

低エネルギー紫外線で励起可能なナノカーボン系白色発光体の開発

名古屋工業大学 川崎晋司

1. はじめに

図1に示すのは規則細孔構造を有するメソポーラスカーボン-シリカ複合体を合成したのち、酸化処理を行った試料のホトルミネッセンススペクトルである。[1,2] 炭化処理温度により、スペクトルのピーク位置は変化するもののいずれも可視光全域に広がったものになっている。特に図1(b)で示したものは太陽光のスペクトル(5600 K程度の黒体輻射スペクトル)にきわめて類似している白色再現性の良いものである。ひとつの材料でこのようにうまく白色を出すことができ、かつ希土類元素はもとより一切の金属元素を含まない面白い無機蛍光材料である。また、処理条件によって色味の制御が可能であり、暖色系、寒色系の白色といったスペクトルを得ることができる(図1)。ただし、この新しい発光体の発光メカニズムは明らかではない。メカニズムを明らかにし、目的に応じた合成方法の最適化を行うことを本研究の目的とする。

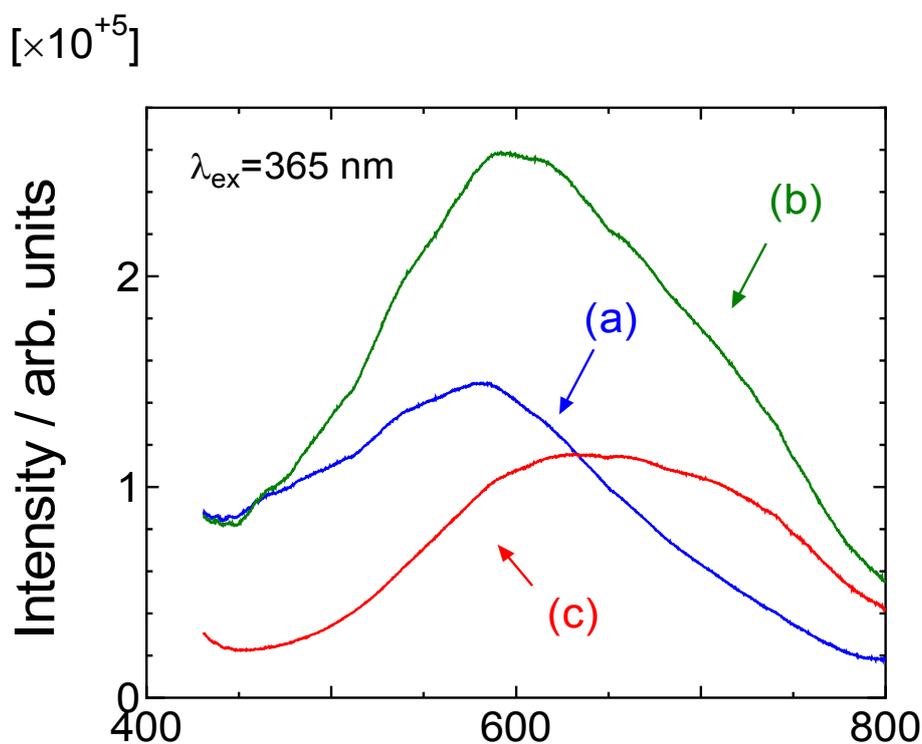


図1 炭化処理温度の異なる (a:600°C, b:800°C, c:1200°C) 3種のメソポーラスカーボン-シリカ複合体の発光スペクトル。

2. 規則性ナノ細孔材料の構造解析手法の開発

さきに示したように規則細孔構造を有するメソポーラスカーボン-シリカ複合体をいったん合成したのち、酸化処理を行いカーボンを取り除いていく過程で発光特性が発現する。この一連の処理過程でメソポーラスカーボンの骨格構造、細孔構造は大きく変化する。この処理過程の構造変化を精密にとらえることができれば、発光材料の構造最適化に有効である。

さて、一般に規則正しい細孔構造を有する多孔体は骨格構造が非晶質であっても細孔の規則配置に起因する X 線回折が明瞭に観測される。この回折図形からは細孔の中心間距離のみが議論され、細孔サイズはガス吸着法など他の手法により見積もられることが一般的である。つまり、回折線の位置のみが利用され、回折強度は一般には解析されない。ガス吸着法は細孔径を見積もるうえで有用な手法であるが測定環境が限定され、高温下での連続的な構造変化を捉えるようなことは困難である。

一方、もし X 線回折図形から細孔構造を得ることができれば、X 線回折実験はさまざまな環境下で実施することができ、今回必要としている高温下の構造解析にも利用することができる。ここでは規則細孔多孔体の X 線回折強度を理論的に導き、細孔径などの構造情報を解析可能かどうかを検討する。

二次元六方対称性をもつメソポーラス材料の XRD パターンでは $hk0$ 回折線のみが観測される。単位格子の構造因子を $F(q)$ 、ローレンツ因子を $L(q)$ 、 $hk0$ 回折線の多重度を M_{hk0} 、回折線のピーク形状を表す関数（ラウエ関数）を $G_{hk0}(q)$ とすると、散乱ベクトル q ($= 4\pi \sin\theta / \lambda$, θ : 散乱角, λ : X 線の波長) における粉末 X 線回折の強度 $I(q)$ は、

$$I(q) \propto |F(q)|^2 L(q) \sum_{h,k} M_{hk0} G_{hk0}(q)$$

と表せる。本研究では、十分に長い円柱状の細孔（半径 R ）が、中心間距離 a で六方配列している構造モデルについて構造因子の計算を行った。その結果、多孔体骨格が平均的な原子散乱因子 $f_a(q)$ で近似できる一様な構造（アモルファス）であるとすると、

$$F(q) \propto f_a(q) \frac{R J_1(qR)}{q}$$

と表現できることを発見した。ここで J_1 は 1 次の第 1 種ベッセル関数である。上記の関係式をもとに、ラウエ関数をブラッグ位置にピークをもつガウス関数で近似することで理論的な回折プロファイルをシミュレーションした。

実試料を用いた XRD パターンの測定は、ブロックコポリマー系界面活性剤（hexadecyltrimethylammonium bromide, Pluronic P123, または Pluronic F127）のミセルを鋳型として合成したメソポーラスシリカおよびメソポーラスカーボンについて行った。試料は乳鉢でよく粉砕してからガラスキャピラリーに封入し、透過法で測

定を行った。実験で得られた回折パターンについては、偏光因子と空気散乱の影響を取り除くための補正を行った。

実験で得られた回折線の強度比から細孔サイズを精度よく見積もることができることを確認した。一例として、メソポーラスシリカにおける実測結果とシミュレーションパターンの比較を図2に示す。[3] シミュレーションパターンが実験で得られた回折図形の特徴をよく再現していることがわかる。現在、白色発光体が形成される処理条件下での細孔構造変化をこの方法により求めている。

さきに述べたように、この新しく開発した X 線回折図形の精密解析により細孔径を決定する方法はさまざまな環境下で実施できる。また、単に細孔径を決定することができるだけでなく、回折強度が骨格部分の密度と細孔内部の密度の差に起因することから細孔内部の密度変化を調べるようなことも可能である。したがって、細孔内部での反応をその場 X 線回折実験でとらえることにより、反応の進行を逐次的に解析することができる。このことを利用して次世代蓄電池の電極材料として期待される硫黄を細孔内部に保持したメソポーラスカーボン電極がリチウムイオンを蓄える過程を実験的にとらえることを計画している。

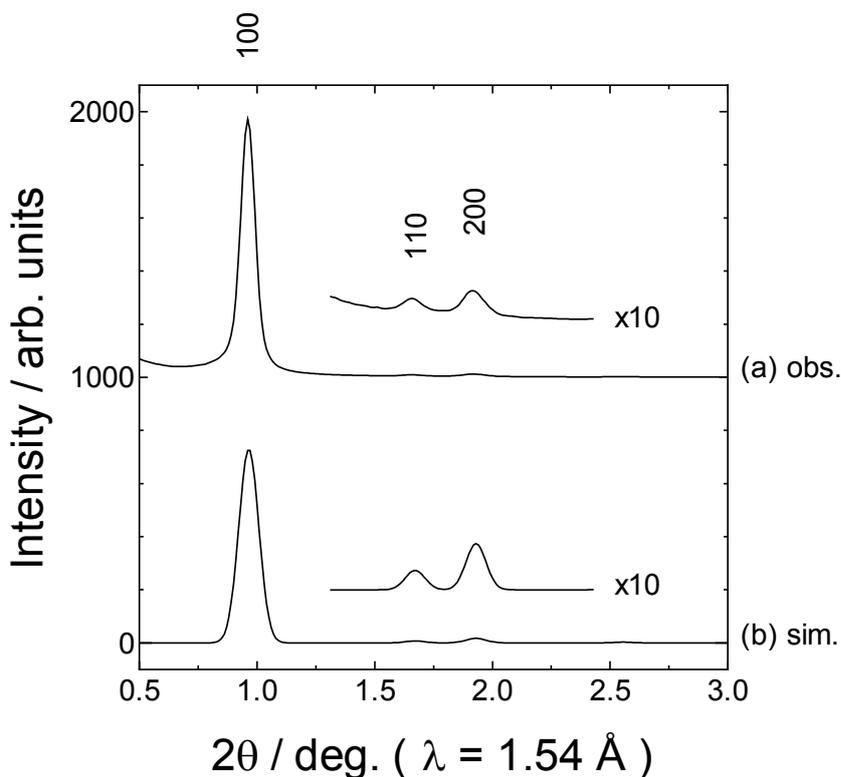


図2 (a) 観測、(b) シミュレートしたメソポーラスカーボンの X 線回折図形。

3. 芳香族小分子からのグラフェンフラグメント合成

前節で述べたように、メソポーラスカーボン-シリカ発光体は、酸化処理を行ってカーボン量をきわめて低くしたときに発光特性が発現する。このとき複合体におけるカーボンのサイズはきわめて小さくなっていることが予測される。発光特性発現がこの小さなカーボンフラグメントと関係しているのではないかと考えるのは一つの有力な仮説である。この仮説を検証するため、構造をはっきりと識別できるグラフェン様分子を合成し、その発光特性を調べる研究を実施した。

まず、ベンゼン環が5つ並んだペンタセンの重合反応を行った。ペンタセン粉末をガラス管に真空封管し加熱処理を行った。真空中 325°C で加熱することでペンタセンが脱水素重合し 2 量体から 8 量体が高い収率で生成することを確認している (図 3)。[4,5]

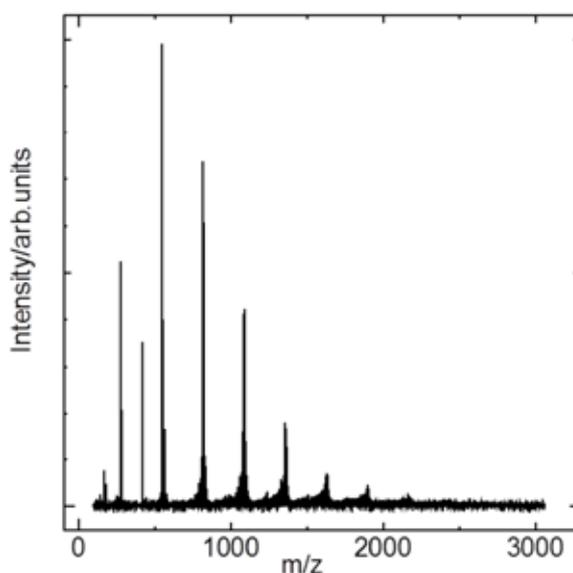


図 3 ペンタセンを脱水素重合させてできた生成物のマスペクトル。
8 量体まで明瞭に観測されている。

ペンタセンの熱重合反応において反応条件により蛍光を示す生成物が多量生成することが判明した。この生成物の詳細な構造や組成については現時点で確定できていないが代表的なものとして緑色蛍光を示すものと青色蛍光を示すものがある。これらだけを取り出してマスペクトルを測定したところ前者はジヒドロペンタセン(DHP)類似のもの、後者は脱水素が不完全な重合体であることがわかった (図 4)。これらの構造、組成を明確にすることによりメソポーラスカーボン-シリカ白色発光体の発光メカニズムの理解が進むものと期待している。しかし、白色発光体においては赤色蛍光成分も相

当程度含まれており、この赤色蛍光成分がどのようなものから生じているかを明らかにすることが今後の課題である。図5に重合温度をさまざまに変化させたときの重合物のマスペクトルと発光スペクトルを示す。多様な発光特性が確認できることからこれらの構造を丹念に調べることで目的を達成できるのではないかと期待している。

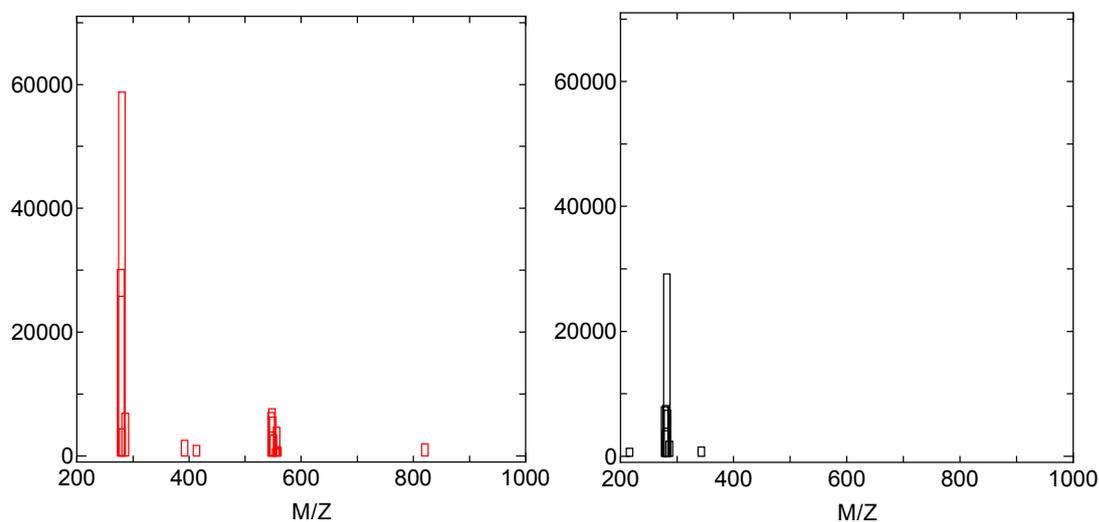


図4 ペンタセン重合体のうち、緑色蛍光を示すもの（左）と青色蛍光を示すもの（右）のマスペクトル。

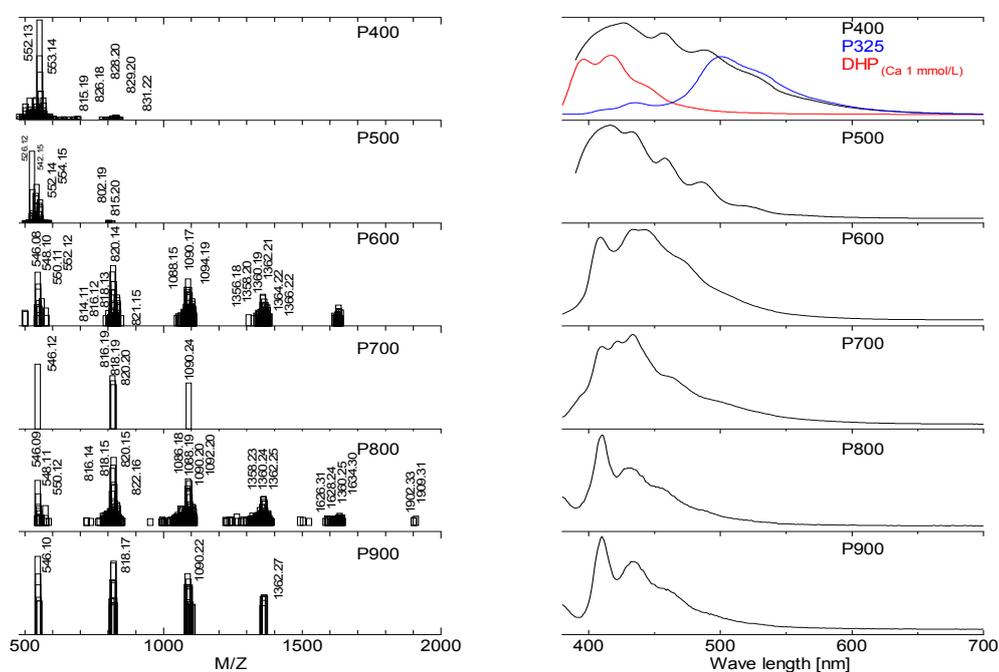


図5 重合温度をさまざまに変化させたときの重合物のマスペクトルと発光スペクトルを示す。

4. おわりに

本研究により以下のことを行った。

- (1) 規則性多孔質材料の X 線回折図形のシミュレーションにより、細孔中心間距離だけでなく同時に細孔径を決定できることを示した。従来のガス吸着法により求めた細孔径と本方法で求めた細孔径には系統的な差が確認された。この解析法により、メソポーラスカーボン-シリカ白色発光体の発光特性発現にいたるまでの細孔構造変化を明らかにすることが可能となり、発光メカニズムの解明に資するものと期待できる。
- (2) メソポーラスカーボン-シリカ白色発光体の発光中心のひとつの候補としてカーボンのナノフラグメントを考えることができる。この仮説を検証するため、芳香族小分子の脱水素重合を実施し、重合体の発光特性を調べた。予測通り、重合形態によりさまざまな発光特性を有することが明らかになった。しかしながら、メソポーラスカーボン-シリカ白色発光体に相当程度含まれる赤色蛍光成分の発光源はいまだ不明であり、その特定が今後の課題である。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を得て実施いたしました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- [1] White Light Photoluminescence from Mesoporous Carbon-Silica Nanocomposites, Y. Ishii, A. Matsumura, Y. Ishikawa, S. Kawasaki, *Jpn J. Appl. Phys.*, 50, 01AF06-1-4, (2011).
- [2] White light emission from amorphous silicon-oxycarbide materials, Y. Ishikawa, K. Sato, S. Kawasaki, Y. Ishii, A. Matsumura, S. Muto, *physica status solidi (a)*, 209, 1022-1025, (2012).
- [3] Pore Size Determination in Ordered Mesoporous Materials Using Powder X-ray Diffraction, Y. Ishii, Y. Nishiwaki, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki, *J. Phys. Chem. C*, 117, 18120-18130, (2013).
- [4] Fusing Treatment of Pentacenes: Toward Giant Graphene-Like Molecule, Y. Ishii, T. Sakashita, S. Kawasaki, H. Kato, and M. Takatori, *Materials Express*, 1(1), pp. 36-42, (2011).
- [5] Facile bottom-up synthesis of graphene nanofragments and nanoribbons by thermal polymerization of pentacenes, Y. Ishii, H. Song, H. Kato, M. Takatori, S. Kawasaki, *Nanoscale*, 4, 6553-6561, (2012).