



本件の報道解禁につきましては、
令和4年2月7日(月)23時以降に
お願いいたします。

令和4年2月4日

世界初 もみ殻からLEDを開発！
— オレンジ色に発光するシリコン量子ドットLED —

論文掲載

【本研究成果のポイント】

- 世界初、もみ殻から量子ドットLEDを製造。最先端デバイスにリサイクル
- もみ殻からナノシリコン（シリコン量子ドット）を合成
- オレンジ色に発光するシリコン量子ドットLEDを天然素材から作製

【概要】

日本人が主食としているお米、そのもみ殻の20%はガラス(SiO₂)です。そのもみ殻に含まれるガラスを使い、高い容量と高い耐久性を持つリチウムイオン電池の製造が、最近、欧米をはじめ複数の研究グループより報告されています。しかし、もみ殻中のガラスをLEDに用いた研究は、これまで報告がありませんでした。

大学院生の寺田詩歩氏（理学研究科 博士課程前期修了）、植田朋乃可氏（先進理工系科学研究科 博士課程前期）、自然科学研究支援開発センター（研究開発部門）の齋藤健一教授らの研究グループは、もみ殻に含まれるガラスから、オレンジ色に発光するナノシリコン（シリコン量子ドット）を合成し（発光効率21%）、更にそれをを用いたシリコン量子ドットLEDの開発に成功しました。もみ殻を原料としたLED製造、ならびに植物やバイオ系の天然素材を活用したLED製造は、これまでなかったため、世界初の成果、世界初の概念となります。

近年、量子ドットディスプレイが市場に出回り始め、タブレットや大型テレビに使われています。量子ドットは次世代の発光体として大変注目されていますが、市販の量子ドットディスプレイは、重金属の量子ドットを搭載しているため、毒性がなく、重金属フリーの量子ドットが世界中で模索されています。シリコンは重金属ではありません。更に本研究では、もみ殻をリサイクルして、シリコン量子ドットとシリコン量子ドットLEDを開発しました。また、LEDの製造法は簡便で、シリコン量子ドット溶液、導電性の高分子溶液を基板に塗布する手法です。SDGsの複数の目標にも適合し、廃棄物の最先端デバイスへのリサイクル化、そして安全・安心・安価で高性能かつ折り曲げ可能なディスプレイ、また生医学イメージングへの発展が期待されます。

【発表論文】

論文題目

Orange-Red Si Quantum Dot LEDs from Recycled Rice Husks

著者名

Shiho Terada¹, Honoka Ueda², Taisei Ono¹, Ken-ichi Saitow^{1-3,*}

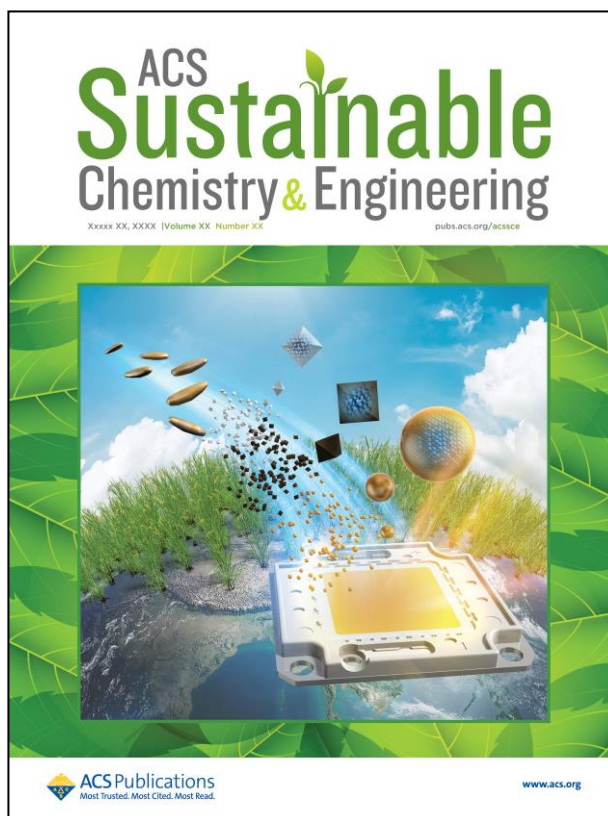
1. 広島大学 大学院理学研究科（化学専攻）
2. 広島大学 大学院先進理工系科学研究科（基礎化学プログラム）
3. 広島大学 自然科学研究支援開発センター（研究開発部門 物質科学部）

* 責任著者

掲載誌：2022年2月7日発行のアメリカ化学会のサステナブル化学・環境科学の学術誌 ACS Sustainable Chemistry & Engineering (IF=8.198)のオンライン版に掲載されます。以下は論文のリンク先。

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04985>

【表紙で紹介】



【背景】

道端に生えている草、子供の頃に手を切った経験のある方も少なくないであろう。その草や笹のザラザラ、それはガラス (SiO_2) である。ガラスを多く含む植物はイネ科、特にもみ殻は、その重量の 20% がガラスである。もみ殻は、世界で毎年 1 億トン排出されている。一方、もみ殻が多くのガラスを含むため、その処理には苦慮している。

もみ殻に含まれるガラス (SiO_2 、シリカ)、それがリチウムイオン電池の有効な材料になることを、2013 年に米国 (スタンフォード大学) の研究者が報告した。具体的には、もみ殻のシリカを還元して得た多孔質性のシリコンを、リチウムイオン電池の負極剤に用いたところ、充放電の高い繰り特性 (通常のシリコンの 5 倍増) が報告された。

また、シリコンを負極剤に用いると市場のリチウムイオン電池の 10 倍程の容量となり、更に高い耐久性を持った電池のすごさは、容易に理解できる (たとえ話だが、もし月 1 回の充電で 5 年以上使えるスマホがあれば便利だろう)。自然に習った、物質科学の素晴らしい研究といえる。この研究をヒントに、もみ殻からシリコン量子ドットとその LED の開発に挑戦した。

量子ドットとは、発光する半導体の微粒子である (大きさが数ナノメートル、これは 10 円玉の千万分の一と極めて小さい)。その量子ドットは、鮮やかな色彩と綺麗な発色から夢の光材料とよばれ、量子ドットディスプレイが市場に出回り始めた。

しかし、その本格的普及には解決すべき課題がある。①毒性：タブレットや TV に搭載された量子ドット、また研究で主力の量子ドットは、カドミウム (イタイイタイ病)、インジウム (レアメタルで産出地域が限定)、鉛系 (鉛害) などの重金属を含む。これらは高性能であるが、懸念材料も多い。②高効率化：シリコンは発光効率 (発光量子収率 (※1)) が低い (0.01%)、またその発光は目に見えない光 (赤外線) であるため、発光材料には不向きと考えられてきた。しかし、大きさを数ナノメートルにして、表面をデザインしたシリコン量子ドットは、フルカラーで高い発光効率を与えることが、近年、複数の研究者より報告され始めた。これらは、毒性、原料入手、発光効率のすべてに有利と考えられる。

我々はこれまでの研究で、三原色発光するシリコン量子ドット (SiQD) (2009 年)、白色発光する SiQD (2012 年)、青色 SiQD LED (2015 年)、1/380 のコストでの SiQD の製造法 (2020 年)、2022 年 1 月には世界トップレベルの発光効率 (80%) の SiQD の合成と、それをを用いた赤色 SiQD LED を報告した。

本研究では、これらの成果をもとに、もみ殻を原料に SiQD を合成した。その結果、オレンジ色で発光する SiQD (発光効率 21%)、更に、それをを用いた SiQD LED を開発した。これらの先には、廃棄物の最先端デバイスへのリサイクル化、安全・安心・安価な光材料による豊かな社会形成が期待される。

【研究成果の内容】

もみ殻からガラス、多孔質シリコン、シリコン量子ドット、シリコン量子ドットLEDを得る手順は、それぞれ以下の通りである。

もみ殻を酸処理して、無機物の不純物を除去する。酸処理したもみ殻を電気炉（ガスバーナーでも可）で焼き、シリカ（ SiO_2 ）を得る（図1）。このシリカをマグネシウムの粉末と混ぜて加熱して酸化還元反応させ、多孔質性のシリコン粉末を得る（図1）。なお、もみ殻からシリカならびに多孔質シリコンを得る収率は高く、それぞれ100%と86%であった。

この多孔質シリコンを酸処理し（化学エッチング（※2））、ナノサイズまで微小化させる。生成物に紫外線を照射するとオレンジ色の発光が確認される（図1、発光効率1-2%）。この表面の水素を炭化水素基（デシル基（※3））に置換して、分散性、耐久性、発光効率を向上させた最終生成物がシリコン量子ドットである（図2）。オレンジ色に発光し、その発光効率は21%であった。シリコン量子ドットは溶液中に分散しているため、LEDの製造は真空フリーかつ低温での溶液プロセス（※4）で、簡便な製造が可能となる。

シリコン量子ドットLEDは図3の手順で作製する。透明電極付きガラスに、電荷が流れる多層膜を、それぞれ成膜する。出来上がったLEDの両面の電極から電気を流すと発光する（図2）。LEDの大きさは2cm角で、発光面の面積は4mm²である。量子ドットLEDは有機EL同様に面発光が可能となる。今回のLEDは一般的な市販のLED（砲弾型）の点発光と比べると、40倍程の発光面積に相当する。本研究ではその他に、発光メカニズムの解明、表面構造の特定、発光色の可変性、結晶性評価、LEDの性能評価なども行った。

本研究は、植物（バイオマス）を原料とした、ならびにバイオ系の天然素材を活用した、世界初のLED製造法である。これらの研究内容と概念はSDGs17の目標、特に目標12（つくる責任、つかう責任）、目標15（陸の豊かさを守ろう）にも大きく関わる。

【今後の展開】 量子ドットは、1)サイズによりフルカラー発光（※5）、2)高効率発光、3)極彩色で有機ELの3-4倍の色彩、4)溶液プロセスによる低温・大気圧でのデバイス製造など、多くの特長を持ち、大変期待されている。今後もシリコン、特にもみ殻や廃棄物をリサイクルし、より高性能のシリコン量子ドットとそのLEDの開発を行う。また、他の発光色、発光効率の更なる向上、耐久性の研究、もみ殻以外の天然素材でのLED製造にも展開したい。

米国の調査会社（グローバルインフォメーション）によると、量子ドットの市場規模は2026年に86億ドルに到達と試算されている。もし、本研究のようなバイオマスを原料とした量子ドットLEDの製造法がSDGsの他の目標、例えば目標8（経済成長）、目標9（産業と技術革新の基盤を作ろう）にも関わることになれば、それも望外の喜びと言える。

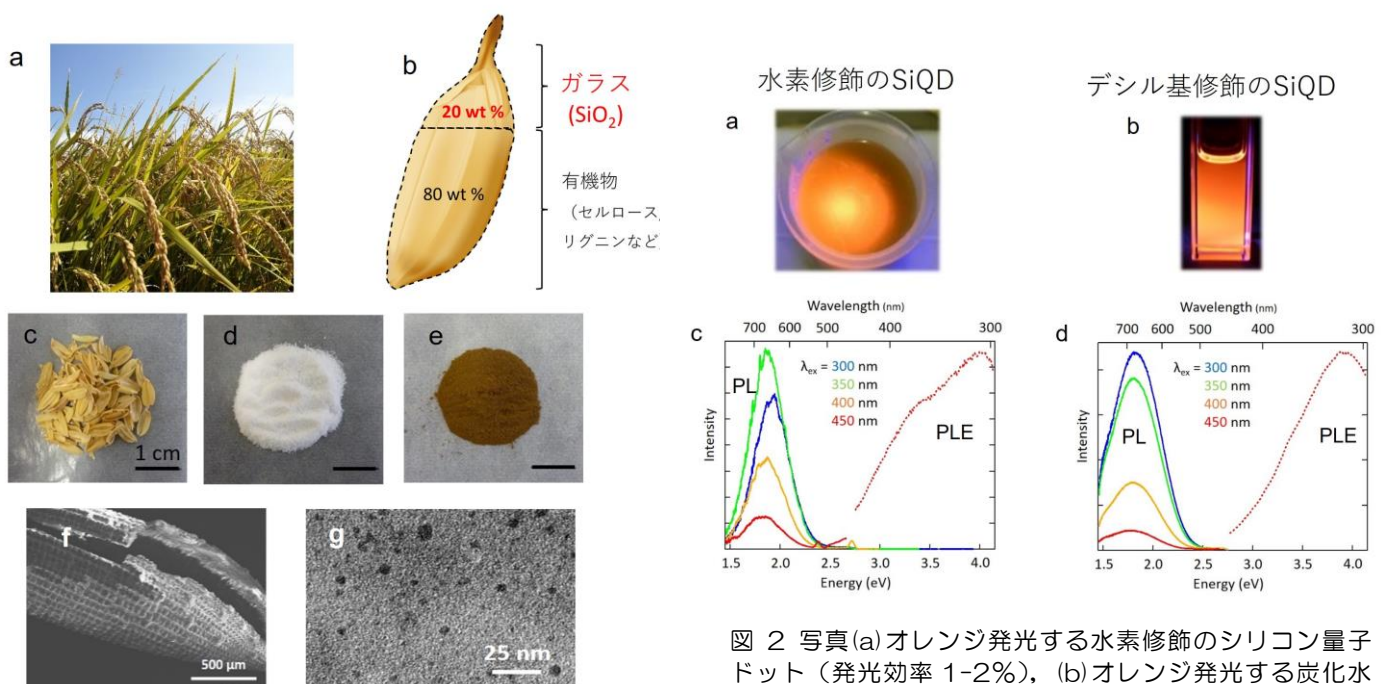


図1 写真(a)稲穂（大学付近で撮影）、(b)もみ殻と構成成分、(c)もみ殻、(d)もみ殻から得たガラス（シリカ）、(e)シリカを還元して得たシリコン粉末、電子顕微鏡像(f)もみ殻シリカ、(g)シリコン量子ドット

図2 写真(a)オレンジ発光する水素修飾のシリコン量子ドット（発光効率1-2%）、(b)オレンジ発光する炭化水素修飾のシリコン量子ドット（発光効率21%）、(c)上記(a)の発光スペクトルと発光励起スペクトル、(d)上記(b)の発光スペクトルと発光励起スペクトル

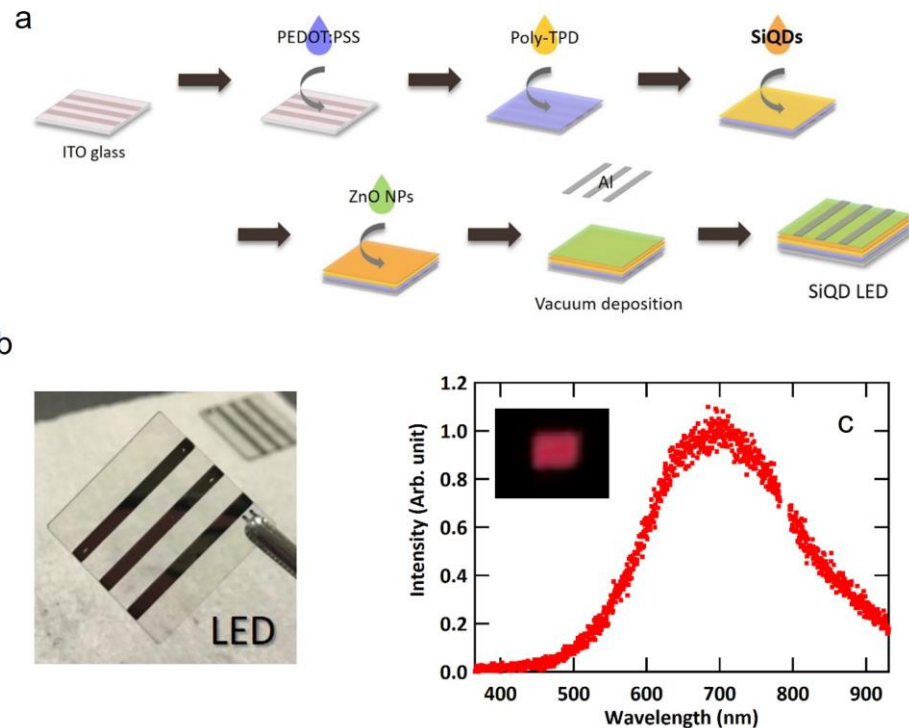


図 3 (a)シリコン量子ドット LED の作製手順, (b)もみ殻を原料にして作製したシリコン量子ドット LED の写真。2×2cm²の大きさ, (c)シリコン量子ドットの EL スペクトル。挿入図は発光時の写真。発光面の面積は 4mm²

【用語解説】

- (※1) 発光量子収率：発光の効率を%で表す用語。例えば 80%の発光量子収率とは、吸収した光の 80%を発光に使えることを示す。
- (※2) 化学エッチング：化学薬品を使った表面加工を指す。シリコンの場合、酸やアルカリを使った化学エッチングが、半導体メーカー等で行われている。本研究では粒子サイズを小さくする際に、フッ酸と硝酸を混ぜた酸を使用した。
- (※3) デシル基修飾：表面がデシル基で覆われたこと状態を示す。デシルとは炭素と水素からなる化合物であり、化学式は C₁₀H₂₁ と書ける。
- (※4) 溶液プロセス：LED や太陽電池の製造には、一般的にクリーンルーム、真空、1000℃程の高温が必要とされる。溶液プロセスは大気圧下での溶液の塗布、低温（常温～100℃程）で行える手法である。設備投資も少なく、安価なデバイス製造法として期待されている。
- (※5) フルカラー発光：一般的に物質は固有の発光色を与える。しかし、半導体の粒子の大きさがナノメートルサイズになると、同じ物質でも発光色が変わる現象が発現する（量子サイズ効果）。これを活用すると、青～赤のフルカラー発光がサイズを変えるだけで実現する。

【お問い合わせ先】

広島大学 自然科学研究支援開発センター 研究開発部門（物質科学部）

広島大学 大学院理学研究科 化学専攻（併任）

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 基礎化学（併任）

教授 齋藤 健一

Tel : 082-424-7487 FAX : 082-424-7486

E-mail : saitow@hiroshima-u.ac.jp

URL: <https://home.hiroshima-u.ac.jp/saitow/>（「光機能化学」で検索）

発信枚数：A4版 4枚（本票含む）