

令和 4 年 5 月 4 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22236

研究課題名(和文)カーボンドットの発光特性を制御した先進的な液相合成法の開拓

研究課題名(英文)Development of advanced liquid-phase synthesis of carbon dots with controlled photoluminescence properties

研究代表者

磯部 徹彦(Isobe, Tetsuhiko)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：30212971

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文):近年、バンドギャップで発光し、量子サイズ効果によって粒子径制御で発光色を調整できる量子ドット(QDs)が台頭している。しかし、QDs材料として、CdSe、InP、CsPbBr₃などが開発されているが、毒性や安定性の面で問題がある。このような背景のもと、環境親和性の高い発光材料が求められている。そこで、資源として豊富に存在する炭素材料から発光するカーボンドット(CDs)を作製することに着目した。本研究では、非水溶媒中で芳香族化合物原料を重合してCDsを合成する先進的な液相合成法を開拓した。さらに表面修飾や周囲環境が発光特性に与える影響を調べ、発光特性を制御した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究より、フェニレンジアミンやフロログルシノールなどの芳香族化合物原料を高沸点有機溶媒中で加熱して重合することによってCDsを合成できることを明らかにした。これらのCDsは表面修飾や周囲環境によって双極子相互作用を制御して蛍光エネルギーを調節できることを実証した。以上より、従来の毒性元素を含む量子ドットの次の時代を担うことが期待される環境親和性のあるナノ蛍光体材料を開発した点で、本研究は学術的にも社会的にも重要な意義をもつ。

研究成果の概要(英文):Recently, quantum dots (QDs), which emit light in the band gap and whose emission color can be tuned by controlling particle size through the quantum size effect, have emerged. CdSe, InP, and CsPbBr₃ have been developed as QD materials; however, they have problems in terms of toxicity and stability. Against this background, light-emitting materials with high environmental friendliness are required; therefore, we focused on the preparation of luminescent carbon dots (CDs) from abundant carbon sources. In this work, we pioneered an advanced liquid-phase method to synthesize CDs by polymerizing aromatic compound materials in non-aqueous solvents. Furthermore, the effects of surface modification and surrounding environment on the luminescence properties were investigated to control them.

研究分野：ナノ蛍光体材料

キーワード：蛍光 蛍光ソルバトクロミズム カーボンドット フェニレンジアミン フロログルシノール 量子ドット 液相合成 表面修飾

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、4K/8K 放送規格に合わせて広い色再現範囲をもつディスプレイ用の蛍光体の研究開発が急ピッチで進められている。従来の無機蛍光体材料の主流は、希土類元素や遷移金属を母体結晶にドーピングし、f 軌道や d 軌道の準位間での遷移を通じて発光するタイプである。典型的な 4f-4f 遷移によって緑色に発光するドーピングイオンには Tb^{3+} 、赤色に発光するドーピングイオンには Eu^{3+} がある。4f 軌道には複数の準位が存在するために、複数の発光ピークが存在するので、色純度が低くなってしまふ。また、4f-5d 遷移によって緑色や赤色に発光するドーピングイオンには Eu^{2+} や Ce^{3+} がある。5d 軌道は発光イオン周囲の結晶場によって分裂するので、結晶場強度の制御によって発光波長を調整できるが、発光ピーク幅が広がる欠点を有している。

近年、価電子帯と伝導帯のバンドギャップで発光し、量子サイズ効果によって粒子径制御で発光色を調整できる量子ドット (QDs) が台頭している。ナノメートルスケールで粒子径が精密に制御された合成法が確立され、QDs 材料の量産が可能になっている。可視光を発光する QDs 材料として、コア/シェル型 CdSe/ZnS が精力的に開発され、実際にディスプレイに採用された実績がある。しかし、Cd の毒性が問題となっている。つぎに、コア/シェル型 InP/ZnS が開発され、量子ドットディスプレイとして上市されている。しかし、InP/ZnS QDs の発光ピーク幅は 50 nm 程度であり、30 nm 以下のピーク幅の CdSe/ZnS QDs に比べて色純度が低いことや、耐久性が低いことから、改善が求められている。そのような中で、有機無機ペロブスカイト太陽電池用の材料が蛍光体として優れている特性をもつことが発見された。その後、完全無機ペロブスカイト $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) QDs が発表され、その発光色の純度が高く、広色域ディスプレイに適していることが報告された。しかし、この材料も Pb の毒性や、湿気・熱・光などに対する安定性の面で問題を抱えている。上述のいずれの QDs 周囲には有機配位子 (リガンド) が吸着しており、合成時に粒子の成長を抑制したり、凝集を防止したりするように設計されている。このリガンドが光照射や加熱によって脱離することが QDs の安定性が低い原因のひとつになっている。このような背景のもと、環境親和性が高く、安定性の高い発光材料が求められている。

2. 研究の目的

研究代表者は、資源として豊富に存在する炭素材料から発光するカーボンドット (CDs) を作製することに着目した。本研究目的は、高色純度かつ高効率で発光する CDs を作製する指針を構築することである。このアプローチとして、非水溶媒中で芳香族化合物原料を重合して CDs を合成することを検討する。さらに表面修飾や周囲環境が発光特性に与える影響を調べ、発光特性を制御した先進的な液相合成法を開拓する。

3. 研究の方法

(1) x -フェニレンジアミン (PD) ($x = o, m, p$) をジフェニルエーテルに投入し、250 °C で 4 h 加熱還流処理を施した。ヘキサンを加えて遠心分離によって生成物を回収し、自然乾燥して CDs x -PD を得た。これを 8 種類の溶媒 (トルエン、クロロホルム、アセトン、 N,N -ジメチルホルムアミド、エタノール、ベンジルアルコール、メタノール、水) に分散させ、CDs 分散液を得た。

(2) p -PD をジフェニルエーテルに投入し、250 °C で y h ($0.5 \leq y \leq 8$) 加熱還流処理を施した。ヘキサンを加えて遠心分離によって沈降物を回収し、自然乾燥して CDs を得た。これをメタノール、1-デカノールおよび重水素化メタノールに分散させ、CDs 分散液を得た。

(3) p -PD を投入したジフェニルエーテルを 250 °C で 8 h 加熱還流し、遠心分離で CDs を得た。つぎに、CDs をデカン酸 (DA) またはパーフルオロデカン酸 (PFDA) に加えて 170 °C で 4 h 加熱還流し、それぞれ遠心分離またはロータリーエバポレーターで精製し、DA-CDs および PFDA-CDs を得た。これをクロロホルムおよびメタノールに分散させた。

(4) フロログルシノール (PG) を 1,2-ペンタンジオールに投入し、180 °C で 6 h 加熱を行った。この際、系外へ水が除去されるように還流冷却器を使用しなかった。その後、水を用いて透析による精製を行った後、遠心分離により沈降物を回収した。つぎに、ロータリーエバポレーターで水を除去して PG-CDs を得た。これを水、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、ジメチルスルホキシド、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドンの 7 種類の溶媒に分散させた。

(5) PG および 4,6-ジアミノレソルシノール二塩酸塩 (DAR) を 1,2-ペンタンジオールに溶解し、180 °C で 6 h 加熱した。その際、脱水反応により生じた水を放出させるために還流冷却器を使用しなかった。透析、遠心分離、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、ロータリーエバポレーターによる精製・回収を行い、PG-CDs および DAR-CDs を得た。また、両者をエタノールに分散させた。

4. 研究成果

(1) 原料の *p*-PD をトルエン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、エタノールおよびメタノールに溶解した各溶液は青色蛍光を示したが、それ以外の溶媒では蛍光を示さなかった。*o*-PD および *m*-PD を 8 種類の溶媒に溶解した各溶液はいずれも蛍光を示さなかった。これに対し、Fig. 1 に示すように、CDs *p*-PD の 8 種類の分散液は、365 nm の UV 照射下で緑から赤までの蛍光色を示した。最適励起波長で観測した CDs *o*-PD の蛍光ピークは溶媒に依存して 505 nm から 577 nm までシフトした。一方、CDs *m*-PD の蛍光ピークは 532 nm から 635 nm までシフトした。同様に、CDs *p*-PD の蛍光ピークは 538 nm から 635 nm までシフトした。CDs *o*-PD の範囲は他の CDs に比べて短い波長域であった。Fig. 2 に示すように、蛍光ピークエネルギーは、分散媒の極性と水素結合を考慮して定義された固有のパラメータ $E_T(30)$ に対して直線的に減少し、正の蛍光ソルバトクロミズムを示した。ただし、CDs *o*-PD のみ他の CDs とは異なる直線関係が見られた。CDs *m*-PD と CDs *p*-PD は同じ挙動を示したが、CDs *m*-PD の蛍光は弱かった。CDs *o*-PD、CDs *m*-PD および CDs *p*-PD のメタノール分散液における蛍光量子収率 (PLQY) は、それぞれ 7.0%、0.8% および 14.7% であった。



Fig. 1 CDs *p*-PD 分散液の外観写真 .

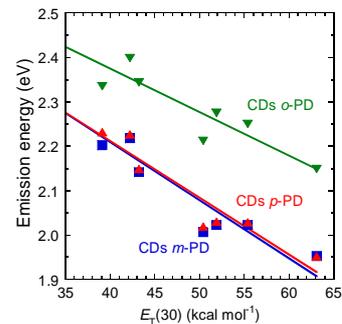


Fig. 2 $E_T(30)$ に対する蛍光ピークエネルギーの変化 .

(2) Fig. 3 に反応時間に対する CDs *p*-PD 分散液の PLQY の変化を示す。メタノール分散液の PLQY が最大 18% であったのに対し、1-デカノール分散液では 25%、重水素化メタノール分散液では 36% まで向上した。この原因として、1-デカノールでは、炭素鎖の長いアルコール分子が CDs 表面に吸着することによって、CDs 間の距離が長くなり、濃度消光が抑制されたことが推察される。重水素化メタノールでは、OH 基の水素を重水素で置換することで、OH 基振動を介した非放射緩和過程が抑制されたと推察される。

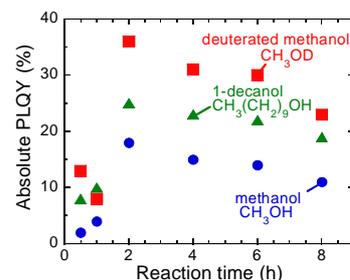


Fig. 3 反応時間に対する CDs *p*-PD 分散液の PLQY の変化 .

(3) DA-CDs および PFDA-CDs の FT-IR スペクトルには、CDs の FT-IR スペクトルに見られなかった C=O 伸縮振動、アミド結合の N-H 伸縮振動、およびアルキル基の C-H 伸縮振動またはパーフルオロアルキル基の C-F 伸縮振動の吸収ピークが見られた。これより、DA および PFDA はアミド結合で CDs 表面を修飾していると推察される。Fig. 4 に示すように、CDs 分散液は正の蛍光ソルバトクロミズムを示し、クロロホルム分散液に対してメタノール分散液は蛍光ピークが 55 nm レッドシフトした。DA-CDs 分散液の蛍光ピークのレッドシフトは 3 nm であった。蛍光ソルバトクロミズムは、分散媒と CDs 表面の双極子の相互作用に起因する。このため、DA-CDs で蛍光ソルバトクロミズムによる蛍光ピークのレッドシフトが減少した原因として、(i) 長鎖アルキル基の立体障害によって分散媒の CDs 表面への接近が阻害されたことと、(ii) 分極の小さいアルキル基の導入によって CDs 表面の分極が減少したことが考えられる。PFDA-CDs 分散液では、蛍光ソルバトクロミズムによる蛍光ピークのレッドシフトは 37 nm であった。このように、シフト幅が DA-CDs < PFDA-CDs < CDs の順序となった。この原因として、PFDA で修飾すると、(i) 電子求引性のパーフルオロアルキル基の導入により CDs 表面の分極が増大し、C-F 結合を介して分散媒と CDs 表面の双極子が相互作用したことと、(ii) 立体障害によって分散媒の CDs 表面への接近が阻害されたこと、すなわち、シフト幅を増大と減少させる 2 つの要因が作用したことが考えられる。

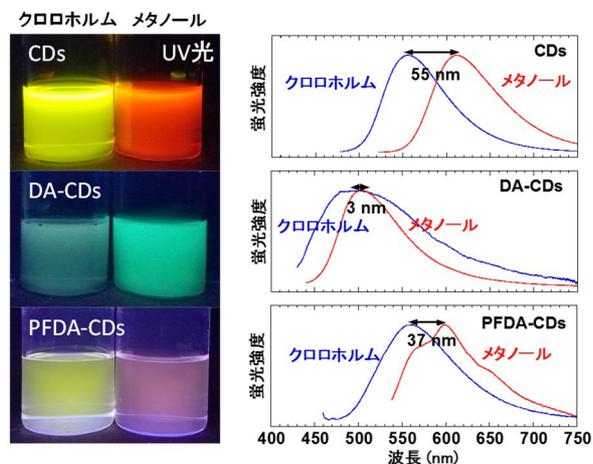


Fig. 4 分散液の外観と蛍光スペクトル .

(4) 開放反応場での合成によって、フロログシノール分子間の脱水縮重合反応が促進されたことで、グラフェンの秩序構造および一様な官能基 (OH 基) を有する PG-CDs が作製された。この疎水性の π 共役系グラフェン構造および親水性の OH 基によって、Fig. 5 に示すように、PG-CDs は 7 種類の異なる極性の溶媒に分散し、HOMO-LUMO 間の遷移に帰属される励起・蛍光ピークは、分散媒の極性が小さくなるほど長波長側にシフトした。Fig. 6 に示すように、蛍光ピークエネルギーは、溶媒の極性を示すパラメーター $E_T(30)$ に対して直線的に増加した。これより、CDs が負の蛍光ソルバトクロミズムを示すことが明らかにされた。PG-CDs の蛍光ピーク波長は 463 nm から 511 nm まで調節できた。青色および緑色の狭帯域蛍光は励起波長に非依存であり、それぞれの半値幅は 30 nm および 27 nm、その PLQY は 51% であった。

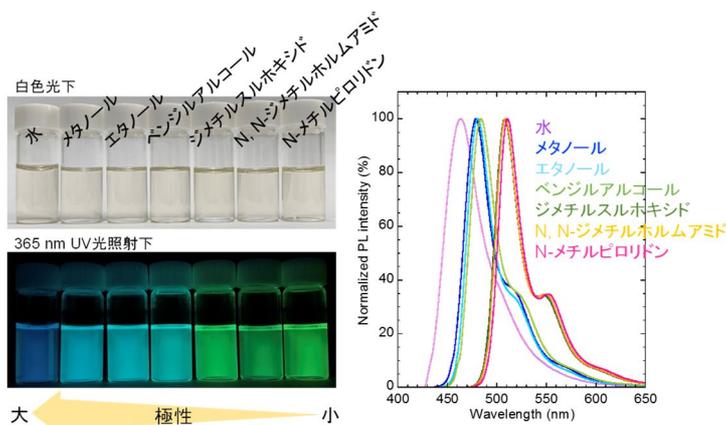


Fig. 5 PG-CDs 分散液の外観と蛍光スペクトル .

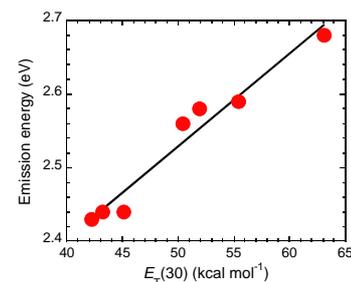


Fig. 6 $E_T(30)$ に対する蛍光ピークエネルギーの変化 .

(5) TEM 観察によると、PG-CDs および DAR-CDs の平均粒子径はそれぞれ 1.7 ± 0.5 nm および 2.2 ± 0.7 nm であり、グラフェンの (100) 面間隔に対応する格子縞が見られた。PG-CDs および DAR-CDs のエタノール分散液は、365 nm UV 照射下ではそれぞれ青色および赤色に発光した。HOMO-LUMO 間の電子遷移に帰属されるシャープな蛍光ピークが、PG-CDs では 481 nm に、DAR-CDs では 593 nm に観測された。それぞれの PLQY は 64% および 31% であった。DAR-CDs の XPS スペクトルの $N 1s$ ピークは、 $-NH-$ と NH_2 に帰属されるピークから構成され、ピーク面積比より窒素の多くが NH_2 基として導入されたことがわかった。密度汎関数法によって PG と DAR の脱水縮合した分子の吸収スペクトルを計算した。その結果、 NH_2 基の導入により HOMO-LUMO 間の電子遷移に帰属される吸収ピークがレッドシフトすることがわかった。以上より、蛍光ピークのレッドシフトは DAR-CDs の量子サイズ効果および NH_2 基の導入に起因すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 磯 由樹, 磯部 徹彦	4. 巻 55(11)
2. 論文標題 新たなナノ蛍光体の台頭 ペロブスカイトナノ結晶とカーボンドット	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 796 ~ 799
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Taishu Yoshinaga, Momoka Shinoda, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe, Akihiro Ogura, Ken-ichi Takao	4. 巻 6
2. 論文標題 Glycothermally Synthesized Carbon Dots with Narrow-Bandwidth and Color-Tunable Solvatochromic Fluorescence for Wide-Color-Gamut Displays	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1741 ~ 1750
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c05993	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 磯 由樹, 磯部 徹彦	4. 巻 76(3)
2. 論文標題 新しい蛍光体材料カーボンドットとは? 緑色や赤色に発光するナノ炭素材料	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学	6. 最初と最後の頁 68 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Rina Sato, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe	4. 巻 35
2. 論文標題 Fluorescence Solvatochromism of Carbon Dot Dispersions Prepared from Phenylendiamine and Optimization of Red Emission	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 15257-15266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.LANGMUIR.9B02739	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 Kohei Sato, Rina Sato, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe	4. 巻 56
2. 論文標題 Surface Modification Strategy for Fluorescence Solvatochromism of Carbon Dots Prepared from p-Phenylenediamine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2174-2177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC09333H	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 -

〔学会発表〕 計6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 佐藤 里奈, 磯 由樹, 磯部 徹彦
2. 発表標題 分散媒がフェニレンジアミン誘導カーボンドットの蛍光特性に与える影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 康平, 佐藤 里奈, 磯 由樹, 磯部 徹彦
2. 発表標題 p-フェニレンジアミン誘導カーボンドットの表面修飾が蛍光特性に与える影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Rina Sato, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe
2. 発表標題 Improved Red Photoluminescence of p-Phenylenediamine-Derived Carbon Dot Dispersions by Optimizing Reaction Time and Solvents
3. 学会等名 International Symposium on Luminescent Materials Phosphor Safari 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohei Sato, Rina Sato, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe
2. 発表標題 Emission Color Tuning of p-Phenylenediamine-Derived Carbon Dots by Surface Modification
3. 学会等名 International Symposium on Luminescent Materials Phosphor Safari 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 康平, 磯 由樹, 磯部 徹彦
2. 発表標題 表面修飾によるp-フェニレンジアミン誘導カーボンドットの蛍光ソルバトクロミズムの制御
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片上 凜香, 佐藤 康平, 磯 由樹, 磯部 徹彦, 小椋 章弘, 高尾 賢一
2. 発表標題 フロログルシノールおよび4,6-ジアミノレソルシノール二塩酸塩から合成したカーボンドットの蛍光特性の比較
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

慶應義塾大学 理工学部 応用化学科 光機能材料デザイン研究室 ホームページ
<https://www.applc.keio.ac.jp/~isobe/>

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 分 担 者	磯 由樹 (Iso Yoshiki) (00769705)	慶應義塾大学・理工学部(矢上)・講師 (32612)	

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