

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：84431

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13820

研究課題名(和文)多孔性シリカコロイド結晶による波長可変発光素子の創製とベイポルミネセンスへの展開

研究課題名(英文)Preparation of Wavelength Variable Light Emitting Device by Using Porous Silica Colloidal Crystal and Development of Vapoluminescence

研究代表者

道志 智(Dohshi, Satoru)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：00393299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：タンニン酸とアミノシランを用いると、微量のカーボンを含む真球状の多孔質シリカが合成できることを明らかにした。この多孔質シリカは紫外線照射により、可視光領域にブロードな発光スペクトルを示し、白色に発光することを見いだした。また、超低速ディップコート法により、真球状多孔質シリカナノ粒子分散液からコロイド結晶を作製できることを明らかにした。これらを組み合わせることで、シリカのみで波長制御した発光素子の作製について可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：It was revealed that the spherical porous silica containing carbon could be successfully synthesized by using tannic acid and aminosilane. It was also found that these porous silicas exhibited broad photoluminescence spectra in the visible light region by UV light excitation. Moreover, it was clarified that these colloidal crystals could be prepared from the spherical porous silica nanoparticle dispersion by ultra low speed dip coating method. We revealed the possibility of fabricating a light emitting device with controlled wavelength only with silica.

研究分野：無機材料化学

キーワード：多孔性シリカ コロイド結晶 白色発光

1. 研究開始当初の背景

近年、バイオミメティクスによる新材料の開発が非常に盛んに行われている。例えば、モルフォ蝶の青色の翅は鱗粉の規則的な周期構造に基づくものである。これを応用した技術にコロイド結晶がある。このコロイド結晶は、屈折率が周期的に変化するナノ構造体であり、ストップバンドを形成し、光の伝播制御といった特異的な光学特性を示す。例えば、コロイド結晶内に発光体が存在し、かつストップバンドが発光波長と一致すると、発光した光はコロイド結晶内に閉じ込められ、結晶面で反射を繰り返すことで、共振、発光増強、さらにはレーザー発振する。

一方、シリカに微量のカーボンが存在すると、紫外光励起により白色発光を示すことが最近、報告された。この発光スペクトルは輝線を持たない連続光であり、自然光に近い色温度を有する。申請者は予備実験で、紫外光励起で白色に発光する多孔質シリカの新規合成法を見いだしている。そこで、この白色発光性多孔質シリカを用いてコロイド結晶を作製することで、シリカだけからなる波長可変型発光素子の創製について検討した。

2. 研究の目的

本研究は、“白色発光性多孔質シリカ”と“コロイド結晶の特異な光学特性”とを融合させることで、有機色素や希土類元素を用いず、シリカだけを用いた世界初の波長可変型発光素子を創製する挑戦的な研究である。コロイド結晶はその“光閉じ込め効果”を利用してレーザーなどへの先端的な応用について検討されている。本研究では、可視から赤外領域に連続的なスペクトルを有する白色発光性の単分散真球状多孔質シリカを利用してコロイド結晶を作製する。特に、シリカの粒子径の制御だけで、様々な波長のレーザー発振光の取り出しを目指す。また、それらを重ね合わせることで高輝度な白色発光素子を創製する。さらに、本研究で用いるシリカは多孔質であるため、雰囲気中のガスを吸着し、発光波長の可変が可能な雰囲気応答型の発光素子へ展開する。そこで、本研究では、以下のことを明らかにする。

- ①単分散真球状多孔質シリカの白色発光特性を最適化する。
- ②単分散真球状多孔質シリカの粒子径を変化させて周期構造を制御することで、ストップバンドを変化させ、可視から赤外領域でレーザー発振光の波長を自在に制御する。さらに、それらを積層させることで、実用レベルの高輝度な白色発光材料を創製する。
- ③作製したコロイド結晶の種々のガスに対する吸脱着特性を評価し、発光特性の可逆的応答性を明らかにする。

3. 研究の方法

3-1. タンニン酸内包球状シリカナノ粒子

およびカーボン内包球状シリカナノ粒子の合成

タンニン酸 (TA) は富士化学工業株式会社製のタンニン酸 AL を、アミノシランは、東京化成工業株式会社製の 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を用いた。1 wt% の TA 水溶液に、TA/APTMS = 1/x (モル比、x = 10, 12, 14, 16, 18, 20) になるように APTMS を添加し、激しく攪拌した。十数秒後に溶液は白濁しはじめ、所定の時間 (h = 0.25, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 30 min) 攪拌後、遠心分離 (5000 rpm, 30 min)、乾燥 (323 K, 1 晩) を行い、TA 内包球状シリカナノ粒子 (TA-SiO₂np) を合成した。温度は t = 273, 278, 283, 298, 303, 323 K で合成した。また、合成時の pH が粒子の形状に及ぼす影響を検討するため、塩酸水溶液、アンモニア水を用いて pH 調整を行い、TA-SiO₂np を合成した。TA-SiO₂np を 823 K で所定の時間 (1, 2, 4, 5, 8 h)、空气中で焼成することにより、カーボンを内包した球状シリカナノ粒子 (C-SiO₂np) を合成した。

3-2. キャラクターゼーション

合成した TA-SiO₂np、C-SiO₂np のキャラクターゼーションは、SEM 観察、CHN 分析、UV-Vis 吸収スペクトル測定、発光スペクトル測定および窒素吸脱着等温線測定により行った。

3-3. コロイド結晶の作製

合成した C-SiO₂np をポリエチレンイミンで被覆し、C-SiO₂np の水分散液を調製した。ディップコート法 (株式会社 SDI 製ナノディップコーター) により、コロイド結晶を作製した。基板にはガラス基板を用いた。基板の前処理方法は以下の通りである。エタノール、イソプロピルアルコールおよびアセトン中でそれぞれ超音波洗浄を行い、その後、UV オゾン処理を施した。なお、基板の引上げ速度は、1 μm/s、0.5 μm/s とした。

4. 研究成果

4-1. APTMS の添加量が TA-SiO₂np の物性に及ぼす影響

Fig. 1 に TA/APTMS = 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20 で合成した TA-SiO₂np の SEM 写真を示す。TA に対する APTMS のモル比が 12 以上のとき、真球状の TA-SiO₂np の生成が認められる。TA/APTMS = 1/10 では、粒子形状は真球状ではない。これは、合成の初期段階で、高い対称性を有する球形の核が生成していないことが原因であると考えられる。また、SEM 写真から計測した粒子の平均粒子径は APTMS の添加量の増加とともに、大きくなっていることがわかった。図には示していないが、さらに APTMS の添加量を増加させ、x = 30 以上で合成すると、球状粒子同士が合一し、凝集粒子となることが確認できた。

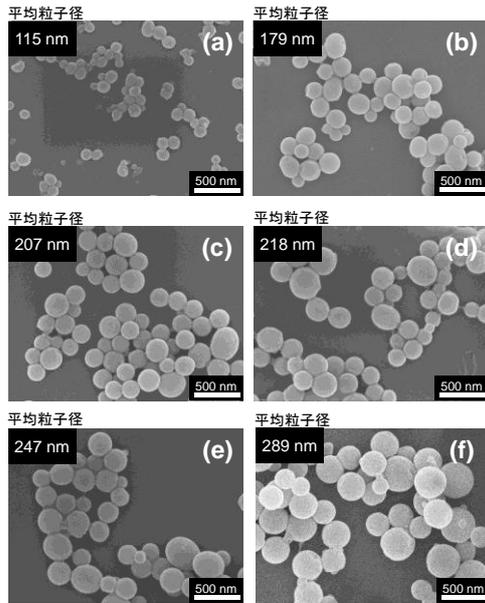


Fig. 1 SEM images of TA-SiO₂np.
TA/APTMS: (a) 1/10, (b) 1/12, (c) 1/14, (d) 1/16, (e) 1/18, (f) 1/20.

合成した TA-SiO₂np-18 の窒素吸脱着等温線を Fig. 2 に示す。IUPAC III 型の吸着等温線を示し、無孔性であることが示唆された。なお、いずれの APTMS 添加量においても、同様の吸着等温線であった。また、BET 法により求めた比表面積は 15.3 m²/g と小さく、この結果からも、細孔は存在しないと考えられる。

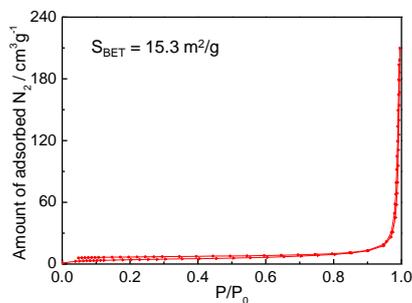


Fig. 2 N₂ adsorption / desorption isotherm of TA-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18). Specific surface area of TA-SiO₂np was calculated by BET method.

4-2. 合成温度が TA-SiO₂np の物性に及ぼす影響

Fig. 3 に合成温度を変えて得られた TA-SiO₂np の SEM 写真を示す。なお、TA/APTMS = 1/18、溶液が白濁後の攪拌時間は 30 min とした。合成温度が 283 K 以下では、溶液が白濁するまでの時間は長く、粒子成長が遅いことがわかった。SEM 写真から、100 nm 以下の非常に微細なナノ粒子が生成していることがわかる。また、温度が低くなるにつれて、粒子形状は球形から崩れる。一方で、298 K 以上では、比較的大きな球状ナノ粒子が生成しており、温度の上昇とともに、平均粒子径の増大が確認できた。

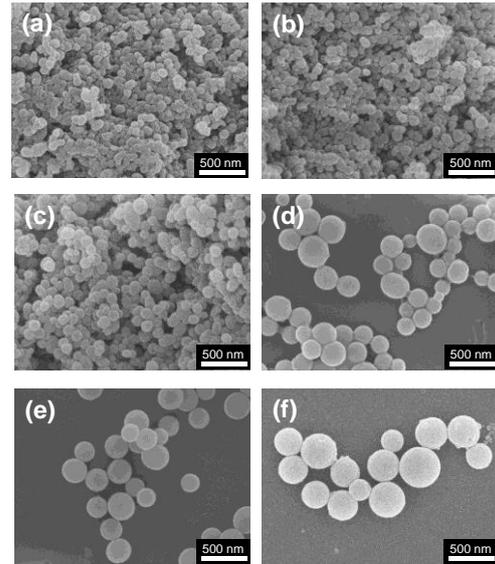


Fig. 3 SEM images of TA-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18).
Synthesis temperature (K) : (a) 273, (b) 278, (c) 283, (d) 298, (e) 303, (f) 323.

4-3. 溶液の白濁後の攪拌時間が TA-SiO₂np の物性に及ぼす影響

Fig. 4 に溶液の白濁後の攪拌時間を変化させたときの SEM 写真を示す。なお、TA/APTMS = 1/18、合成温度は 298 K とした。また、SEM 観察から計測した粒子の平均粒子径を合成時間に対してプロットした図を Fig. 5 に示す。白濁後 0.25 min で既に 200 nm 程度の粒子が

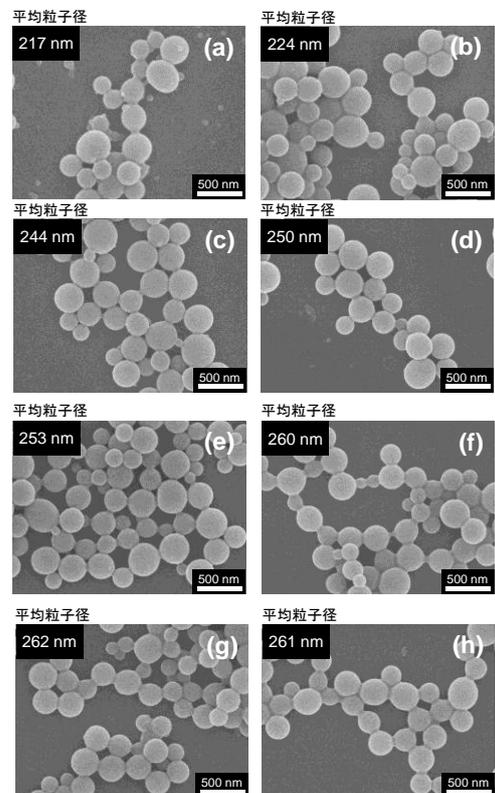


Fig. 4 SEM images of TA-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18).
Synthesis time (min) : (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 1, (d) 5, (e) 10, (f) 15, (g) 20, (h) 30.

生成した。その後、攪拌時間の増加とともに、粒子はわずかに成長し、約 15 min で粒子成長は終了していることがわかった。

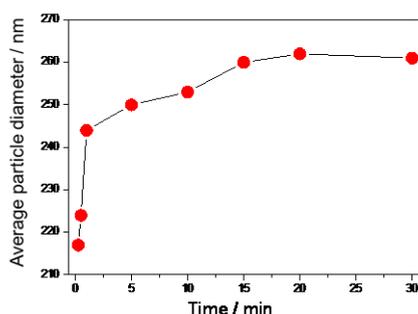


Fig. 5 Effect of the synthesis time on the particle size of TA-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18).

4-4. 合成時の溶液の pH が TA-SiO₂np の物性に及ぼす影響

1 wt% の TA 水溶液の pH は約 3.6 であった。そこで、塩酸水溶液およびアンモニア水を用いて TA 水溶液の pH を 1.4 から 11 の範囲で調整した。pH を調整した TA 水溶液に TA/APTMS = 1/18 になるように APTMS を添加し、TA-SiO₂np を合成した。APTMS 添加後の水溶液の pH は 2.4 から 11 の範囲であった。なお、pH 調整を行わずに APTMS を添加すると、pH は約 10 であった。Fig. 6 に pH を変化させて合成した TA-SiO₂np の SEM 写真を示す。粒子生成が見られたのは、pH が 8 から 10 の範囲であり、さらに、pH が 10 付近でのみ球状粒子の生成が見られた。pH の違いにより、TA の会合状態は変化し、また、APTMS の重合速度も変化する。この両方の因子が影響し、pH が 10 付近でのみ球状粒子が生成したと考えられる。詳細については現在、さらに検討を進めている。

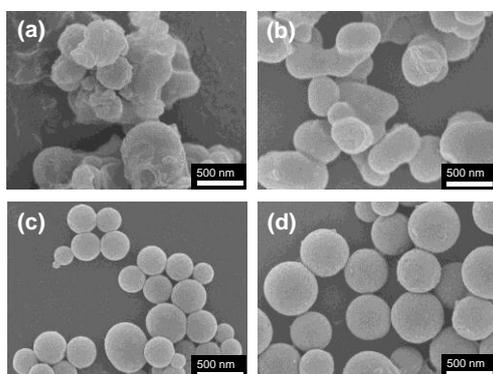


Fig. 6 SEM images of TA-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18). pH : (a) 8.0, (b) 9.2, (c) 9.9, (d) 10.4.

4-5. C-SiO₂np の合成と評価

Fig. 7 に 823 K で各時間焼成した試料の SEM 写真を示す。粒子形状は球形を維持した

まま、焼成時間が長くなるとともに、粒子径は小さくなっていることがわかる。また、CHN 分析より、焼成時間が長くなるにつれて、炭素含有量が減少していることがわかった。

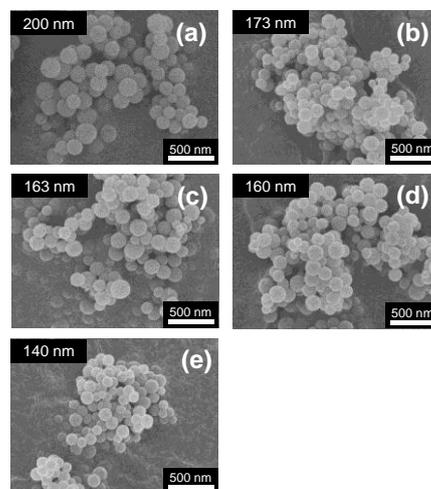


Fig. 7 SEM images of C-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18) calcined at 823 K. Calcination time (h) : (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 5, (e) 8.

Fig. 8 には各時間で焼成した C-SiO₂np の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。焼成時間を長くする、すなわち、炭素含有量が減少するにつれて、吸収端が短波長側にシフトしていることがわかる。また、TEM 観察から球状シリカ中の炭素はグラファイト構造を有するカーボンクラスターであることを確認している。グラファイト構造を有するカーボンクラスターは、芳香環の数が減少すると、吸収が短波長側にシフトすることが知られている。つまり、炭素含有量の減少とともに、球状シリカ中のグラファイト構造のカーボンクラスターの芳香環の数が減少し、クラスターサイズが小さくなっていることが示唆された。

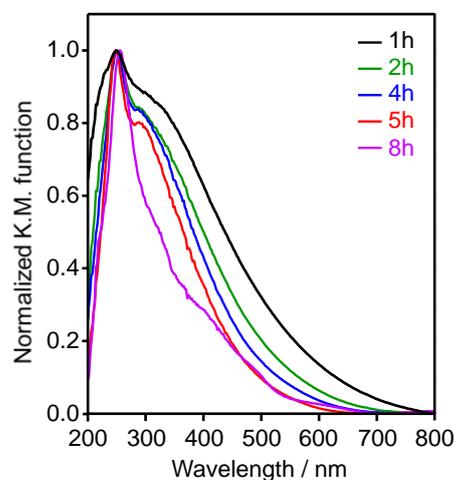


Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of C-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18) calcined at 823 K. Calcination time (h) : (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 5, (e) , (f) 8.

つぎに、C-SiO₂np の紫外線励起による発光特性を評価した。Fig. 9 に 823 および 873 K でそれぞれ 5 時間焼成した試料の発光スペクトルを示す。TA-SiO₂np を 873 K で焼成した試料は CHN 分析より、炭素はほとんど含まれていなかったため、紫外線の励起により、可視光領域に発光を示さなかった。一方、炭素を含有した SiO₂np は紫外線の励起により、可視光領域にブロードな発光スペクトルを示した。特に、炭素含有量が 1.6 wt% 程度 のときに最も強い発光を示した。なお、炭素含有量が少ない時は発光強度も弱く、また、炭素含有量が多すぎると、発光した光を炭素自身が吸収するため、発光強度が弱くなったと考えられる。

焼成温度と焼成時間を最適化することで、可視光領域にブロードな発光を示す球状シリカナノ粒子を合成できることを明らかにした。

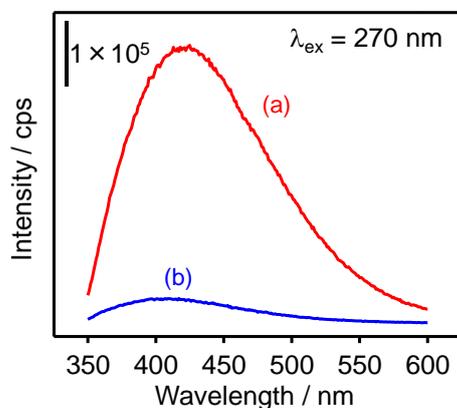


Fig. 9 Photoluminescence spectra of C-SiO₂np (TA/APTMS = 1/18) calcined at 823 K for 5h (a) and calcined at 873 K for 5h (b).

4-6. コロイド結晶の作製

Fig. 10 に引上げ速度を変えて作製した膜の SEM 写真を示す。Fig. 10 (a) に示すように、引上げ速度が比較的速い場合には、コロイド

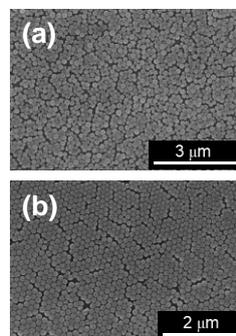


Fig. 10 SEM images of the colloidal crystal prepared by low speed dip coating method. Withdrawing speed (μm/s): (a) 1.0, (b) 0.5.

結晶にはならないことがわかった。引上げ速度を 0.5 μm/s と超低速にすることで、コロイ

ド結晶膜が作製できることを明らかにした。

以上、本研究において、タンニン酸とアミノシランを用いると、微量のカーボンを含む真球状の多孔質シリカを合成できることを明らかにした。また、超低速ディップコート法により、真球状多孔質シリカナノ粒子分散液からコロイド結晶を作製できることを明らかにした。これらを組み合わせることで、シリカのみで発光波長を制御した発光素子の作製について可能性を示した。

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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: シリカ粒子の製造方法およびシリカ粒子

発明者: 道志 智、松岡 雅也、堀内 悠、鳥屋尾 隆

権利者: 地方独立行政法人大阪産業技術研究所、公立大学法人大阪府立大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-227751

出願年月日: 平成 27 年 11 月 20 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

道志 智 (DOHSHI Satoru)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所

研究者番号: 00393299

(2) 研究分担者

松岡 雅也 (MATSUOKA Masaya)

公立大学法人大阪府立大学

研究者番号: 80305648

堀内 悠 (HORIUCHI Yu)
公立大学法人大阪府立大学
研究者番号： 90611418

(3) 連携研究者
()

研究者番号：

(4) 研究協力者
()