

補助事業番号 2019M-188

補助事業名 2019年度 植物由来のスマート照明開発に関する 補助事業

補助事業者名 広島大学 齋藤健一

1 研究の概要

本研究では、植物が有する強固かつフレキシブルなナノ構造を活用し、耐久性の高い量子ドットとそのLEDを開発する。具体的には、イネ科植物が有するシリカ(SiO_2)からナノシリコン(Si)を得て、耐久性向上と重金属フリーの量子ドットと量子ドットLEDを開発する。世界中に自生するイネ科植物をスマート光デバイスの基幹材料へ変換に挑む研究であり、SDGsの複数の目標に適合するのも大変意義深い。特に、シリカ(SiO_2)を多く含むもみ殻は、アジアを中心にその処理が問題となっている。2020年に47億ドルとも試算される量子ドット市場に対し、本成果が経済成長の一助となりうる可能性も秘める。生態系を保全し(農業廃棄物の活用)、公害を抑制し(カドミウム・鉛の代替物質)、持続可能な社会の形成において、明るい未来の形成につながる事が期待される。

2 研究の目的と背景

エネルギーの多極化と安定供給、これらの重要性が増していることは言うまでもない。経産省のエネルギー白書によると、国内使用電力の約1/3を電灯が占める。従って、照明の省電力化はエネルギー問題解決の一助にとどまらず、国や企業の支出削減にも極めて重要である。

LEDは、長寿命、高効率、低電力の光源として急速に普及し、2014年には青色LEDの研究・開発として、日本人研究者がノーベル物理学賞を受賞した。LEDの研究は最近30年で大きく発展し、1)紫外LED、2)溶液の塗布法で作る有機EL、3)量子ドットLED、これら三つが現在の大きなトピックである。この中でも、量子ドットLEDは、有機ELと並び次世代型LEDとして高い期待がある。その理由は、1)発光体の粒子サイズを変えるだけで青～赤のフルカラーを実現、2)高効率発光(最大98%)、2)有機ELの3-4倍の極採色を実現、3)溶液の塗布での簡便な製造により大幅なコストダウン、である。夢の光学材料とよばれる量子ドットだが、環境適合性への懸念がある(量子ドット材料の多くがカドミウム系)。

本研究では、Siを発光体とした、量子ドットLEDを開発する。目的は、「安全・安心・安価な量子ドットLED」を開発する手法の確立である。Siの原料には植物由来の SiO_2 を用いる。具体的には、もみ殻の約25%の成分(2100万トン)が SiO_2 であり、これはいわゆるガラスである(世界中で8400万トン/年が排出)。もみ殻はアジアを中心にその処理が問題となっている。本課題の手法が普及すれば、廃棄物がスマートデバイスの基幹材料に代わる。生態系を守り(農業廃棄物の利用)、公害を抑制し(カドミウムの代替物質)、持続社会形成の加速により、沢山の明るい未来がみえる。

3 研究内容

1. もみ殻からシリカならびにシリコン量子ドットの作製：もみ殻(図 1.(a))を塩化水素(HCl)水溶液で洗浄し、金属不純物を取り除いた。その後、酸素雰囲気下、700°Cで加熱

シリカ (SiO₂) を得た。得られた SiO₂ (図 1.(b)) をマグネシウム (Mg) と加熱し、酸化還元反応によりシリコン (Si) を生成した (SiO₂ + 2Mg → Si + 2MgO)。反応生成物を HCl 水溶液で洗浄して副生成物を除去し、Si 粉末 (図 1.(c)) を得た。その後、化学エッチング、炭化水素鎖による表面化学修飾を行い、有機溶媒分散のシリコン量子ドット (SiQDs) を合成した (図 1.(d))。生成物は、X 線回折(XRD), ガス吸着実験, 赤外分光 (FT-IR), 走査型電子顕微鏡, 透過型電子顕微鏡, フォトルミネッセンス(PL), 量子収率(QY)などの測定を行った。これらの成果は、さらなる波及効果を生み出した。具体的には、光増強効果の物質 (ナノサンゴ構造の Si) をもみ殻から得ることに成功した。これは LED の発光強度増強の他、太陽電池の高効率化やセンサーの高度化への発展にも貢献する結果となった。その成果は、アメリカ化学会の学術誌の表紙を飾った (図 2)。



図 1. (a)もみ殻, (b)SiO₂粉末, (c)Si 粉末, (d)トルエン分散の SiQDs 溶液

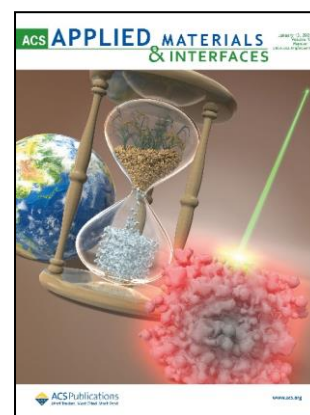


図 2. もみ殻から得られたナノ Si (サンゴ構造) による光増強効果。アメリカ化学会の学術誌の表紙に取り上げられた。Large Field Enhancement of Nanocoral Structures on Porous Si Synthesized from Rice Husks, M. Sakamoto, S. Terada, T. Mizutani, K. Saitow, ACS. Appl. Mater. Interfaces, 13, 1105 (2021).

図 4 に Si 量子ドットの発光している写真とスペクトルを示す。これらの結果から、オレンジ発光する Si 量子ドットの合成がみてとれる。中段には二次元のスペクトルで、横軸に発光波長、縦軸に励起波長である。水素終端と炭化水素終端でスペクトル形状が励起スペクトル側で変わることがわかる。これは表面修飾による歪の効果と帰属された。切り出したスペクトルを下段に示す。また、合成した SiQD を電子顕微鏡で観察したところ、サイズが 2-5 nm に分布していた。

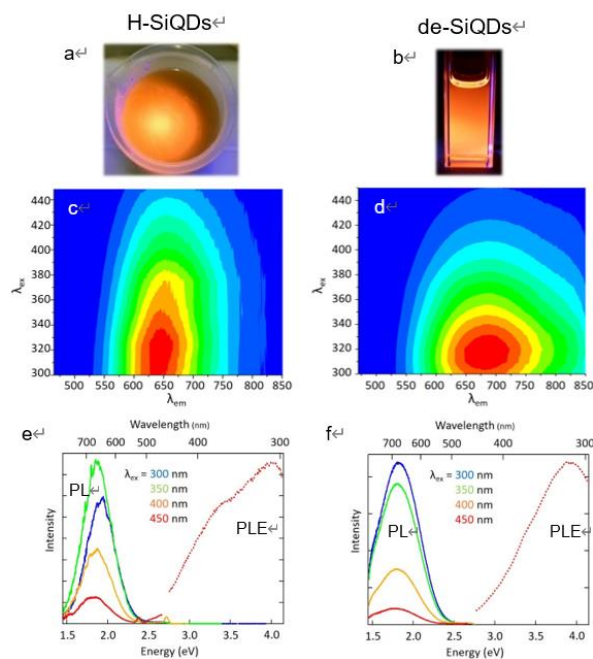


図 3 左列に水素終端の Si 量子ドット, 右列に炭化水素修飾の Si 量子ドットのデータを示す。(a), (b) オレンジ発光の写真, (b), (c) 発光・励起スペクトル, (e) (f) 波長で切り出した発光・励起スペクトル

2. シリコン量子ドットLEDの作製と評価

シリコン量子ドットLED (SiQD LED) を以下の手順で作製した。1) 透明電極付きITOガラスを洗浄, 2) 正孔注入層をスピコート法により成膜, 3) 正孔輸送層をスピコート法で成膜, 4) SiQD溶液をスピコート法で成膜, 5) 電子注入層をスピコート法で成膜。6) アルミ電極を真空蒸着 (図4)。

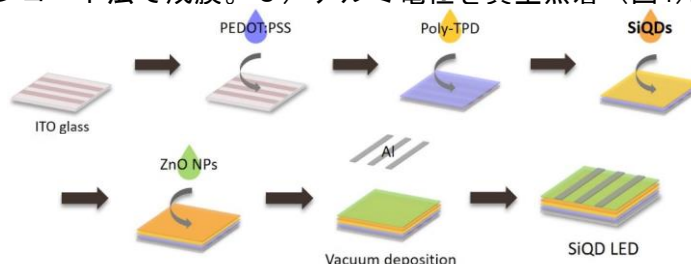


図4. Si量子ドットを用いた塗布法による量子ドットLED作製のフロー図

得られたSiQD LEDは、電流-電圧特性、ELスペクトル測定より評価を行った (図5)。600nmに発光ピークをもち赤色発光を示し、ダイオード特性も確認された。

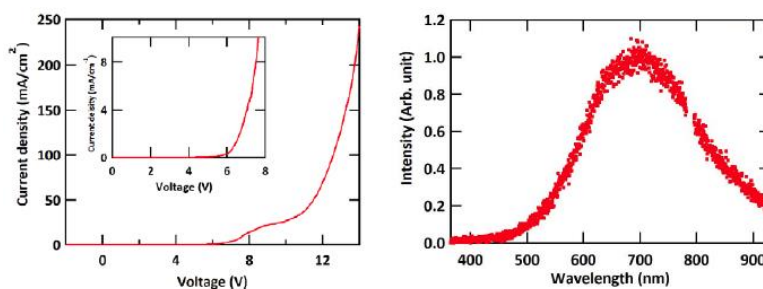


図5. Si量子ドットLEDの電流電圧特性 (左), Si量子ドットLEDのELスペクトル

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本研究は、世界中に自生するイネ科植物をスマート光デバイスの基幹材料へ変換した研究である。また、SDGsの複数の目標にも適合する。シリカを多く含むもみ殻は、アジアを中心にその処理が問題となっている。本手法では、貴重なナノ構造を有する原料を廃棄物でなく、最先端LEDに変換した。量子ドット市場は巨大なマーケットと呼ばれており、本成果が経済成長の一助となりうることを祈念する。生態系を保全し(農業廃棄物の活用)、公害を抑制し(カドミウム・鉛の代替物質)、持続可能な社会の形成において、複数の異なる領域で沢山の明るい未来を開拓する成果と考える。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

我々の研究グループは、過去16年間の研究で3種の異なる手法で、発光するSi量子ドットをこれまで作製してきた。2015年には世界初のSi量子ドット青白LEDを開発した。この研究は注目され、Yahooニュース他、国内外の多くのメディアでも取り上げられた。一方、2014年にもみ殻から多孔質Siを生成し、それをリチウムイオン電池の電極に利用した学術論文が発表され、現在、世界中で研究ラッシュとなっている。これらの背景とこれまでの研究歴よ

り、「植物由来の安全・安心・安価なSi量子ドットLED」を提案し、研究を行った。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

研究期間中に公表した論文を示す。謝辞には、本予算で支援頂いた文を記載した。

[1] Performance of Si/PEDOT:PSS solar cell controlled by dipole moment of additives, T. Sakata, N. Ikeda, T. Koganezawa, D. Kajiya, K. Saitow, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 20130 (2019). [2] Size-selected Submicron Gold Spheres: Controlled Assembly onto Metal, Carbon, and Plastic Substrates, K. Saitow, Y. Okamoto, H. Suemori, *ACS Omega*, **4**, 14307 (2019). [3] Spectral Visualization of Near Infrared Enhancement in 2D Layered WS₂, M. Sakamoto, K. Hanatani, K. Saitow, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 437 (2020). [4] 1% Defect Enriches MoS₂ Quantum Dot: Catalysis and Blue Luminescence, J. Tang, M. Sakamoto, H. Ohta, K. Saitow, *Nanoscale*, **12**, 4352 (2020). [5] 超臨界流体の構造・機能から量子ドットLEDへ, 齋藤健一, 応用物理, **89**, 13 (2020). [6] Brush-printing Creates Polarized Green Fluorescence: 3D Orientation Mapping and stochastic Analysis of Conductive Polymer film, T. Sakata, D. Kajiya, K. Saitow, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 46598 (2020). [7] Nanogap-Rich TiO₂ Film for 2000-Fold Field Enhancement with High Reproducibility, K. Hanatani, K. Yoshihara, M. Sakamoto, K. Saitow, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 8799 (2020). [8] Cost-Effective Synthesis of Silicon Quantum Dots, S. Terada, Y. Xin, K. Saitow, *Chem. Mater.*, **32**, 8382-8392 (2020). [9] Mechanochemical Synthesis of Red-Light-Active Green TiO₂ Photocatalysis with disorder: Defect-Rich, with Polymorphs, and No Metal Loading, Y. Wang, K. Saitow, *Chem. Mater.*, **32**, 9190 (2020). [10] Large Field Enhancement of Nanocoral Structures on Porous Si Synthesized from Rice Husks, M. Sakamoto, S. Terada, T. Mizutani, K. Saitow, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 1105 (2021). [11] 光の強度を2,000倍に増強する酸化チタンの開発, 齋藤健一, クリーンエネルギー 30, 16-20, 2021. 日本工業出版. [12] Orange-Red Si Quantum Dot LEDs from Recycled Rice Husks, S. Terada, H. Ueda, T. Ono, K. Saitow, in revisions (2021).

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの: 特になし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

<https://www.hiroshima-u.ac.jp/news/60616>

<https://www.hiroshima-u.ac.jp/news/60315>

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 広島大学自然科学研究支援開発センター

(ヒロシマダイガク シゼンカガクケンキュウシエンカイハツセンター)

住 所: 〒739-8526

広島県東広島市鏡山1-3-1

担 当 者: 教授 齋藤健一 (サイトウケンイチ)

担 当 部 署: 研究開発部門 物質科学部(ケンキュウカイハツブモン ブシツツカガクブ)

E - m a i l: saitow@hiroshima-u.ac.jp

U R L: <https://home.hiroshima-u.ac.jp/saitow/>