

氏名	松田 一成
所属機関	京都大学
研究題目	光エネルギー利用を目指した新規グラフェンナノ構造創生とその応用

1. 研究の目的

クリーンエネルギーによる持続可能な社会の実現に向け、それを志向した研究の重要性が近年益々増している。このような観点から、効率的なエネルギー生成や変換を実現する技術が求められている。そのためには、人類の必要エネルギーの何千倍ものエネルギーを含む、太陽光などのクリーンな光エネルギーを、いかに効率よく利用するかが一つの鍵である。光によるエネルギー高効率生成の中核の一つとして、光から電力への変換である光電変換プロセスが挙げられる。そのため、高効率な光電変換機能に向けた学理の追及や、それらを応用した高効率な太陽電池などの実現に向け、新しい視点からの研究が必要不可欠である。グラフェンナノ構造に代表される新しい材料系であるナノカーボン材料は、それらに対して高いポテンシャルを有している。そこで本研究では、太陽光エネルギー利用を目指し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）を作製し、その基礎光学特性を明らかにすること、さらに、それを太陽電池デバイス等に適用することを目指し、以下の研究目標を設定し研究を進めた。

1. 新たなグラフェンナノ構造（グラフェン量子ドット、酸化グラフェン）の作製
2. 新規なグラフェンナノ構造の光学的性質の解明と新しい光電変換機能の開拓
3. 太陽電池などの光電変換デバイスへの応用

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

1) 新規グラフェンナノ構造（グラフェン量子ドット）の作製

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電子構造を有しており、新しい光電変換の物理を研究する舞台となりうる。ここではそのような観点から、グラフェンナノ構造であるグラフェン量子ドットや酸化グラフェンをターゲットとして研究を進めた。まず、図1に模式図で示すように、炭素のハニカム構造からなるグラフェンをナノスケールサイズにしたグラフェン量子ドット作製し、その基礎光学特性を理解することを試みた。ここでは、光電変換材料としての光学特性（光物性）研究を念頭に入れ、ある程度多量のサンプルが作製できる溶液プロセスを用いた。

太陽光エネルギーの高効率な光電変換応用や光電変換デバイスのキャリア輸送層への適用を考え、数から数十 nm サイズの比較的大きなサイズを有するグラフェン量子ドットを作製した。まずは、炭素繊維ファイバーを出発原料として、比較マイルドな条件での酸処理によって、グラファイトを細かくエッチングし作製を行った。その際、超音波分散や反応温度・時間をパラメータとして、エッチング速度・時間などのプロセスを最適化することで、～10 nm 程度の比較的大きなサイズを有するグラフェン量子ドットが可能となった。図1は、実際に作製したグラフェン量子ドットの溶液の写真である。反応温度等の違いによって、生成されるグラフェン量子ドットのサイズや量が異なり、色が異なっている。また、図の挿入図に示すように、その溶液を紫外光で励起すると、青色から白色に近い色の発光を示すことがわかった。

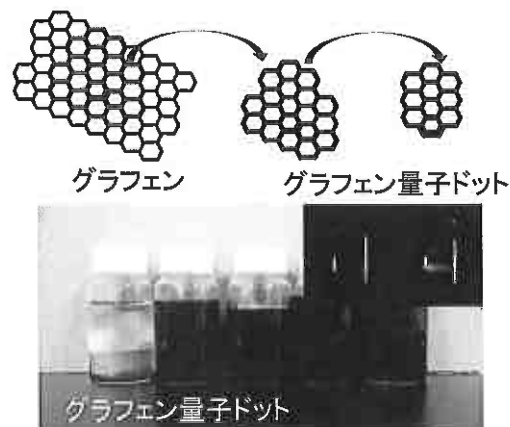


図1 グラフェン量子ドットの模式図と溶液の写真、発光の様子

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

2) グラフェン量子ドットの光学特性

グラフェン自身は、線形のバンド分散を持つギャップレスの物質であるが、デバイス応用や光学的性質(光物性)の観点から、グラフェン量子ドットにすることでエネルギーギャップを付加する試みがなされている。実際に、1)で述べたように、作製されたグラフェン量子ドットや酸化グラフェンなどでは、発光することが観測されている。しかし、その発光の起源を含むグラフェン量子ドットの光学的性質については未解明な点が多く、様々な議論がなされているのが現状である。さらに、グラフェン量子ドットの構造から、その光学特性はサイズに強く依存することが期待され、サイズと光学特性の関係を理解することで、その発光メカニズムを明らかにすることができる。そこで、サイズ排除高速液体クロマトグラフィーを用い、溶液中のグラフェン量子ドットのサイズ分離を施し、その詳細な発光測定を行うことで、発光の起源を理解し、その光物性の統一かつ包括的理解を試みた。

図 2(a)は、サイズ分離前のグラフェン量子ドットの発光スペクトルの二次元マップを示している。この二次元発光マップでは、縦軸は励起波長、横軸は発光波長を表している。この発光二次元マップから、 P_A , P_B , P_C の系列からなる発光ピークが観測された。さらに、図 2(b)-(d)に示すように、クロマトグラフィーでサイズ分離したサンプルを用いると、グラフェン量子ドットのサイズによって4つの系列(P_A , P_B , P_C , P_D)からなる発光が、離散的に変化することが明らかとなった。透過電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、光電子分光(XPS)などの様々な手法による多角的な測定の結果から、高速液体クロマトグラフィーによって確かにサイズ分離がなされている事、作製されたグラフェン量子ドットには、多数の酸素官能基が存在することがわかった。そのため、この結果からグラフェン量子ドット内部に存在する酸素官能基が付加した sp^2 構造(ナノグラフェンドメイン)の大きさが、グラフェン量子ドット自身のサイズに応じて変化しており、それが起源となって発光の様子が大きく変化することを明らかにした。これと同時に酸化グラフェンにおいても、グラフェン量子ドットと同様な発光ピークが観測された。これは、グラフェン量子ドットの内部構造が、酸化グラフェンのそれと類似していることを示しており、これまで多くの議論が続いてきたグラフェンナノ構造の発光の起源を明らかにすることができた。

図 2(a)は、サイズ分離前のグラフェン量子ドットの発光スペクトルの二次元マップを示している。この二次元発光マップでは、縦軸は励起波長、横軸は発光波長を表している。この発光二次元マップから、 P_A , P_B , P_C の系列からなる発光ピークが観測された。さらに、図 2(b)-(d)に示すように、クロマトグラフィーでサイズ分離したサンプルを用いると、グラフェン量子ドットのサイズによって4つの系列(P_A , P_B , P_C , P_D)からなる発光が、離散的に変化することが明らかとなった。透過電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、光電子分光(XPS)などの様々な手法による多角的な測定の結果から、高速液体クロマトグラフィーによって確かにサイズ分離がなされている事、作製されたグラフェン量子ドットには、多数の酸素官能基が存在することがわかった。そのため、この結果からグラフェン量子ドット内部に存在する酸素官能基が付加した sp^2 構造(ナノグラフェンドメイン)の大きさが、グラフェン量子ドット自身のサイズに応じて変化しており、それが起源となって発光の様子が大きく変化することを明らかにした。これと同時に酸化グラフェンにおいても、グラフェン量子ドットと同様な発光ピークが観測された。これは、グラフェン量子ドットの内部構造が、酸化グラフェンのそれと類似していることを示しており、これまで多くの議論が続いてきたグラフェンナノ構造の発光の起源を明らかにすることができた。

3) ナノカーボン(グラフェンナノ構造)を利用したペロブスカイト太陽電池デバイス

次に、太陽光エネルギーを電力変換しエネルギーを生成する、太陽電池(光電変換)デバイスにグラフェンナノ構造を利用することを試みた。ここでは、近年その材料のポテンシャルの高さから注目を集め、多くの研究がなされている有機・無機ハイブリッド構造であるヨウ化鉛を活性層として用いた太陽電池に着目した。特に、フレキシブル・軽量・低コストが可能なこのペロブスカイト太陽電池のホール輸送層に、ナノカーボン物質であるカーボンナノチューブを利用した。さらに、ナノチューブからなるホール輸送層に酸化グラフェンを加えた。ここでは、水溶液に分散された酸化グラフェンの代わりにオクタドデシルデ

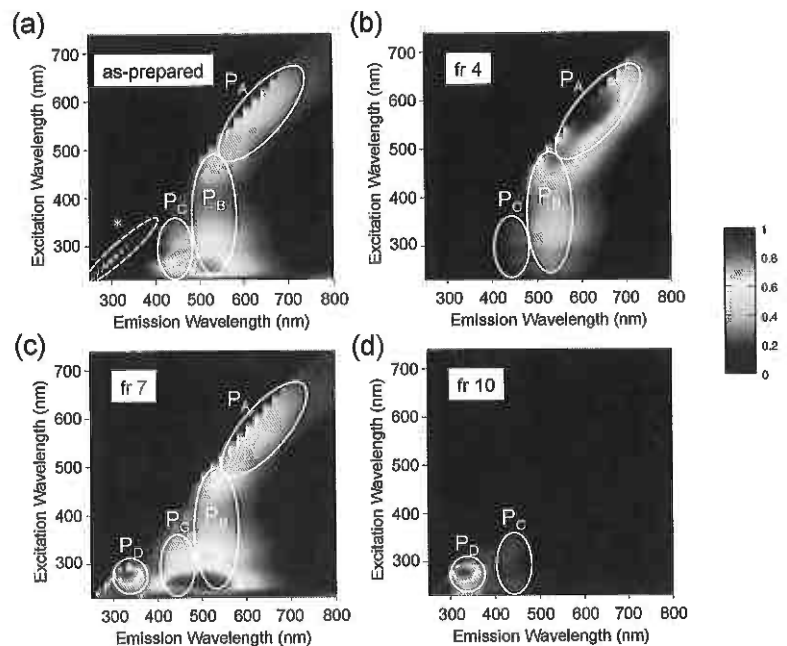


図 2(a)サイズ分離、(c)-(d)サイズ分離後のグラフェン量子ドットの発光二次元マップ

3. 研究の結論、今後の課題

カン (ODA) で置換した溶液を準備し、それをスピコートすることで、ペロブスカイト太陽電池を作製した。図3は、ペロブスカイト太陽電池にカーボンナノチューブ (SWNT)のみを利用したデバイス、それに酸化グラフェン (GO)を付加したデバイスの電流-電圧特性を示している。この電流-電圧特性から、ペロブスカイト太陽電池にカーボンナノチューブ(perovskite/SWNT)のみを利用したものは、太陽電池デバイスの性能を表す光電変換効率が、わずか4.9%であることを示している。

これに対して、酸化グラフェン(GO)を付加したデバイス(perovskite/SWNT/GO)では、11.7%の変換効率を示すことがわかった。これは、酸化グラフェンが、ホール輸送層において余分な電子をブロックし、光電変換効低下として働くキャリアの再結合ロスを抑制しているためであると考えられる。このように、酸化グラフェンを含むグラフェンナノ構造が、光電変換に有利となる機能を有している事を示している。また、ペロブスカイト層の高品質化を含め、太陽電池構造の最適化を図ることによって、13.3%の光電変換効率を達成することができた。さらに、ナノチューブと酸化グラフェンの表面にポリマー層を加えることで、ペロブスカイト太陽電池の大気中での安定性を大幅に向上させることができることがわかった。これらの事から、グラフェンナノ構造が光電変換デバイスの性能や機能を向上させるために非常に有用であるとともに、高い光電変換効率、大気安定性を両立したペロブスカイト太陽電池の実現に成功した。

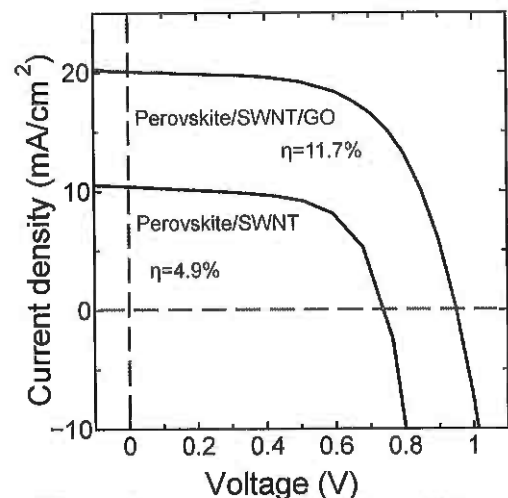


図3 グラフェンナノ構造を利用したペロブスカイト太陽電池の電流-電圧特性

3. 研究の結論、今後の課題

本研究を通して、以下のような結論が得られた。

- 1) 太陽光エネルギーの高効率な光電変換や光電変換デバイスのキャリア輸送層への適用のために、炭素ファイバーを出発原料とした比較的マイルドな条件での酸処理により、グラフェン量子ドットの作製を試みた。その結果、溶液中でその大きさが数から数十 nm のグラフェン量子ドットを合成できた。
- 2) 作製されたグラフェン量子ドットが発光を示し、なおかつサイズ排除クロマトグラフィーによって、そのサイズを分離することができる事を明らかとした。さらに、発光二次元マップの測定から、サイズに応じて発光特性が変化することがわかった。これは、酸素官能基が付加した sp^2 構造 (ナノグラフェンドメイン) の大きさが、グラフェン量子ドットのサイズに応じて変化していることが、その起源であることを明らかにした。また、酸化グラフェンにおいても同様な発光特性を示すことを示した。
- 3) 太陽光エネルギーを電力変換し、エネルギーを生成する太陽電池デバイスにグラフェンナノ構造を利用することを試みた。フレキシブル・軽量・低コストが可能なこのペロブスカイト太陽電池のホール輸送層に、カーボンナノチューブと酸化グラフェンから構成される太陽電池を作製した。その結果、酸化グラフェンがホール輸送層で余剰な電子をブロックし、光電変換効低下として働くキャリアの再結合ロスを抑制し、その結果、13.3%の光電変換効率をもつ太陽電池の作製に成功した。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

現在、持続的な社会実現に向けて高効率なエネルギー生成・変換・利用が求められている。それを実現するため、太陽光エネルギーを高効率に電力変換する太陽電池(光電変換)デバイスが以前にも増して重要となっている。高効率・付加価値の次世代の太陽電池として、シリコン太陽電池に代表される無機太陽電池にはない、低コスト・軽量・フレキシビリティなどの特徴をもちうる薄膜太陽電池の研究・開発が急務である。本研究では、光電変換機能として高い材料ポテンシャルを有する新規なナノカーボン材料(グラフェンナノ構造)の作製とそれを利用した太陽電池の研究を進めた。その結果、グラフェンナノ構造のキャリア輸送層としての新たな機能を見出し、13%を超える変換効率を有するペロブスカイト太陽電池を作製することができた。これらグラフェンナノ構造の機能を生かしながら、高機能・付加価値を有する高効率太陽電池デバイスの研究を進めるための大きな足掛かりを得ることができた。

4. 2. 学術的価値

本研究を通して、これまでシリコンなどの半導体とは大きく異なる電子構造を有するグラフェンナノ構造を作製し、その特徴的な光学的性質を明らかにした。特に、これまで多くの議論がなされてきたグラフェンナノ構造における電子状態やそれに伴う発光メカニズムについて、そのサイズを分離した系を用いて、光学測定・TEM・XPSなど多角的なアプローチにより、酸素官能基が付加した sp^2 構造(ナノグラフェンドメイン)が関与していることを明らかにできた。これにより、グラフェン量子ドットのみならず酸化グラフェンの電子状態や発光特性を統一的・包括的に理解すること可能にした。さらに、上記で述べたように、グラフェンナノ構造の、光電変換デバイスにおけるキャリア輸送層としての新たな機能を見出すなど、基礎学術・応用研究の両面において重要な知見を得ることができた。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

- [1] F. Wang, M. Endo, S. Mouri, Y. Miyauchi, Y. Ohno, A. Wakamiya, Y. Murata, and K. Matsuda, Highly Stable Perovskite Solar Cells with All-carbon Hole Transport Layer, *Nanoscale* **8**, 11882 (2016).
- [2] N. Akizuki, S. Aota, S. Mouri, K. Matsuda, and Y. Miyauchi, "Efficient Upconversion Photoluminescence in Single-walled Carbon Nanotubes", *Nature Commun.* **6**, 8920 (2015).
- [3] F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, and K. Matsuda, "Considerably Improved Photovoltaic Performance of Carbon Nanotube-based Solar Cells using Metal Oxide Layers", *Nature Commun.* **6**, 6305-1-6305-5 (2015).
- [4] Y. Tsuboi, F. Wang, D. Kozawa, K. Funahashi, S. Mouri, Y. Miyauchi, T. Takenobu and K. Matsuda, "Enhanced Photovoltaic Performances of Graphene/Si Solar Cells by Insertion of MoS_2 Thin Film", *Nanoscale* **7**, 14476 (2015).
- [5] D. Kozawa, R. Kumar, A. Carvalho, K. K. Amara, W. Zhao, S. Wang, M. Toh, R. M. Ribeiro, A. H. Castro Neto, K. Matsuda and G. Eda, "Photocarrier Relaxation Pathway in Two-dimensional Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides" *Nature Commun.* **5**, 4543 (2014).
- [6] 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**, 983 (2014), *Highlighted in Materials Views*
- [7] 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**, 1754 (2014).