変性コラーゲン/シリカ複合体から作製した 炭素含有多孔質シリカの白色発光特性[†]

道志 智* 塚本 啓司** 伊田 寛之**

White Photoluminescence Properties of Carbon-Containing Porous Silica Synthesized from Denatured Collagen / Silica Composite

by

Satoru DOHSHI*, Hiroshi TSUKAMOTO** and Hiroyuki IDA**

Recently, carbon-containing silica has attracted much attention due to its white photoluminescence property under UV light irradiation at room temperature. We have previously reported that microporous silica was successfully synthesized by using collagen as a template. In the removal process of collagen used as a template by calcination at high temperature, we confirmed that carbon-containing microporous silica could be synthesized by controlling calcination temperature and time. In the present study, carbon-containing microporous silica with various carbon contents were synthesized by calcination of collagen / silica composite and their white photoluminescence property was investigated.

The carbon-containing microporous silica exhibited broad fluorescence spectra in the visible light region by excitation of UV light. As the carbon content decreases, the white photoluminescence property of the samples became higher, and when the carbon content was about 0.1 wt%, the sample showed the highest performance, while silica without carbon did not show the white photoluminescence property. This result suggested that carbon present into micropore of porous silica is an important role for the white photoluminescence property. It was also suggested from various spectroscopic measurements that small carbon clusters were presented in the micropore of porous silica.

Key words:

Denatured collagen / silica composite, Carbon-containing porous silica, White photoluminescence property

1 緒 言

白色 LED は白熱灯や蛍光灯に比べて省電力で寿命も長く、また蛍光灯に使用される水銀のように有害物を含まない¹⁾。そのため、近年急速に普及している。現在の白色 LED は、青色 LED で黄色の蛍光体を光らせる、光の 3 原色 (赤色、緑色、青色) の LED を組み合わせる、近紫外 LED により、赤色、緑色、青色の蛍光体を光らせるなどの方式が採用されている。ところが、いずれの方式においても、可視光領域において、連続的な発光スペクトルを有していないため、物の見え方が、自然光の下で見たときと異なり、不自然になることが指摘されている。

近年、シリカガラスに炭素とケイ素をイオン注入 (C^{+} , Si^{+} として注入)あるいはプラズマ CVD で導入することで、シリカ中に Si-C 結合を形成させ、可視光領域に発光を示すことが報告されている^{2), 3)}。内野らは、より簡便に Si-C 結合を形成させる方法として、シリカ微粒子の表面をアルキルクロシランで修飾し、それを熱処理する方法を報告している⁴⁾。また、石川らは、メソポーラスシリカを

合成するときに、レゾール溶液を添加してシリカ/レゾール複合体を合成し、これを熱処理することで、メソポーラスシリカ/カーボン複合体を合成している。さらに、もみ殻を熱処理することで、シリカ/カーボン複合体を合成している。これらのメソポーラスシリカ/カーボン複合材料も可視光領域に発光を示すことが報告されている^{5), 6)}。これらの発光はシリカ中に Si-C 結合や Si-O-C 結合が形成されたことに起因する。

一方、グラフェンやアモルファスカーボンが紫外光の励起により、可視光領域に発光を呈することが報告されている^{7), 8)}。

われわれは、これまでにコラーゲン繊維や変性コラーゲンを鋳型として多孔質シリカの合成に成功している^{9)~11)}。鋳型に用いたコラーゲンを除去するときの焼成温度と時間を制御することで、コラーゲン由来の炭素材料を含有した多孔質シリカが合成できると考えた。

そこで本研究では、変性コラーゲン/シリカ複合体を高温度で熱処理することにより、炭素含有多孔質シリカを合

[†] 原稿受理 平成30年12月10日 Received Dec. 10, 2018 ©2019 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 和泉センター 高分子機能材料研究部 〒594-1157 和泉市あゆみ野 Res. Div. Polymer Functional Materials, Osaka Res. Inst. Ind. Sci. Tech., Ayumino, Izumi 594-1157.

** 新田ゼラチン(株) 総合研究所 パイオマテリアルグループ 〒581-0024 八尾市二僕 Biomaterial Group, R&D Center, Nitta Gelatin Inc., Futamata, Yao 581-0024.

成し, その白色発光特性について検討した. また, 各種分光測定により, 発光メカニズムについて考察した.

2 実験

2.1 実験に供したコラーゲン

鋳型のコラーゲンとして, 変性コラーゲン (新田ゼラチン(株)製) を用いた. 変性コラーゲンは, 繊維形状は有しておらず, 数 10 μm の不定形粒子であった.

2.2 炭素含有多孔質シリカの合成

炭素含有多孔質シリカの合成フローを Fig.1 に示す. はじめに, 以下の方法で変性コラーゲン/シリカ複合体を合成した. 塩酸水溶液 (pH 0.63) 120 mL にコラーゲン 1 g を分散させ, 30 分間攪拌した. その後, テトラエトキシシラン (TEOS) を 9 mL 加え, 25 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間攪拌した. ろ過, 洗浄, 室温で乾燥し, 変性コラーゲン/シリカ複合体を得た. この変性コラーゲン/シリカ複合体を 600 $^{\circ}\text{C}$ で所定の時間 (1, 1.5, 2, 2.2, 4 時間), 空気雰囲気下において焼成し, 炭素含有多孔質シリカ (C-PS) を合成した.

Fig. 1 Flow chart for the synthesis of carbon-containing porous silica.

2.3 炭素含有多孔質シリカのキャラクタリゼーション

炭素含有量は CHN 分析 (エレメンター・ジャパン(株)製 vario MACRO cube) により求めた. C-PS の紫外光励起による発光特性は, 分光蛍光光度計 (日本分光(株)製 F-6600) により評価した. 励起波長は 230 nm とした. また, 実際の発光の様子をブラックライト (254 nm と 365 nm) 照射下で観察した. さらに, 発光メカニズムを考察するため, X 線光電子分光 (XPS) 測定 (アルバックファイ(株)製 PHI QuanteraCV), フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 測定 (アジレント・テクノロジー社製 Agilent640), 紫外-可視吸収スペクトル (UV-Vis) 測定 (日本分光(株)製 V-570DS) を行った.

3 結果と考察

3.1 CHN 分析による炭素含有量の決定

Table 1 に変性コラーゲン/シリカ複合体を 600 $^{\circ}\text{C}$ で所定の時間, 空気雰囲気下で焼成したときの炭素含有量を示す. 焼成時間が長くなるとともに, 炭素含有量が減少していることがわかる. 600 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間焼成することで, コラーゲンが完全に分解されていた. 変性コラーゲンはタンパク質であるため, 窒素を多く含んでいるが, C-PS からは窒素は検出されなかった.

Table 1 Effect of the calcination temperature on the carbon content of carbon-containing porous silica measured by CHN analysis.

Calcination time (h)	1	1.5	2	2.2	4
Carbon content (wt%)	0.24	0.15	0.10	0.08	0.00

3.2 炭素含有多孔質シリカの発光特性

Fig. 2 に蛍光灯照射下 (a - e), 254 nm (a' - e') および 365 nm (a'' - e'') のブラックライト照射下での C-PS の写真を示す. C-PS は薄い茶色をしており, グラファイト構造を有する炭素材料が多孔質シリカ内に存在していることが示唆される. Fig. 2 (a' - d') および (a'' - d'') に示すように, 紫外線を照射することにより C-PS は青白色から白色に発光することを明らかにした. また, 炭素含有量が 0.1 wt% 付近で最も強く発光することが認められた. さらに, Fig. 2 (e', e'') に示すように, 炭素を含まない多孔質シリカは紫外線照射下で白色発光を示さないことを確認した. この結果から, この白色発光は多孔質シリカ内に存在する

Fig. 2 Photographs of the samples under fluorescence light (a - e), UV light (254 nm) (a' - e'), UV light (365 nm) (a'' - e'') irradiation. carbon content (wt%): (a, a', a'') 0.24, (b, b', b'') 0.15, (c, c', c'') 0.10, (d, d', d'') 0.08, (e, e', e'') 0.00.

炭素材料が関与していることが示唆された。Fig. 3 に、C-PS を 230 nm の紫外光で励起したときの発光スペクトルを示す。炭素を含有しない多孔質シリカは可視光領域に発光を示さないことがわかる。一方、炭素含有多孔質シリカは、可視光全域に連続的な発光スペクトルを示すことがわかった。また、炭素含有量が 0.1 wt% のときに最も強く発光することがわかった。これらの結果は、Fig. 2 に示す発光の様子ともよく一致している。

Fig. 3 Photoluminescence spectra of C-PS with various carbon contents. carbon content (wt%): (a) 0.24, (b) 0.15, (c) 0.10, (d) 0.08, (e) 0.00.

3.3 炭素材料の多孔質シリカ内での存在状態

C-PS の白色発光には、変性コラーゲン由来の炭素材料が影響を及ぼしていることが示唆された。そこで、炭素材料の多孔質シリカ内での存在状態について、詳細に検討した。

Fig. 4 には、C-PS における O1s および Si2p の XPS スペクトルに及ぼす炭素含有量の影響を示す。O1s において、Si に結合した O 由来のピークが 533.0 eV に、Si2p において、SiO₂ 由来する Si のピークが 103.6 eV に観測された。それ以外のピークは観測されなかった。また、O1s, Si2p の XPS スペクトルのいずれにおいても、炭素含有量によるスペクトル変化はなく、炭素を含まない多孔質シリカと同じであった。

Fig. 5 には、C-PS の FT-IR スペクトルに及ぼす炭素含有量の影響を示す。いずれのスペクトルにおいても、1000 cm⁻¹ ~ 1200 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 450 cm⁻¹ 付近に Si-O-Si の対称伸縮モード、逆対称伸縮モード、変角モードに帰属されるピークが観測されている。FT-IR スペクトルにおいても、炭素含有量の影響はなく、いずれのスペクトルも炭素を含まない多孔質シリカと同じであった。

C-PS の UV-Vis 吸収スペクトルに及ぼす炭素含有量の

Fig. 4 O1s and Si2p XPS spectra of C-PS with various carbon contents. carbon content (wt%): (a) 0.24, (b) 0.15, (c) 0.10, (d) 0.08, (e) 0.00.

Fig. 5 FT-IR spectra of C-PS with various carbon contents. carbon content (wt%): (a) 0.24, (b) 0.15, (c) 0.10, (d) 0.08, (e) 0.00.

影響を Fig. 6 に示す。なお、Fig. 6 の縦軸は Kubelka-Munk 関数 (K-M 関数) を規格化して示している。実際の K-M 関数は、Fig. 6 の挿入図に示すように、炭素含有量が減少するとともに、小さくなっていった。また、炭素を含有しない多孔質シリカは波長が 200 nm ~ 700 nm の範囲において、吸収を示さなかった。Fig. 6 より、炭素含有量が減少するにつれて、吸収が短波長側にシフトすることがわかった。また、250 nm と 300 nm 付近に $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移および $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属されるピークがそれぞれ観測された。

C-PS の各種分光測定によるキャラクタリゼーションの結果から、多孔質シリカ内の炭素材料の存在状態について考察する。

石川らは、メソポーラスシリカを合成するとき、レゾール溶液を添加してシリカ/レゾール複合体を合成し、

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of C-PS with various carbon contents.
carbon content (wt%): (a) 0.24, (b) 0.15, (c) 0.10, (d) 0.08.

これを熱処理することで、メソポーラスシリカ/カーボン複合材料を合成している。XPS, FT-IR 測定から、Si-O-C 結合の生成を確認し、その結合が存在することにより白色に発光すると結論付けている。本研究においては、XPS および FT-IR 測定より Si-O-C に帰属できるピークは観測されなかった。しかしながら、石川らの報告と比較すると、炭素含有量は非常に少ないため、観測されなかった可能性がある。

また、本研究においては、UV-Vis 吸収スペクトルより、可視光領域にブロードな吸収が観測され、250 nm と 300 nm 付近に $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移および $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属されるピークがそれぞれ観測されていることから、グラファイト構造を有し、末端に含酸素官能基を有するカーボンクラスターの存在が示唆される。さらに、G. Eda らの報告によると、可視光領域のブロードな吸収は、グラファイト構造の芳香環の数が減少すると、短波長側にシフトすることが計算結果から示唆されている¹²⁾。本研究において、炭素含有量の減少とともに、吸収端が短波長側にシフトしていることから、炭素含有量が減少するにつれて、カーボンクラスターの芳香環の数が減少し、クラスターサイズが小さくなっていることが示唆された。現段階では、白色発光の原因として、これまで報告されている Si-O-C 結合の生成およびカーボンクラスターの生成の両方の可能性が考えられる。今後は X 線吸収微細構造などさらに詳細な検討により明らかにする必要がある。

4 結 言

変性コラーゲン/シリカ複合体を 600 °C で所定の時間、空気焼成することで、炭素含有多孔質シリカを合成した。この炭素含有多孔質シリカは紫外光の励起により可視光全域に連続的な発光スペクトルを示し、白色に発光することを見いだした。また、炭素含有量が 0.1 wt% のときに最も発光強度が高いことを明らかにした。XPS, FT-IR, UV-Vis の各種分光測定から、多孔質シリカ内での炭素材料の存在状態を検討した。その結果、現段階では、Si-O-C

結合の形成および微小なカーボンクラスターの生成の両方が寄与している可能性があると考えられた。

参 考 文 献

- 1) T. Justel, H. Nikol and C. Ronda, "New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.37, pp.3084-3103 (1998).
- 2) A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, P. Pellegrino and J. R. Morante, "White luminescence from Si⁺ and C⁺ ion-implanted SiO₂ films", *Journal of Applied Physics*, Vol.94, pp.254-262 (2003).
- 3) S. Y. Seo, K. S. Cho and J. H. Shin, "Intense blue-white luminescence from carbon-doped silicon-rich silicone oxide", *Applied Physics Letters*, Vol. 84, pp.717-719 (1992).
- 4) N. Sagawa and T. Uchino, "Effect of annealing on the visible photoluminescence characteristics of octadecyltrichlorosilane monolayers on silica surfaces", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 4581-4589 (2008).
- 5) Y. Ishikawa, S. Kawasaki, Y. Ishii, K. Sato and A. Matsumura, "White photoluminescence from carbon-incorporated silica fabricated from rice husk", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, 01AK02 (2012).
- 6) K. Sato, Y. Ishikawa, Y. Ishii, S. Kawasaki, S. Muto and Y. Yamamoto, "Effects of synthesis process on luminescence properties and structure of mesoporous carbon-silica nanocomposite", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, 082402 (2012).
- 7) S. J. Henley, J. D. Carey and S. R. P. Silva, "Room temperature photoluminescence from nanostructured amorphous carbon", *Applied Physics Letters*, Vol.85, pp.6236-6238 (2004).
- 8) Q. Mei, K. Zhang, G. Guan, B. Liu, S. Wang and Z. Zhang, "Highly efficient photoluminescence graphene oxide with tunable surface properties", *Chemical Communications*, Vol.46, pp.7319-7321 (2010).
- 9) S. Dohshi, "Possibility of synthesis of nanoporous silica using hide powder as a template", *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol.95, No.5, pp.200-203 (2011).
- 10) S. Dohshi, "Effect of the removal method of hide powder on the porous properties of nanoporous silica synthesized using hide powder as a template", *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol.96, No.2, pp.68-70 (2012).
- 11) S. Dohshi, H. Tsukamoto, H. Ida, S. Takado, S. Mine, Y. Horiuchi and M. Matsuoka, "Synthesis of porous silica by using denatured collagen as a template", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.67, No.6, pp.598-602 (2018).
- 12) G. Eda, Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen and M. Chhowalla, "Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide", *Advanced Materials*, Vol.22, No.4, pp.505-509 (2010).