

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760630

研究課題名(和文) 顕微分光法によるカーボン量子ドットの評価法の開発と環境低負荷溶媒を利用した合成

研究課題名(英文) Synthesis of carbon quantum dots in green solvents and evaluation of optical properties by means of spectromicroscopy

研究代表者

比江嶋 祐介 (Hiejima, Yusuke)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：10415789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、種々の液相合成法を利用してカーボンドットの合成を行い、ラマン顕微鏡による粒子の観察を行った。その結果、生成粒子は不均一であり、発光しない部分では、炭素材料に特有のDバンドおよびGバンドが観察された。しかしながら、励起光による試料へのダメージが大きく、詳細な検討は困難であった。

制御性に劣る従来法の欠点を補う新しい合成法として、本研究ではエレクトロスプレーを用いて原料溶液をマイクロ液滴化し、液滴内部で反応を行う新しい手法を新たに開発した。本手法では、エレクトロスプレーの噴霧条件を制御することで、収率の向上および発光特性の制御を実現した。

研究成果の概要(英文)：Carbon dots were synthesized with various methods, and observed with a Raman microscope. It was found that the crude products were inhomogeneous, and the D-band and the G-band were observed in the non-luminescent portion. The sample damage due to the irradiation of the excitation laser was fatal for detailed observation.

We have developed a new method of synthesis, where the pyrolysis was conducted in the droplets generated by a pair of electrosprays. The new method enable us to control the reaction more effectively than the conventional method of pyrolysis. We have found that various parameters to control the droplet size were useful to improve the yields and to control the optical properties of the products.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：カーボンドット 発光材料 ナノカーボン 分光分析

1. 研究開始当初の背景

発光性を示すナノカーボンであるカーボンドットは、最近「すす」の中から発見された新規炭素ナノ材料であるが、毒性の懸念がある半導体量子ドットの代替となりうる新しい発光材料として注目されており、近年様々な合成法が報告されている。しかしながら、従来の合成法はバッチ式の液相反応が中心であり、雑多な混合物から目的生成物を種々の分離操作によって取り出す必要があった。

2. 研究の目的

本研究が目指す最終的な目的は、安全・安心・安価な発光材料として期待されるカーボンドットを環境低負荷な手法により効率的に合成する方法を確立することである。そのために、まず、従来の液相法により合成を行い、ラマン顕微鏡観察により粗生成物を分析する。そこで得られた知見を基に、制御性や効率の面で、従来法を超える手法の開発を目指す。

3. 研究の方法

3-1. 液相法によるカーボンドット合成とラマン顕微鏡による観察

従来報告されている液相中の合成法として、硫酸による化学酸化法、マイクロ波熱分解法、水熱合成法により合成を行った。また、簡便な合成法として、固体の有機塩の熱分解法もあわせて実施した。中間および最終生成物をラマン顕微鏡（堀場製作所，LabRAM HR-800）により観察した。励起光としては、アルゴンイオンレーザー（515 nm）および YAG レーザーの基本波（1064 nm）を用いた。

3-2. エレクトロスプレーを用いた新規合成法の開発

本研究で作製した合成装置の概略図を図1に示した。原料としては、クエン酸 (CA) とエチレンジアミン (EDA) の 1-プロパノール溶液（濃度 1 M）を使用した。2つのシリンジポンプを対向して設置し、シリンジの針にそれぞれ ±4 kV 程度の高電圧を印加し、それぞれ正極および負極とした。原料溶液は帯電して、クーロン斥力により微小液滴が生成されるが、正と負に帯電した液滴同士は互いにクーロン引力により引き合い、パイレックス T 字管内で合一する。2種類の原料溶液が

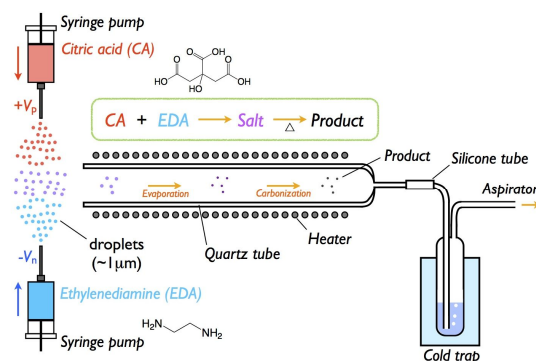


図1: エレクトロスプレーを利用した合成装置。

混合すると中和反応により CA と EDA は塩を形成して析出する。生成した塩をアスピレータによって、電気炉内に設置した石英反応管内に吸引し、急速加熱により溶媒を蒸発させ、残留する塩の微粒子を加熱し、縮合および炭化反応により発光性ナノカーボンであるカーボンドットを合成した。生成したカーボンドットはコールドトラップにより急冷し回収した。回収した粒子は水中に分散させ、分光蛍光光度計（Shimadzu, RF-5300PC）により発光スペクトルを測定した。量子収率の標準物質としては硫酸キニーンを用いた。

4. 研究成果

4-1. 液相法によるカーボンドット合成と粗生成物のラマン顕微鏡観察

従来報告されている複数の液相および固相反応に基づいてカーボンドット合成を行ったところ、文献と同様の発光体が得られることが分かった。反応生成物を詳細に検討するために、精製を行わない状態での生成物（粗生成物）のラマン顕微鏡観察を行った。4-アミノアンチピリンを 300 にて2時間熱分解反応した生成物をラマン顕微鏡観察した結果を図1に示した。生成物は図2(a)の反射像のような微小粒子の凝集体として得られた。(b)は、515 nmで励起した際の 3000 cm^{-1} における信号強度をマッピングしたものであり、青色は信号光強度が大きい領域、黒色は信号が弱い領域を表す。生成物は空間的に不均一であるが、形態との明確な相関は認められなかった。(c)には、信号光が強い領域からのスペクトルを示したが、スペクトル形状と強度より、発光スペクトルであり、(b)の青色領域が、発光体が存在する領域を表すと考えられる。(d)は、信号光が弱い領域からのスペクトルであるが、他の炭素材料にも見られるのと同様のラマンスペクトルであり、Dバンド(1360 cm^{-1})およびGバンド(1580 cm^{-1})が明瞭に観察された。生成物による発光を抑制するため、赤外光である YAG 基本波を用いて同様に観察を行ったが、試料へのダメージが大きく、スペクトル分析を行うことは困難であった。

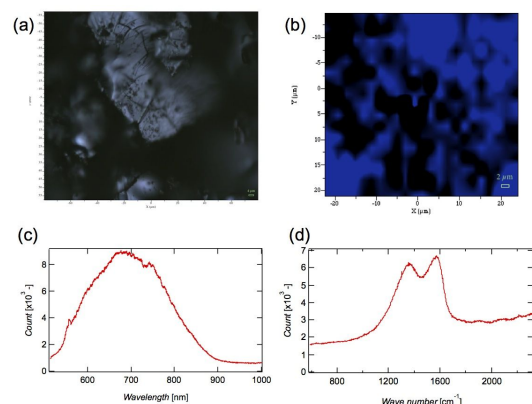


図2: 粗生成物のラマン顕微鏡観察。(a)反射像、(b)発光のマッピング、(c)発光部分における発光スペクトル、(d)非発光部分におけるラマンスペクトル。

4-2. エレクトロスプレーを用いた新規合成法の開発

従来の液相および固相における熱分解反応は、温度や反応時間など反応制御に利用できるパラメータが限定的である。そこで本研究では、反応制御性の向上を目指して、エレクトロスプレーを利用して、2種類の原料溶液をマイクロメートルサイズの液滴に微細化し、液滴中で両者を混合した上で、加熱することで、サイズが制御されたマイクロ空間を反応場としてカーボンドットの合成を行った。従来法でも利用可能な原料濃度や反応温度などの化学的パラメータによる直接的な反応制御に加えて、エレクトロスプレーによる液滴生成の際の印加電圧や送液流量などの物理的パラメータによって、反応場である液滴のサイズを制御できる利点がある。

図2に反応温度（電気炉の温度）400 の場合の生成物の写真を示した。室内光の下で生成物は白色から茶褐色の固体であり、水中に均一に分散し濁りのない透明溶液を形成した。このことは、一般に不溶性の副生成物を伴う従来法と比較して、本手法が反応制御性に優れていることを示唆するものである。また、生成物に紫外光を照射すると強い青色発光を示し、発光性のカーボンドットが生成していると考えられる。

図3には、400 および 600 における生成物の発光スペクトルを示した。既往の報告と同様に、カーボンドットの発光スペクトルは励起波長に依存して、レッドシフトを示した。特に、(b)の高温条件では、(a)の低温条件と比較して、発光強度が増大するとともに、450nm 付近に中心を有する短波長の発光（青色）に比べて、520nm 付近に中心を有する長波長の発光（黄色）の強度が相対的に増大するため、レッドシフトも顕著であった。カーボンドットの発光機構については、低温の焼成条件では、脱水反応により生成するアミドを含む有機物からの短波長の発光が支配的であるが、高温条件では炭化が進行したカーボンコア部分からの長波長の発光が支配的になると考えられており、この結果とよく一致する。また、励起光 366 nm での量子収率は 0.2 程度であり、従来法とほぼ同等のカーボンドットが合成されたと考えられる。また、励起光 480 nm での量子収率は、0.05 程度であり、励起波長によって発光機構が異なっていることが示唆される。

図4には、エレクトロスプレーで試料溶液を噴霧する際に印加した電圧を変化させた際の 365nm 励起での発光スペクトルの信号積分強度の変化を示した。積分強度は 3 kV 付近で極大を示しており、カーボンドット合成に最適な電圧条件が存在することが分かった。各印加電圧における噴霧状態の観察より、低電圧の条件では、液敵同士のクーロン斥力が小さいために、液滴は微細化されないが、印加電圧が高くなると、液滴が微細化されるようになる。さらに印加電圧が高くなると、液

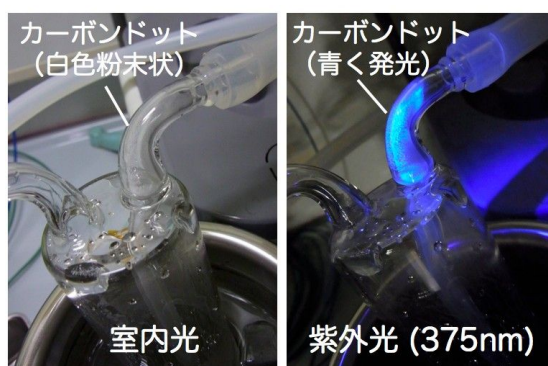


図3：(a)室内光および(b)紫外光照射の下における生成物。

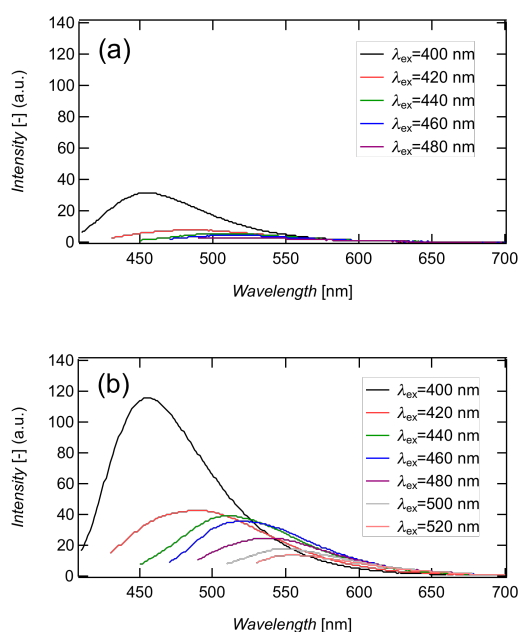


図4：様々な励起波長でのカーボンドットの発光スペクトル。反応温度はそれぞれ(a)400 と(b)600 である。

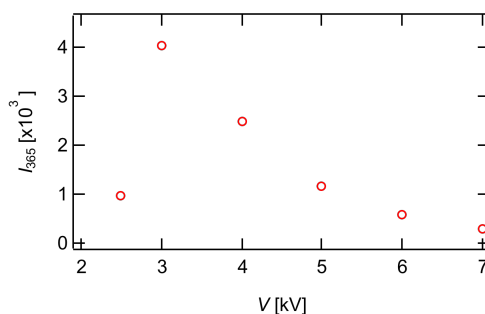


図5：発光スペクトルの積分強度の印加電圧依存性（励起波長 365nm）。

滴間のクーロン斥力が強くなるため、正負に帯電した電荷同士の衝突が抑制されることが分かった。このことから、液滴の噴霧条件がカーボンドットの生成効率に大きく影響を与えらる。

図5に原料溶液の送液流量を変化させた際の発光スペクトルの変化を示した。流量が

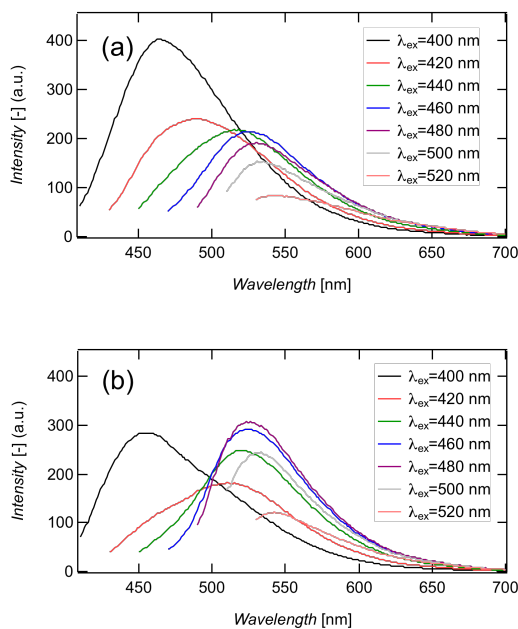


図6：反応温度 550 のカーボンドットの発光スペクトル。送液流量は(a)20 μL/min、(b) 2 μL/min である。

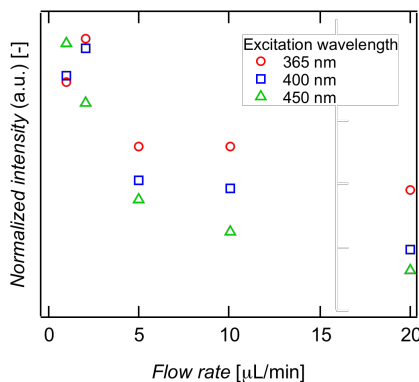


図7：供給した原料量で規格化した発光スペクトル強度と送液流量との関係。印と印が青色の発光、が黄色の発光に対応する励起波長である。

大きい条件(a)では、450 nm 付近の青色発光が支配的であるが、流量が小さい条件(b)では、520 nm 付近の黄色発光がより顕著となった。液滴の噴霧状態の観察より、低流量条件では液滴の微細化がより顕著であることが分かった。このことから、低流量条件では液滴がより微細化するために、加熱がより効率的となり、縮合および炭化が一層進行したと考えられる。

図6には、供給した原料の量 (= 基質濃度 × 送液流量 × 時間) で規格化した発光スペクトル強度を送液流量に対してプロットした。送液流量が低下するにつれて、規格化した発光強度が増加しており、カーボンドット生成がより効率的に進行していることが分かる。また、青色発光を示す 365 nm および 400 nm 励起と比べて、黄色発光を示す 450 nm 励起

は、低流量条件でより顕著に増大しており、流量の低下にともなって、黄色発光がより支配的になることを示している。以上の結果より、低流量条件で噴霧を行うことによって、高温条件下で焼成した場合と同様の結果が得られており、バルク溶液中の反応と比較して、物質とエネルギーの両面で高効率化が実現されたと考えられる。

現段階では、副生成物を抑制した上で、青色発光と黄色発光のカーボンドットの作り分けがある程度可能となったが、発光材料の合成法としては発展途上であり、反応条件のさらなる最適化が必要であると考えている。また、本手法は汎用な手法であることから、今後、他の反応系への展開も検討中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 比江嶋祐介, 新田晃平, 金久保光央, 脇坂昭弘, エレクトロスプレーによるマイクロ反応場を利用した発光性ナノカーボンの反応制御, 化学工学会第 79 年会, 2014/3/18~10, 岐阜大

2. 比江嶋祐介, 新田晃平, 金久保光央, 脇坂昭弘, エレクトロスプレーマイクロリアクターを利用した発光性ナノカーボンの合成と反応制御, 第 36 回溶液化学シンポジウム, 2013/10/9-11, 北海道大

3. 比江嶋祐介, 新田晃平, 金久保光央, 脇坂昭弘, 溶液およびマイクロ液滴を利用した発光性ナノカーボンの合成, 第 36 回溶液化学シンポジウム・プレシンポジウム (招待講演), 2013/10/8, 北海道大

4. Y. Hiejima, K. H. Nitta, M. Kanakubo and A. Wakisaka, "Synthesis of Carbon Dots by Means of Double Electro Spray Microreactor", 33rd. International Conference on Solution Chemistry, 2013/7/7-12, 京都テルサ (京都市)

5. 比江嶋祐介, 金久保光央, 脇坂昭弘, エレクトロスプレーによるマイクロ反応場を利用したカーボンドットの合成, 化学工学会第 78 年会, 2013/3/17-19, 大阪大

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：発光性ナノカーボン製造方法および製造装置

発明者：比江嶋祐介, 脇坂昭弘, 金久保光央
権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014-53564

出願年月日：2014 年 3 月 17 日

国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

比江嶋 祐介 (HIEJIMA, Yusuke)
金沢大学・理工研究域自然システム学系・
助教
研究者番号：10415789