

令和 4 年 5 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04808

研究課題名(和文) その場合分光法を用いた発光ナノカーボンの生成機構の解明と連続合成法の開発

研究課題名(英文) In situ spectroscopic observation of formation of photoluminescent nanocarbon and development of continuous synthesis

研究代表者

比江嶋 祐介 (Hiejima, Yusuke)

金沢大学・フロンティア工学系・准教授

研究者番号：10415789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エタノールを溶媒としたソルボサーマル合成によって、赤色発光を示す発光ナノカーボン合成に成功した。合成した発光ナノカーボンの分析から、*o*-フェニレンジアミンとカテコールが縮重合して、緑色発光を示す高分子状の前駆体を形成した後、赤色発光を示す直径5-10nm程度のナノ粒子を形成することがわかった。さらに反応が進行すると、赤色発光が徐々に失われるが、その際には、窒素原子周りで環化が進行してピリジン様の複素多環構造が形成される可能性がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、エタノールを溶媒としたソルボサーマル合成によって、赤色発光を示す発光ナノカーボンの合成に成功した。従来の発光ナノカーボン合成法では、長波長の発光を実現することが困難であったが、本手法では、反応温度および反応時間を最適化することで実現された。本研究成果により、青・緑・赤の三原色を発光ナノカーボンで実現することが可能となり、ディスプレイ等のカラー表示への応用が期待される。また、本手法は流通式反応器への展開が容易であり、反応温度や滞留時間による反応制御や大量合成も容易であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded to synthesize photoluminescent nanocarbon with red emission by using solvothermal method in ethanol. It is found that the photoluminescent nanocarbon is formed through the following mechanisms. Condensation polymerizations between *o*-phenylenediamine and catechol leads to polymeric precursor with green emission, followed by elimination of small molecules and formation of nanocarbon with red emission. Further reaction results in loss of red emission, where the nitrogen atoms are included into heterocyclic polyaromatics analogous to pyridine.

研究分野：化学工学

キーワード：発光ナノカーボン ソルボサーマル合成

1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドットは発光性を有する数十 nm 程度のナノ粒子であり、粒子サイズを変化させることで発光波長が制御可能である点から、液晶ディスプレイやバイオイメージングなどの幅広い分野への応用が研究開発されている。しかしながら、原料としてカドミウム化合物や、レアメタルが必要であるため、高価であり、環境負荷や毒性の懸念がある。それに対して、カーボンナノドット(CDs)は、炭素を主成分に窒素等の異種原子をドーピングしたナノ粒子で、強い発光性を示す上に、原料が安価で、細胞毒性や環境負荷などの懸念も少ないことから、半導体量子ドットを代替する新しい発光材料として注目されている。CDs はクエン酸をはじめとする多様な有機物を原料として合成可能であるが、これまでに報告されている CDs の大半は、短波長の青色発光を示すものが多く、発光色の制御に関しては半導体量子ドットに大きく遅れをとっている。特に、長波長の発光色を示す CDs の開発例は非常に少なく、発光色の作り分け技術の確立が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、*o*-フェニレンジアミン(*o*-PDA)とカテコール(Cat)を原料として用い、溶媒に高温高圧状態のエタノールを用いるソルボサーマル合成によって赤色発光を示す CDs を合成した。様々な反応条件で CDs の合成を行い、CDs の光学特性と化学構造の関係について検討を行った。また、赤色発光を示す CDs は、溶液状態では空气中で不安定であり、数日間で発光特性が変化することがわかったので、この消光過程における CDs の光学特性および化学構造の変化についてもあわせて検討を行った。

3. 研究の方法

3.1 CDs のソルボサーマル合成

溶媒として、エタノール 10 g を用いた。原料として、*o*-PDA と Cat をそれぞれ 0.1 g を用いた。これらを混合し原料溶液とした。調製した原料溶液約 9 mL を容量約 10 mL の SUS316 製回分式反応器に封入し、150-270°Cの反応温度条件において、1-20 h の反応時間条件にて、電気炉で加熱したのち空冷することで、CDs をソルボサーマル合成した。反応器から回収した CDs 溶液は、孔径が約 220 nm のナイロン製シリンジフィルターを用いて加圧ろ過をおこなうことで、粗大な副生成物を除去した。これらの試料を用いて各種測定をおこなった。Fig. 1(a)に各反応条件で合成した CDs を 365 nm の紫外光下にて観察した様子を示す。図中の数字は、順番に反応温度および反応時間を示し、0_0 は未反応原料である。低温かつ短時間の 150°C、1 h の反応条件では、緑色の CDs が生成するが、より高温の 210°C、2 h の反応条件では、黄色の発光、210°C、5 h 以上の反応条件では、赤色発光を示す CDs を合成された。このことから、反応温度および反応時間を用いて、CDs の発光色を制御することに成功した。この CDs は、固体状態であれば比較的安定に存在するが、溶液状態では空气中で不安定であることがわかった。Fig. 1(b)には、反応温度 210°C、反応時間 5 h の条件にてソルボサーマル合成した赤色発光 CDs を、エタノールにて 20 倍に希釈し、脱気した後、25°Cの空气中で所定の時間放置したものである。約 1 日後以降、赤色発光が弱くなり、3 日後には黄色発光に変化することがわかった。

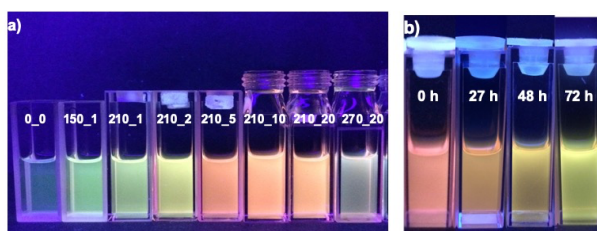


Fig.1. Photographs of CDs dispersed in ethanol under UV light ($\lambda=365$ nm) (a) as synthesized, and (b) after exposure in the air.

3.2 分析方法

CDs の光学的特性を調べるため、吸収スペクトルおよび励起・発光スペクトル測定をおこなった。測定装置には日立ハイテックサイエンス社製分光光度計 F-2700 を用い、測定試料には、精製した CDs 溶液をエタノールにて 20 倍に希釈した溶液を使用した。CDs の粒径分布を調べるため、透過型電子顕微鏡(TEM)観察をおこなった。測定装置には日立ハイテクノロジー製透過型電子顕微鏡 H-7650 を用いた。支持膜付き TEM グリッド上に希釈した CDs 溶液を滴下した後で乾燥したものを試料とした。CDs の元素の構成比を調べるために、燃焼法による元素分析を行った。装置には、ジェイ・サイエンス・ラボ社製有機元素分析装置 JM10 を用いて、C, H, N 原子の重量分率をそれぞれ決定し、残りを O 原子に帰属した。CDs の化学構造を調べるため、FT-IR 透過スペクトル測定をおこなった。測定装置には日本分光社製 FT/IR-4200 を用いた。CDs 溶液を

真空乾燥した固体状 CDs 約 0.5 mg および KBr 粉末約 50 mg を乳鉢にて粉碎混合し、簡易錠剤成型機を用いて作成した錠剤試料を用いた。CDs の表面化学構造を調べるために、X 線光電子スペクトル(XPS)測定をおこなった。測定装置には島津製作所製 Kratos Axis-ULTRA DLD を用いた。測定用試料には CDs 溶液を真空乾燥した固体状 CDs を用いた。

4. 研究成果

4.1 CDs における反応条件の影響

Fig. 2 に反応温度 150-270°C、反応時間 1-20 h の条件にて、ソルボサーマル合成した CDs の吸収スペクトルを示す。未反応の溶液(0_0)は、300 nm 付近に芳香環に起因する吸収のみを示すが、150°C, 1h にて合成した CDs は、400 nm 付近に吸収バンドを示し、210°C, 1 h にて合成した CDs では、吸光度が増大した。210°C, 5 から 20 h の反応条件では、反応時間の増大に伴って、400 nm 付近の吸収ピークが減少しながら、540 nm 付近の吸収ピークが増大することがわかった。また、さらに高温かつ長時間の 270°C, 20 h の反応条件では、540 nm 付近の吸収ピークが減少し、350 nm 付近の吸収ピークが増大することがわかった。これらの吸収スペクトルの変化から、反応初期では、400 nm の吸収を持つ化学種が生成するが、その後、540 nm 付近の吸収を持つ化学種へと変化し、最終的には、400 nm の吸収を持つ化学種へと逐次的に変化していることが示唆される。

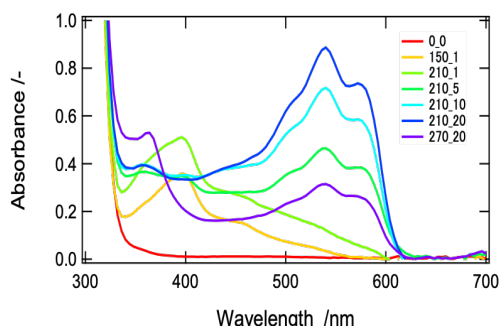


Fig.2. Absorption spectra of CDs under various reaction conditions.

Fig. 3 に反応温度 150-270°C、反応時間 1-20 h でソルボサーマル合成した CDs の励起・発光スペクトルの等高線プロットを示す。横軸が発光波長、縦軸が励起波長、カラースケールが発光強度を表す。反応初期の 150°C, 1 h の CDs は、400-450 nm の励起光に対して、波長 500-560 nm の黄緑色の発光を示す。反応中期の 210°C, 20 h の CDs では、このバンドが著しく弱くなり、新たに 500-550 nm の緑色の励起光に対して、600 nm 付近の赤色発光を示す。反応後期の 270°C, 20 h の CDs は、赤色発光強度が低下しており、紫外域の発光バンドのみが残存して、青色発光を示す。以上より、CDs の発光特性は反応の進行にともなって、緑色発光、赤色発光、青色発光の発光バンド強度が逐次的に変化するが、各バンドのピーク位置はほとんど変化しないことがわかった。このことは、それぞれ緑色、赤色、青色の発光をもたらす発光原子団がそれぞれ存在し、その存在比が CDs の発光特性を支配することを示唆する。

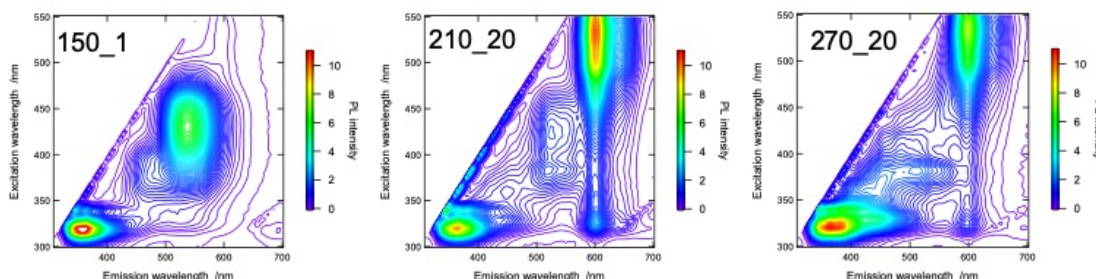


Fig.3. Contour plots of photoluminescent intensities against the emission and excitation wavelengths for CDs synthesized under various conditions.

Fig. 4 に反応温度 210-270°C、反応時間 1-20 h でソルボサーマル合成した CDs の TEM 像を示す。反応初期の 150°C, 1 h の CDs においては、明確な粒子状構造は観察されなかったが、210°C の温度条件では反応時間が長くなるほど、コントラストが明瞭になり、赤色発光を示す CDs においては、粒径 5-10 nm 程度の球形ナノ粒子として観察された。このことから、反応初期には原料である o-PD と Cat の縮重合によって高分子状の前駆体を形成し、反応の進行に伴って、赤色発光を示すナノ粒子に変化することが示唆される。赤色発光が低下した 270°C, 20 h の CDs では、粒子中に中空構造を持つ粒径 20-30nm 程度の凝集体が形成されることがわかった。

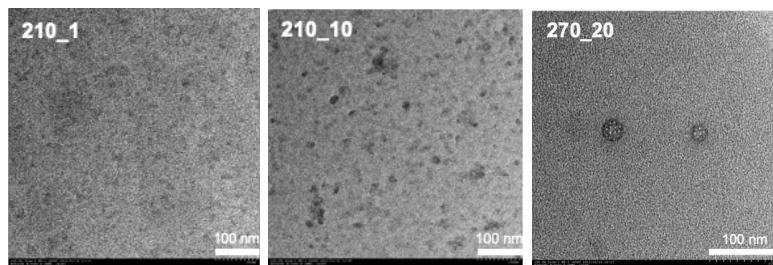


Fig.4. TEM images for CDs under various reaction conditions.

Fig. 5 に反応温度 150-270°C、反応時間 1-20 h でソルボサーマル合成した CDs の FT-IR スペクトルを示す。反応の進行に伴って 1351 cm^{-1} 付近の O-H 面内変角振動に帰属するピークが高波数側に移動し、1276 cm^{-1} 付近の C-N 伸縮振動に帰属するピークが増大することがわかった。このことは、原料である *o*-PDA の-NH₂ と Cat の-OH が脱水縮合することを示唆する。赤色発光が低下する際には、1276 cm^{-1} 付近の C-N 伸縮振動に帰属するピークが高波数側に移動し、800 cm^{-1} 付近の C-H 面外変角振動に帰属するピークが増大しており、N 原子周辺で環化が進行して、複素多環構造を形成することで、赤色発光が失われた可能性がある。

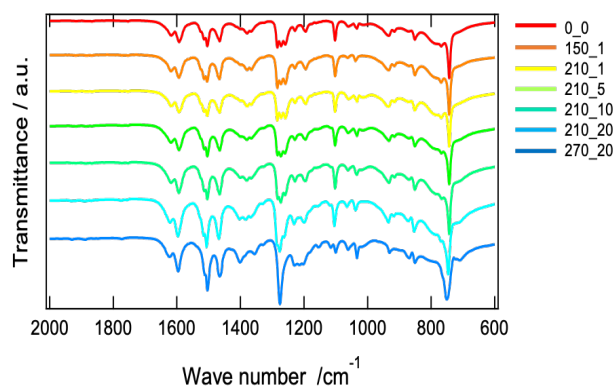


Fig.5. FTIR spectra for CDs synthesized under various conditions.

Fig. 6 に反応温度 150-270°C、反応時間 1-20 h でソルボサーマル合成した CDs の XPS スペクトルを示す。Fig. 5 a) より、赤色発光 CDs が生成する 210°C, 20 h までの反応条件では、炭素の XPS スペクトルに大きな変化はなく、C 原子周りの構造変化は小さいと考えられる。一方、Fig. 5 b) より、N 原子周りにおいては、反応の進行に伴って水素化窒素(N-H 基)に帰属される 397.8 eV のピークに対して、非水素化窒素に帰属される 396.2 eV 付近のピークが増大しており、アミノ基の水素が脱離することが示唆され、原料である *o*-PDA の-NH₂ と Cat の-OH が脱水縮合していると考えられる。赤色発光が低下する 270°C, 20 h の反応条件では、C-C/C=C に帰属される 284.9 eV のピークが顕著に増大しており、N, O 原子が脱離して環化が進行している可能性がある。また、N 原子に関しても、ピリジン構造に帰属される 398.9 eV のピークが増大しており、N 原子はピリジン様構造として粒子内に残存することが示唆された。

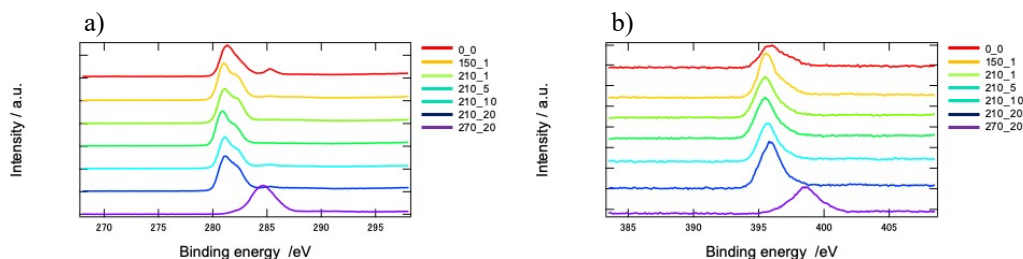


Fig.6. XPS spectra for a) C 1s, b) N 1s orbitals for CDs synthesized under various conditions.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 J. Kaneko, Y. Hiejima, K.-H. Nitta
2. 発表標題 Color tuning of carbon nanodots with solvothermal synthesis
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 兼子穰, 比江嶋祐介, 新田晃平
2. 発表標題 カーボンナノドットのソルボサーマル合成における発光色制御
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Sakai, Y. Hiejima, K.-H. Nitta
2. 発表標題 Solvent effects on solvothermal synthesis of photoluminescent carbon dots
3. 学会等名 35th International Conference on Solution Chemistry (ICSC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 酒井直希, 比江嶋祐介, 新田晃平
2. 発表標題 カーボンナノドットの光学特性の制御
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 酒井直希, 比江嶋祐介, 新田晃平
2. 発表標題 カーボンナノドットの水熱連続合成と構造解析
3. 学会等名 平成30年度高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 酒井直希, 比江嶋祐介, 新田晃平
2. 発表標題 カーボンナノドットのソルボサーマル合成における光学特性の溶媒効果
3. 学会等名 日本レオロジー学会中部支部第13回修士論文発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 兼子穰, 比江嶋祐介, 新田晃平
2. 発表標題 ソルボサーマル合成におけるフェニレンジアミン異性体を用いた発光ナノカーボンの発光色制御
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 発光性ナノカーボン製造法	発明者 比江嶋祐介, 兼子穰, 加藤博和, 伊左治忠 之	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-171562	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------