

学術論文

# 高量子収率・高安定型カーボン量子ドットの合成における マイクロ波選択加熱の優位性の検討

## Investigation on the superiority of microwave selective heating in the synthesis of highly luminescent and stable carbon quantum dots

萩原 健太、堀越 智\*、  
Kenta Hagiwara, Satoshi Horikoshi

上智大学大学院 理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyoda City, Tokyo 102-8554, Japan

corresponding author\*, e-mail address: horikosi@sophia.ac.jp

キーワード: マイクロ波ソルボサーマ、マイクロ波選択加熱、カーボン量子ドット、カーボンナノ材料

Keywords: microwave solvothermal, microwave selective heating, carbon quantum dot, nanomaterial

### Abstract

Luminescent and mono-dispersed quantum dots have been expected for the industrial applications as a useful visible-light emission source. Particularly, carbon quantum dot (CQD), composed of organic or inorganic carbon sources, has attracted much attention from the viewpoint of environmental adaptability. However, unlike existing metal/semiconductor quantum dots, CQD still has critical tasks; low quantum yields at 570–750 nm and uncertainty of microwave superiority on CQD synthesis. In this research, we attained high quantum yields (61.1 % at 580 nm) CQD using microwave solvothermal heating under low pressure. Moreover, the obvious differences in quantum yields and morphology were observed between microwave and conventional solvothermal heating conditions, as the polymerization degree/amount of polyethylene glycol was changed. We assume that this apparent difference comes from selectively heated CQD or their intermediates enhanced by microwave solvothermal heating, causing uniform pyrolysis of CQD.

### 1. 緒言

ナノ材料(ナノ粒子)の一種として知られる量子ドットは、量子化されたエネルギー状態間での光学遷移により、優れた蛍光発光特性を有する。そのため、この材料はランプや液晶ディスプレイなどの光源や生体イメージング・ラベリングなどの発光体としての応用が期待されている。量子ドット合成の歴史を鑑みると、1981

年に Ekimov および Onushchenko によって報告された研究が量子サイズを意識した初期の研究と言われている[1]。その後、1988年に Freeman らによって量子ドットという名前が論文内で使われ[2]、広くこの言葉が用いられるようになった。その後、1993年に C. B. Murray らによって、量子ドット特有の効果である、量

量子径効果や量子閉じ込め効果が詳細に報告された[3]。これらの報告からも分かるように、既存の量子ドット（金属や半導体から構成される量子ドット）に関する研究は古くから行われており、可視光および近赤外光領域における高量子収率性の向上（90%以上）が達成されてきた。一方、既存の量子ドットは重金属や毒性の高い金属を構成されることから、生体や環境への適応性の低さが懸念されてきた。これらの課題を解決するための手段として、主に炭素骨格で構成される量子ドット（カーボン量子ドット: CQD）が提案されており、重金属や高価な元素を含まないことから生体適応性や経済性が優れている点で非常に有用視されている。

現在までに報告されている CQD の合成法として、アーク放電法やレーザーアブレーション法、熱分解法、マイクロ波法、ソルボサーマル法など多種多様な合成法が挙げられるが、それぞれの合成法によって合成時間や生成物の品質は一長一短であることが知られている[4-6]。例えば、ソルボサーマル合成法は、他の合成法と比べ、高量子収率で単分散な CQD を得やすいなどといった利点があり、マイクロ波合成法は急速合成を可能にするという利点がある。しかし、どの合成法を用いて生成される CQD においても、可視光長波長側（570-750 nm）における蛍光発光性が著しく悪い（量子収率が著しく低い）こと（材料設計）や、合成条件の確立が行われていないこと（合成プロセス）など、産業応用の観点から CQD の合成法には様々な致命的課題を有している。

これらの課題を解決するために、筆者らは通常のオートクレーブソルボサーマル法(CAS)を用いた CQD 合成を行い、合成条件の最適化および形状学的反応モデルの提唱を行った[7]。この研究では、熱力学的、形状学的、有機化学的考察を通じて、CAS 法を用いた合成条件における溶媒の水溶性や粘度が最終生成物の量子収率に大きく影響することが明らかとなった。また、上記の研究を深掘りすることで、筆者ら独自の CQD 合成法においては、エチレングリコールを溶媒として用いることが CQD の量子収率向上に著しく寄与することが明らかとなった。

以上の研究成果を踏まえ、本研究では CAS で用いた加熱方式（伝熱加熱）をマイクロ波加熱に置換したマイ

クロ波ソルボサーマル法(MWS)という合成方法を新たに確立し、高温条件下での CQD 合成におけるマイクロ波加熱の優位性について検討することを目的とした。また、合成時の加熱・エネルギー効率や生成された CQD の量子収率および単分散性を主な検討項目とし、差異が生じた合成条件におけるマイクロ波加熱の効果について考察することとした。

本誌の内容は、第 13 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウムで筆者らが口頭発表を行った内容で主に構成されるが、一部詳細な分析で明らかとなった結果も更新されている点、ご留意いただきたい。

## 2. 実験方法

エチレングリコール溶媒(20 mL)に、9,10-ジニトロアントラセン(0.40 mmol)、水酸化ナトリウム(0.60 mmol)を密閉容器へ導入した。これをシングルモード閉鎖式マイクロ波化学装置(Anton Parr 製 Monowave 300)を用いて、210 °C まで急速昇温し(約 120 °C min<sup>-1</sup>)、ソルボサーマル条件下で 3 時間保温した。その後、反応容器を空冷することで試料の温度を室温まで下げ、遠心分離(4000 rpm、5 min)を行うことで生成物の洗浄を行った。通常加熱では熱電対を接続したオートクレーブを用い、電気炉内で昇温条件下(約 1 °C・min<sup>-1</sup>)の加熱を行った。後半の実験では、上記実験条件に CQD の保護剤(シエル剤)として頻繁に用いられるポリエチレングリコール(PEG; 分子量: 600、1500、6000)を溶液に加え(Table 1)、同様な合成条件で合成を行った。

生成物の評価は、量子収率、粒径分布、化学結合の構造、粒子形状の観点から行った。量子収率には、FP-8600 (JASCO 製)が用いられ、絶対法が用いた自動計算により算出された。また、ネットワークアナライザー

Table 1: Mean molar mass (g mol<sup>-1</sup>) and amounts (g or mol) of polyethylene glycol used in this research.

| Name    | Mean molar mass / g·mol <sup>-1</sup> | Amount / g | Amount / mol |
|---------|---------------------------------------|------------|--------------|
| PEG600  | 600                                   | 0.060      | 0.100        |
| PEG600  | 600                                   | 0.150      | 0.250        |
| PEG1500 | 1500                                  | 0.150      | 0.100        |
| PEG6000 | 6000                                  | 0.150      | 0.025        |
| PEG6000 | 6000                                  | 0.600      | 0.100        |

(Keysight technology 製、E5071C)を用いた、原料や生成物の比誘電損失の測定を行い、マイクロ波加熱の各原料や生成物に対する選択加熱を予想した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 合成時の加熱効率およびエネルギー効率の比較

加熱時の温度プロファイルを Fig. 1 (a)に示す。CAS 法では約 5 時間の合成時間が必要であった実験系であるが、MWS 法では約 3 時間で合成が可能となったことから、1.67 倍短い反応時間で、カーボン量子ドットを合成しうることが分かった。また、昇温速度についての比較を行うと、通常の CAS 法では  $1.54\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  あったのに対し、マイクロ波ソルボサーマル法では  $148\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  の昇温速度で溶液を加熱するができ、マイクロ波ソルボサーマル法は既存加熱に比べ約 96 倍の昇温速度を向上させることができる。

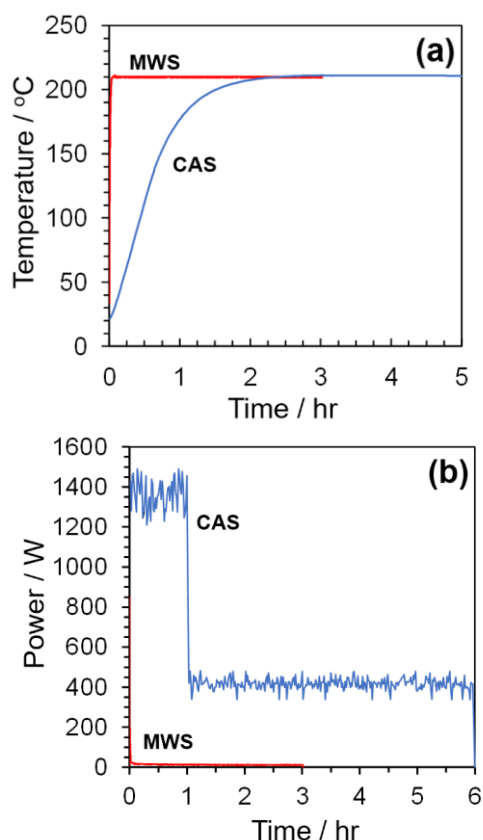


Fig.1: (a) Temperature and (b) input power during the synthesis of CQDs by the microwave (MWS) and the conventional solvothermal (CAS) heating methods: Red and blue lines represent the MWS and CAS methods, respectively.

次にエネルギー消費率について検討した(Fig.1 (b))。合成反応全体を通じて、通常の CAS 法では 344 kWh のエネルギーを消費するが、MWS 法では 4.44 kWh のエネルギーを消費に留まった。MWS 法を用いることで、CAS 方に比べ約 77%のエネルギー消費削減が可能であることが分かった。

#### 3.2 生成物の量子収率の比較

MWS 法を用いた合成を行ったところ、量子収率が 22.1 %の CQD が得られた。一方で同様の保温条件において、CAS 法で合成した CQD の量子収率は 48.9 %であり、MWS より高い値であった。この結果より、マイクロ波を熱源で用いる特徴は CQD の品質向上にはなく(むしろ低下)、昇温速度の短縮や省エネ合成にのみ現れることが予想された。そこで、この予想を別実験条件から確認するため、ポリエチレングリコール(PEG)を保護剤として反応系内に添加し、MWS 法と CAS 法における生成物の品質を再度比較した。当初の予想では無添加同様にマイクロ波を用いたほうが悪くなると予想したが、PEG の添加により生成した CQD の量子収率がマイクロ波加熱によって向上することが明らかとなった。そこで、添加した PEG の分子量と量子収率の相関について調べた(Fig. 2)。

MWS 合成条件下において、添加する PEG の重合度(重量)が増えるにつれ、合成された CQD の量子収率が

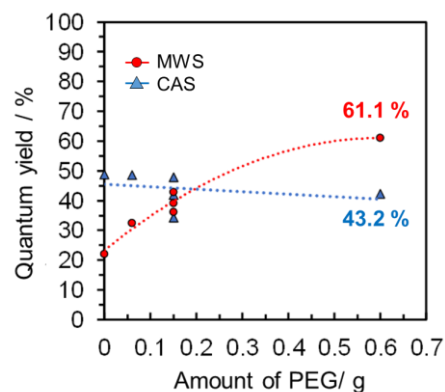


Fig. 2: Plots showing the changes in the observed quantum yields with the amount of added polyethylene glycol from CQDs synthesized by the microwave solvothermal method (MWS, red full circles) and conventional autoclave solvothermal method (CAS, blue full triangles) methods..

22.1%から61.1%に上昇した。一方、CAS法を用いて合成されたCQDは、添加するPEGの重合度(重量)と量子収率の強い相関が確認されず、40~50%の量子収率に平均化された。なぜMWS合成条件下でのみ、PEGの重合度に依存した量子収率の変化が観察されたのであろうか?この問いに対して、(仮説 i)粒径分布の分散の変化、(仮説 ii)CQDの化学構造や結晶構造の差異、(仮説 iii)iとiiの両方、が生じたという3つの予想を立てた。仮説 iを検証するため、MWSおよびCAS条件下で合成されたCQDの形状観察(TEM)と粒径分布測定(DLS)を行うと、MWS条件ではPEGの重合度(重量)に依存することなく球状単分散CQD(粒子径: 2~9 nm)が合成されたことが分かった(例えば Fig. 3 (a-i), (b-i))。一方でCASでは、PEGの重合度(重量)の増加に伴いCQD粒子が多分散化(粒子径: 30~100 nm)し、様々な粒子形状が確認された(例えば Fig. 3 (a-ii), (b-ii))。次に、仮説 iiを検証するため、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR、FT-IR、XPS、XRDで化学構造および結晶構造を同定した。これらの測定結果から、MWS法を用いて合成されたPEG添加型CQDはCAS法で合成された生成物と比較して、C-O結合量が増加することが明らかとなった(Fig. 4)。

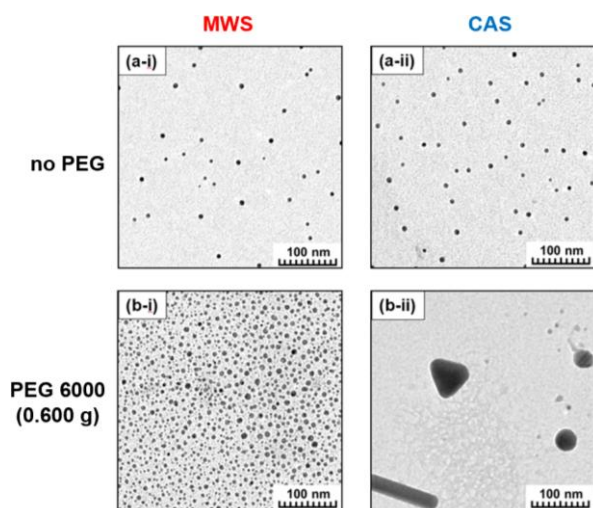


Fig. 3: TEM images of CQDs synthesized (a) in the presence of 0.60 g of PEG-6000 and (b) in the absence of PEG by (i) the microwave solvothermal (MWS) and (ii) the conventional autoclaved solvothermal (CAS) methods, respectively.

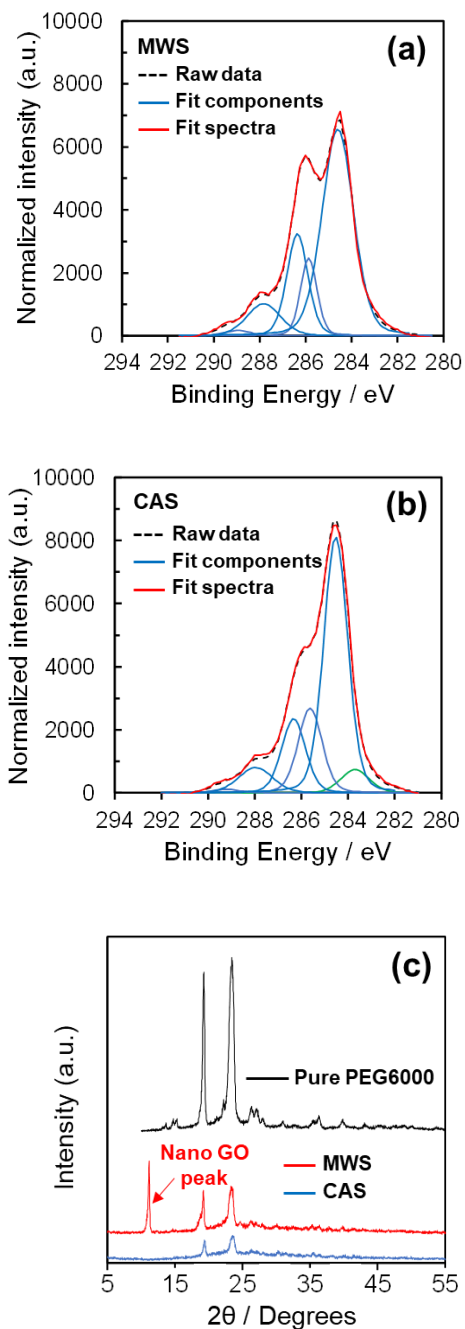


Fig.4: High-resolution XPS spectra of CQDs synthesized in the presence of PEG-6000 (0.600 g) following a (a) MWS and (b) CAS treatment {C 1s}. (c) XRD spectra of pure PEG-6000 and CQDs synthesized in the presence of PEG-6000 (0.600 g).

以上の結果より、マイクロ波加熱による高量子収率化は、マイクロ波と保護剤であるPEGの何かしらの相互作用によるCQDの単分散性や結晶性の向上およびC-O結合の増加(仮説 iii)に起因すると考えた。

マイクロ波加熱と PEG の相互作用による高量子収率化を解明するため、マイクロ波の急速加熱および選択加熱の影響を調べた。マイクロ波急速加熱の影響を調べるため、昇温速度を約  $120\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  から、通常加熱と同じ約  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  に低下させ CQD の合成を行うと、得られた量子収率は約 61.0%であり、昇温速度を変えても量子収率の向上に影響を及ぼさないことが分かった。次にマイクロ波選択加熱の影響を調査するために、i)エチレングリコール溶媒、ii)カーボン前駆体を含まない混合溶液、iii)カーボン前駆体が含まれる混合溶液の、 $25\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度範囲における比誘電損失を測定した。1)および2)の比誘電損失は、 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  に近づくにつれ、14.7から8.9へと減少した。一方で、iii)の比誘電損失は、温度に依存せず、14~15 のままであった。したがって、反応温度( $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ )における反応溶液中の発熱源は、CQD 粒子およびその中間体粒子であることが予想された(Fig. 5)。この結果から、マイクロ波加熱条件下では局所的な CQD の発熱が生じることにより、高分子化された CQD 中間体の熱分解が均一に進行することが示唆された。マイクロ波選択加熱は CQD の単分散性や局所的な化学反応・結晶化に寄与し、これが高量子収率化に寄与することが示唆された。

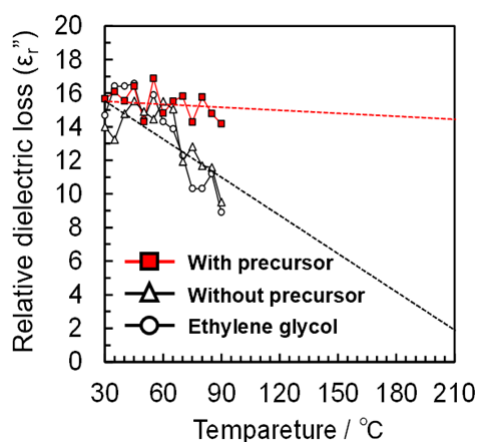


Fig. 5: Relative dielectric loss of ethylene glycol (black line with empty circles), polyethylene glycol (PEG-6000), and NaOH mixed ethylene glycol solution (no contamination of carbon precursor; black line with empty triangles) and mixed solution used under experimental condition (contamination of a carbon precursor; red line with empty squares).

#### 4. 結論

MWS法の利点は、著しく早い昇温速度、省エネ的合成であり、さらにPEG保護剤(シエル剤)を添加すると、CQDの形状、化学構造、結晶形が最適化され、高品質なCQDを合成できることが分かった。この原因は、PEGに対するマイクロ波選択加熱の影響が考えられ、PEGを用いた均一なシエル化が進行したことによる高量子収率化に寄与したことが示唆された。

#### 5. 謝辞

本研究を行うにあたり、数々のご指導やご助言を賜りました熊本大学工学部 木田徹也教授、東京理科大学理工学部 鳥越幹二郎教授、上智大学理工学部物質生命理工学科 早下隆士教授、内田寛教授、鈴木由美子准教授に深く御礼申し上げます。謝辞と替えさせていただきます。

#### 引用文献

1. A. Ekimov and A. Onushchenko, *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, 1981, **34**, 345.
2. M. R. Freeman, D. D. Awschalom, J. M. Hong and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**, 535.
3. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8706–8715.
4. P. Zuo, X. Lu, Z. Sun, Y. Guo and H. He, *Microchim. Acta*, 2016, **183**, 519–542.
5. M. J. Molaei, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 6460–6481.
6. J. Zhang and S. H. Yu, *Mater. Today*, 2016, **19**, 382–393.
7. K. Hagiwara, H. Uchida, Y. Suzuki, T. Hayashita, K. Torigoe, T. Kida and S. Horikoshi, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 14396–14402.

Manuscript received: Jun. 22, 2020

Revised: Aug. 31, 2020

Accepted: Sep. 3, 2020