

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京工業大学 物質理工学院	助教	織田 耕彦

研究テーマ

環境と調和する可視発光ZnOドットの創出に向けたCO₂空間の設計

研究報告

1. 研究の背景と目的

酸化亜鉛 (ZnO) は日焼け止めや白色塗料など身近に利用されているが、量子化することで欠陥構造に起因した可視発光特性が発現するため、GaやInといった希少元素に代わる次世代のクリーンな発光材料として、生体イメージング材料・ディスプレイ材料としての応用も期待されている。一方で、量子ドットを合成する現在主流のHeat-up法や水熱法は、300°C以上の高温域の利用が不可欠であるため、粒子の結晶化がいち早く進行し、欠陥構造の導入や制御が困難な点が懸念される。これらに対して、本研究は超臨界CO₂を用いた合成技術に着目した。超臨界流体は分子の運動が激しい高拡散場であり、核生成・結晶成長プロセスにおける非平衡性が大きいため、欠陥構造の導入に有利な媒体である。特にCO₂は31°Cという低温の臨界点を有するため、「高拡散×低温」という、欠陥導入と欠陥量の制御の双方において有利な条件を達成できる媒体である。更には、超臨界CO₂は脱圧のみで溶媒除去ができ、洗浄・乾燥媒体としても利用可能であるため、クリーンな反応場としても期待される。以上より本研究は、超臨界CO₂を用いた欠陥内包ZnOドットの合成と欠陥制御に基づいた可視発光特性の創出に向けて、ZnOの低温合成と量子化への展開を試みた。

2. 研究成果および考察

Fig. 1に示す耐圧容器に、所定量のZn(acac)₂・H₂O、有機修飾剤 (3-Butoxypropylamine) を封入したのちに、CO₂を送液することで昇圧した。その後、耐圧容器をオイルバスに投入し18 h反応させることで、ZnO粒子を合成した。反応後は0.5 MPa min⁻¹でCO₂を減圧することで、生成物を回収した。比較として、N₂雰囲気 (0.1 MPa or 30.0 MPa) での合成検討も同様に行った。回収物は2-methoxyethanolで洗浄し、24 h減圧乾燥行うことで粒子を得た。乾燥粒子はXRD, TEM, TEM-ED, FT-IR, TG, TG-MSによって分析し、その重量から、合成収率 (合成粒子の重量/ZnOの理論最大生成重量) も算出した。また、耐圧容器を高圧可視セルに変更することで、高圧CO₂下での相挙動を直接観察し、更には、UV-visも導入することで、高圧in-situ光吸収測定も実施した。

まず、有機修飾剤を用いない温度60°C条件下で、各雰囲気下 (CO₂ or N₂) でのZnO低温合成を試みた。その結果、全条件でZnO単相を得るとともに、その合成収率がCO₂圧力の増大とともに顕著に向上するという興味深い結果を得た (Fig.2左)。

一方で、N₂-30 MPa下では、ZnO収率が非常に低かった (Fig.2左)。これらの結果は、超臨界CO₂場がZnOの低温合成に有利であり、CO₂による反応駆動効果が存在することを指し示すものである。この効果を詳細に検証すべく、XRD, TG, TG-MS, FT-IR分析を行い、さらには超臨界CO₂場の相挙動を直接観察した (Fig.2右)。その結果、Fig.3に示すように、CO₂が固体状のZn(acac)₂・H₂Oの分子間に高速侵入し、Zn(CO)_x(CO₂)_y(acac)_z錯体を形成することで、ZnOの低温合成が可能になるという、新奇な反応駆動メカニズムを見出した。本結果は、「CO₂自

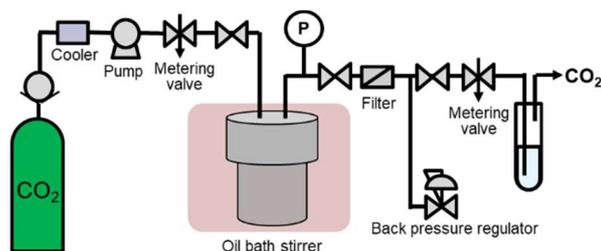


Fig.1 実験装置図

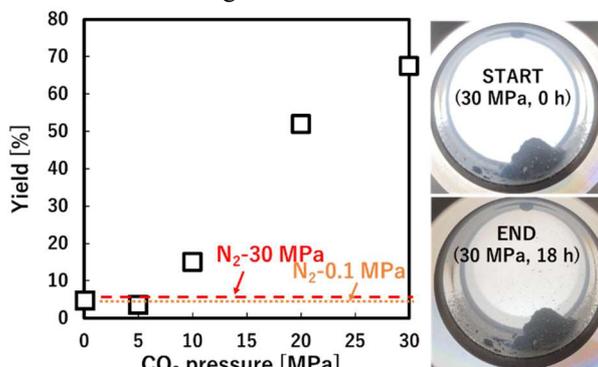


Fig.2 ZnO 収率の圧力依存性と相挙動変化

身による反応駆動」という点で、新たな学術領域の開拓に寄与するだけでなく、「CO₂のみを用いた無溶媒・低温合成」という点で、SDGsの実現を加速する技術的な意義も有している。既に本成果は、学術誌*RSC advance*にも掲載されている。

続いて、3-Butoxypropylamine (有機修飾剤) を超臨界CO₂場に共存させることで、ZnO粒子の量子化と可視発光特性の発現を試みた。その結果、Fig.4aに示すように、10 nm以下のサイズを有するZnO量子ドットの合成に成功した。また、高圧in-situ光吸収解析も実施した結果、超臨界CO₂場でZn(acac)₂と3-Butoxypropylamine が反応し、Zn(R-NHCOO)_xという有機金属錯体が形成されることで、ZnO量子ドットが合成されることが明らかとなった。一方で、合成ZnO量子ドットのHexane分散液をUVランプ (254 nm) に曝した所、明瞭な可視発光特性は確認できず (Fig.4b)、今後はより詳細な発光解析・材料設計が望まれる。

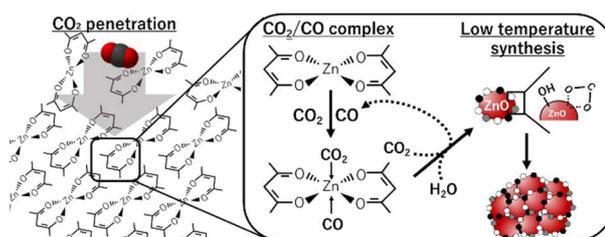


Fig.3 超臨界 CO₂下での ZnO 形成機構

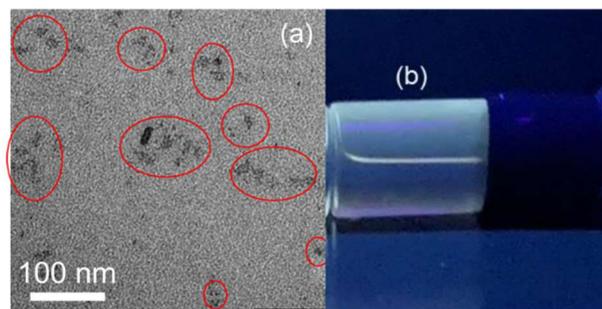


Fig.4 超臨界 CO₂合成した ZnO 量子ドットと発光特性

3. 将来展望

2. で述べたように、本研究課題を通じて、超臨界CO₂を活用したZnO粒子の低温合成に成功し、Zn(CO)_x(CO₂)_y(acac)_z錯体の形成というCO₂自身による反応駆動メカニズムを見出した。また、3-Butoxypropylamineを超臨界CO₂場に共存させることで、ZnO量子ドットの合成に成功し、高圧in-situ光吸収解析も実施することで、ZnO量子ドットの形成機構も明らかにした。これらの成果は、学術的独自性と波及効果に優れた研究成果であり、想定以上の研究進捗であると考えている。一方で、合成したZnO量子ドットにおいて、明瞭な可視発光特性が確認できていない点が現状の課題である。そこで今後は、超臨界CO₂を用いてZnO量子ドットの可視発光特性を創出しつつも、詳細な発光解析を実施することを想定している。具体的には、Cu(acac)₂、Fe(acac)₂を超臨界CO₂場に共存させることで、ZnO量子ドットの結晶内部にCu元素/Fe元素をドーピングする方針である。これらの元素ドーピングでは、ZnO量子ドットのバンドギャップが狭くなるため、可視発光特性の発現が期待できる。また現状では、Hexaneに分散したZnO量子ドットにUVランプを照射するという、非定量的な発光解析に留まっているため、固体対応の蛍光分光光度計を活用して、微小発光の定量解析を行う計画である。更には、固体対応の紫外可視分光光度計も活用して、ZnO量子ドットのバンド構造を解析することで、量子化に伴う励起波長変化を追跡する計画である。以上の検討を完遂することで、「CO₂による反応駆動効果」を生かした低温合成技術を確認し、環境調和型の量子ドット合成技術としての新たな技術領域を切り開く所存である。同時に、可視発光ZnOドットの合成プロセスとしての実現可能性も立証し、希少元素に依存しないLEDデバイスの創出に寄与する所存である。

4. 研究発表

【学会での発表】

1. 古屋 太志, 織田 耕彦, 下山 裕介, 高圧 CO₂ 物性駆動による ZnO 粒子の低温合成と微粒化への展開, 化学工学会第 54 回秋季大会, Y221, 福岡, 2023. (口頭発表)
2. Yasuhiko Orita, Keito Kariya, Yusuke Shimoyama, Formation mechanism of surface modified nanocrystals using controlled hydrolysis reaction in high-pressure CO₂, 6th International Conference on Materials Science & Nanotechnology, Rome, Italy, 2023. (Invited Speaker)
3. 古屋 太志, 織田 耕彦, 下山 裕介, 超臨界 CO₂ が駆動する酸化亜鉛微粒子の低温形成, 化学工学会新潟大会 2022, 新潟, D222, 2022. (口頭発表)
4. 織田 耕彦, 荻谷 啓杜, 池田 開, 古屋 太志, 下山 裕介, 表面修飾ナノ結晶のドライ合成に向けた超臨界 CO₂ 技術の開発, 化学工学会新潟大会 2022, B129, 新潟, 2022. (口頭発表)

【学会誌等への投稿】

1. Taishi Furuya, Yusuke Shimoyama, Yasuhiko Orita* “Low temperature synthesis of ZnO particles using CO₂-driven mechanism under high pressure” *RSC advances*, **14**, 5176-5183 (2024)
2. Yasuhiko Orita*, Keito Kariya, Thossaporn Wijakmatee, Yusuke Shimoyama “Formation mechanism of iron oxide nanoparticles using controlled hydrolysis reaction in supercritical carbon dioxide” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **664**, 131136 (2023).