

平成 30 年 10 月 12 日現在

機関番号：82670

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13761

研究課題名(和文) サブナノ領域での蛍光炭素ドットのサイズ・組成制御による波長と効率のコントロール

研究課題名(英文) Control of emission wavelength and fluorescent quantum yield by regulating the size and composition of fluorescent carbon dots in the subnano region

研究代表者

林 孝星 (Hayashi, Kosei)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部技術開発支援部先端材料開発セクター・副主任研究員

研究者番号：80560151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：数ナノサイズの細孔径を持つナノポーラスシリカ(以下NPS)の細孔を利用した機能性材料の開発を行った。現在炭素ドットと呼ばれる機能性材料の研究が盛んに行われており、ボトムアップ法として有機化合物を加熱して合成されているが、最適化が行われていない状況である。本研究では、まずNPS細孔を利用して合成方法の最適化を行った。得られた化合物を抽出・精製したところ、環状エステル構造を有する2-ピロン誘導体であることが示唆された。続いて、NPSの細孔に導入された蛍光分子の物性評価を行った。細孔と同程度の大きさを持つ分子は、細孔内で単分子として存在するため、分子を蛍光分子の集積状態を制御できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We developed functional materials which used pore of nano porous silica having sub nano size. Recent year, research of functional material called carbon-dots have been conducted activity. Carbon-dots have been synthesized by heating of organic compounds as one of the bottom up method. However, this bottom up method have not been optimized. In this study, we first optimized synthetic method by using pore of NPS. When the obtained compound was extracted and refined, it was suggested that this compound was 2-pyron derivative having a structure of cyclic ester. Next, we evaluated physical properties of fluorescent molecules in the pore of NPS. It was found that the molecule can control the aggregation state of fluorescent molecules, because of fluorescent molecules having the same size as the pores can exist as monomolecules in the pores.

研究分野：機能性材料

キーワード：多孔質シリカ ナノ空間 蛍光分子 集積状態制御

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的は、サブナノ領域における蛍光炭素ドットのサイズ・組成制御による蛍光波長と発光効率の制御法を構築することである。蛍光体に求められる性質は、高い発光効率と蛍光波長の選択制であるが、現在、両方の性質を併せ持つものは無機量子ドット蛍光体である。特に、粒径制御による蛍光波長制御性が可能であるというメリットがあるが、有害元素や希少元素を使用しているため、代替材料の探索が行われている。その代替材料の一つとして、炭素ドット蛍光体に注目が集まっているが、合成方法の最適化が行われていない、蛍光波長制御法や発光メカニズムは不明であるといった課題を有している。我々は、この炭素ドット蛍光体の合成方法の最適化、蛍光波長の制御を行い、無機量子ドット蛍光体に代替される蛍光体の開発を目的とする。

2. 研究の目的

照明、ディスプレイなどに用いられる蛍光体には、高い発光効率 (= 蛍光量子収率) と蛍光波長選択性が求められる。無機量子ドットは 30 - 50 % の高い蛍光量子収率と粒径制御による任意の蛍光波長選択性を併せ持つ蛍光体として注目されている。しかしながら、Cd, Se, Te といった規制対象元素や希少元素を主成分とすることから、無害で安価な材料への代替が求められている。

近年、シングルナノメートルサイズの炭素ドットが蛍光体として機能することが明らかになり、安心・安全な次世代の蛍光体として注目されている[1]。炭素ドットの合成法には、煤の透析による分離、グラファイトターゲットを用いたレーザーアブレーション法といった報告があるが、いずれも生産性とサイズ制御性で課題を有している。一方、多孔質材料の細孔空間を炭素ドットの合成場とする方法も報告されている[2]。この方法は、合成の簡便さと量産性が良いという利点がある。しかし、この報告で用いられたメソポーラスシリカの平均細孔径は約 4 nm 程度と大きく、細孔径の分布が広いため、得られた炭素ドットの発光効率は 23% と低く、発光波長は励起光波長に依存して変化していた。このように、炭素ドット蛍光体には、最適な合成方法・粒径制御法などが確立されていないため、発光効率の向上や単一波長での発光に課題がある。そこで我々は、現状の課題解決と応用用途開拓のため、以下の内容で研究を遂行する。

(1) 鋳型を用いた、サブナノ炭素ドットのサイズ選択的合成。

我々が開発した多孔質シリカゲル(SMPS)を鋳型に用い、合成条件の最適化およびサイズによる発光波長・発光効率の依存性を解明する。

(2) ヘテロ原子やハロゲン元素の導入による発光特性変化の調査。

最適化された蛍光炭素ドットにおいて、ヘテロ元素やハロゲン元素が発光波長の変化にどう寄与するか調査する。

(3) 直接官能基や元素を導入することによる発光波長の制御。

ここまで得られた知見を複合し、高効率かつ発光波長が制御された蛍光炭素ドットを合成することを目的とする。

3. 研究の方法

蛍光炭素ドット合成時の粒径が不均一であるために、基礎的な知見が得られていないという問題を提示した。この問題を解決する手段として、我々が開発したシングル~サブナノ領域において細孔径が制御された多孔質シリカ(SMPS) (図1) の利用を提案する。その細孔を鋳型に用い、以下の3点について段階的・系統的に調査し、蛍光炭素ドットの高発光効率化と発光波長制御を行う。

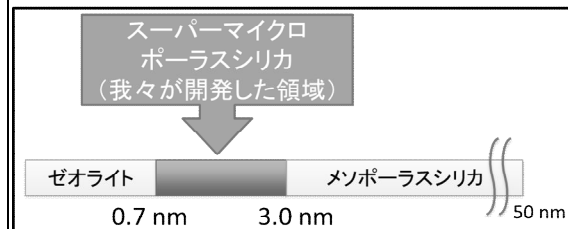


図1 SMPSの細孔径範囲

(1) SMPSの細孔を鋳型として用いた、サブナノ炭素ドットのサイズ選択的合成と高発光効率化。

均一な粒径を有する蛍光炭素ドットの合成が確立できれば、基礎的知見が得られる。均一な径を作成する手段としてメソポーラスシリカを鋳型にする手法があるが、径の大きさが 2.0 ~ 50 nm と比較的大きく均一な粒径の炭素ドット合成ができない可能性がある。一方、我々が開発した多孔質シリカ(SMPS)は、細孔径が 0.7 ~ 2.0 nm のスーパーマイクロ孔領域で制御が可能である。(図2)

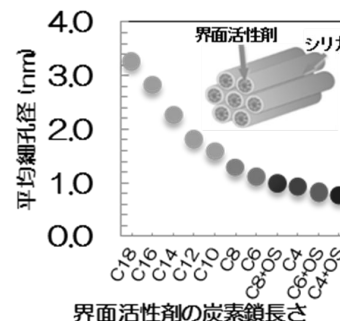


図2 炭素鎖長と細孔径の関係

この SMPS の細孔を鋳型として、炭素ドットを合成し、炭素ドットのサイズ、発光波長、発光効率の関係性を解明する。(図3)

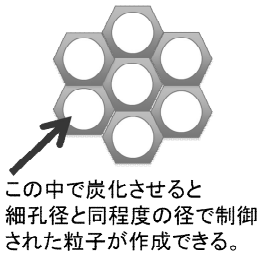


図3 蛍光炭素ドットの粒径制御方法

特にサブナノ領域におけるサイズ制御を達成し、発光挙動を探究する。一般的に蛍光粒子の粒径と発光効率には相関があるため、サブナノ粒子化で飛躍的な量子効率の上昇が期待できる。発光効率の上昇は、サブナノ粒子化のみならず、アルカリ金属塩の添加により比較的高い発光効率を得られることも報告されているが、添加の目的および役割は不明である。合成方法が最適化されれば、アルカリ金属塩の添加が発光効率の上昇に、どのように機能するかが解明できる。先行研究では、40%という発光効率が達成されているため、我々は、最適化された合成方法と塩の添加を組み合わせ、発光効率40%以上を目標とする。

(2) 蛍光炭素ドットへのヘテロ原子やハロゲン元素の導入による発光特性変化の調査。

最適な合成条件を利用し、ヘテロ原子(窒素、硫黄、ホウ素・リン)やハロゲン元素を有する有機化合物を前駆体として使用し、炭素ドットに N、S、B、P やハロゲン元素を導入する。先行研究では、システイン誘導体から合成した蛍光炭素ドットが、黄色発光を示すという報告がされている[3]。これは、ヘテロ原子を導入することにより、発光波長の制御ができる可能性があることを示唆している。

(3) 蛍光炭素ドットへ、直接官能基や元素を導入することによる発光波長の制御。

先行研究では、システイン誘導体から合成した蛍光炭素ドットが、黄色発光を示すという報告がされている。このように、ヘテロ原子等を直接蛍光炭素ドットに導入することにより、発光波長の選択制が生まれる。あらかじめヘテロ原子が導入された前駆体を炭化し、目的のヘテロ原子を細孔内に残そうとしても、分解等によりヘテロ原子が細孔内から逃げ出す可能性がある。仮に、細孔内に多少残存しても、発光効率の低下や発光波長の選択制が劣る可能性も考えられる。それを防ぐために、最適化された蛍光炭素ドットが持つ官能基を、目的の官能基に変換するもしくは、

ハロゲン元素を導入し、高効率かつ発光波長制御可能な炭素ドット蛍光体の開発を目指す。

#### 4. 研究成果

(1) 均一な径の炭素ドットを合成するために、細孔径が0.7~2.0 nmのスーパーマイクロ孔領域で制御された多孔質シリカ(SMPS)を利用した。また、最適な炭化温度の議論が行われていないため、最適な炭化温度を決定するために、熱重量・示差熱同時分析装置(TG-DTA)を使用し、最適な炭化温度の見積を行った。細孔径が $d=3.3$  nm、濃度0.5 mol/Lのクエン酸水溶液を浸漬させたSMPSのTG-DTA測定を行ったところ、270、400および450 過ぎに、発熱終了のピークが観測された。この3点の温度で着目し、TG-DTAを電気炉として使用し炭化を行った。この結果、400 で炭化したものが蛍光量子収率18% (励起波長365 nm) と一番高効率なものが得られた。濃度を0.5 mol/Lで一定のまま細孔径を変えると、細孔径が小さくなるに従い、蛍光量子収率は上昇した。塩を添加することで、24% (添加前) から40%となった。(図4)

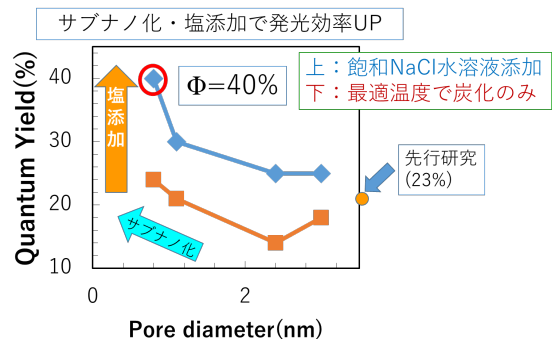


図4 細孔径の依存性・塩の添加効果

さらに最適化と簡便に合成をするため、電気炉を用いて炭化を行った。TG-DTAの結果を参考に、300 ~ 500 の間で炭化温度の検討を行ったところ、最適な温度は300 であることがわかった。合成された成分の分析を行うために、細孔内からの取り出しを試みた。アセトンやエタノール、水に浸漬すると、細孔内から成分を抽出できることがわかった。取り出した成分の赤外分光分析を行ったところ、カルボニル基やヒドロキシ基を有する有機化合物であることがわかった。また、ラマン分光分析より、D、Gバンドの散乱が観測された。ここで合成された成分は、共役二重結合を有する化合物の可能性も考えられたが、薄層クロマトグラフィーにより、混合物であることがわかった。分けられた成分の中には、蛍光量子収率が45%を有するものも存在していることがわかった。合成条件を最適化することと、塩を添加することで、蛍光量子収率40%以上の蛍光体開発

が達成された。また、合成成分の取り出しが可能であり、赤外分光分析、ラマン分光分析によってどのような官能基や結合状態を有するものが合成されているのか、手掛かりを追うことができた。合成成分に関して、当初はグラフェンやカーボンナノチューブ、ダイヤモンドのような骨格を有する分子が合成されていると考えていたが、SMPS 細孔内から取り出したものについて薄層クロマトグラフィーを行ったところ、有機色素のような成分が含まれていることが推測された。

S、N、B、P などのヘテロ元素を持つ有機化合物を前駆体に、蛍光物質の波長変換を試みる予定であったが、クエン酸から合成された成分の正体ははっきりしない状況であった。そのため、合成成分の単離・精製を行い、化学分析による構造決定を行うこととした。

(2) 細孔内で合成された蛍光物質をメタノールなどの極性溶媒で抽出し、薄層クロマトグラフィーを行うと混合物であることが確認された。また、得られた蛍光物質は分子であることがわかったため、抽出した混合物の単離・精製を行い、有機分析による構造の推定を行った。

最適な条件で合成した蛍光物質をメタノールに一晩浸漬させ、ナノポーラスシリカ(以下 NPS) 細孔内から抽出を行った。得られた抽出液のメタノールを減圧下留去し、シロップ状の混合物を得た。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム-メタノール、酢酸エチル-メタノール)で複数回単離・精製を行い、目的の化合物を含む混合物を得た。この段階で、少量の副生成物が含まれており、単離・精製は困難であったため、少量の副生成物を含んだ状態で、IR、<sup>1</sup>H-NMR、MS 測定を行った。IR の結果より、カルボニル基、エーテル結合、芳香環を有する有機化合物であると推定された。また、<sup>1</sup>H-NMR より、メチル基、メチレン構造、エステル結合、芳香環に由来する構造を有していると推定された。さらに、MS 測定を行ったところ、210 から 226 前後の分子量であることが示唆された。各有機分析の結果から、化合物の構造を推定したところ、「ラクトン」と言われる環状エステルであることが示唆され、2-ピロン誘導体であると推定された。(図 5)

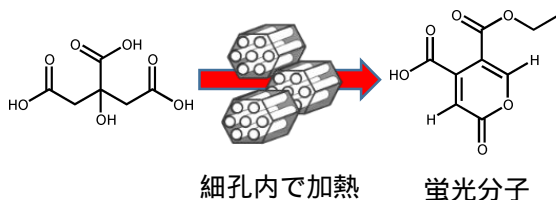


図 5 NPS 細孔内でクエン酸を加熱した際に得られた化合物

得られた蛍光物質はカーボンドットやナノカーボンのような構造ではなく分子である

ことが示唆された。本研究において、SMPS や MPS 細孔内に有機物前駆体を導入し、加熱を行ってもナノカーボン等を合成することは困難であると思われる。しかしながら、有機化合物前駆体を細孔内に導入し、加熱を行うと蛍光物質が得られるため、SMPS や MPS の細孔(ナノ空間)を利用することは意義があると考えられるため、ナノ空間を利用した機能性材料の探索を行うこととした。

(3) ここまで、粒子径制御の最適化を図るため、NPS の細孔を利用し C-Dots の合成を試みた。クエン酸を細孔に導入し、熱分析装置を用いて加熱温度の最適化し、最適な温度で加熱を行ったものについて評価を行った。細孔径が小さくなると蛍光量子収率が增加することが分かった。しかしながら、発光メカニズムは不明であったため、細孔から取り出して得られた蛍光物質の構造を調べることとした。その結果、環状のエステル構造を有するピロン誘導体であることが示唆された。この結果を踏まえ、NPS 細孔は特異な性能を有する空間であると考え、このナノ空間を利用し材料開発を行うこととした。NPS は透明性を有するため、光学材料への利用を考慮して細孔内に蛍光分子を導入した。(図 6)

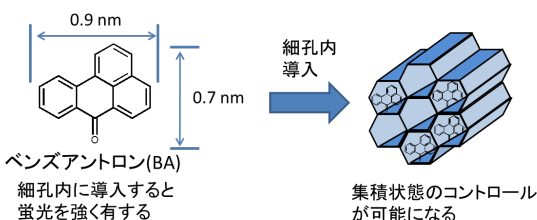


図 6 NPS 細孔内にベンズアントロン(BA)を導入した時の模式図

固体状態では凝集して濃度消光するため、本来の性能を発揮させることができないが、細孔に導入すると集積状態をコントロールできることが分かった。(図 7) 現在、BA 以外の蛍光分子を導入し、蛍光量子収率の測定を行い、細孔径と分子サイズの関係を調査している。また、細孔内に導入された分子の状態を調べるために、各種化学分析を行っている。

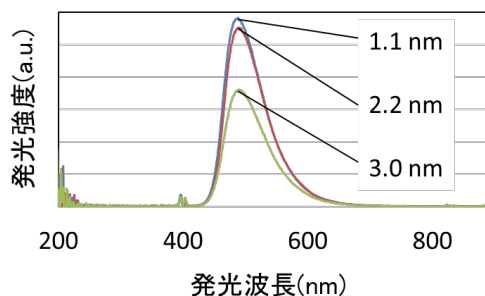


図 7 BA 内包 NPS に 400 nm の紫外光を照射した際の細孔径と発光強度の関係



<参考文献>

- [1] S. N. Baker, G. A. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6726.
- [2] J. Zong, Y. Zhu, X. Yang, J. Shen, C. Li, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 764.
- [3] Qiao-Ling Chen, Cai-Feng Wang, Su Chen, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 2352-2357.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

小川 俊平、若山 卓也、渡辺 洋人、林 孝星、尾形 周平、緒明 佑哉、長谷川 美貴、今井 宏明

Enhanced Quantum Yield of Fluorophores in Confined Spaces of Supermicroporous Silicas, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, Vol.91, No.1, pp.87-91, <http://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.20170291>

[学会発表](計1件)

藤巻 康人、渡辺 洋人、林 孝星、染川 正一

Fluorescent Enhancing Effect of Nanographene using nano porous silica, *日本化学会 第97春季年会* (2017)

[その他](計1件)

上記雑誌論文投稿において BCSJ Award Articleを受賞。

6. 研究組織

(1)研究代表者

林 孝星 (HAYASHI, Kosei)

地方独立行政法東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部技術開発支援部・先端材料開発セクター・副主任研究員  
研究者番号：80560151

(2)研究分担者

渡辺 洋人 (WATANABE, Hiroto)

地方独立行政法東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部技術開発支援部・先端材料開発セクター・副主任研究員  
研究者番号：00500901

染川 正一 (SOMEKAWA, Shoichi)

地方独立行政法東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部技術開発支援部・先端材料開発セクター・主任研究員  
研究者番号：20520216

藤巻 康人 (FUJIMAKI, Yasuto)

地方独立行政法東京都立産業技術研究セ

ンター・事業化支援本部技術開発支援部・  
先端材料開発セクター・副主任研究員  
研究者番号：70392305

(3)連携研究者

今井 宏明 (IMAI, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部・教授  
研究者番号：70255595