

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13642

研究課題名(和文) 酸窒化物系発光ナノドットの開発とエネルギー変換材料への展開

研究課題名(英文) Development of light emitting oxynitride nanodots for energy conversion materials

研究代表者

荻 崇(Ogi, Takashi)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30508809

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)：本研究は、希土類元素を用いない酸窒化物発光材料(特にカーボン系のナノドット)の作製とエネルギー変換材料への応用展開を目的としており、研究期間(3年)内に、1)水熱合成法による窒素ドーピングカーボンドット粒子の合成と速度論的評価、2)水溶性ポリマー内でのカーボンドット直接合成と紫外線吸収特性の評価、3)ビスマステルル板状粒子による窒素ドーピングカーボンドットの表面プラズモン増強、4)ピロロール窒素を多く含むカーボンドットの合成と光熱治療へ向けた近赤外吸収特性の評価などに取り組んだ。本研究期間中にSCI論文5報、国内外の発表5件の研究成果を挙げた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸窒化物(BCNOおよびそれに派生したカーボン系ナノドット)の発光特性に着目し、その生成過程、特性の制御、表面プラズモン増強、紫外線吸収フィルム、近赤外線吸収材への応用展開について評価した。このような元素で発光する材料の発光機構や反応速度を解析した研究はこれまでになく、学術的にも意義深い。また、この材料は、安全で希土類元素を用いず、更に安価な原料で大量合成が可能であることから産業的観点からも魅力的である。さらに、溶媒中に高度に分散安定していることから、汎用のポリマーと複合化できることも明らかとなり、エネルギー変換材料としての幅広い応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, I focused on the development of light emitting oxynitride nanodots (mainly, carbon based nanodots) for energy conversion materials. I successfully achieved the following subjects. 1) Kinetics of nitrogen-doped carbon dot formation via hydrothermal synthesis, 2) Direct synthesis of carbon quantum dots in aqueous polymer solution: one-pot reaction and preparation of transparent UV-blocking films, 3) Surface plasmon enhanced nitrogen doped graphene quantum dot emission by single bismuth telluride nanoplates, 4) Design of pyrrolic-N-rich carbon dots with absorption in the first near-infrared window for photothermal therapy, etc. I published 5 scientific citation index journal papers and had 5 conference presentations in this 3 years.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノドット 水熱合成法 発光材料 赤外吸収 紫外線吸収 エネルギー変換材料 光熱治療 レアメタル代替材料

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを変換する材料である発光材料は、白色 LED (蛍光体)、癌診断 (生体イメージング)、水素生成 (光触媒)、スマートウインドウ (紫外・赤外線遮断フィルム) など、エネルギー、環境、医療などの分野で幅広く利用されている。その中でも、コロイド状のナノ蛍光体や量子ドットは、希土類元素の種類やナノ結晶のサイズによってバンドギャップを調節できることや、溶液に分散可能であるため、低コストのプリント技術やコーティング技術への展開が期待できる。一方で、現行のナノ蛍光体や量子ドットは、高価な希土類元素が必須であることや人体に有毒な物質を含む等の問題があり、安全でありふれた元素のみで構成される発光材料を開発することは挑戦的かつ重要な研究課題といえる。申請者は、発光材料を含む機能性微粒子材料の開発に取り組む中、無機材料である窒化ホウ素 (BN) の原料中にポリマーを添加する事により、B と N の結晶構造中に C と O 原子を組み込ませることで、世界で初めて希土類元素を使用しない酸窒化物発光材料 (BCNO) の開発に成功し研究を進めてきた (Ogi ら: *Adv. Mater.*, 20, 3235(2008), Ogi ら: *J. Mater. Chem.*, 2, 4297(2014))。これらの研究過程において、最近、この BCNO 酸窒化物発光材料を水熱合成下で合成することで、コロイド状で発光する BCNO ナノドットが合成できること発見した。

2. 研究の目的

上記の研究背景の下、本研究では、希土類元素フリーで、液体状態で発光する酸窒化物発光材料 (特にカーボン系のナノドット) の創製とエネルギー変換材料への応用展開を目的とした。具体的には、1) 水熱合成法による窒素ドーパカーボンドットの合成と速度論的評価、2) 水溶性ポリマー中でのカーボンドット直接合成と紫外線吸収特性の評価、3) ビスマステル板状粒子による窒素ドーパカーボンドットの表面プラズモン増強、4) ピロール窒素を多く含むカーボンドットの合成と光熱治療へ向けた近赤外吸収特性の評価などに取り組んだ。本成果報告書では、1)と2)について報告する。

3. 研究の方法

1) 水熱合成法による窒素ドーパカーボンドット (N-CDs) の合成と速度論的評価

合成にはワンステップ合成が可能な水熱合成法を用いた。図1に当研究室で製作した合成装置の概観図を示す。この合成装置は独自に設計を行い、サンプリング管を取り付けることで N-CDs の生成過程における特性評価を可能とした。原料にクエン酸 (炭素源)、尿素 (窒素源)、超純水 (溶媒) を用い、調製した原料溶液を合成装置に入れ、所定の温度と時間 (120~180°C、40~150 分) で反応を行った。

2) 水溶性ポリマー中での N-CDs 直接合成と紫外線吸収特性の評価

ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液中に N-CDs の炭素源としてクエン酸 (CA) を、窒素源としてポリエチレンイミン (PEI) を用いて N-CDs -PVA 原料溶液を調製した。原料溶液をマイクロ波加熱装置で水熱合成法を行い高温高圧下で CDs-PVA 溶液を合成した。合成した N-CDs -PVA 水溶液をガラス基板上にドクターブレードで成形を行い、120°C、30 分間乾燥させる事によってフィルムを作製した。

1)と2)で合成したサンプルは、透過型電子顕微鏡 (HR-TEM)、動的光散乱装置 (DLS) により粒子形態を、蛍光分光光度計 (PL)、内部量子効率測定装置 (QY) により、発光特性を評価した。また X 線光電子分光分析装置 (XPS)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) による構造を行った。

4. 研究成果

4.1 発光に関するファクターの解明

原料の尿素とクエン酸のモル比を 60、原料濃度を 1.25 mol/L として、40 分から 120 分まで 10 分ごとにサンプリングを行った。得られたサンプルに紫外線 (365 nm) を照射したときの概観と発光強度の測定結果を図 2 に示す。N-CDs は青色発光を示し、発光強度は反応時間 70 分で最大となった後、80 分で降は低下した。すなわち高輝度な N-CDs 生成には、最適な反応時間があるといえる。続いて、強い発光に関与するファクターを明らかにするために、70 分と 120 分のサンプルについて、粒子形態評価と構造解析を行った。TEM 観察結果と粒子径測定結果を図 3 に示す。70 分と 120 分のサンプルを比較すると、70 分の場合には 2 nm 程度の非常に小さな粒子だったのに対して、120 分の場合には 20 nm 以上にまで大きく成長し、粒子径に大きな違いがみられた。また XPS などによる構造解析を行ったところ、N-CDs は六員環を形成しながら大きく成長していき、六員環中に窒素原子がドーパされた N ドープの構造を持つことが確認され

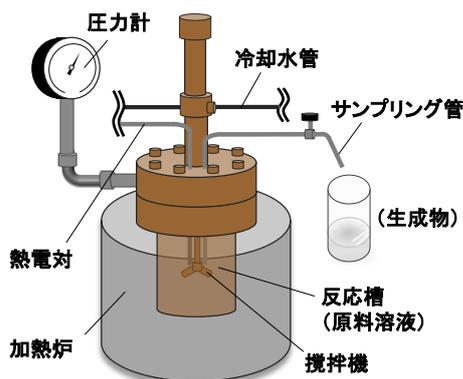


図1 水熱合成装置概観

た。したがって N-CDs が強く発光するためには、粒子径が 2 nm 程度で、かつ窒素ドープ構造を持つことが重要であることが明らかとなった。

4.2 原料濃度の発光特性への影響

原料の尿素とクエン酸のモル比を 60 で一定とし、原料濃度を 0.025, 0.050, 0.075, 0.250, 0.750, 1.25, 2.50, 3.75 mol/L として、40 分から 120 分まで 10 分ごとにサンプリングを行った。図 4 に発光強度の経時変化（左軸、プロット）および溶液温度の経時変化（右軸、点線）を示す。いずれの原料濃度においても、溶液温度の経時変化が等しくなる条件で合成を行った。図 4 のように、発光強度はどの濃度においても最大値を持つ形で変化した。これは、どの濃度においても 4.1 で示したように 1.25 mol/L と同様の反応が起こり、粒子径 2 nm 程度の大きさの構造が形成された時点で発光強度が最大となったからだと考えられる。また原料濃度が低い場合、および高い場合では、発光強度の値は低くなった。原料濃度が低い場合は、N-CDs の生成量が少ないことが原因だと考えられる。一方で原料濃度が高い場合は、N-CDs 生成速度が非常に速いことで、不純物の生成や、最大発光強度でのサンプリングが行えなかったことなどが原因として考えられる。さらに、原料濃度と反応時間の関係を見ると、原料濃度が高いほど、最大発光強度に達するまでの反応時間が短くなったことが分かる。原料濃度が高すぎる場合では、反応速度が速いので生産性の制御が難しくなることが予想されるものの、原料濃度を高くすることで合成時間を短縮できることが明らかとなった。

4.3 昇温速度の発光特性への影響

原料濃度を 1.25 mol/L で一定とし、昇温速度すなわち溶液温度の上昇速度を 1.6, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0°C/min として、溶液温度 120°C から 180°C まで 10°C ごとにサンプリングを行った。図 5 に発光強度の経時変化（左軸、プロット）および溶液温度の経時変化（右軸、点線）を示す。図 5 のように、昇温速度を変えた場合においても発光強度の経時変化は最大値を持った。そして、この最大値の値は、どの昇温速度の場合においてもほぼ等しい値となった。これは原料濃度が等しいためであり、原料濃度が発光強度の値を決める因子であることを示しているといえる。また、どの昇温速度で合成しても、発光強度は溶液温度 150°C から 160°C あたりで最大となった。このことから、N-CDs 生成には、溶液温度すなわち合成温度が非常に重要となることが明らかとなった。さらに、発光強度が最大となるまでの反応時間は、昇温速度が速いほど短くなり、特に 9.6°C/min の場合は、反応時間 16 分と非常に短い時間となった。これまでに文献で報告されている水熱合成法を用いた CDs の合成時間は、最短でも 180 分とされている。このことから、昇温時間を速くすることで、発光特性を維持したまま反応時間を 91%削減することができたといえる。すなわち、水熱合成法による CDs 合成プロセスの省エネルギー化を行うことができた。

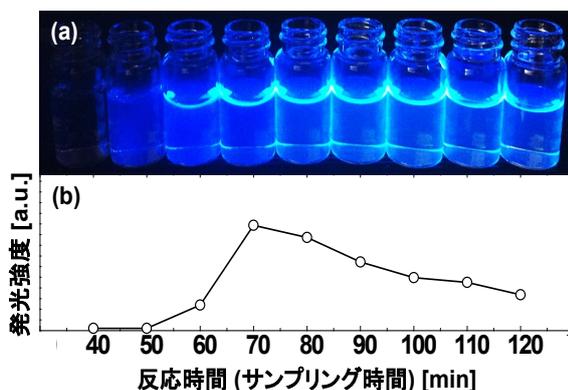


図 2 (a)サンプル概観 (Ex=365 nm), (b)発光強度の経時変化

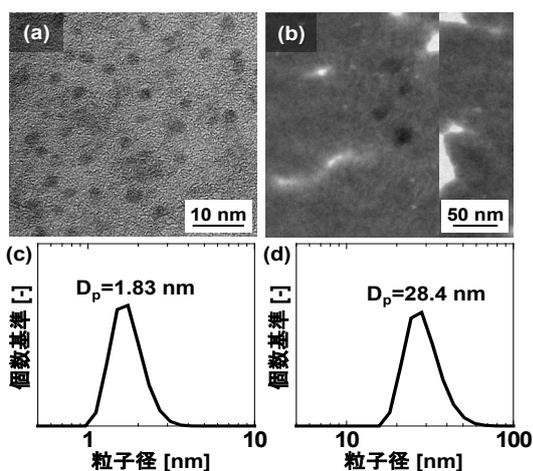


図 3 TEM 観察結果: (a)70 分, (b)120 分, DLS 測定結果: (c)70 分, (d)120 分

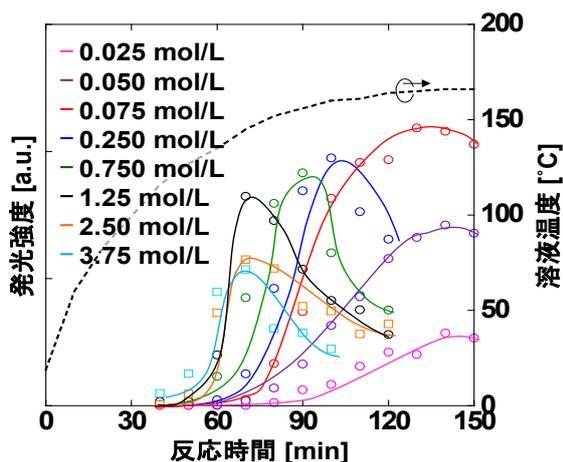


図 4 各原料濃度における発光強度および溶液温度の経時変化

4.4 水溶性ポリマー (PVA) 中での N-CDs 直接合成

PVA 水溶液中に N-CDs の炭素源としてクエン酸(CA)を用いて、窒素源として3種類(尿素、ポリビニルピロリドン(PVP)またはポリエチレンジアミン(PEI))を用いた。原料を加え室温で攪拌させた3つの原料溶液を用意し、マイクロ波加熱を用いた水熱合成により N-CDs-PVA 分散液を合成した。窒素源を変更して合成した3種類の N-CDs 分散液の透過率の結果を図6に示す。可視光域から紫外領域での透過率を比較した結果から、PEI から合成した N-CDs-PVA 分散液が可視光域での高い透過率と紫外線領域での高い吸光度を両立できている事がわかる。よって、PEI を添加して合成した CD が紫外線吸収材料に適していると判断した。

次に原料溶液の PVA 濃度を変化させて N-CDs-PVA 分散液を合成した。合成溶液の吸光度を測定したところ PVA 濃度の増加に伴い紫外線吸光度が増加している事が分かった(図7a)。その理由として、粘度が増加した事で反応速度が遅くなり、小さいサイズの N-CDs が合成され紫外線をよく吸収する事ができたと考えられる。また、TEM の画像から PVA が含まれていない試料は含まれている試料よりサイズが大きい事が観察された(図7e)。PEI、CA の増加により吸光度も増加している事が分かった(図7b, c)。また、CA 濃度を変更して合成したフィルムの吸光特性を評価した結果を図7dに示す。PEI、CA 濃度の増加に伴い吸光度が増加している事が分かった。PEI 濃度が増加する事で CDs の表面に存在するアミド結合(350 nm の光の吸収に起因)の数が増加したことにより吸光度が増加したと考えられる。また、CA 濃度が増加することで、液およびフィルムの紫外領域での吸光度は、どちらも増加している事が分かった。一般的に、吸光度はランベルト・ベールの法則に従って粒子濃度と長さに比例する。しかし、液に着目すると、吸光度の増加分は濃度とは比例的には増加していないといえる。これについては、溶液の pH の影響が考えられる。一方、フィルムの方は、pH の影響がなくなるため、ランベルト・ベールの法則に従って、粒子濃度に比例して増加していると言え、このことからフィルムでは pH の影響を無視できる。

4.5 N-CDs-PVA フィルムへの応用

PET フィルム、N-CDs-PVA 溶液、および PET に N-CDs-PVA が塗布されたフィルムの透過率の測定を行った。PET に N-CDs-PVA が塗布されたフィルムは可視光域での透過率が80%以上、紫外線を90%以上吸収している事が分かった(図8a)。さらに、N-CDs-PVA フィルムおよび

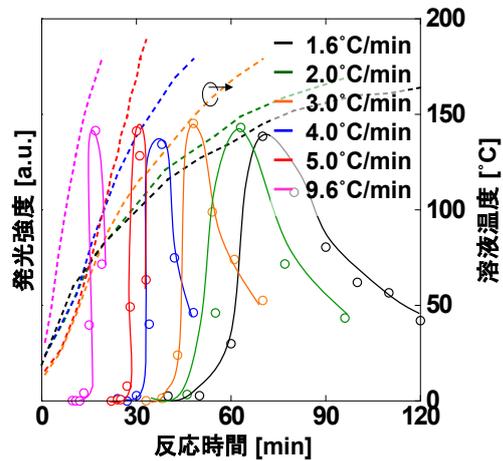


図5 各昇温速度における発光強度および溶液温度の経時変化

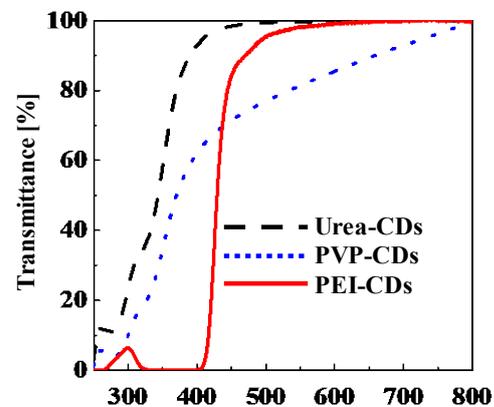


図6 窒素源の違いによる透過率の評価

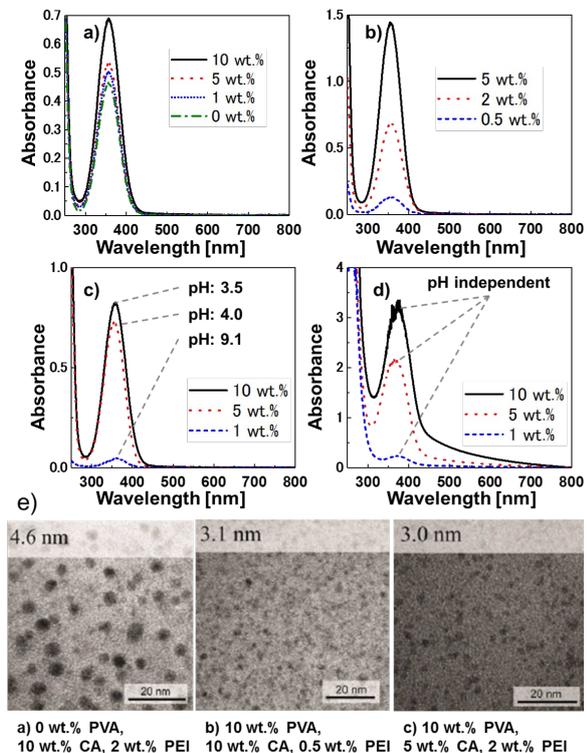


図7 UV-vis 光度計による吸光度測定結果
溶液状態における a) PVA、b) PEI、c) CA の濃度の影響
d) フィルム状態における CA の影響、
e) TEM 画像

市販の紫外線フィルムに紫外線を長時間照射した場合、市販フィルムでは紫外線カット力が低下した事に比べて、N-CDs-PVA フィルムはほとんど低下が見られなかった (図 8 b,c)。PVA 濃度を増加させる事で粘度が増加し結果として紫外線吸光度の増加が観察された。また、PET との複合フィルムでは高透過率と高吸光度を示しただけでなく、耐久性のあるフィルムである事がわかった。

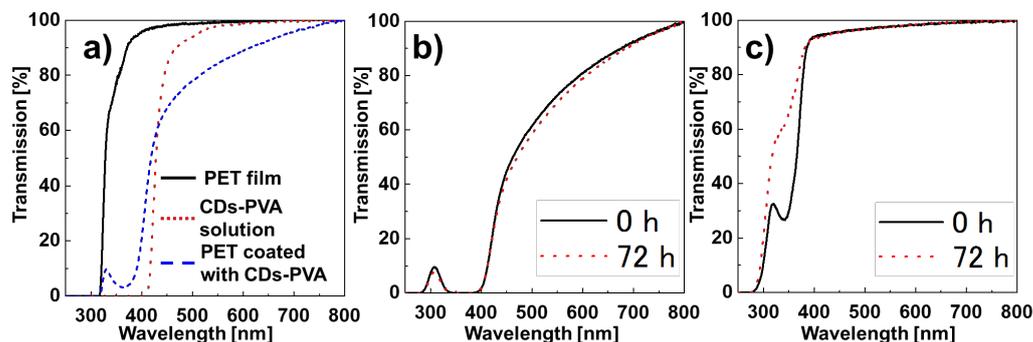


図 8 CDs-PVA フィルムの紫外線吸光特性

a) CDs-PVA-PET 複合フィルムの紫外線吸光特性、b) CDs-PVA フィルムの c) 市販フィルムの劣化試験

その他、カーボンドットの近赤外光吸収特性と光熱療法への展開に関する研究を進め、原料にクエン酸、尿素を用いてマイクロ加熱法により合成したカーボンドットは、尿素とクエン酸比および合成温度を最適化することで、近赤外領域である 650nm に吸収ピークを持つことが明らかとなった。また合成したカーボンドットのサイズは、7-9nm であり、Pyrrolic-N を多く含む (71%) 構造が優れた赤外吸収に寄与していることを明らかにした。さらに、合成したカーボンドット分散液に 655nm のレーザーを照射して温度変化を測定したところ、その温度上昇はカーボンドットの初濃度が 450mg/mL の時に 25 度となり、光熱変換効率を計算した結果、54.3% に達した。この結果は既往の研究と比較して高い値を示した。本研究で開発された窒素を多く含むカーボンドットは、365nm の照射により青色発光し、さらに 655nm の照射により光を熱に変換できるという性質を持つことからがん細胞などの光熱治療分野への応用が期待される。

まとめ

本研究では、希土類元素を使用しない酸窒化物発光材料として、窒素がドーピングされたカーボンドット(N-CDs)の合成と特性評価について研究を進めた。特に N-CDs の合成プロセスの省エネルギー化と反応速度解析については、以下のことを明らかとした。

- 1) 原料濃度を変えて N-CDs を合成し、発光強度の経時変化を測定したところ、原料濃度によって発光強度が最大となる時間や強度の最大値が異なることが明らかとなった。原料濃度 0.0763 mol/L の場合に発光強度の最大値が最も高く、量子効率が 39.7%となった。これは低濃度で反応の進行が遅いことで、発光物質であるクエン酸アミド縮合体が高濃度かつ分散した状態で存在したためであると考えられる。
- 2) 昇温速度を変えて N-CDs を合成し、発光強度の経時変化を測定したところ、いずれの昇温速度においても発光強度は最大値をもつ形で変化し、昇温速度が速い程より短時間で発光強度が最大となることが明らかとなった。昇温速度 9.6°C/min の場合、量子効率を維持したままで従来の水熱合成法の合成時間よりも 90%以上短い、16 分で N-CDs を合成することができた。すなわち時間的観点からの合成プロセスの省エネルギー化に成功した。
- 3) 合成温度 130°C、150°C、180°C で合成した N-CDs の構造解析および粒子形態評価を行った結果、N-CDs は環状構造を作りながら成長していき、クエン酸アミド縮合体の構造を経て、窒素や酸素がドーピングされた N-CDs となることが示唆された。

また、水溶性ポリマー中でのカーボンドット直接合成と紫外線吸収特性の評価については、以下のことを明らかとした。

- 1) 窒素源の紫外線吸収特性への影響を検討したところ PEI が可視光域での高透過率と紫外領域での高吸光度の両立ができる N-CDs-PVA 溶液の最適な原料であるとわかった。
- 2) PVA 濃度が増加する事で N-CDs の粒子成長が抑制された。また PEI 濃度が増加する事により、N-CDs 表面に結合するアミド結合 (365 nm の波長の光の吸収に起因)が増加した。またクエン酸濃度が増加する事で CDs 量が増加した。これらに起因して発光強度が増加した。
- 3) ローダミン B 溶液の脱色試験により N-CDs-PVA 溶液をガラス瓶にコーティングしても紫外線吸収フィルムとしての応用可能であることを明らかにした。PET フィルムに塗布して得られた PET-N-CDs ナノコンポジットフィルムは十分に可視光域での高透過率と紫外領域での高吸光度の両立しているフィルムといえ、市販の紫外線吸収フィルムと比較して、紫外吸収能の点で優れた性能を有することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

1. C. Yang, K. K. Chan, G. Xu, M. Yin, G. Lin, X. Wang, W.J. Lin, M. D. Birowosuto, S. Zeng, T. Ogi, K. Okuyama, F. A. Permatasari, F. Iskandar, C. K. Chen, K.T. Yong, Biodegradable Polymer-Coated Multifunctional Graphene Quantum Dots for Light-Triggered Synergetic Therapy of Pancreatic Cancer, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(3), 2768-2781, (2019). DOI: 10.1021/acsami.8b16168 査読有
2. F. Permatasari, H. Fukazawa, T. Ogi, F. Iskandar, K. Okuyama: Design of Pyrrolic-N-rich Carbon Dots with Absorption in the First Near-Infrared Window for Photothermal Therapy, *ACS Applied Nano Materials*, 1(5), 2368-2375, (2018). DOI: 10.1021/acsanm.8b00497 査読有
3. U. Saleem, F. A. Permatasari, F. Iskandar, T. Ogi, K. Okuyama, Y. Dharma, A. Rusydi, K. P. Loh, M. D. Birowosuto, P. Coquet, H. Wang: Surface Plasmon Enhanced Nitrogen-doped Graphene Quantum Dots Emission by Single Bismuth Telluride Nanoplates, *Advanced Optical Materials*, 1700176, 1-6 (2017). DOI: 10.1002/adom.201700176 査読有
4. S. C. Hess, F. A. Permatasari, H. Fukazawa, E. M. Schneider, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, W. J. Stark: Direct Synthesis of Carbon Quantum Dots in Aqueous Polymer Solution: One-Pot Reaction and Preparation of Transparent UV-Blocking Films, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 5187-5194 (2017). DOI: 10.1039/C7TA00397H 査読有
5. T. Ogi, K. Aishima, F. A. Permatasari, F. Iskandar, E. Tanabe, K. Okuyama: Kinetics of nitrogen-doped carbon dot formation via hydrothermal synthesis, *New Journal of Chemistry*, 40, 5555-5561 (2016). DOI: 10.1039/C6NJ00009F 査読有

〔学会発表〕 (計 5 件)

1. 荻 崇: カーボンナノドットの合成と利用、ナノ粒子利用技術員会 (2018/08/07, 京都)
2. 深澤裕允, 荻 崇: 水熱合成法によるカーボンナノドットの合成と紫外線吸収材料への応用, 2017 年度 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 1 (2017/8/8, 奈良)
3. Hiromitsu Fukazawa, Fitri A. Permatasari, Ratna Balgis, Takashi Ogi, Kikuo Okuyama: Samuel C. Hess, Wendelin J. Stark: Direct Synthesis of Carbon Dots Nanocomposite Film for a Transparent UV-protection Film, 7th Asian Particle Technology Symposium (2017/7/31, 台北)
4. 深澤裕允, 荻 崇, Ratna Balgis, 奥山喜久夫, Samuel Hess, Wendelin J. Stark: カーボンナノドットナノコンポジットフィルム合成と紫外線吸収特性, 2017 年度粉体工学会春期研究発表会 (2017/5/16, 早稲田)
5. Takashi Ogi, Lusi Ernawati, Ratna Balgis, Kikuo Okuyama: Synthesis of hollow nanostructured silica particle and their application for optically transparent and thermally insulating polymer, KICHe-SCEJ joint symposium I, (2016/10/20 Daejeon, Korea)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕 なし

〔その他〕 ホームページ等 <https://takashiogi.amebaownd.com/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 奥山 喜久夫

ローマ字氏名: Okuyama Kikuo

研究協力者氏名: Ferry Iskandar

ローマ字氏名: Ferry Iskandar

研究協力者氏名: Wendelin J. Stark

ローマ字氏名: Wendelin J. Stark

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。