

アーク放電法で作製した
グラファイトナノプレートレットの
フォトルミネッセンス

平成 30 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

レーザー光化学研究室

速水 俊弥

目次

第1章 序論	1
1.1 炭素ナノ材料	1
1.1.1 フラーレン	2
1.1.2 カーボンナノチューブ	3
1.1.3 グラフェン	4
1.1.4 グラファイトナノプレートレット(GNP)	5
1.1.5 多面体グラファイト粒子(PG)	5
1.2 量子ドット	6
1.2.1 カーボン量子ドットと金属量子ドットの違い	7
1.2.2 カーボン量子ドットの構造	7
1.2.3 カーボン量子ドットの PL 特性	8
1.2.4 カーボン量子ドットの作製法	9
1.3 本研究の目的	11
第2章 試料の解析・評価	12
2.1 透過型電子顕微鏡による観察	12
2.2 X線光電子分光測定	12
2.3 紫外可視吸収分光測定	13
2.4 フォトルミネッセンス測定	13
2.5 熱重量測定	13
第3章 アーク放電法による GNP の作製	14
3.1 アーク放電法	14
3.1.1 作製例	15
3.2 GNP の作製	16
3.3 生成物の評価	17
3.3.1 透過型電子顕微鏡による観察	17
3.3.2 X線光電子分光測定	18
3.3.3 熱重量測定	19

第4章 酸化処理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 20

4.1	グラフェンおよびグラフェン誘導体の作製法・・・・・・・・・・・・・・	20
4.1.1	酸化グラフェン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21
4.1.2	酸化還元グラフェン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21
4.2	酸化処理の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	22
4.3	硝酸還流・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	22
4.3.1	遠心分離・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	23
4.3.2	ガス流動式硝酸還流・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	23
4.4	生成物の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24
4.4.1	透過型電子顕微鏡による観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24
4.4.3	X線光電子分光測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	25
4.5.3	紫外可視吸収分光測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	27
4.4.4	フォトルミネッセンス測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	28
4.4.5	光学写真・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	30
4.5	濃度によってPLスペクトルが変化する問題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	31

第5章 pH制御・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 34

5.1	カーボン量子ドットのpH制御・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	34
5.2	pH制御の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	35
5.3	pH制御・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	35
5.4	生成物の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	36
5.4.1	フォトルミネッセンス測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	36

第6章 サイズ分離・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42

6.1	カーボン量子ドットのサイズ分離・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	42
6.2	サイズ分離の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	42
6.3	透析処理(エチレンラップ)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	43
6.3.1	生成物の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	44
6.3.1.1	フォトルミネッセンス測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	44
6.4	透析処理(セルローズチューブ)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	45
6.4.1	生成物の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	36
6.4.1.1	フォトルミネッセンス測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	46
6.4.1.2	光学写真・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	56

第7章 水熱処理 **57**

7.1 酸化炭素材料の水熱処理 57
7.2 水熱処理の目的 57
7.3 オートクレーブによる水熱処理 58
7.4 生成物の評価 59
 7.4.2 フォトルミネッセンス測定 59
 7.4.3 光学写真 63

第8章 PGの酸化処理、透析処理及び水熱処理 **64**

8.1 本実験の目的 64
8.2 アルコールアーク放電法によるPGの作製及び硝酸還流 64
 8.2.1 作製例 64
 8.2.2 アルコールアーク放電法によるPGの作製 65
 8.2.2 PGの硝酸還流 66
 8.2.3 生成物の評価 67
 8.2.3.1 透過型電子顕微鏡による観察 67
 8.2.3.2 フォトルミネッセンス測定 67
 8.2.3.3 光学写真 68
8.3 透析処理 69
 8.3.1 生成物の評価 69
 8.3.1.1 フォトルミネッセンス測定 69
8.4 水熱処理 77
 8.4.1 生成物の評価 77
 8.4.1.1 フォトルミネッセンス測定 77

第9章 総括 **79**

引用文献 **80**

謝辞 **82**

第 1 章 序章

1.1 炭素ナノ材料

炭素材料の歴史は古く、炭素繊維の応用を例に挙げると、1800 年代半ば頃から研究が始まり 1879 年に T. A. Edison、J. W. Swan らが発明した焼いた竹をフィラメントとする白熱電球が有名である。対して、炭素『ナノ』材料の歴史は比較的新しく、1985 年に H. W. Kroto、R. E. Smalley、R. F. Curl らによって実在が確認されたバックミンスターフラーレン(現在はフラーレンが通称)の発見[1]が炭素ナノ材料研究の皮切りといわれている。その後、CNT やグラフェンと呼ばれる代表的な炭素ナノ材料が発見された。しかし、未だ炭素ナノ材料は研究段階であり、広く実用には至っていない。これまでの研究から炭素ナノ材料の魅力的な特性は徐々に解明されてきており、リチウムまたは燃料電池材料や、透明電極、半導体材料、ドラッグデリバリーシステムへの応用が期待されている。また、将来的にはさらに多くの分野で実用できる可能性を秘めている。

1.1.1 フラーレン

フラーレンは炭素原子 60 個(C_{60})で構成されたサッカーボール状の分子である(図 1.1)。構造はオイラーの定理に従い、球状になるには 5 員環と 6 員環が必要であるとされている。また、炭素数に関わらず 5 員環は必ず 12 個であるという特徴がある。これを満たせば球状になるため、6 員環数の変化した C_{70} や C_{74} 、 C_{96} (高次フラーレンと呼ばれる)なども存在する。加えて、フラーレンの構造は孤立 5 員環則に基づき、5 員環同士が接すると歪みが大きく不安定になるため互いに接しない(金属内包フラーレンなどの例外も存在する)。

フラーレンは分子の中で最も高い対称性である I_h 対称性を有することから多くの縮重軌道を有し、HOMO は 5 重縮退、LUMO は 3 重縮退しておりギャップが約 1.5 eV と報告されている[2]。この電子構造はフラーレンの代表的な特徴の 1 つである超伝導性の発現に関係する。一般的な超伝導材料は金属酸化物が多いが、有機物であるフラーレンにも K や Cs、Rb などのアルカリ金属をドーピングすると低温(数十 K)で超伝導性を示すことが報告されている[3,4]。他にもフラーレンはフッ素や窒素などのヘテロ原子で表面修飾したフラーレン誘導体[5,6]や、中空構造(内径 0.71 nm、外径 1.03 nm)を活かして内部に金属や分子を内包させる内包型フラーレン[7,8]、バイオ分野ではヒト免疫不全ウイルスの薬[9]などへの研究が行われている。このような背景からフラーレンの発見は 1996 年にノーベル化学賞を受賞している。

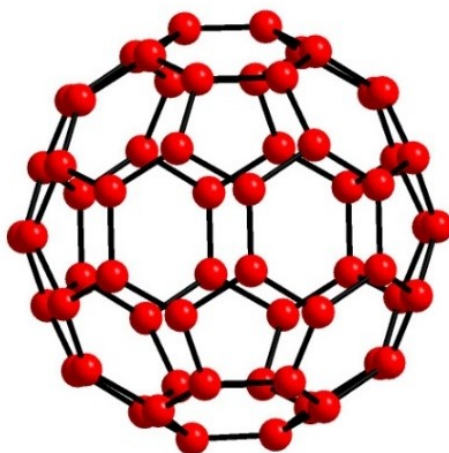


図 1.1 フラーレンの模式図

1.1.2 カーボンナノチューブ

1991年に飯島によって炭素原子の6員環が円筒状に配置されたCNT(図1.2)が発見された[10]。そのときのCNTは外層が複数ある多層CNT(Multi-Wall CNT : MWCNT)であった(図1.3)。約2年後に外層が1層であるCNT(Single-Wall CNT : SWCNT)が合成された[11,12]。CNTの性質はこの層数によって異なり、単層から多層になるにつれてバルクのグラファイトの物性に近づく。特に1層と2層で大きく性質が異なることから2層の場合は2層CNT(Double-Wall CNT : DWCNT)と呼ばれる。

CNTの直径はSWCNTで1-3 nm、MWCNTでは数十 nm であり共に中空構造である。そのため、フラーレンと同様にチューブ中に金属や分子などを内包させることができる[13,14]。また、表面に窒素やホウ素をドーブしたCNTは酸素還元触媒として電極材料への研究が行われている[15,16]。さらに、ユニークな特徴の1つにSWCNTは炭素層の巻き方(カイラリティ)によって導電体または半導体に性質が変化する[17]。

一般的なCNTの特徴は高アスペクト比の1次元構造による電界放出、優れた電気伝導性や熱伝導率、軽くて丈夫な機械的特性などが挙げられる。そのため、CNTは電界効果トランジスタや水素燃料電池、走査型プローブ顕微鏡、さらに未来の技術として宇宙エレベーターの素材などにも応用が期待されており、非常に夢のある材料として知られている。

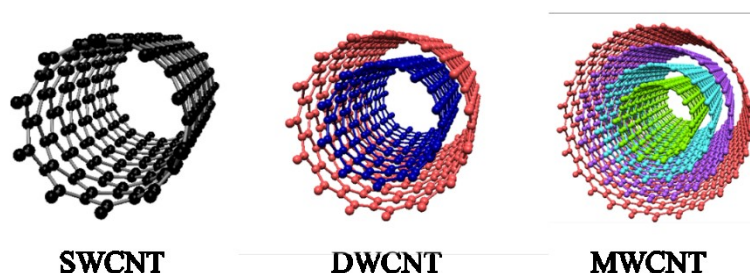


図 1.2 様々な CNT の模式図

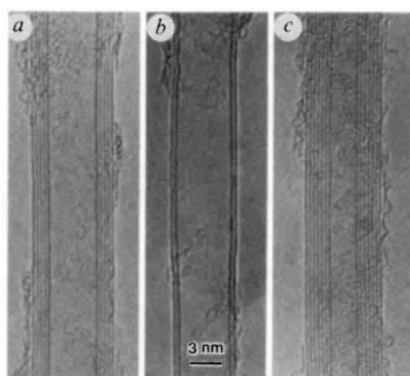


図 1.3 MWCNT の電子顕微鏡観察像[10]

1.1.3 グラフェン

グラフェンは2004年にK. Novoselov、A. Geimらによって発見され、2010年にはノーベル物理学賞を受賞した[18]。グラフェンは炭素原子1層で構成された2次元薄膜のような構造である(図1.4)。そのため、他の炭素ナノ材料のビルディングブロックとして扱われ、丸めると0次元のフラーレンに、巻けば2次元のCNTに、重ねれば3次元のグラファイトのようになるとされている(図1.5)。

グラフェンは優れたキャリア移動度、熱伝導性、透過性、機械的強度などの特徴を有する。これらに起因するグラフェンの代表的な特徴の1つにゼロバンドギャップといわれる特殊なバンド構造が挙げられる。

一般的にグラフェンのバンド構造は強束縛電子モデルで説明される[17]。その結果、価電帯の π バンドと伝導帯の π^* バンドがディラック点と呼ばれる1点で交わる。このとき、フェルミ準位近傍の電子は有効質量がゼロの粒子として扱われる。そのためディラック方程式に従い、波数とエネルギーの分散関係は波数の1次式で表すことができ、電子の速度は一定になる。したがって、電子は不確定原理を満たすように常に動き、その速さは約 10^6 m/sとなる。実際に電子移動度は 2.0×10^5 cm²/Vsが報告され[19]、これは代表的な半導体であるシリコン(~ 1350 cm²/Vs)の10–100倍以上の性能である。このような特徴から、応用先の一部として現在使用されている様々な電子材料の代替品になると期待されている。

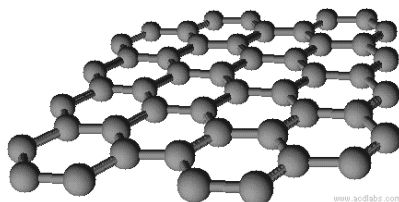


図1.4 グラフェンの模式図

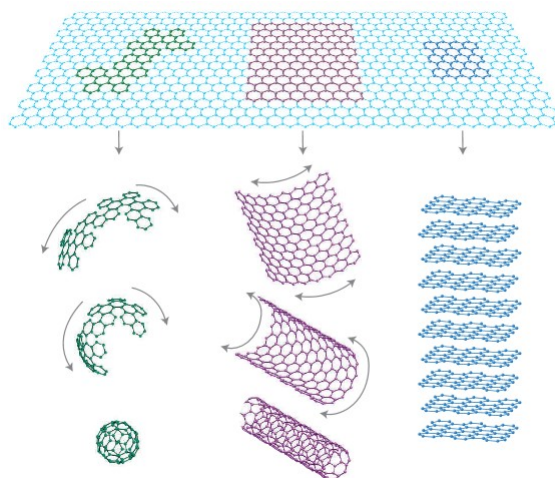


図1.5 様々な炭素ナノ材料のビルディングブロックであるグラフェン[18]

1.1.4 グラファイトナノプレートレット(GNP)

GNP は、室温の Ar 雰囲気(0.2 MPa)中で、純粋なグラファイトターゲットにミリ秒パルスの CO₂ レーザーを照射することにより形成された[20]。GNP は、5–20 層程の小さな板状のグラファイトが集合して形成されており、その大きさは 190–300 nm である(図 1.6)。カーボンナノホーンとは異なる構造である。構造上、リチウムイオンを取り込みやすいことが予想され、リチウム二次電池の負極材料として期待されている。

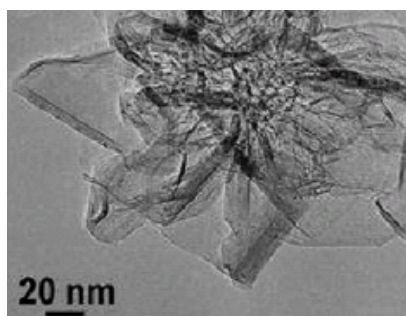


図 1.6 GNP の TEM 像[20]

1.1.5 多面体グラファイト(PG)粒子

PG は、室温の Ar 雰囲気(0.8 MPa)中で、純粋なグラファイトターゲットにミリ秒パルスの CO₂ レーザーを照射することにより形成された[21]。PG の粉末 X 線回折パターンは、乱層構造を特徴付けるグラファイトの(100)および(101)反射のピーク強度が主であった。粒子の中心部には図 1.7 の TEM 像に見られるような、直径が約 5 nm の楕円体構造の殻が存在している[22]。殻の周りは数 100 層のグラファイト層で囲まれた閉殻構造である。グラファイト層間には不規則な割れ目や欠陥が存在するため、所々で歪みが見られる。PG は常温常圧の大気中で安定に存在し、粒子形状から摩耗し難いことが予想される。PG 形成は Ar ガス以外の He、Xe、N₂ および CF₄ などの種々のガス雰囲気下で検討され、N₂ 雰囲気下、ガス圧 0.9 MPa の条件下で PG は最も形成されやすいことが報告されている[23]。

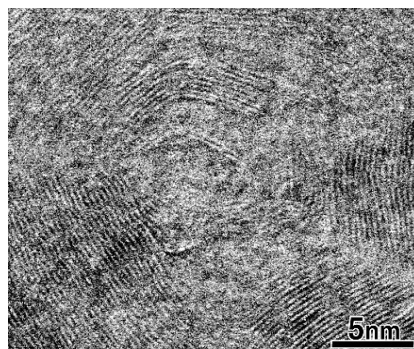


図 1.7 多面体グラファイト粒子の中心部の TEM 像[22]

1.2 量子ドット

量子ドットとはサイズが数 nm(約 2–20 nm)の 0 次元的な粒子を指す。物質をナノサイズまで小さくすると、その電子状態はある限られた状態しかとれずエネルギーが離散的になる(図 1.8)。これは量子サイズ効果と呼ばれ、量子ドットはバルクと異なる物理的特性を有することが知られている。その特性の 1 つにバンドギャップ変化によるフォトルミネッセンス(Photo Luminescence : PL)特性がある。

PL とは半導体に光を照射して励起した後、基底状態に戻る際に光としてエネルギーを外部に放出する現象のことである。一般的な量子ドットは金属や金属酸化物などの無機物を用いたもので、CdSe や PbS、ZnS、GaAs などが有名であり(図 1.9)、構造もコアシェルやポリマー複合体など多岐にわたる[24,25]。これらは量子サイズ効果によって蛍光波長を調整することができ、狭いスペクトル幅や高輝度、高量子収率などの特徴から、既に一部はレーザー、LED、太陽電池、スマートフォンなどに実用されている。

量子ドットはナノテクノロジーの発展と共に開拓された分野であり、1959 年の R. P. Feynman の講演が起源とされている[26]。大部分の機械に半導体が使用されている現在、半導体ナノ材料の研究は広く認知されており、量子ドットの研究は今まに行われている。そして、約 1990 年代から今日にかけて、炭素ナノ材料研究の中で量子ドットの素材が無機系から有機系に置き換わったカーボン量子ドット(Carbon Quantum Dot : CQD)と呼ばれるナノ材料の研究が注目されている。

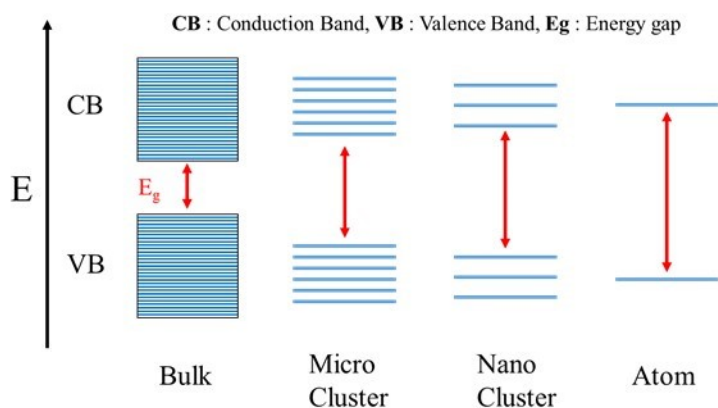


図 1.8 量子サイズ効果によるバンドギャップの離散化

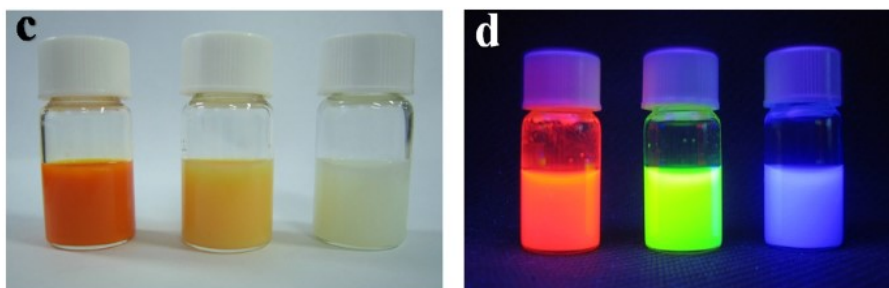


図 1.9 金属量子ドットの PL[25]

1.2.1 カーボン量子ドットと金属量子ドットの違い

CQD と金属量子ドットの違いは大きく 2 つある。その 1 つは蛍光メカニズム、もう 1 つはコスト面と応用先である。

金属量子ドットは量子サイズ効果と金属固有のバンドギャップを計算することで蛍光波長が推定できる。また、一般的に金属半導体はヘテロ接合や構造的な欠陥が含まれると PL 特性に悪影響を及ぼす。対して、CQD は PL 特性において避けるべき欠陥こそが強い蛍光を示す条件になっている場合や、粒子サイズに依存しない場合があるため、詳細な蛍光メカニズムは解明されていない。

金属量子ドットは原料が金属のためコストが高く、実用が遅れている原因の 1 つである。対して、CQD は原料が炭素のためコストが安い。また、Cd や Pb などの重金属は毒性が強く、使用する際に環境的な制約を受けてしまうが、CQD は炭素ゆえに比較的毒性が低く制限が無い。そのため、CQD はバイオ分野への応用が特に期待されている。しかし、近年炭素ナノ材料も種類や形状によっては細胞に損傷を与える場合や、発癌性が認められているものもあるため、応用に関しては未だ研究段階である。

現状、オプトエレクトロニクス分野への応用は金属量子ドットが適しており、バイオ分野への応用は CQD が適しているという状態で住み分けがなされている。

1.2.2 カーボン量子ドットの構造

一般的な CQD の構造はナノサイズのグラフェンに基づく。0 次元的な材料として扱われるため、C-Dots(点のような炭素材料の意味)とも呼ばれる。また、グラフェン量子ドットと呼ばれることもある。しかし、本来グラフェンは単層であるという定義から外れ、2-5 層で構成されていることが多く、また化学修飾されているものも同様に呼ばれ、研究者らによって構造、組成および名称の定義は曖昧である。

グラフェンは 1.2.3 節で述べた様に、ゼロバンドギャップのため PL 特性を示さない。そのため、バンドギャップを生み出す操作が必要であり、それが量子サイズ効果を誘導するナノサイズ化である。また、グラフェンは π 電子ネットワークの表面(ベール面)と端(エッジ)で電子状態が異なるエッジ効果が存在する[27]。ナノサイズの場合、ベール面に対するエッジの領域が大きくなることでエッジ効果が顕著になり、PL に影響を及ぼすとされている。しかし、特定のエッジだけ存在する CQD の作製は難しく、実験的にエッジ効果が PL にどのような影響を与えるかは解明されていない。

また、実際のナノグラフェンは作製段階で官能基の付加や構造的な欠陥を避けることができない。そのため、ナノグラフェン固有の蛍光とされる報告の一部は、様々な要因によって作製者が想定した構造によるものか判断が難しい。今日まで様々な CQD の PL は報告されており、その中の PL 現象や蛍光メカニズムは考察こそ似ているが、CQD の形状や組成は作製者らによって異なる場合がある。

1.2.3 カーボン量子ドットの PL 特性

CQD は主に紫外線によって励起され、可視光から近赤外光領域にわたり蛍光を発する。蛍光波長の主な制御因子はサイズや官能基、構造的な欠陥とされている。サイズは欠陥のない理想的なナノグラフェンであればラテラルサイズで評価されるが、実際は欠陥が存在するため、単純なサイズ評価をすることは難しい。したがって、CQD におけるサイズは、ベーサル面に欠陥による sp^3 結合が存在するうち、 sp^2 共役系が残っている領域の大きさ(sp^2 ドメインサイズ)が基準となる。この sp^3 部分はダングリングボンドや酸素、窒素による結合が存在し、結合状態による π 電子ネットワークを局在化する作用がある。この局在化がグラフェンのナノサイズ化と同義の操作であり、局在化された sp^2 ドメインのサイズ変化によって量子サイズ効果やエッジ効果が発現する。しかし、実際の sp^2 ドメインサイズを直接測定することは難しいとされており[28]、サイズは芳香族炭化水素のバンドギャップ理論計算[29]と、実際の光学バンドギャップを比べ、 sp^2 ドメインサイズがどのように推移したかを判断する(図 1.10)。この確証に欠ける判断は蛍光メカニズムの詳細を不明確にしている原因の 1 つでもある。

CQD は従来の蛍光分子が高分子のように繋がった擬似分子と呼ばれることもある。すなわち、極端な例を挙げると、ナノサイズの sp^2 ドメインが孤立して存在すれば、数百 nm サイズのグラフェンであっても PL を示す可能性があるということである。

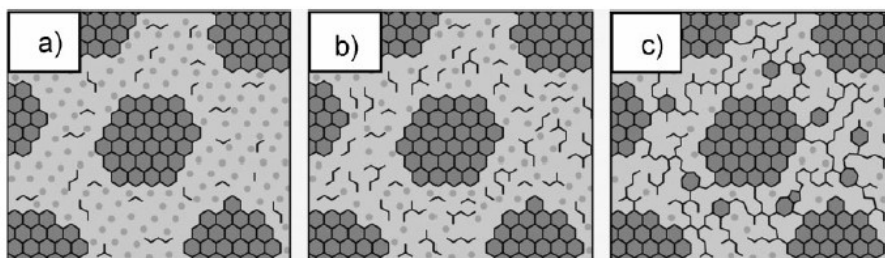
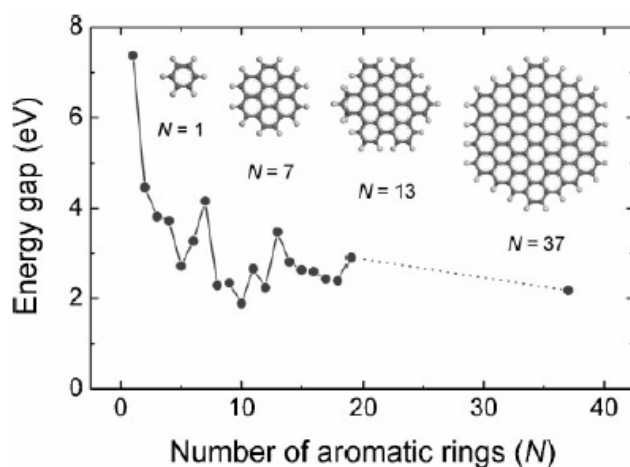


図 1.10 芳香族炭化水素のバンドギャップのサイズ依存性(上図)

酸化グラフェン表面の還元処理による表面イメージ(下図)[29]

(黒色 : sp^2 、灰色 : sp^3 、a から c にかけて還元され、小さな sp^2 ドメインが形成)

1.2.4 カーボン量子ドットの作製法

< トップダウンアプローチ >

Y. P. Sun ら[30]は、Y. Suda らのレーザー蒸発法[31]を用いて凝集した炭素粒子を作製し、それに対して硝酸還流を行った。還流後の粒子は PL を示さなかったが、ポリエチレングリコール(PEG)と混ぜ、120°Cで 72 時間加熱することで PL を示した。粒子サイズは約 5 nm であり、表面が PEG によって被膜された状態の水溶液に対して 400 nm の励起光を照射すると、バンドパスフィルターを介して様々な蛍光波長成分が含まれていたことを報告している(図 1.11)。

H. Liu ら[32]は蝋燭を燃焼させることで得られた煤を硝酸還流し、その溶液を透析によって中和した。その後、ポリアクリルアミドゲルを用いた電気泳動によって粒子サイズを約 2 nm 以下の範囲で分離し、様々な蛍光波長が得られたと報告している(図 1.12)。

他にもグラファイトを電極とし、純水中で電圧をかけることで直径 2–8 nm の CQD を作製する電気化学的作製法[33]など様々な方法がある。

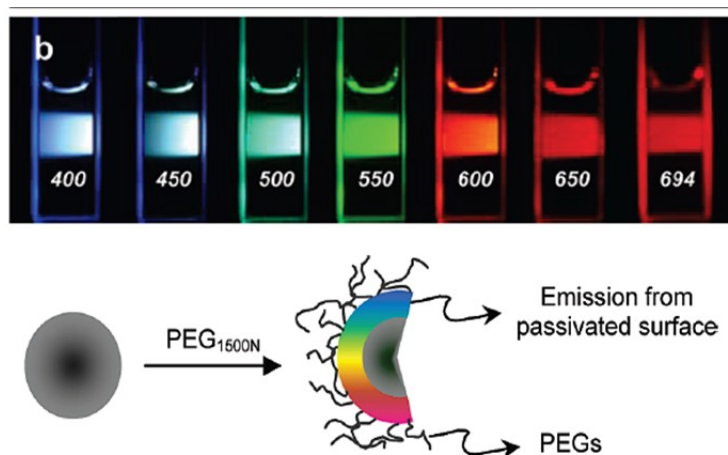


図 1.11 Y. P. Sun らによって作製された CQD[30]

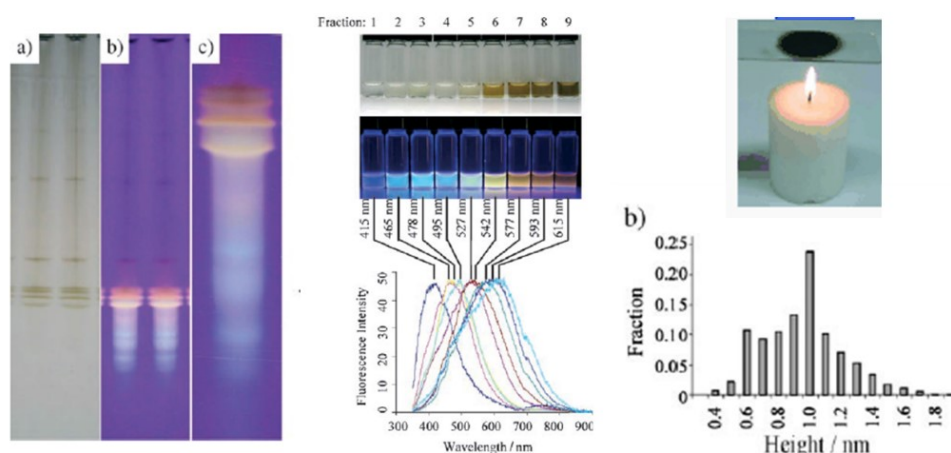


図 1.12 H. Liu らによって作製された CQD[32]

< ボトムアップアプローチ >

L. Tang ら[34]はグルコースを前駆体とした赤外線支援ソルボサーマル法によって直径約 3 nm の表面修飾された CQD を作製した(図 1.13)。グルコース 11.1 wt%において赤外線の照射時間を変化させることで蛍光波長が変化したと報告している。

C. K. Chua ら[35]はフラーレンを前駆体として、硫酸や過マンガン酸カリウムなどで酸化処理を行い、水酸化ナトリウムで中和することで約 3 nm の CQD を作製した(図 1.14)。また、蛍光波長はヒドラジンやヒドロキシルアミンなどの還元剤を変化させると異なると報告している。

他にも有機分子の重合による形状の制御された直径 1.2–3.4 nm のナノグラフェンの作製[36]など様々な作製法がある。

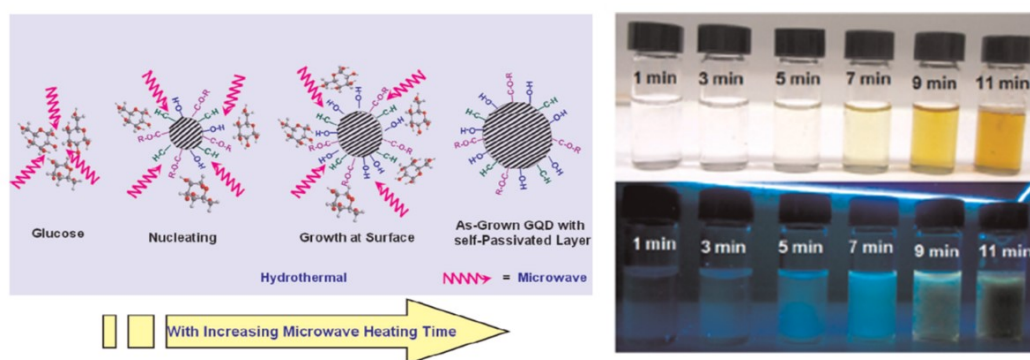


図 1.13 L. Tang らによって作製された CQD[34]

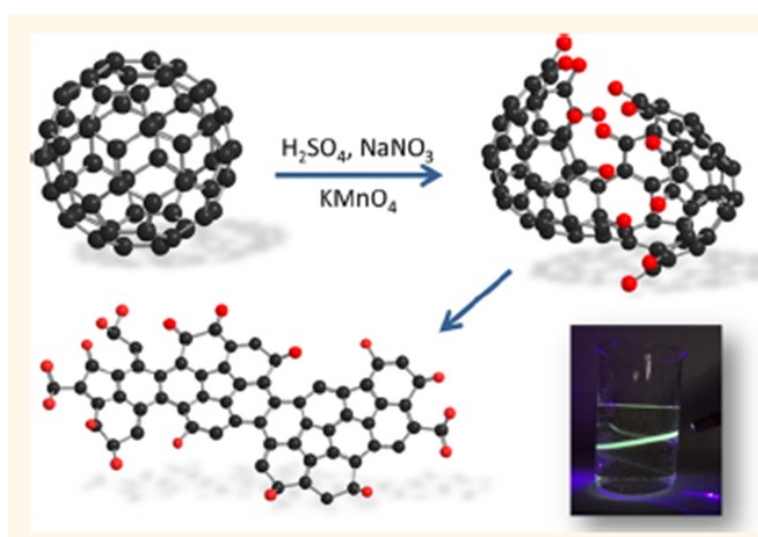


図 1.14 C. K. Chua らによって作製された CQD[35]

1.3 本研究の目的

当研究室で片山らによって二酸化炭素アーク放電法でアモルファスな炭素ナノ粒子 (carbon nanoparticles : CNP) を作製し、硝酸還流 (CNP Oxide : CNPO) をすることによって PL を発現させ、その蛍光メカニズムの検討を報告してきた[37]。そして CNP にろ過処理や透析、超音波、加熱、pH 制御などの操作を行うことによって様々な PL 色を示すことに成功している。

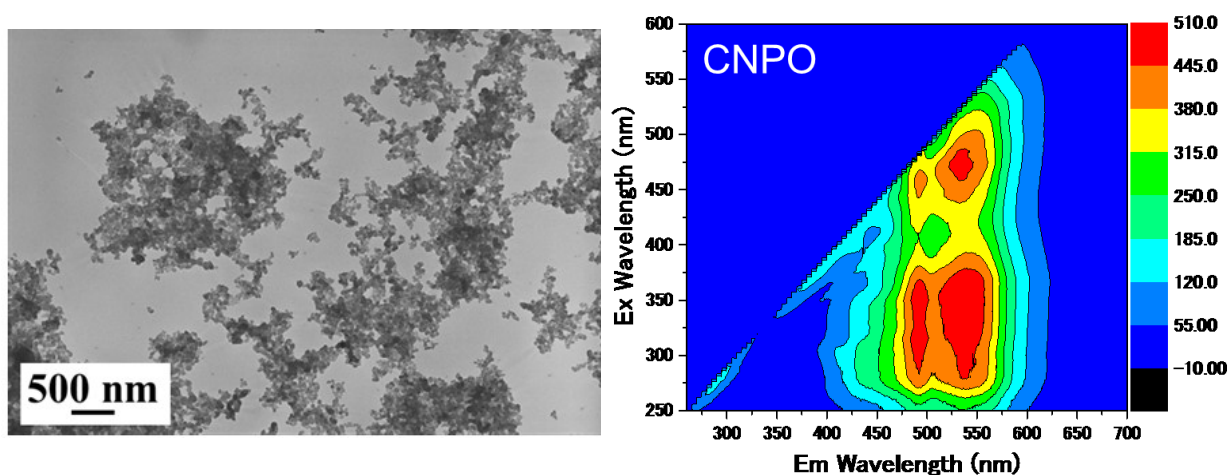


図 1.15 CNP の TEM 像と CNPO の PL マッピング



図 1.16 様々な後処理後の GNPO の光学写真(紫外線下)

そこで本研究では前駆体をアモルファスからプレート状の GNP に変更し、蛍光への影響を検討した。また、後処理として GNP に官能基の観点から pH 制御、サイズの観点から透析、水熱処理を行った。

第 2 章 生成物の解析・評価

< 略語 >

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)

X 線光電子分光測定(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)

紫外可視吸収分光測定(UltraViolet-visible spectroscopy : UV-vis)

熱重量測定(Thermal Gravimetric : TG)

2.1 透過型電子顕微鏡による観察

TEM は物質に電子線を照射し、透過してきた電子を観察することで物質内部の透過像を得ることができる。散乱する電子量は試料の電子密度に依存するため、透過電子によって得られた像は物質の構造や組成に由来するコントラストをもつ。高分解能の TEM は結晶の格子像を得ることで、内包系のような物質の中と外の組成判別が視覚的に可能である。

試料は蒸留水に可溶なものは蒸留水を使用し、それ以外はエタノールに入れ、超音波洗浄機を用いて分散させた後、Cu マイクログリッドまたはエステル膜のグリッドに数滴添加し、完全に乾燥させた。TEM(H-7000、日立製作所)の加速電圧を 100 kV に設定し、グリッド上の試料を観察した。

2.2 X 線光電子分光測定

XPS は試料に X 線を照射した際に放出される光電子やオージェ電子の運動エネルギーを測定することで存在する元素や結合固有のエネルギーが得られる。そのため、定性分析や、強度から定量分析が可能である。この X 線は試料表面の数 nm の深さまで侵入するため、主に表面状態が測定される。また、半導体の場合はチャージアップが原因で結合エネルギーがシフトするため、オスミウムや金などの導体を試料表面にスパッタすることでチャージアップを緩和する操作が行われる。

炭素材料では化学修飾の有無や炭素原子とヘテロ原子の存在比の導出に使用される。また内包型構造の場合は、エッチング処理をすることで深さ方向の分析も可能である。

試料を適切な溶媒に分散させ、銀板(6.5×6.5 mm²)表面に数滴添加し、完全に乾燥させた。測定には ESCA-3400(島津製作所製)を使用し、X 線源は Al K α 線を用いた。得られたスペクトルの補正は Ag 3d の結合エネルギー(2/5 368.2 eV、3/2 374.2 eV)で行った。

2.3 紫外可視吸収分光測定

UV-vis 測定は主に共役系に対して紫外線を照射することで特定の電子遷移に対応する吸収スペクトルが得られる。電子遷移は $\sigma\text{--}\sigma^*$ や $n\text{--}\sigma^*$ 、 $\pi\text{--}\sigma^*$ 、 $\pi\text{--}\pi^*$ 、 $n\text{--}\pi^*$ などがあり、これらは結合状態に依存するため、分子の電子状態に関する情報が得られる。また極微量(数 ppm)でも検出可能であり定性、定量分析が可能である。一般的な測定範囲は約 200–1000 nm の範囲のため、 $\sigma\text{--}\sigma^*$ 遷移などはより短波長の測定が可能である真空紫外線分光光度計が用いられる。

炭素材料では主に透過率の測定や、炭素表面の化学修飾の有無、 $\pi\text{--}\pi^*$ 励起の位置および $n\text{--}\pi^*$ 励起の有無で酸化状態を判断することに使用される。

紫外可視分光光度計(UV-1800、島津製作所製)を用いて測定用セルと対照セルに蒸留水を入れ、基準を作成した。セルは全て石英セルを用いた。適切な溶媒に溶かした試料を測定用セルに入れ、室温で吸光度測定を行った。

2.4 フォトルミネッセンス測定

PL 測定は試料に紫外から近赤外の光を照射し、励起された試料が発光する場合の波長を測定する。発光の弱い材料は低温で測定される。主に半導体の蛍光波長や不純物の有無、バンド構造、寿命(りん光も含む)、量子収率を把握するために使用される。

炭素材料で使用する場合、大部分が CNT のカイラリティ分析に使用される。他は酸化された炭素材料の光学特性を測定するために使用されていたが、近年は CQD の出現によって頻繁に使用されている。また、PL 測定を行う場合は基本的に UV-vis 測定も併用される。

試料を蒸留水に溶かし、石英セルにいれ蛍光分光光度計(FP-8300、日本分光製)に設置し、測定感度を medium、室温で PL 測定を行った。励起源はキセノンランプを用いた。

2.5 熱重量測定

TG では、試料の温度を一定のプログラムによって変化又は保持させながら、その試料の質量を温度又は時間の関数として測定する。測定された関数から、その試料の熱的な性質を分析する。多くの場合、化合物の熱分解挙動などの分析に用いられる。

EXSTAR6000 Siries TG/DTA6200(セイコーインスツルメンツ製)に試料容器としてアルミナパンを用い、昇温速度は 10°C/min, データ取得は 6 sec/plot とし、データの取得は昇温ときのみ行った。

第3章 アーク放電法による GNP の作製

3.1 アーク放電法

3.1 アーク放電法

アーク放電は持続放電の一種で、グロー放電の電流をさらに増加させたとき、遷移領域を経て生じる放電の最終形態である(図 3.1)。放電の中心部で数 1000°C以上、その周囲においても数 100°C以上の高温であるため、その熱を金属の溶接、溶断など様々な用途で利用してきた[38]。

現在アーク放電法は、ナノカーボン物質を生成する有力な方法の一つとして知られているが、以前から、超微粒子(粒径 0.1 μm 以下)や、ナノ粒子の研究に用いられている。上田らは、アルゴン雰囲気下で酸化物、もしくは炭化物を用いたアーク放電によって、鉄、シリコン、シリコンカーバイド、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの超微粒子を作製できることを報告している[39]。また、Zhong らは、ヘリウム雰囲気下(500 Torr)で直流のアーク放電によって、Ni もしくは Co を蒸発させて 5–70 nm のナノ粒子を形成したと報告している[40]。その後、アーク放電はナノカーボン物質の生成法としても有効であることが分かってきた。

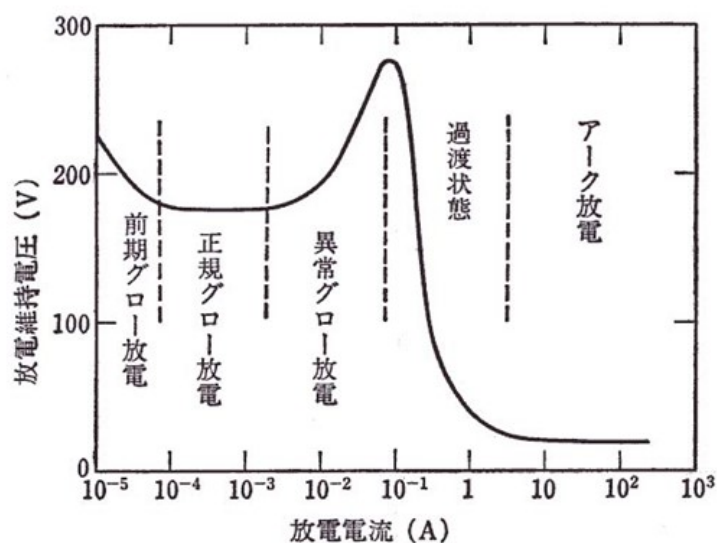


図 3.1 低気圧放電管の電流と電圧関係

3.1.1 作製例

当研究室の富谷は H_2 と Ar を雰囲気ガスに用いた生成物の水素流量依存性について報告している[41]。チャンバー煤の生成物は、Ar 流量を 500 ml/min、水素流量を 100–500 ml/min の範囲内で、水素流量を増加させることによって、GNP の生成量が増加するとされている。最適条件は水素流量を 500 ml/min で導入したときであった。GNP の生成割合は 80 %である(図 3.2)。

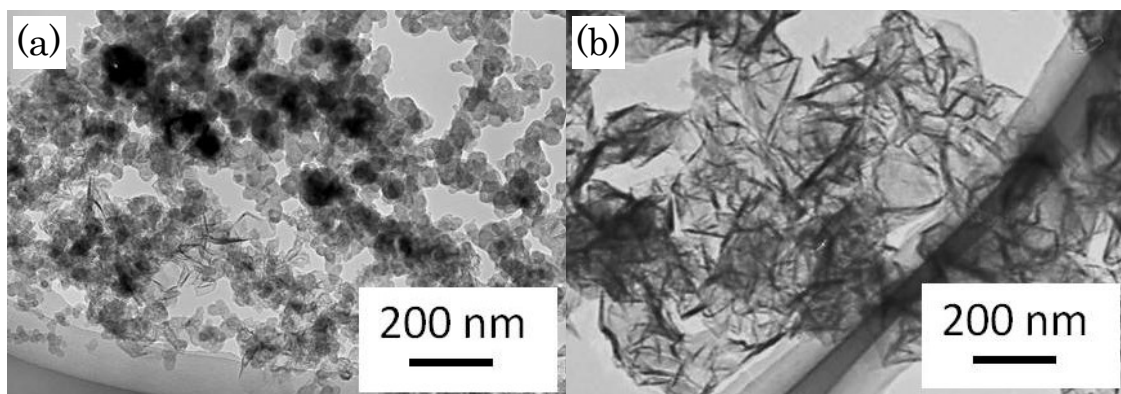


図 3.2 水素アーク放電法による生成物の TEM 像(左 : 100 ml/min、右 : 500 ml/min)[41]

3.2 GNP の作製

CQD の前駆体となる GNP の作製に直流気相アーク放電法(図 3.3)を用いた。電極は陰極に直径 20 mm、陽極に直径 5 mm の炭素棒(純度 99.99%、ニラコ製)を使用した。チャンバー内で 2 つの電極を接触するよう設置した。ロータリーポンプを用いて、チャンバー内を約 10 Pa まで排気後、チャンバー内を Ar で満たした。その後、Ar を大気圧(0.1MPa)になるように満たし、Ar を 500 ml/min、水素を 500 ml/min の流量で導入した。電極に 100 A の電流を流し、自動電極送り装置を用いて電極を 1-2 mm ほど離し、高温のアークプラズマを発生させた。放電終了後に Ar を流し、空冷した後、チャンバー内壁に堆積したチャンバー煤を回収した。

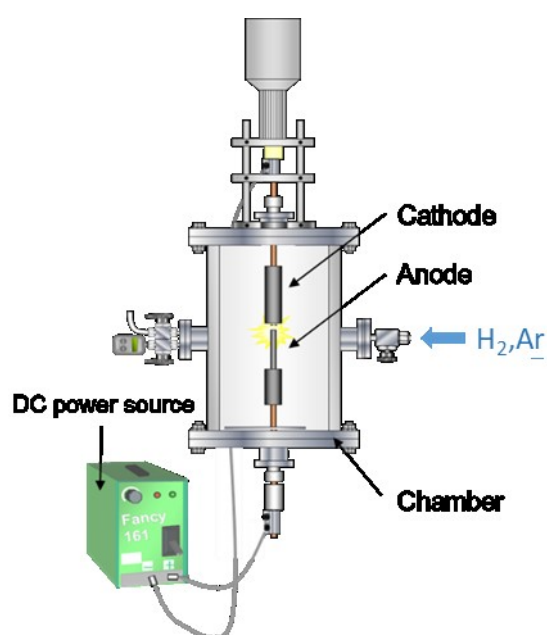


図 3.3 水素アーク放電装置の模式図

3.3 生成物の評価

3.3.1 透過型電子顕微鏡による観察

生成物は約 8 割が GNP であり、大部分が凝集体を形成していた(図 3.4)。富谷ら[41]によると同条件で作製された GNP はラマンスペクトルにおいて G バンドの強度に対し D バンドの強度が弱く、シャープな 2D バンドが観察された。また、G バンド強度(I_G)に対する D バンド強度(I_D)の強度比(I_D/I_G 比)は 0.47 であり欠陥が少なく、結晶性が高いことが示されている。

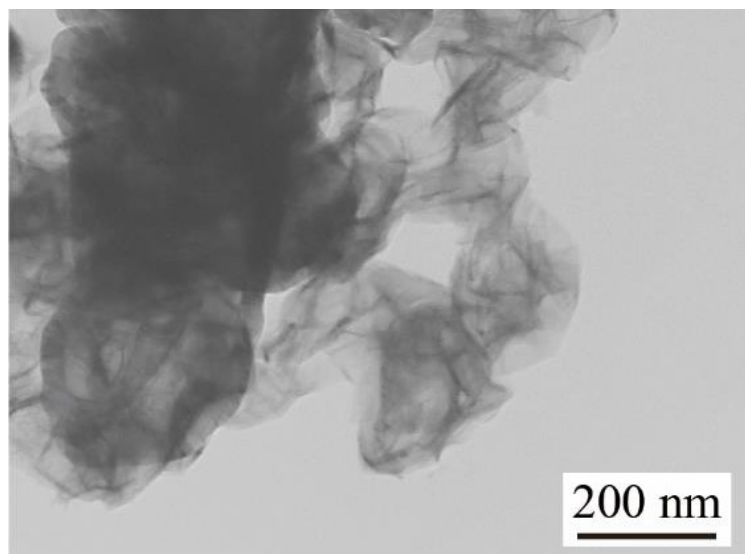


図 3.4 GNP の TEM 像

3.3.2 X線光電子分光測定

図 3.5 に GNP の C 1s スペクトルを示す。C=C の結合エネルギーに起因するピークが約 284.5 eV に示された。ダングリングボンドの存在や GNP が酸化されている場合、C-H_x は 284.9 eV、C-C は 285.8 eV、C-O または C-O-C は 286.4 eV、C=O あるいは O-C=O は 288.7 eV 付近にピークが現れる。また、O 1s スペクトルには顕著なピークは存在しなかった。したがって、GNP の表面は酸化されていないことを示している。

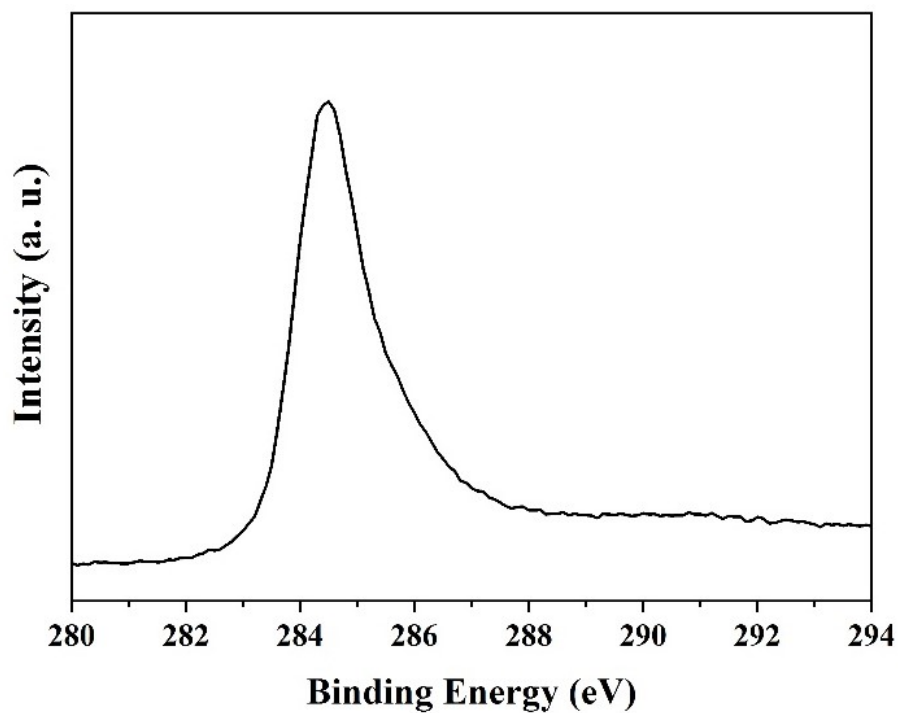


図 3.5 GNP の XPS スペクトル

3.3.3 熱重量測定

測定は窒素下で行い1000°Cまで昇温した。

1000°Cまで昇温したが重量減少は4%未満であった(図 3.6)。窒素下で行ったため炭素の燃焼などは起きず、吸着酸素などが脱離したために重量が減少したと考えられる。また、TG 測定後の GNP に対して TEM 観察を行ったところ、見た目に変化は見られなかった。よって GNP の形態変化が起きておらず、熱的に安定であることが示された。

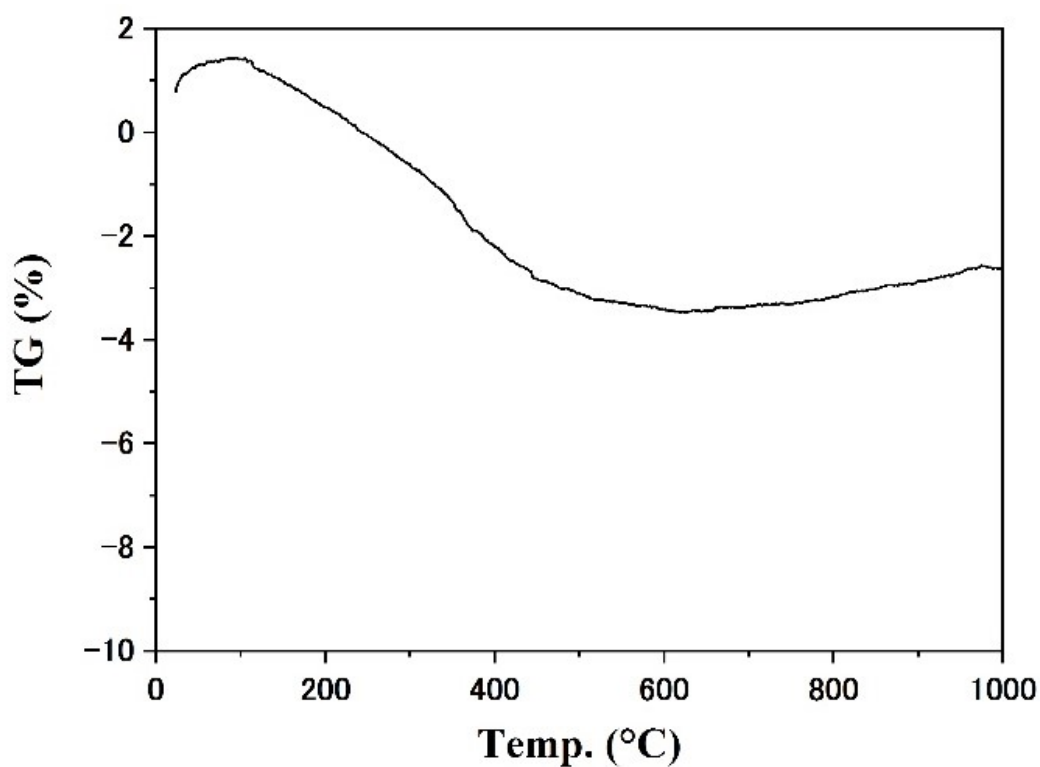


図 3.6 TG 曲線

第4章 酸化処理

4.1 グラフェンおよびグラフェン誘導体の作製法

グラフェンおよびグラフェン誘導体の作製法は機械的剥離法[18]や超音波剥離法[42]、SiCの熱分解[43]、化学気相成長法[44]などがある。これらは一般的に非酸化型の作製法であり、欠陥の少ない高品質かつ大面積のグラフェンが作製可能とされている。しかし、グラフェンが凝集しやすい、大量合成が難しいなどの欠点もある。対して、酸化型の作製法は主に化学的アプローチであり、官能基の付加によってグラフェンの品質は低下するが良分散であり、大量合成に向く。

酸化型の作製法の1つに Hummers 法[45]が広く知られている。Hummers 法はグラファイトを濃硫酸や濃硝酸、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤で酸化させる方法である。酸化後の試料に遠心分離や超音波処理などを行うことで、酸化されたグラフェン(Graphene Oxide : GO)が得られる。GOはグラフェンと性質が大きく異なるが、GOを還元したグラフェン(reduced GO : rGO)は典型的なグラフェンの性質に近づけることができる。

全ての作製法において一長一短があり、どの状態のグラフェンを必要とするかで作製法は選択される。共通することは、どちらも理想的な単層を得ることが難しいことである。非酸化型は主にファンデルワールスカ(π - π 相互作用、クーロン力など)によってスタッキングしやすく、酸化型は主に水素結合などによってスタッキングしやすい。このような凝集はグラフェンに限らずCNTなどのナノ材料全般が抱えている問題点の1つである。これを緩和するためハンセンの溶解度パラメータに基づく適切な分散溶液(N-メチルピロリドンやコール酸ナトリウムなど)や、界面活性剤(硫酸ドデシルナトリウムやPEG、N-ブチルメタクリレート)が使用される。

4.1.1 酸化グラフェン

GO は rGO の前駆体としてよく用いられるが、GO 自身の機能性も注目されており様々な研究がされている。GO は表面に様々な酸素官能基が付加しているため導電性が失われるが、水や一部の有機溶媒に容易に分散させることができる。また、特定の官能基を中心にハロゲン化や水素化など、様々な化学反応をさせやすく、それにともなった複数の機能を誘発することができる。このような高い汎用性のため電極材料やポリマー、細胞などとの複合材料として使用することが可能である。

4.1.2 酸化還元グラフェン

GO の還元は一般的にヒドラジン水和物が用いられる。しかし、安全面から水素化ホウ素ナトリウム[46]やアスコルビン酸[47,48]などの還元剤を用いる方法や、光還元[49]、熱還元[50]なども使用される。また、GO に対して 800°C で 12 時間 H₂ 雰囲気下による熱還元を行ったとしても表面官能基や欠陥は完全には取りきれず依然として数%程残るとされている[50]。したがって、rGO に明確な基準はなく GO の還元度合いによるため、1.3 項で述べた様にこれらをナノサイズ化すれば GO も rGO も広義的にグラフェン量子ドットと呼ばれ、組成は報告ごとに異なる(図 4.1)。

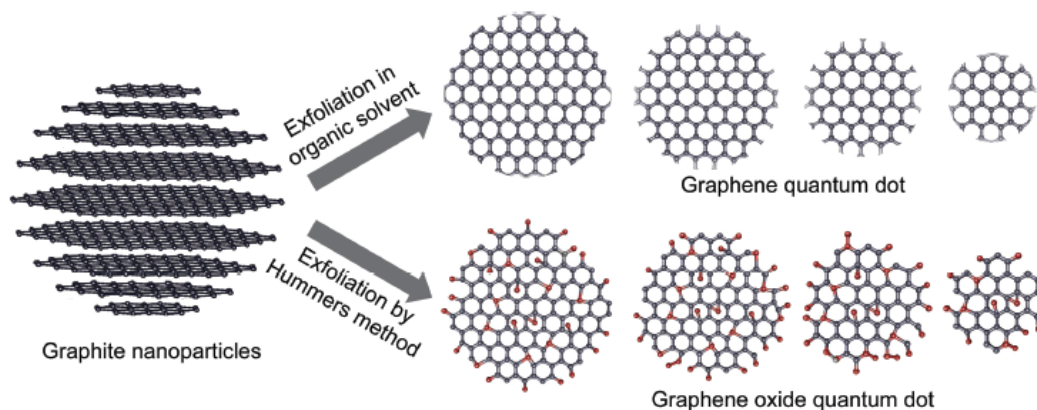


図 4.1 純粋な CQD と酸化された CQD の模式図

4.2 酸化処理の目的

3章の結果より、GNPの表面には官能基による欠陥は少なくPLは示さない。そこで本研究はGNPへの酸化処理を試みた。

酸化処理を行う意図は sp^2 ドメインを局在化させることにある。PL特性を発現させるためには sp^2 ドメインを小さくし、 π 電子ネットワークを局在化することで量子サイズ効果を誘導する必要がある。酸化処理は sp^3 ドメインを作製することで sp^2 ドメインを相対的に局在化させるという原理に基づく。また、同時に官能基などの欠陥が現れることで蛍光メカニズムに影響を与える因子が追加される。

4.3 硝酸還流

図4.2に硝酸還流装置図を示す。GNP(100 mg)と HNO_3 (60%, 50 ml)と攪拌子を一口フラスコに入れた。フラスコにジムロート冷却器を取り付けオイルバスに設置した後、水を循環させた。その後、オイルバスの温度を $130^\circ C$ 、攪拌速度を300 rpmに設定し、昇温時間を除いて3時間還流を行った。還流直後の溶液(GNPO)は室温まで冷やした後、回収した。

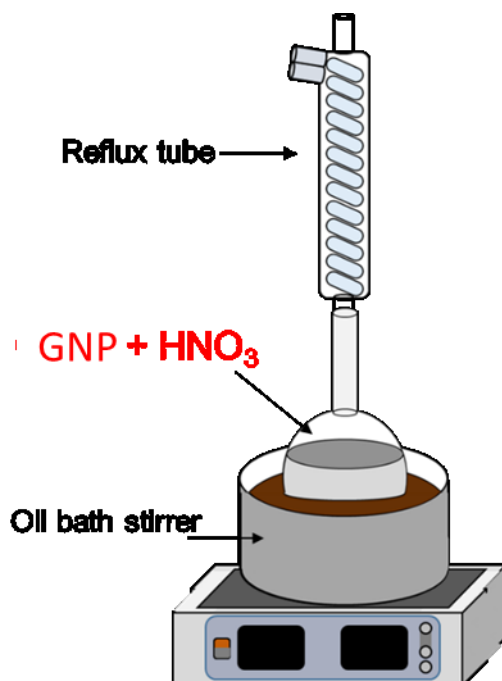


図 4.2 硝酸還流装置の模式図

4.3.1 遠心分離

GNPO を遠沈管(ポリカーボネート)に入れた。遠心分離機(AG-506R、久保田製作所製)の設定を回転速度 10000 rpm にし、10 分間遠心分離を行った。分離後、パスツールピペットを用いてゆっくりと遠沈管底部および内壁に付着した沈殿物と上澄みを分離した。沈殿を破棄し、上澄みのみを回収した。

4.3.2 ガス流動式硝酸還元

図 4.3 に実験装置図を示す。4.2 項の一口フラスコを二口フラスコに変更し、片方から Ar を流入しながら同様の条件で硝酸還元を行った。ジムロート冷却器とリービッヒ冷却器をト字管で連結し、流れてきた気体を蒸留水中でバブリングさせ、その水溶液(バブリング水溶液)を回収した。

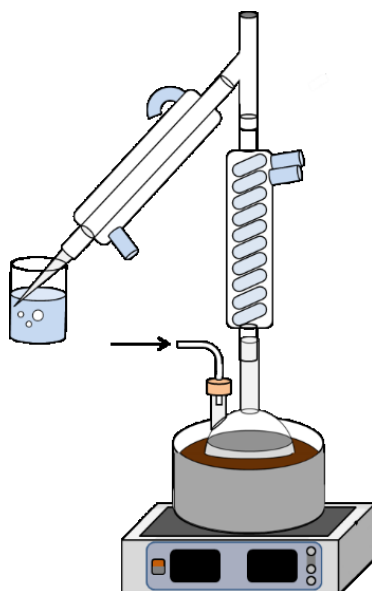


図 4.3 ガス流動式硝酸還元装置の模式図

4.4 生成物の評価

4.4.1 透過型電子顕微鏡による観察

GNPO は親水性を示し、GNP と同様に凝集した粒子であった。凝集体の一部は GNP で観察できたものよりも大きかった(図 4.4)。凝集していない粒子のサイズは GNP よりも小さく 1-20 nm であった。しかし、小さすぎるため試料かそれ以外かの判別がつかなかった。

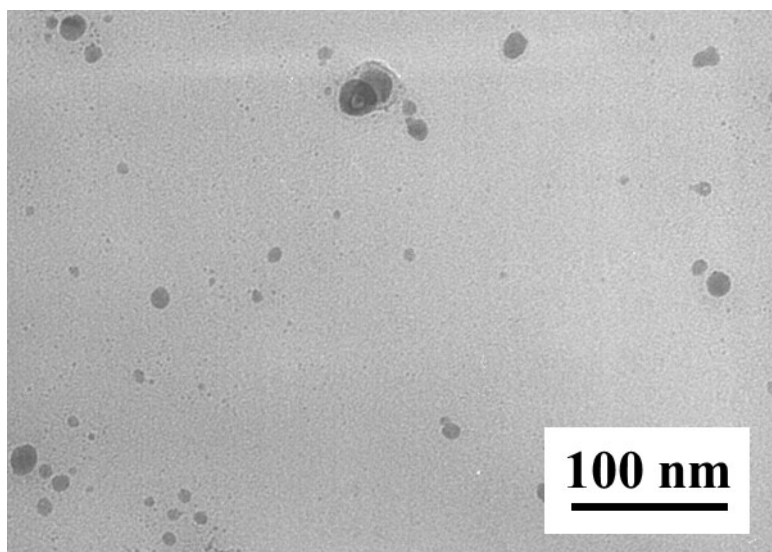


図 4.4 GNPO の TEM 像

4.4.2 X線光電子分光測定

GNPOのXPSスペクトルから、GNPOは酸化されていることが示された(図4.5)。C 1sスペクトルから、C-H_xに起因する285.0 eVがトップピークであった。C=Cは284.4 eVに起因する。また、O=C-Oに起因する結合エネルギーは288.7 eVに示された。O 1sスペクトルから、C=OおよびO=C-Oに起因する531.5–532.0 eVやC-Oに起因する533.0 eVなどの炭素–酸素系の結合エネルギーが示された。以上から、GNPOは多種類の酸素官能基が結合していることが示された。

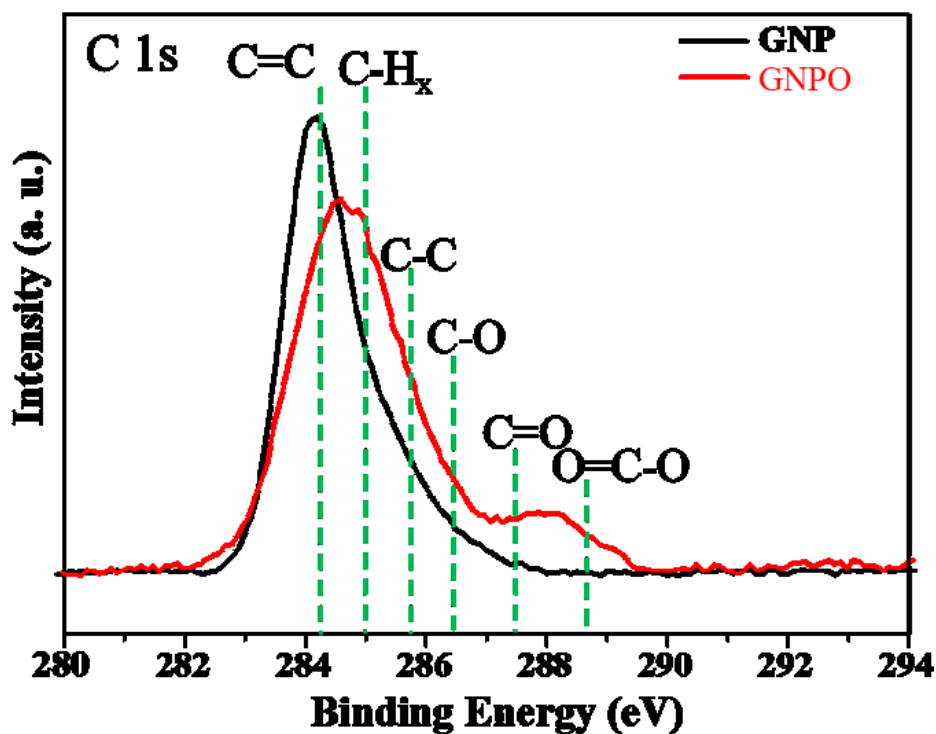


図 4.5 C 1s スペクトル(黒線 : GNP、赤線 : GNPO)

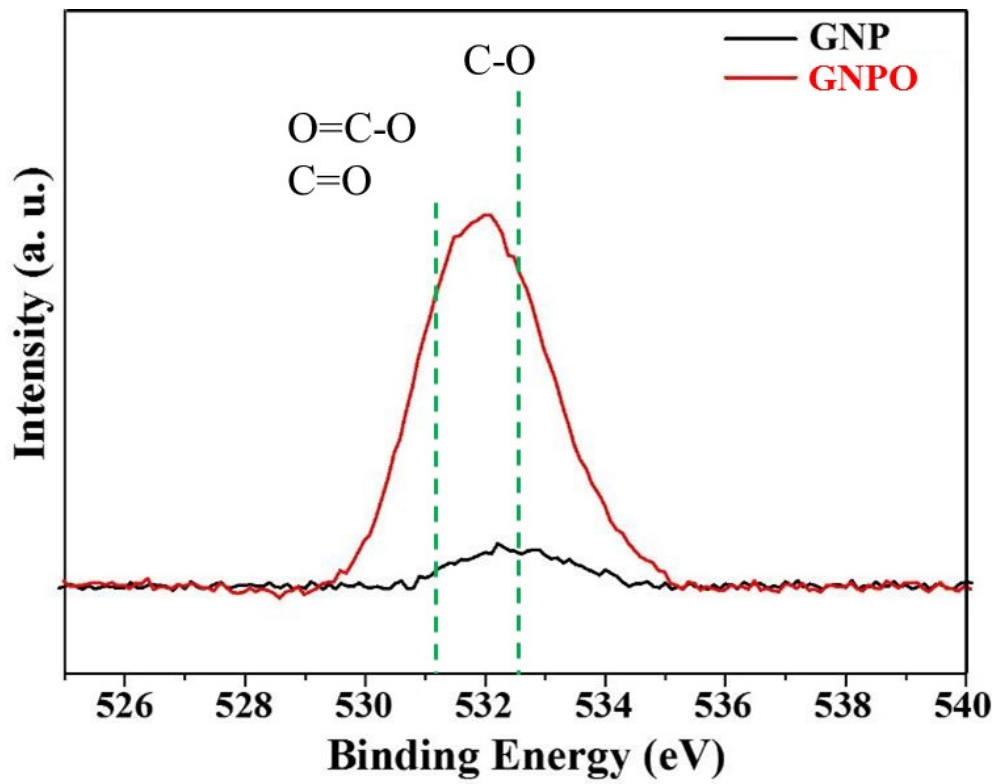


図 4.6 O 1s スペクトル(黒線 : GNP、赤線 : GNPO)

4.4.3 紫外可視吸収分光測定

GNPO は 500–600 nm に吸収端が存在した。250 nm からピークがなく単調増加していた。(図 4.7)。300 nm 以下には硝酸のピークや C=C 結合に起因する $\pi-\pi^*$ 遷移、エポキシやペルオキシド、カルボキシルなどの炭素—酸素結合系の $n-\pi^*$ 遷移(~300 nm)などが含まれているため、どの結合が存在しているかはわからない。

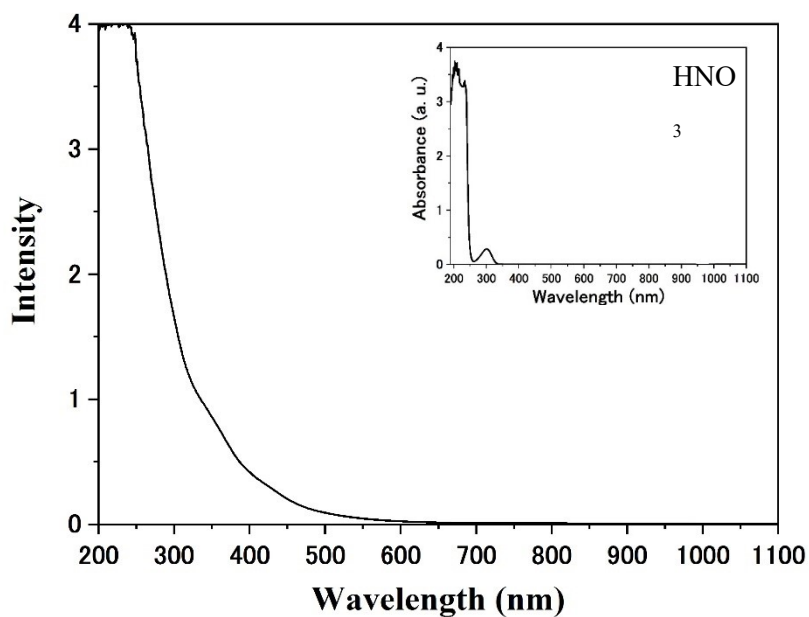


図 4.7 GNPO と硝酸の UV-vis スペクトル

4.4.4 フォトルミネッセンス測定

< GNPO >

GNPO は Ex. 400–450 nm、Em. 490 nm、Ex. 450–500 nm、Em. 520–540 nm にピークを持つことを示した(図 4.8)。蛍光スペクトルから、どの励起波長においても蛍光波長は一定のスペクトル形状であることが示された(図 4.9)。主な蛍光ピークは3つあり、それぞれ約 435、490、540 nm と定めた。

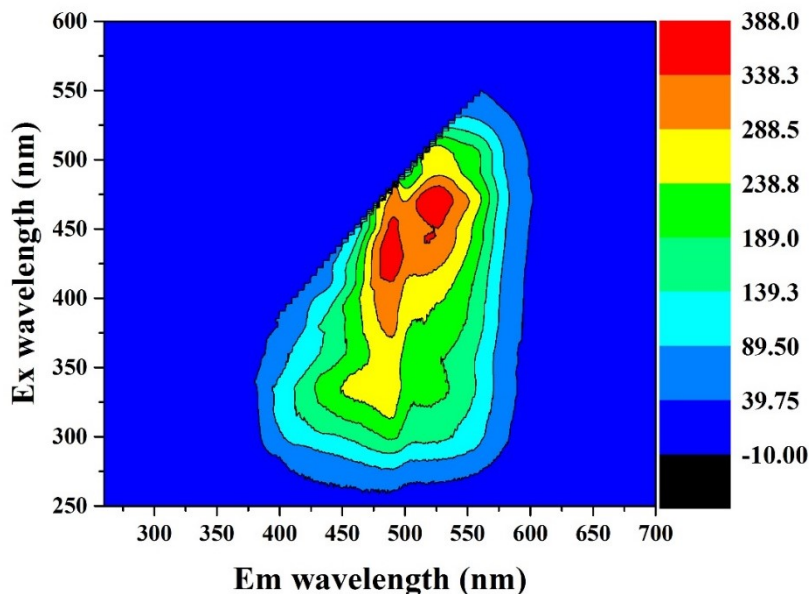


図 4.8 GNPO の PL マッピング

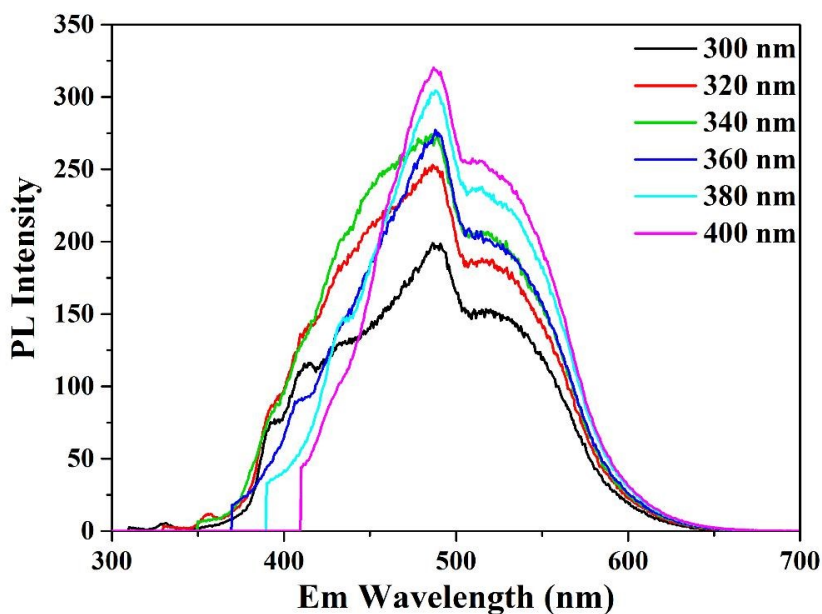


図 4.9 GNPO の主な励起波長における蛍光スペクトル

< バブリング水溶液 >

バブリング水溶液は蛍光を示さなかった(図 4.10)。スペクトルの左下から右上にかけて斜めに現れるピークが存在しているが、これは水のラマン散乱によるものである。水のラマン散乱は-OH の共鳴する振動数を 3400 cm^{-1} とした場合、ストークスラマン散乱(ラマン散乱のうち、長波長側にシフトする散乱)であるため励起波長から-OH の波数を引けば求められる。例えば、励起波長が 310 nm の場合、波数に変換すると 32258 cm^{-1} となる。この値から 3400 cm^{-1} を減算し、再び単位を合わせると 346.52 nm となる。これが励起波長 310 nm における水のラマン散乱の現れる位置であり、図 4.10 の Ex. 310 nm におけるシャープなピーク位置と一致する。-OH の波数は変化しないためラマン散乱は線形に表れる。

片山ら[37]によると CNP を用いてガス流動式硝酸還流を行ったときには、CNPO から剥離した PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs)が Ar によって運ばれることでバブリング水溶液は蛍光を示したと報告していた。そのため GNPO のバブリング水溶液が蛍光を示さなかったということは、PAHs ができておらず構造的に安定であることを示している。

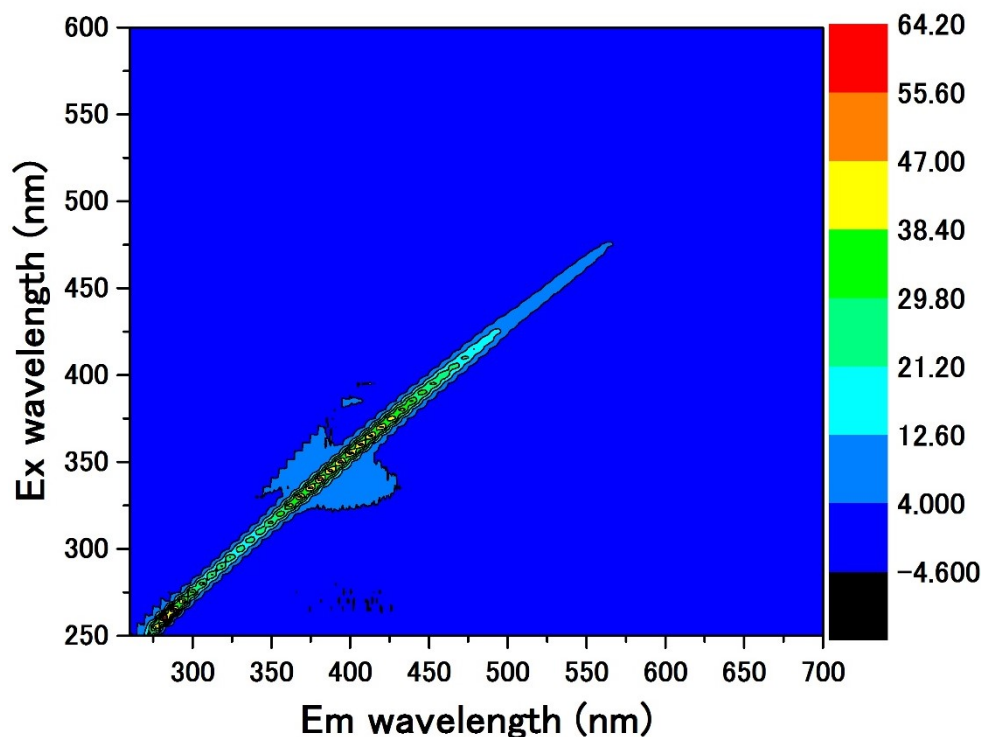


図 4.10 バブリング水溶液の PL マッピング

4.4.5 光学写真

前駆体である GNPO は紫外線ランプ(365 nm)を照射しても蛍光を示さないことに対して、GNPO は黄色の蛍光を示した(図 4.11,12)。蛍光灯下では GNPO は褐黄色であった。これは 400 nm 前後の波長を溶液中の官能基が吸収していることを示しており、 $n-\pi^*$ 遷移に対応する酸素官能基などが結合していることを示している。

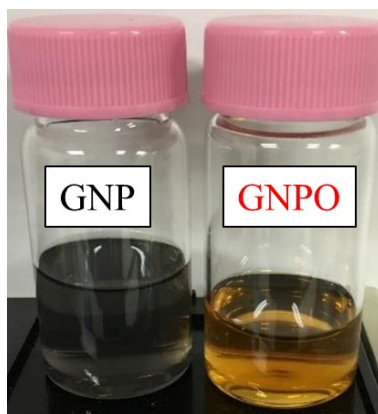


図 4.11 蛍光灯下の光学写真(左 : GNP、右 : GNPO)

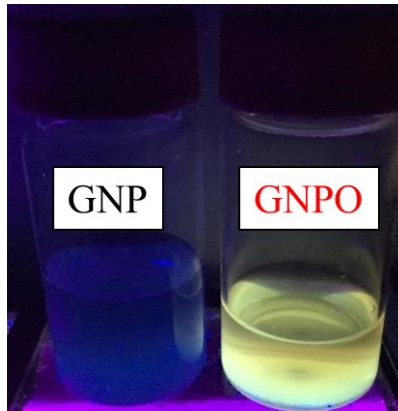


図 4.12 紫外線下の光学写真(左 : GNP、右 : GNPO)

4.5 濃度によって PL スペクトルが変化する問題

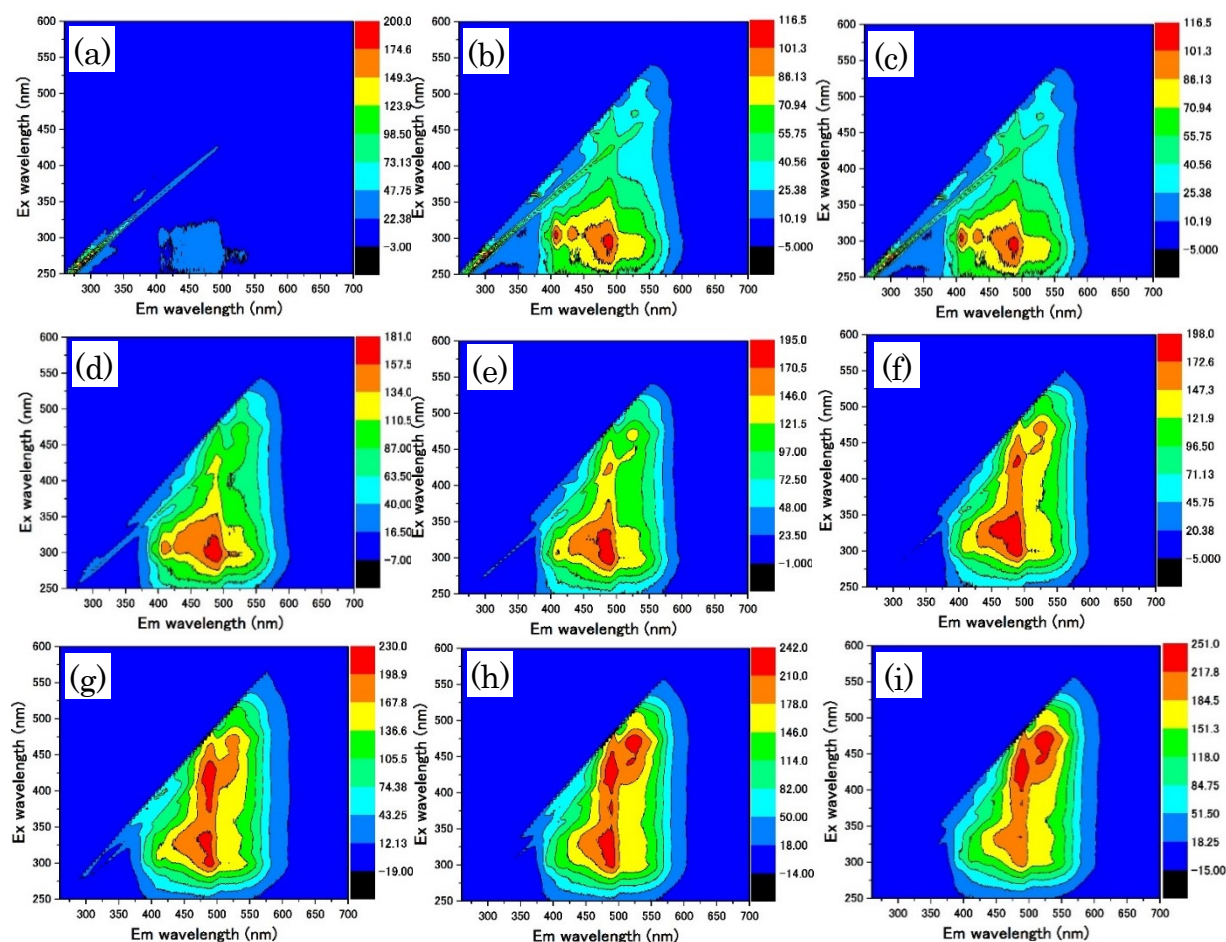
4.5.1 本項の目的

本研究において得られるデータは 3D のスペクトルである。スペクトルは励起および蛍光波長、蛍光強度のデータを同時に得ることができる。強度は色分けされて表示されるため直感的な判断に優れるが、いくつかの注意が必要である。

本来濃度が変化した場合、それに基づいて変化するのは強度である。しかし、本方法で作製した蛍光性炭素ナノ材料は濃度によって PL スペクトルの形状が変化する場合がある。それを解明するために、蒸留水 10 ml に GNPO を添加し PL 測定を行った。

4.5.2 実験方法とフォトルミネッセンス測定

蒸留水 10 ml に GNPO を 0.03–3.03 ml まで 0.15 ml ずつ添加した。その都度 PL 測定を行った。そのときの PL スペクトルを図 4.13 に示す。



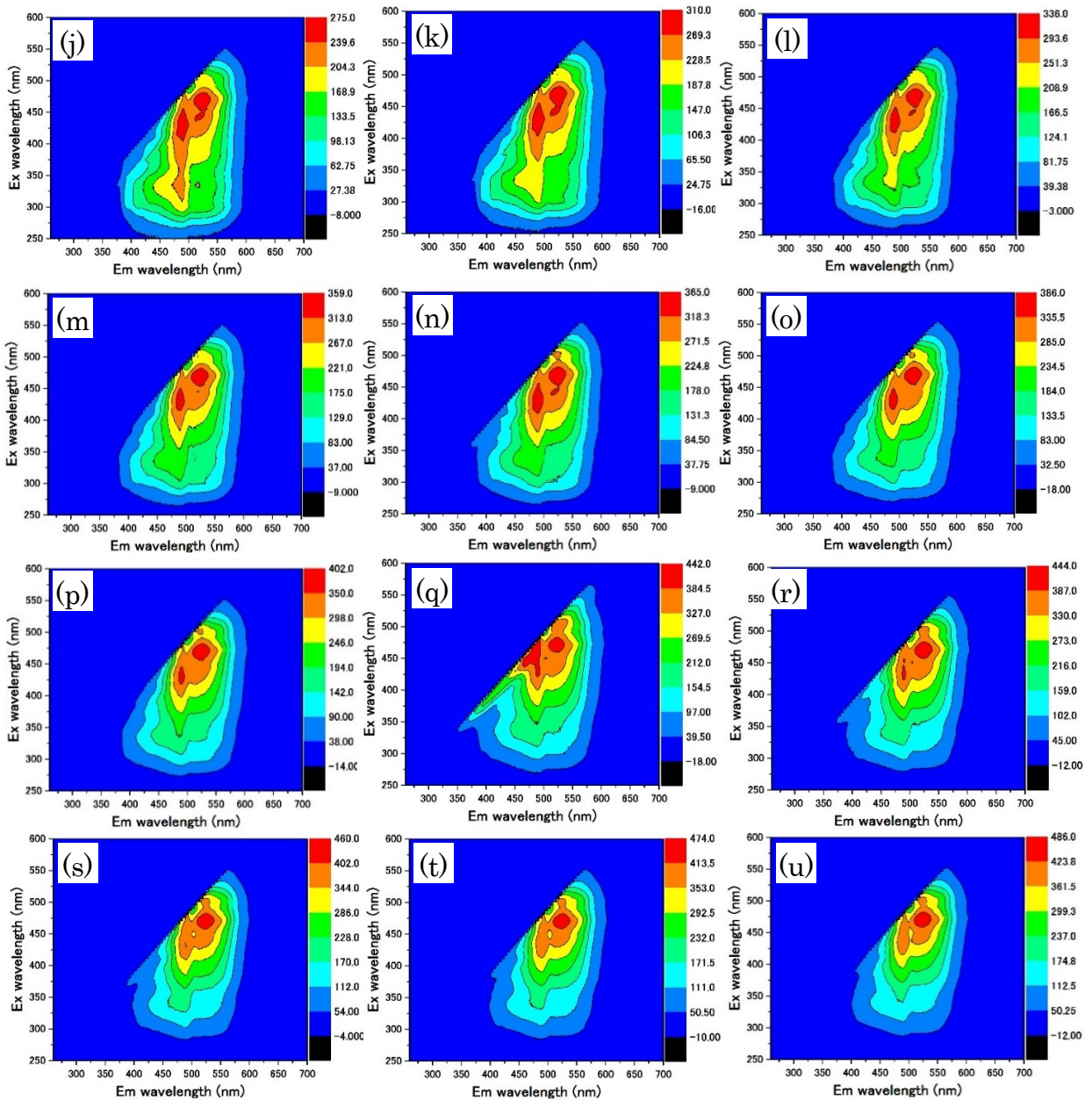


図 4.13 PL スペクトル((a)0.03 ml, (b)0.18 ml, (c)0.33 ml, (d)0.48 ml, (e)0.63 ml, (f)0.78 ml, (g)0.93 ml, (h)1.08 ml, (i)1.23 ml, (j)1.38 ml, (k)1.53 ml, (l)1.68 ml, (m)1.83 ml, (n)1.98 ml, (o)2.13 ml, (p)2.28 ml, (q)2.43 ml, (r)2.58 ml, (s)2.73 ml, (t)2.88 ml, (u)3.03 ml)

濃度が変わると PL スペクトルは変化する。傾向として、はじめは Ex. 300 nm、Em. 490 nm 付近にピークがあったが、濃度が濃くなるにつれピーク位置の励起波長が上昇していき、Ex. 430 nm、Em. 490 nm 付近でピークが見られ、最終的に Ex. 480 nm、Em. 530 nm 付近のピークが強くなっている。

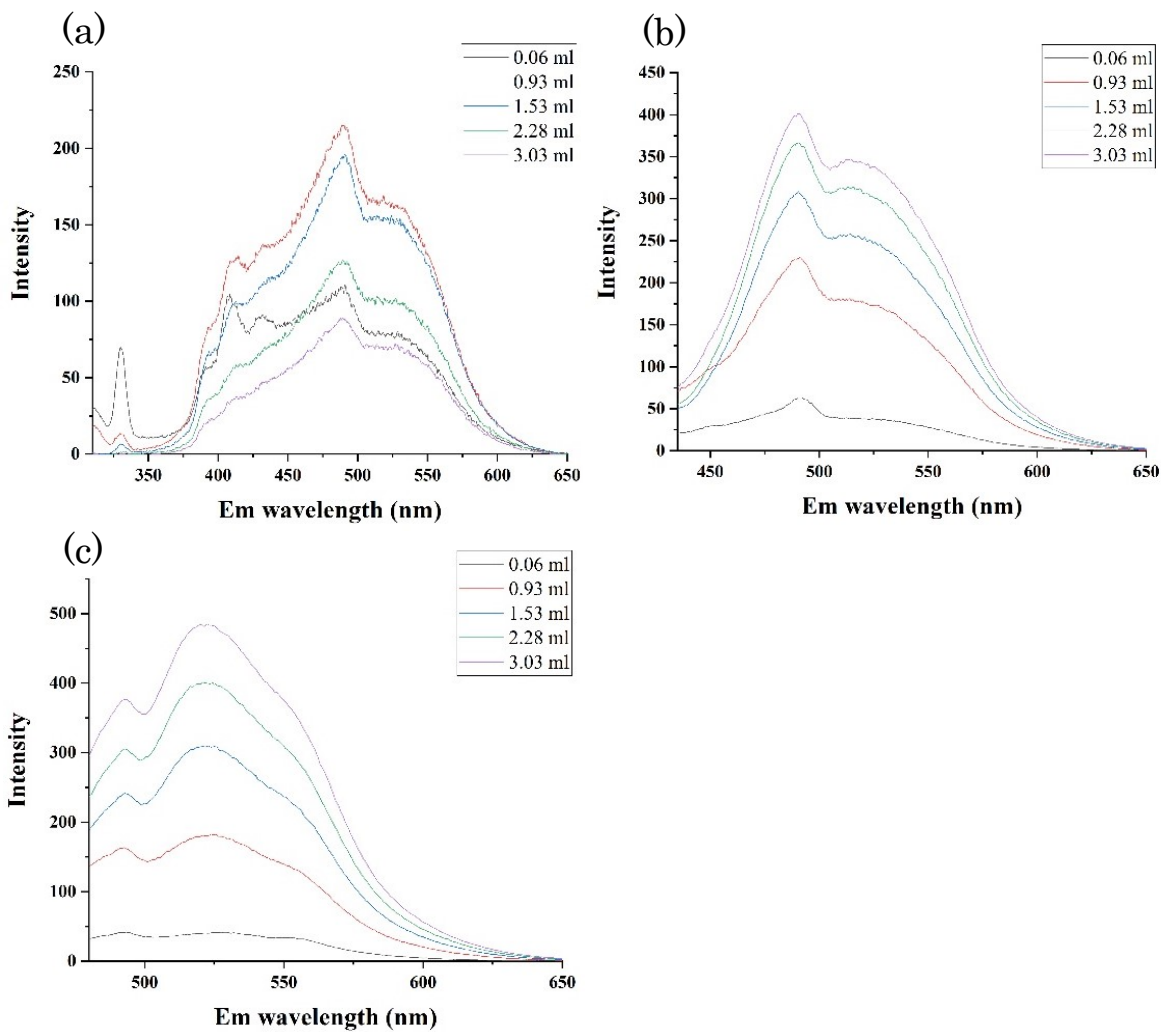


図 4.14 主な添加量、主な励起波長波((a) Ex. 300 nm, (b) Ex. 425 nm, (c) Ex. 470 nm)での蛍光スペクトル

主な添加量、主な励起波長での 2D の蛍光スペクトルを図 4.14 に示す。3D のスペクトルでは全体的に変化しているように感じたが、変化しているのは強度だけであり、蛍光波長におけるピークの位置は変化していない。これは粒子の凝集や相互作用などによって量子効率などが変化しているためと考えられる。そのため後処理を行ったときに現れる変化を観察する場合には 2D の蛍光スペクトルと比較する必要がある。

第5章 pH制御

5.1 カーボン量子ドットの pH 制御

CQD の PL 特性は pH 依存性を示すという報告がある。CQD に限らず、GO および rGO など官能基が結合している場合に変化があるとされている。これは一般的な金属量子ドットにおけるサイズによって蛍光波長を制御する原理だけでは CQD の蛍光メカニズムを説明できないことを示している。pH はバイオ分野に応用させる際に考慮すべき重要な要因の1つである。例えば、強酸性や強塩基性でなければ使用できない蛍光材料は実用に制限が掛かる。したがって、バイオ分野への応用が特に期待される CQD の pH 依存性を調べることは重要である。

C. Galande ら[51]は、Hummers 法を用いて作製した GO は酸性条件下において 600–800 nm にかけて蛍光を示したが、塩基条件下では消光したと報告している。また pH によって励起スペクトルも変化している。対して、UV-vis スペクトルは pH によって変化を示さなかった。塩基性になると、COO⁻などが隣接する原子と結合し、擬似分子になり、電子の局在状態が変化したため PL を示さなかったと考察している。

B. D. Pan ら[52]は、水熱法で作製した CQD は酸性条件下では蛍光を示さず、塩基条件下では 370–500 nm にかけて蛍光を示したと報告している。酸性および塩基性条件下では電子の局在状態が異なるため、塩基性で青い蛍光を示したことはジグザグエッジの 3 重項カルベンの $\sigma \rightarrow \pi^*$ 遷移による可能性があるかと考察している(図 5.1)。

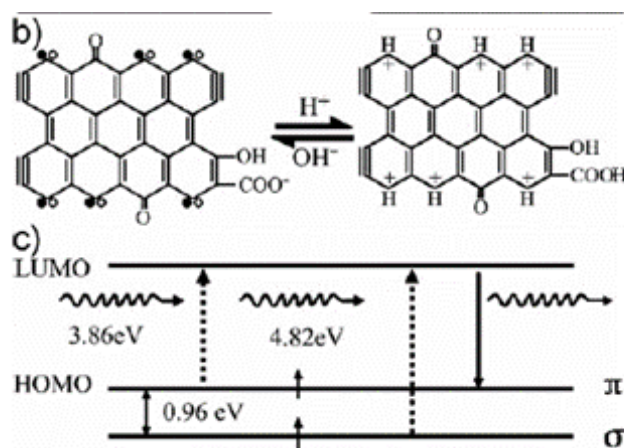


図 5.1 酸塩基性における電子構造およびカルベン状態の電子準位[51]

CQD には必ず欠陥が存在する。そのため、CQD はサイズだけでなく構造的な欠陥や官能基などが影響することで最終的な電子状態が決まり、蛍光波長は報告ごとに異なる。したがって、pH 依存性の結果も塩基性で PL を示すものや、逆に酸性で PL を示すものなど様々な報告があり、詳細は解明されていない。

5.2 pH 制御の目的

報告ごとに CQD の状態が異なるため、pH 依存性の結果は様々である。CQD の蛍光メカニズムにはサイズだけでなく官能基も重要な要素とされる。従来の有機的な蛍光材料の視点から考えると、pH を変化させた場合、容易に溶液色や PL 色が変わることが予想できる。そこで、本研究は GNPO が pH 変化に対してどのような挙動を示すか調べ、その蛍光メカニズムを考察した。

5.3 pH 制御

まず GNPO をシャーレに移しホットプレートを用いて 120°C で加熱した。過剰な熱によって状態が変化することを避けるため、溶媒が完全に無くなる瞬間に加熱を止め、蒸留水に再分散し回収した。

図 5.2 に pH 制御の模式図を示す。回収した溶液 2.4 ml と蒸留水 10 ml を混合したものを *eva*-GNP とした。*eva*-GNP に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、水酸化カルシウム、塩化ナトリウム(すべて 0.015 M)をそれぞれ 0-1.8 ml まで添加した。pH 制御について、ここでは塩基性の溶液の添加量の大小で評価した。

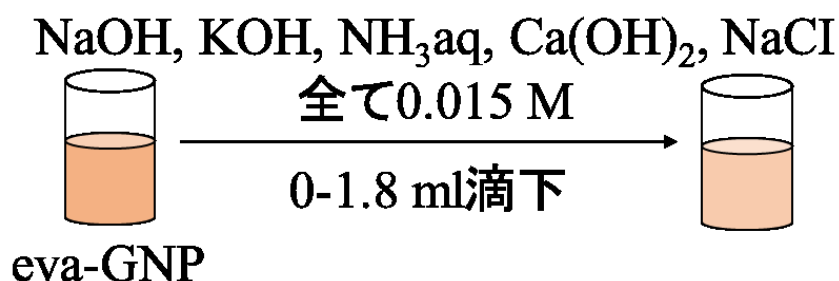


図 5.2 pH 制御実験の模式図

5.4 生成物の評価

5.4.1 フォトルミネッセンス測定

(i) 水酸化ナトリウム

一般的な塩基として水酸化ナトリウムを用いた。図 5.3 に eva-GNP に水酸化ナトリウムを 0–2.1 ml 添加したときの PL スペクトルを示した。Ex. 300 nm、Em. 490 nm 付近や Ex. 425 nm、Em. 490 nm 付近の発光領域が主に変化している。

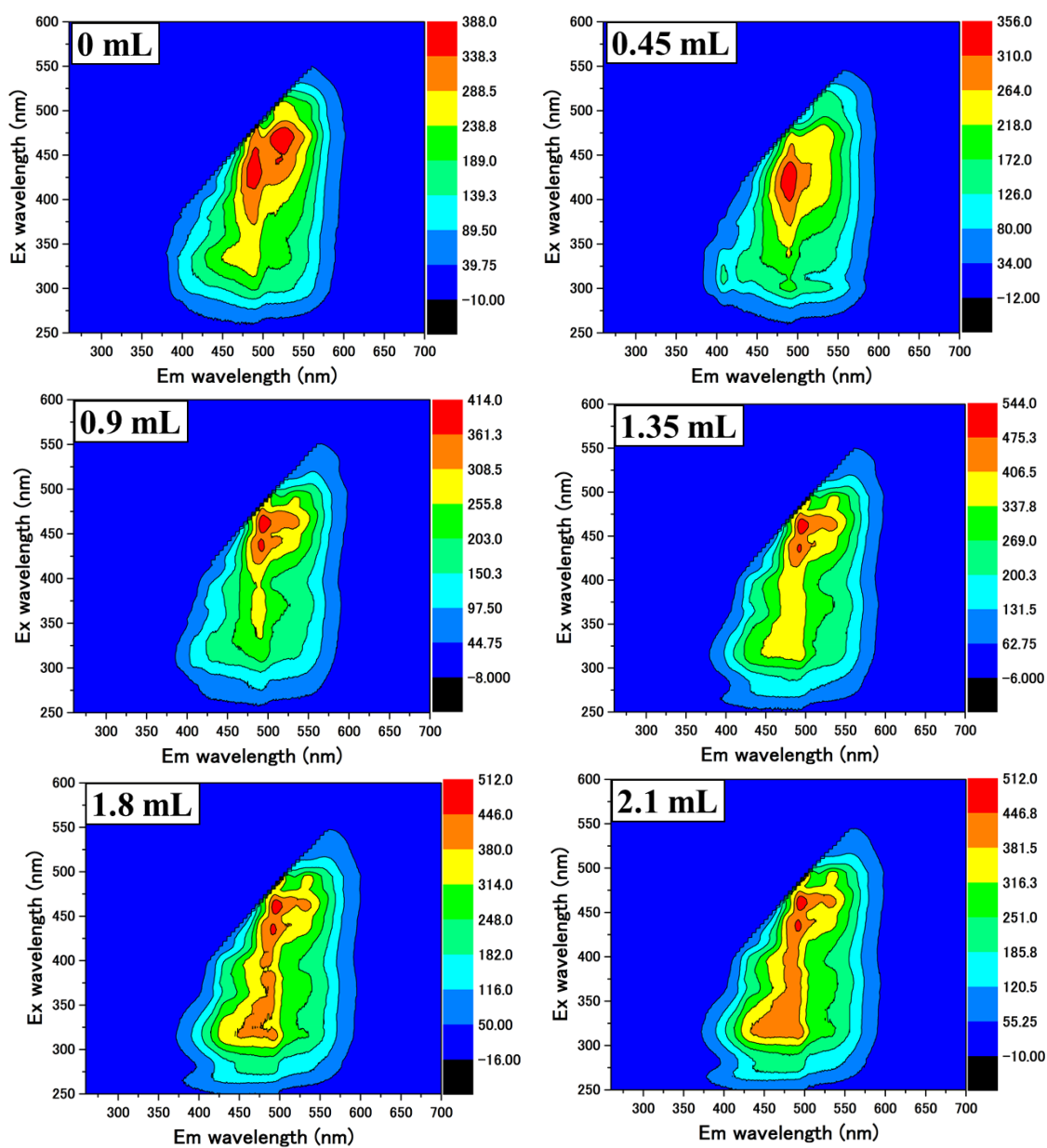


図 5.3 NaOH を添加したときの eva-GNP の PL スペクトル

しかし、3D マッピングでは一目でどこが変化してるのかはわかりやすいが、どのようにどれだけ変化してるのかが見づらくなっている。そのため、A 地点を Ex. 300 nm、Em. 491 nm、B 地点を Ex. 425 nm、Em. 491 nm、C 地点を Ex. 470 nm、Em. 522.5 nm とし、この3つの発光領域に着目した。そして縦軸が A, B, C 地点における Intensity、横軸が添加量 (ml) のグラフを図 5.4 に示した。

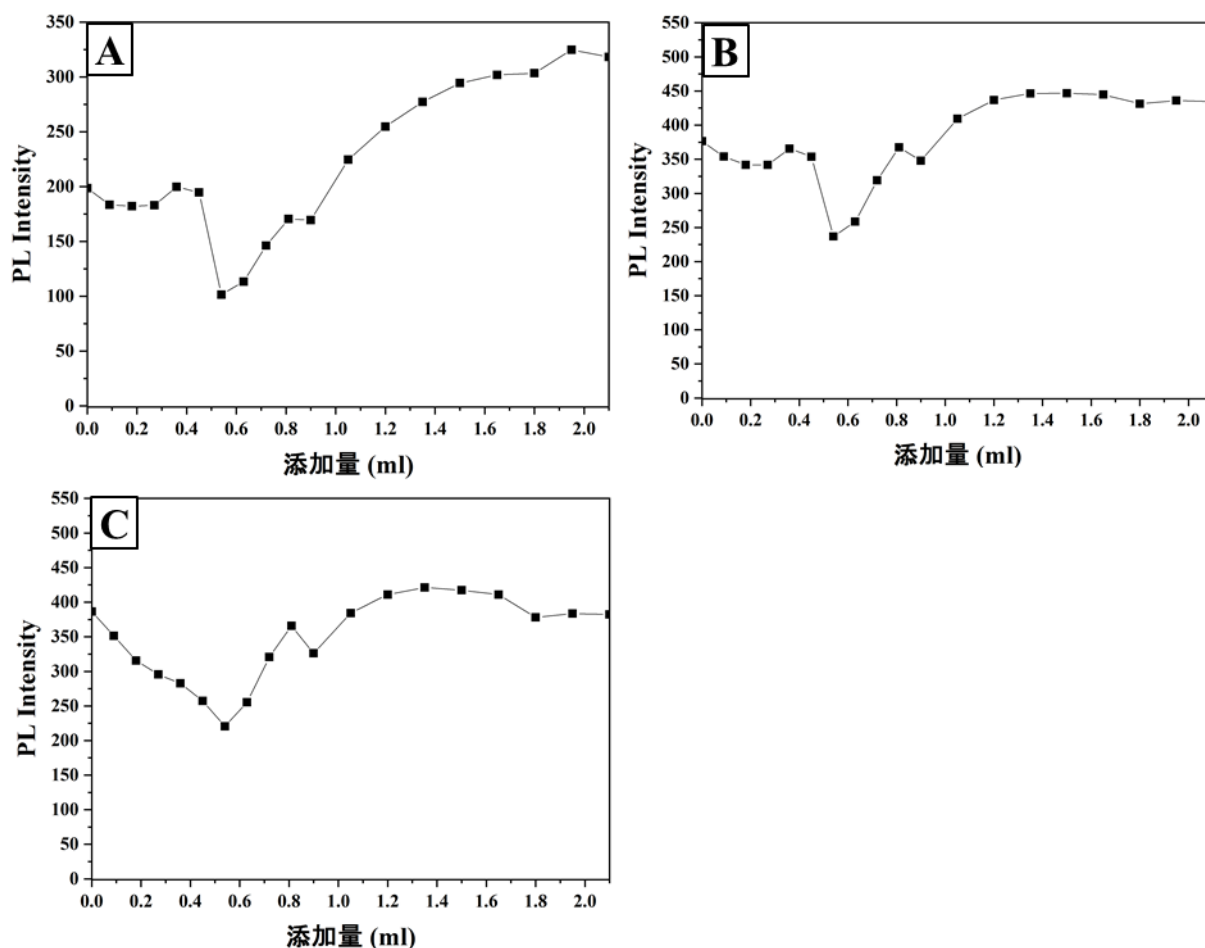


図 5.4 A, B, C 地点の NaOH の添加量に対する PL 強度

すべてのグラフで 0.5 ml 添加付近で PL 強度が急激に減少し、その後 PL 強度が増加している。また添加前よりも添加後の方が PL 強度は増加している。

約 0.5 ml 添加で PL 強度が急激に減少していることは eva-GNP が中和したことが原因であると考えられる。

また 0.5 ml 以上添加した場合に PL 強度が増加してるが、これは eva-GNP が塩基性になるにつれ、エッジ部分に三重項カルベンが形成されたため PL 強度が増加したと考えられる。

(ii) 水酸化カリウム

水酸化ナトリウムと同様の強塩基として水酸化カリウムを用いた。

水酸化カリウムを添加した場合の eva-GNP の添加量に対する PL 強度のグラフは、水酸化ナトリウムを添加した場合とほぼ同じグラフが得られた(図 5.5)。おそらく水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物を添加した場合には同じような結果が得られると考えられた。

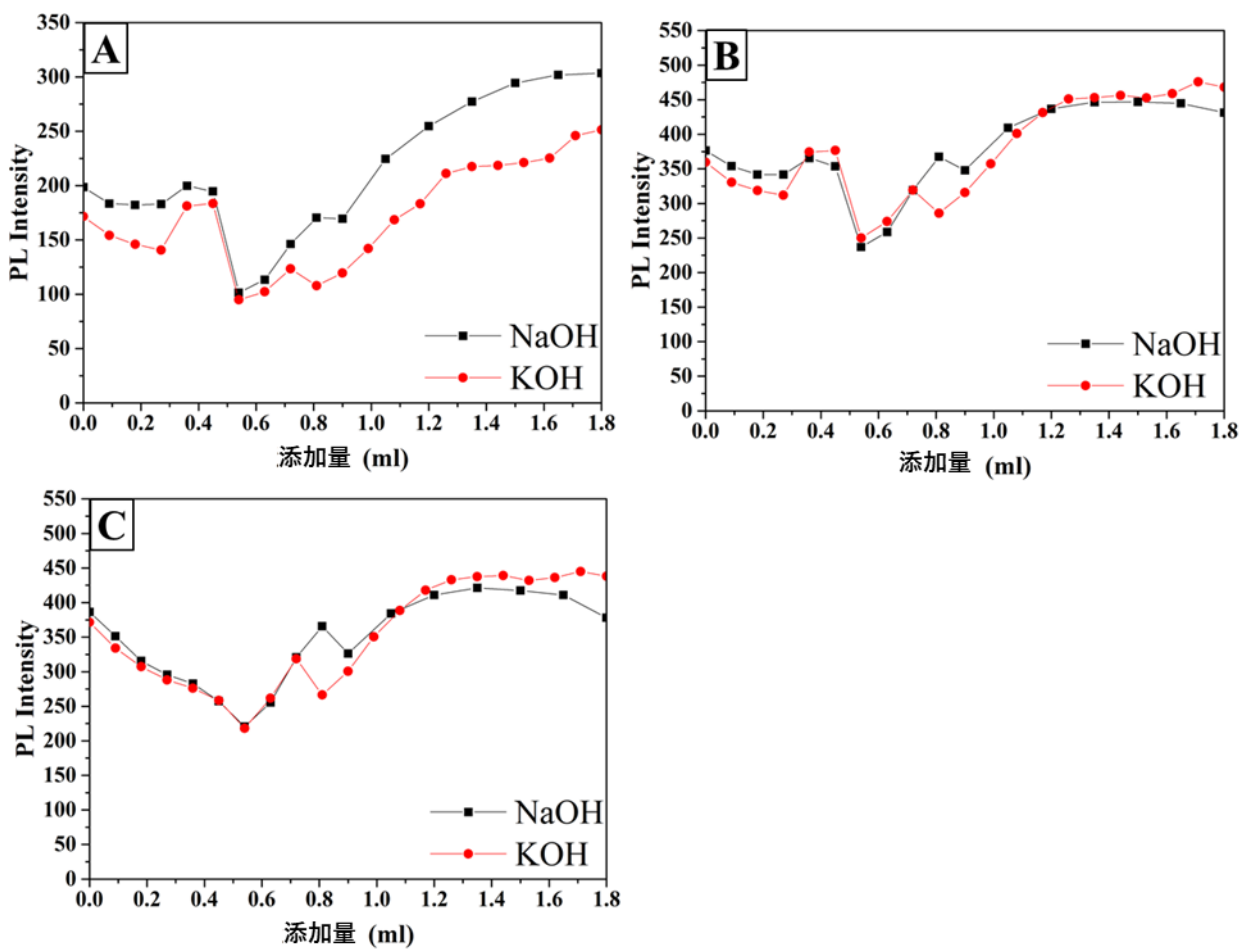


図 5.5 A, B, C 地点の KOH の添加量に対する PL 強度

(iii) アンモニア水

強塩基と弱塩基を比較するためにアンモニア水を用いた。

アンモニア水を添加した場合の eva-GNP の添加量に対する PL 強度のグラフは、水酸化ナトリウムを添加した場合と異なるグラフが得られた(図 5.6)。水酸化ナトリウムを添加した場合と違い、0.5 ml 添加付近まで緩やかに PL 強度が減少し、そのあと PL 強度が増加しなかった。後者については、アンモニア水が弱い塩基であるためエッジ部分に結合しているカルボニル基などのプロトン(H⁺)を脱離させることができなかったと考えられる。

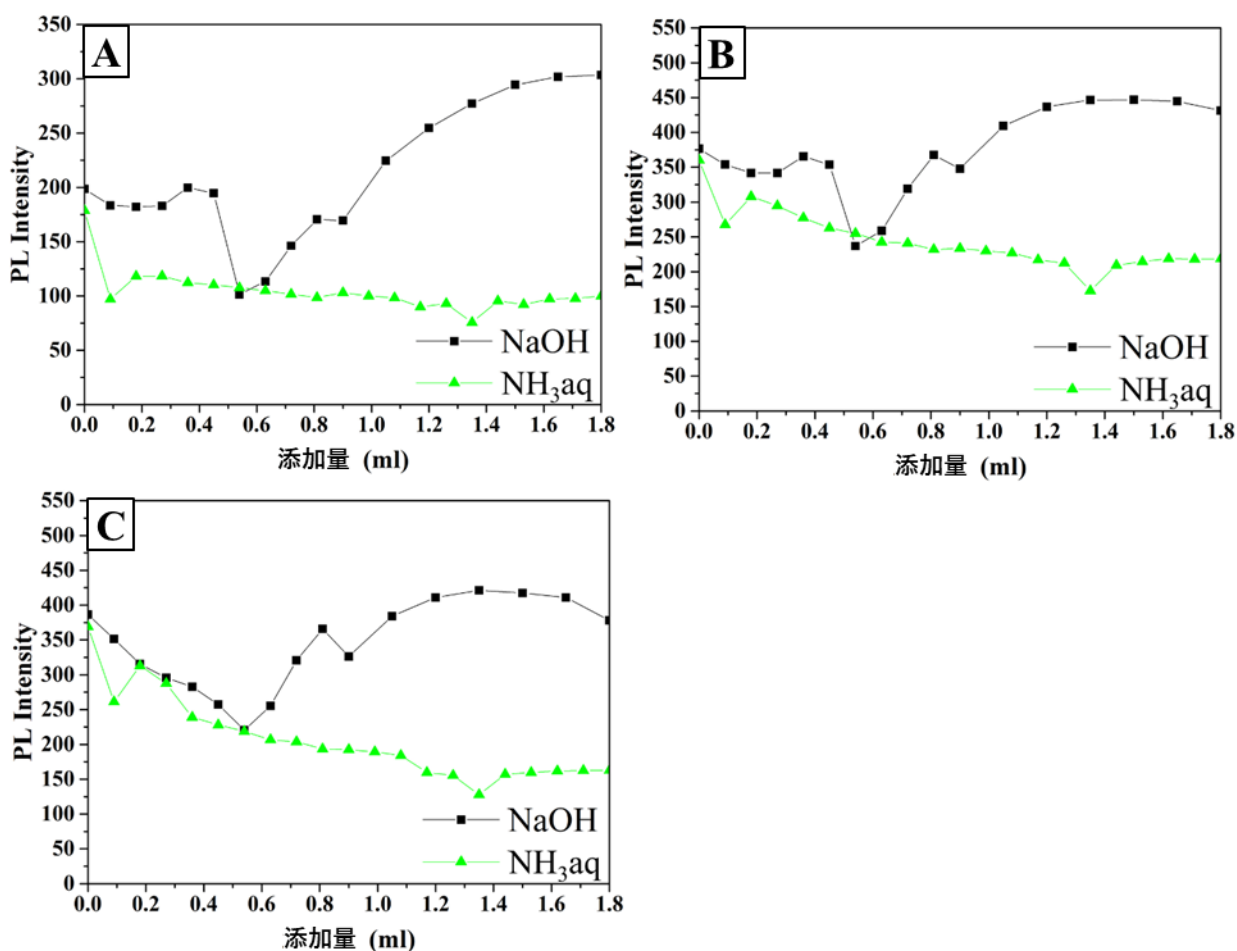


図 5.6 A, B, C 地点の NH_3aq の添加量に対する PL 強度

(iv) 水酸化カルシウム

水酸化ナトリウムよりも弱い塩基として水酸化カルシウムを用いた。

水酸化カルシウムを添加した場合の *eva*-GNP の添加量に対する PL 強度のグラフは、水酸化ナトリウムを添加した場合と異なるグラフが得られた(図 5.7)。だがしかし、この異なったグラフは、水酸化カルシウムを作製する際に水温が低く溶けなかったために水温を上昇させたことや、空気中の二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムの沈殿ができてしまったために、溶液が濁ってしまったことが原因として考えられる。

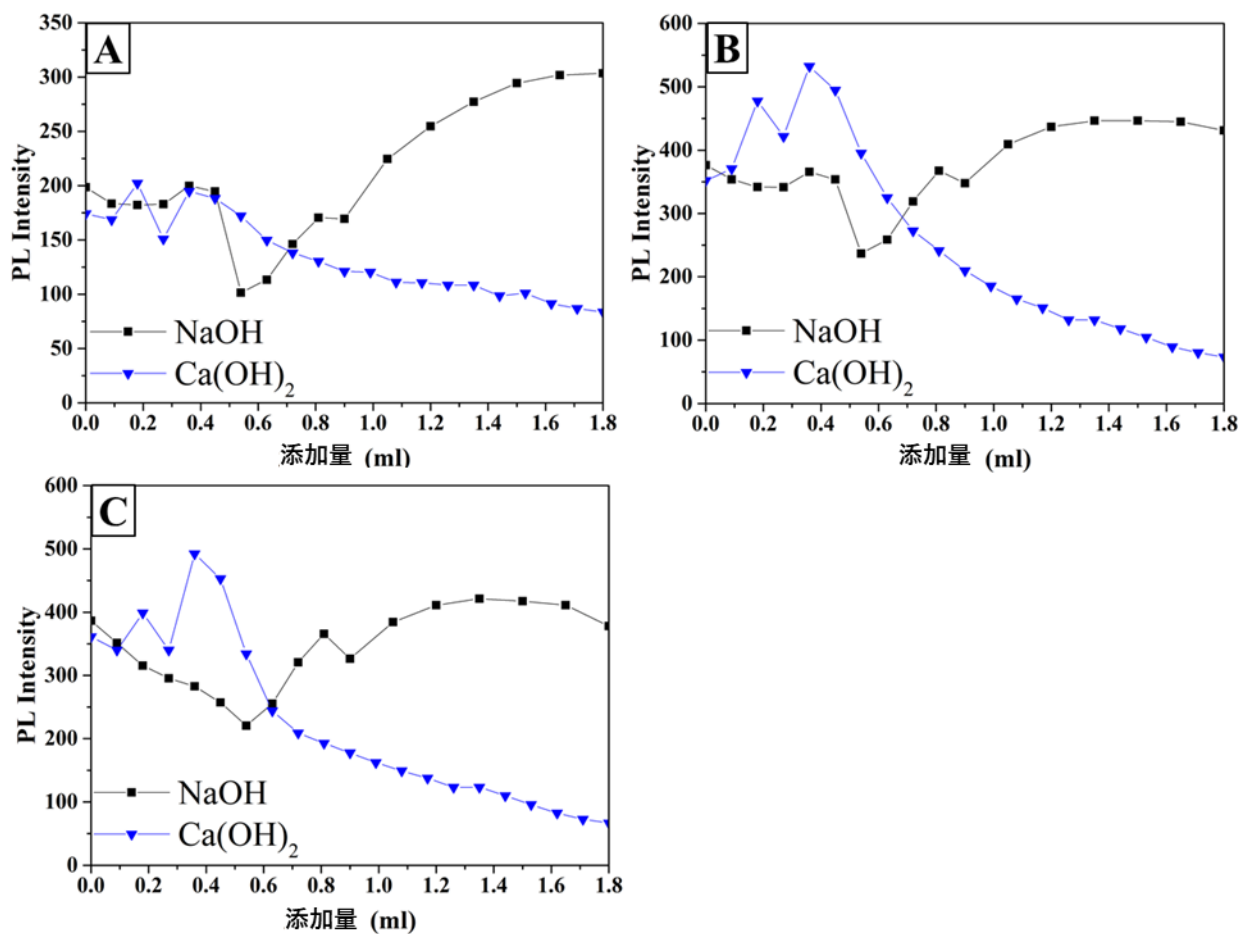


図 5.7 A, B, C 地点の Ca(OH)_2 の添加量に対する PL 強度

(v) 塩化ナトリウム

水酸化ナトリウムなどを用いて行った pH 変化による PL 強度変化が、ナトリウムイオンなど金属イオンによるものかどうかを確かめるために塩化ナトリウムを用いた。

塩化ナトリウムを添加した場合の eva-GNP の添加量に対する PL 強度のグラフは、水酸化ナトリウムを添加した場合と異なるグラフが得られた(図 5.8)。おそらく中和が原因と思われる 0.5 ml 添加付近で PL 強度変化はみられず、添加量に対して PL 強度は単調増加のように見える。しかし、これは濃度変化によって PL スペクトルが変化する問題がおき、蒸留水を添加した場合も同様の変化をするため、ナトリウムイオンは pH を変化させた場合の PL には影響を与えないと考えられる。

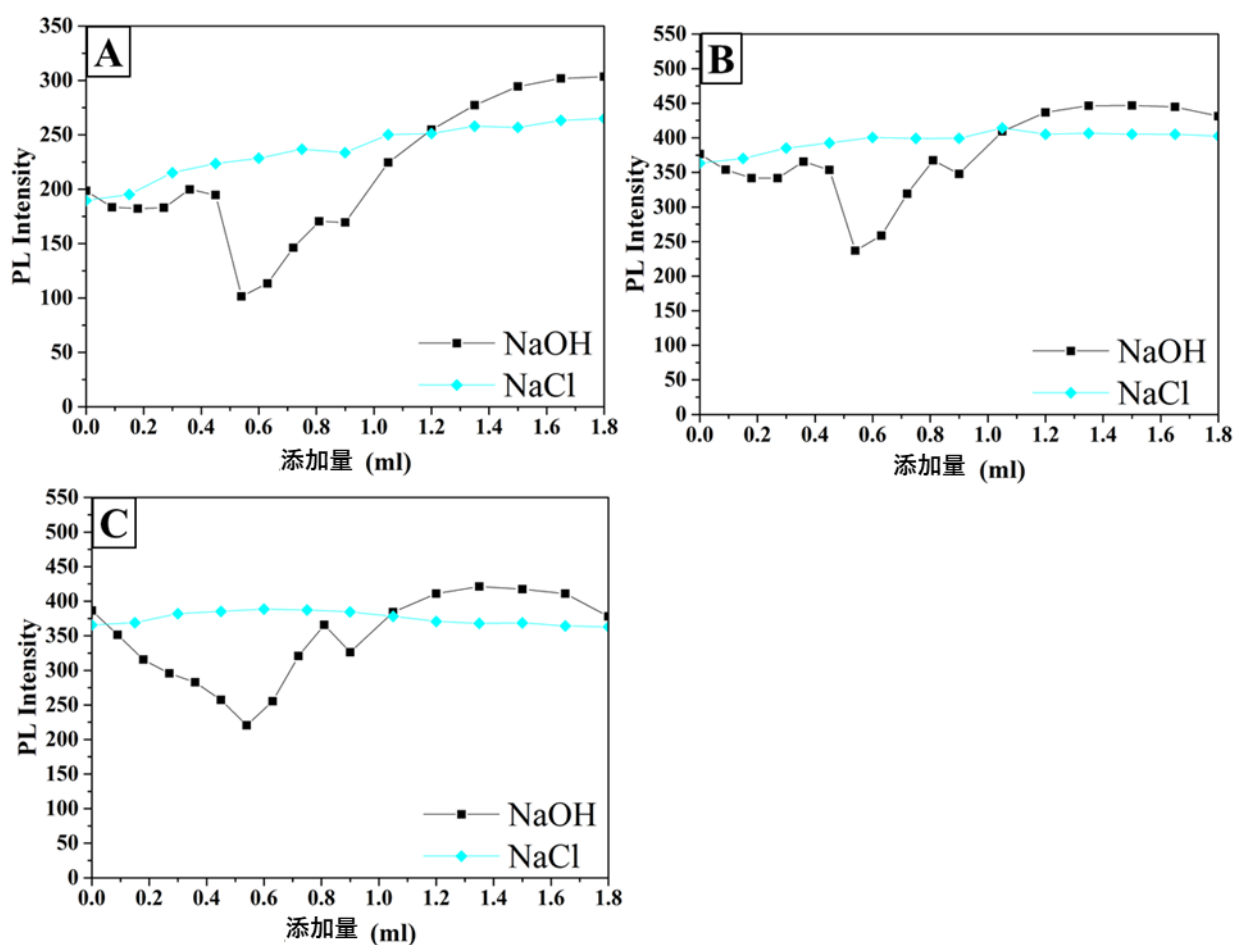


図 5.8 A, B, C 地点の NaCl の添加量に対する PL 強度

第 6 章 サイズ分離

6.1 カーボン量子ドットのサイズ分離

量子ドットにおいて重要な要素として粒子のサイズ制御が挙げられる。一般的なサイズ制御は数 nm 間隔であるため非常に難しいとされており、制御方法は大きく 2 種類のタイプがある。1 つは最初から狙ったサイズのみが合成できる条件での作製、もう 1 つは作製した後に適切な方法による分離である。

前者は作製段階である程度のサイズ制御がされているため、後の分離処理が不要になる。したがって、作製条件が複雑ではなく、1 つのパラメータ変化のみでサイズ制御が可能な場合は実験手順が簡易になる。後者は手順が増えるため複雑化するが、前者に比べてサイズ制御率は高い場合が多い。後処理で行うサイズ分離法は、等密度または密度勾配遠心分離[53,54]、高速液体クロマトグラフィー[55]、電気泳動[32]、透析[56]などがある。分離能は単純に比較できないため、材料の性質や状態によって選択される。

6.2 サイズ分離の目的

本研究のアーク放電法はサイズ制御された GNP の作製が困難であるため、透析によってサイズ分離を行った。

透析処理は透析膜としてエチレンラップを使用する場合と、セルロースチューブを使用する場合の 2 つの手順を用いた。溶液中の分子レベルの溶媒物質と凝集した GNPO を分離することでスペクトルに変化が生じるか、また変化した場合、そこから溶液の内部状態を考察するために行った。

6.3 透析処理(エチレンラップ)

透析実験の模式図を図 6.1 に示す。GNPO(20 ml)をポリエチレンラップ(孔径不明)に包み、蒸留水の入ったビーカーに浸け、10日間静置した。その後、ポリエチレンラップ内の溶液とビーカー内の溶液を分取した。

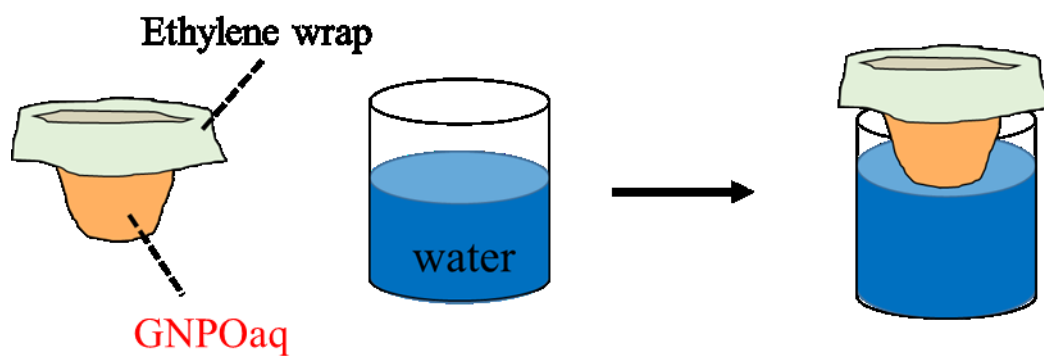


図 6.1 エチレンラップを用いたときの透析実験の模式図

6.3.1 生成物の評価

6.3.1.1 フォトルミネッセンス測定

エチレンラップ外の PL 強度が弱く、GNPO はエチレンラップを透過できなかった(図 6.2)。GNPO はエチレンラップの孔径よりも大きいと考えられる。

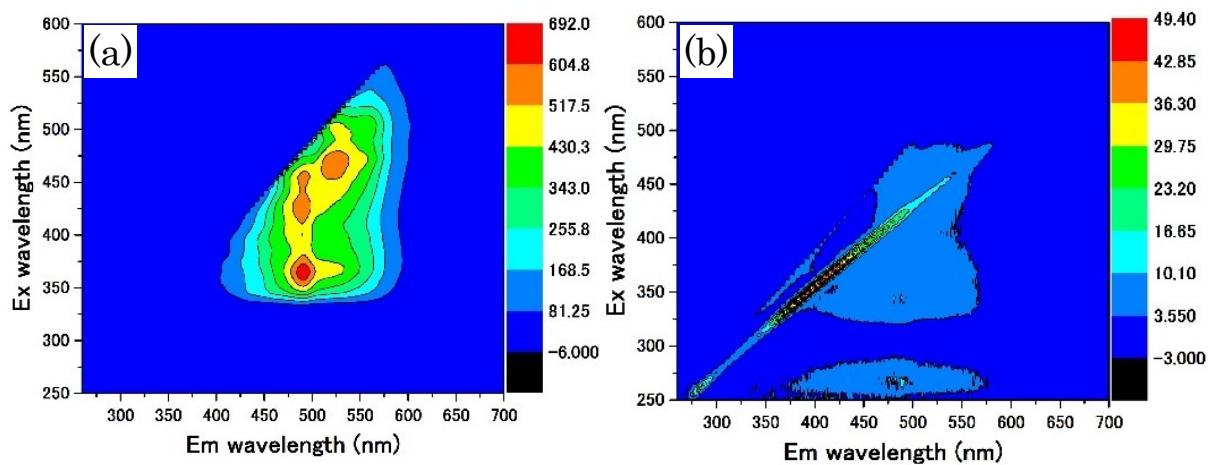


図 6.2 PL スペクトル((a)エチレンラップ内、(b)エチレンラップ外)

6.4 透析処理(セルロースチューブ)

透析実験の模式図を図 6.3 に示す。透析実験は 2 種類(kenis 製 : 10000–14000 Da、spectra 製 : 6000–8000 Da)の分画分子量の異なる透析膜を用いた。透析膜は保存のためにグリセロールを含んでいるため 30 分ほど蒸留水中で泳がせた後、使用した。GNPO を透析膜内に入れ、大量の蒸留水の入ったビーカーに浸け、透析期間 3 日、攪拌速度 200 rpm の条件で透析を行った。その後透析膜内と透析膜外の溶液を分取した。

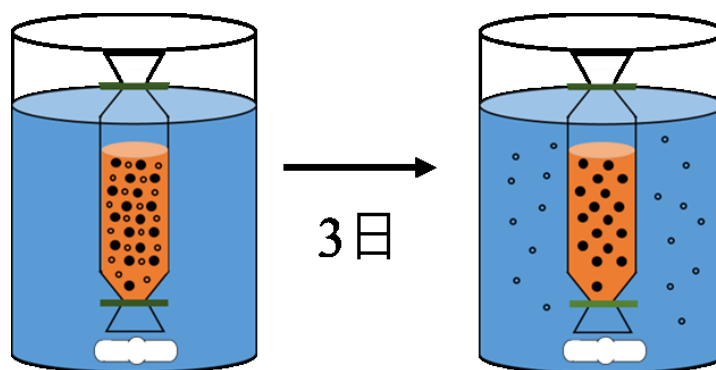


図 6.3 セルロースチューブを用いたときの透析実験の模式図

透析後の溶液は大量の蒸留水を使用したため薄まっている。濃度が元の溶液と違いすぎると比較しにくく、また濃度変化によってスペクトルが変化する問題が発生するため、エバポレーターを用いて濃縮した。

6.4.1 生成物の評価

6.4.1.1 フォトルミネッセンス測定

透析膜外の PL スペクトルにピークが見られるため、透析膜を GNPO が透過していることがわかる(図 6.4)。

図 6.4(a)についてスペクトルの左下から右上にかけて斜めに現れるピークが 2 本存在しているが、下側は先述した水のラマン散乱、上側は測定ときの装置由来によるものである。これは石英セルなどの反射であり、試料由来の蛍光ではない。励起波長と蛍光波長にあまりにも差がない位置にピークが存在する場合には注意していく必要がある。

透析膜内と外では PL スペクトルの強度が低く、また水のラマンスペクトルや、セルの反射などの影響を強く受けており比較ができない。また、透析膜外の濃縮後の溶液の PL スペクトルにおいても Ex. 300 nm、Em. 491 nm、Ex. 425 nm、Em. 491 nm、Ex. 470 nm、Em. 522. nm にピークが存在し、透析前のスペクトルとの顕著な差は見られなかった。

そのため、GNPO がすべて透過しているのではないかと考えた。原因として

1. 透析膜の孔径より小さい粒子のみが蛍光を示しているために全て透過してしまった。
2. pH が低いために(pH=2 以下)透析膜が機能していない

ことが考えられる。1 についてはさらに小さい spectra 製の透析膜(6000–8000 Da)を用いて実験を行い検討した。また、2 については透析膜の対応している pH は 2 以上なので、

(1) 水酸化ナトリウムを添加し pH を 2 以上に調整

(2) GNP 溶液の溶媒である硝酸をすべて蒸発し蒸留水に再分散することで pH を 2 以上に調整

の 2 通りを検討して透析を行った。2 通り行う理由としては水酸化ナトリウムが PL スペクトルに影響を及ぼす可能性を考慮したためである。

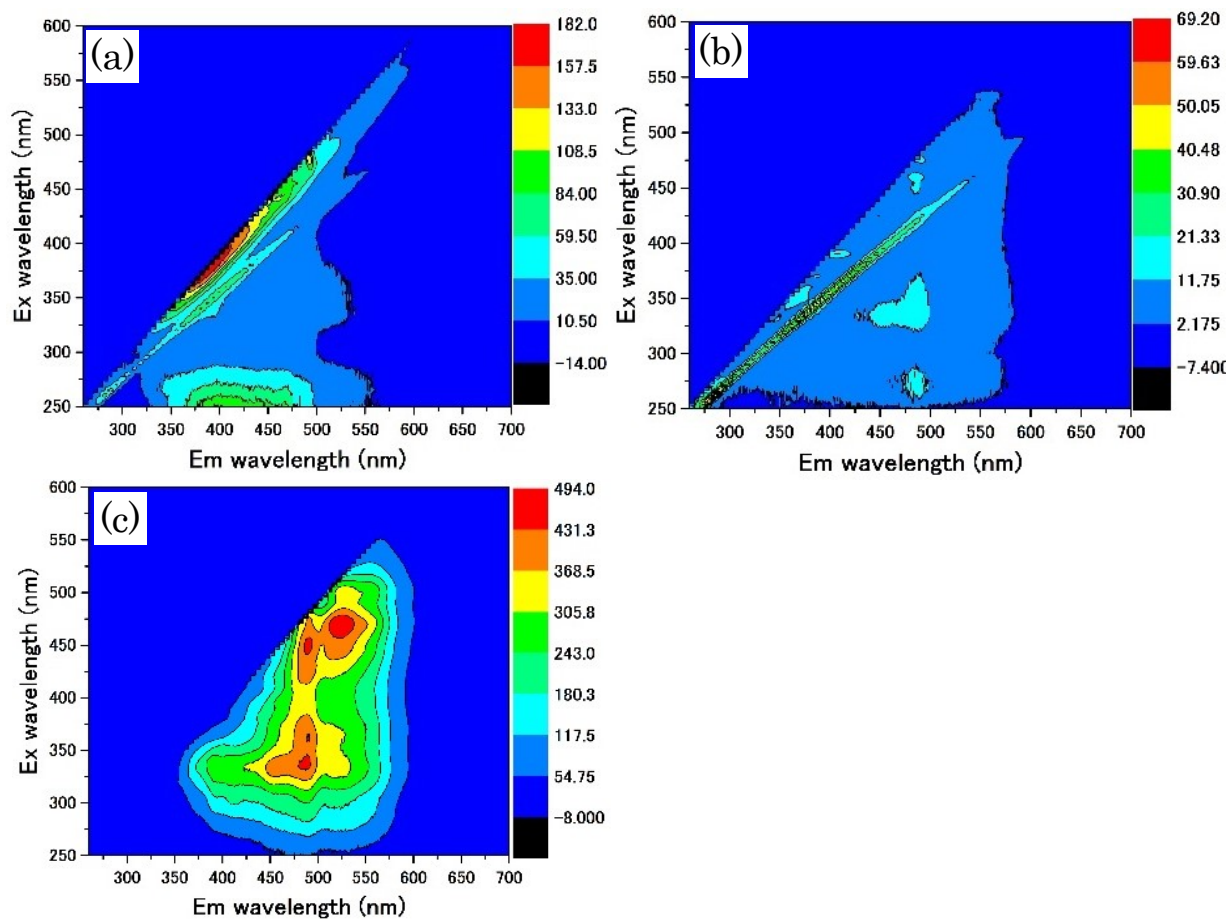


図 6.4 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

(1) 水酸化ナトリウムを添加し pH を 2 程度に調整したとき

図 6.5 に水酸化ナトリウム添加後の GNPO の PL スペクトルを示す。PL スペクトルの左下から右上に沿ってピークが見られるが、先述した通り石英セルや溶液の反射であり蛍光ではない。また、励起波長 475 nm、蛍光波長 490 nm に局所的な強いピークが存在しているが、これはキセノンランプの輝線によるものであり、その領域では励起光の強度が数倍強くなるために起こる散乱ピークである。そのため反射や輝線の部分を除いて考えると、GNPO と水酸化ナトリウム添加後 GNPO の PL スペクトルを比較したとき、Ex. 325 nm 以下の波長ではピークが見られなくなっており、それ以上の波長では顕著な変化は見られなかった。

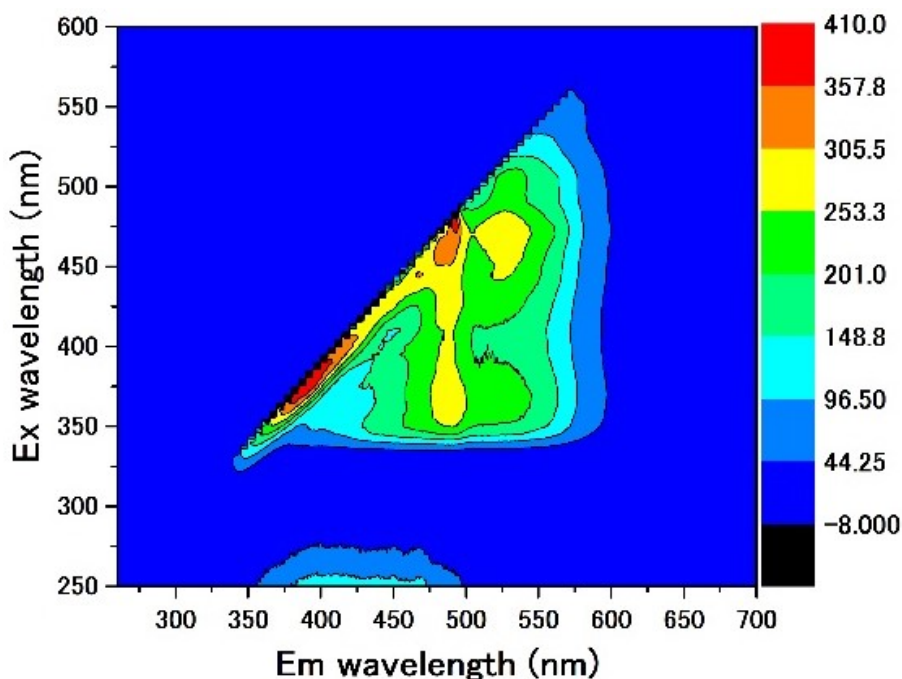


図 6.5 水酸化ナトリウム添加後の GNPO の PL スペクトル

pH 調整後、透析を行った。水酸化ナトリウム添加後の透析膜内外の PL スペクトルは水酸化ナトリウム添加しなかった場合と比べて顕著な変化は見られなかった(図 6.6)。透析膜外濃縮後の溶液は Ex. 300 nm、Em. 450 nm 付近にピークをもつ。透析前と比較すると、透析前の PL スペクトルは水のラマン散乱のピークが強く出ており、変化しているように見える。しかし主な励起波長での蛍光スペクトルで比較すると、蛍光波長が変化していないことが分かる。

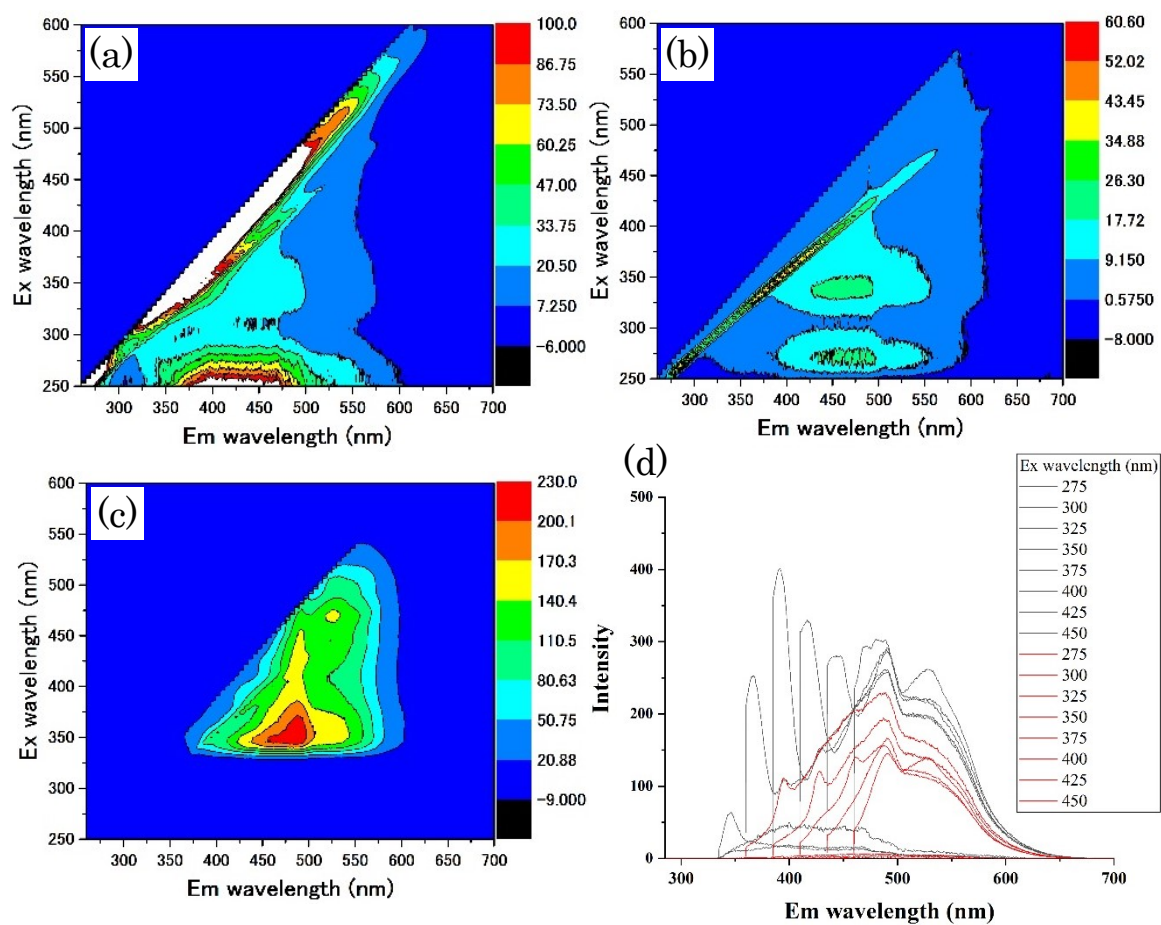


図 6.6 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後) と主な励起波長での蛍光スペクトル(黒：図 5.5、赤：透析膜外濃縮後)

(2)GNP 溶液の溶媒である硝酸をすべて蒸発してから蒸留水に再分散して pH を調整したとき

蒸発後の GNPO の PL スペクトルを図 6.7 に示した。蒸発後の GNPO は濃度が変化しているため PL スペクトルが少し変化しているが、GNPO の PL スペクトルと顕著な差は見られなかった。pH は 2-3 程度であった。

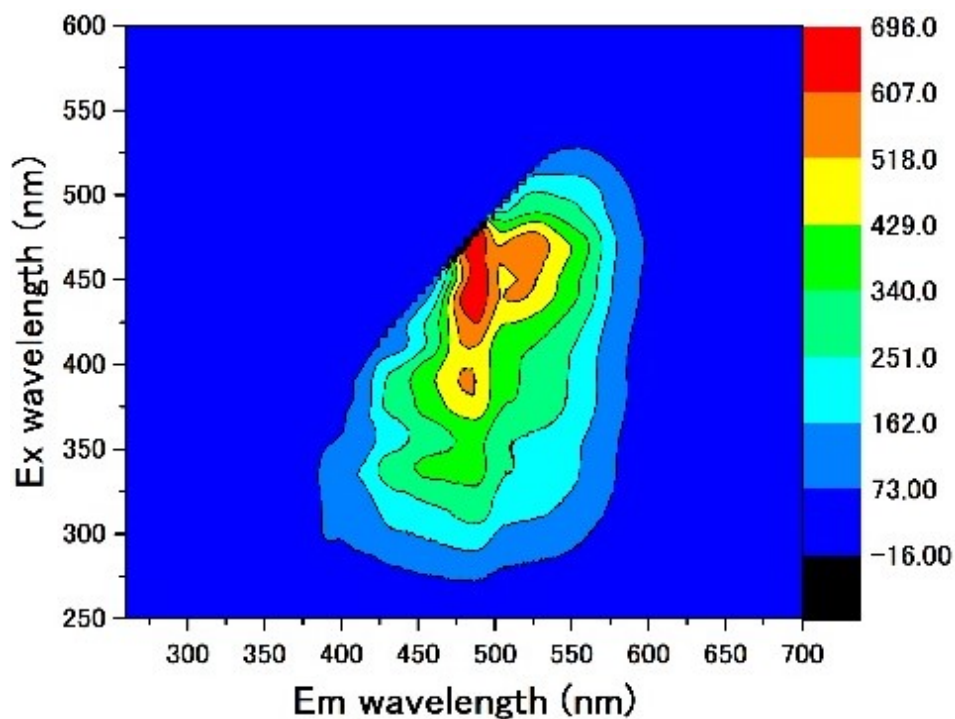


図 6.7 蒸発後の GNPO の PL スペクトル

透析膜内は Ex. 300 nm、Em. 480 nm 辺りにピークがある(図 6.8)。また、透析膜外は水のラマン散乱が強く出ており、溶液が薄まっているためわかりにくいですが Ex. 275 nm、Em. 450 nm 付近にピークがある。今までとは違い透析膜内と外で PL スペクトルが変化していることから、透析膜が機能し GNP が大きな粒子と小さな粒子に分離されていると考えられる。また、濃縮後は Ex. 300 nm、Em. 400–500 nm 付近にピークがある。

透析膜内と透析膜外濃縮後、透析前と透析膜外濃縮後がどのように変化しているかを詳しく調べるために主な励起波長での蛍光スペクトルを比較した。

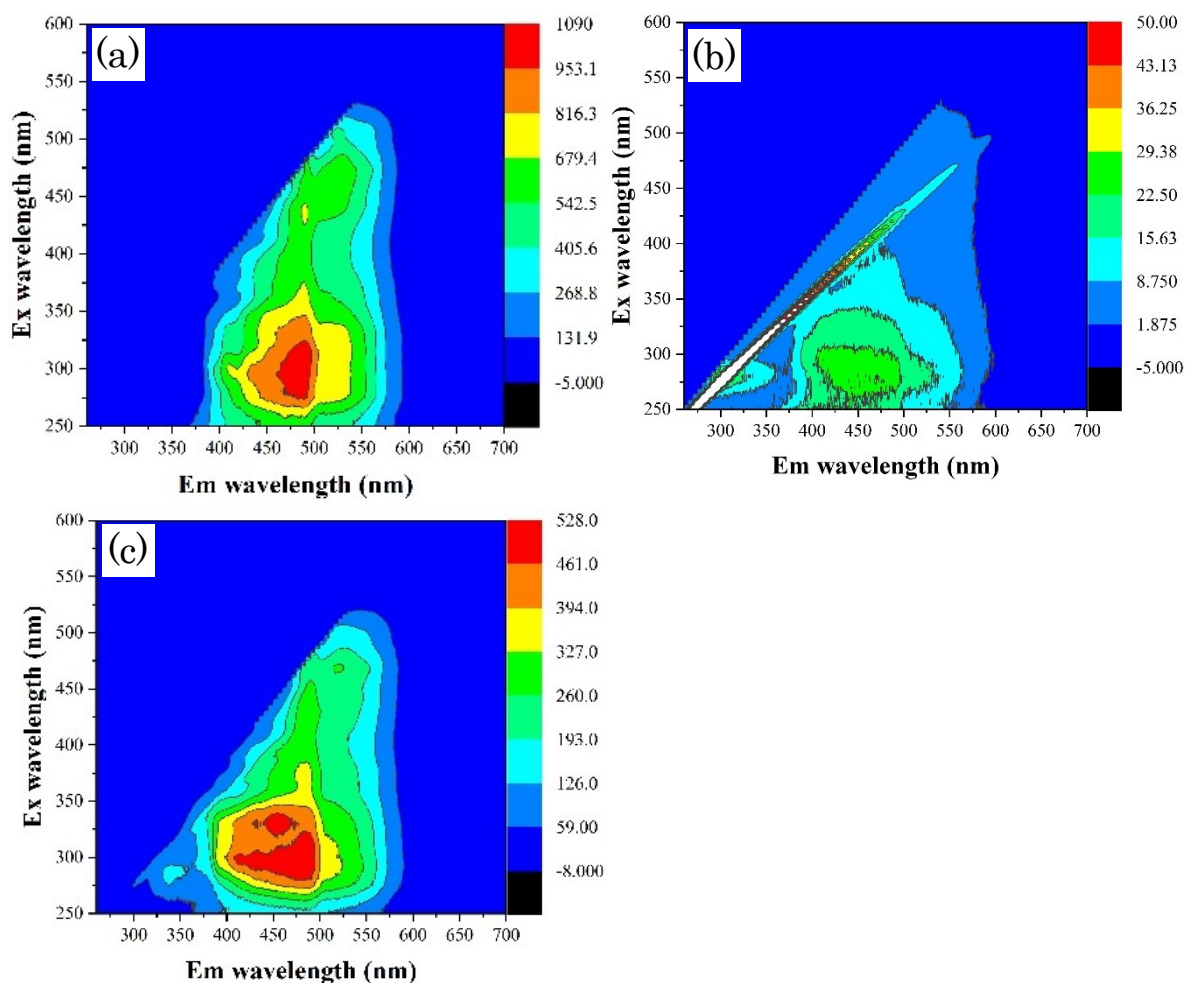


図 6.8 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

透析膜内と透析膜外濃縮後の蛍光スペクトルを比較すると、全体的にブルーシフトし Em. 400 nm のピークが強くなっている(図 6.9)。透析処理によって透析膜内には大きな粒子が残っており、透析膜外には小さな粒子のみが透析膜を通り抜けて存在している。粒子サイズが小さくなることで量子サイズ効果が大きくなり、バンドギャップエネルギーは大きくなったために、励起波長蛍光波長ともにブルーシフトしたと考えられる。

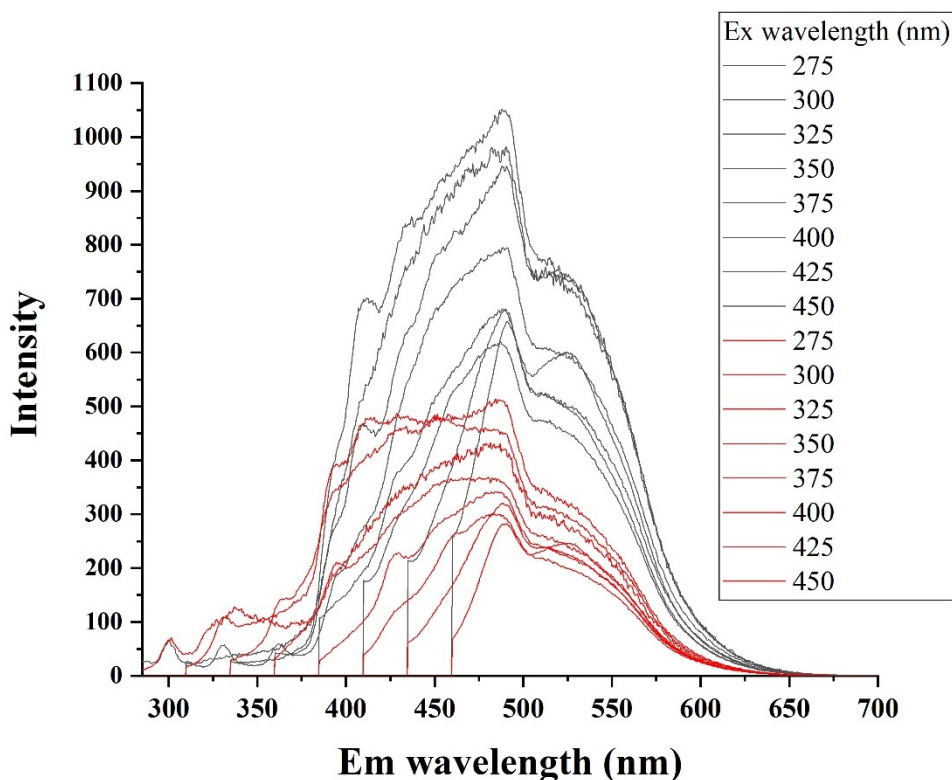


図 6.9 主な励起波長での蛍光スペクトル(黒：透析膜内、赤：透析膜外)

透析前と透析後の透析膜外濃縮後の蛍光スペクトルを比較すると、透析膜内と比較したときと同様に、全体的にブルーシフトし Em. 400 nm のピークが強くなっている(図 6.10)。先述した通り透析によって大きな粒子と小さな粒子に分離したために、ピークがブルーシフトしている。また、小さな粒子のみとなったために分散性が良くなり、蛍光発光しやすくなっている。そのために Em. 400 nm のピークが強くなっている

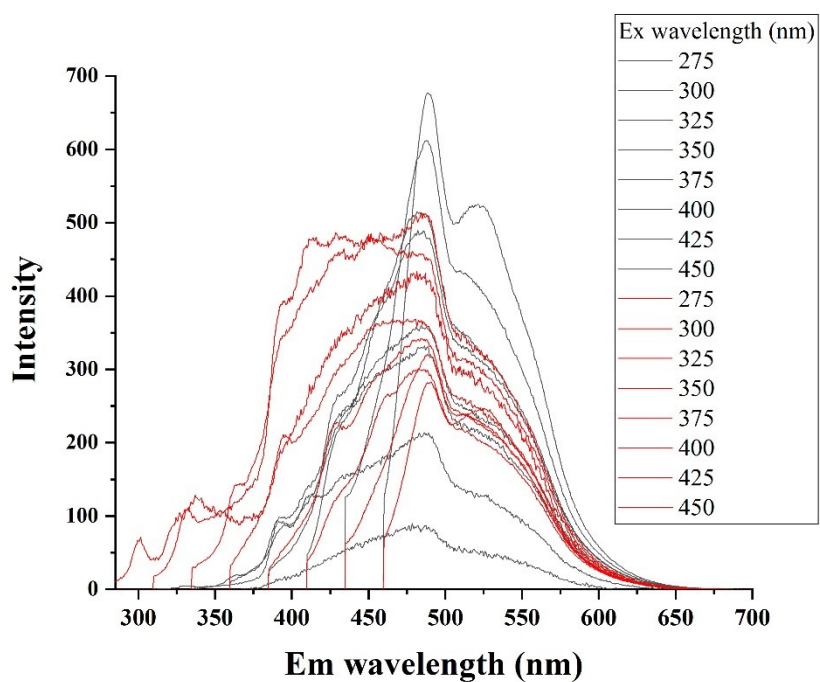


図 6.10 主な励起波長での蛍光スペクトル(黒：透析前(図 5.7)の PL スペクトル、赤：透析膜外濃縮後)

次に分画分子量の違う透析膜である spectra 製の透析膜(6000–8000 Da)を用いて透析を行った。

(1) 水酸化ナトリウムを添加し pH を 2 程度に調整したとき

Spectra 製の透析膜を用いて透析を行った場合には、図 6.6 の kenis 製の透析膜を用いて行った実験の PL スペクトルと比べて透析膜内、外、透析膜外濃縮後全て変化が見られなかった(図 6.11)。

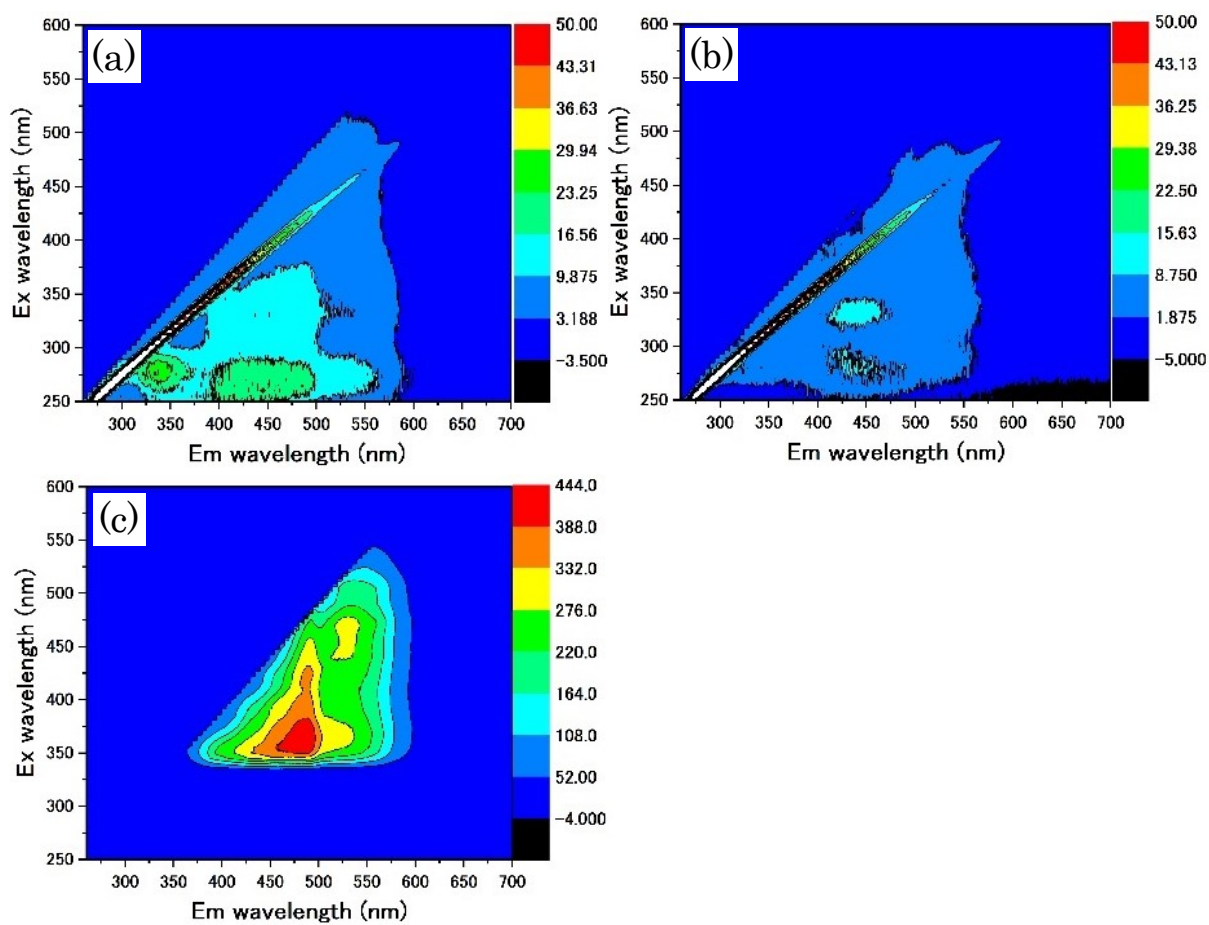


図 6.11 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

(2) GNP 溶液の溶媒である硝酸をすべて蒸発してから蒸留水に再分散して pH を調整したとき

透析膜内は Ex. 300 nm、Em. 480 nm 辺りにピークがある(図 6.12)。また、透析膜外は水のラマン散乱が強く出ており、溶液が薄まっているためわかりにくい Ex. 275 nm、Em. 450 nm 付近にピークがある。透析膜内と外で変化していることから、透析膜が機能し GNPO が大きな粒子と小さな粒子に分離されていると考えられる。また透析膜外濃縮後の PL スペクトルも透析前の PL スペクトルと比較して、明らかに変化している。しかし kenis 製の透析膜を用いた場合との変化は 3D の PL スペクトルからは確認できなかった。そのため透析膜を変更した影響を詳しく調べるために主な励起波長での透析膜外濃縮後の蛍光スペクトルを比較した。

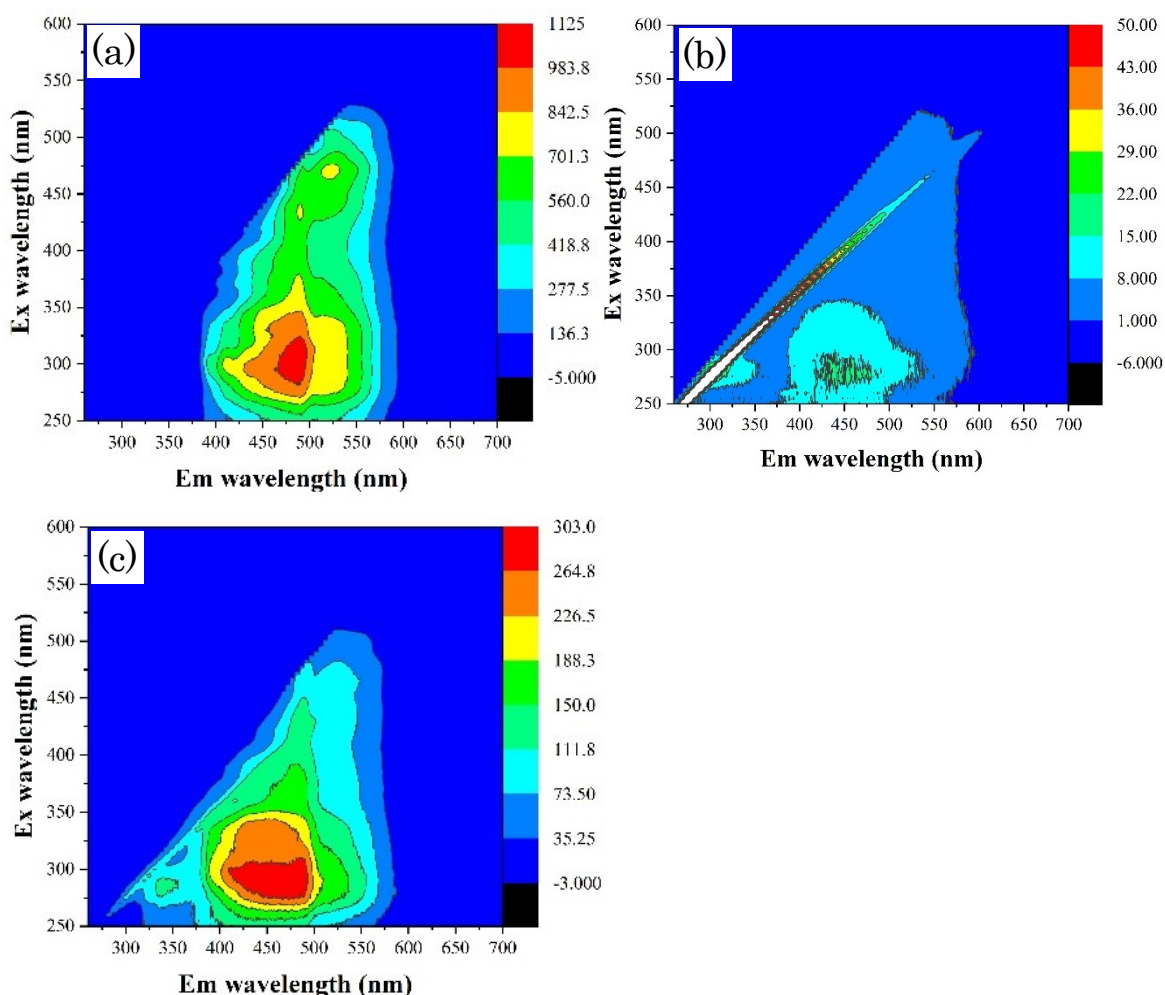


図 6.12 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

kenis 製の透析膜と spectra 製の透析膜を用いたときの蛍光スペクトルを比較したところ、どちらにも Em. 400–500 nm に大きなピーク、Em. 520 nm 付近にショルダーピークがあり、2 つの蛍光スペクトルは類似していた(図 6.13)。以上の結果から分画分子量 10000–14000 Da の透析膜から分画分子量 6000–8000 Da の透析膜に変更しても PL スペクトルには影響がなかった。つまり、GNPO は分画分子量 14000 Da 以上の粒子と分画分子量 6000 Da 以下の粒子から構成されていると考えられる。しかし、この分画分子量の値は大きな差に見えるが、孔径に変換すると 1 nm 以下であるため変化が見られなかったのではないかと考えた。

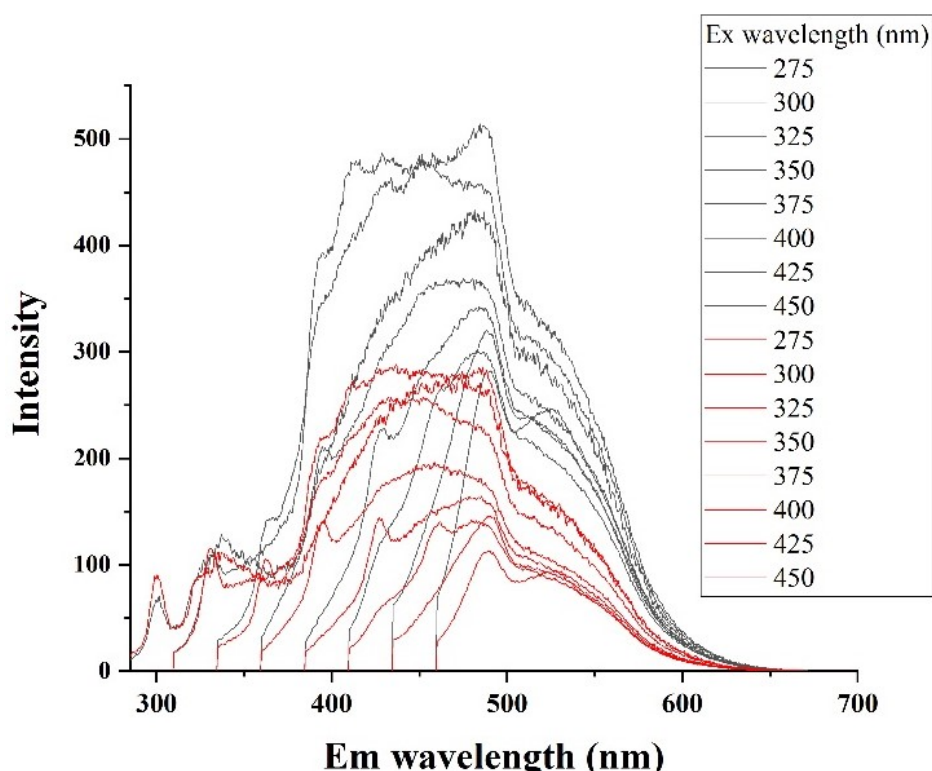


図 6.13 主な励起波長での蛍光スペクトル(黒：kenis 製の透析膜を用いたときの透析膜外濃縮後、赤：spectra 製の透析膜を用いたときの透析膜外濃縮後)

以上の結果より、GNPO の硝酸を蒸発させたときのみ透析膜が機能し、大きな粒子と小さな粒子に分離され、透析膜外と透析膜内の PL スペクトルが変化していた。透析処理は透析膜外濃縮後の PL スペクトルを Em. 400 nm までブルーシフトさせることができた。

6.4.1.2 光学写真

溶媒を蒸発させて pH を 2 以上に調整した GNPO は透析を行うことによって、kenis 製、spectra 製共に光灯下では薄い黄色、紫外線下では透析膜内は黄緑色、透析膜外濃縮後は薄い緑色を示した(図 6.5)。また他の条件の透析はどの条件でも同じ黄色の蛍光色を示した。蛍光色が黄色から緑色になったことは、透析によって蛍光スペクトルがブルーシフトしたこととも一致する。

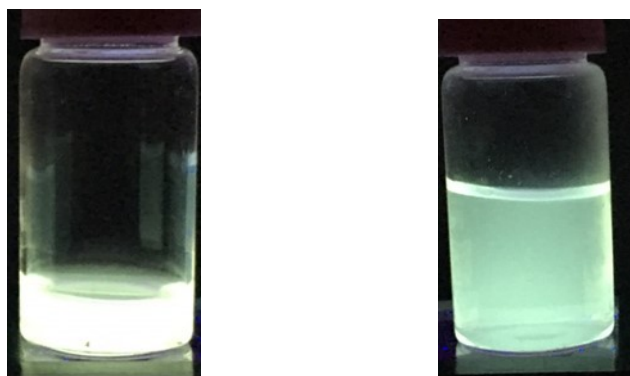


図 6.14 紫外線下での光学写真((a)透析膜内、(b)透析膜外濃縮後)

第7章 水熱処理

7.1 水熱処理

水熱処理は高温高压の熱水の中で化合物を反応させ合成する方法で、通常オートクレーブと呼ばれる密閉容器中に出発物質と水をいれ容器を密閉したまま加熱することで生成物を得る方法である。オートクレーブは滅菌処理などにも用いられ、身近なものとして圧力鍋などが挙げられる。

また D. Pan ら[52]はオートクレーブを用いて水熱処理を行うことによって、酸化グラフェンを切断する方法を報告している。酸化グラフェンに水熱処理を行うことで切断され、粒子サイズが劇的に減少し紫外線下では青色の蛍光を示している。

7.2 水熱処理の目的

透析処理の結果、粒子サイズ変化によって蛍光スペクトルに変化があったが、透析に3日間かかる上に溶液が薄まってしまったために濃縮まで行う必要があった。そこで本研究は簡単な実験方法の提案として、オートクレーブを用いて水熱処理した。GNP、GNPOともに粒子サイズの減少によるPLの発現および、粒子サイズの減少によってPLスペクトルがブルーシフトすることを期待した。

7.3 オートクレーブによる水熱処理

図 7.1 に水熱処理実験の模式図を示す。ガラスカップに蒸留水と GNP をスパチュラ一杯分入れ、ガラスカップごと PTFE 製試料容器(HUT-100、三愛科学製)に入れ蓋をし、耐圧ステンレス製外筒(三愛科学製)に入れた。その後、トルクレンチで 18Nm までトルクで締め、乾燥機で表 1 の条件で加熱した。また、試料容器の洗浄方法は洗剤で洗った後、蓋を開けた状態で 200°C2 時間加熱した。

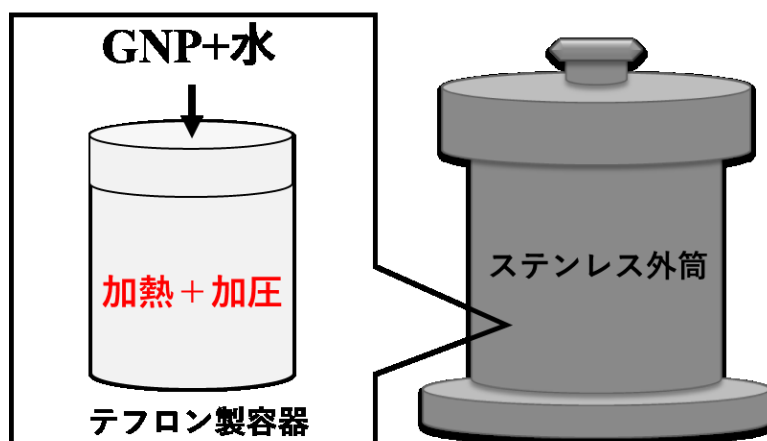


図 7.1 高圧加熱実験装置の模式図

表 1 加熱処理の温度と時間条件

(i)蒸留水のみ	200°C2h
(ii)GNP+蒸留水	40°C2h, 80°C2h, 90°C2h, 100°C2h, 200°C2h, 200°C3h, 200°C4h, 200°C6h, 200°C8h, 200°C20h
(iii) GNPO	200°C2h

(h=時間)

7.4 生成物の評価

7.4.1 フォトルミネッセンス測定

(i) 蒸留水のみ：200°C2h

蒸留水をオートクレーブで 200°C2 時間加熱した場合、PL スペクトルには水のラマン散乱のピークのみが観察できた(図 7.2)。よって蒸留水を水熱処理しても PL は発現せず、GNP+蒸留水を水熱処理した場合に現れる PL はすべて GNP が放っているということが示された。

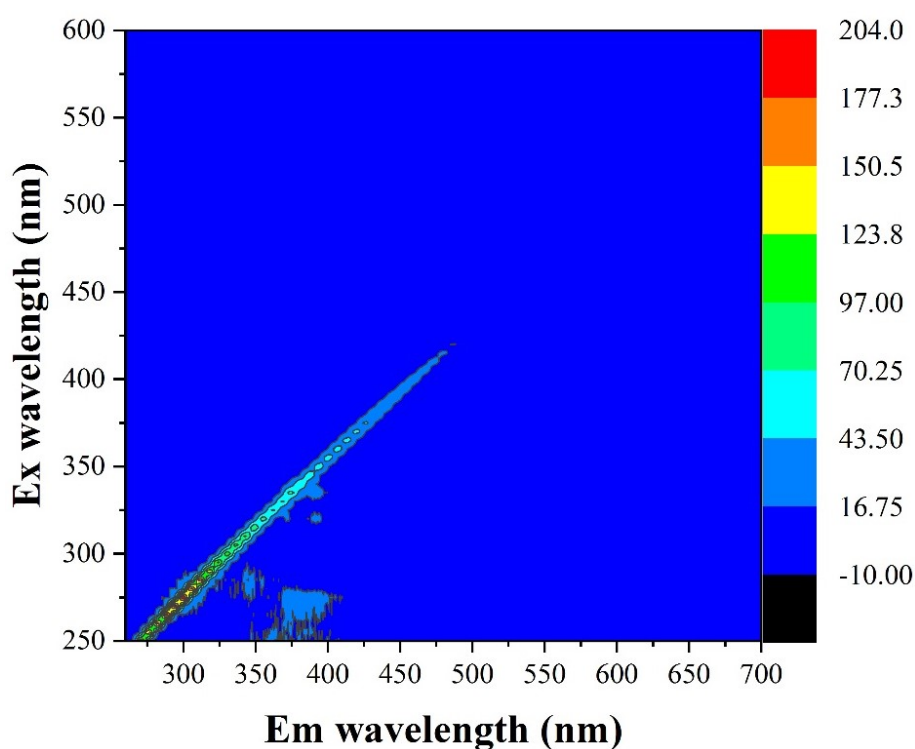


図 7.2 蒸留水を 200°C2h でオートクレーブ処理したときの PL スペクトル

(ii) GNP+蒸留水：40°C2h, 80°C2h, 90°C2h, 100°C2h, 200°C2h, 200°C3h, 200°C4h, 200°C6h, 200°C8h, 200°C20h

図 7.3 に GNP にオートクレーブを用いて各時間各温度で水熱処理を行ったときの PL スペクトルを示す。40°Cで水熱処理を行った場合にもピークが存在し、紫外線下では青色に光ることが確認された。2h 以内の水熱処理では Ex. 285 nm、Em. 350 nm に 1 点のピークが存在する。しかし、200°Cで 3h 以上水熱処理した場合は 1 点のピークではなく、全体に延びたようなピークが存在した。これは GNP を水熱処理した場合、反応が段階的に起こっており 3 時間未満の水熱処理では GNP を反応させるためには時間が足りないことを示している。そのため GNP を完全に反応させるためには、3h 以上の水熱処理が必要である。

また 3h 以上水熱処理を行った場合、Ex. 270 nm、Em. 400 nm 付近でピークが見られる。これは硝酸還流をしたときとはまったく違うスペクトルであり、励起波長蛍光波長ともに低波長側にピークがある。これはオートクレーブによる水熱処理が硝酸還流とは GNP に対して全く違う経路でアプローチを行っており、水熱処理によって粒子サイズが減少したため PL が発現したと考えられる。

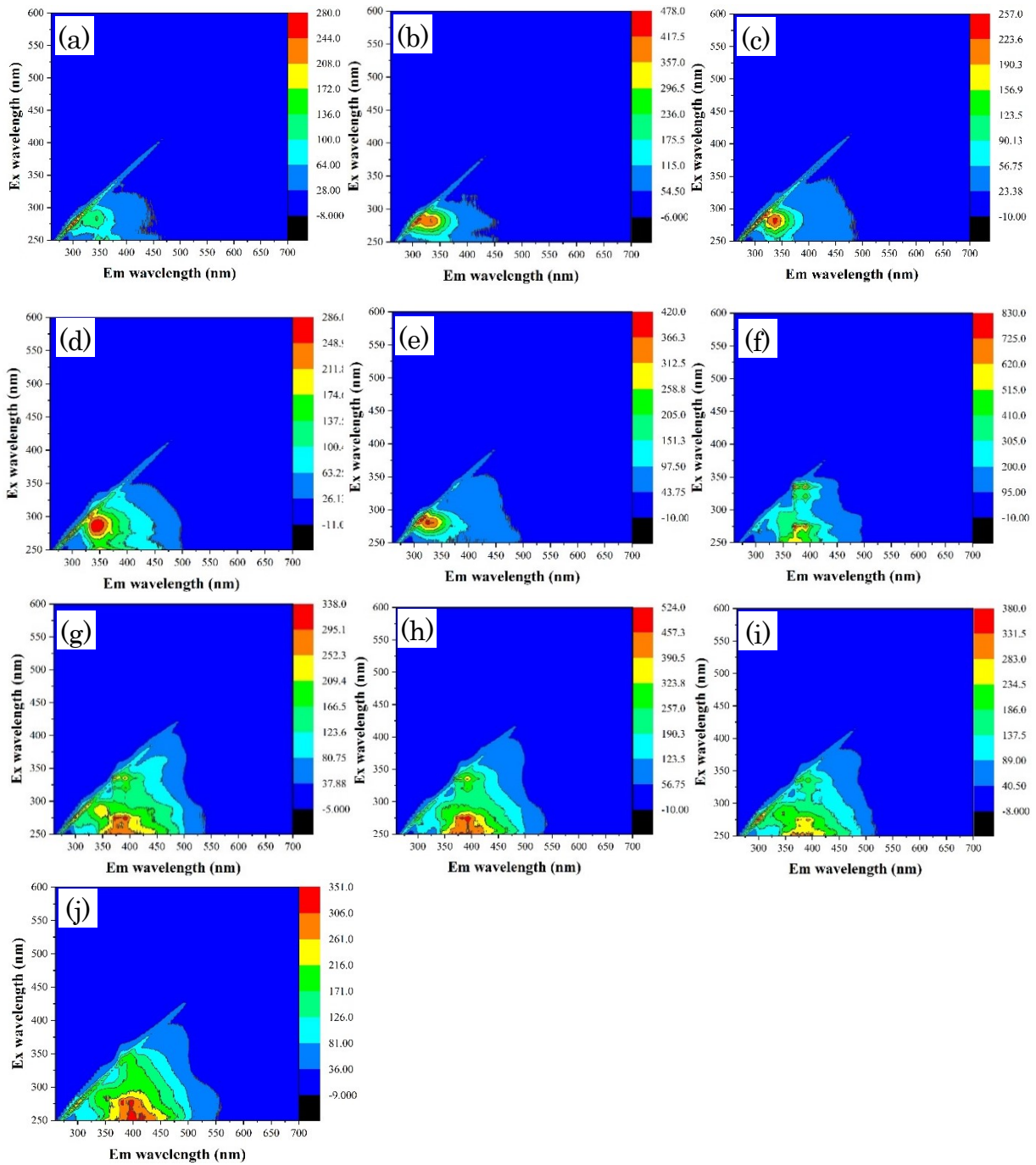


図 7.3 GNP+蒸留水を各条件((a)40°C2h, (b)80°C2h, (c)90°C2h, (d)100°C2h, (e)200°C2h, (f)200°C3h, (g)200°C4h, (h)200°C6h, (i)200°C8h, (j)200°C20h)でオートクレーブ処理したときの PL スペクトル

(iii) GNPO : 200°C2h

水熱処理した後の PL スペクトルは水熱処理前の PL スペクトルと異なるスペクトルを示した(図 7.4)。水熱処理前は Ex. 350 nm、Em. 480 nm 付近にピークが見られたが、水熱処理後は水熱処理前にあったピークがブルーシフトしている。図 7.4(c)に主な励起波長での蛍光スペクトルを示した。このグラフからもどの励起波長においても Em. 420 nm 付近にピークが見られ、ブルーシフトしていることが分かる。これについては以下のようなことが考えられる。GNPO は硝酸還流されているために表面が官能基で修飾されており、欠陥が多く存在する。水熱処理を行うことによってこれらの欠陥が攻撃され、そこから GNPO が切断され、粒子サイズが小さくなる。そのために PL スペクトルが Em. 440 nm までブルーシフトしたのではないかと考えた。

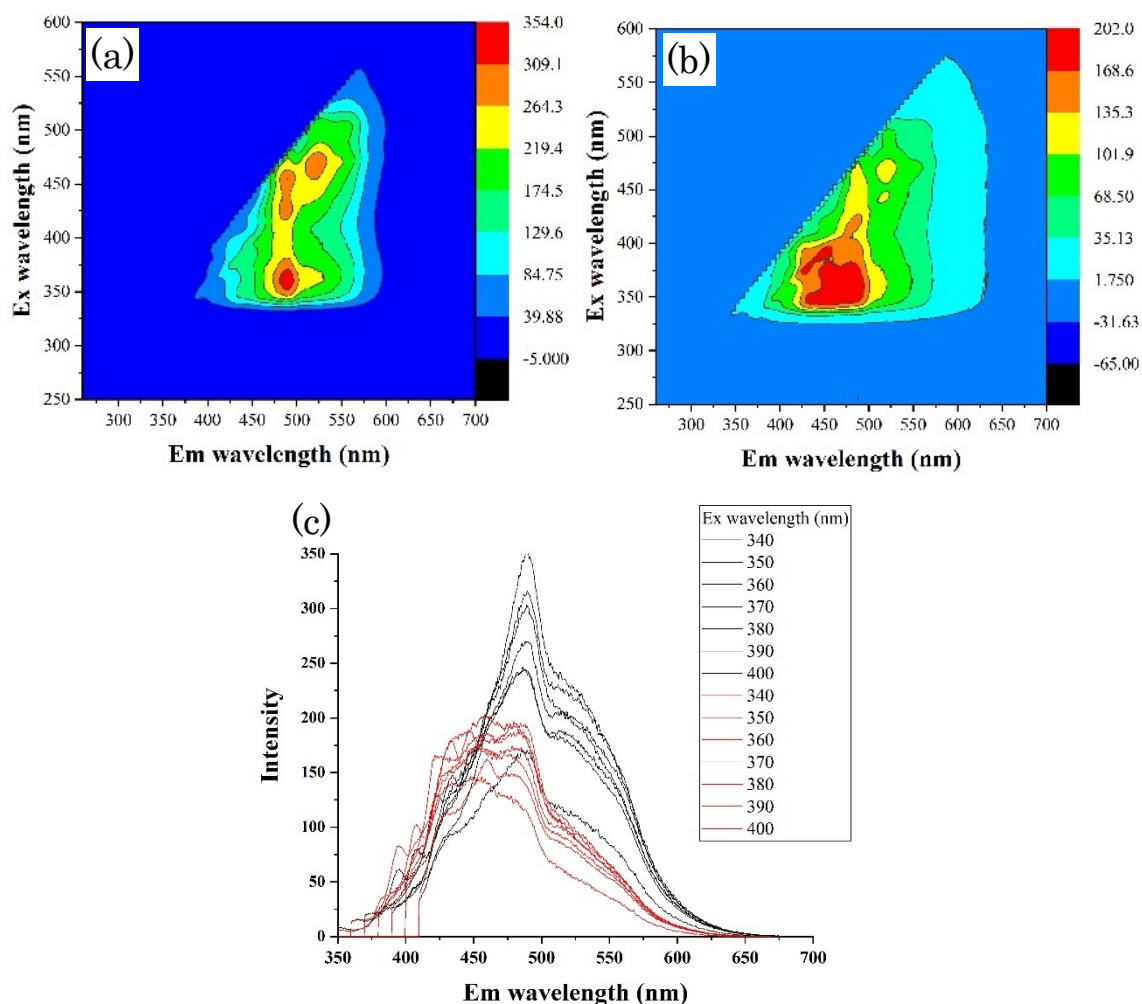


図 7.4 PL スペクトル((a) GNPO、(b)オートクレーブ処理後の GNPO、(c)主な励起波長での蛍光スペクトル(黒：水熱処理前、赤：水熱処理後))

7.4.2 光学写真

GNP はオートクレーブで水熱処理することによって、紫外線下において青色の PL を示した(図 7.5)。GNP を用いた場合はどの条件でも同じ青色の蛍光色を示し、蛍光灯下では透明であった。また水熱処理後の GNPO は蛍光灯下では薄めたために薄い黄色であり、紫外線下では青色の蛍光を示した。蛍光色が黄色から青色になったことは、水熱処理によって蛍光スペクトルがブルーシフトしたことも一致する。

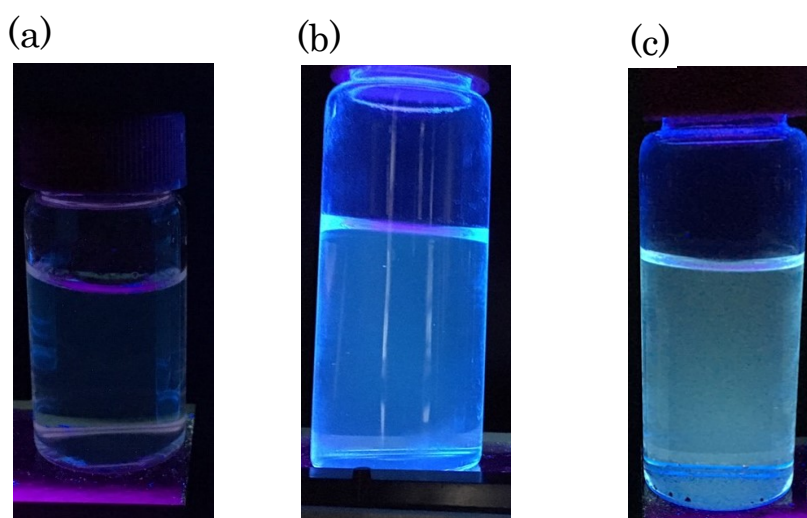


図 7.5 紫外線下での光学写真((a)未処理の蒸留水+GNP、(b)200°C6h で処理したときの GNP、(c)200°C2h で処理したときの GNPO)

第 8 章 PG の酸化処理かつ透析処理及び水熱処理

8.1 本実験の目的

当研究室では前駆体に二酸化炭素アーク放電によって作製されたアモルファスカーボンや、水素アーク放電によって作製されたプレート状の PG を用いて様々な実験を行い PL スペクトルへの影響を検討してきた。そこで前駆体をアモルファスでもプレート状でもないアルコールアーク放電によって作製された PG に変更して透析、オートクレーブを行い PL スペクトルへの影響を検討した。

8.2 アルコールアーク放電法による PG の作製及び硝酸還流

8.2.1 作製例

当研究室の山本ら[57]はエタノールと Ar を雰囲気ガスに用いた生成物の電流値依存性について報告している(図 8.1)。チャンバー煤の生成物は、電流値を 50-100 A の範囲で変化させたとき、80 A のときに最も PG の生成量が増加するとされている。副生成物はアモルファスカーボンであり、電流が小さすぎても大きすぎてもアモルファスカーボンが多く生成され、PG の収率は減少したとされている。

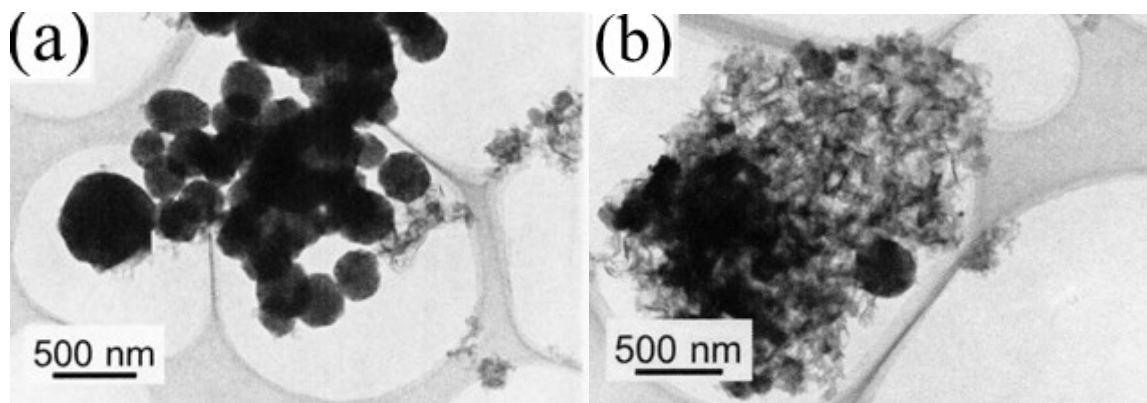


図 8.1 アルコールアーク放電法による生成物の TEM 像((a)80 A、(b)50 A) [57]

8.2.2 アルコールアーク放電法による PG の作製

本実験では垂直型直流アーク放電法を用いた(図 8.2)。陽極に直径 5 mm の炭素棒(純度 : 99.99%株式会社 Nilaco 社製)、陰極に直径 20 mm の炭素棒を使用した。チャンバー内で 2 つの電極を接触するよう設置した。雰囲気ガスとして Ar ガスを用い、Ar バブリングでチャンバー内にエタノールを導入した。Ar 流量は 500 ml/min で行った。エタノール導入の際、恒温槽で EtOH のフラスコを 50 °C、フラスコとチャンバーの間の管の温度を 80 °Cに保った。電極に 80 A の電流を流し、自動電極送り装置を用いて電極を 1–2 mm ほど離し、高温のアークプラズマを発生させた。放電終了後に静置し室温まで空冷した後、チャンバー内に堆積した PG を回収した。

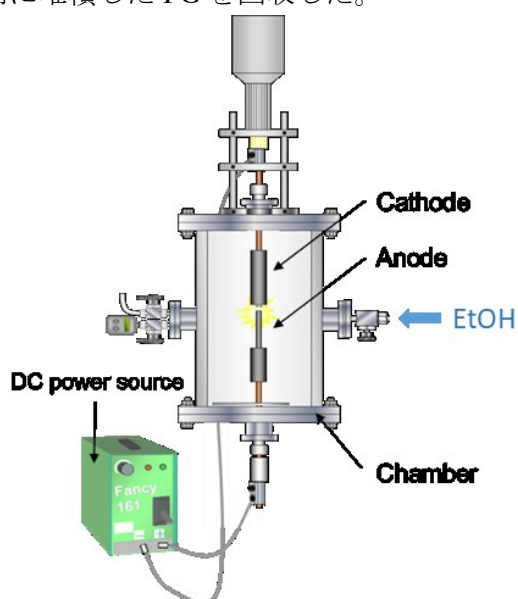


図 8.2 アルコールアーク放電装置の模式図

8.2.2 PGの硝酸還流

図 8.3 に硝酸還流装置図を示す。PG (100 mg) と HNO_3 (60%, 50 ml) と攪拌子を一口フラスコに入れた。フラスコにジムロート冷却器を取り付けオイルバスに設置した後、水を循環させた。その後、オイルバスの温度を 130°C 、攪拌速度を 300 rpm に設定し、昇温時間を除いて 3 時間還流を行った。還流後の溶液は室温まで冷やした後回収し、遠心分離を行い上澄み溶液を回収した。その溶液を PGO とした。

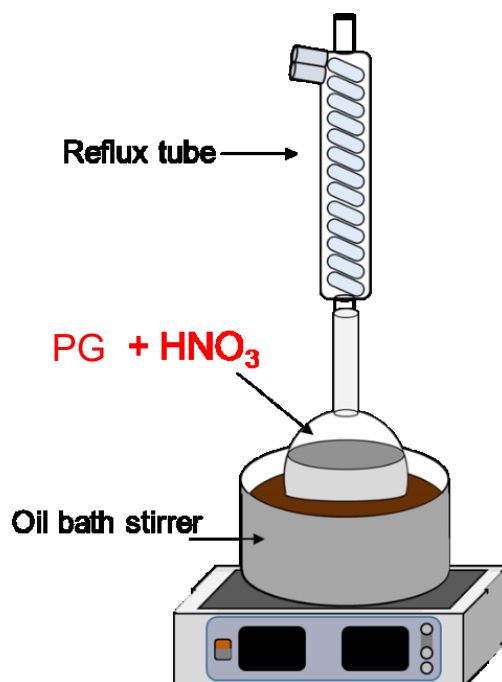


図 8.3 硝酸還流装置の模式図

8.2.3 生成物の評価

8.2.3.1 透過型電子顕微鏡による観察

アルコールアーク放電法で作製した生成物に対して TEM 観察を行った。生成物のうち 7 割程度が PG であり副生成物はアモルファスカーボンであった(図 8.4)。山本ら[57]によると PG の平均粒径は 377 nm であったと報告されている。



図 8.4 PG の TEM 像

8.2.3.2 フォトルミネッセンス測定

図 8.5 に硝酸還流後の PG 溶液の PL スペクトルを示す。Ex. 500 nm、Em. 550 nm 付近に強いピークがある。GNPO と比較すると変化してるように見えるが、濃度によって PL スペクトルが変化する問題のために注意する必要がある。

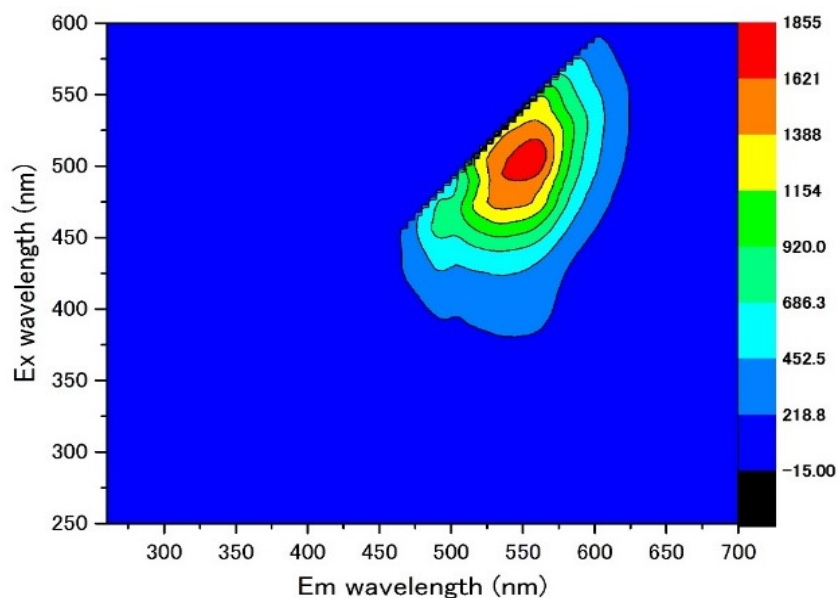


図 8.5 硝酸還流後の PG の PL スペクトル

8.2.3.3 光学写真

前駆体である PG は紫外線ランプ(365 nm)を照射しても蛍光を示さないことに対して、PGO は黄色の蛍光を示した(図 4.17,18)。蛍光灯下では GNPO は褐黄色であった。これは 400 nm 前後の波長を溶液中の官能基が吸収していることを示している。

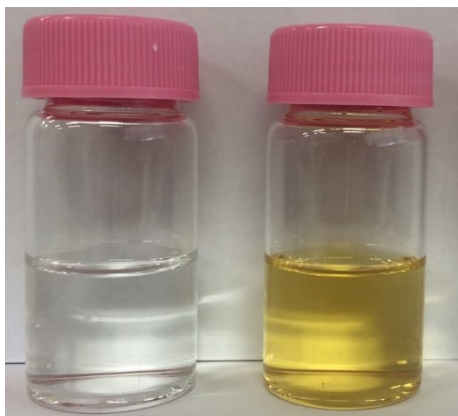


図 8.6 蛍光灯下の光学写真(左 : PG、右 : PGO)

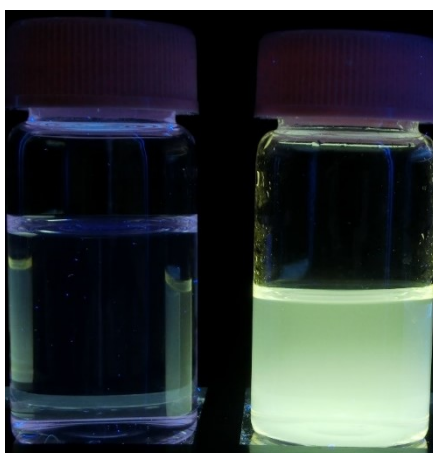


図 8.7 紫外線下の光学写真(左 : PG、右 : PGO)

8.3 透析処理

6.4 項に示す方法と同じ方法で PGO 溶液に対して透析処理を行った。

8.3.1 生成物の評価

8.3.1.1 フォトルミネッセンス測定

kenis 製の透析膜(分画分子量 10000–14000 Da)を用いて透析を行った。透析膜内外共に水のラマン散乱や、石英セルの反射が強くピークとして出ているため見辛くなっているが、Ex. 330 nm、Em. 490 nm 付近にピークが存在する(図 8.8)。また、透析膜外濃縮後の溶液の PL スペクトルについては濃度によって PL スペクトルが変化するため、透析前の溶液の PL スペクトルと比較するのが困難であった。

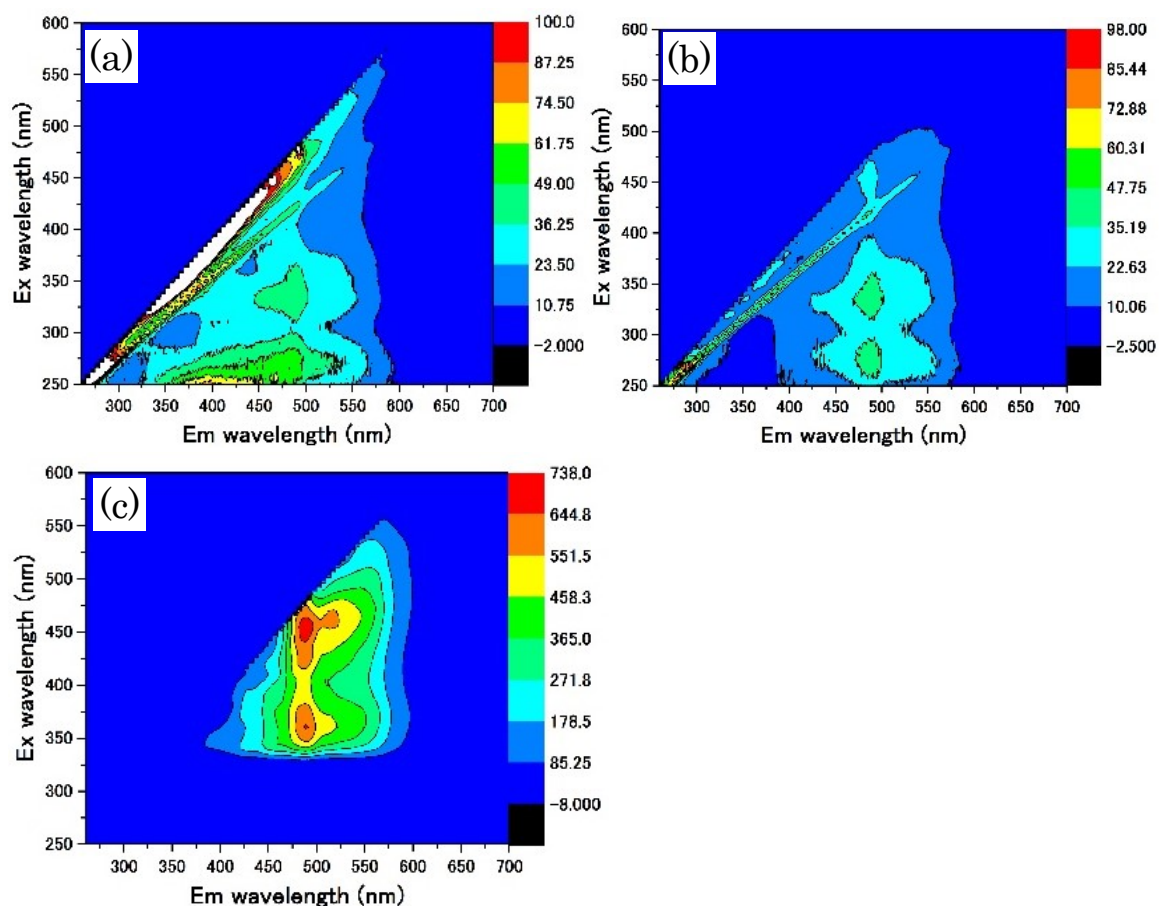


図 8.8 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

透析膜内外の PL スペクトルが同じであったことから GNPO のときと同様に PGO がすべて透過しているのではないかと考えた。原因としては

1. 透析膜の孔径より小さい粒子のみが蛍光を示しているために全て透過してしまった。
2. pH が低いために(pH=2 以下)透析膜が機能していない

ことが考えられる。1 についてはさらに小さい spectra 製の透析膜(6000–8000 Da)を用いて実験を行い検討した。また、2 については透析膜の対応している pH は 2 以上なので、

(1) 水酸化ナトリウムを添加し pH を 2 以上に調整

(2) PG 溶液の溶媒である硝酸をすべて蒸発し蒸留水に再分散することで pH を 2 以上に調整

の 2 通りを検討して透析を行った。2 通り行う理由としては水酸化ナトリウムが PL スペクトルに影響を及ぼす可能性を考慮したためである。

(1) 水酸化ナトリウムを添加し pH を 2 以上に調整したとき

水酸化ナトリウム添加前と後の PL スペクトルを比べたときに特に変化は見られなかった(図 8.9)。水酸化ナトリウムによる PL への影響はないと考えられる。

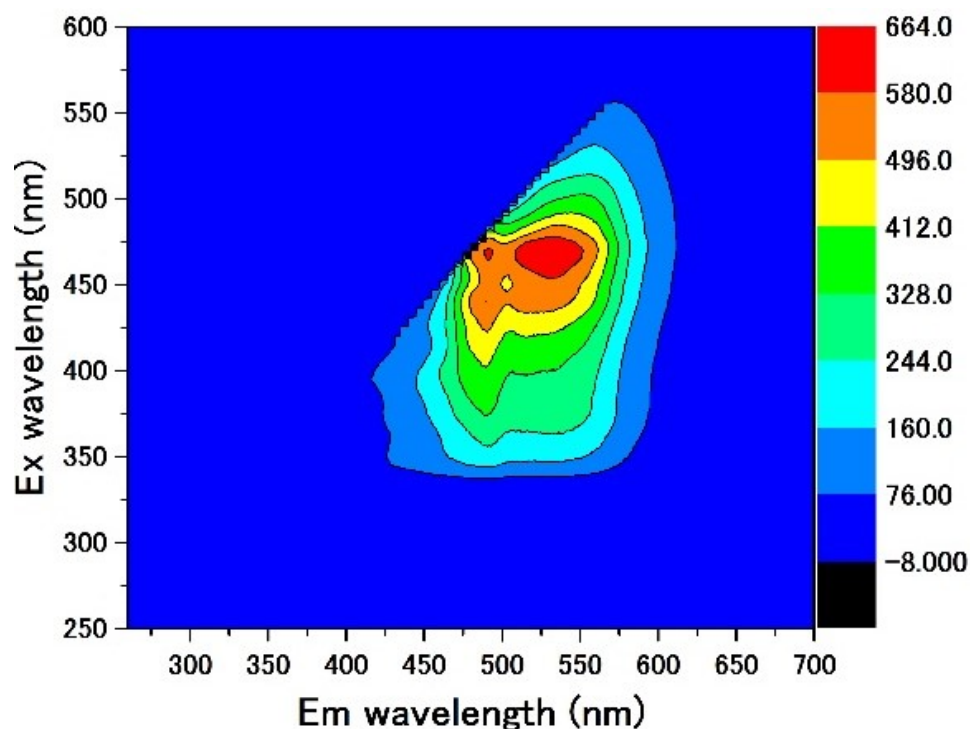


図 8.9 水酸化ナトリウムを PG 溶液に添加したときの PL スペクトル

透析膜内と外の PL スペクトルはほとんど同じスペクトルであり、Ex. 260 nm、Em. 475 nm 付近にピークをもつ(図 8.10)。また、水酸化ナトリウム添加前(図 8.8)の PL スペクトルと比較しても変化はなかった。透析膜外濃縮後の PL スペクトルは濃度問題の影響を受けているため判断しにくいですが、Ex. 475 nm、Em. 530 nm 付近のピークが、透析前の PL スペクトルのピークと一致しているため変化はないと考えた。

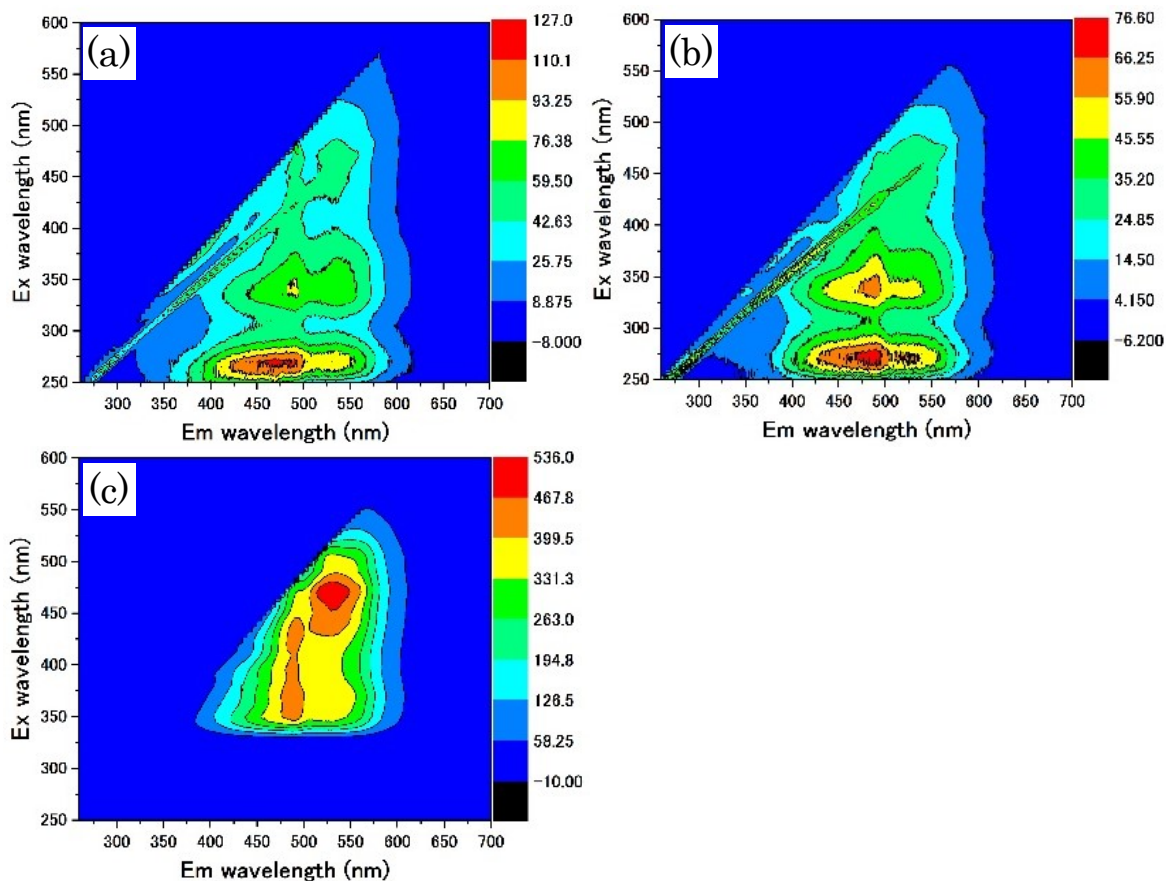


図 8.10 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

(2) PG 溶液の溶媒である硝酸をすべて蒸発し蒸留水に再分散することで pH を 2 以上に調整したとき

図 8.11 に硝酸を蒸発させた後の PGO 溶液の PL スペクトルを示した。Ex. 475 nm、Em. 530 nm 付近のピークがあり、硝酸蒸発前の PL スペクトルを比較したときに顕著な変化は見られなかった。

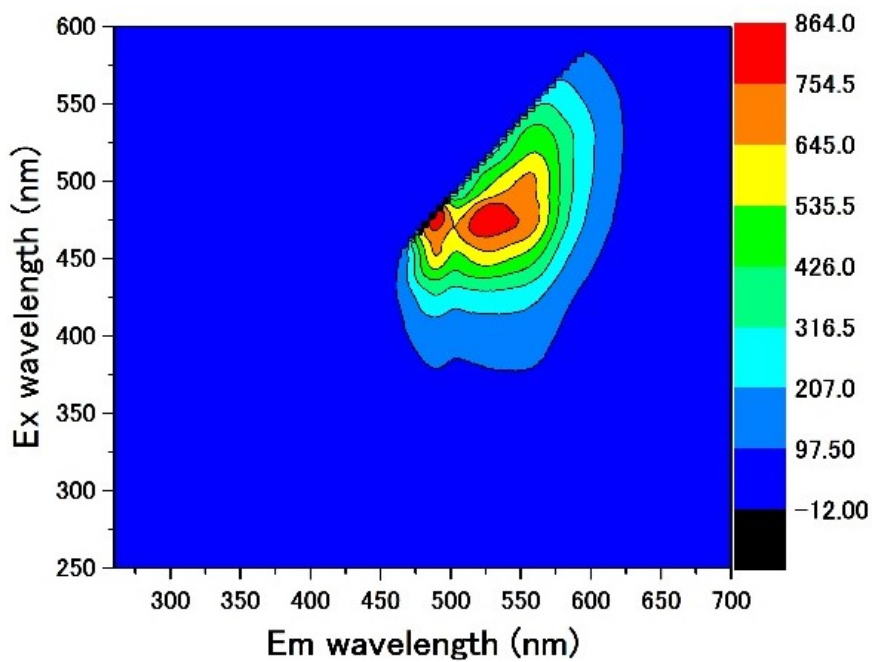


図 8.11 硝酸を蒸発させた後の PGO 溶液の PL スペクトル

透析膜内は Ex. 350 nm、Em. 550 nm と Ex. 475 nm、Em. 550 nm 辺りにピークをもち、透析膜外は Ex. 275 nm、Em. 490 nm にピークをもつ(図 8.12)。透析膜内と外の PL スペクトルが変化していることから、透析膜が機能し PGO がサイズに分離されていると考えられる。また濃縮後と透析前の PL スペクトルを比較したが、濃度によって PL スペクトルが変化する問題のために比較が困難であった。

以上の結果から小さな粒子が透析膜を通り光っているために透析膜内と外で異なる PL スペクトルが得られたと考えられる。また、透析膜内の PL 強度が上昇しているのは分散性が良くなったために量子効率が良くなったためだと考えられる。

この透析膜内の PL スペクトルは片山ら[37]が作製したアモルファスカーボンの PL スペクトル(図 1.15)と類似している。

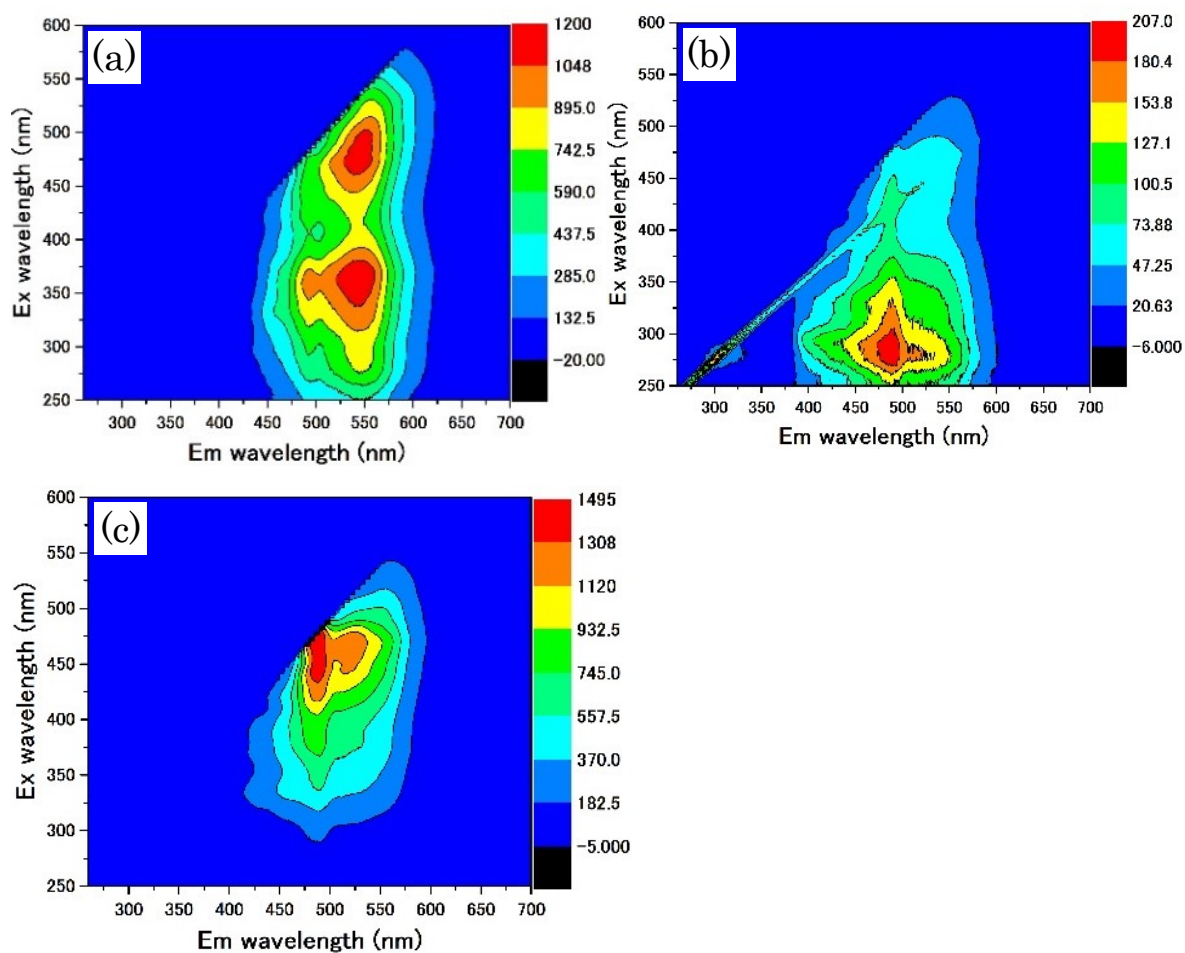


図 8.12 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

次に孔径の違う透析膜である spectra 製の透析膜(6000-8000 Da)を用いて透析を行った。

(1) 水酸化ナトリウムを添加し pH を 2 以上に調整したとき

透析膜内と外の PL スペクトルは Ex. 260 nm、Em. 475–550 nm 付近のピークがあり、ほとんど同じスペクトルであると判断した (図 8.13)。また透析膜外の濃縮後の溶液の PL スペクトルは濃度問題の影響を受けているため判断しにくいですが、Ex. 475 nm、Em. 530 nm 付近のピークが透析前の PL スペクトルのピークと一致しているため、特に変化は見られないと判断した。つまり水酸化ナトリウムを用いて pH 調整を行った PGO はすべて透析膜を透過しているのではないかと考えた。

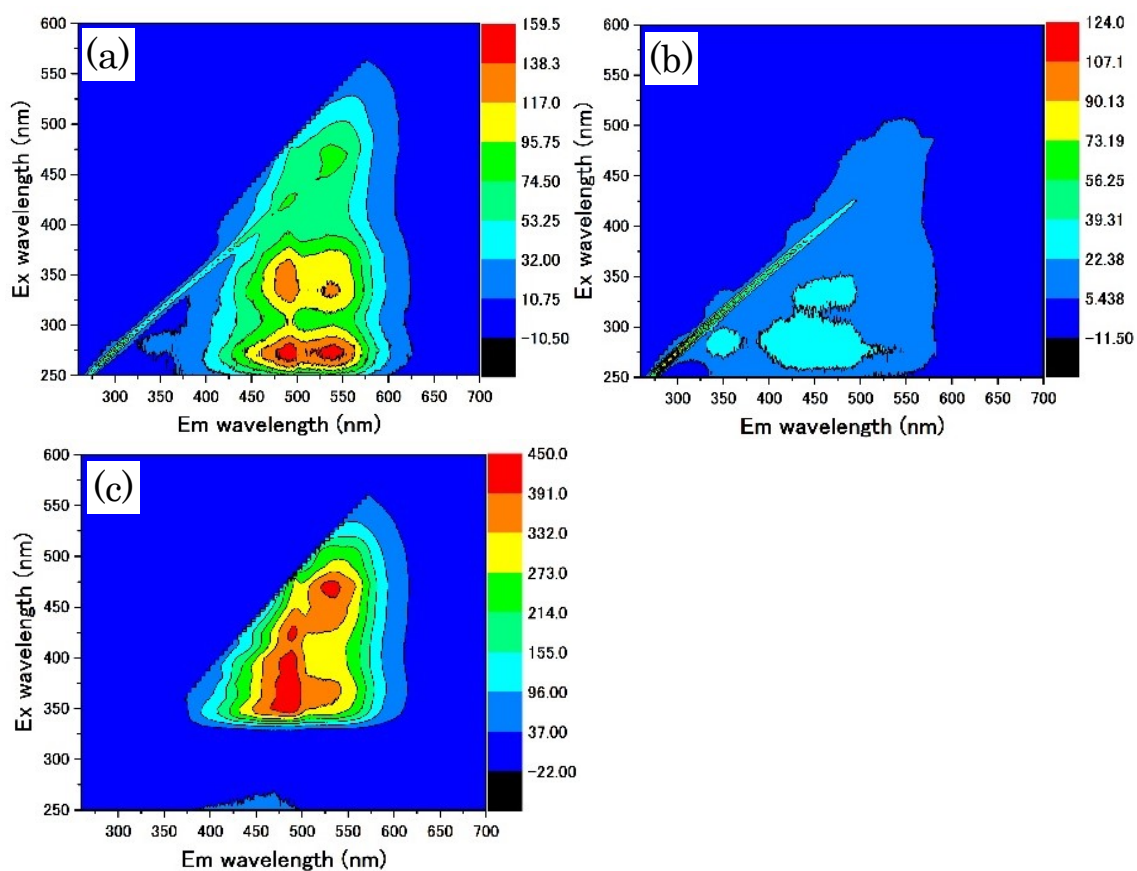


図 8.13 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

(2) PG 溶液の溶媒である硝酸をすべて蒸発し蒸留水に再分散することで pH を 2 以上に調整したとき

透析膜内は Ex. 475 nm、Em. 550 nm 辺りにピークがあり、透析膜外は Ex. 275 nm、Em. 490 nm にピークがある(図 8.12)。透析膜内と外で変化していることから、透析膜が機能し PGO が粒子サイズによって分離されていることがわかる。また濃縮後と透析前の PL スペクトルを比較したが、濃度によって PL スペクトルが変化する問題のために比較が困難であった。

以上の結果から小さな粒子が透析膜を通り光っているために透析膜内と外で異なる PL スペクトルが得られたと考えられる。また、透析膜を kenis 製から spectra 製に変えた影響は見られなかった。

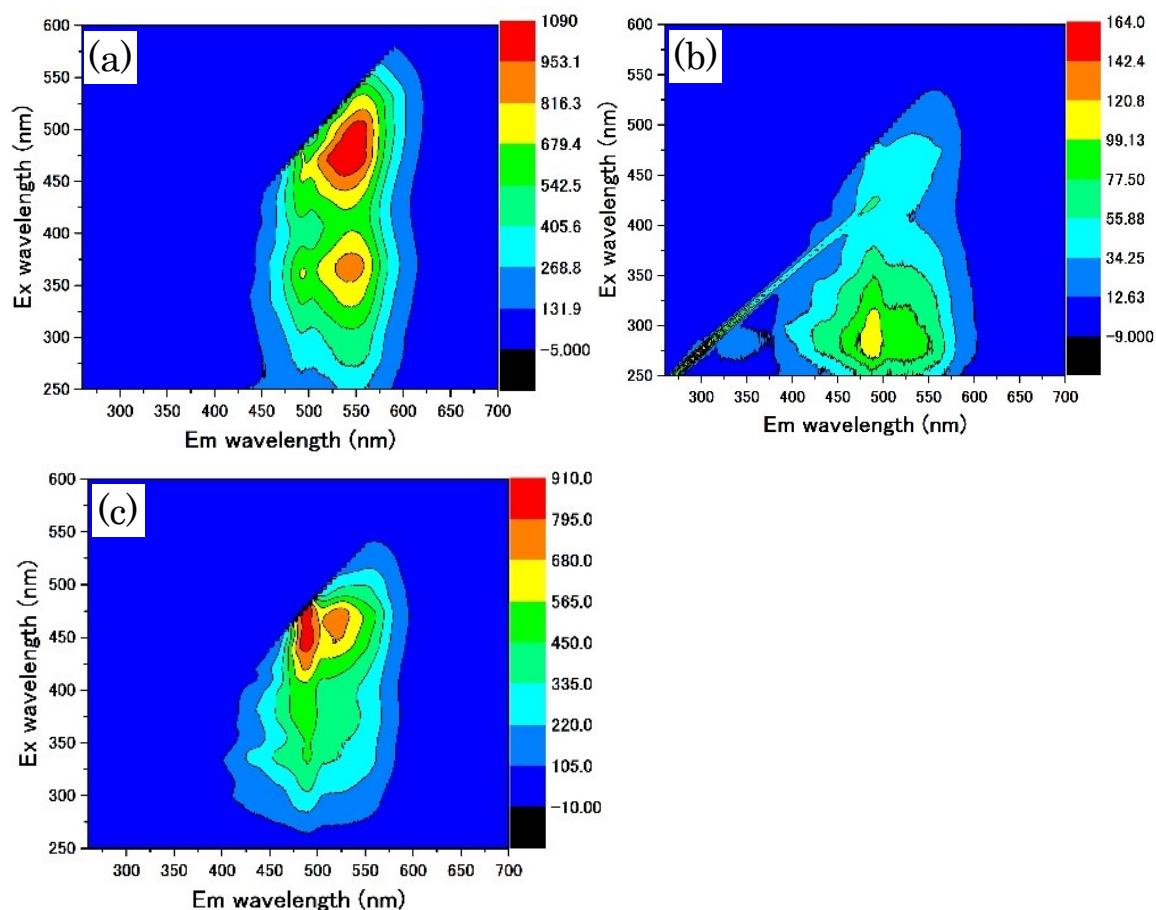


図 8.14 PL スペクトル((a)透析膜内、(b)透析膜外、(c)透析膜外濃縮後)

8.4 水熱処理

7.3 項に示された方法と同じ方法でオートクレーブを用いて水熱処理を行った。条件は (i)PG+蒸留水：80°C2h, 90°C2h, 100°C2h, 200°C2h、(ii) PGO：200°C2h で行った。

8.4.1 生成物の評価

8.4.1 フォトルミネッセンス測定

(i)PG+蒸留水：80°C2h, 90°C2h, 100°C2h, 200°C2h

GNP をオートクレーブ処理したときとは違う PL スペクトルが得られた(図 8.15)。Ex. 260 nm、Em. 370 nm 付近にピークをもち、オートクレーブ処理の温度を変えていくにつれ PL 最大強度が上がっていきつつ見える。しかしオートクレーブ処理を行う際に用いた PG の量を一定にしていないため判断が難しい。だがここまで顕著ならば処理温度が上がるにつれ強度が上昇していると考えられる。

また、GNP と PG で PL スペクトルが違う原因について、GNP はプレート状であり頑丈、しかし PG は表面が脆くはがれやすい。そのために簡単に小さな粒子ができやすく、その粒子が光っているためにここまで顕著な差が出たのではないかと考察した。

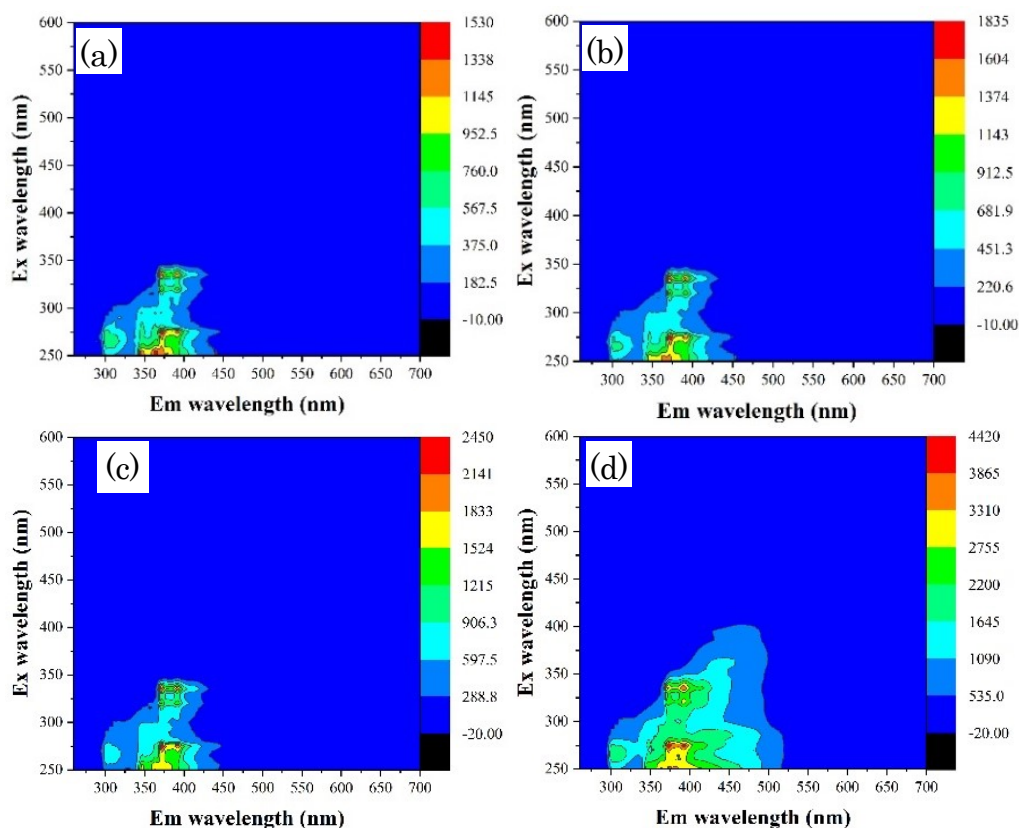


図 8.15 PG+蒸留水を各条件((a)80°C2h, (b)90°C2h, (c)100°C2h, (d)200°C2h)でオートクレーブ処理したときの PL スペクトル

(ii) PGO : 200°C2h

PGO を水熱処理したときは PG を水熱処理したときでは異なるスペクトルを示した (図 8.16)。水熱処理前は Ex. 350 nm、Em. 480 nm 付近にピークが見られたが、水熱処理後は水熱処理前に存在していたピークがブルーシフトしていた。詳細を調べるために主な励起波長での蛍光スペクトルを比較すると、Em. 440 nm 付近のピークの強度が強くなっていた。

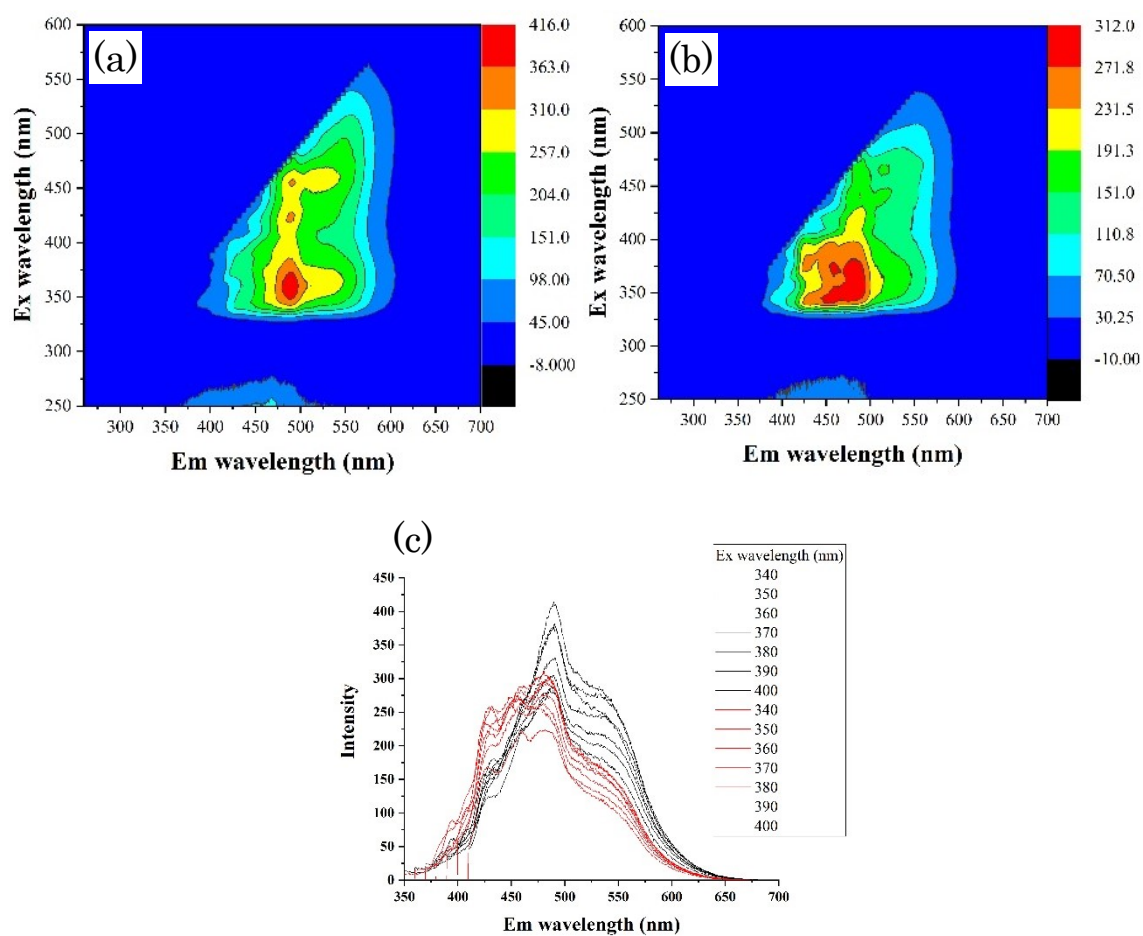


図 8.16 PL スペクトル((a) PGO、(b)オートクレーブ処理後の PGO、(c)主な励起波長での蛍光スペクトル(黒：水熱処理前、赤：水熱処理後))

第9章 総括

本研究では、これまでに報告のないアーク放電法によって作製した GNP を前駆体として用いた。GNP は硝酸還流を初めとした複数の後処理を行うことで様々な蛍光を示すことを明らかにした。

GNPO は特定の励起波長を示さなかったが、蛍光波長は約 435、490、540 nm の 3 点にピークを示した。励起波長に特定のピークが存在しないことはバンドギャップが連続的な値であることを示唆している。対して、蛍光波長が特定の値を示したことは、励起された電子が特定のバンド(少なくとも 3 つ存在する)から再結合している可能性がある。

これらの蛍光ピークに起因する要素を pH 制御や透析、水熱処理などの操作によって考察した。その結果、硝酸還流後の GNPO は黄色の蛍光を示し、pH 制御では pH が 7 になると PL が減少し塩基性下では PL が増加することを示した。また透析では蛍光波長がブルーシフトし緑色の蛍光を示した。そして GNP を水熱処理したときには青色の蛍光を示し、GNPO を水熱処理したときには蛍光波長をブルーシフトさせることを示した。Em. 400 nm と Em. 440 nm のピークが粒子サイズによるものであることを示した。

参考文献

- [1] H. W. Kroto *et al.*, *Nature*, 318, 162–163 (1985)
- [2] S. Saito *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 2637 (1991)
- [3] K. Tanigaki *et al.*, *Nature*, 352, 222–223 (1991)
- [4] Y. Alexey *et al.*, *Nature Materials*, 7, 367–371 (2008)
- [5] A. A. Gakh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 819–820 (1994)
- [6] F. Fulop *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 334, 233–237 (2001)
- [7] Y. Chai *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 95, 7564–7568 (1991)
- [8] M. Murata *et al.*, *J. Chem. Commun.*, 46, 6083–6094 (2008)
- [9] T. Mashino *et al.*, *Bioorganic and Medicinal Chemlett.*, 15, 1107–1109 (2005)
- [10] S. Iijima, *Nature*, 354, 56–58 (1991)
- [11] S. Iijima *et al.*, *Nature*, 363, 603–605 (1993)
- [12] D. S. Bethune *et al.*, *Nature*, 363, 605–607 (1993)
- [13] S. C. Tsang *et al.*, *Nature*, 372, 159–162 (1994)
- [14] Y. Maniwa *et al.*, *Nature Materials*, 6, 135–141 (2007)
- [15] W. Han *et al.*, *J. Chem. Phys. Lett.*, 299, 368–373 (1999)
- [16] K. Gong *et al.*, *Science*, 323, 760–764 (2009)
- [17] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74, 3, 777–817 (2005)
- [18] A. K. Geim *et al.*, *Nature Materials*, 6, 183–191 (2007)
- [19] K. I. Bolotin *et al.*, *Solid State Commun.*, 146, 351–355 (2008)
- [20] F. Kokai *et al.*, *Carbon*, 42, 2515 (2004)
- [21] F. Kokai *et al.*, *Appl. Phys. A* 77, 69 (2003).
- [22] A. Nakayama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 84, 5112 (2004).
- [23] 島津智行、平成 15 年度三重大学工学部分子素材工学科レーザー光化学研究室、
卒業論文
- [24] B. O. Dabbousi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9463–9475 (1997)
- [25] M. Mao *et al.*, *Mater. Lett.*, 111, 97–100 (2013)
- [26] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom* (1959)
- [27] W. L. Wang *et al.*, *Nano Lett.*, 8, 1, 241–245 (2008)
- [28] C. T. Chien *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 6662–6666 (2012)
- [29] G. Eda *et al.*, *Adv. Mater.*, 22, 505–509 (2010)
- [30] Y. P. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7756–7757 (2006)
- [31] Y. Suda *et al.*, *Thin Solid Films*, 415, 15–20 (2002)
- [32] H. Liu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6473–6475 (2007)
- [33] H. Ming *et al.*, *Dalton Trans.*, 41, 9526–9531 (2012)

- [34] L. Tang *et al.*, *ACS Nano*, 6, 6, 5102–5110 (2012)
- [35] C. K. Chua *et al.*, *ACS Nano*, 9, 3, 2548–2555 (2015)
- [36] J. Wu *et al.*, *Chem. Rev.*, 107, 718–747 (2007)
- [37] 片山広海、平成 27 年度三重大学大学院工学研究科レーザー光化学、修士論文
- [38] 金田輝男 「気体エレクトロニクス」 コロナ社 (2003)
- [39] R. Uyeda, *Progress in Materials Science*, 35, 1 (1991)
- [40] Z. Y. Zhong *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 106, 9507 (2002)
- [41] 富谷利信、平成 25 年度三重大学大学院工学研究科レーザー光化学、修士論文
- [42] Y. Hernandez *et al.*, *Nat. Nanotech.*, 3, 563–568 (2008)
- [43] A. Charrier *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 92, 2479 (2002)
- [44] X. Li *et al.*, *Science*, 324, 1312–1314 (2009)
- [45] W. S. Hummers *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339 (1958)
- [46] S. Zhu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 4732–4740 (2012)
- [47] M. J. Fernandez-Merino *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 114, 6426–6432 (2010)
- [48] F. Liu *et al.*, *Adv. Mater.*, 25, 3657–3662 (2013)
- [49] L. J. Cote *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 11027–11032 (2009)
- [50] F. Liu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1930–1936 (2010)
- [51] C. Galande *et al.*, *Sci. Rep.*, 1, 85 (2011)
- [52] D. Pan *et al.*, *Adv. Mater.*, 22, 734–738 (2010)
- [53] M. Lotya *et al.*, *ACS Nano*, 4, 6, 3155–3162 (2010)
- [54] X. Sun *et al.*, *ACS Nano*, 4, 6, 3381–3389 (2010)
- [55] J. C. Vinci *et al.*, *J. Phys. Chemlett.*, 4, 239–243 (2013)
- [56] S. C. Hens *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 116, 20015–20022 (2012)
- [57] 山本誠、平成 22 年度三重大学大学院工学研究科レーザー光化学、修士論文

謝辞

本研究を進めるにあたり、丁寧かつ熱心なご指導を多く受け賜りました。三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻レーザー光化学研究室の小海文夫教授、小塩明助教授にも研究に対する適切な助言を幾度も賜り、深く感謝しております。研究成果をここまで論文として形にすることは、私一人の力では到底叶いませんでした。また、所属研究室の技術職員である平山かほる氏にも試薬購入を初め様々な面でお世話になりました。厚く御礼申し上げます。

医学部電子顕微鏡センターの小川覚氏には、TEM の操作に関しての丁寧なご指導およびトラブルに対する対処などをしていただき大変お世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

工学部技術部所属の古川真衣氏には、TG の講習やデータ処理方法をご指導いただき深く感謝しております。

研究室のメンバーである修士2年の犬飼君、辻本君、井上君、北村君には、研究室生活以外にも私生活でもお世話になり、感謝しております。修士1年の川嶋君、吉田君、安藤君、中山君、学部4年の石黒君、多々良君、廣野君、箕浦君、市川君、木村君、太田さん、小西さんには実験の手伝いや日々の何気ない日常における時間を本当に楽しいものにしていただきました。貴重な時間を共有できたことに感謝しています。卒業された秦野さんには分析機器の使い方や解析の仕方、スライドのことなど研究室のイロハ全てにおいてお世話になりました。心より感謝しております。また、卒業された片山さんにも相談に乗っていただき心より感謝しております。

最後になりましたが、今後のレーザー光化学研究室のますますのご発展と皆様のご活躍を祈り謝辞とさせていただきます。

平成31年3月 吉日
速水 俊弥