

高効率炭素ドット蛍光体の開発

林 孝星*¹⁾ 渡辺 洋人*¹⁾ 緒明 佑哉*²⁾ 今井 宏明*²⁾

Development of high efficiency fluorescent carbogenic dots

Kosei Hayashi*¹⁾, Hiroto Watanabe*¹⁾, Yuya Oaki*²⁾, Hiroaki Imai*²⁾

キーワード：炭素ドット，蛍光体

Keywords：Carbogenic dots, Fluorescent substances

1. はじめに

照明，ディスプレイなどに用いられる蛍光体には，高い発光効率(=蛍光量子収率)と発光波長選択性が求められる。無機量子ドットは30–50%の高い蛍光量子収率と粒径制御による任意の発光波長選択性を併せ持つ蛍光体として注目されている。しかしながら，Cd，Se，Teといった規制対象元素や希少元素を主成分とすることから，無害で安価な代替材料が求められている。

近年，シングルナノメートルサイズの炭素ドット⁽¹⁾が蛍光体として機能することが明らかになり，安心・安全な次世代の蛍光体として注目されている。炭素ドットの合成法には，煤の透析による分離，グラファイトターゲットを用いたレーザーアブレーション法といった報告があるが，いずれも生産性とサイズ制御性で問題を有している⁽²⁾。一方，多孔質材料の細孔空間を炭素ドットの合成場とする方法も報告されている。この方法は，合成の簡便さと量産性が良いという利点がある⁽³⁾。しかし，この報告で用いられたメソポーラスシリカの平均細孔径は約4 nm程度と大きく，細孔径の分布が広いこと，得られた炭素ドットの発光効率は23%と低く，発光波長は励起光波長に依存して変化していた。このように，炭素ドット蛍光体には，最適な合成方法・粒径制御法などが確立されていないため，発光効率の向上や単一波長での発光に課題がある。

そこで我々は，①メソポーラスシリカ(MPS)より平均細孔径が小さく，かつ制御された細孔を持つ多孔質シリカ(スーパーマイクロポーラスシリカ，以下SMPSという)⁽⁴⁾を鋳型として使用する。②炭化反応のモニタリングに熱重量・示差熱同時測定装置(以下，TG-DTAという。)を使用する。という2点について検討し，炭素ドットの粒径制御と合成方法の最適化による炭素ドット蛍光体の発光効率の向上と単一波長での発光の実現を目指した。

2. 実験方法

実験手順の概要を図1に示す。SMPSの細孔内に前駆体を浸漬させ，炭化を行い，合成した炭素ドットの発光特性評価を行うという手順で実験を行った。

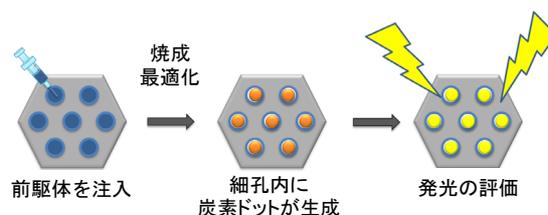


図1. 実験手順の概要

2.1 炭素ドット蛍光体の合成と炭化温度の最適化

前駆体には0.6 M クエン酸水溶液を使用した。平均細孔径の異なる4種類の鋳型シリカゲル(表1)にそれぞれ前駆体を浸漬させ，一昼夜静置した。過剰の前駆体をろ別した鋳型シリカゲルの表面をエタノールで洗浄し，焼成前試料を得た。

表1. 使用したSMPSの平均細孔径

鋳型シリカゲル	平均細孔径 (nm)
C6VSMPS	0.82
C6SMPS	1.12
C16MPS	2.82
C18MPS	3.27

焼成前試料について，表2に示す条件でTG-DTA測定を行い，炭化温度を決定した。また，同試験を用いて所定の温度まで加熱することにより，炭素ドット蛍光体を得た。

表2. TG-DTAの測定条件

試験機	: DTG-60 (島津製作所製)
雰囲気	: 空気
ガス流量	: 50 ml/min
セル	: アルミニウムセル
基準物質	: α -アルミナ
加熱速度	: 10 °C/min

2.2 炭素ドット蛍光体の発光量子収率測定 2.1で合成した炭素ドット及び合成した炭素ドットにNaClの飽和水

事業名 平成24年度 基盤研究

*¹⁾ 材料技術グループ*²⁾ 慶應義塾大学理工学部

溶液を滴下したものの蛍光量子収率を測定した。測定には、絶対 PL 量子収率測定装置 C9920-02G (浜松ホトニクス株式会社製) を使用した。

3. 結果と考察

図 2 に 0.6 M クエン酸水溶液を浸漬した平均細孔径が 3.0 nm の C18MPS の熱分析結果を示す。平均細孔径の異なる他の 3 つの鋳型シリカゲルの場合にも、同様の結果が得られた。得られた DTA 曲線には発熱ピークが 3 つ観測された。これらの発熱ピークはクエン酸の炭化反応に起因し、複雑な化学反応を伴いながら 3 段階で炭化していくと考えられる。そこで、焼成温度の候補として、各炭化反応が完了する温度の 287 °C、400 °C 及び 455 °C の 3 点に着目した。焼成した炭素ドット蛍光体の蛍光量子収率は、それぞれ 287 °C で 9 %、400 °C で 18 %、455 °C で 15 % であった。この結果から、二段階目の炭化が完了する 400 °C が最適炭化温度であると判断し、二段階目の炭化が完了する温度で焼成した炭素ドット蛍光体について以下の検討を行った。

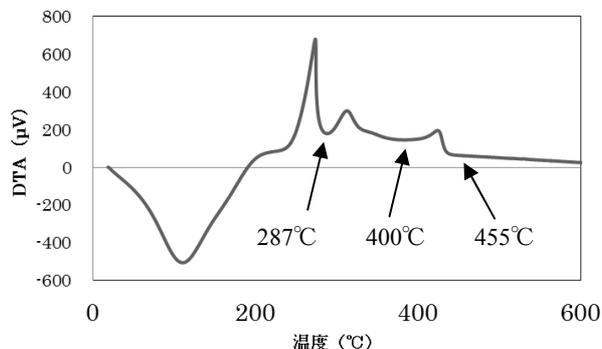


図 2. 0.6 M クエン酸水溶液を浸漬した C18MPS の DTA 曲線

それぞれの鋳型で合成した炭素ドット蛍光体の蛍光量子収率測定の結果を図 3 に示す。炭素ドット蛍光体の蛍光量子収率は鋳型細孔径が小さくなると共に上昇し、平均細孔径 0.82 nm の C6VSMPS を鋳型に用いた時、最大の蛍光量子収率 24 % を示した。鋳型細孔径に応じて炭素ドットの粒径が小さくなっていると考えられる。先行研究⁽³⁾ではアルカリ金属イオンの添加は発光効率の上昇をもたらすと報告されている。本研究においても NaCl 溶液の添加により発光効率は大きく上昇し、C6VSMPS を鋳型に用いた時、無機量子ドット蛍光体の蛍光量子収率に匹敵する 40 % に達した。また、NaCl 添加による発光効率の上昇幅はサブナノ細孔で合成した試料においてより顕著になった。炭素ドット蛍光体の発光効率は、鋳型細孔径の減少により上昇し、特にサブナノ領域で大幅に向上することが分かった。

次に、細孔径 1.12 nm の C6SMPS を鋳型に用いて合成した炭素ドット蛍光体の発光波長の励起波長依存性を図 4 に示す。この炭素ドット蛍光体は 250-360 nm の励起波長範囲で一定の発光ピーク波長 460 nm を示し、半値幅も全ての励起波長で約 100 nm に収まっている。すなわち、炭素ドット蛍光体においても単一波長での発光が可能であることがわかった。これは、制御された細孔を持つ SMPS を鋳型に用

い、合成方法を最適化したことによって、粒径の均一な炭素ドット蛍光体が合成された結果と考えている。

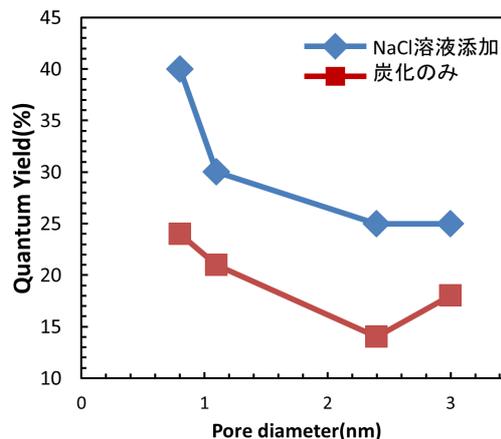


図 3. 炭素ドット蛍光体の蛍光量子収率と鋳型細孔径の関係

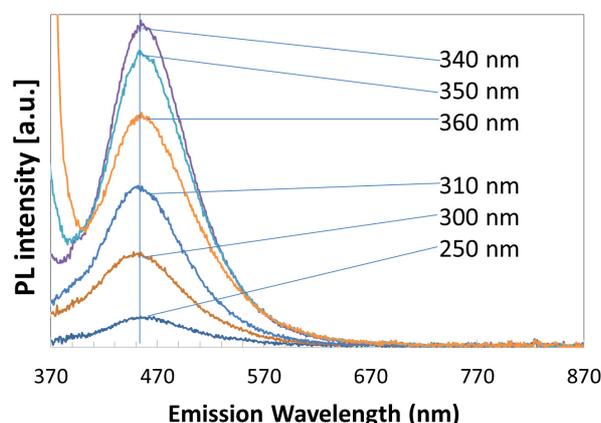


図 4. 発光波長の励起波長依存性
凡例は励起波長

4. まとめ

本研究では、SMPS を鋳型にし、TG-DTA で最適炭化温度を決定することで、炭素ドット蛍光体の高発光効率化を達成した。この蛍光体は近紫外線を吸収して青色発光する。また、蛍光発光する SMPS 粒子や SMPS 薄膜として、応用が期待できる。鋳型から取り出しても発光するので、現行の蛍光体を代替する塗料などに応用できる。

(平成 26 年 7 月 7 日受付, 平成 26 年 8 月 18 日再受付)

文 献

- (1) X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker and W. A. Scrivens: "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, No.40, pp.12736-12737 (2004)
- (2) S. N. Baker and G. A. Baker: "Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.49, No.38, pp.6726-6744 (2010)
- (3) J. Zong, Y. Zhu, X. Yang, J. Shen and C. Li: "Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors", *Chem. Commun.*, Vol.47, No.2, pp.764-766 (2011)
- (4) PCT/JP2011/054928