

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：24201

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14005

研究課題名(和文)有機アルコキシシランと蛍光ナノ粒子界面での分子設計による複合固体蛍光材料の開発

研究課題名(英文)Development of Solid-State Composite Fluorescent Materials by Molecular Designing between Organoalkoxysilane and Luminescence Nanodots

研究代表者

鈴木 一正 (SUZUKI, Kazumasa)

滋賀県立大学・工学部・講師

研究者番号：20805618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンドット(C-dots)とよばれる蛍光性ナノカーボンは、構造に由来する特異な発光特性を示すが、構造が複雑で分布があるため、蛍光原因の理解が困難である。そこで本研究では、C-dotsの発光に及ぼす表面構造の寄与について実験的に検証した。表面特性の異なるC-dotsを作製し、表面を有機シランで化学修飾することで状態変化させ、蛍光挙動との関係を調査した。表面反応サイトの割合が異なるC-dotsに対し、化学修飾すると発光がブルーシフトしたが、励起・蛍光波長シフト量は同じであることが明らかとなった。すなわち、表面状態が異なるC-dotsであっても発光に関与する部分構造は共通であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

C-dotsという曖昧な構造を有する蛍光物質に対して、実験的に物理化学的な観点から構造的な理解を推し進めた。表面の構造的な特徴が異なっても同様の蛍光挙動を示すことが明らかとなった点が、学術的に興味深く、C-dotsの優れた発光特性の特徴ともいえる。これは、蛍光物質がまわりの環境によらず一定の発光特性を示すということを意味しており、C-dotsが既存の蛍光材料に比べて、安くてかつ組合せの汎用性が高い有望な蛍光材料であることが示された。

研究成果の概要(英文)：Fluorescent nanocarbons, so-called carbon dots (C-dots), exhibit peculiar fluorescence characteristics derived from their structure. However, it is difficult to understand the cause of fluorescence due to the complicated structure and structural distribution of C-dots. Hence, in this study, the contribution of the surface structures of C-dots to their fluorescence was experimentally investigated. C-dots with different surface properties were synthesized, and the surface was functionalized with organoalkoxysilane to change the surface state of C-dots, and the correlation with fluorescence behavior was evaluated. The fluorescence was blue-shifted after functionalization for several kinds of C-dots with different amount of reaction sites, but the amount of shift was the same, suggesting that the partial structures involved in fluorescence are common even for C-dots with different surface states.

研究分野：無機化学

キーワード：カーボンドット 表面修飾 蛍光シフト 有機シリカ 複合薄膜

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) カーボンドット(C-dots)は、炭素骨格と多くの官能基からなる 10 nm 以下のナノ粒子である。その特徴は構造の多様性、とりわけナノ粒子の表面に様々な官能基が多数存在している。このことから、特異な溶媒親和性や変調可能な蛍光特性を生み出している。一方で、構造が不明瞭であるゆえに、実質的な蛍光の原因が明らかとなっていない。合成条件や原料によっても様々な構造を取りうることから、ひとえに C-dots といっても、その構造的な分類は多岐にわたる。そこで、構造の解析を掘り下げるのではなく、構造的な特徴が影響を与える物性に注目することで、C-dots に特異な物性と構造の相関が明らかになるのではないかと予想した。

(2) 物性による C-dots の構造的な理解に取り組む上で、比較可能な条件での試料作製を行い評価することが不可欠である。先行研究にて、C-dots は表面化学修飾により蛍光特性が変化する場合があるという知見や、シリカ母材中の均一な分散系においても母材の影響で蛍光シフトする場合があるという実績を踏まえ、C-dots の表面状態を変化させながら、シリカとの複合薄膜を作製することで、濃度や分散状態が規定された比較可能な均一な蛍光物質が得られると期待された。そこで、C-dots 表面を有機アルコキシシランで化学修飾する方法で、蛍光特性の変化を調べることにした。

(3) 上述の目標に合わせて、作製される C-dots は、出発原料がシンプルでかつ原料比に依存して構造的な特徴が変化する C-dots を選択する。本研究では、ボトムアップのプロセスを用いて、炭素骨格を担うクエン酸塩と表面アミノ基を担うアミン系の化合物(エチレンジアミンや尿素)の混合熱処理により C-dots を作製することとした。

### 2. 研究の目的

C-dots の表面特性を変化させながら有機シリカとの複合薄膜を作製し、表面状態の変化と蛍光挙動との相関を調べ、C-dots の蛍光要因について実験的に評価することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 表面官能基の割合が異なる C-dots を作製し、それらに対して化学修飾を施すことで変化する蛍光特性の変化について調査する。まず、表面アミノ基の異なる C-dots の作製を行った。原料成分として、下記の 2 種類に大別される C-dots を合成した。

① クエン酸(CA)とエチレンジアミン(EDA)を原料に用い、200°Cの水熱合成法により青色発光 C-dots を作製した。原料の組成比を変化させると、C-dots 表面のカルボキシ基とアミノ基の割合の異なる 3 種類の C-dots を作製した。

② クエン酸水素二アンモニウム(DHC)と尿素(Urea)を原料に用い、180°Cの熱分解法により緑色発光 C-dots を作製した。原料組成を変えると、表面状態アミノ基の割合および炭素骨格の特徴の異なる 3 種の C-dots を作製した。

解析の結果、いずれの C-dots に対しても表面に 1 級および 2 級のアミノ基が存在していることが解析から明らかとなり、アミノ基を表面に有する種々の C-dots が得られた。

(2) アミノ基修飾された C-dots に対して、エポキシ末端を有するアルコキシシランである 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)を非プロトン性溶媒中で反応させることで、エポキシ-アミン反応により C-dots 表面の化学修飾を行った。溶媒にアセトン、ルイス酸触媒として塩化チタンを用いて、攪拌させることで、アセトン溶媒中に不溶な C-dots が化学修飾の進行とともに徐々に分散していく様子が観察された。この反応では水を含まないため、アルコキシシランの加水分解は進行せず、ゾルとして安定な GPTMS 修飾 C-dots を得た。また、いずれの C-dots に対しても同様の反応が進行した。

(3) GPTMS 修飾された C-dots を有機シリカ前駆体ゾル(Methyltriethoxysilane, MTES)に分散させ、水を加えて加水分解反応を進行させ成膜し、縮合プロセスを経て、均一な C-dots-有機シリカ複合薄膜を得た。得られた薄膜の蛍光特性について、未修飾の C-dots-有機シリカ複合薄膜と比較しながら、表面状態と蛍光特性の関係について評価した。

### 4. 研究成果

CA-EDA 系 C-dots については、CA と EDA の比を 1:3, 1:1, 3:1 と変えることでいずれも青色発光を示し、FT-IR 分光測定より、表面アミノ基の割合の異なる C-dots を得た。得られたそれぞれの C-dots を GPTMS で化学修飾し、透明均質なナノコンポジット薄膜を得た。化学修飾の有無により蛍光波長はわずかにブルーシフトしたが、励起波長に大きな変化は伴わなかった。C-dots の種類ごとの変化に着目すると、表面修飾に用いられる反応サイトの量に従って、最大蛍光・励起スペクトルのストークスシフトに差が生じた(図 1)。これは、化学修飾による構造安定化によって、ストークスシフトが変化したものと考えられる。表面修飾されたサイト数が多いほど、C-

dots 全体の分子構造が安定化することで、分子振動によるエネルギーの損失なく発光したものと考えられる。CA-EDA 系 C-dots におけるブルーシフトの要因は、化学修飾による構造安定化であるということが明らかとなった。

次に、さらに大きな波長シフトを期待し、緑色発光の C-dots について検討した。DHC-Urea 系 C-dots は、異なる原料比から調製され、最大励起波長 420 nm、最大蛍光波長 520 nm とスペクトル形状がほとんど等しい 3 種の緑色発光 C-dots を得た。これらの C-dots は、Urea 割合の増加に従い、C-dots 表面のアミノ基存在比が上昇していることが FT-IR 分光測定より確認された。また Raman 分光測定より、DHC の原料比が多いほど、D-band に対する G-band 強度が高くなっており  $sp^2$  炭素の割合が高い内部骨格をなしていることが示唆された。得られたこれらの緑色発光 C-dots を GPTMS で化学修飾させたのち、MTES 母材に分散させ複合薄膜を得た。比較として未修飾の C-dots を MTES に分散させた複合薄膜とともに、それらの膜の蛍光特性を図 2 に示す。MTES 母材中に分散させると、未修飾の C-dots においても蛍光スペクトルのみ、ややブルーシフトしており、485 nm に最大蛍光波長を示した。これは、CA-EDA 系と同様に C-dots の表面安定化によるものであると考察される。一方で、化学修飾の影響については CA-EDA 系の C-dots とは異なる挙動を示した。GPTMS 修飾した C-dots 薄膜では、未修飾 C-dots 膜に比べ、蛍光・励起スペクトルともに大きなブルーシフトが観察され、最大蛍光波長は 420 nm であった。元の C-dots 水溶液と比べると、100 nm 程度も高エネルギーシフトしたことになる(図 3)。蛍光波長のみならず、励起波長も同程度シフトしていることから、このシフトの原因は、単なる安定化によるものではなく、化学修飾により蛍光成分の一部が変形し、 $\pi$ 共役系の縮小等が生じたものと考えられる。また注目すべきは、これらの 3 種の C-dots は表面官能基の反応サイトの存在比が異なるにも関わらず、有機シリカ母材中でほとんど同様の蛍光シフトの挙動を示した点である。これは、C-dots の蛍光成分は表面状態によらず共通の部分構造を有しているということを示唆している。さらには、この蛍光に関与する部分構造の中には、化学修飾によって変形する部分と、化学修飾によらず不変の部分に分かれており、それぞれの C-dots の内部にこのような共通した部分構造を有していることが示唆された。

以上より、C-dots を選択的に表面化学修飾することで、C-dots の特徴的な蛍光挙動の理解と蛍光原因について、系統的な実験結果を得ることに成功した。また蛍光物質の濃度や分散状態を規定するために C-dots とシリカ母材を組合せた複合薄膜は適切な評価方法であった。蛍光挙動より、表面の官能基は C-dots の構造安定化に寄与することがわかった。さらに表面官能基の一部は蛍光成分も担っており、化学修飾により蛍光物質としての構造変化にも寄与することが明らかとなった。また、表面特性の異なる C-dots であっても、蛍光を担う部分構造が共通であるということが示唆された。これは、異なる環境や溶媒に対して、親和性の良い C-dots が選択可能であるのみならず、それらの蛍光特性が周囲の環境によらず同様の挙動を示すという汎用性と制御性の高い蛍光物質として利用できることを意味している。構造が複雑でかつ蛍光成分が多数存在する C-dots ならではの特徴であり、本研究の成果は C-dots の構造と物性の理解のみならず、蛍光材料としての応用拡大の可能性を示す重要な知見であると考えられる。

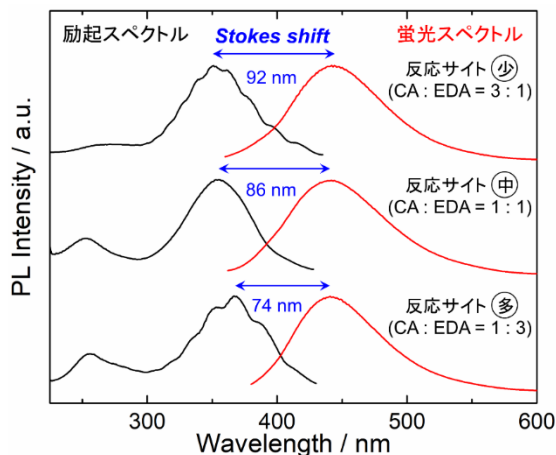


図 1 アミノ基割合の異なる CA-EDA 系の C-dots を化学修飾させた薄膜の蛍光・励起スペクトル

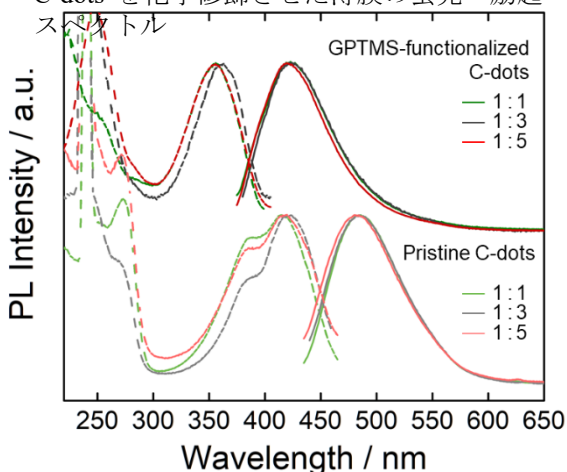


図 2 異なる C-dots を用いた未修飾 C-dots—シリカ薄膜(下)及び GPTMS 修飾した C-dots—シリカ薄膜(上)の蛍光・励起スペクトル

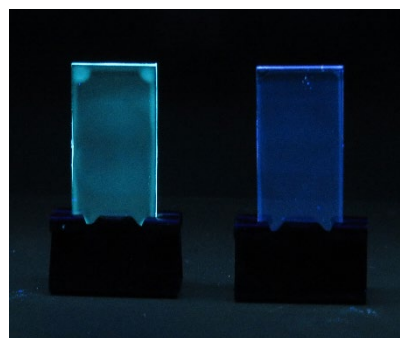


図 3 DHC-Urea 系 C-dots の未修飾薄膜(左)及び GPTMS 修飾された C-dots 薄膜(右)の UV 照射下での発光挙動

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Luca Malfatti, Kazumasa Suzuki, Alois Erker, Yu Jiang, Plinio Innocenzi	4. 巻 357
2. 論文標題 Photoluminescence of zinc oxide mesostructured films doped with Rhodamine 6G	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 30-35
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochem.2018.01.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Carlo Maria Carbonaro, Daniele Chiriu, Luigi Stagi, Maria Francesca Casula, Swapneel V. Thakkar, Luca Malfatti, Kazumasa Suzuki, Pier Carlo Ricci, Riccardo Corpino	4. 巻 122
2. 論文標題 Carbon Dots in Water and Mesoporous Matrix: Chasing the Origin of their Photoluminescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25638-25650
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b08012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kazumasa Suzuki, Saya Ueno, Hiroshi Miyamura, Balachandran Jeyadevan
2. 発表標題 Plasmon Enhanced Photoluminescence in Ag NPs - Carbon Dots Nanocomposite Films with Organosilica Functionalization
3. 学会等名 XX International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Plinio Innocenzi, Luca Malfatti, Stefania Mura, Davide Carboni, Kazumasa Suzuki
2. 発表標題 Sol-Gel chemistry for carbon dots, making of fluorescent new generation hybrids
3. 学会等名 XX International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 一正, 上野 沙彩, 田窪 悠大, 宮村 弘, Balachandran Jeyadevan
2. 発表標題 凝集制御されたカーボンドット - 有機シリカ複合材料における銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を用いた発光増強
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会 第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神吉慈優, 鈴木一正, クヤジョン, 宮村弘, パラチャンドランジャヤデワン
2. 発表標題 シリカ薄膜内での配列したミセルの分解挙動及び蛍光特性評価
3. 学会等名 第11回 関西無機機能性材料研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 一正
2. 発表標題 表面状態の異なるカーボンドットへの有機アルコキシシラン修飾によるナノコンポジット固体蛍光薄膜の蛍光特性変化
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会 第16回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazumasa Suzuki, Luca Malfatti, Masahide Takahashi
2. 発表標題 Photoluminescence tuning through surface modification of C-dots using organosilane for solid-state luminescent materials
3. 学会等名 ISGS 6th Sol-Gel Summer School (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田窪 悠大、鈴木 一正、C. ジョン、宮村 弘、B. ジャヤデワン
2. 発表標題 メソ構造内でのC-dots合成に向けたミセルの炭化挙動及び蛍光特性の評価
3. 学会等名 第10回関西無機機能性材料研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazumasa Suzuki, Luca Malfatti, Masahide Takahashi, Hiroshi Miyamura, Balachandran Jeyadevan
2. 発表標題 Photoluminescence Properties of Surface-Modified Carbon Dots by Organoalkoxysilane for Solid-State Emitting Device
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 B講演
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiyu Kamiyoshi, Kazumasa Suzuki, Shin-ichiro Kato, Toshitada Yoshihara, Jhon L. Cuya, Hiroshi Miyamura, Balachandran Jeyadevan
2. 発表標題 Decomposition behavior of micelles in mesostructured organosilica films and photoluminescence characterization
3. 学会等名 ISGS 7th Online Sol-Gel Summer School (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------