

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14082

研究課題名（和文）超臨界流体中でのグラフェン量子ドットの作製と光電変換フィルムへの応用

研究課題名（英文）Preparation of carbon nanostructures for functional films

研究代表者

加治屋 大介 (Kajiya, Daisuke)

広島大学・自然科学研究支援開発センター・助教

研究者番号：80448258

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、炭素元素を中心とした元素群でナノ構造体を作製し、高分子材料とブレンドして光機能性フィルムを開発した。光電変換や面発光機能を示す。フィルム内の凝集構造や配向状態を調整して電荷密度や偏光度が増加し、溶液プロセス向けの長期保管可能なナノ粒子溶液が得られ、デバイス化プロセスにおける透明電極加工技術が見出され、透過光の色調を変化させる手法が発展した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質を混合して新たな機能を発現させる材料開発において、伸縮性や柔らかさを持つ導電性高分子にナノ構造体を混合すると光機能性ハイブリッドフィルムを作製できる。本研究では、ナノカーボンを中心としたナノ構造体を作り、導電性高分子と混合し、第三の添加物を加え、次世代スマート社会向け光電変換フィルムを作製した。デバイス応用の要素技術として、長持ちするナノ粒子構造、発光性ナノカーボン生成、配向膜偏光度増加、電極加工プロセス簡便化等の新たな知見が得られ、物質科学の発展に貢献する。

研究成果の概要（英文）：Nanostructures of carbon and related materials were prepared for next generation optical and electronic functional films. Photoconversion and luminescence were observed in the films made by blending the nanostructures and organic compounds. The carrier density was enhanced by controlling the aggregate structure of the films. Light absorption and emission showed anisotropy increased depending on the orientation of the films. Highly stable colloidal nanocrystals were obtained, color tuning was investigated, and device fabrication using a facile patterning method was achieved.

研究分野：化学

キーワード：ナノ構造体 光機能 光電変換 発光デバイス フレキシブルエレクトロニクス 機能性フィルム

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。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

1800年頃の原子・分子の認識、1900年頃の量子力学の夜明け、2000年頃のナノテクノロジーの発展を経て、世界中で原子・分子レベルで精密にデザインし量子力学に基づいて機能を発現させる機能性ナノ物質研究が活発に行われている。特に、もののスマート化への潮流の中で、薄くて軽くてフレキシブルで高品質なエレクトロニクスへ実装する新規ナノ材料の議論・報告が研究開始当初、国内外の学会で熱を帯びている。AI やロボット産業の発展の時代的な流れと、柔らかな素材や温かみのあるデザインも希求される心理面の流れの交差点に立って、社会的関心も高く、フレキシブルエレクトロニクスが脚光を浴びている。申請者らは研究開発当初、ナノ粒子を作り、有機導電性フィルムとブレンドし、光・電気的な機能性の発現とそのメカニズム解明に取り組んでいる。本研究は、それまで得られていた知見から展開し、新たなナノ物質の創製、機能の向上、さらなる手法開発に繋げる研究を開始した。

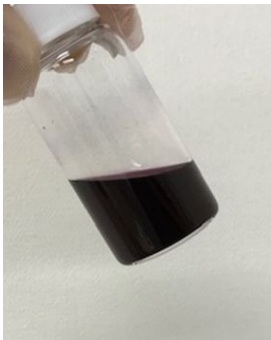
### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノサイズ・量子サイズの構造体を生成し、その構造体を用いて光機能性材料を作製することである。特にスマート社会を意識してフィルム状の機能性材料を溶液プロセスで作ることをベースとして機能性を高める。機能性材料を用いて光電変換素子を組み立て、電気特性・光物性を評価する。発現した機能の化学的メカニズムを探求し、得られた知見を生かして物質科学の発展に貢献する。

### 3. 研究の方法

凝縮相中でのパルスアブレーション法を用いてナノサイズの粒子を合成し、生成した粒子を有機材料とブレンドしてフィルム状の光機能性材料を作製する。粒子の光物性や構造評価を行うとともに、フィルム内の局所的な凝集構造や配向を調整して光・電気特性の変化を実験で調べる。フィルムの機能性を向上させる方向に研究を進めていく。

生成物評価は、種々顕微鏡での観察、吸収分光・発光分光・振動分光・光電子分光測定と振電構造・置換基構造・吸収発光波長等のスペクトル解析、溶液中・乾燥後の粒子サイズ計測・経時変化、フィルムの電気特性測定、X線回折、溶液の接触角・表面張力・粘度等の測定である。フィルムの機能性向上は、粒子を導電性高分子や色素分子と混合、フィルム内の分子凝集構造の制御、フィルムの配向化、フィルムの色変化等である。さらに第三の物質として少量の添加物を加え、光吸収・光電変換・発光・偏光等の機能の変化を探る。作製したフィルムをデバイス搭載するために必要不可欠な透明電極パターンニングについても新たな方法を探索。以上の実験的手法を主とし、実験結果として観測された現象の理解とメカニズム掘り下げを目的とした理論計算として、フィルムの色計算、Gaussian を用いた量子化学計算、粒子間引力・斥力エネルギー計算等を実験と並行して進めた。



太陽電池用ナノカーボン分散インク



発光性ナノカーボン分散溶液



ナノカーボンを塗った超薄フィルムを、くしゃくしゃにした様子

### 4. 研究成果

超臨界流体中でのグラファイト等の炭素材料のパルスアブレーションによるナノサイズ・量子ドットサイズのナノカーボン合成を検討し、発光性カーボン材料を得た。グラファイトを出発材料とした超臨界二酸化炭素や超臨界エタン中でのナノグラフェン作製では、グラフェン解析に用いられる振動ラマン分光でのラマンバンドが埋もれる程度の発光強度であった。ただし、種々のパルスレーザーアブレーションで粒子作成を行った結果、青発光強度が増加した粒子が得られた。そこで得られた粒子を透明フィルム上に溶液プロセスで塗り、フレキシブル発光フィルムを得た。しかし、薄い透明フィルム上では発光にムラができ、つまり均一に塗るのが困難であった。そこでフィルムへの濡れ性を試行錯誤し溶媒等の組み合わせを変え、均一塗膜の形成による面発光性を高めていった。その結果、面発光極薄フレキシブルフィルムが得られた。一方、ナノカーボンを用いた光電変換型フィルムでは、作製したナノカーボン構造体を導電性高分子や色素低分子とブレンドして活性層を作り、塗布タイプの銀ナノワイヤ電極等を取り付けて光

電変換素子を作製した。光電変換機能についてはフィルム全体の配向処理により偏光特性が観測された。この偏光特性については、発光についても同様に得られた。

カーボンと同じ 14 族元素であるケイ素のバルク原料を用いてパルスレーザーアブレーションの種々条件でナノ材料作製を行っていたところ、溶液中で数日安定(沈殿なし、サイズ変化なし)のナノ粒子分散溶液が得られた。このナノ粒子表面の構造解析や電位測定を行った結果、大きなゼータ電位による高い安定性が溶液中で実現できていることがわかった。この安定性をもたらす粒子の表面修飾基の種類と割合を測定・解析し、学会・論文発表した。コアがケイ素で、表面が炭素系である。この炭素系修飾部位の部分電荷による粒子間反発や、粒子を分散させる溶媒等の誘電的環境が関与する総合的な静電的バランスにより凝集を防ぎ、沈殿せず長期間安定に保管できるナノ粒子分散溶液が得られる。これら知見は、実験結果に基づく構造的知見と、理論計算に得られたポテンシャル曲線の結果に基づく。すなわち計算結果によると、粒子間斥力が引力よりエネルギーが大きく、凝集が容易ではない高いエネルギー障壁が存在する。溶液中で安定に長期保管できると、デバイス作製工程への使いやすさに繋がる。なぜなら保管しておいて必要時に使えるからである。実際、作製直後と 4 カ月保管後のナノ粒子分散溶液を使って導電性高分子とブレンドしたフィルムを作製すると、どちらのフィルムでも光照射で生成するキャリア密度が増大し、その増大量は同程度であった。

次に、ナノ粒子を混合する導電性高分子の凝集構造の調整が重要である。なぜなら導電性高分子が、光吸収アンテナや正孔輸送路として働くようデザインして研究進行しているからである。すなわち、凝集状態で光物性・電荷輸送特性が変化するので、ナノ粒子の合成と共に導電性高分子側の光機能性を高めることが、最終目的であるフィルム型機能材料開発への鍵となる。従って本研究期間でも、凝集構造の調整手法を検討してキャリア密度が高まる新たな方法を見出した。これは、液滴の乾燥過程でフィルム内の凝集構造を調節する方法である。液滴内に流れがある状況でフィルム形成する。コーヒーを 1 滴垂らすと乾燥跡がリング状になるいわゆるコーヒーリング現象の活用位置づけられる。分子の H 凝集体と J 凝集体の存在比率を 500 倍の範囲で調整でき、その結果キャリア密度の増大に成功した。

さらに膜配向させる手法の開発を進め、種々の導電性高分子・色素低分子のフィルム内配向度の増加と、それに伴う光吸収・発光の偏光度増加が達成された。

いざ作製したフィルムをデバイスに組み込む段階では、発光デバイスの場合、フィルムを透明導電性電極で挟んで光らせる必要がある。そして光らせる場所を限定するのに透明導電性電極の加工・パターニングが必須である。しかし、パターニングを迅速かつ簡便にできる設備の準備は容易ではない。もし簡便・短時間にパターニングできれば透明電極を用いたデバイス作製の自由度が上がる。そこで本研究では、数分でパターニングできる方法を開発した。食品売り場で販売されているゼリー粉と電池を用意すればできる方法である。ゼリーを型抜きやカッターなどで自由に切り取り、透明電極にスタンプすれば、スタンプした箇所の電極が除去され、型に沿ったパターニングが完成する。除去メカニズムは、酸化還元反応である。

社会・国民の実用性に沿う光機能性フィルム開発という観点では、近年のスマート化への社会的な流れや、薄くてフレキシブルな機能性フィルムの発展に伴い、フィルム色への注意も欠かせない。ロボット産業の発展や、AI と人間の心理的距離の面からも、やわらかい素材と、その配色にも関心が向いているからである。実際に人々の生活に入るには心理面で適合性の高い色味が求められる。太陽電池フィルムであれば、設置箇所・空間に応じた薄型フレキシブルフィルムの色調整が普及面で技術課題の一つとなる。そこで、フィルムの構造的異方性と透過色との関係を実験・理論の両面で整理し、自然光の偏光でフィルム透過色の変化の様子を可視化した。

以上、パルスアブレーション法を用いてナノ・量子ドットサイズの発光性粒子・光電変換用粒子を作製した。グラファイトを出発原料としてパルスレーザーアブレーション法でエタンなどの超臨界流体中でカーボンナノ構造体の作製を検討していった結果、発光性粒子が得られ、フィルム化して電極を付けると光電変換を示した。溶液プロセスのデバイス作製に向け、溶液中で凝集せずに安定に保管できるナノ粒子が得られ、ナノ粒子表面の炭素系修飾基構造を解明した。得られた粒子を導電性高分子や色素分子と混合し、薄型光機能性フィルムを開発した。フィルムの機能性向上として、分子の凝集構造・配向状態の調整により、キャリア密度増加、光電変換効率増加、光吸収・発光偏光度増大、透過色チューニングが確認された。光機能フィルムの更なる社会への貢献に向けた色に関する知見を論文発表した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow	4. 巻 8
2. 論文標題 Si nanocrystal solution with stability for one year	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 41299-41307
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8RA08816K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow	4. 巻 1
2. 論文標題 Ultrapure Films of Polythiophene Derivatives are Born on a Substrate by Liquid Flow	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6881-6889
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.8b01260	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 -
1. 著者名 Toshiki Sakata, Natsumi Ikeda, Tomoyuki Koganezawa, Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow	4. 巻 123
2. 論文標題 Performance of Si/PEDOT:PSS Solar Cell Controlled by Dipole Moment of Additives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20130-20135
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b05144	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 -
1. 著者名 Daisuke Kajiya	4. 巻 30
2. 論文標題 An agar sandwich method for patterning transparent conducting oxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 20734-20740
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10854-019-02440-4	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 -

1. 著者名 Daisuke Kajiya	4. 巻 97
2. 論文標題 Rainbow Colors Generated by Viewing Transparent Polymers through Polarizers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Education	6. 最初と最後の頁 154-158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jchemed.9b00045	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 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow
2. 発表標題 One-Year Stable Silicon Nanocrystal Solution by Laser Ablation Synthesis
3. 学会等名 2019 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加治屋 大介、齋藤 健一
2. 発表標題 溶液中で1年安定なシリコンナノ結晶
3. 学会等名 2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂田 俊樹、池田 なつみ、加治屋 大介、齋藤 健一
2. 発表標題 PEDOT:PSS/Si太陽電池の添加剤による性能向上
3. 学会等名 2019第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂田 俊樹、加治屋 大介、齋藤 健一
2. 発表標題 Brush-printing法を用いたF8BT配向膜の作製：偏光度と膜厚の相関
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加治屋 大介、齋藤 健一
2. 発表標題 高純度H凝集体P3HTフィルムの作製
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow
2. 発表標題 Preparation of Pure H-aggregate P3HT Film
3. 学会等名 2018 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹本 昌一、齋藤 健一、加治屋 大介
2. 発表標題 導電性高分子配向膜の新規作製法
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masakazu Takemoto, Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow
2. 発表標題 A new method for preparing uniaxial oriented films via facile solution processes
3. 学会等名 The 16th Nano Bio Info Chemistry Symposium
4. 発表年 2019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
研究協力者	齋藤 健一  (Saitow Ken-ichi)		
研究協力者	坂田 俊樹  (Sakata Toshiki)		
研究協力者	竹本 昌一  (Takemoto Masakazu)		