

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05184

研究課題名(和文) カーボンナノドットへのヘテロ原子ドーピングによる高機能化

研究課題名(英文) Improvement in emission properties of carbon nano dots by heteroatom doping

研究代表者

森田 耕太郎 (MORITA, Kotaro)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：70396430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノドット(carbon nano dots, CND)の電気炉加熱分解合成における原料有機化合物に窒素および硫黄をヘテロ原子としてドーピングすることで、CNDの発光特性および発光分析の向上を目的として研究に取り組んだ。種々のアミノ酸類を原料として得られた一連のCNDはほぼ全てが約400nmに発光極大波長を示すことを確認するとともに、原料組成に依存して合成収量および発光強度に顕著な差異が見られることが分かった。それぞれのCNDについて精査したところ、水溶液のpHに対してレシオメトリック発光応答を示す系とグルタチオンへの発光回復応答を示す系を見いだすことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セレン化亜鉛(zinc selenide, ZnSe)に代表される半導体ナノドットは、その高い発光強度と制御可能な発光波長から、発光デバイスや発光センシングへの適用が進められている。一方で、構成元素が生体や環境に負荷を与えるだけでなく、合成や廃棄にかかるコストにおいて克服すべき課題が残されている。これに対してカーボンナノドットは炭素を主原料とすることから合成から廃棄までを一貫して安全かつ安価に執り行うことができる。しかしながら、CNDは発光強度や波長制御の点において劣ることから、これらを向上させる合成方針を確立するとともに適用範囲を拡大することをが求められている。

研究成果の概要(英文)：To improve the luminescent analytical sensing properties of carbon nano dots (CNDs) we doped nitrogen and sulfur as heteroatoms in the organic compounds used as precursors in the electric furnace hydrothermal synthesis of CNDs. Almost all of the CNDs obtained from various amino acids showed an emission maximum wavelength at about 400 nm, and it was found that there were marked differences in the synthetic yield and luminescence intensity depending on the composition of the precursors. Upon closer examination of each CND, we successfully found a system that exhibits a ratiometric luminescence response to the pH of the aqueous solution and a system that exhibits a luminescence recovery response to glutathione.

研究分野：分析化学

キーワード：カーボンナノドット 発光 検出

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノドット (carbon nano dot, CND) はフラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンなどのナノカーボン的一种であり、カーボンナノチューブ精製時の副産物として 2004 年に最初の報告が成された。その後もロウソクのスス、グラファイト基板のレーザーアブレーション、カーボン電極の電気分解などにおいても見いだされており、多彩な合成方法がこれまでも報告されている。いずれの合成方法によっても、得られた CND は水溶液に安定に分散するという他のナノカーボンでは実現不可能な基本特性を有するとともに、紫外から可視光線での光励起によって波長可変な発光を示すナノドットに特徴的な光学特性を合わせ持つことが知られている。

CND は炭素を主成分としたナノドットであり、合成時の酸化的処理によってその表面に酸素を含んだ官能基 (-COOH, -OH, -C=O など) を持つ。そのため、特段の後処理をすることなく優れた水溶液への分散性を示すとされている。また、主要構成元素が炭素であることから、生体や環境への負荷が皆無な発光デバイスや発光センシングへの展開が期待される。

### 2. 研究の目的

CND は貴金属や半導体ナノドットと類似した、量子サイズ効果に基づいた光学特性を示す。そのため、CND の安全な発光プローブとしての利用が期待されている。発光プローブとしての利用可能性を広げるためには、高い発光強度の維持と発光波長の制御が求められる。これまでに報告されている CND では、発光強度は発光波長における発光量子収率  $\phi$  がおよそ 0.2 前後に留まることが多く、発光極大波長  $\lambda_{em}$  は概ね 400 nm 近傍となっている。生体や環境試料での発光分析においては、紫外域から可視域にかけての共存物質の光吸収による励起効率の妨害と、発光性成分によるバックグラウンド発光に基づく検出感度の低下が問題となる。これを克服するためには CND が、共存物質による妨害を軽減する長波長側で励起光を吸収し、高い量子収率での発光を示すことが望まれる。

炭素・酸素・水素からなる有機物を原料とした CND の合成において、窒素や硫黄などのヘテロ原子が共存すると発光強度が向上することが多くの研究例から指示されるようになった。しかしながら、それらの研究例では散逸的に原料が選択されており、発光特性と原料組成の関係については検討されないままとされていることがほとんどである。そこで本研究では、原料にアミノ酸類を選択することで原料の元素組成における窒素含有量が CND の発光特性におよぼす影響について系統的に検討した。これにより、CND の発光特性 (特に発光量子収率と発光極大波長) におけるヘテロ原子のドーピング量および合成条件 (温度、時間) の効果を明らかとすることを第一の目的とした。また、発光プローブとしての利用可能性をより広げるために、"on-off-on" 型機構による発応答型の生体関連物質およびイオンの発光検出系の開発に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

CND の合成法として電気炉加熱分解法を選択した。CND の原料となる有機化合物として、窒素をヘテロ原子として含むアミノ酸のうち、アルギニン (Arg, A) アスパラギン (Asn, N), グルタミン (Gln, Q), グルタミン酸 (Glu, E), リシン (Lys, K), セリン (Ser, S), トレオニン (Thr, T) をそれぞれ CND の合成原料とし、窒素を含まない比較対象としてデンプンを選択した。原料 1 g を水 10 mL に分散させ、テフロン耐圧反応ジャー (60 mL) に密封し電気炉で加熱分解した。得られた粗生成物を水に分散させ、分析用ろ紙による吸引ろ過と限外ろ過フィルター (MWCO = 10 kDa) による遠心分離で CND 分散液を精製した。得られた CND を適宜希釈し、石英セル (Hellma, 101-QS 四面透明, 104-QS 二面透明) と紫外可視吸光度計 (日本分光, V-570) での紫外可視吸収スペクトル、蛍光分光光度計 (日本分光, FP-8300) での発光・励起スペクトル測定によって光学特性を評価した。硫酸キニーネ (QS,  $\phi = 0.546, 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) を基準とした相対法によって CND の発光量子収率を求めた。

### 4. 研究成果

#### 【原料アミノ酸類の元素組成の効果】

アミノ酸類を原料として合成した CND の吸収および励起と発光スペクトルを測定した。いくつかの例外的な値を除いて、多くの条件で吸収極大波長は 310-330 nm、励起極大波長は 330-350 nm、発光極大波長 370-400 nm となり、発光特性における原料の元素組成または窒素含有率に対する明瞭な傾向はみられなかった。一方で、検討したアミノ酸類のうち最も融点が高いグルタミンから合成した Q-CND が合成収量および発光量子収率において、検討した原料のうちで最も高い値を示すことがわかった。また、加熱分解温度よりも融点が高いフェニルアラニンからは CND の生成が確認されなかった。以上の結果より、電気炉加熱分解による CND の合成において、原料の熱分解安定性が CND の合成収量および発光特性に影響を与えることが示唆された。

原料元素組成のうち窒素含有率に対する合成収量および発光量子収率の相関では、窒素含有率が中程度であるグルタミン ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ , C: 41.09, H: 6.90, N: 19.17, O: 32.84) が最も良好な値を

示した。これに対して本研究で検討したアミノ酸類のうち、最も窒素含有率が高いアルギニン ( $C_6H_{14}N_4O_3$ , C; 41.37, H; 8.10, N; 32.16, O; 18.37) や最も低いトレオニン ( $C_4H_9N_1O_3$ , C; 40.33, H; 7.62, N; 11.76, O; 40.29) ではともにグルタミンの発光量子収率におよばないことが確認された。これにより、多くの研究例で指摘されているヘテロ原子ドープによる発光量子収率向上への寄与は、窒素量に対して直線的な関係ではなく、中程度の窒素量で極大を示すことが明らかとなった。

#### 【電気炉加熱分解合成の加熱温度と加熱時間の効果】

反応時間を 2 h, 反応温度を 250 °C で一定として合成したアミノ酸原料の CND のうち、発光強度と合成収量が中程度であったグリシン ( $C_2H_5NO_2$ , C; 32.00, H; 6.71, N; 18.66, O; 42.63) を原料として、電気炉加熱分解法における反応時間と反応温度の影響について検討した。反応条件はこれまでに採用してきた 250 °C, 2 h を基本として、反応温度は 200, 150 °C に低下させ、反応時間は最長 16 時間までとした。なお、反応容器として採用したテフロン耐圧反応ジャーの耐用温度が 270 °C までであるため、250 °C を越える高温での検討は見送った。加熱温度が 150 °C では原料の炭化が進行せず CND の形成が確認できなかったが、200 °C 以上では CND の合成量増大と発光量子収率の向上がみられた。反応時間の影響について検討したところ、4-16 時間の範囲でゆるやかな合成収量の増大がされた。一方で、昇温時間を一定として保持時間の効果を調べたところ、保持時間の延長によって合成収量の低下が顕著になった。長時間の加熱温度保持によって過度の炭化反応が進行し、CND としての収量が低下したものと考えられる。以上の結果から、昇温時間を長時間とし保持時間を短時間とすることで、合成収量および発光量子収率の向上が見込まれることが分かった。また、反応温度の低下にともなって僅かながら発光極大波長が 400 nm 付近 (反応温度 250 °C) から 450 nm 付近 (同 200 °C) と長波長化することが確認された。

#### 【原料の熱的安性の効果】

グリシン ( $mp = 240$  °C) と同一の元素組成  $C_2H_5NO_2$  を有するカルバミド酸メチル ( $mp = 56-59$  °C) と グリコールアミド ( $mp = 118-120$  °C) をそれぞれ電気炉加熱分解合成の原料として CND を合成した。カルバミド酸メチルでは加熱処理 (2 h, 250 °C) 後の反応容器内に原料由来の炭化粗生成物がほとんど残っておらず、原料が昇温過程で反応容器内から散逸してしまったことが示唆された。グリコールアミドでは粗生成物が得られたものの、精製後の CND 合成収量と発光量子収率ともにグリシン由来の CND に劣る値であった。従って、同一の元素組成を有する原料から合成した CND の合成収量と発光量子収率は、原料の融点の高さに依存性が見られることが分かった。以上のことから、CND の電気炉加熱分解合成においては、原料の元素組成だけでなく、原料の熱的安定性も影響を与えることを実証したといえる。

#### 【CND-金属イオン複合体による生体関連物質の発光検出】

グルタチオン (GSH) は細胞中に存在する生命の維持に欠かせない成分である。GSH は Cu(II) に配位することでこれを Cu(I) へと還元するとともに、一般に水溶液条件下で不安定な Cu(I) 状態を安定化することが紫外域での吸光度変化から確認されている。一方で、CND は表面のカルボキシル基を介して Cu(II) と配位することが発光消光から確認されている。本研究では、この Cu(II) に対する CND と GSH の競争的配位を利用した、GSH の発光検出系の構築に取り組んだ。まず、一定濃度での発光強度を確認した CND ("on" 状態) に、Cu(II) を共存させること Cu(II)-CND 複合体形成させ、発光強度が減少した消光状態 ("off" 状態) とする。ここへ Cu(II) に対して過剰量の GSH を添加することで、Cu(II)-CND 複合体から Cu(I)-GSH 錯体を生成させる。これによりフリーの CND 量が増大するため可視域での発光強度回復 ("on" 状態) が期待される。

デンプンを原料として合成した CND は励起波長 353 nm で発光スペクトルすることが確認されるとともに、CND 単独に対して Cu(II)-CND 複合体は発光強度が約 60% 減少することが分かった。この消光は、CND 表面の配位性官能基の金属イオンへの配位と CND 凝集に基づくエネルギー失活によると考えられる。ここで、Cu(II)-CND 複合体に GSH を共存させると、CND 由来の発光強度が約 20% 回復した。これは、過剰量の GSH の存在により、試料水溶液内での Cu(II)-CND 複合体量が減少するとともに、GSH-Cu(I) 錯体形成に伴って、遊離の CND 量が増加にすることで発光強度が回復したものと考えられる。これにより、CND/Cu(II)/GSH を併用することで、GSH の検出を可視領域での発光強度回復機構へと転換することが可能であることを示したといえる。

現段階では、発光強度回復割合から試料水溶液内での存在割合は Cu(II)-CND > Cu(I)-GSH となっていることが示唆される。また、Cu(I)-GSH 由来の吸収帯によって CND の励起効率が低下していることがスペクトル解析から確認されている。これらの影響を抑制するため、濃度条件設定および測定波長条件をより精査することで、励起効率と検出感度を向上させるとともに、GSH に対する発光回復量の向上が期待される。これにより、CND-Cu(II) 複合体の発光回復型応答はグルタチオンの検出に利用できると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 K. Morita, H. Koiso, R. Kudo, N. Hirayama	4. 巻 13
2. 論文標題 An absorption spectrophotometer compatible paper-based thin-layer cuvette with an integrated pneumatic pump	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Methods	6. 最初と最後の頁 4858-4863
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1AY01138C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Toita, K. Morita, N. Hirayama	4. 巻 36
2. 論文標題 Mutual separation of Fe(II) and Fe(III) using cyclohexane/water/ionic-liquid triphasic extraction system with 2,2'-bipyridine and tri-n-octylphosphine oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1387-1391
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.20P198	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 T. Takayanagi, S. Iwasaki, K. Morita, N. Hirayama, H. Mizuguchi	4. 巻 41
2. 論文標題 Capillary electrophoretic characterization of carbon nanodots prepared from glutamic acid in an electric furnace	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chromatography	6. 最初と最後の頁 103-107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15583/jpchrom.2020.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 T. Takayanagi, S. Iwasaki, Y. Becchaku, S. Yabe, K. Morita, H. Mizuguchi, N. Hirayama	4. 巻 36
2. 論文標題 Capillary electrophoretic characterization of water-soluble carbon nanodots formed from glutamic acid and boric acid under microwave irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 941-946
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19P484	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Yamashita, Y. Nishiyama, K. Morita, H. Nagatani and H. Imura	4. 巻 36
2. 論文標題 Synergistic ion-pair extraction and separation of trivalent lanthanoid ions with 4-isopropyltropolone and 1,10-phenanthroline into o-dichlorobenzene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 479-484
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.19P394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Toita, K. Morita and N. Hirayama	4. 巻 34
2. 論文標題 Formation of minimal third phase in ionic liquid extraction system with trioctylphosphine oxide and its possible application to extraction concentration	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1063-1065
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.18C016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 森田 耕太郎, 小磯 帆乃実, 工藤 滯奈, 平山直紀
2. 発表標題 オープンチャンネル型紙製マイクロ流路への水溶液試料の導入と吸光度測定
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森田 耕太郎
2. 発表標題 表界面を分析反応場としたイオンおよび生体関連物質の検出に関する研究
3. 学会等名 2021年度日本分析化学会関東支部新世紀賞・新世紀新人賞受賞講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森田 耕太郎
2. 発表標題 電解および熱分解合成カーボンナノドットの発光特性
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩崎 颯太, 森田 耕太郎, 平山 直紀, 水口 仁志, 高柳 俊夫
2. 発表標題 電気炉加熱分解法により合成された親水性カーボンナノドットのキャピラリー電気泳動法による特性評価
3. 学会等名 第27回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森田 耕太郎, 小野 夏実, 河崎 美咲, 平山 直紀
2. 発表標題 カーボンナノドットの電気炉加熱分解合成における原料組成と加熱条件の検討
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Nomaki, N. Hirayama and K. Morita
2. 発表標題 Electrochemical behavior of aminophenol isomers grafted on glassy carbon electrodes
3. 学会等名 Royal Society of Chemistry Tokyo International Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Yabe, N. Hirayama and K. Morita
2. 発表標題 Synthesis and Photoluminescent Properties of Carbon Nanodots Doped with Boron or Phosphorous from Mixed Precursors
3. 学会等名 4th Toho Univ.-GNU Joint Symposium on Advanced Chemical Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎 颯太, 矢部 駿, 森田 耕太郎, 平山 直紀, 水口 仁志, 高柳 俊夫
2. 発表標題 キャピラリー電気泳動法によるグルタミン酸から合成した水溶性カーボンナノドットの親水性/疎水性の評価
3. 学会等名 第26回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎 颯太, 森田 耕太郎, 平山 直紀, 水口 仁志, 高柳 俊夫
2. 発表標題 キャピラリー電気泳動法による電気炉加熱分解法により合成したCNDの物性評価
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎 颯太, 矢部 駿, 森田 耕太郎, 平山 直紀, 水口 仁志, 高柳俊夫
2. 発表標題 キャピラリー電気泳動法によるグルタミン酸から合成した水溶性カーボンナノドットのキャラクタリゼーション
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田 耕太郎
2. 発表標題 発光センシング素子としてのカーボンナノドット
3. 学会等名 2019年度日本分析化学会東北支部若手交流会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野牧 凌央, 平山 直紀, 森田 耕太郎
2. 発表標題 炭素電極表面に固定化した位置異性アミノフェノールの酸化還元応答
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Yabe, N. Hirayama and K. Morita
2. 発表標題 Synthesis and Photoluminescent Properties of Carbon Nanodots Doped with Boron or Phosphorous from Mixed Precursors
3. 学会等名 4th Toho Univ.-GNU Joint Symposium on Advanced Chemical Science
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Morita, H. Kodama and N. Hirayama
2. 発表標題 Excitation Wavelength-Dependent Emission Properties of Carbon Nanodots for Ratiometric Photoluminescent pH Indicator
3. 学会等名 Royal Society of Chemistry Tokyo International Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 M. Toita, K. Morita and N. Hirayama
2. 発表標題 Effect of Thiocyanate Ion on Mutual Separation of Iron(II) and Iron(III) Using Ionic Liquid Triphasic Extraction System
3. 学会等名 Royal Society of Chemistry Tokyo International Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森田 耕太郎
2. 発表標題 カーボンナノドットの発光特性と分析化学的利用
3. 学会等名 第12回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 別役 優太, 矢部 駿, 森田 耕太郎, 平山 直紀, 水口 仁志, 高柳 俊夫
2. 発表標題 マイクロ波照射法で合成した水溶性カーボンナノドットのキャピラリー電気泳動法によるキャラクタリゼーション
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢部 駿, 平山 直紀, 森田 耕太郎
2. 発表標題 ヘテロ原子含有カーボンナノドットの発光挙動に対するリンおよびホウ素ドーピングの影響
3. 学会等名 第12回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢部 駿, 平山 直紀, 森田 耕太郎
2. 発表標題 ヘテロ原子含有カーボンナノドットの発光量子収率に対するリンおよびホウ素ドーピングの影響
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関