O 結合中の非結合性電子の $n-\pi^*$ 遷移に対応する。

図 4 に、(a) as-prepared, (b) fr 4, (c) fr 7, (d) fr 10 の発光励起マップ (PLE マップ) を示す。これらのマップから、HPLC によるサイズ分離により、全く発光特性の異なる GQDs が得られることが示された。また、それぞれのマップを比較すると、GQDs の発光の変化が離散的な 4 つの発光系列 P_A, P_B, P_C, P_D の相対強度変化により起きていると理解できる。 P_A, P_B, P_C, P_D の各系列に対応する発光波長は、それぞれ ~600、~520、~440、~330 nm となっている。これらの発光系列に対応するスペクトルを示したものが図 4 である。4 つの発光系列は、励起波長によって発光波

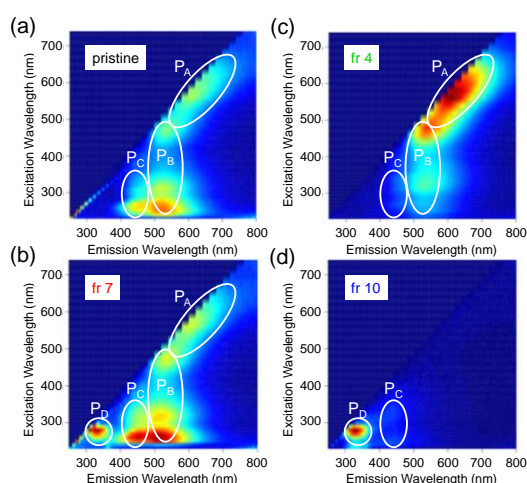


図 4 (a) as-prepared, (b) fr 4, (c) fr 7, (d) fr 10 の PLE マップ。各図中に示された発光系列 P_A, P_B, P_C, P_D を、白線で囲んで示している

長が変化する P_A の系列と、励起波長に対し発光波長が一定の P_B, P_C, P_D の系列に大きく分けて考えることが出来る。

ここからは、それぞれの発光の起源について議論する。今回用いた GQDs のサイズは 5 nm 程度であり、観測された発光に対応するエネルギーは ~2 eV 以上である。これは、全てが sp^2 カーボンから成る同サイズの GQDs について、走査トンネル電子顕微鏡により測定されたバンドギャップの値 (0.2 eV) に比べ非常に大きい。サイズの変化による発光の変化が離散的であることから考えても、発光の起源は GQDs 全体のサイズに起因するものではないと考えられる。また、炭素繊維の酸処理により合成された GQDs は、その内部に酸化領域を含んでいる。以上から、今回観測された発光は、GQDs 内部の酸化領域に囲まれて孤立した微小なベンゼン環構造に起因すると類推できる。密度半関数理論に基づく計算によると、1 個のベンゼン環に対応するエネルギーギャップは 7.4 eV であり、ベンゼン環数を増やすにつれギャップは離散的に減少し、5 個 (2.6 eV) 以上になるとその間隔はしだいに狭くなっていく。観測された発光のエネルギーとの対応から、発光の起源である sp^2 領域のベンゼン環数は数個程度と見積もられる。

励起波長に依存して発光波長が変化し、発光のエネルギーも低い P_A は、他の系列の起源よりもベンゼン環数が多く様々な形をとる sp^2 領域に起因すると考えられる。ベンゼン環数が多いものほど、より形状に自由度があり、エネルギーギャップも様々な値を取り得るので、その結果図 4 に示したような連続的な共鳴波長の変化が観測されたと思われる。励起波長の変化に対して一定の発光波長を示す P_B, P_C, P_D については、 P_A より少数のベンゼン環に起因する分子的な発光であり、そのベンゼン環数の少なさのため、系列間の発光が離散的に変化していると考えられる。また、サイズ変化により発光が離散的に変化し

たのは、GQDs 全体のサイズが変化した結果、GQDs 内部の孤立した sp^2 領域の分布が変化したためであると推測される。そのため、サイズの大きい fr 4 の GQDs では PA のような大きい領域に起因する発光が支配的になり、逆にサイズの小さい fr 10 の GQDs では大きな孤立 sp^2 領域ができにくいため、少数のベンゼン環を起源とする P_D が支配的となったと考えられる。

さらに、改良ハーマー法で作製された酸化グラフェンについても、PLE 測定を行ったところ GQDs と非常に類似した発光特性が観測された。これは、酸化グラフェンではそのサイズが、大きいもので数 100nm から数 μm であるが、内部の電子状態は GQDs と同様に、酸化領域である sp^3 構造に sp^2 領域が分布していることを示唆している。そのため、GQDs と同様に酸化グラフェンについても、電子光変換、ならびに光電変換機能として類似の性質を示すことが期待できる。実際に、酸化グラフェンなどのグラフェンナノ構造を用い、太陽電池デバイスの作製を進めた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① D. Kozawa, X. Zhu, Y. Miyauchi, S. Mouri, M. Ichida, H. Su, and K. Matsuda
Excitonic photoluminescence from nanodisc states in graphene oxides J. Phys. Chem. Lett. 5, (2014) 1754–1759.
(査読有)
DOI: 10.1021/jz500516u
- ② N. Fuyuno, D. Kozawa, Y. Miyauchi, S. Mouri, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yasuda, N. Komatsu, and K. Matsuda
Drastic change in photoluminescence properties of graphene quantum dots by chromatographic separation
Adv. Opt. Mat. 1, (2014) 989
(査読有)
DOI: 10.1002/adom.201400200
- ③ D. Kozawa, S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda
Exploring the origin of blue and ultraviolet fluorescence in graphene oxide
J. Phys. Chem. Lett. 4, (2013) 2035-2040.
(査読有)
DOI: 10.1021/jz400930f

[学会発表] (計 1 件)

- ① 松田一成
ナノカーボン物質(酸化グラフェン・グラフェンナノ構造)の光科学
酸化グラフェン研究会, 熊本, 2014 年 6 月

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
松田一成 (KAZUNARI Matsuda)
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号：40311435