

CNT フォレストハニカム構造上の TiO₂ 薄膜の吸収特性

Light absorption properties of TiO₂ thin film on CNT forest honeycomb structure

1215047 林 祥生 (先進エネルギーナノ材料研究室)

(指導教員 古田 寛 准教授)

1. 背景

酸化チタン(TiO₂)はホンダ-フジシマ効果[1]が発見されて以降、光触媒として注目を集めセルフクリーニングや環境浄化を目的にサイドミラーや建材へ応用がなされてきた。しかし、TiO₂には2つの課題がある。一つ目はTiO₂を固定する物質(バインダ)が必要であること。バインダに求められる性質はTiO₂の光触媒作用に影響されない化学的な安定性とTiO₂をより有効的に利用できる巨大な比表面積である。二つ目の課題は太陽光に5%程度しか含まれない紫外線を吸収した時のみTiO₂が光触媒として作用しないことである。この問題を解決するためにカーボンナノチューブ(CNT)がバインダとして期待されている[2]。CNTはその名の通り、ナノスケールの炭素のチューブで優れた電気伝導性、化学的安定性が優れており、さらにTiO₂はCNTに担持することで可視領域の光においても光触媒作用を示すようになるためCNTはバインダーとして優れていると考えられている。CNTの特徴にCNTの集合体はその構造によって光学特性が変化することが報告されている[3]。CNTが“ハチの巣(ハニカム)”状に集合した構造はエタノールなどの溶液滴下によって容易に作製が可能で、優れた比表面積と特異な光学特性からフォトアノード電極として注目され、QD太陽電池の電極に应用されている[4]。本実験では巨大な表面積と優れた電気伝導性を持つCNTフォレストハニカム構造のTiO₂に応用するために、TiO₂を担持したCNTフォレストハニカム構造の光学特性を調査した。

2. 実験方法

1cm四方の熱酸化シリコンにRFマグネトロンスパッタでAlO_xを計算膜厚30nm、Feを計算膜厚1nm堆積させこれをC₂H₂ 10sccm 54 Pa 730°Cで熱CVDを行い、CNTフォレストを合成した。このCNTフォレストに大気下で10μlエタノールを滴下してCNTフォレストハニカム構造を形成した。TiO₂はターゲットにTiを用いてAr 20 sccm O₂ 0.2 sccm 0.8 Pa(バラトロンゲージ)雰囲気下でスパッタして作製した。この時のスパッタパワーは40Wでスパッタレートは0.021 nm/sであった。TiO₂はスパッタ後大気下で結晶化を目的に400°Cで加熱した。作製した試料は走査型電子顕微鏡(HITACHI, S-3000N型走査電子顕微鏡、JEOL, JSM-7401F電界放出形走査電子顕微鏡)で構造の観察し、反射率を紫外可視分光光度計(日立ハイテック, U-3900)で測定した。また、TiO₂の結晶構造の同定はラマン分光法で行った。

3. 結果・考察

熱CVD合成時間を調整し、CNTフォレストの高さを制御した。熱CVD合成時間6.34秒高さ8.4μmのCNTフォレストに10μlのエタノールを滴下したところ平均セル面積が5.36μm²のハニカム構造が形成された(図1)。これは従来行ってきたパーマロイ基板上に作成したCNTフォレストハニカム構造のセルの平均面積よりも極めて小さい。

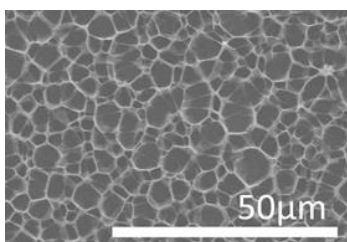


図1 熱酸化シリコン上のCNTフォレストハニカム構造

スパッタによりTiO₂を担持したCNTフォレストハニカム

構造のSEM画像を図2に示す。この試料のスパッタ時間は90分で平面であれば膜厚が113.4 nmとなる。ウォールの上表面ではTiO₂は粒子状に堆積し、側面と底面ではCNTに沿うように膜が形成された。

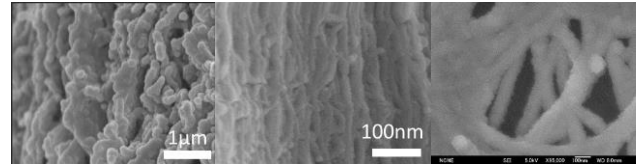
図2 TiO₂を担持したCNTハニカム構造表面 (左)ウォール上面 (中)ウォール側面 (右)底

図3(左)はTiO₂を担持したシリコン基板と、同じくTiO₂を担持したCNTフォレストハニカム構造の反射率である。図3(右)は基板の反射率を100として規格化した。

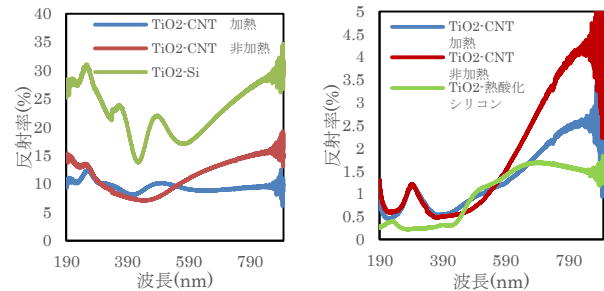


図3(左)反射率 (右)規格化

4. まとめ

CNTフォレストハニカム構造の制御をTiO₂制御し、従来行っていたパーマロイ基板上では作製できなかった面積の小さいCNTフォレストハニカム構造が作製できた。スパッタによってCNTフォレストハニカム構造に酸化チタン膜を作製できた。膜の形状はCNTフォレストハニカム構造の部位によって異なった。TiO₂を担持したシリコン基板とCNTフォレストハニカム構造の反射率を測定し、規格化した。

参考文献

- [1] A. Fujishima, et al. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature volume 238, pages37-38 (1972).
- [2] Z. Peng, et al. "Recyclable TiO₂/carbon nanotube sponge nanocomposites: Controllable synthesis, characterization and enhanced visible light photocatalytic property", Ceramics International vol. 41, Issue 1, Part A, January 2015, Pages 363-368.
- [3] J. Udorn, et al. "Carbon nanotube (CNT) honeycomb cell area-dependent optical reflectance", Nanomaterials 2016, 6(11), 202.
- [4] J. Udorn et al. "CdSe/ZnS Quantum Dot (QD) Sensitized Solar Cell Utilizing a Multi-Walled Carbon Nanotube Photoanode on a Stainless Steel Substrate", Int. J. Electrochem. Sci., 12(2017)3814-3825.

謝辞

本研究を進めるにあたり、Adam Pander 助教、Udorn Junthorn 博士、本郷知紀氏、宮地弘樹氏、の多大な助力を賜りました。心より感謝申し上げます。