

## 【助成 40-06】

### 超臨界 CO<sub>2</sub> が創出する量子空間欠陥に基づいた可視発光ドットの開発

研究者 東京工業大学物質理工学院 助教 織田 耕彦

#### 〔研究の概要〕

ZnO は紫外発光特性を有するワイドギャップ半導体であるが、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発光材料として期待されている。対して、本研究は超臨界 CO<sub>2</sub> 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。その結果、超臨界 CO<sub>2</sub> を活用した ZnO 低温合成に成功するとともに、Zn(CO)<sub>x</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(acac)<sub>z</sub> 錯体の形成という CO<sub>2</sub> 自身による新奇な反応駆動メカニズムを見出した。また、3-Butoxypropylamine (有機修飾剤) を超臨界 CO<sub>2</sub> 場に共存させることで、ZnO 量子ドットの合成にも成功し、高圧 in-situ 光吸収解析も実施することで、その形成機構も明らかにした。

#### 〔研究経過および成果〕

##### 1. 緒言

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 CO<sub>2</sub> 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いため、欠陥構造の導入に有利な媒体である。特に CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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. 研究経過及び成果

耐圧容器に、所定量の Zn(acac)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O、有機修飾剤 (3-Butoxypropylamine) を封入したのちに、CO<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup> で CO<sub>2</sub> を減圧することで、生成物を回収した。比較として、N<sub>2</sub> 雰囲気下 (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 減圧乾燥を行うことで粒子を得た。乾燥粒子は XRD, TEM, TEM-ED, FT-IR, TG, TG-MS 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。

まず、有機修飾剤を用いない温度 60°C 条件で、各雰囲気下 (CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) 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 CO<sub>2</sub> 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.1 左)。この結果は、超臨界 CO<sub>2</sub> 場が ZnO の低温合成に有利であり、CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 場の相挙動を直接観察した (Fig.1 右)。その結果、Fig.2 に示すように、CO<sub>2</sub> が固体状の Zn(acac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O の分子間に高速侵入し、Zn(CO)<sub>x</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(acac)<sub>z</sub> 錯体を形成することで、ZnO の低温合成が可能になるといふ、新奇な反応駆動メカニズムを見出した。本結果は、「CO<sub>2</sub> 自身による反応駆動」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、「CO<sub>2</sub> 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。本内容は現在、学術誌 *RSC advance* にて revision 中である。

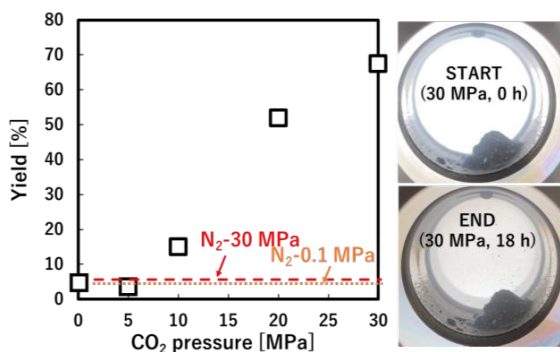


Fig.1 ZnO 収率の圧力依存性と相挙動

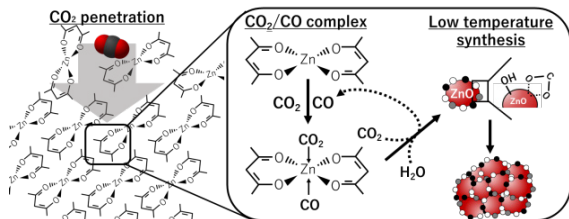


Fig.2 超臨界 CO<sub>2</sub> 下での ZnO 形成機構

続いて、3-Butoxypropylamine (有機修飾剤) を超臨界 CO<sub>2</sub> 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.3a 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、相挙動観察と高圧 in-situ 光吸収解析を実施することで、超臨界 CO<sub>2</sub> 場で Zn(acac)<sub>2</sub> と 3-Butoxypropylamine が反応し、Zn(R-NHCOO)<sub>x</sub> という有機金属錯体を形成することで、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.3b)、今後はより詳細な発光解析・材料設計が望まれる。

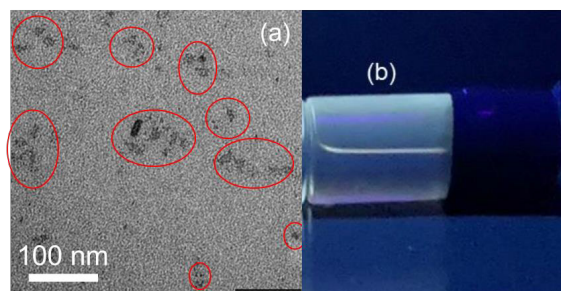


Fig.3 超臨界 CO<sub>2</sub> 合成した ZnO 量子ドットと発光特性

[発表論文]

1. **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).
2. Taishi Furuya, Yusuke Shimoyama, **Yasuhiko Orita\*** “Low temperature synthesis of ZnO particles using CO<sub>2</sub>-driven mechanism under high pressure” *RSC advance* [revision]