

アーク放電法により作製した
カーボン量子ドットのフォトルミネッセンス

平成 27 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

片山 広海

目次

第 1 章 序論	1
1.1 炭素ナノ材料の現代背景	1
1.2 炭素ナノ材料の歴史	1
1.2.1 フラーレン	2
1.2.2 カーボンナノチューブ	3
1.2.3 グラフェン	4
1.3 量子ドット	5
1.3.1 カーボン量子ドットと金属量子ドットの違い	6
1.3.2 カーボン量子ドットの構造	6
1.3.3 カーボン量子ドットの PL 特性	7
1.3.4 カーボン量子ドットの作製法	8
1.4 本研究の目的	10
第 2 章 試料の解析・評価	11
2.1 透過型電子顕微鏡による観察	11
2.2 粉末 X 線回折測定	11
2.3 ラマン分光測定	12
2.4 X 線光電子分光測定	12
2.5 紫外可視吸収分光測定	13
2.6 フーリエ変換赤外分光測定	13
2.7 フォトルミネッセンス測定	14
2.8 pH 測定	14

第3章 アーク放電法による炭素ナノ粒子の作製・・・・・・・・・・15

3.1	アーク放電法・・・・・・・・・・・・・・・・・・	15
3.1.1	二酸化炭素アーク放電・・・・・・・・・・・・・・・・	16
3.2	炭素ナノ粒子の作製・・・・・・・・・・・・・・・・	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	粉末 X 線回折測定・・・・・・・・・・・・・・・・	18
3.3.3	ラマン分光測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19
3.3.4	X 線光電子分光測定・・・・・・・・・・・・・・・・	20
3.3.5	紫外可視吸収分光測定・・・・・・・・・・・・・・	21
3.3.6	フーリエ変換赤外分光測定・・・・・・・・・・・・	22
3.3.7	フォトルネッセンス測定・・・・・・・・・・・・・・	23

第4章 酸化処理・・・・・・・・・・・・・・・・・・25

4.1	グラフェンおよびグラフェン誘導体の作製法・・・・・・・・	25
4.1.1	酸化グラフェン・・・・・・・・・・・・・・・・・・	26
4.1.2	酸化還元グラフェン・・・・・・・・・・・・・・・・	26
4.2	酸化処理の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・	27
4.3	硝酸還流・・・・・・・・・・・・・・・・・・	27
4.3.1	加熱による硝酸溶媒の除去処理・・・・・・・・・・	28
4.3.2	アンモニア水による中和処理・・・・・・・・・・・・	28
4.3.3	ガス流動式硝酸還流・・・・・・・・・・・・・・	28
4.3.4	遠心分離による水洗処理・・・・・・・・・・・・・・	28
4.4	生成物の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・	29
4.4.1	透過型電子顕微鏡による観察・・・・・・・・・・	29
4.4.2	ラマン分光測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・	30
4.4.3	X 線光電子分光測定・・・・・・・・・・・・・・・・	31
4.4.4	紫外可視吸収分光測定・・・・・・・・・・・・・・	33
4.4.5	フーリエ変換赤外分光測定・・・・・・・・・・・・	36
4.4.6	フォトルミネッセンス測定・・・・・・・・・・・・	37
4.4.7	光学写真・・・・・・・・・・・・・・・・・・	40

第5章 サイズ分離処理	41
5.1 カーボン量子ドットのサイズ分離	41
5.2 サイズ分離の目的	41
5.3 超音波処理	42
5.3.1 フォトルミネッセンス測定	43
5.4 透析処理	45
5.4.1 フォトルミネッセンス測定	46
5.5 ろ過処理	47
5.5.1 透過型電子顕微鏡による観察	48
5.5.2 紫外可視吸収分光測定	49
5.5.3 フォトルミネッセンス測定	50
5.5.4 光学写真	53
第6章 加熱処理	54
6.1 酸化炭素材料の加熱処理	54
6.2 加熱処理の目的	55
6.3 U字管加熱処理および結果	55
6.4 生成物の評価	56
6.4.1 紫外可視吸収分光測定	56
6.4.2 フォトルミネッセンス測定	57
6.4.3 光学写真	67
第7章 pH制御	71
7.1 カーボン量子ドットのpH制御	71
7.2 pH制御の目的	72
7.3 pH制御	72
7.4 生成物の評価	73
7.4.1 紫外可視吸収分光測定	73
7.4.2 フォトルミネッセンス測定	74
7.4.3 光学写真	81

第 8 章 実験結果の考察	83
8.1 硝酸還元による炭素ナノ粒子の状態変化	83
8.1.1 透過型電子顕微鏡による観察	83
8.1.2 X 線光電子分光測定	85
8.1.3 フーリエ変換赤外分光測定	88
8.1.4 ラマン分光測定	89
8.1.5 紫外可視吸収分光測定	91
8.1.6 まとめ	93
8.2 加熱処理および pH 制御実験の考察	94
8.2.1 加熱処理後の状態変化	94
8.2.2 pH 制御による PL 色変化	96
8.3 蛍光波長の成分推定	97
8.3.1 540 nm	100
8.3.2 435 nm および 490 nm	102
8.4 枝葉モデル	103
8.5 パッチモデル	107
第 9 章 総括	109
付録	110
引用文献	113
謝辞	115

第 1 章 序章

1.1 炭素ナノ材料の現代背景

2015 年、欧州発明家賞に炭素ナノ材料の 1 つであるカーボンナノチューブ(Carbon NanoTube : CNT)が受賞した背景から、世界的に炭素ナノ材料は注目されていることが伺える。炭素ナノ材料は、炭素原子で構成されたナノサイズのものである。その形状や組成によって様々な電子的特性や機械的、熱力学的、光学的特性を有し、エレクトロニクスからバイオ分野まで多種多様な応用が期待されている。研究の歴史は短くも技術の発展は目覚しく、実際に一部が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などに実用されつつある。

1.2 炭素ナノ材料の歴史

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ったとされている。特に 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されている。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、炭素ナノ材料の研究は盛んに行われた。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。これは悲観的なものではなく、むしろ将来が有望と捉えることができる。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、将来的には現在の予想を超えるほど多くの分野で実用できる可能性を秘めている。

1.2.1 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。

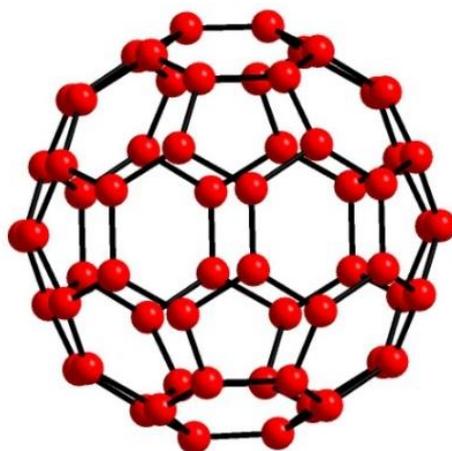


図 1.1 フラーレンの模式図

1.2.2 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]。その時の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ピングした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。

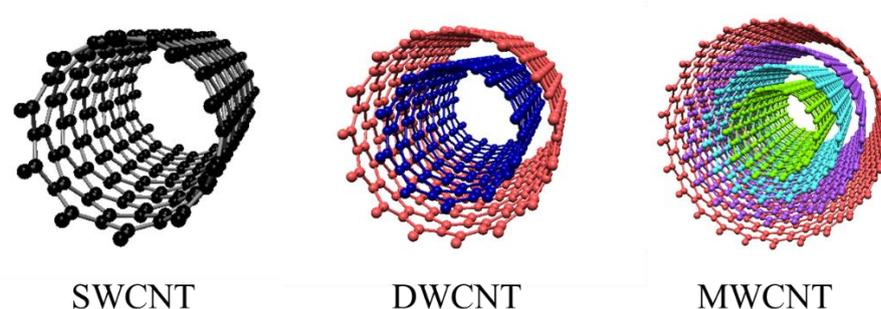


図 1.2 様々なCNTの模式図

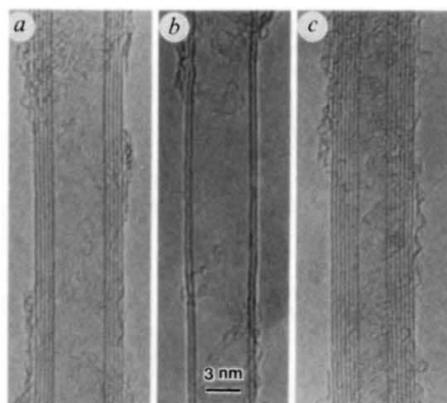


図 1.3 MWCNTの電子顕微鏡観察像[10]

1.2.3 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年にノーベル物理学賞を受賞した[18]。グラフェンの構造は炭素原子1層で構成された2次元状の薄膜である(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る。厳密には異なるが、大まかなイメージは丸めると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になるというものである(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、伝導帯の π バンドと価電帯の π^* バンドがディラック点と呼ばれる1点で交わる。この時、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。

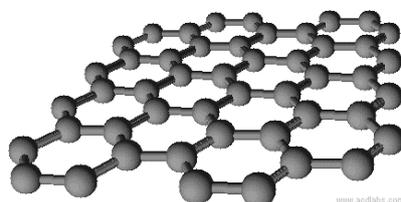


図1.4 グラフェンの模式図

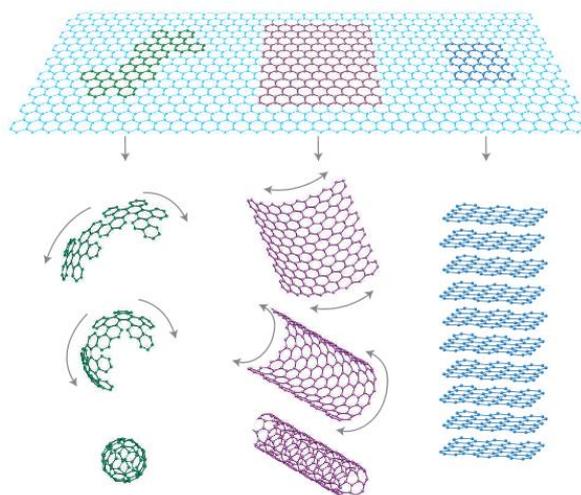


図1.5 様々な炭素ナノ材料のビルディングブロックであるグラフェン[18]

1.3 量子ドット

量子ドットはサイズが数 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 1.6)。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 などがある(図 1.7)、構造もコアシェルやポリマー複合体など多岐にわたる[20,21]。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[22]。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。

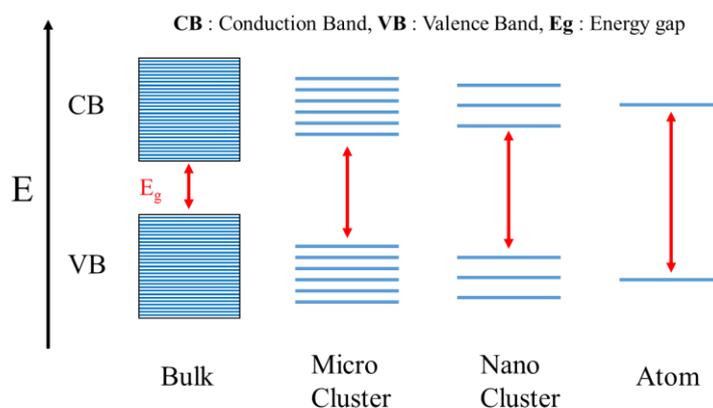


図 1.6 量子サイズ効果によるバンドギャップの離散化

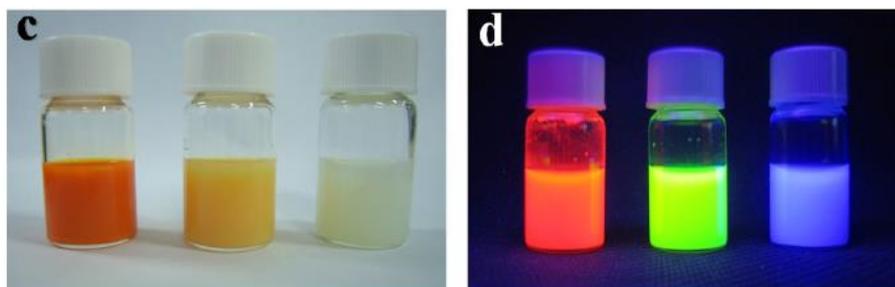


図 1.7 金属量子ドットの PL[21]

1.3.1 カーボン量子ドットと金属量子ドットの違い

共に量子ドットという単語があるが、CQD と金属量子ドットは雲泥の差である。違いは大きく2つあり、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算出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、金属量子ドットに使用される Cd や Pb などの重金属は毒性が強く、使用する際に様々な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。

1.3.2 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が、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、報告によって構造、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[23]。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ら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 の形状や組成は報告によって大きく異なる場合がある。

1.3.3 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、単純に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、結合状態は様々であるが π 電子ネットワークを局在化する作用がある。この局在化はグラフェンのナノサイズ化と同義の操作であり、 sp^2 ドメインは sp^3 ドメインの海に浮かぶ島のようなイメージである(図 1.8)。この 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[24]、サイズは芳香族炭化水素のバンドギャップ理論計算[25]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。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。

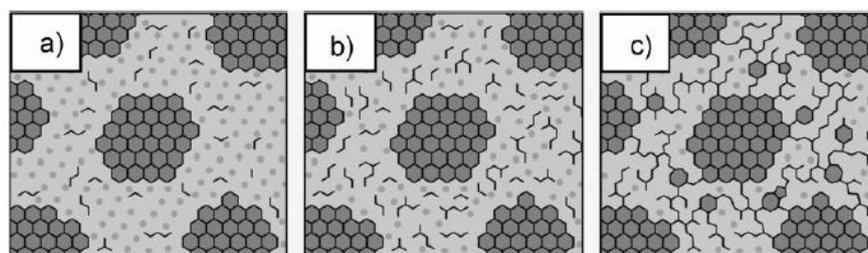
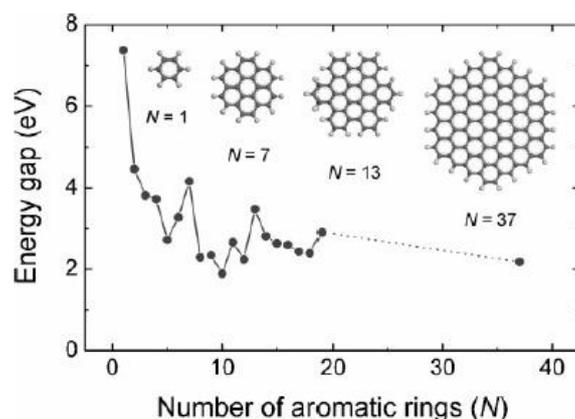


図 1.8 芳香族炭素水素のバンドギャップのサイズ依存性(上図)
酸化グラフェン表面の還元処理による表面イメージ(下図)[25]
(黒色 : sp^2 、灰色 : sp^3 、a から c にかけて還元され、小さな sp^2 ドメインが形成)

1.3.4 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[26]は、Y. Suda らのレーザー蒸発法[27]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 1.9)。

H. Liu ら[28]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 1.10)。

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[29]など様々な方法がある。

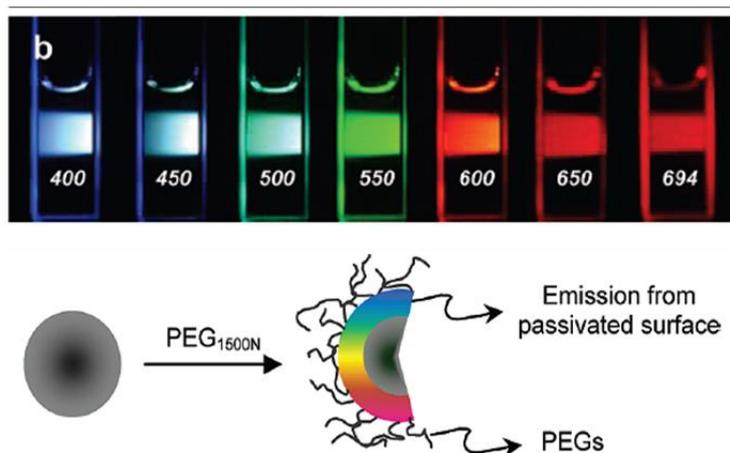


図 1.9 Y. P. Sun らによって作製された CQD[26]

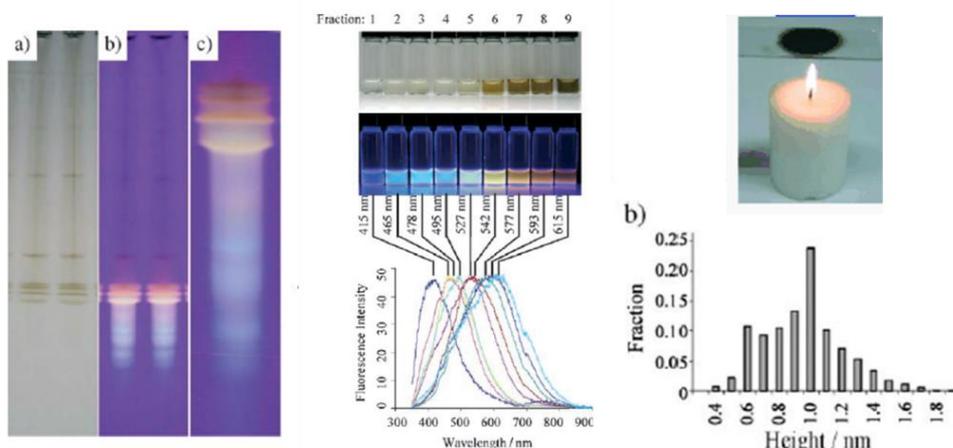


図 1.10 H. Liu らによって作製された CQD[28]

< ボトムアップアプローチ >

L. Tang ら[30]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 1.11)。グルコース 11.1 wt% において赤外線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[31]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 1.12)。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[32]など様々な作製法がある。

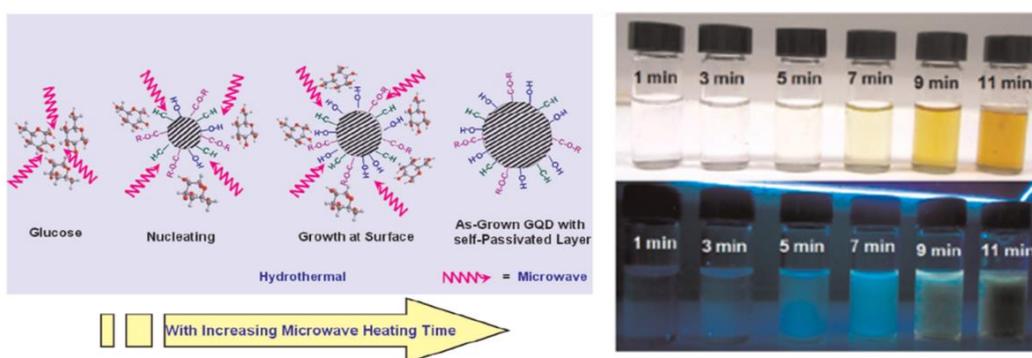


図 1.11 L. Tang らによって作製された CQD[30]

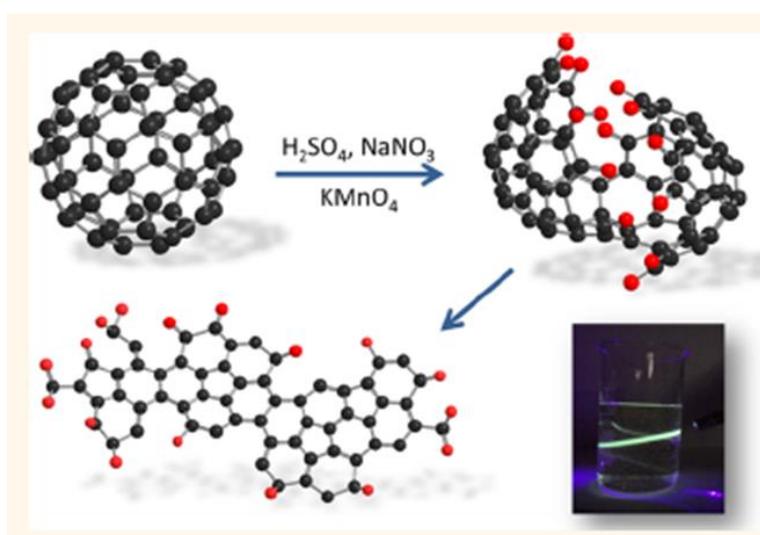


図 1.12 C. K. Chua らによって作製された CQD[31]

1.4 本研究の目的

本研究の特徴は CQD の前駆体として、完全にグラフェンの定義に当てはまらず、副生成物のない純粋な炭素ナノ粒子(Carbon NanoParticle : CNP)の作製と、それを前駆体として用いた蛍光メカニズムの提唱である。

CQD の作製法は非常に多く存在するため、CQD の状態や蛍光スペクトルは報告ごとに異なる。そのため、先行研究同士の CQD および蛍光メカニズムの比較は慎重になる必要がある。CQD を作製し比較する場合は、作製法ごとに異なる収量やサイズ制御率、副生成物の割合、作製コストなどを把握し、自らが CQD の何に対して重点を置き比較、評価するかを選択することが重要である。

グラフェン量子ドットは 1.3.2 節で述べた様に欠陥やサイズ、層数の制御が難しいため報告ごとに状態が異なる場合がある。また、界面活性剤やトルエンなどの有機溶媒、複雑な有機物などから作製した CQD およびそれらと炭素ナノ材料を反応させて作製した CQD は、どの成分が実際の PL に起因するものか正確な判断が難しい。例えば、トルエンなどを燃やして作製した煤を有機溶媒に分散させた場合はピレンやナフタセンなどの小さな多環芳香族分子も溶解し PL を示すため、CQD の PL であると断言することは難しい。

そこで本研究では、まずグラフェンの層数および結晶性の差異を取り除くために、完全にグラフェンではない、『アモルファスな CNP』を前駆体として扱うことに着目し、『カーボン』量子ドットと定義することで、先行研究との差別化を図った。これによって、層数の違いや欠陥の有無などの細かな影響を無視することができる。サイズに関しては、幅広い分布状態で前駆体が得られるため、後処理によるサイズ分離によって PL 特性のサイズ依存性を明確にした。また、主に官能基による欠陥の蛍光メカニズムを考察するため、官能基に対するアプローチとして加熱処理および pH 制御を行った。

本研究で使用される前駆体はアーク放電法によって作製され、副生成物は無く、形状および組成は著者の知る限り他の研究報告には存在しない。この前駆体を使用し、その後の処理で発現する PL 特性の蛍光メカニズムを先行研究と比較、考察することで本作製法における蛍光メカニズムを検討した。

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)

粉末 X 線回折測定(X-Ray Diffraction : XRD)

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)

フーリエ変換型赤外分光測定(Fourier Transform Infrared spectroscopy : FT-IR)

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依存するコントラストを有する。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滴下し、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 粉末 X 線回折測定

XRD は X 線を試料に照射し、生じた X 線の回折を測定する。ピーク強度は結晶構造に依存し、回折パターンから定性、強度から定量分析が可能である。そのため、低結晶性の場合にはブロードな回折パターンになる。解析には Bragg や Scherrer の式(表 2.1)が使用される。炭素材料では主に結晶性や層間距離の評価に使用される。

試料をガラス製の標準試料台(20×20×1 mm³)上に試料を平滑になるように乗せ、試料水平型多目的 X 線回折装置(XRD Ultimate IV、RIGAKU 製)を用いて測定した。Cu K α 線(0.15418 nm)を線源とし、出力 40 kV、20 mA、ステップ幅 0.02°、スキャンスピード 4°/min、積算回数 3 回に設定して測定を行った。

Bragg	$2d\sin\theta = n\lambda$
Scherrer	$\tau = K\lambda/\beta\cos\theta$
λ : X線波長 d: 結晶間隔距離 θ : ブラッグ角 n: 整数	K: 形状因子 B: 半値幅 T: 結晶子サイズ

表 2.1 Bragg および Scherrer の式

2.3 ラマン分光測定

ラマン分光は試料に単色光(紫外から赤外まで様々なレーザー線源が用いられる)を照射し、大部分の入射光はレイリー散乱するが、一部レイリー散乱から波数が異なる散乱(ラマン散乱)が発生する場合があります、これを測定する。ラマン散乱は分子振動のうち、分極率が増加するものに対して活性を示す。波数の差は原子同士の結合状態固有のため、出現するラマン散乱の波数から定性、散乱強度から定量分析が可能である。

炭素材料では主に結晶性や層数の評価に使用される。その際、ハニカム構造の乱れやヘテロ原子との結合など様々な欠陥に起因する D-band(約 1350 cm^{-1})、炭素の六角格子内伸縮に起因する G-band(約 1580 cm^{-1})、炭素層の二重共鳴ラマン散乱に起因する 2D-band(約 2700 cm^{-1})と呼ばれる特定の波数が存在する。したがって、結晶性の評価には D-band と G-band の強度比を算出する。また、G-band の 2D-band の強度比および波数シフトから層数を判断する(一般的にピークがブロードかつ高波数シフトするほど多層)。

試料をアルマイト製ホルダー中央の穴に充填し、ラマン分光器(ラマンール T64000M1 堀場製作所製)に設置した。励起源は Ar イオンレーザー(488 nm、スポット径 $10\text{ }\mu\text{m}$)を用いた。レーザー光は出力 100 mW 、露光時間 10 秒、積算回数 20 回に設定した。蛍光灯によるピークは 2179.3 cm^{-1} に合わせ波数補正を行った。

2.4 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($6.5\times 6.5\text{ mm}^2$)表面に数滴滴下し、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 $K\alpha$ 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($2/5\ 368.2\text{ eV}$ 、 $3/2\ 374.2\text{ eV}$)で行った。

2.5 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。

2.6 フーリエ変換赤外分光測定

FT-IR は試料に赤外線を照射し、分子振動うち双極子モーメントの変化を起こす振動に起因した吸収を測定する。そのため、活性の選択律はラマン分光と相補的な関係にある。結合状態に依存した吸収波長から、定性分析、強度から定量分析が可能である。

炭素材料では XPS やラマン分光の解析と併用して評価されることが多く、主に官能基の特定に使用される。さらにエッジの結合状態を考察する場合にも用いられることがある。炭素材料(特に長い共役の物質)においては長波長(低波数)ほど試料への潜り込みが深いため透過率が低くなり、ベースラインが斜めになる。

試料は CdSe 結晶の全反射測定(Attenuated Total Reflection : ATR)装置に粉末状態で設置し、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-4200、日本分光製)で FT-IR 測定を行った。試料の無い状態でバックグラウンド補正を行った後、試料を測定した。測定後のデータは付属の解析ソフトで ATR 補正を行ったため、上記したベースラインとは逆に低波数側の透過率が見た目上高くなっている。

2.7 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。

< 濃度問題 >

本研究において得られるデータは 3D のマッピングデータと 2D の蛍光スペクトルデータである。マッピングデータ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。

ある 2 つの試料を測定、比較したとき、2D の蛍光スペクトル形状は一緒にも関わらず、マッピングの強度を示す着色領域の形が異なる場合がある。これは溶液中の PL 活性物質の濃度あるいは PL 活性部位の量子収率の違いによって起こる。

量子収率に関しては 2 つの試料の構造および組成が一緒の場合無視することができる。そのため、その際に得られるマッピングの着色領域の変化は濃度に依存する。したがって、たとえマッピングの着色領域が異なっても試料の状態が異なるのではなく、濃度の違いによって強度が変化しているだけという場合があるため、常に 2D スペクトルと比較する必要がある。その際、蛍光強度は濃度に依存する絶対強度ではなく、特定のピークを基準とした相対的な強度を比較する必要がある。

濃度が測定する試料間で同じである場合のみ、マッピングの絶対強度による比較が可能である。

2.8 pH 測定

ペンタイプの pH 計(AS600、アズワン製)を用いて pH 測定を行った。測定に際して付属の pH 4.01、6.86、9.18 の標準溶液を用いて 3 点校正を行った。試料測定時の試料の水温は 20—25℃の範囲で行った。また、測定試料を変えた際は水道水および蒸留水でよく洗浄した。

第 3 章 アーク放電法による炭素ナノ粒子の作製

3.1 アーク放電法

ボルタ電池による電流が利用できるようになったことで 1800 年代に発見された放電現象がアーク放電である。アーク放電は持続放電の一種であり、コロナ放電、グロー放電の電流をさらに増加させたときに発生する気体放電の最終形態である。電極間では空間中の分子や電極の一部が連続的に電離し高輝度なプラズマを形成する。このとき、放電の中心部は 2000 K を超える高温である。この熱や光を利用して金属加工や電灯などに古くから用いられた。特に、1950 年代にカーボン式映写機という映画の投影装置に炭素棒によるアーク放電の光が用いられており、その際に発生する煤の中には炭素ナノ材料が既に存在していたかもしれない。

そのような背景の中、アーク放電法は 1990 年代になってフラーレンや CNT を初めとする炭素ナノ材料の作製する有力な方法の 1 つとして注目された。生成物を作り分けるパラメータには、電極に含まれる元素(主に Fe や Ni、Co などの金属触媒)、チャンバー内圧力、雰囲気ガス種などがある。

炭素ナノ材料の形成における一般的なアーク放電法は、二つのグラファイト電極を接触させるか、1—2 mm 程離れた状態で大電流を流すことでアークプラズマを発生させ、高温になる陽極側のグラファイト電極を蒸発させる方法である。蒸発したグラファイト電極は気相中で凝集し、煤を形成する。この煤はチャンバー内壁に付着するもの(チャンバー煤)や、陰極に付着するもの、陰極先端に凝集して堆積するタイプがある。煤に含まれる生成物は副生成物が多いという欠点があるが、比較的高結晶性のものが得られる利点がある。

3.1.1 二酸化炭素アーク放電

当研究室の富谷は CO_2 を雰囲気ガスに用いた生成物の圧力依存性について報告している[33]。チャンバー煤の生成物は、チャンバー内圧力を大気圧よりも高圧にすると少量のアモルファス CNP とグラファイトナノプレート、低圧にするとアモルファス CNP が優先的に生成するとされている(図 3.1)。さらに、約 500 Torr 以下の圧力条件ではアモルファス CNP のみが生成するとされている。

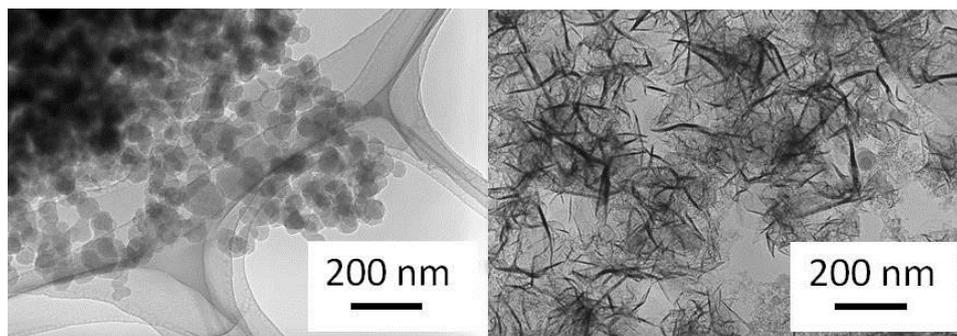


図 3.1 CO_2 アーク放電法による生成物の TEM 像(左：500 Torr、右：2300 Torr) [33]

3.2 炭素ナノ粒子の作製

CQD の前駆体となる CNP の作製に直流気相アーク放電法(図 3.2)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。雰囲気ガスに CO_2 を使用し、電流値は 100 A に設定した。ロータリーポンプによる排気と CO_2 の流量を調整し、チャンバー内圧力を 200—500 Torr に維持しつつ放電を行った。放電後はチャンバー煤を回収した。

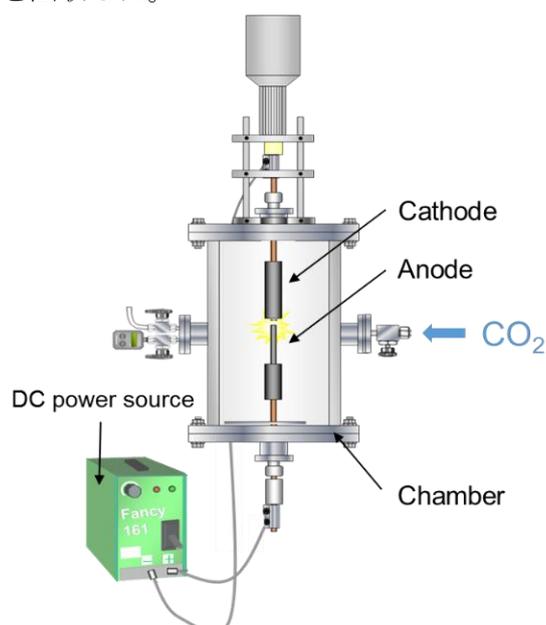


図 3.2 CO_2 アーク放電装置の模式図

3.3 生成物の評価

3.3.1 透過型電子顕微鏡による観察

生成物はアモルファス CNP のみであり副生成物は観察されなかった(図 3.3)。単離している CNP もあるが、大部分は凝集しており一般的なカーボンブラックと類似したストラクチャーを形成していた。約 200 個の粒子のサイズ測定した結果、直径は約 10—100 nm の分布範囲であった(図 3.4)。

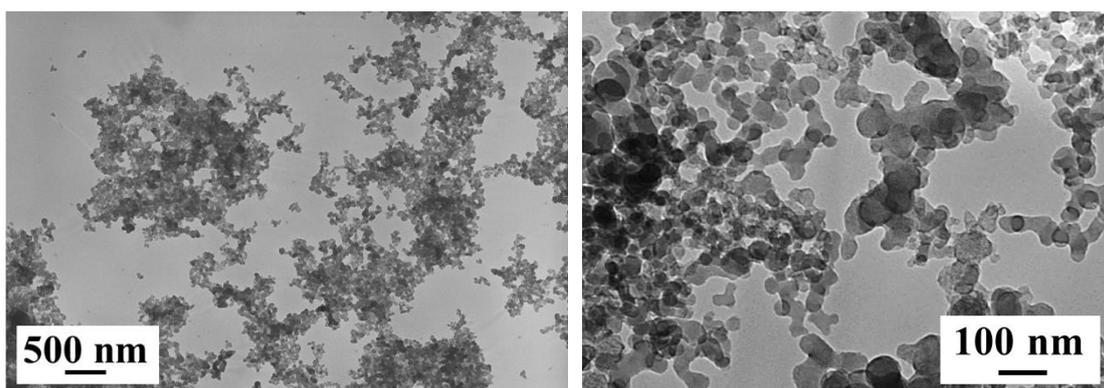


図 3.3 CNP の TEM 像

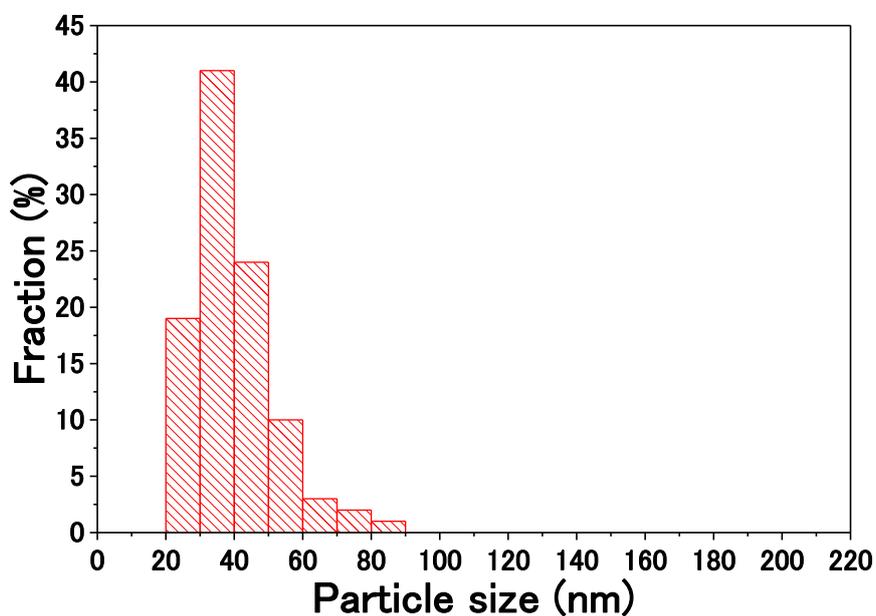


図 3.4 CNP の粒径分布

3.3.2 粉末 X 線回折測定

CNP は 26.48° にシャープなグラファイト(002)回折面、 $40\text{--}45^\circ$ にブロードなグラファイト(100)、(101)回折面を示した(図 3.5)。(002)回折面からブラッグの式より層間距離は約 0.3365 nm と見積もった。これはグラファイトの典型的な層間距離である 0.3350 nm と非常に近い値である。したがって、CNP は完全なアモルファスではなく、一定のグラファイト性を有している。

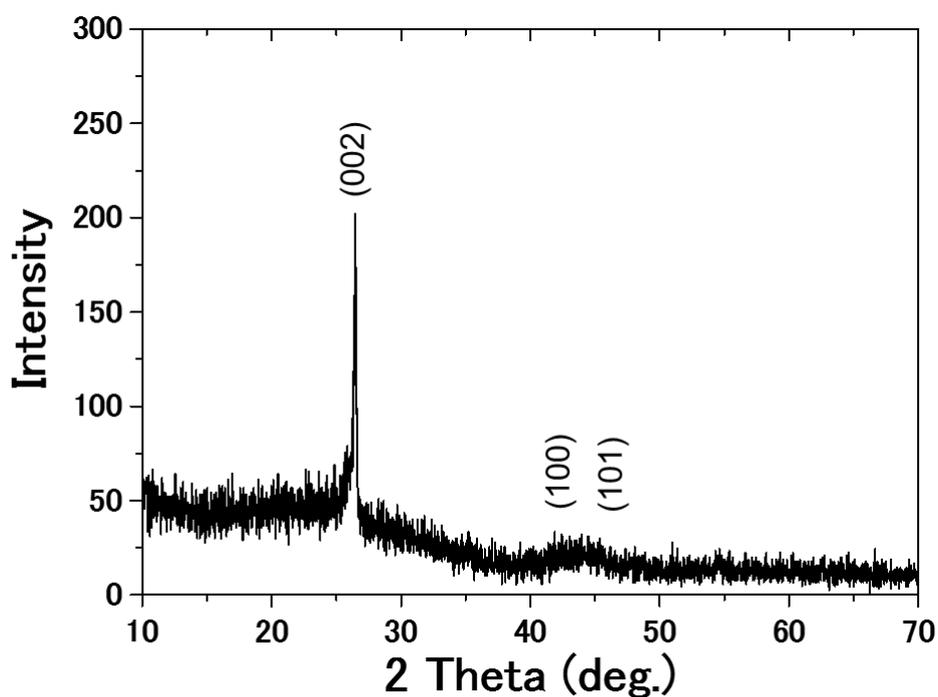


図 3.5 CNP の XRD パターン

3.3.3 ラマン分光測定

CNP のラマンスペクトルは約 1338 cm^{-1} に D-band、約 1577 cm^{-1} に G-band、約 2680 cm^{-1} に 2D-band を示した(図 3.6)。D-band と G-band の強度比 I_G/I_D は 0.919 であった。2D-band がブロードなことに加え、G-band と比べ強度が低いことから CNP は多層であると判断できる。これは 3.3.2 節の TEM 観察からも裏付けられる。

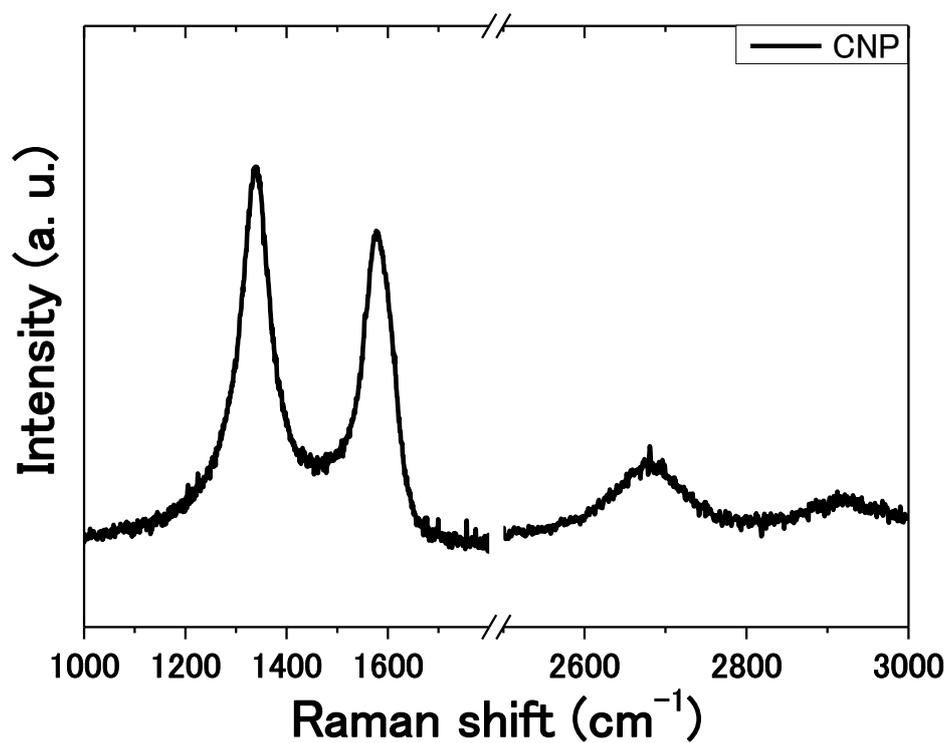


図 3.6 CNP のラマンスペクトル

3.3.4 X線光電子分光測定

図 2.7 に CNP 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 CNP 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、N 1s および O 1s スペクトルには顕著なピークは存在しなかった。この詳細は 8 章に記載する。以上から、CNP の表面は酸化されていないことを示している。

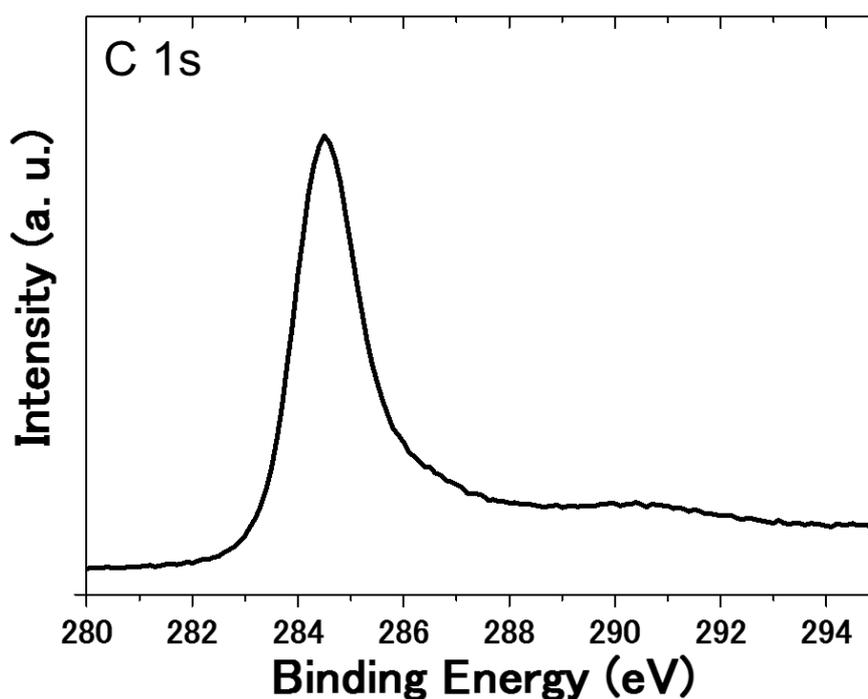


図 2.7 CNP の XPS スペクトル

3.3.5 紫外可視吸収分光測定

CNPは疎水性のため、PEG(重合度1000)を用いて分散させた。分散溶液は数ヶ月の間沈殿物を生じなかった。グラファイトを同様に分散させた場合、数十分で沈殿した。この違いはグラファイトに比べCNPは表面積が大きく、その表面にはダングリングボンダが存在し、PEGの片末端のヒドロキシル基と水素結合しやすいためと考えられる。

PEGに任意の吸収が存在するか確認するため、対照セルに蒸留水を入れてPEG水溶液を測定した。その結果、PEGは紫外から近赤外まで吸収が無いことを示し、CNPの吸収スペクトルに影響を与えないことが示された(図3.6黒線)。

PEG水溶液中のCNPは255 nmに極大吸収を示した(図3.6赤線)。また、吸収端は近赤外を越え、典型的な炭素材料の吸収スペクトルを示した。

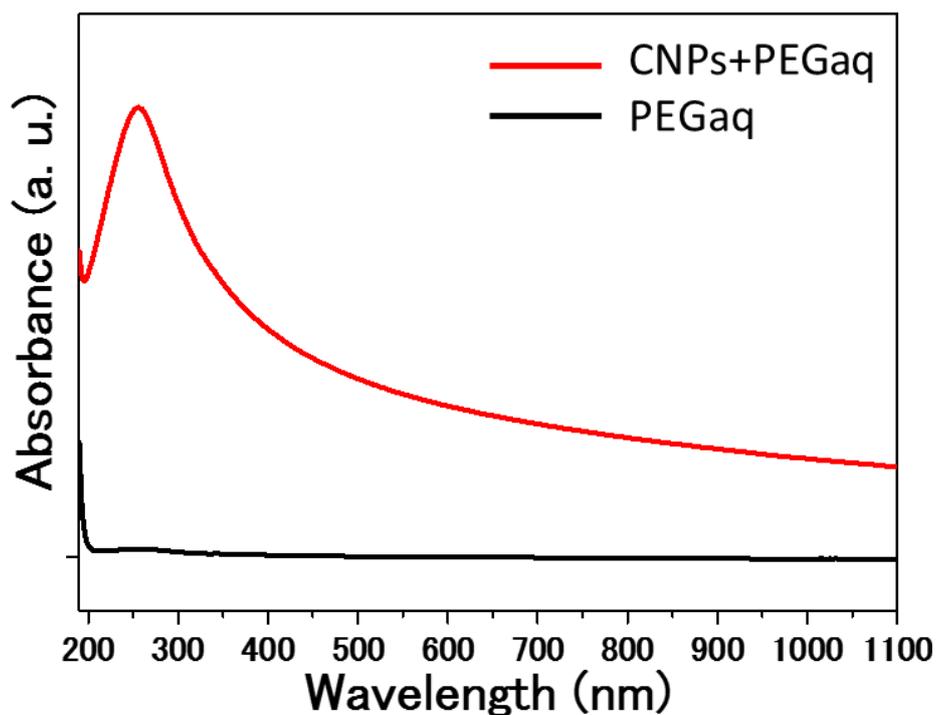


図 3.6 CNP と PEG の UV-vis スペクトル

3.3.6 フーリエ変換赤外分光測定

CNPはベースラインが斜めになる典型的な炭素材料のIRスペクトルを示した(図3.7)。特徴的なピークは無く、約2850—2950 cm^{-1} はアルカンの伸縮振動、約2360 cm^{-1} は CO_2 の伸縮振動、約1558 cm^{-1} は芳香族C=Cの振動に起因する。1200 cm^{-1} 付近はエポキシやヒドロキシル基の振動に起因する。CNPは酸素官能基に起因する振動ピークが弱く、酸化度が低いことを示唆しており、これは3.3.4節のXPSの結果とも一致する。

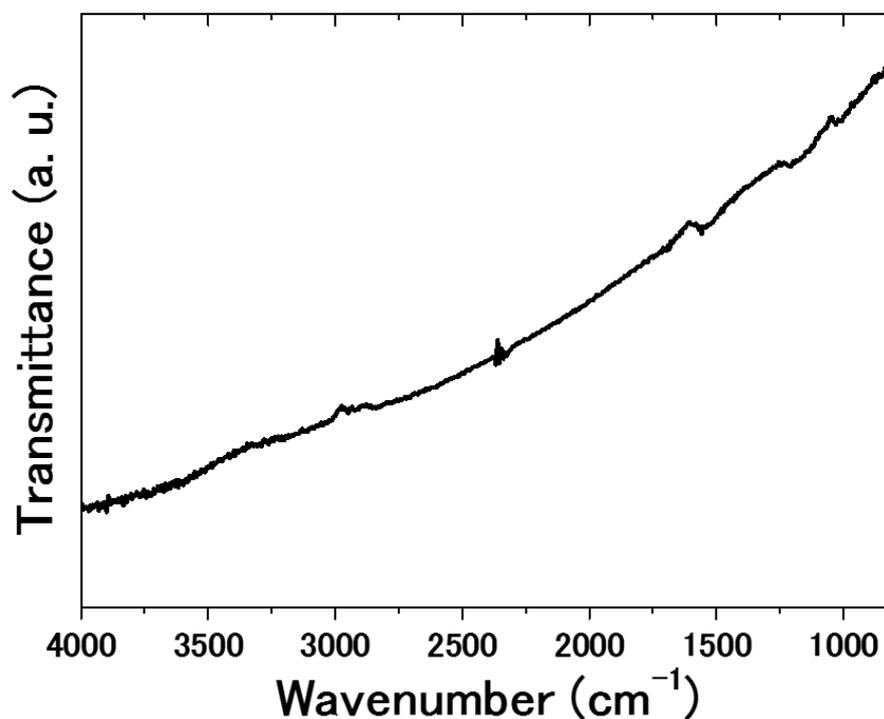


図 3.7 CNP の IR スペクトル

3.3.7 フォトルミネッセンス測定

CNP は PEG 水溶液中で測定した。PL マッピングおよび蛍光スペクトル、実際に紫外線ランプを照射した結果、CNP は PL を示さないことがわかった(図 3.8, 9)。したがって、PL マッピングに現れているピークは全て CNP 以外に起因するものである。

マッピングの左下から右上にかけて斜めに現れるピークが 2 つ存在し、1 つは水のラマン散乱、もう 1 つは測定時の装置由来によるものである。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 32258.0 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 346.523 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 3.9 の励起波長 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。

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。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。

励起波長 250 nm 、蛍光波長 $300\text{—}450\text{ nm}$ 付近による蛍光は石英セルの蛍光(シリコンの純度が高いものほど出ない)および散乱である。このピークは PEG 水溶液および蒸留水のみでも確認された。

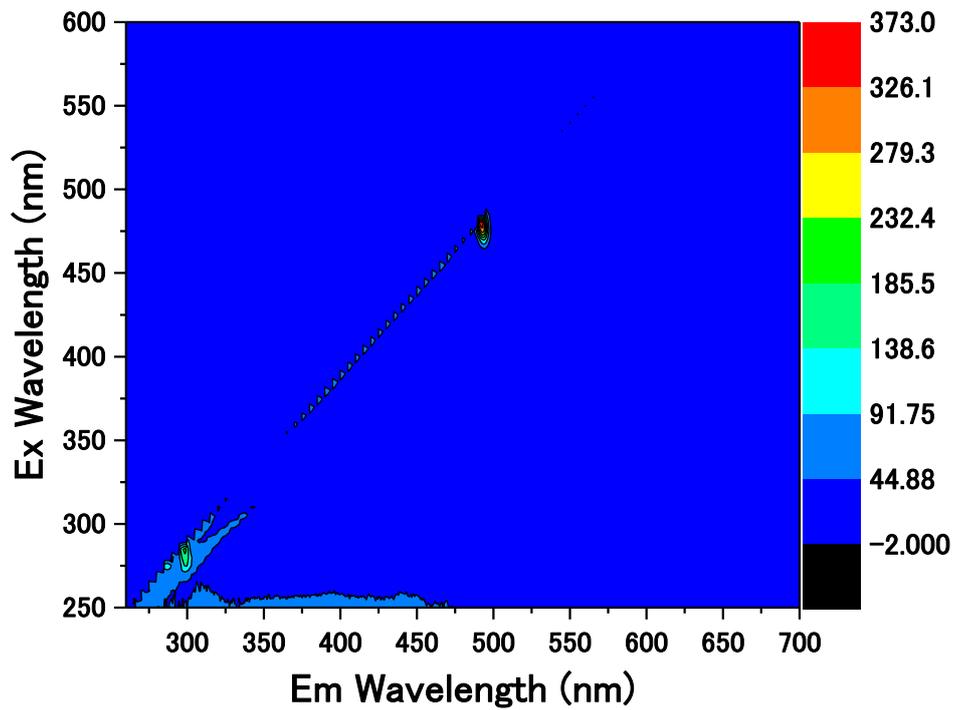


図 3.8 CNT の PL マッピング

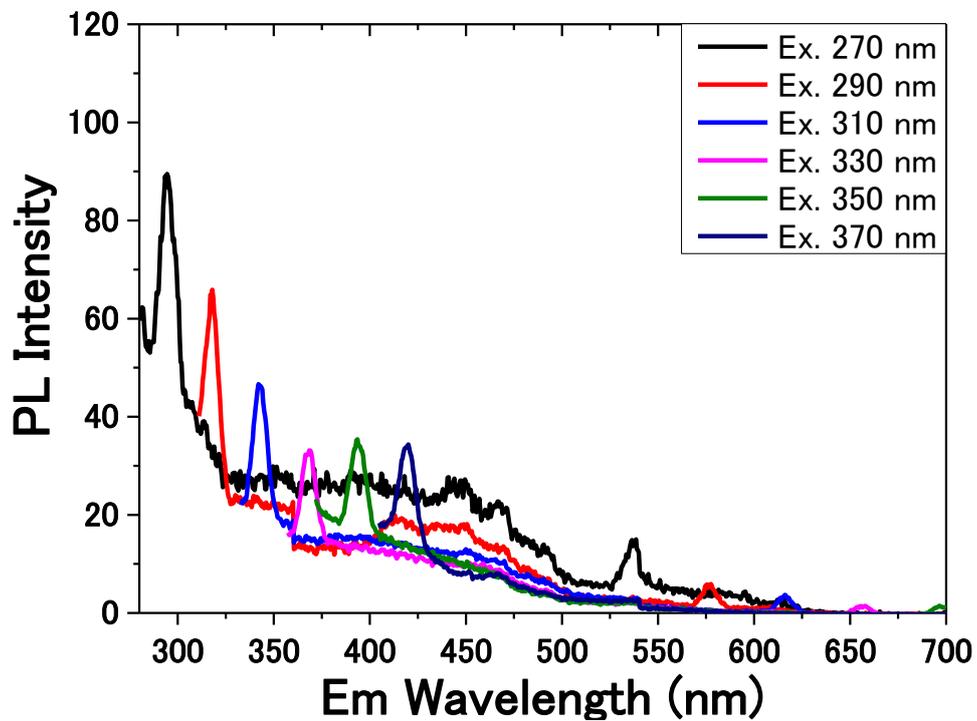


図 3.9 CNT の各励起波長における蛍光スペクトル

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[34]、SiCの熱分解[35]、化学気相成長法[36]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[37]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[38]やアスコルビン酸[39,40]などの還元剤を用いる方法や、光還元[41]、熱還元[42]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[42]。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)。

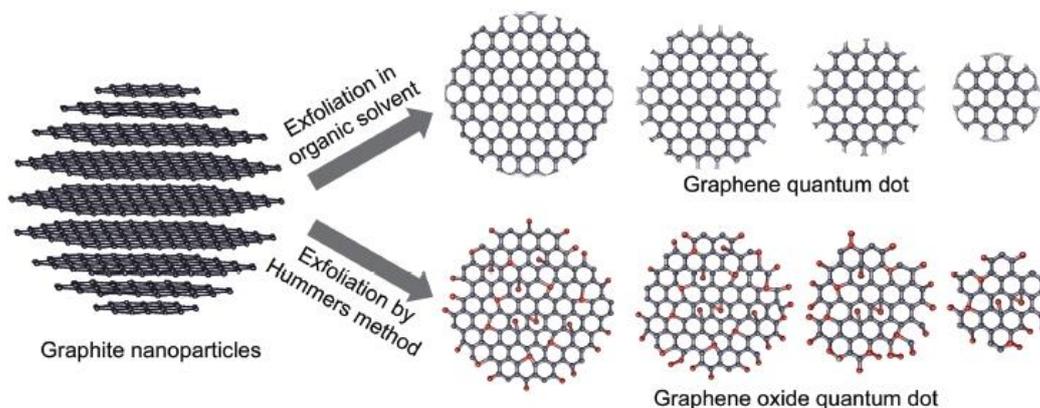


図 4.1 純粋な CQD と酸化された CQD の模式図[40]

4.2 酸化処理の目的

3章の結果より、CNP表面は官能基による欠陥よりもダングリングボンドや構造的な欠陥が比較的多く存在すると示唆された。少なからず欠陥が存在するため sp^2 ドメインサイズに基づく PL を示すと予想したが、結果は示さなかった。原因として CNP は大きな凝集体を形成するため、広範囲の π 電子ネットワークが依然として存在し、非局在状態であったためと考えられる。そこで本研究は CNP の酸化を試みた。

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。1.3.2 および 1.3.3 節で述べた様に、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。

本研究の酸化処理は硝酸還流を用いた。また、一般的な還流とは別に、還流中に発生する褐色気体である NO_x が試料に溶解するのを可能な限り防ぐため、系内にガスを連続的にフローさせるタイプの還流実験も行った。

4.3 硝酸還流

図 4.2 に硝酸還流装置図を示す。CNP (300 mg) と HNO_3 (60%, 150 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(reflux-CNP)は室温まで冷やした後、溶液をガラス棒で均一に混ぜ、50 mL と 100 mL に分けてビーカーに回収した。

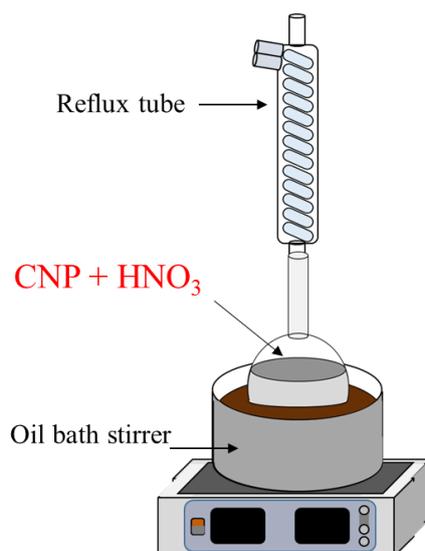


図 4.2 硝酸還流装置の模式図

4.3.1 加熱による硝酸溶媒の除去処理

4.3 項の reflux-CNP(100 mL)はシャーレに移し、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、シャーレ底面の黒色粉末(CNP Oxide : CNPO)を回収した。

4.3.2 アンモニア水による中和処理

4.3 項の reflux-CNP(50 mL)に NH_3aq を中性になるまでゆっくり混ぜながら滴下した。その後、120°Cで加熱し溶媒を完全に除去することで生成した CNPO と白色結晶の NH_4NO_3 が混ざった固体(CNPO- NH_4NO_3)を回収した。

4.3.3 ガス流動式硝酸還元

図 4.3 に実験装置図を示す。4.3 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。

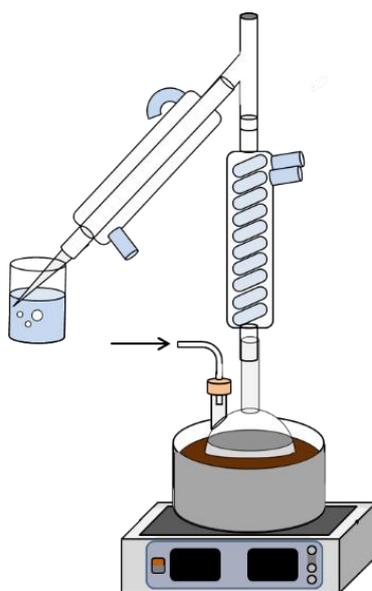


図 4.3 ガス流動式硝酸還元装置の模式図

4.3.4 遠心分離による水洗処理

reflux-CNP に蒸留水を等量加え、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(sediment-CNPO : sed-CNPO)と上澄みを分離した。上澄みは破棄し、sed-CNPO のみ同条件下で遠心分離を用いて pH が約 5—6 に達するまで水洗を行った。

4.4 生成物の評価

4.4.1 透過型電子顕微鏡による観察

CNPO は親水性を示し、蒸留水に容易に分散した。CNPO は大部分が CNP と同様に凝集した粒子であり、凝集体の一部は CNP で観察できたものよりも大きなストラクチャーを形成していた(図 4.4 (a))。さらに 1 次元の物質も僅かに観察された(図 4.4 (b))。これについては付録に詳細を記述する。

比較的凝集していない粒子のサイズは CNP と同様に 10—100 nm であり、一部干渉縞のある粒子が存在した(図 4.4 (c), (d))。これは一般的に結晶性の高い粒子でよく観察することができる。この干渉縞のある粒子は CNP の TEM 観察では存在しなかった。したがって、CNPO の一部は結晶性が上がったことを示唆している。

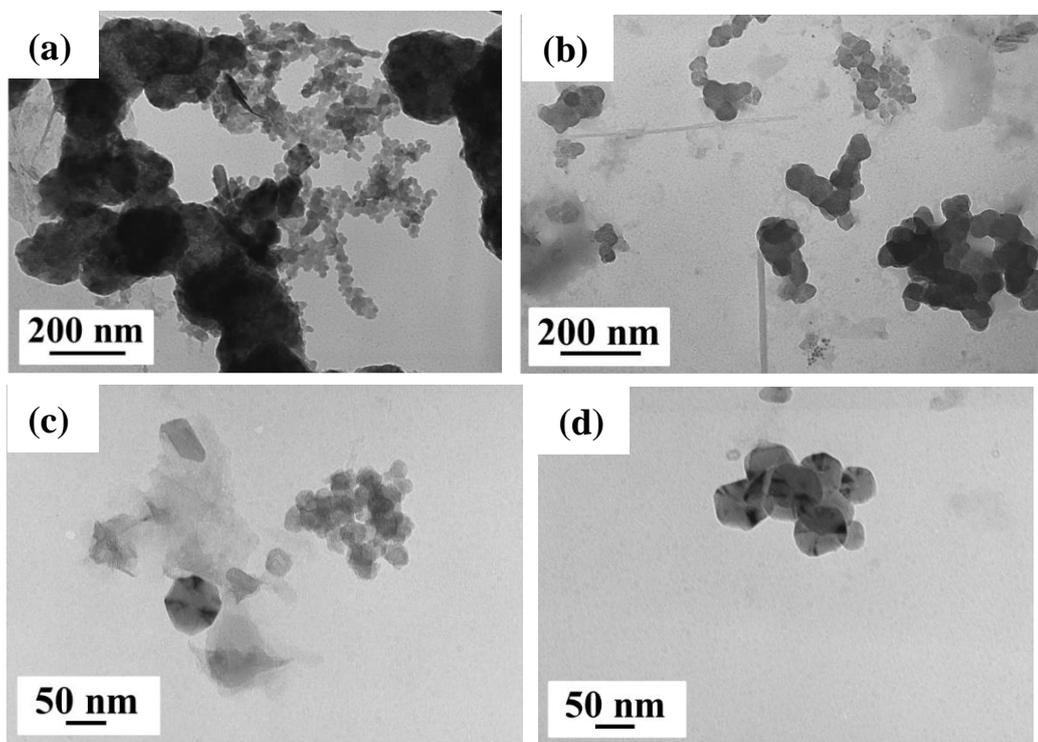


図 4.4(a-d) CNPO の TEM 像

4.4.2 ラマン分光測定

CNPO は約 1357 cm^{-1} に D-band、約 1578 cm^{-1} に G-band、約 2710 cm^{-1} に 2D-band を示した(図 4.5)。また、D、G-band のピークトップから高波数側にショルダーピークが観察された。また、 1500 cm^{-1} 付近の強度が高く、D、G-band のピーク形状の対称性が失われていることから、官能基に起因するピークが存在する可能性を示している。したがって、CNPO は波形分離した際に CNP よりも複数の成分が存在すると考えられる。

多数の欠陥が存在する結果に反して I_G/I_D 比は 1.137 であった。これは CNP の 0.919 を上回っており、結晶性が高くなったことを示している。一般的に酸化処理は官能基による欠陥を導入する操作であるが、元から結晶性の悪い材料に対しては結晶性が向上するという可能性が考えられる。この結果は 4.4.1 節の TEM 観察で確認された干渉縞のある粒子によって裏付けられる可能性がある。

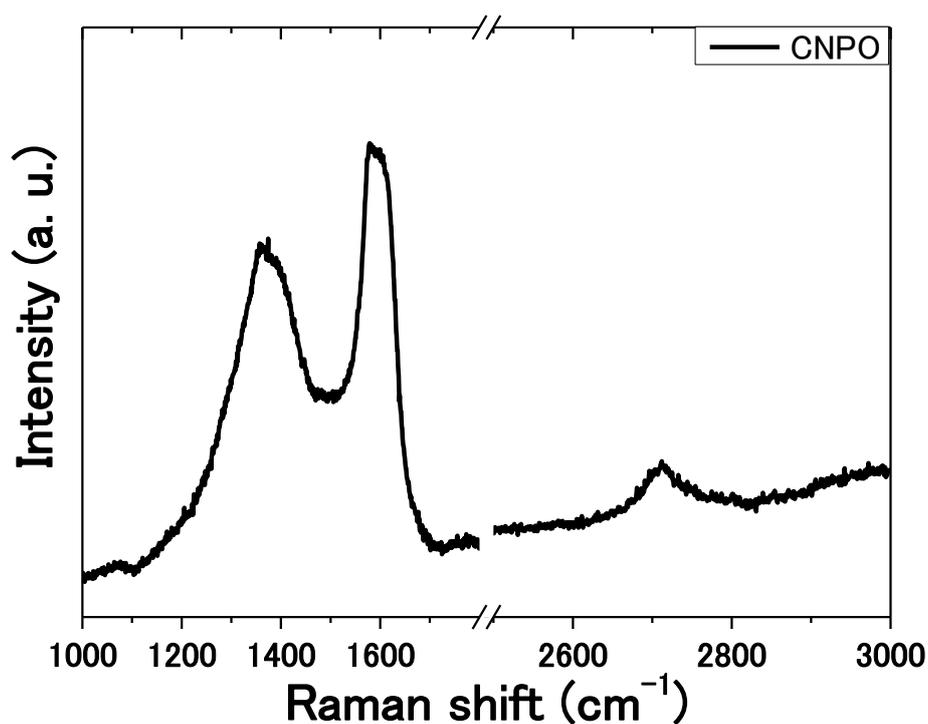


図 4.5 CNPO のラマンスペクトル

4.4.3 X線光電子分光測定

< CNPO >

CNPOのXPSスペクトルから、CNPOは酸化されていることが示された(図4.6)。C 1sスペクトルから、C-Cに起因する285.0 eVがピークトップに示された。C=Cは284.4 eVであるため、これは6員環が破壊され、 sp^3 性が高くなったことに起因する。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。N 1sスペクトルから、N-Hに起因する401.8 eVのブロードなピークと-NO₂に起因する405.9 eVの結合エネルギーが示された。以上から、CNPOは多種類の酸素官能基と少量のニトロ基およびアミノ基が結合していることが示された。

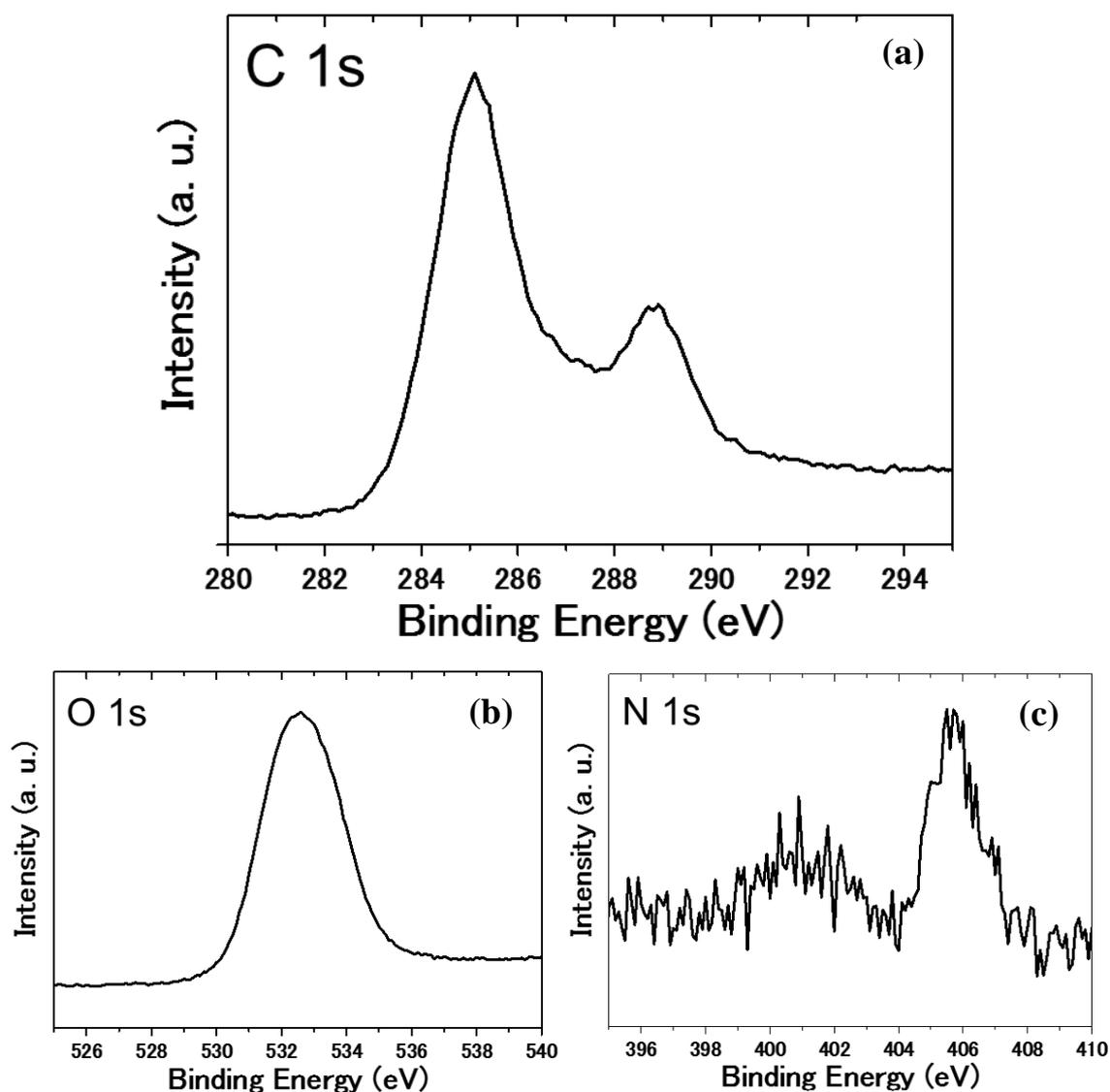


図 4.6 CNPO の XPS スペクトル { (a) C 1s , (b) O 1s , (c) N 1s }

< sed-CNPO >

sed-CNPO の C 1s と N 1s の XPS スペクトルは CNPO と僅かに異なる結果が得られた (図 4.7,8)。C 1s スペクトルから、C=C に起因する結合エネルギーのピークトップが CNPO より約 0.3 eV 低エネルギー側に現れた。これは水洗処理において酸化度の低い粒子が沈殿物に存在し、sed-CNPO の sp^2 性が CNPO よりも高いためと考えられる。これは 288.7 eV のピーク強度が低下していることから裏付けることができる。また、N 1s スペクトルは共に類似したスペクトルを示している。水洗によって残留硝酸が取り除かれたとすると、このピークは残留硝酸由来ではなく、CNPO は表面にニトロ基やアミノ基などの窒素官能基が存在していることを示している。

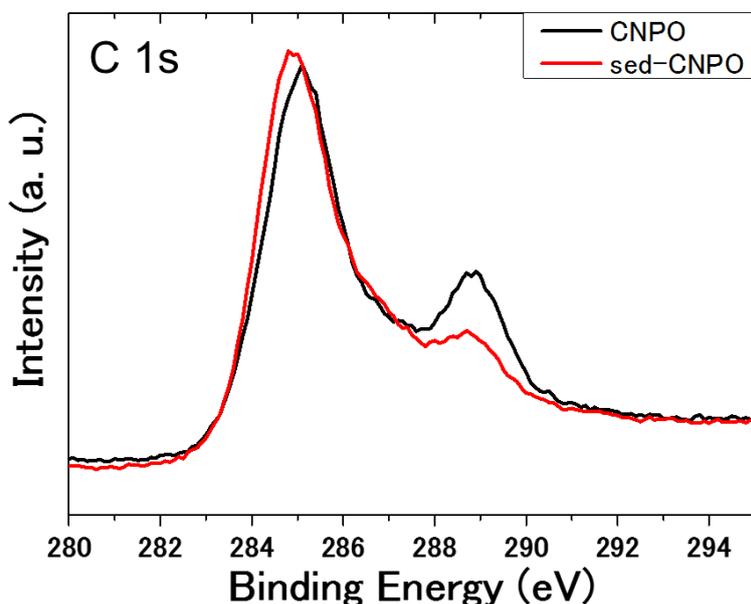


図 4.7 sed-CNPO の C 1s スペクトル

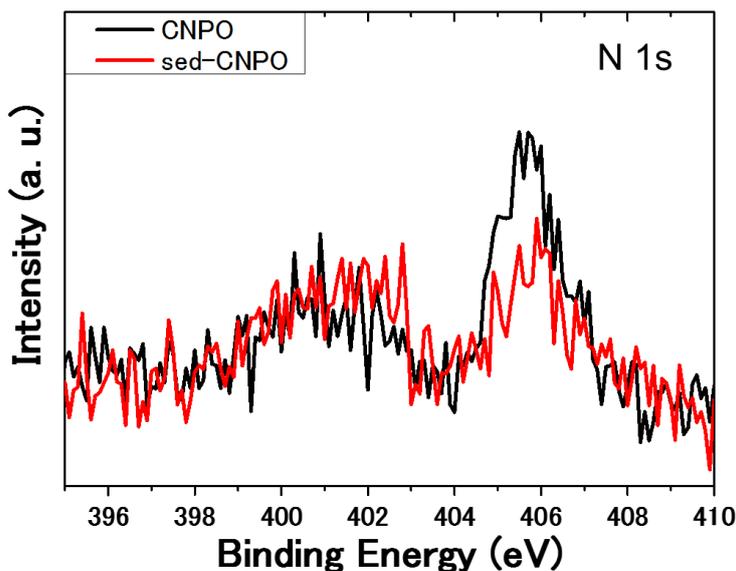


図 4.8 sed-CNPO の N 1s スペクトル

4.4.4 紫外可視吸収分光測定

< CNPOaq >

CNPOaq は極大吸収の無いブロードな UV-vis スペクトルを示した(図 4.9)。CNPO 表面には様々な官能基による結合状態が複数存在するため、芳香族分子のような特定の結合状態に対応するシャープな吸収ピークが現れずブロードになったと考えられる。

< sed-CNPOaq >

sed-CNPOaq の UV-vis スペクトルは CNPO よりも吸収端が長波長側にあり、231 nm に極大吸収を示した(図 4.10)。231 nm は酸化された炭素材料の C=C 結合に起因する $\pi-\pi^*$ 遷移[43-45]である。

CNP は極大吸収が 255 nm であり、sed-CNPO は極大吸収が 22 nm ブルーシフトした。これは、CNP は酸化されていないことに対して、sed-CNPO は酸化されたことで π 電子ネットワークが局在化されたことに起因する。また、CNPO および sed-CNPO には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)も含まれている可能性がある。

sed-CNPO のみ極大吸収が存在する理由は、4.4.3 節で述べた様に上澄みに存在する sp^3 性の高い小さな CNPO が水洗によって除去され、沈殿物に存在する sp^2 性の高い大きな CNPO が相対的に増加することで、溶液中の sp^2 性が増加したためと考えられる。試料の元は同じであるため、CNPOaq にも 231 nm の極大吸収波長成分は含まれると考えられる。しかし、UV-vis 測定は検出感度が高く、XPS 測定では検出できなかった程の残留硝酸や、CNPO 表面から剥離した一部の PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs) などの吸収係数の高い物質が存在するため、相対的に全体の強度が低くなる。そのため、見た目上極大吸収が存在しないように見えると考えられる。

< バブリング水溶液 >

バブリング水溶液の UV-vis スペクトルは原料の硝酸と同様の結果を示した(図 4.11)。これは還流中に蒸発した硝酸が Ar によって運ばれたためと考えられる。

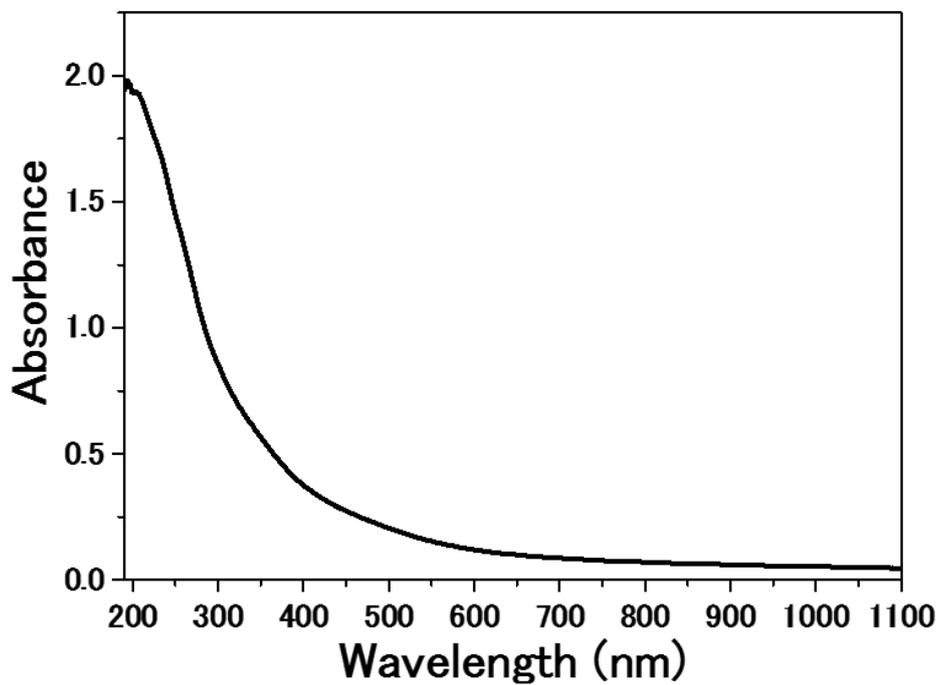


図 4.9 CNPOaq の UV-vis スペクトル

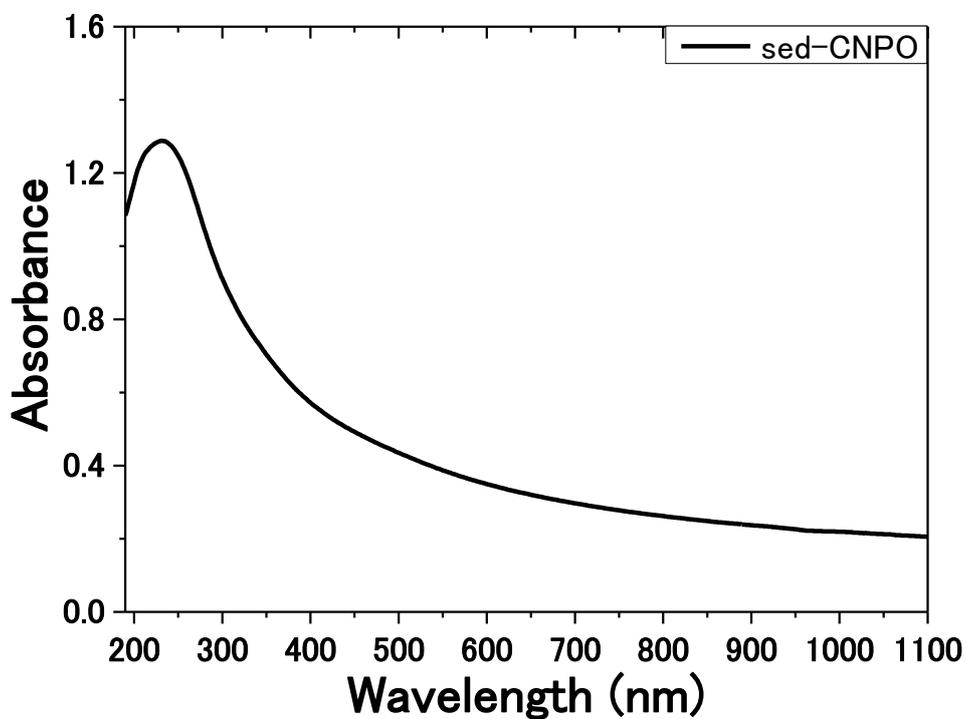


図 4.10 sed-CNPOaq の UV-vis スペクトル

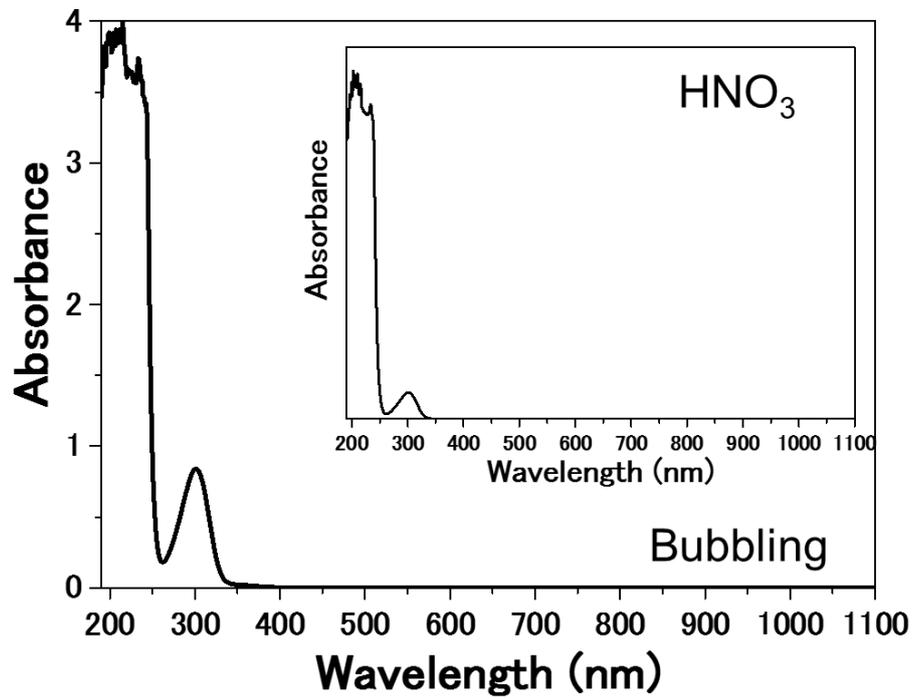


図 4.11 バブリング水溶液および硝酸の UV-vis スペクトル

4.4.5 フーリエ変換赤外分光測定

CNPO の IR スペクトルは CNP と異なり、複数のピークを示した(図 4.12)。約 2920 cm^{-1} および 2850 cm^{-1} はアルカンの伸縮振動、約 1699 cm^{-1} は C=O および COOH、約 1558 cm^{-1} は C=C、約 1425 cm^{-1} は N=O、約 1204 cm^{-1} は C-O-C、OH などの酸素系の結合に起因する。また、一般的な炭素材料は 2.6 項で述べた様にベースラインが斜めなるが、CNPO は黒い粉末にも関わらずその傾向が現れなかった。これはハニカム構造特有の長い π 共役が酸化処理によって破壊されたことを示している。

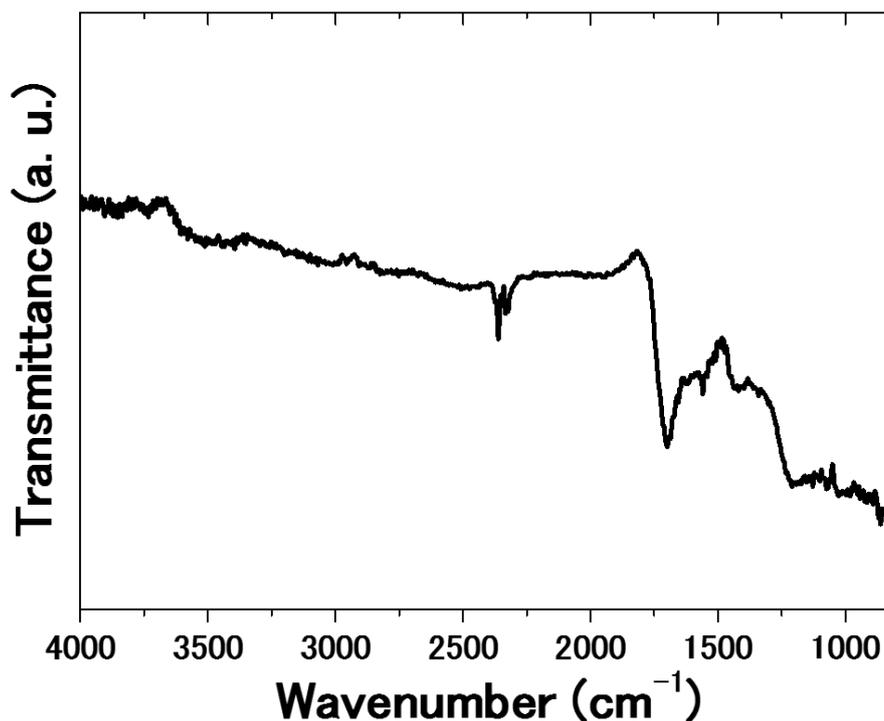


図 4.12 CNPO の IR スペクトル

4.4.6 フォトルミネッセンス測定

< CNPOaq >

PL マッピングから、CNPOaq の蛍光波長は約 400—600 nm、励起波長は 250—400 nm であることを示した(図 4.13)。また、励起波長 475 nm 付近かつ蛍光波長 500—550 nm の領域にも PL を示しているが、これはキセノンの輝線が蛍光物質に反映されているため正確なピークと判断することができない。したがって以降の励起波長については 400 nm 以下を扱う。

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 4.14)。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。励起スペクトルは 250—400 nm の範囲で規則性を示すことはなく、蛍光波長によって複雑に変化していることが示された(図 4.15)。

< バブリング水溶液 >

バブリング水溶液は PL が存在することが示された(図 4.16)。蛍光色は黄色であり、蛍光スペクトルでは CNPO と同様の箇所にピークが存在することを示した(図 4.17)。しかし、各ピーク間の強度比は異なっている(図 4.17)。また、硝酸のみでは蛍光を示さなかった。

溶液内には硝酸の蒸気と共に CNPO の一部が運ばれたと考えられるが、UV-vis スペクトルでは CNPO の痕跡が無く、溶液の色は無色透明であるため、運ばれた量はごく僅かであると考えられる。また、運ばれた物質は水に可溶であり、低沸点かつ Ar で運ばれるため、CNPO 表面から完全に剥離することで生成した官能基が結合している水溶性の小さな PAHs と考えられる。

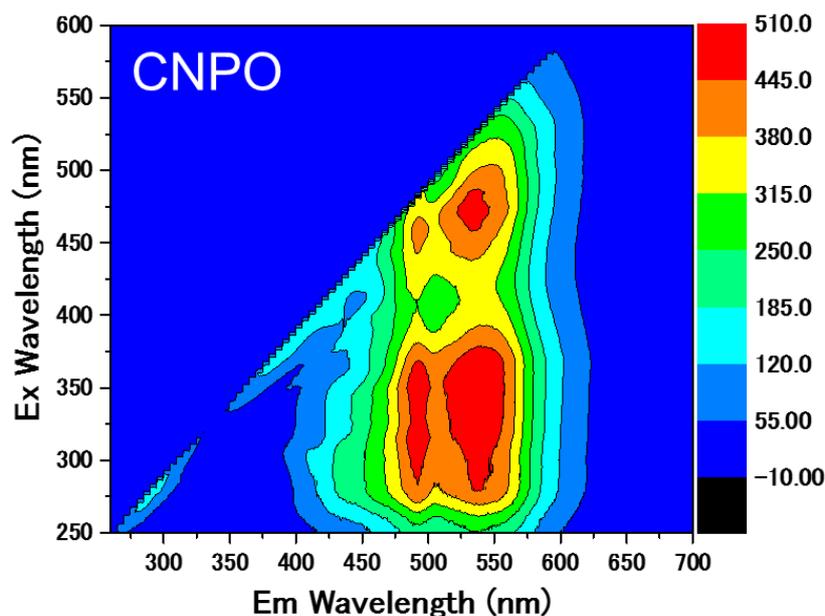


図 4.13 CNPOaq の PL マッピング

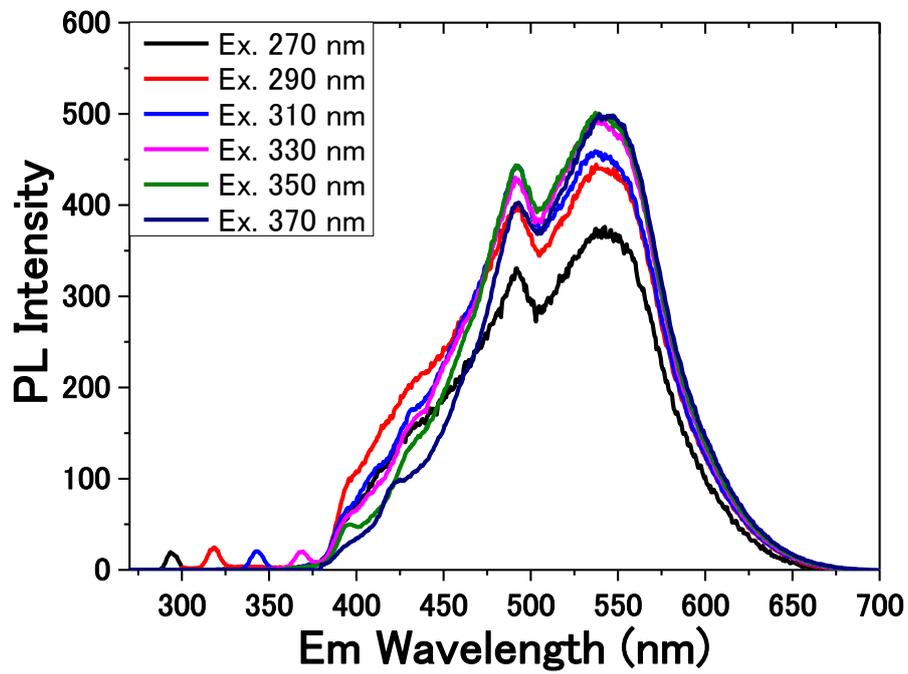


図 4.14 CNPOaq の各励起波長における蛍光スペクトル

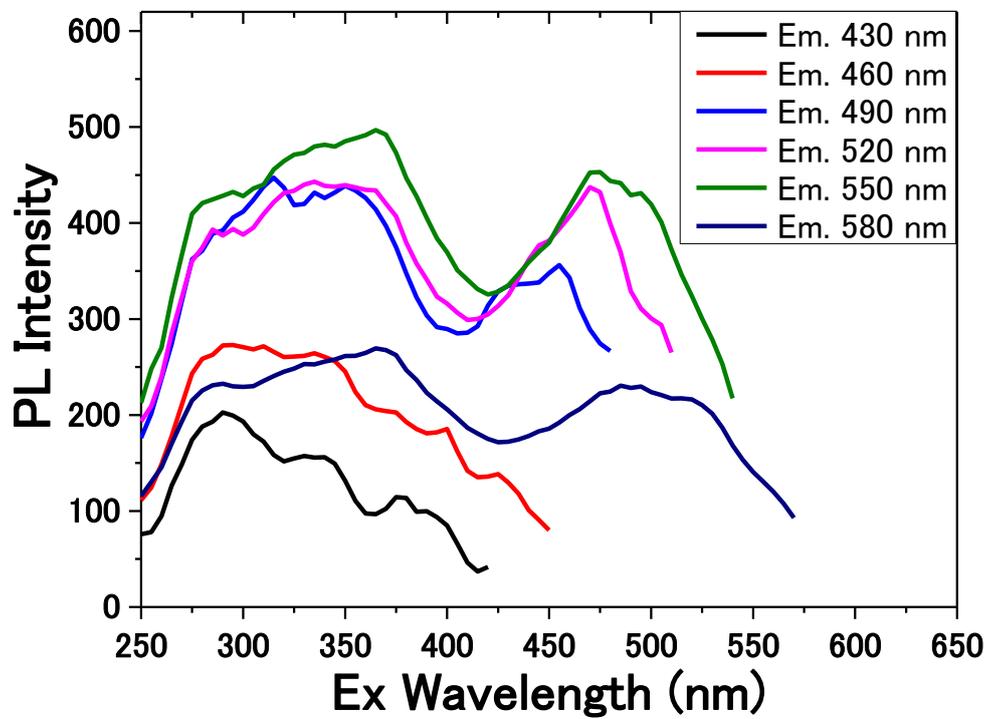


図 4.15 CNPOaq の各蛍光波長における励起スペクトル

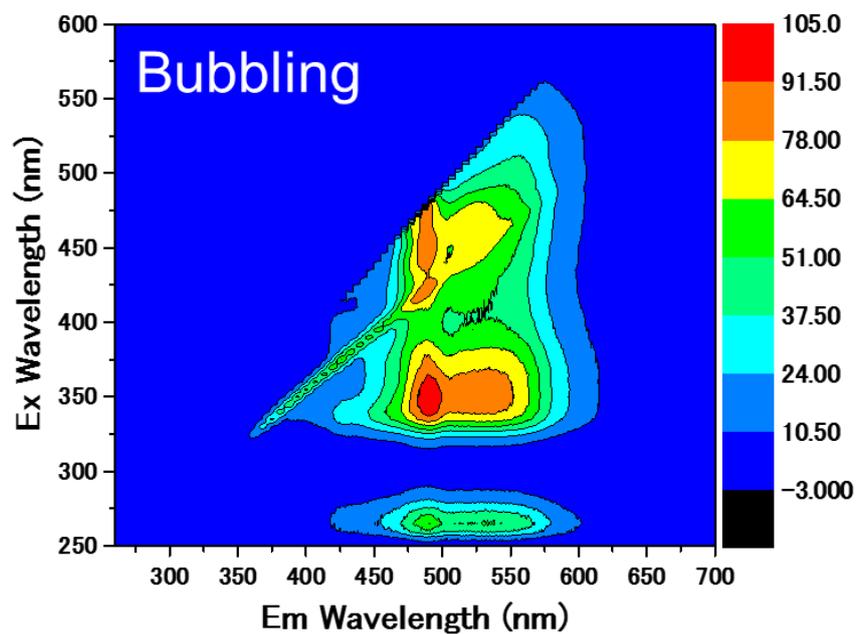


図 4.16 バブリング水溶液の PL マッピング

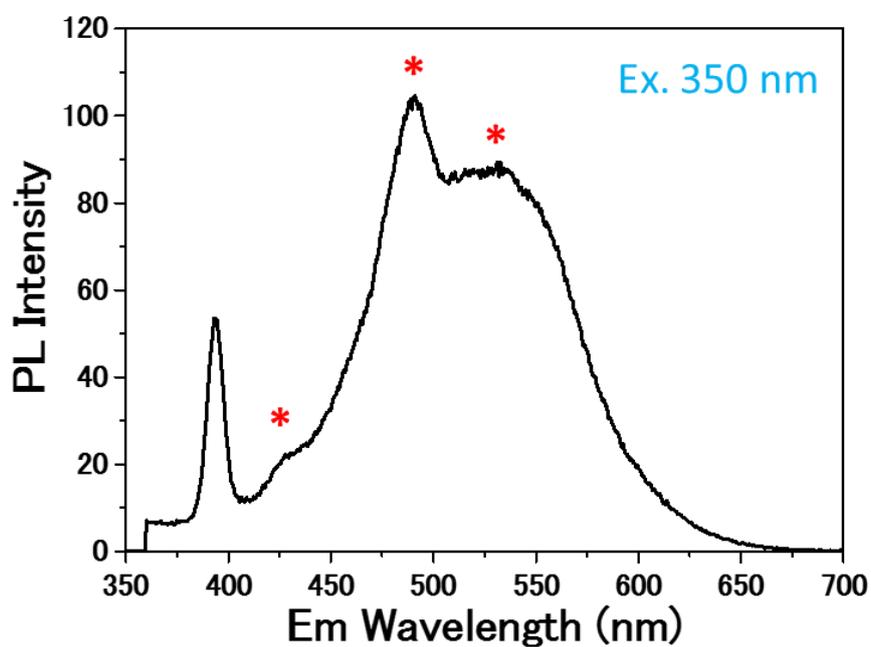


図 4.17 バブリング水溶液の蛍光スペクトル

4.4.7 光学写真

前駆体である CNP(PEGaq 中)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、CNPO は黄色の蛍光を示した(図 4.17,18)。蛍光灯下では CNPO 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、UV-vis スペクトルでは顕著に現れなかった 300 nm 付近の $n-\pi^*$ 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 4.17 蛍光灯下の光学写真(左：CNPaq、右：CNPOaq)



図 4.18 紫外線下の光学写真(左：CNPaq、右：CNPOaq)

第5章 サイズ分離処理

5.1 カーボン量子ドットのサイズ分離

量子ドットにおいて最も重要な要素は粒子のサイズ制御である。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いる。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作製するタイプであり、もう 1 つは作製した後に適切な方法によって分離するタイプである。

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[46,47]、高速液体クロマトグラフィー[48]、電気泳動[28]、透析[49]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。

5.2 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 CNP の作製が困難であるため、後処理によってサイズ分離を行った。CNP に対してサイズ分離を行っても PL 特性を示さなかったため、サイズ分離は CNPO に対して行った。また、本章のサイズ分離における『サイズ』は sp^2 ドメインサイズではなく、CNPO 全体の『粒子サイズ』を指す。行った分離処理は超音波、透析、ろ過の 3 種類である。

超音波処理は CNPO の凝集が緩和され、粒子サイズ分布が拡張されることに起因したスペクトル変化に期待して試みた。粒子サイズ分布が広がるとスペクトル幅が広がることや特定サイズの粒子が増加(減少)することで特定の波長が強く(弱く)検出されることなどに期待できる。

透析処理はエチレンラップを使用する簡易な手順を用いた。溶液中の分子レベルの溶媒物質と凝集した CNPO 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。

ろ過処理は CNPO のサイズ変化に起因した蛍光スペクトルの変化に期待して試みた。4 章より、酸化度は大きな粒子が低く、小さな粒子は高いと考えられるため、これをより精密に分離することでスペクトルの変化が生じるか検討した。

5.3 超音波処理

図 5.1 に超音波装置の模式図を示す。CNPOaq (20 mL)をスピッチ管に入れ、ナノラプター(NR-350、コスモバイオ製)に設置した。ナノラプター内の水温管理装置(クールライン CLS301、ヤマト科学製)によって超音波照射中の水温設定を 25°Cにした。ナノラプターの超音波出力は M1 に設定し、2 時間超音波を照射した。その後、時間経過による凝集を防ぐため、直ぐに PL 測定を行った。

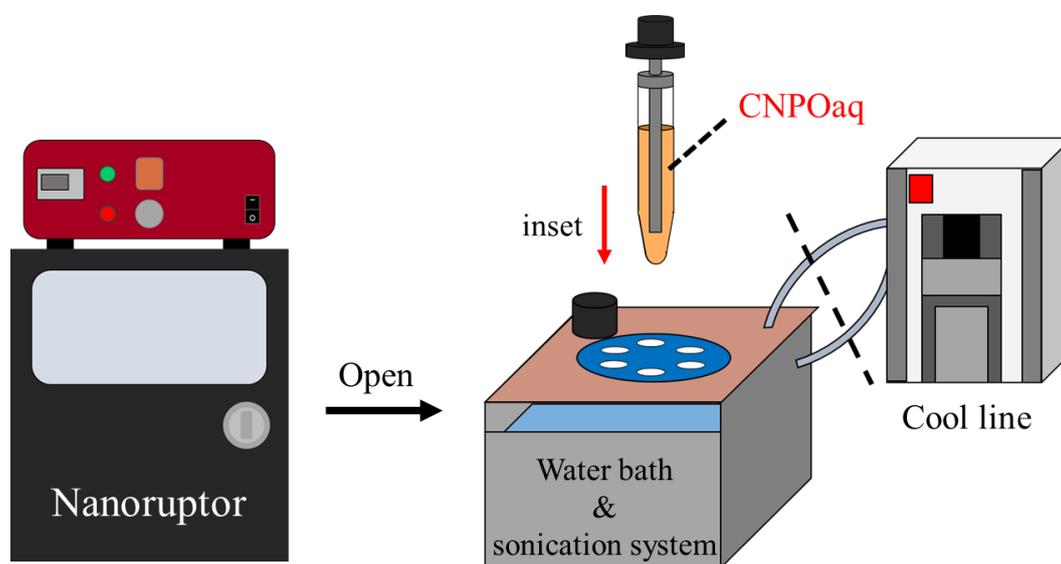


図 5.1 超音波装置の模式図

5.3.1 フォトルミネッセンス測定

PL マッピングから超音波処理前後において励起、蛍光スペクトル共に顕著な変化はみられなかった(図 5.2)。励起波長 275 nm と 350 nm における蛍光スペクトルも超音波照射前後でスペクトル形状は類似していた(図 5.3)。

変化した点は、超音波処理後は僅かに蛍光強度が増加していた点である。この蛍光強度は、超音波処理前後においてスピッチ管内の溶液濃度は等しいため、2.7 項で述べた様な濃度問題は無視することができ、絶対値で比較することができる。蛍光強度の増加は、超音波処理によって CNPO の蛍光スペクトルが顕著に変化するほどのサイズ分布変化は起きていないが、本来凝集によって PL 不活性であった CNPO が分散することで、PL 活性を示し、その粒子の絶対量が増加したことに起因すると考えられる(図 5.4)。また、凝集が緩和したことによって PL 活性部位の表面積が増加したためとも考えることができる。

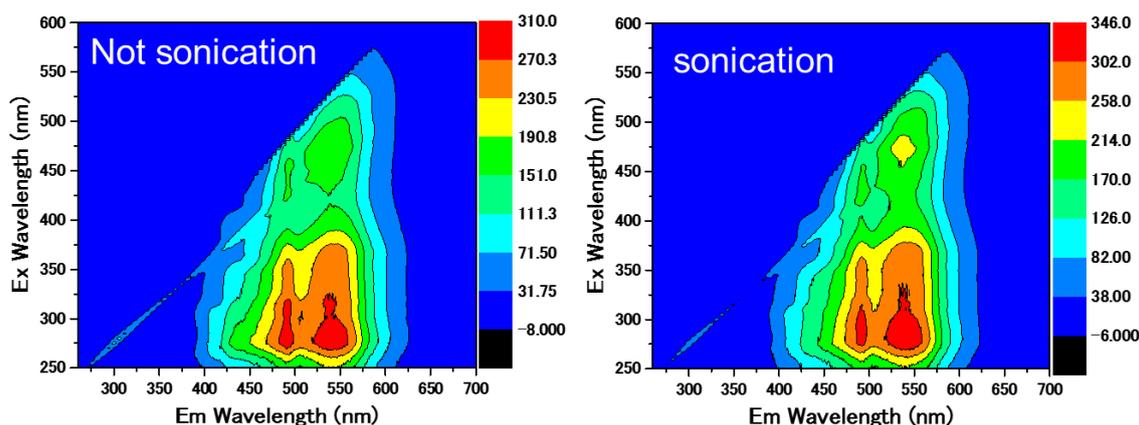


図 5.2 CNPOaq の超音波前後の PL マッピング

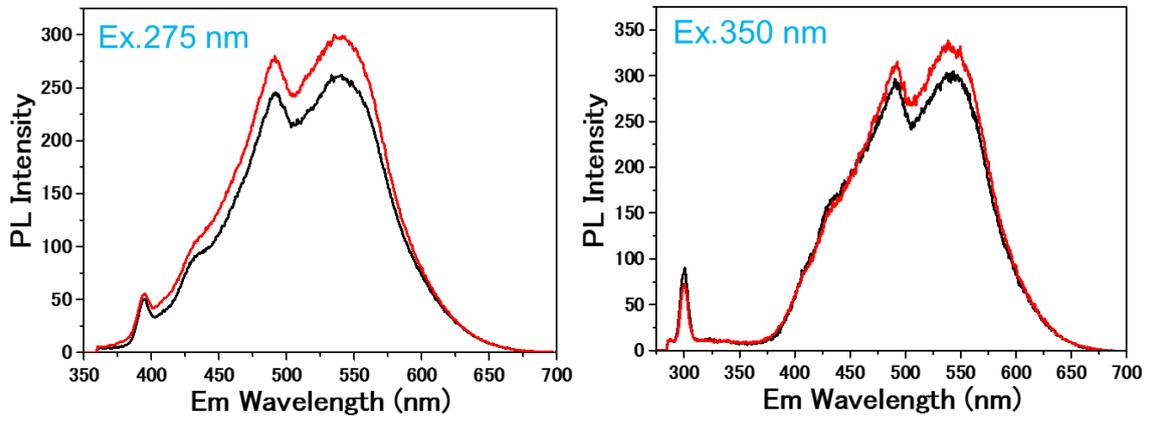


図 5.3 CNPOaq の超音波前後の蛍光スペクトル(黒線：処理前、赤線：処理後)

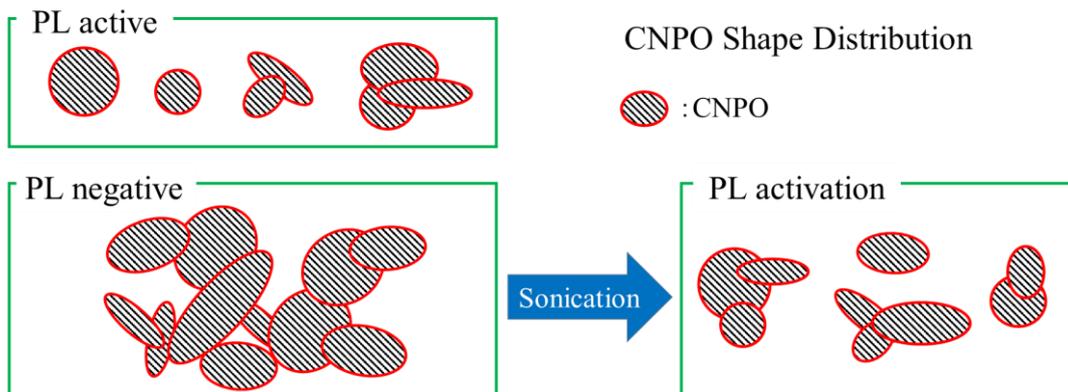


図 5.4 超音波処理による蛍光強度の増加

5.4 透析処理

透析実験の模式図を図 5.4 に示す。CNPOaq(20 mL)をポリエチレンラップに包み、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。

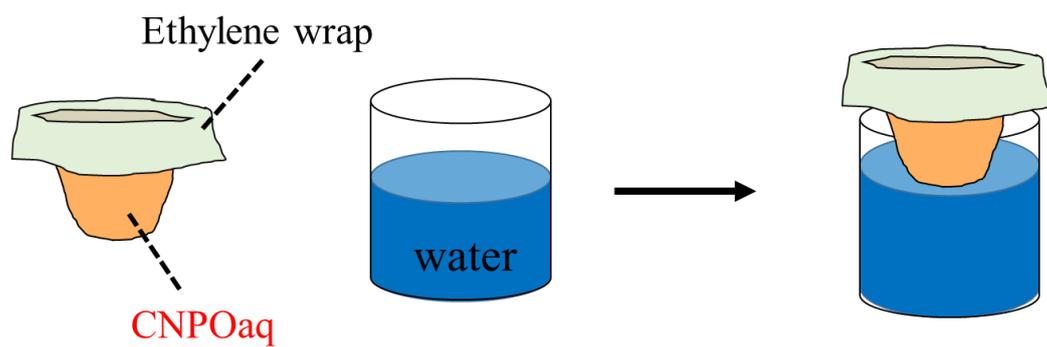


図 5.4 透析実験の模式図

5.4.1 フォトルミネッセンス測定

どちらの試料も PL を示したことから、エチレン膜を溶媒物質あるいは CNPO が通過していることが示された(図 5.5)。PL マッピングから、ラップ内とビーカー内の蛍光強度が異なるため、溶液内の PL 活性の物質に偏りがあると考えられる。そのため、2.7 項で述べた様に、蛍光強度は相対強度比較になる。本実験において濃度が異なることは、定常状態ではないことを示している。これは浸透圧や膜の細孔サイズ、静置時間などを具体的に考察していないためである。蛍光スペクトルは蛍光波長 490 nm の強度でノーマライズした。ラップ内とビーカー内の溶液で蛍光波長 540 nm の相対強度(基準を 540 nm にすれば 490 nm の強度)が僅かに異なることを示した(図 5.6)。

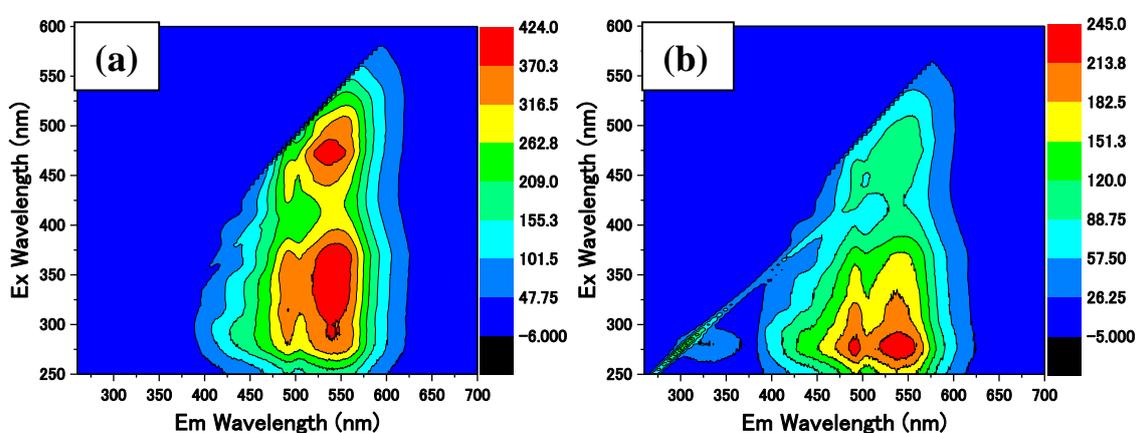


図 5.5 透析前後における PL マッピング { (a)ラップ内溶液、(b)ビーカー内溶液 }

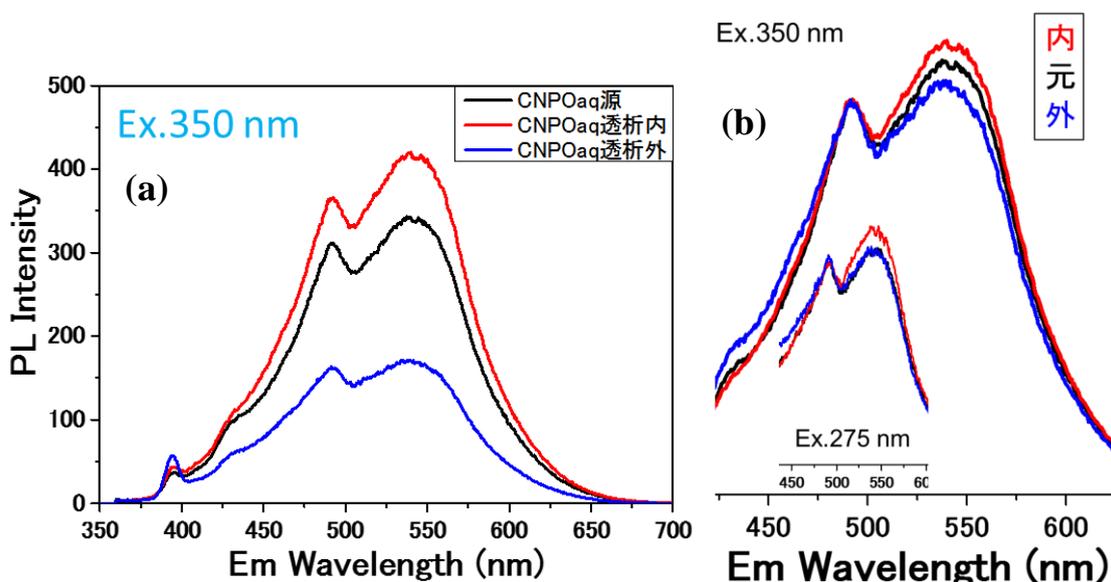


図 5.6 透析前後の蛍光スペクトル { (a) 励起波長 350 nm における蛍光スペクトル、(b) (a)を蛍光波長 490 nm の強度でノーマライズした励起波長 275、350 nm における蛍光スペクトル }

5.5 ろ過処理

図 5.7 にろ過処理実験の模式図を示す。分離膜に細孔径が 25 nm のエステル膜を用いて、CNPOaq(任意量)をシリンダーに設置し、押し出すように分離した。分離後はろ液と、ろ紙上に残った残渣を分取し、残渣は蒸留水に再分散させた。

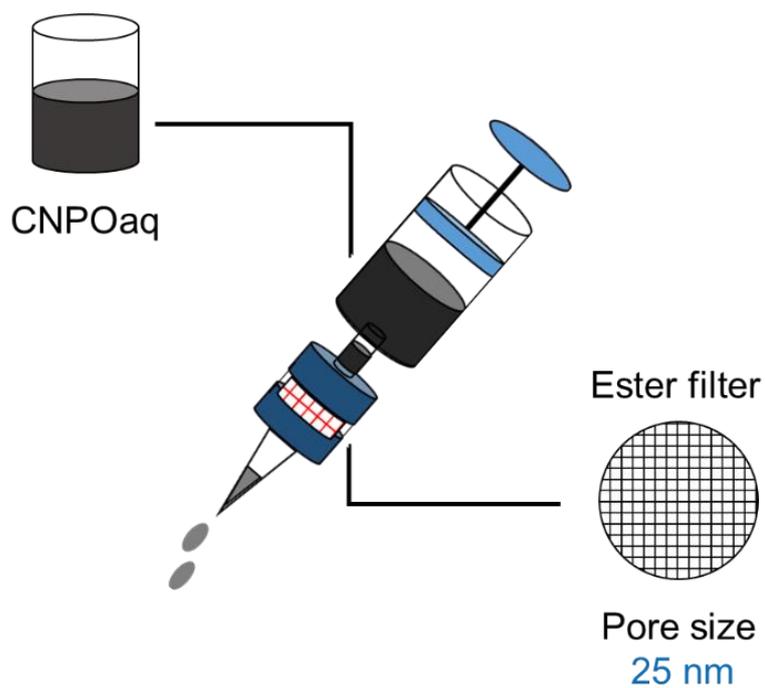


図 5.7 ろ過処理の模式図

5.5.1 透過型電子顕微鏡による観察

表 5.1 に各試料のサイズ分布を示した。残渣は 10—100 nm のサイズ分布であり、ストラクチャーも観察されたことから CNPO と類似した状態である(図 5.8)。ろ液は 50 nm 以下の粒子のみが存在し、特に約 10 nm の粒子が多く観察できた(図 5.9)。細孔径が 25 nm の膜を使用しているため、それを越えたサイズの粒子は TEM グリッド上で凝集したものと考えられる。その凝集した粒子は CNPO の場合よりも少なかった。

以上より、ろ過処理のサイズ分離は 25 nm 以下の粒子(ろ液に含有)と、それ以外のサイズ(残渣)を分離する効果と判断できる。

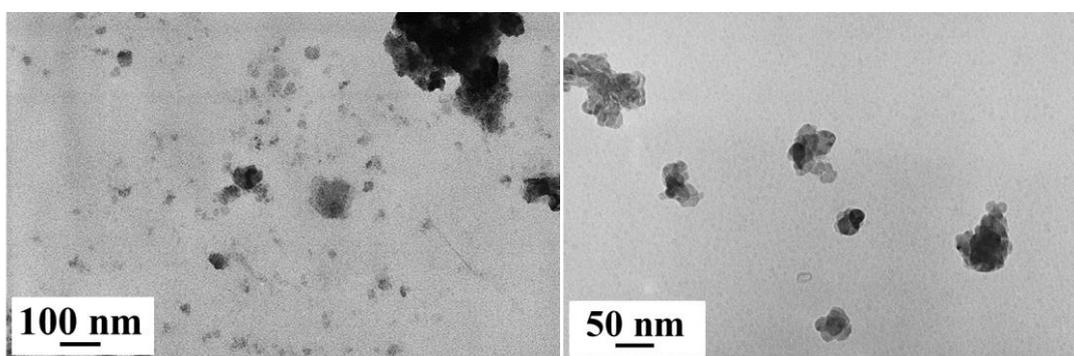


図 5.8 残渣の TEM 像

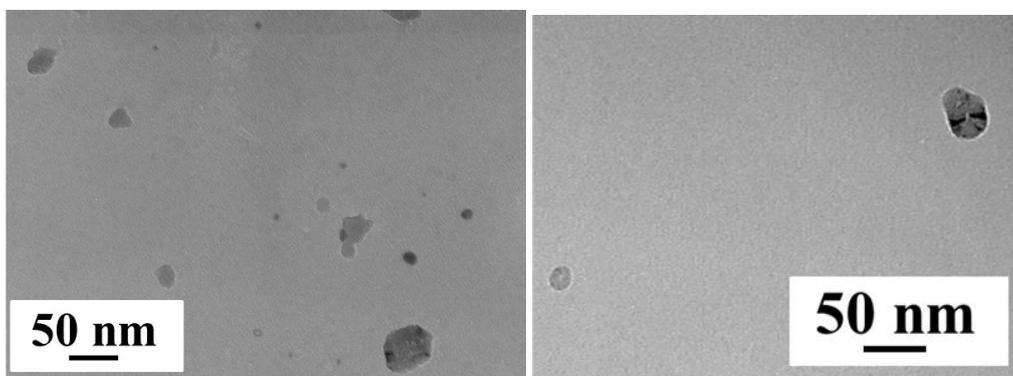


図 5.9 ろ液の TEM 像

	CNPOaq	Filtrate	Residue
Particle size (nm)	10—100	10—25	10—100

表 5.1 ろ過処理後の各試料の粒子サイズ

5.5.2 紫外可視吸収分光測定

UV-vis スペクトルは、ろ液と残渣で異なっていた(図 5.10)。ろ液は CNPOaq で観察された UV-vis スペクトルと類似している。一方、残渣は 231 nm に極大吸収がみられ、これは sed-CNPO の UV-vis スペクトルと類似している。また、ろ液は蛍光灯下で黄色の溶液だが、残渣は黒色の溶液である。したがって、5.5.1 節で述べたサイズ以外の違いは、残渣は酸化度の低い CNPO が比較的多く存在し、ろ液は酸化度の高い CNPO や PAHs などが存在していると考えられる。

CNPOaq と残渣のサイズ分布が類似した原因は、分離膜の細孔に凝集した粒子が詰まり、一定時間処理を行うことで分離能が低下したためと考えられる。その結果、残渣は必然的に粒子が多くなり、粒子のサイズ分布は CNPO と類似したものになる。相違点は、残渣は CNPO よりも小さな粒子および PAHs が少ないことである。それらはろ液へ移動したためである。

UV-vis スペクトルの極大吸収波長の有無は、4.4.4 節で述べた様に sed-CNPO と同様に残渣は比較的酸化されていない粒子が多いためと考えられる。そのため、残渣は極大吸収が存在し、ろ液は溶液中に含まれる物質の吸収係数の差で見た目上極大吸収が無くなったと考えられる。

以上から、ろ過処理は 4.3.4 節の水洗処理の考察に粒子サイズ概念が追加されたものと考えられる。残渣は酸化度の低い大きな粒子と比較的少量で酸化度の高い小さな粒子が共存している。一方、ろ液は酸化度が高く小さな粒子および PAHs などが含まれると考えられる。

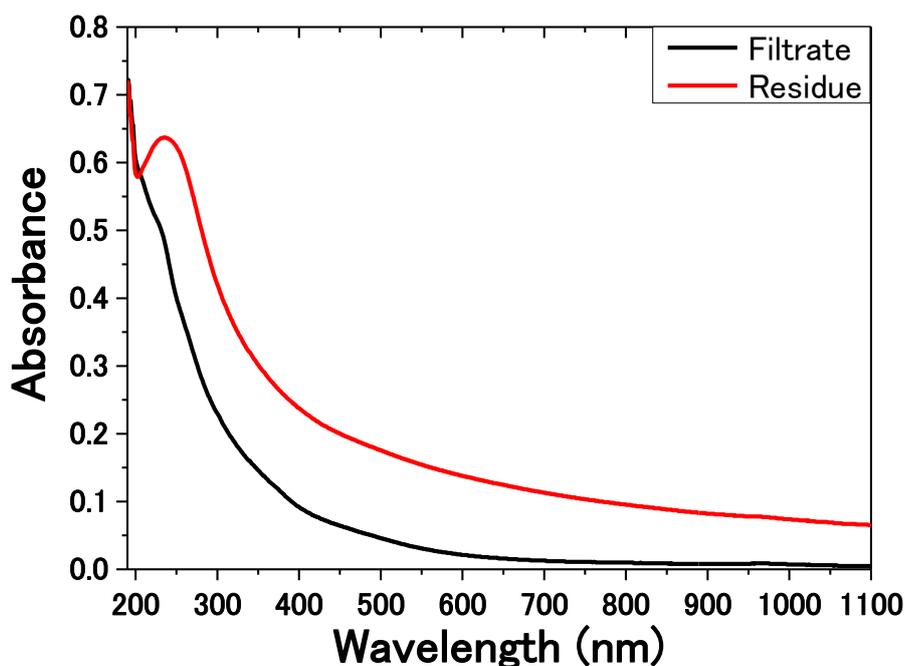


図 5.10 ろ過処理前後の UV-vis スペクトル

5.5.3 フォトルミネッセンス測定

PL マッピングから蛍光領域に顕著な変化はないが、蛍光強度が大きく異なることがわかる(図 5.11,12)。この違いは 2.7 項で述べた様に PL 活性物質の濃度や PL 活性部位の量、あるいはその量子収率の差などがろ過処理によって生じたものである。

蛍光スペクトルから蛍光波長 490 nm および 540 nm の相対強度が異なることを示した(図 5.13,14)。したがって、5.5.1 節の TEM 観察および 5.5.2 節の UV-vis 測定の結果、から、この違いは酸化度および粒子サイズ、またはそれら粒子の絶対量の違いに起因すると考えられる。しかし、ろ過処理前の CNPOaq とろ液は蛍光強度比に顕著な違いが現れなかった。UV-vis スペクトルの結果も類似した結果であったことから、ろ液で示された蛍光スペクトルの形状は、CNPO の絶対量との関係性が低いと考えられる(ろ液は CNPO が少ないため)。この結果は 4.3.6 節のバブリング溶液の蛍光スペクトルと共通した関係があると考えられる。

ろ液と残渣の蛍光スペクトルは、蛍光波長 490 nm の強度でノーマライズすると蛍光波長 540 nm の強度比に顕著な差が現れた。これは CNPO の絶対量および酸化度に起因していると考えられる。PAHs 量は少ないため、540 nm は PAHs ではなく純粋な CNPO 表面に起因した蛍光と考えることができる。加えて、540 nm 付近はろ過前後で 20 nm ほどレッドシフトしており、このシフトはドメインサイズの変化と考えられることから 540 nm は CNPO 表面由来の蛍光と考えられる。

PL 活性物質が CNPO の sp^2 ドメインと仮定すると、残渣は CNPO が多い状態にも関わらず強度が低いいため、大きな粒子または酸化度の低い粒子は sp^2 ドメインの局在化が進行しておらず、光りにくいことを示している。これは 5.3 項で述べた超音波の凝集緩和によって蛍光強度の増加した結果から裏付けることができる。この結果に対しては、実際のろ液および残渣の sp^2 ドメインサイズを測定することで証明したいが、ドメインサイズの測定は困難である。理論的に考えるならば、残渣はろ液の蛍光スペクトルからレッドシフトしたことから、ろ液よりも sp^2 ドメインサイズは大きいと推測される。

PL 活性部位が CNPO 表面の官能基と仮定すると、残渣はろ液より CNPO の表面官能基量が少ないため、強度が低下したと考えられる。

PL 活性部位が官能基化された PAHs と仮定すると、残渣は PAHs の量がろ液よりも少ないことから、強度が低下したと考えられる。

量子収率の場合は、実際に何の官能基がどのような電子構造をとっているか不明であり、かつ sp^2 ドメインサイズ別の量子収率も実証することはできない。しかし、CNPO とろ液の UV-vis スペクトルおよび蛍光スペクトルが類似したこと、4.4.6 節のバブリング水溶液の蛍光から、少なくとも PAHs 由来の量子収率は sp^2 ドメインよりも高いと推測できる。

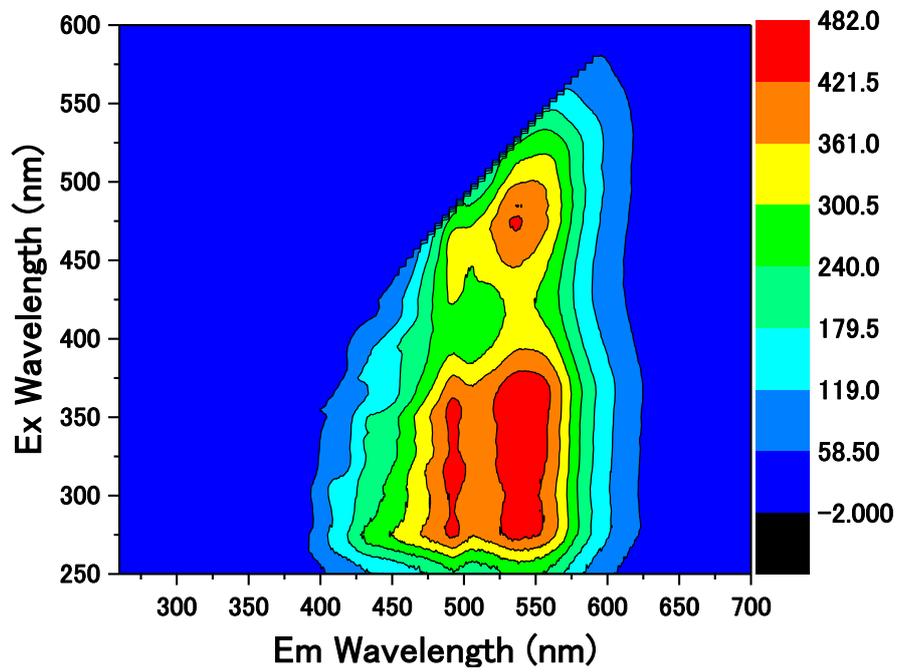


図 5.11 ろ液の PL マッピング

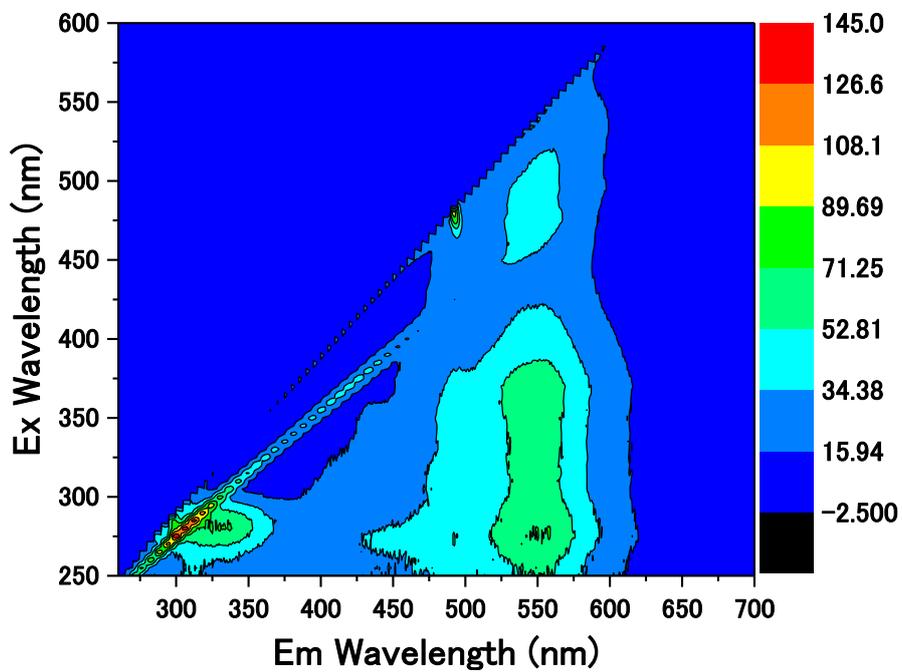


図 5.12 残渣の PL マッピング

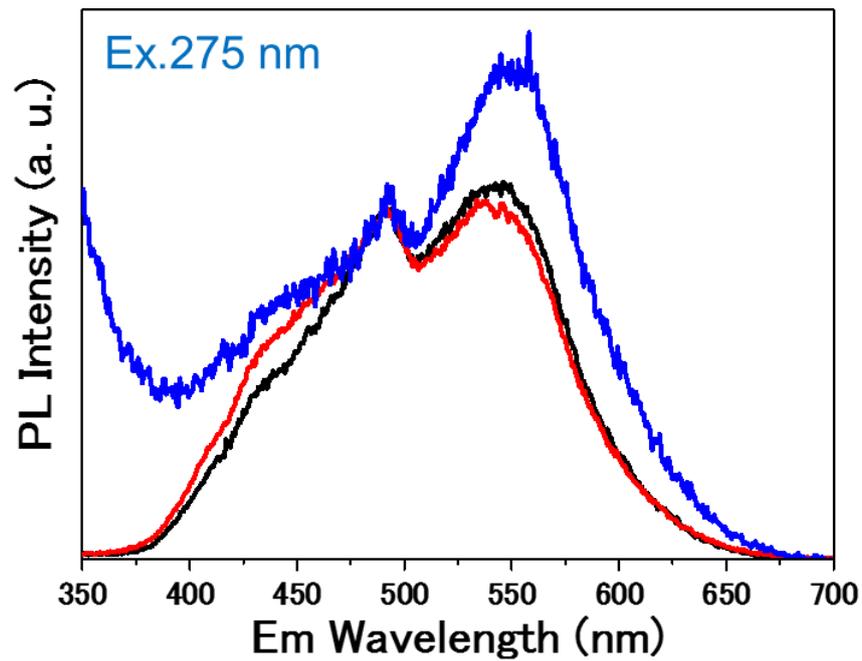


図 5.13 励起波長 275 nm における、ろ過処理前後の蛍光スペクトル
 {黒：CNPOaq(ろ過処理前)、赤：ろ液、青：残渣 (蛍光波長 490 nm でノーマライズ)}

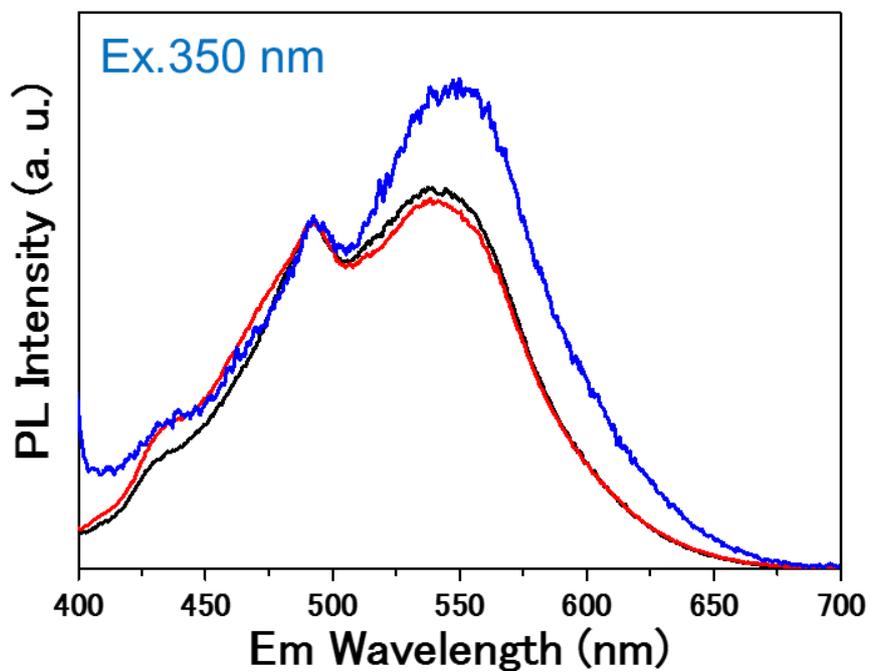


図 5.14 励起波長 350 nm における、ろ過処理前後の蛍光スペクトル
 {黒：CNPOaq(ろ過処理前)、赤：ろ液、青：残渣、(蛍光波長 490 nm でノーマライズ)}

5.4.4 光学写真

蛍光スペクトルの違いから想定される PL 色の変化が観察できた(図 5.15)。2 枚の写真は別の日に実験を行ったものであり、この結果の再現性を示している。

残渣は蛍光波長 490 nm に対して 540 nm の蛍光強度が高いため、橙色に見える。対して、ろ液は黄色に見える。これまでの結果から、蛍光波長 540 nm 付近は CNPO 由来の PL が優勢であることが予想できる。そのため、CNPO の少ないろ液は蛍光波長 540 nm の強度が相対的に低くなる。しかし、5.5.3 節で述べた様に、ろ液はろ過処理前の CNPOaq と比べ強度に顕著な差がなく、バブリング溶液も類似した蛍光スペクトルを示したため、蛍光波長 540 nm 付近には CNPO 由来とは別の要素も含まれており、それは官能基および PAHs によるものと考えられる。

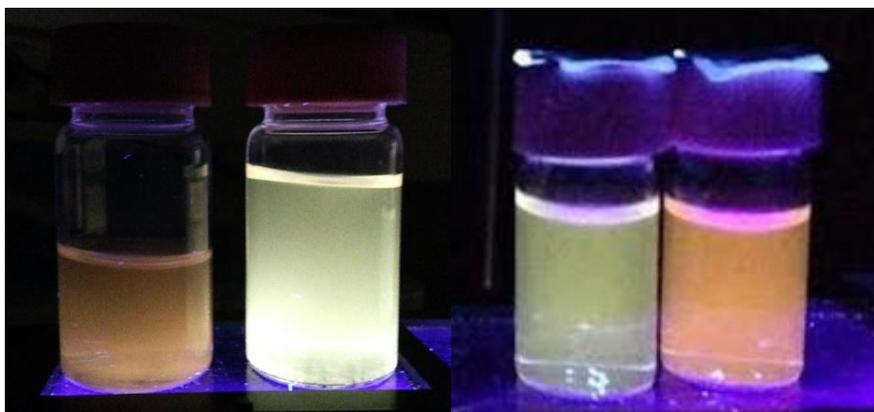


図 5.15 紫外線下(365 nm)の残渣(橙色)とろ液(黄色)の光学写真

第6章 加熱処理

6.1 酸化炭素材料の加熱処理

一般的に加熱処理は、ヘテロ原子の除去や5員環、7員環、ダングリングボンドなどによる欠陥を修復する効果があり、結晶性を高める手段として用いられる。その際、 H_2 や N_2 、 CO 、 Ar などの不活性、還元性ガスあるいは真空が用いられる。ガス種によって得られる効果が異なるが、加熱温度は一般的に $1000^\circ C$ 以上の高温である。

R. K. Biroju ら[50]は GO や rGO を初めとする様々な炭素材料の示差熱(DTA)、熱重量(TGA)分析結果を報告している。酸化されていない炭素材料に比べて酸化されたものは $160\text{--}170^\circ C$ 、 $200\text{--}240^\circ C$ 、 $310\text{--}330^\circ C$ など複数の低い温度帯において質量が減少していることが示された(図 6.1)。これは表面官能基の種類によって分解温度に差があることを示している。

H. K. Jeong ら[51]は $100^\circ C$ 付近を水の蒸発、 $200^\circ C$ 付近をヒドロキシル基、それより高い $230^\circ C$ 付近を主にカルボキシル基の分解と報告している。またヒドロキシル基がエポキシ基などに変換されることも報告している。

官能基はベーサル面やエッジ、あるいは層の内部か表面など、付加している場所の状態によって分解する温度が異なり、各ピークを細かく帰属させることは難しい。しかし、結晶性の高い sp^2 構造は $500^\circ C$ 以上の比較的高温でなければ分解しないため、それよりも低温側における質量の減少は官能基が優先的に分解していると判断できる。

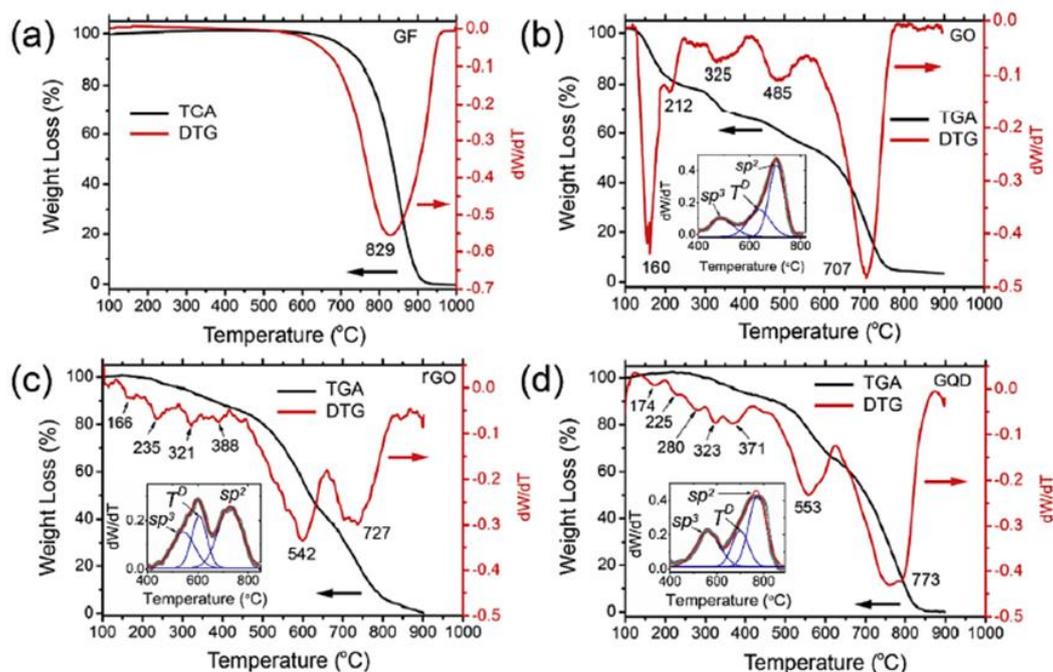


図 6.1 様々な炭素材料の TGA/DTG 分析の結果[50]

6.2 加熱処理の目的

5章のろ過処理の結果、全体の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、短波長側の蛍光を得ることには至らなかった。そこで本研究はCNPOの表面状態を加熱処理によって変化させることを試みた。官能基の変化にともない sp^2 および sp^3 ドメインの状態が変化すると考えられるため、蛍光スペクトルに顕著な変化が現れることが期待できる。

還元剤を用いる方法は、材料に窒素原子がドーピングされる場合や、還元剤とナノカーボンが結合することで予期しないPL特性が生まれる可能性がある。加熱還元は収率が低いという欠点があるが、添加物が無いため不純物の発生がなく、CQDとして正しいPL特性が考察しやすい利点がある。

6.3 U字管加熱処理および結果

図6.2に加熱処理実験の模式図を示す。CNPO-NH₄NO₃を適量(潮解性のため実質量は不明)U字管に入れ、オイルバスに設置した。片口からArを流しながら2時間加熱を行った。この際、Ar流入口は完全に封じていないため、少量の空気が侵入している。加熱温度は120°Cから20°C間隔で200°Cまで変化させた。加熱後はAr流出口の上部に白色結晶のNH₄NO₃が析出しているため、U字管底部の加熱されたCNPOと可能な限り混ぜられないよう取り除いた。加熱後のU字管は室温まで冷やした後、管内に蒸留水を10—30 mL程入れ、試料を回収した。

加熱したCNPO-NH₄NO₃を蒸留水に溶かすと黒い沈殿物が生成していた。加熱前にも少量の沈殿物は存在したが、それを上回る沈殿量が観察された。沈殿量は120—160°Cが多く、180°C以上からは少なくなった。また、CNPO-NH₄NO₃から昇華するNH₄NO₃の量は加熱温度140°C以上から増加する傾向であった。

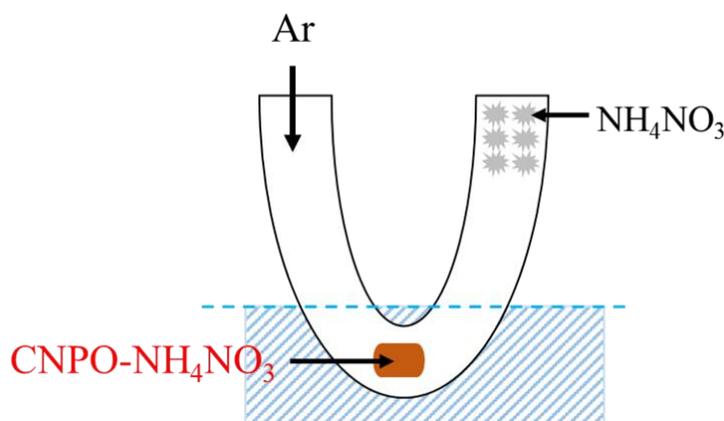


図 6.2 加熱実験装置の模式図

6.4 生成物の評価

6.4.1 紫外可視吸収分光測定

加熱した $\text{CNPO-NH}_4\text{NO}_3$ は、いずれの加熱温度においても同じ UV-vis スペクトルを示した(図 6.3)。この UV-vis スペクトルは原料の硝酸の形状と一致しており、取り除けなかった NH_4NO_3 あるいは試料中に残留していた NH_4NO_3 が溶解しているため一致したと考えられる。また、加熱前の $\text{CNPO-NH}_4\text{NO}_3$ もこれらのスペクトルと一致している。したがって、 NH_4NO_3 が含む全ての UV-vis スペクトルにおいて CNPO の吸収は必ず存在するが、その量が少ないことに加え硝酸イオンの吸収係数が高いため、見た目上存在しないようなスペクトルを示したと考えられる。

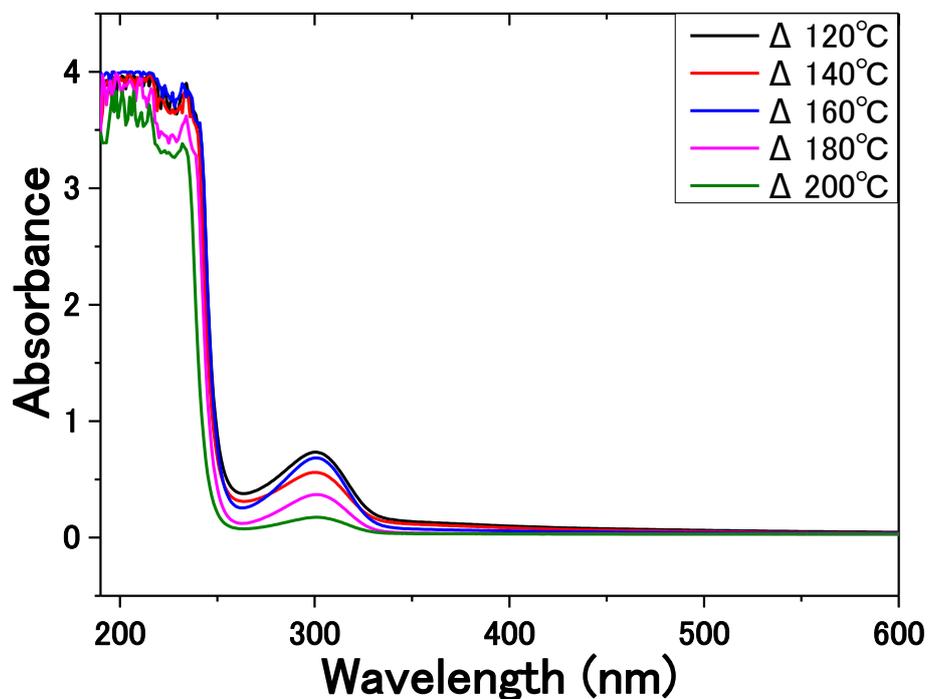


図 6.3 $\text{CNPO-NH}_4\text{NO}_3$ の各加熱温度における UV-vis スペクトル

6.4.2 フォトルミネッセンス測定

< 加熱前の CNPO-NH₄NO₃ >

加熱前の CNPO-NH₄NO₃ は CNPOaq と類似した PL マッピングであるが、励起波長 300 nm 付近に対応する蛍光強度が低下していた(図 6.4,5)。これは硝酸イオンがクエンチャーとして作用しているためである。実際に、4 章で作製した CNPOaq に純粋な NH₄NO₃ を入れ、PL 測定をすると、励起波長 300±10 nm における蛍光強度が極端に低下したことが確認できた(図 6.6,7)。また、硝酸の UV-vis スペクトルの極大吸収波長が 300 nm であり、消光した波長範囲と一致することからもクエンチ効果を裏付けられる。

4.4.6 節で示した CNPOaq や 5.5.3 節で示したろ液および残渣の PL マッピングは励起波長 300 nm における蛍光強度が顕著に減少していないことから、4.3.1 節で述べた様な NH₃ で中和せず加熱することで溶媒を除去した CNPO 系の試料中にはマッピングに影響を与える度の硝酸イオンは存在しないと考えられる(この系列の試料は全て UV-vis 測定において 300 nm の極大吸収は検出されていない)。したがって、CNPO における励起波長 300 nm の蛍光は少なくとも CNPO に起因する蛍光成分が強いと考えられる。

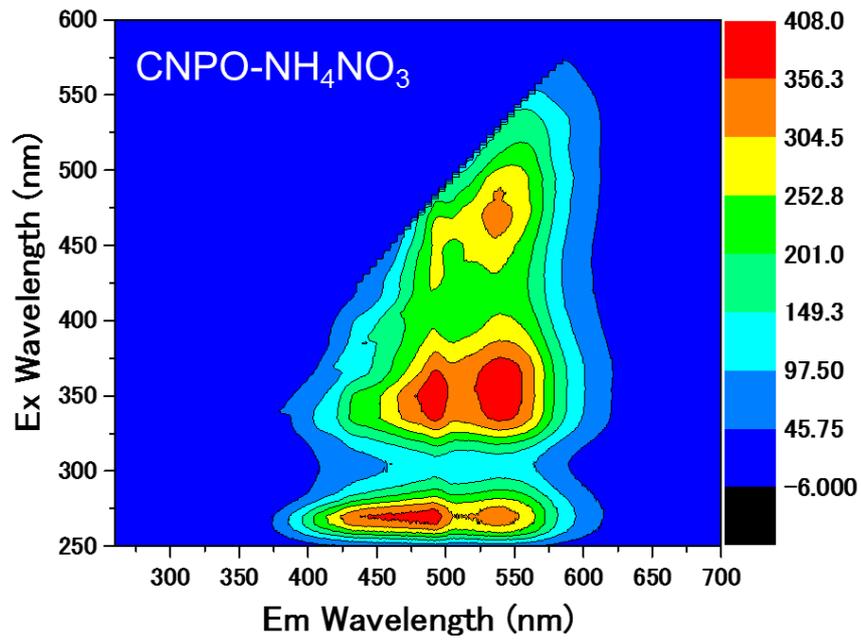


図 6.4 CNPO-NH₄NO₃ の PL マッピング

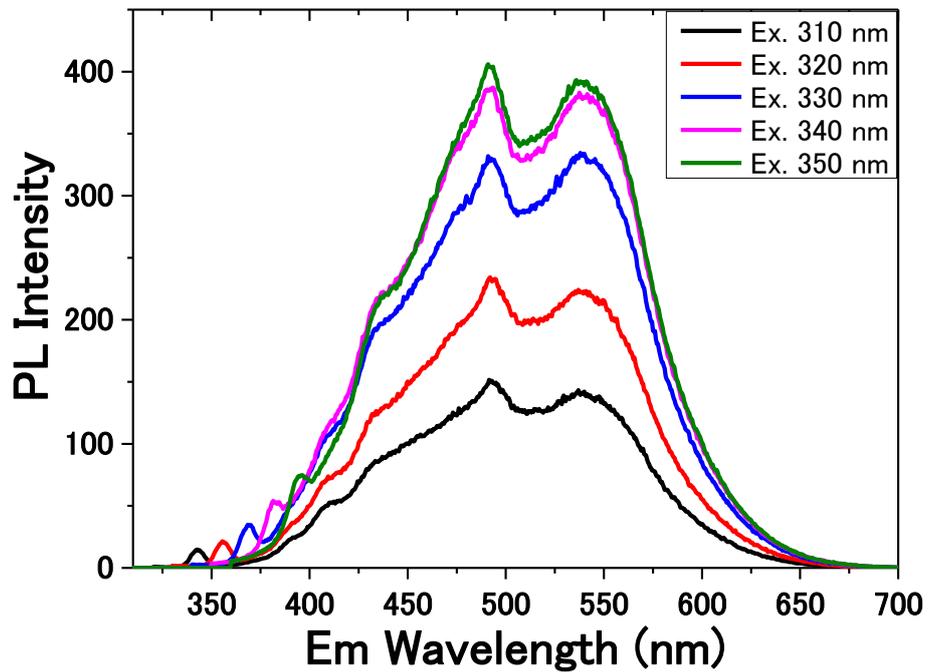


図 6.5 CNPO-NH₄NO₃ の各励起波長における蛍光スペクトル

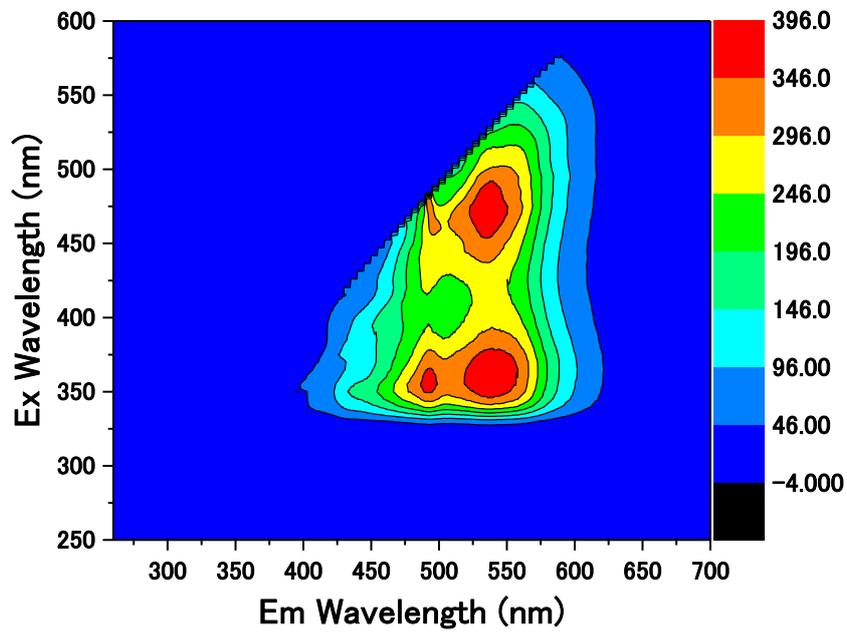


図 6.6 CNPOaq に NH_4NO_3 を添加した際の PL マッピング

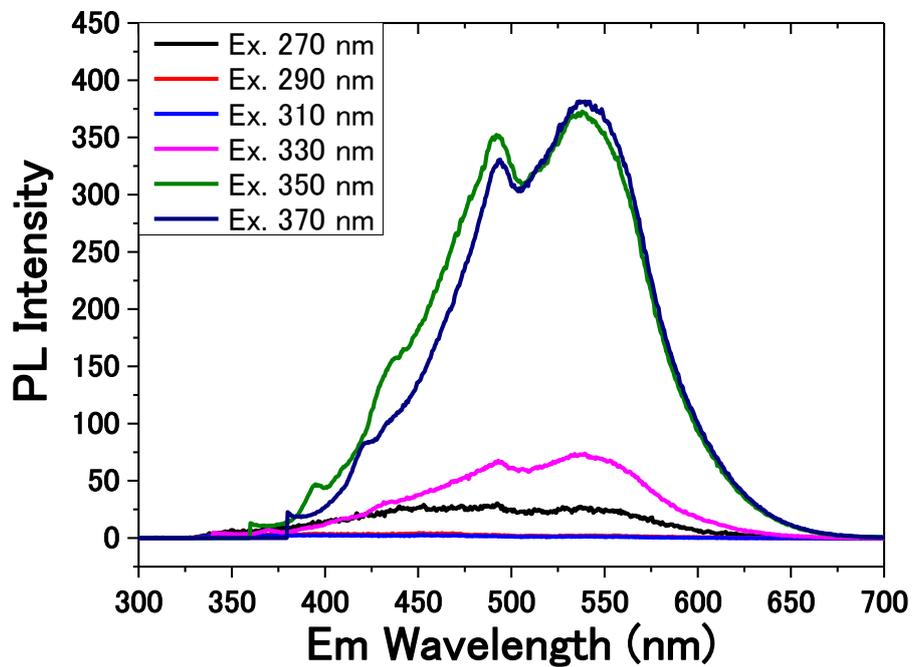


図 6.7 CNPOaq に NH_4NO_3 を添加した際の各励起波長における蛍光スペクトル

< NH₄NO₃の加熱処理 >

加熱した純粋な NH₄NO₃ を PL 測定することで、NH₄NO₃ 単体の蛍光スペクトルへの影響を調べた。加熱温度は 160 および 180°C で 6.3 項と同じ実験手順を用いた。加熱後の NH₄NO₃ は紫外線ランプ下および励起波長 270 nm において視認できる程の PL を示さなかった。したがって、加熱した CNPO-NH₄NO₃ の蛍光スペクトル変化は CNPO の状態変化と考えることができる。

また、CNPO と NH₄NO₃ が加熱によって反応している可能性について調べた。加熱した CNPO-NH₄NO₃ から昇華し、U 字管の Ar 流出口に堆積する NH₄NO₃ を回収し、PL 測定を行った。NH₄NO₃ と炭素が反応し、新たな PL 特性が出現している場合、流出口に堆積したものは蛍光を示す物質が含まれると考えられる。PL 測定の結果は純粋な NH₄NO₃ を加熱した場合と同様に蛍光を示さなかった。したがって、CNPO と NH₄NO₃ は加熱によって互いが結合し新たな PL 特性を示すという可能性は低く、単純に気化点の違いによって分離したと考えられる。ただし、堆積物のみを測定しているため、流出口から抜け出したものや、U 字管底部の試料状態について完全に反応をしていないとは否定できない。

NH₄NO₃ は PL 特性を示さないことが示されたが、測定後の PL マッピングおよび蛍光スペクトルには特定の蛍光領域が存在した(図 6.8)。

まず、マッピングに現れる斜め蛍光領域は水のラマン散乱である。散乱強度は励起 350—400 nm の範囲で最大になり、これは蒸留水の場合も同様である。このとき、蛍光波長 420—470 nm に円形の蛍光領域が存在する。これはキセノンの輝線と同様に、散乱強度が最大になる場所であり、実際には蛍光を示さないが、溶液中に水よりも大きな物質が存在したときに現れるピークと考えられる。

励起波長 350 nm の蛍光スペクトルでは蛍光波長 430 nm 付近にピークトップを示した(図 6.9)。したがって、これらのスペクトルは NH₄NO₃ 由来のゴーストピークであり、加熱後の CNPO-NH₄NO₃ の蛍光ピークを正しく評価する際に必要になる。

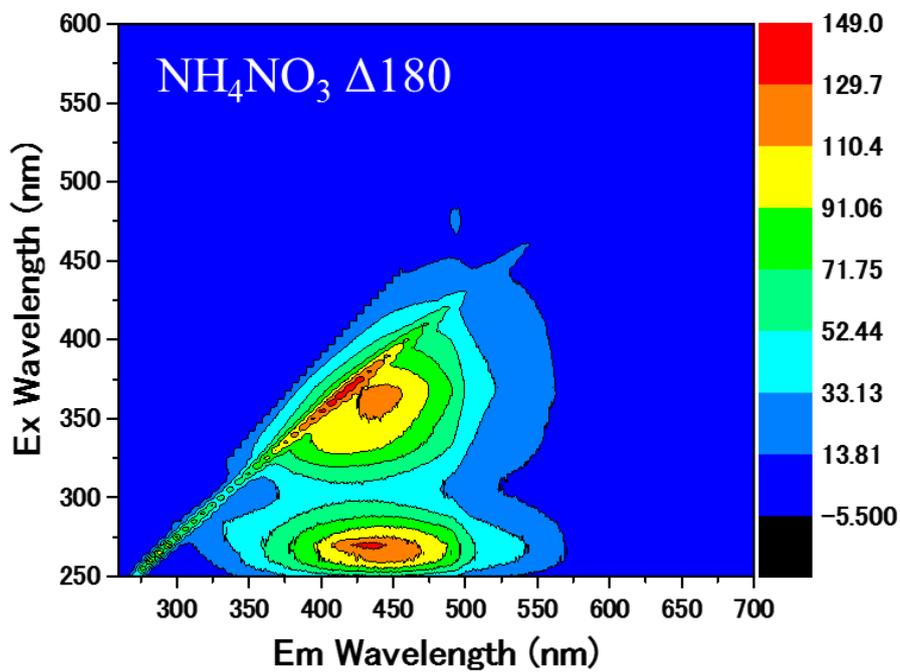


図 6.8 NH₄NO₃ を 180°C で加熱した試料の PL マッピング

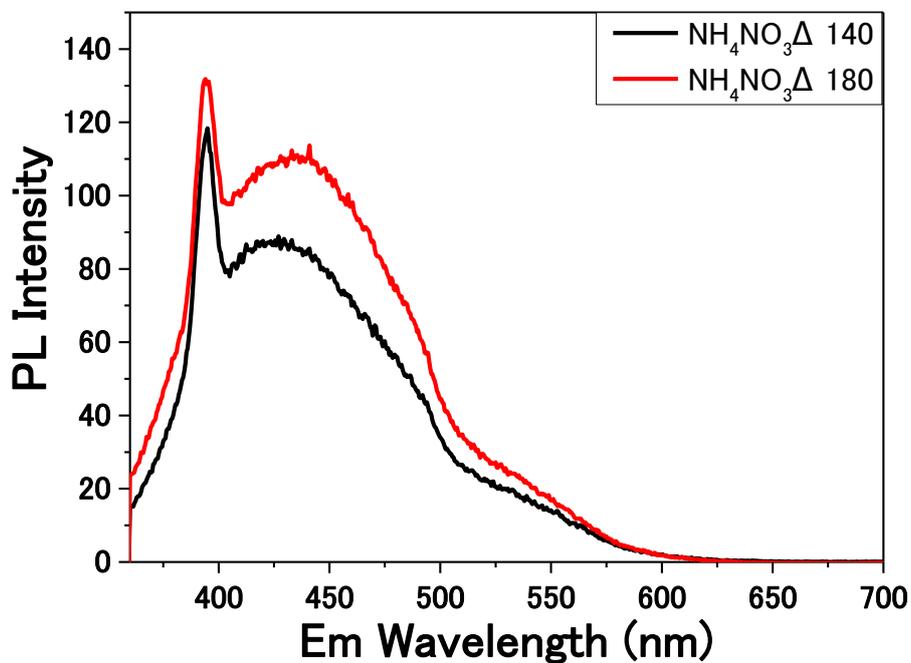


図 6.9 NH₄NO₃ を 160、180°C で加熱した試料の蛍光スペクトル(励起波長 350 nm)

< CNPO-NH₄NO₃Δ120、160、200°C >

図6.8—14に加熱したCNPO-NH₄NO₃のPLマッピングおよび蛍光スペクトルを示す。PLマッピングは2.7項で述べた様に実験に使用した試料の量が不明確なため、蛍光領域が大きく変化しているように見える。そのため、2Dの蛍光スペクトルによって相対強度変化を観察した。

加熱温度の増加にともない、蛍光波長490 nmと540 nmの強度比(Int. 490/540 nm)が変化しており、高い温度ほどInt. 490/540 nmが高い値になっていた。

加熱温度200°Cの励起波長310—350 nmにおける蛍光スペクトルとは他と比べ複雑な形状になっている。また、PLマッピングでは励起波長350—400 nmにも強度の強い領域があることが示された。その範囲の蛍光スペクトルを見ると、ピークトップに特定の位置はなく、蛍光波長430—500 nmの範囲で複雑な変化をしていた。しかし、励起波長310—390 nmの蛍光波長はNH₄NO₃のゴーストピークと混在する領域があるため、完全にCNPOの状態変化に起因するスペクトル変化と判断できない。

以上から加熱処理によって蛍光スペクトルは変化し、CNPOの状態が変化したと判断できる。従来報告では強力な還元剤や高温の加熱処理によって官能基を除去することでsp²ドメインが回復するとされるが、本実験の条件ではsp²ドメインを積極的に回復させるには至っていないと考えられる。したがって、今回のCNPOの変化については6.1項で述べたような官能基の脱離や変換に起因したsp³ドメインからsp²とsp³の複合ドメインの生成などが発生していると考えられる。

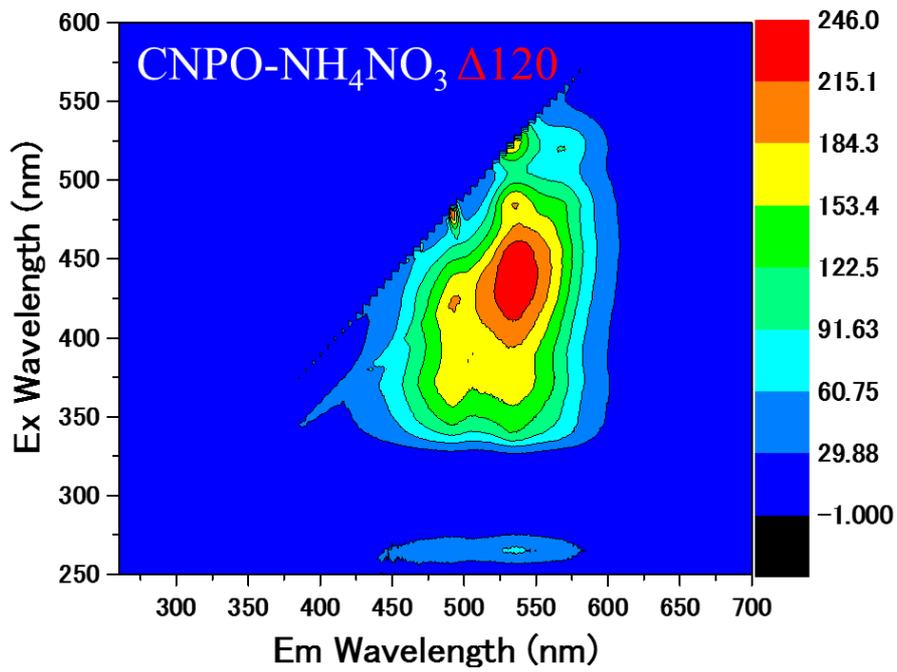


図 6.8 CNPO-NH₄NO₃Δ120°Cの PL マッピング

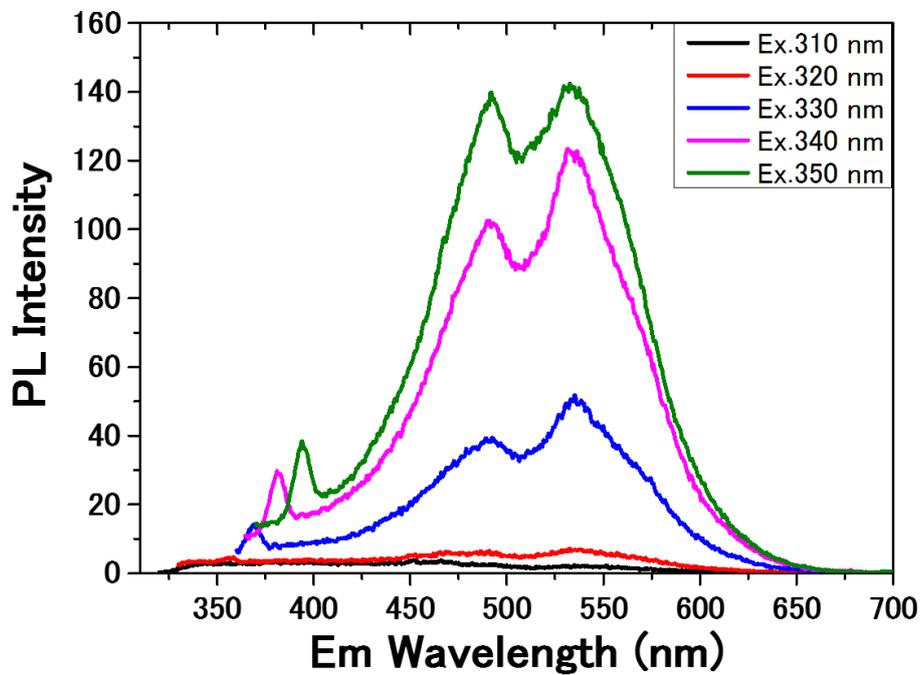


図 6.9 CNPO-NH₄NO₃Δ120°Cの各励起波長における蛍光スペクトル

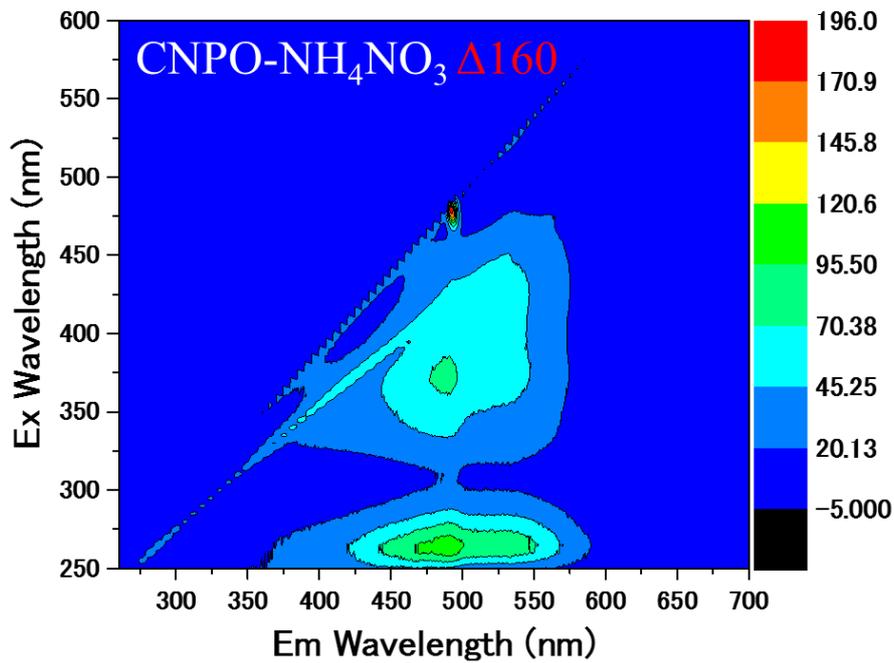


図 6.10 CNPO-NH₄NO₃Δ160°Cの PL マッピング

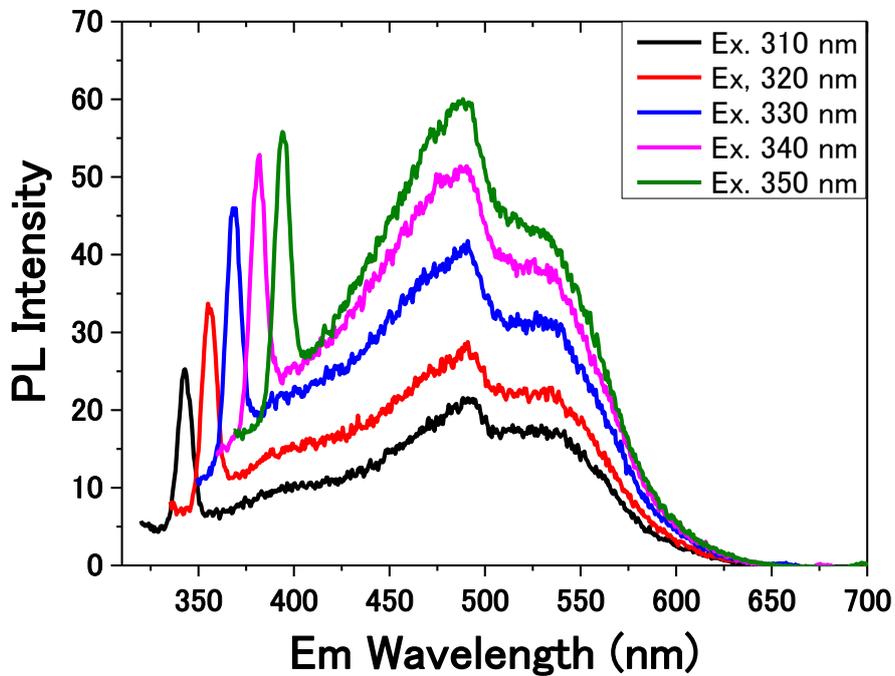


図 6.11 CNPO-NH₄NO₃Δ160°Cの各励起波長における蛍光スペクトル

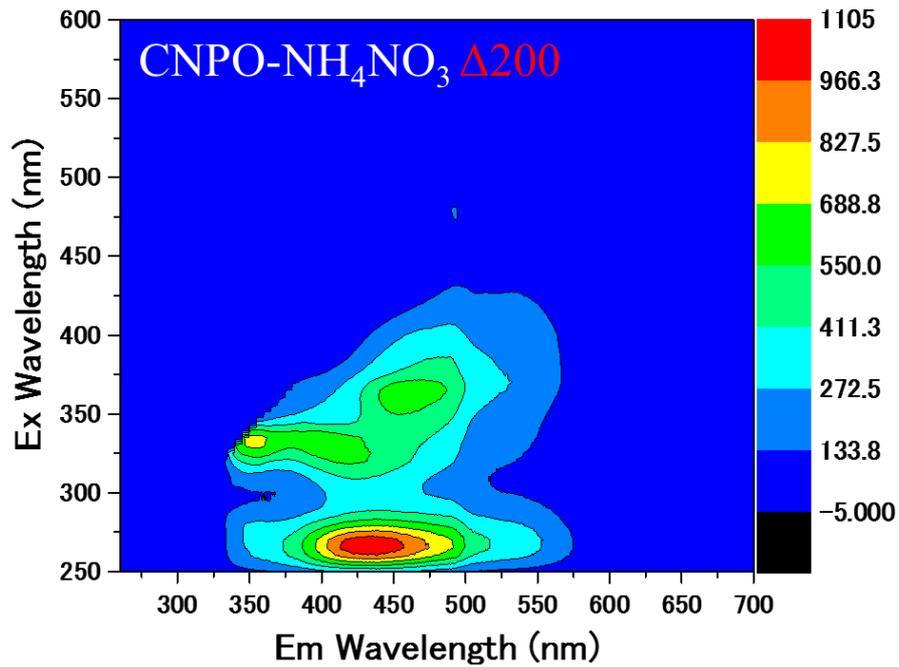


図 6.12 CNPO-NH₄NO₃Δ200°Cの PL マッピング

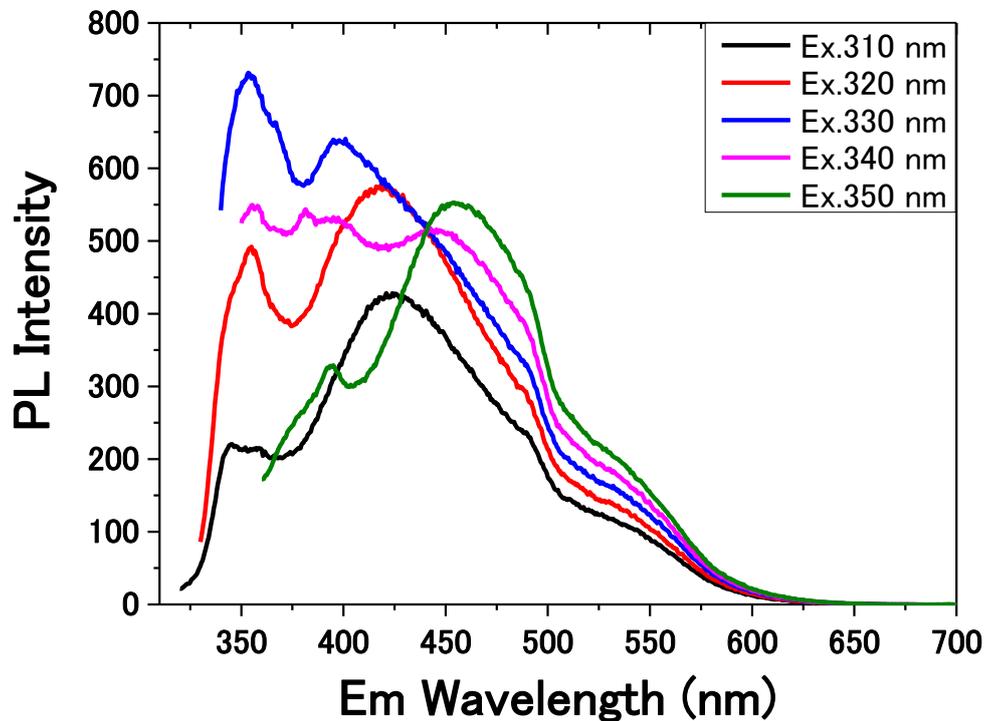


図 6.13 CNPO-NH₄NO₃Δ200°Cの各励起波長における蛍光スペクトル

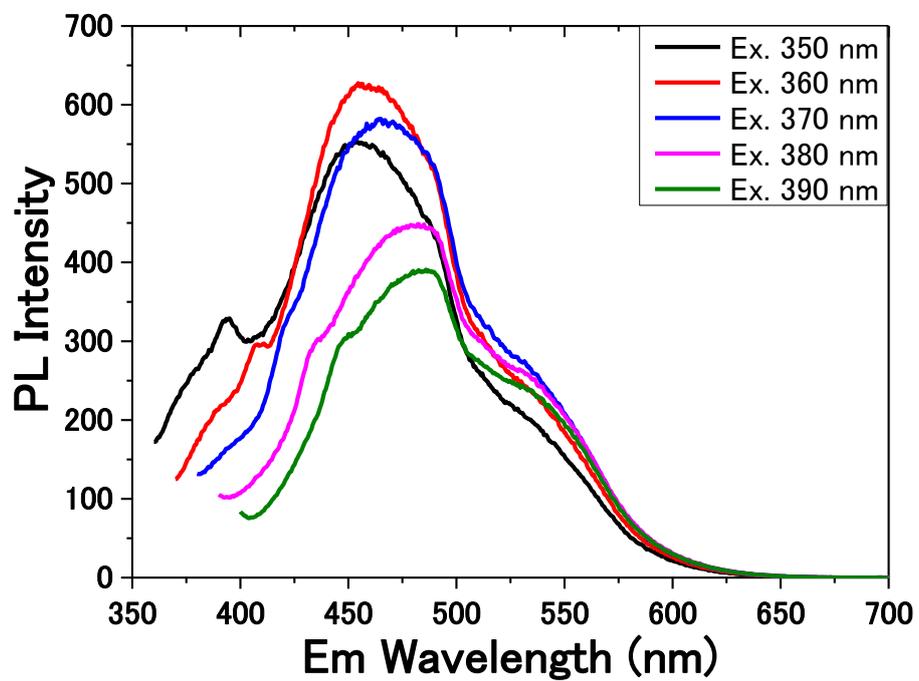


図 6.14 CNPO-NH₄NO₃Δ200°Cの各励起波長における蛍光スペクトル

6.4.3 光学写真

加熱温度によって蛍光灯下の溶液の色が黄色から無色透明へと変化していることが示された(図 6.15)。また、紫外線下では黄色から青色の PL を示した(図 6.16)。

一般的に溶液色の変化は可視領域における吸収波長が変化していることを示している。そのため、主に官能基や共役長の変化、原子間の立体的な位置関係に起因する。PL 色の変化はバンドギャップが変化していることを示している。そのため、電子状態に変化を与える全ての要因に起因する。したがって、溶液色の変化と PL 色の変化には一定の関係性があるが、全てが完全に相互作用することはない。

ここでは溶液色の変化と PL 色の変化について考察をする。これらの変化は 6.4.2 節で述べた様に、官能基の変化や sp^2 および sp^3 ドメインの状態変化が原因と考えられる。

< 溶液色の変化 >

蛍光灯下において、物質は吸収された色の補色に対応する色が視認される。一般的に長い共役ほど長波長を、短い共役ほど短波長を吸収する。そのため、透明に見える場合は可視領域に吸収が無く、可視光が全反射するためである。黒色は逆に可視領域の波長が全て吸収されるためである。したがって、溶液の色が黄褐色から透明になった原因は 350—450 nm 付近の可視吸収が無くなったことを示している。本実験の場合、溶液中の物質は約 300—400 nm の範囲に出現する $n-\pi^*$ 遷移の吸収が無くなったこと、すなわち酸素官能基の脱離などが考えられる。これは 6.1 項で述べた熱分析からも裏付けることができる。加えて、6.3 項で述べた様に、黒い沈殿物が発生したことから、凝集した CNPO 同士で新たな結合(エステルやアミド)が発生し、共役の長い疎水性の物質が生成したことなども考えられる。

この共役長の原理は主に炭素直鎖に従うため、芳香族の場合はさらに複雑になる。しかし、CNPO の表面上は単純な環状構造だけではないと考えられるため、上記の可能性は十分に考えられる。また、これら官能基および共役長に基づく変化は PL 色の変化とも関係があると考えられる。

< PL 色の変化 >

一般的なカーボン量子ドットの蛍光メカニズムにおいて、 sp^2 ドメインが小さいほど短波長の蛍光を示すとされる。したがって、本実験の青色の蛍光は sp^2 ドメインが小さくなった、あるいは小さな sp^2 ドメインが生成したと考えることができる。しかし、6.4.2 節で述べた様に、本実験の条件では sp^2 ドメインが回復しているとは考えにくい。

溶液色の変化および沈殿物の発生から、官能基が変化していることは明確である。したがって、本実験では CNPO 表面の sp^3 ドメインが sp^2 ドメインに変化したのではなく、その前駆体段階である sp^2/sp^3 複合ドメインに変化したと考えられる。PL を示すものは一部の分散した CNPO でありその表面の複合ドメインが PL を示していると考えられる。

加熱温度の上昇にともない蛍光色はブルーシフトしているが、6.4.2 節で述べた様に、蛍光スペクトルはブルーシフトではなく強度比が変化していると考えられるため、 sp^2 ドメインサイズに基づく段階的な変化ではなく、加熱温度に対応した特定の状態割合が変化していると考えられる。例えば、PL 色が黄色から緑色に変化したことは官能基脱離の優先順的にヒドロキシル基に起因した変化であり、カルボニルやカルボキシル基を含む複合ドメインの割合が増加することで緑色の PL を示したと考えられる。同様に、青色はカルボニル基の脱離に起因した変化であり、カルボキシル基を含む複合ドメインが青色の PL に起因すると考えられる。

しかし、沈殿物の発生から、官能基の脱離だけでなく重合も存在すると考えられる。したがって、このような単純な変化ではなく、より複雑な状態変化を経て PL 色に変化している可能性もある。

< 官能基の脱離や新たな結合(重合) >

芳香族環やヘテロ結合は π 電子の共鳴状態が異なるため吸収するエネルギーもそれぞれ異なる。呈色を示すことに必要な原子団は発色団、その発色団を持つ化学構造は色原体、さらに色原体に結合して染色性を高める官能基は助色団と呼ばれる。今日では量子力学に基づいて、一般的に $\pi-\pi^*$ や $n-\pi^*$ 遷移によって紫外部の光を吸収する原子団を発色団と呼び、 π 電子の動きに影響を与える原子団(大部分が電子供与性基)を助色団と呼ばれる。発色団の一部を表 6.1 示し、助色団の一部を表 6.2 に示した。本実験において色原体に対応するのは CNP の表面構造である。

ベンゼンを例に挙げると、ベンゼンの $\pi-\pi^*$ に対応する極大波長は約 260 nm であるがアミノ基が置換しているアニリンは窒素原子の孤立電子対とベンゼンの π 電子が共鳴することで、極大吸収は約 300 nm へレッドシフトし、溶液の色は透明から褐色に変化する。このように、透明になる現象は共役による共鳴領域が狭くなること、すなわち官能基の脱離に関係すると考えられる。

本実験において 6.1 項で述べた様に、加熱によって様々な官能基が分解することから助色団である官能基が脱離することで透明な溶液に変化したと考えられる。これは共役長が短くなったことに対応する。対して、重合することで沈殿せずに分散したものは共役長が長いと考えられるため、透明の溶液にはなりにくいと考えられる。そのため、重合したものは大部分が沈殿物として存在すると考えられる。

Chromophore	Vinyl	Carbonyl	Azo	Nitro	Imino	
Structure	$>C=C<$	$>C=O$	$-N=N-$	$-NO_2$	$-N-O-$	$-N=O$

表 6.1 発色団の一例

Auxochrome	Carboxyl	Hydroxyl		Imino	Nitro		Halogen
structure	$-COOH$	$-OH$	$-OR$	$-NH_2$	$-NO_2$	$-NR$	$-F, -Cl$

表 6.2 助色団の一例

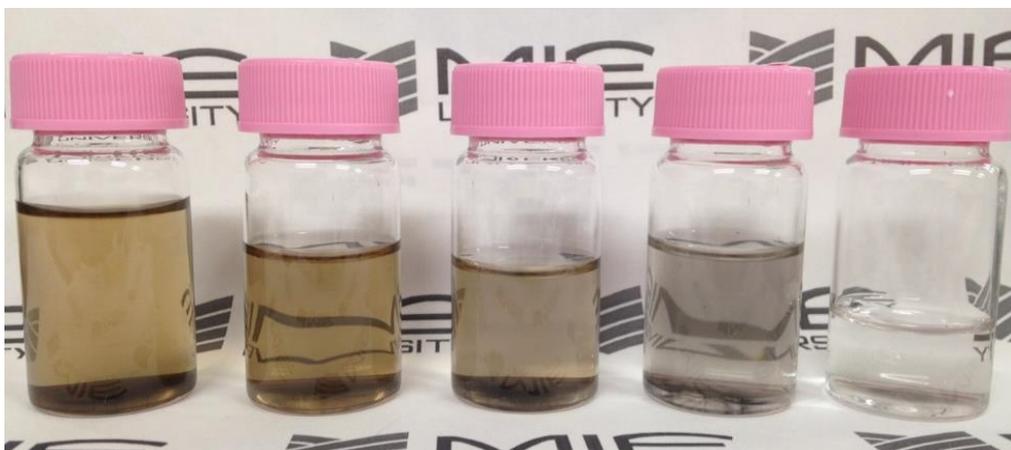


図 6.15 加熱処理後の溶液(左から 120、140、160、180、200℃)

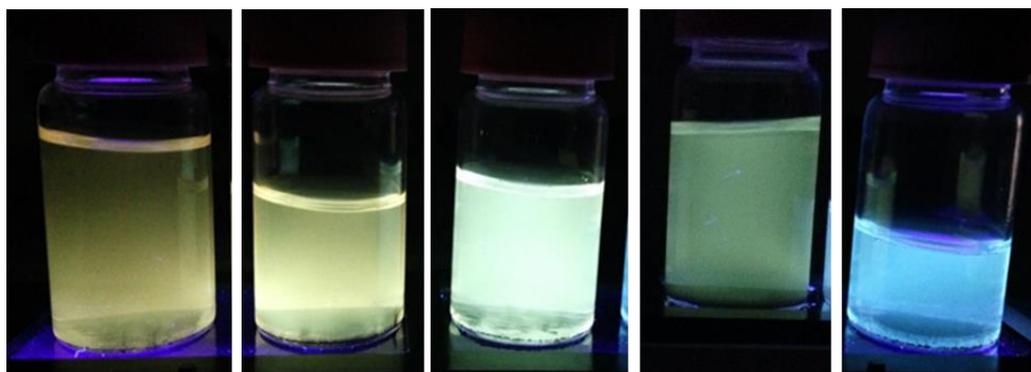


図 6.16 加熱処理後、紫外線下の光学写真(左から 120、140、160、180、200℃)

第7章 pH制御

7.1 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[52]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[53]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-like の $\sigma \rightarrow \pi^*$ 遷移による可能性があるかと考察している(図 7.1)。

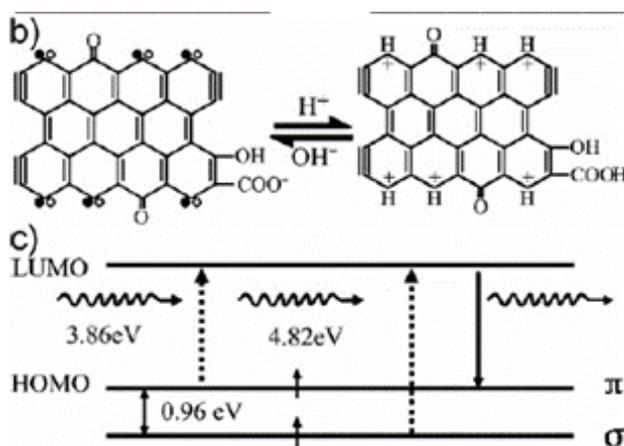


図 7.1 酸塩基性における電子構造およびカルベン状態の電子準位[52]

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。

7.2 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 CNPO 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。

7.3 pH 制御

図 7.2 に pH 制御の模式図を示す。CNPOaq は作製段階で約 pH 5 に調製してあるため、約 pH 5 の状態を基準とした。基準の CNPO に対して NaOHaq(0.01 M、0.05 M)を入れ、段階的に pH を塩基性側に変化させた。NaOHaq の滴下量は約 1 mL 程度なため、2.7 項で述べた様な濃度問題は無視でき、蛍光強度は絶対値による比較が可能である。光学写真撮影は pH を変化させた直後に行った。PL 測定は CNPO 表面との未反応を避けるため、pH 調整の 1 日後に行った。

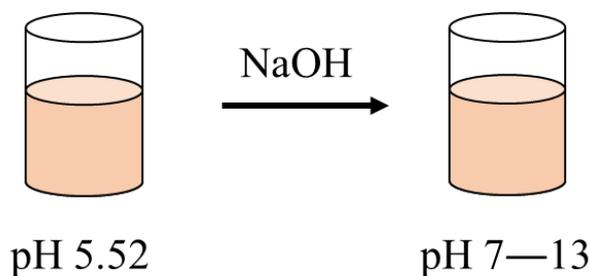


図 7.2 pH 制御実験の模式図

7.4 生成物の評価

7.4.1 紫外可視吸収分光測定

NaOHaq の UV-vis スペクトル(対照セルは水)および PL マッピングから、NaOH は約 200 nm に極大吸収を有し、PL は示さなかった(図 7.3)。この結果を元に CNPOaq の吸収波長および蛍光波長変化と pH 依存性を検討した。

図 7.4 に pH 制御した CNPO の UV-vis スペクトルを示す。350 nm より長波長は変化が無かったため、190—350 nm に範囲を限定した。pH 10.3 の CNPO は pH 5.52 と同様に約 230 と 260 nm にブロードなピークが見られた(図 7.4 緑印)。pH 13.0 の CNPO は NaOH と同様に約 220 nm から急激に吸光度が高くなった。pH 10.6 の場合はこの傾向が観察できなかったことから、pH 13.0 における吸光度の増加は NaOH の量が多いこと、あるいは官能基の大部分がイオン化したことに起因する可能性がある。

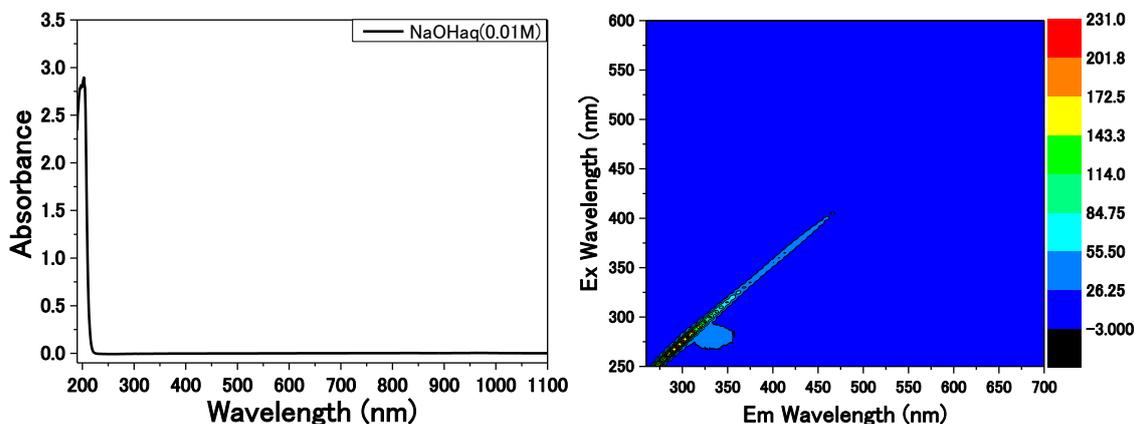


図 7.3 NaOH 0.01M の UV-vis スペクトル及び PL マッピング

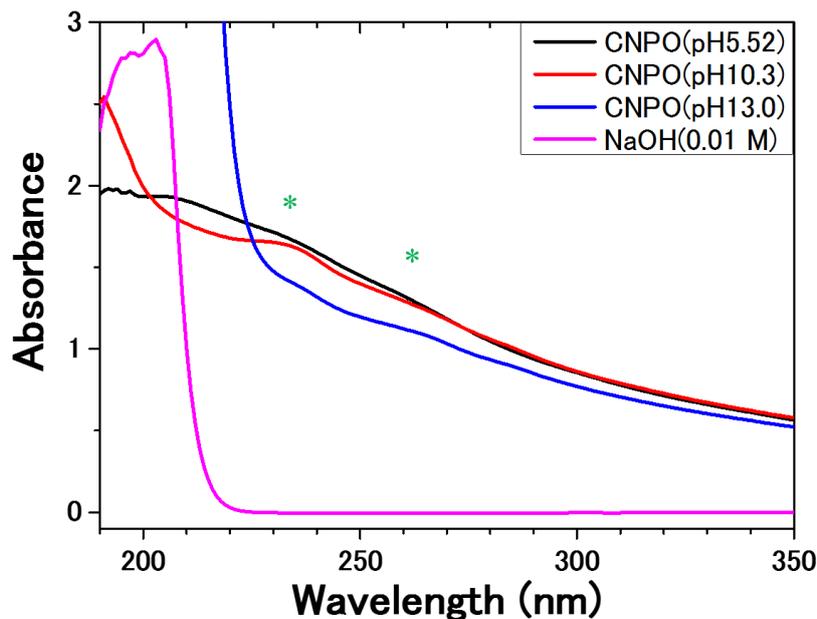


図 7.4 CNPOaq に NaOHaq を滴下した水溶液の UV-vis スペクトル

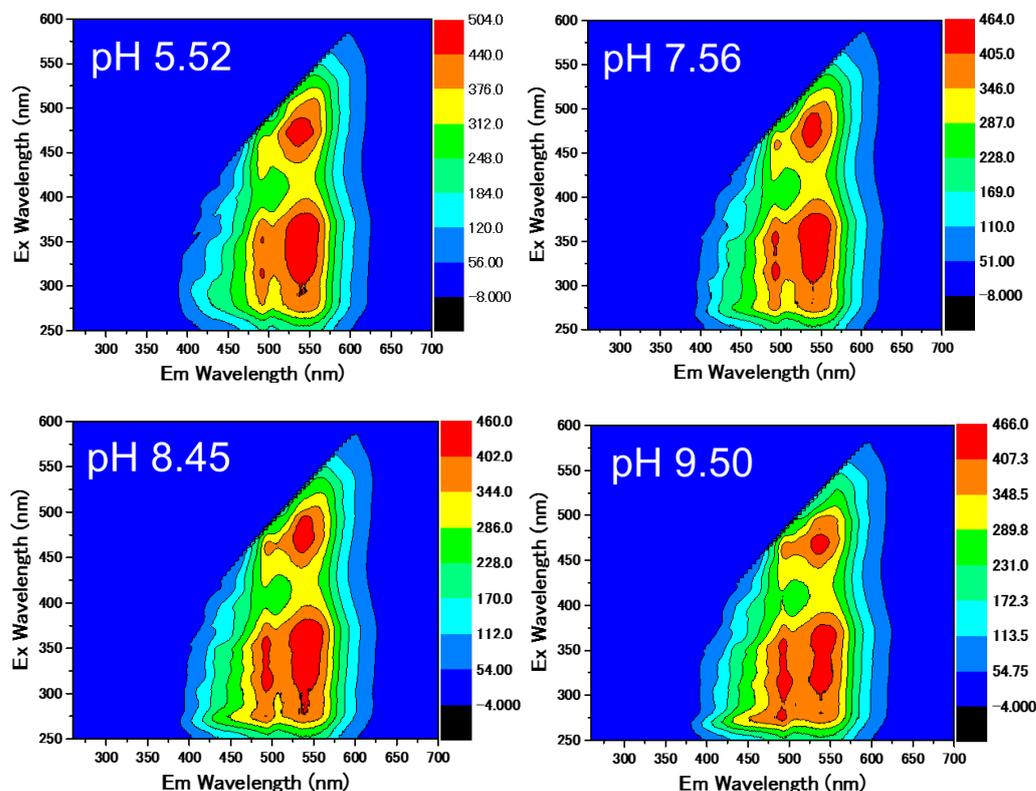
7.4.2 フォトルミネッセンス測定

各 pH における CNPO の PL マッピングから、pH 11—13 付近でマッピングが顕著に変化した(図 7.5)。再現性を兼ねて pH 11—13 付近を再度調整してみると結果は同じであり、約 pH 12 がマッピングより判断できる変化の閾値であった(図 7.6)。

各励起波長における蛍光スペクトルから、pH の増加にともない全体的に蛍光強度が減少していることが示された(図 7.7—12)。さらに、スペクトルの変化は新たなピークが出現しているのではなく約 435 nm、490 nm、540 nm の蛍光強度比が変化していることを示した。この強度変化からは塩基性になるにつれて青い蛍光を示すと推測される。また、この 3 点における励起スペクトルを測定した(図 7.13—15)。

表 7.2 に 3 点の励起波長の位置を示す。蛍光波長 435 nm において、励起波長 270 nm の強度は塩基性にするほど高くなり、pH 13.2 のみ減少した。また励起波長 295 nm の強度も基準から大幅に減少していた。しかし、励起波長 250—300 nm 付近は 6.4.2 節で述べた様に、実際に蛍光を視認できないため、このスペクトル変化が CNPO の状態変化によるものと断定することはできない。この変化が pH による変化と仮定した場合、pH によって 300 nm 以下の励起波長が変化することは、表面の電子状態が変化しており、UV-vis スペクトルでみられた僅かな差に起因する可能性がある。

蛍光波長 490 nm における励起波長の変化は特徴的なものではなく、pH の増加にともない全体的に強度が減少していた。蛍光波長 540 nm の場合は特に 315 および 355 nm の強度の減少率が pH の増加にともない大きかった。



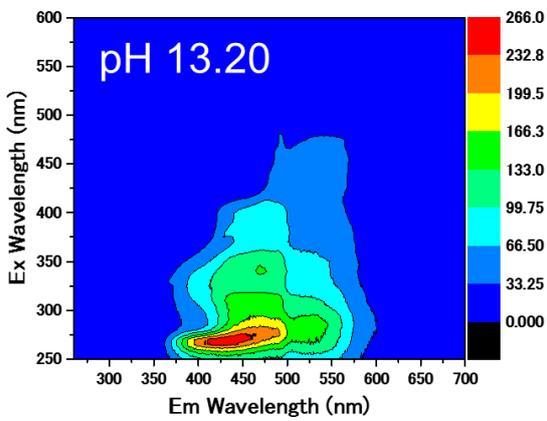
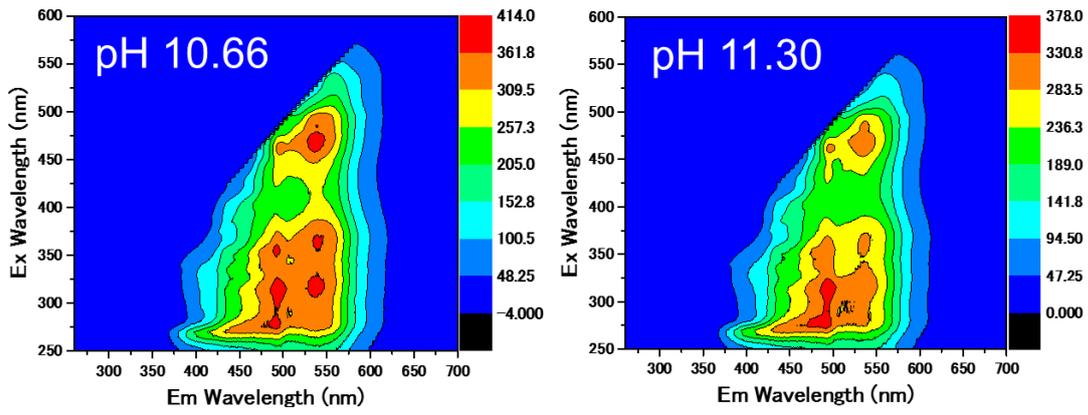


図 7.5 各 pH における PL マッピング

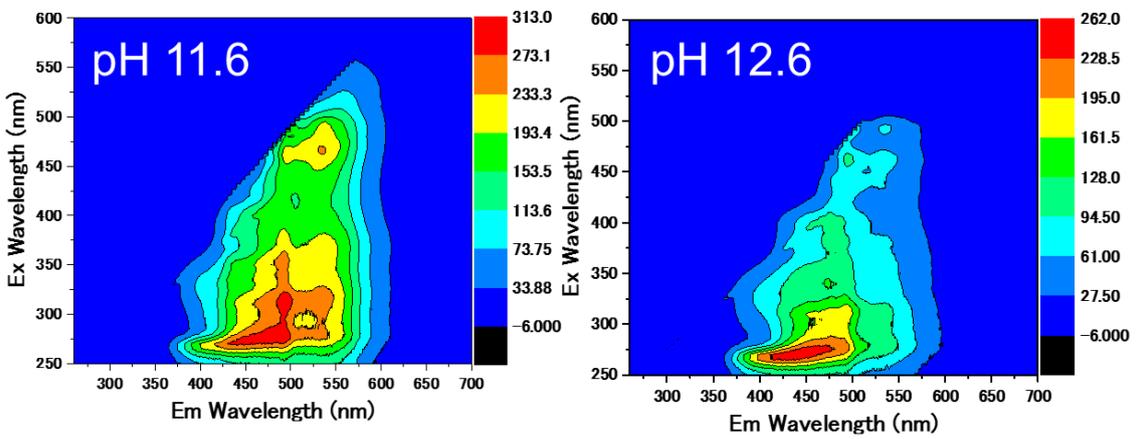


図 7.6 pH11—13 における再現性の PL マッピング

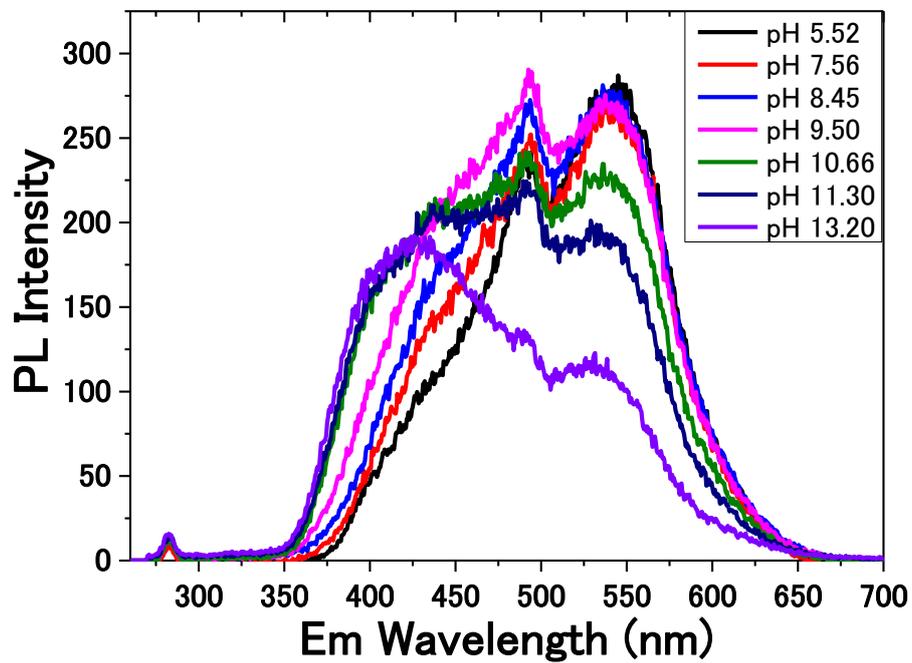


図 7.7 励起波長 260 nm における各 pH の蛍光スペクトル

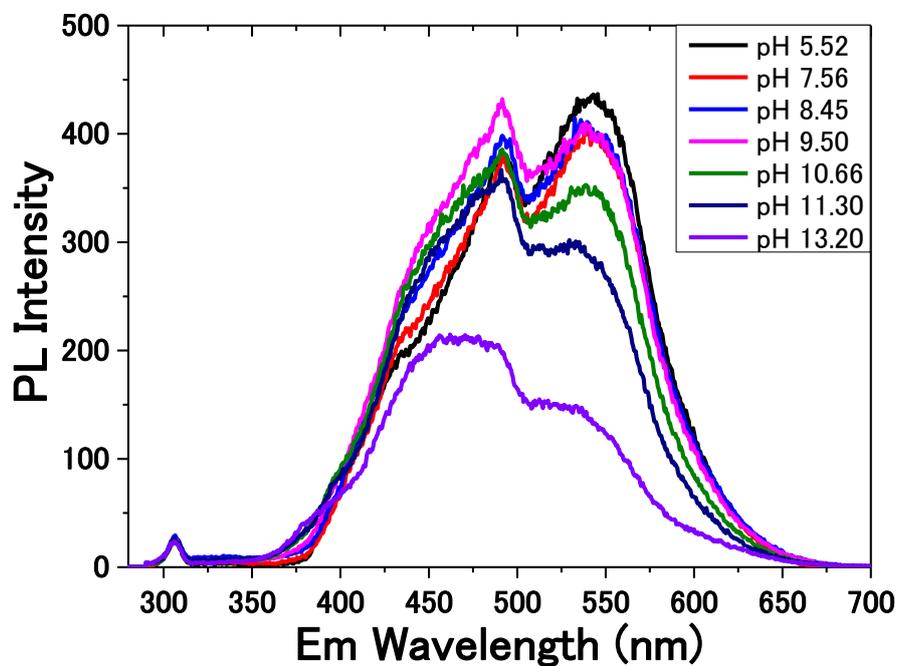


図 7.8 励起波長 280 nm における各 pH の蛍光スペクトル

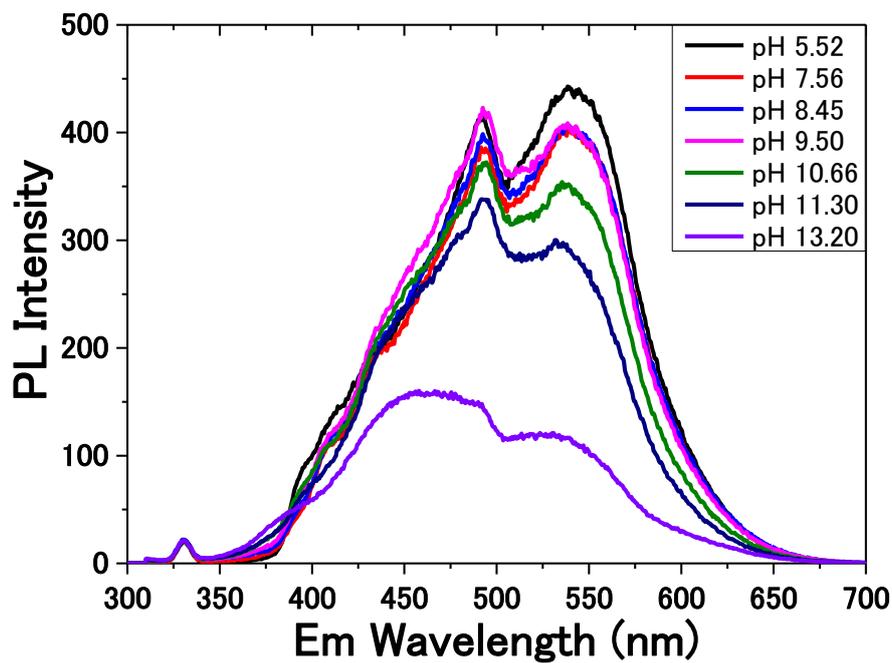


図 7.9 励起波長 300 nm における各 pH の蛍光スペクトル

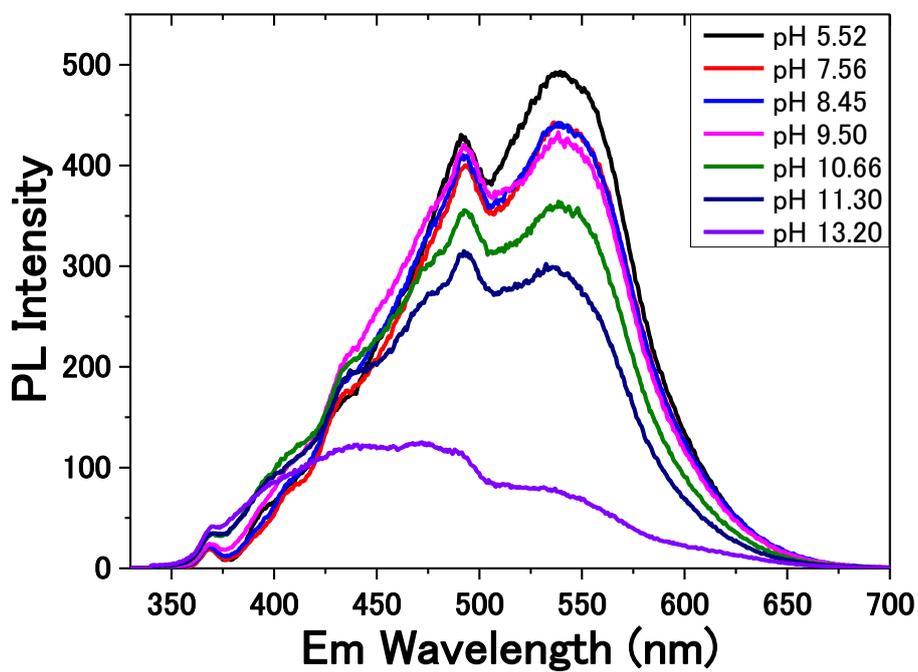


図 7.10 励起波長 330 nm における各 pH の蛍光スペクトル

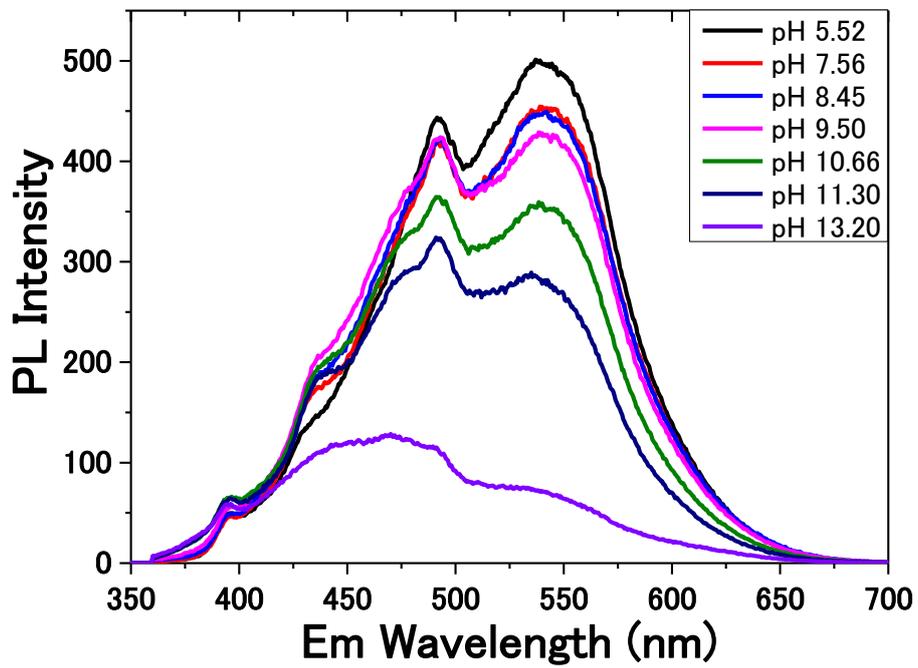


図 7.11 励起波長 350 nm における各 pH の蛍光スペクトル

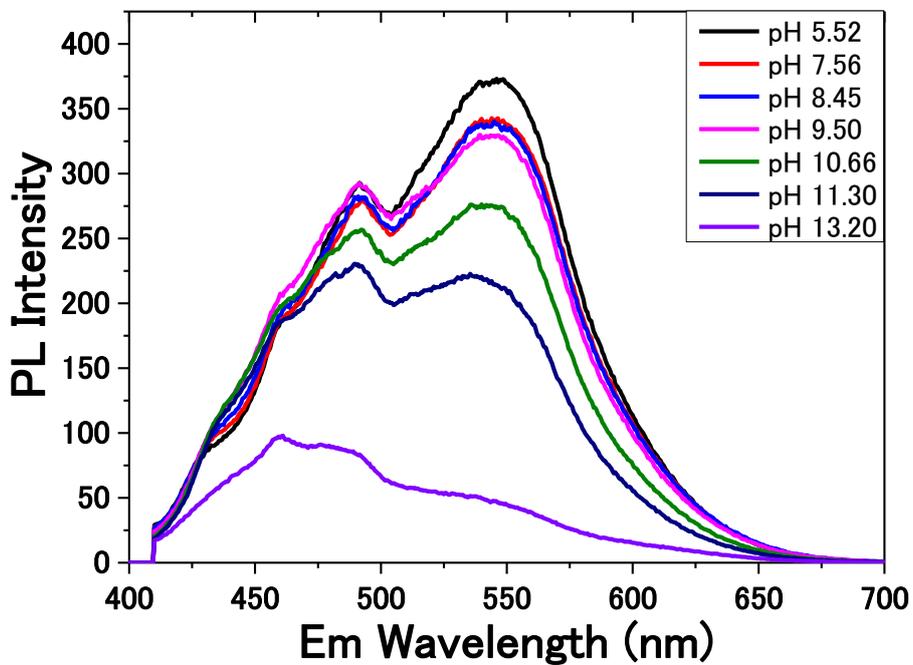


図 7.12 励起波長 400 nm における各 pH の蛍光スペクトル

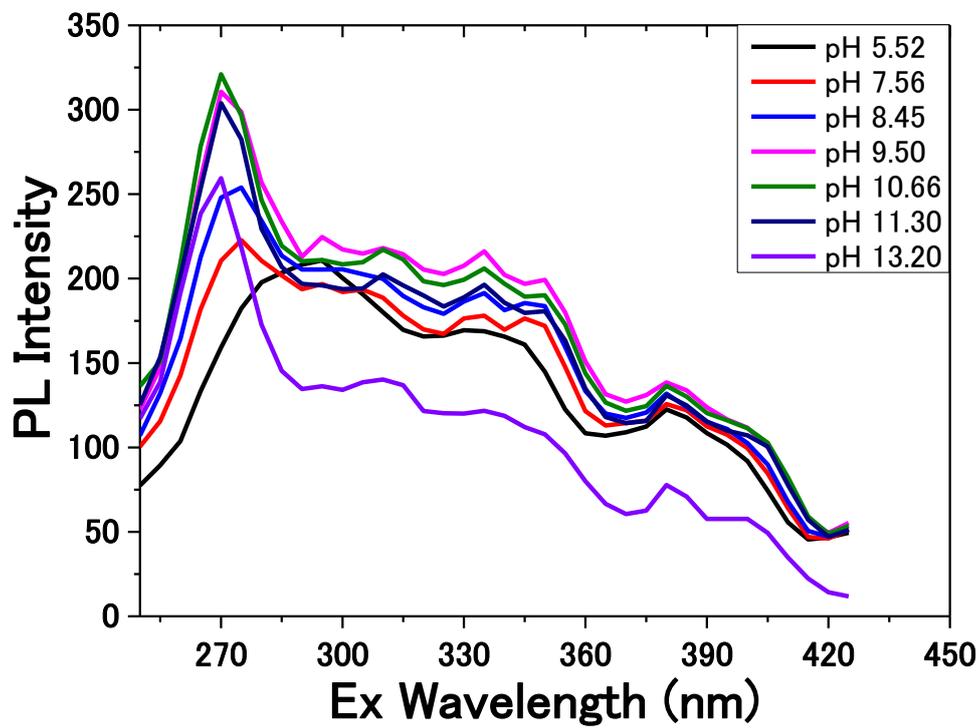


図 7.13 蛍光波長 435 nm における各 pH の励起スペクトル

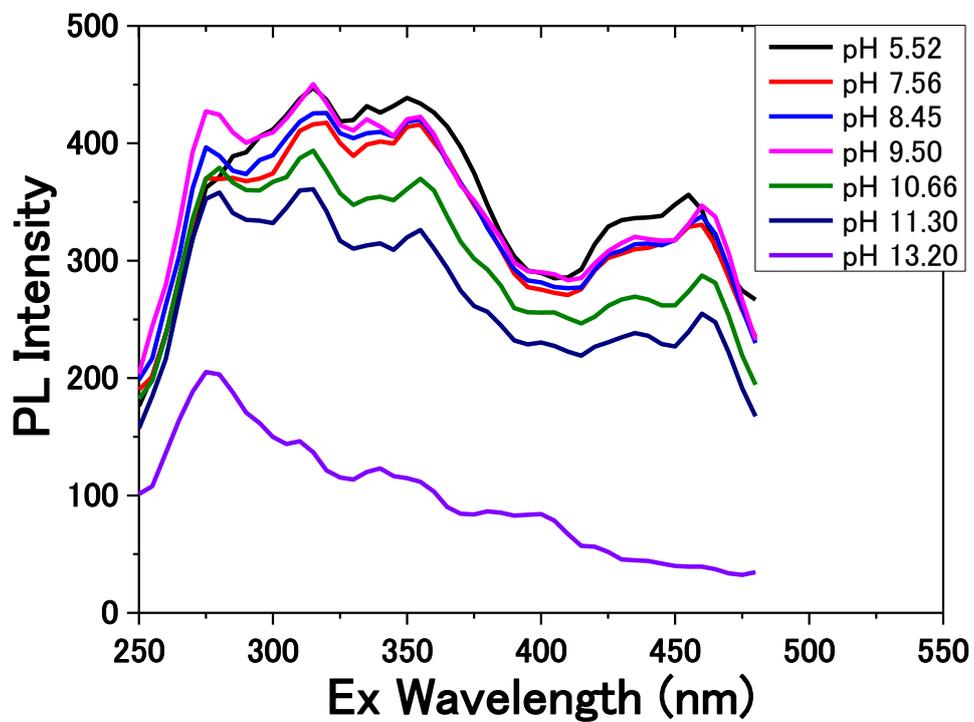


図 7.14 蛍光波長 490 nm における各 pH の励起スペクトル

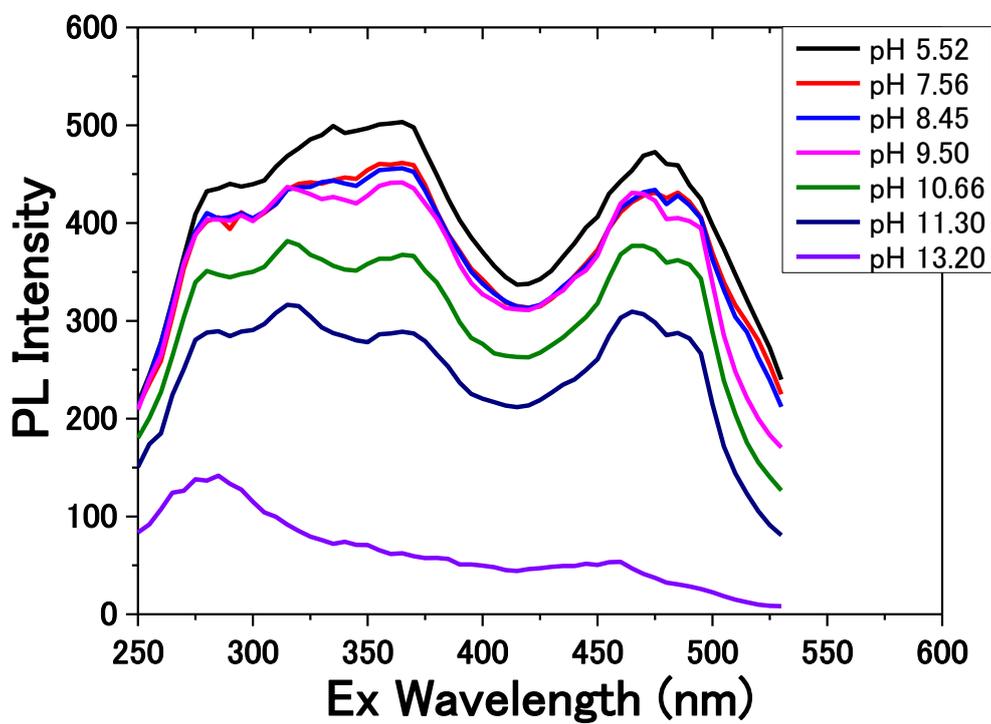


図 7.15 蛍光波長 540 nm における各 pH の蛍光スペクトル

	Em. 435 nm	Em. 490 nm	Em. 540 nm
Excited Wavelength (nm)	270	275	280
	295		
	310	315	315
	335	355	365
	380		

表 7.1 蛍光波長 3 点における励起波長の主なピーク位置

7.4.3 光学写真

pH を変化させた試料の紫外線下の写真を示す(図 7.16)。7.4.2 節の蛍光スペクトルから、pH の増加にともない青色の蛍光が観察できる予想であったが、結果はそれに反した。pH 約 5—12 までは全て黄色の蛍光を示した。しかし、pH 13.2 は橙色の蛍光を示した。これは PL 測定から想定した閾値と一致する。この変化における問題点は、7.4.2 節で示した蛍光スペクトルから青色を示す予想に反して、橙色を示したことである。

< 青色でなく橙色を示した原因 >

考えられる原因を二つ挙げる。1 つは、実際の人間の眼は青色の光を認知しにくい錐体構造をしているため機械では観測できるが、眼では青に見えない場合である。

もう 1 つは、励起波長 270 nm 付近の蛍光ピークはラマン散乱のような溶媒特有の散乱による場合である。6.4.2 や 7.4.2 節で述べた様に、蛍光分光器を用いて 270 nm 付近の光を照射した際は、青色の蛍光は観察できなかった。同様に本実験で作製した pH 13.2 の CNPO は 350 nm で励起した際は青色ではなく橙色を示した。

前者は蛍光強度の点から考えにくく、後者の散乱などに起因する場合は PL と関係がないため、本研究では橙色の蛍光が正しい PL 色と判断した場合の考察を行う。

pH による蛍光波長変化は sp^2 ドメインサイズに関係が無く、7.1 項で述べた様に官能基の電子状態変化に起因するものである。そのため、特に CNPO 表面の官能基や溶液中の PAHs などが変化したと考えられる。対して、橙色(蛍光波長 540 nm)の PL は CNPO の sp^2 ドメイン由来である推測を裏付ける結果である。

本実験では CNPO の PL 色が pH 12 付近で変化したため、CNPO 表面の官能基を含む構造の pK_a が 12 以下の分子構造は少なくとも半分が電離していると考えられる。酸性官能基の変化としてカルボキシル基を例に挙げると、 $COOH$ は塩基性になるにつれてプロトンを電離し続け、最終的に COO^- となる。これは不対電子によって共役が長くなることが予想される。この変化によって $n-\pi^*$ 遷移などが考えられ、PL を示すとは限らないが、少なくとも電子構造に影響を与える。特に本実験では消光効果が考えられる。

また、pH は共鳴状態を変化させるため、蛍光灯下においても色が変わると予想できる。例えば、6.4.3 節で述べた様に、酸性条件下におけるアニリンの窒素はプロトンと反応し、アニリウムイオンになるため孤立電子対を失う。その場合、共鳴領域が減るために極大吸収は元の約 260 nm に戻り、透明になる。これはフェノールフタレインやメチルレッドなどの pH 指示薬の原理と同じである。しかし、本実験の試料ではそのような変化は見られず、蛍光灯下において全て同じ色であった。これは CNPO 表面の構造が単純な分子構造ではないことを示している。

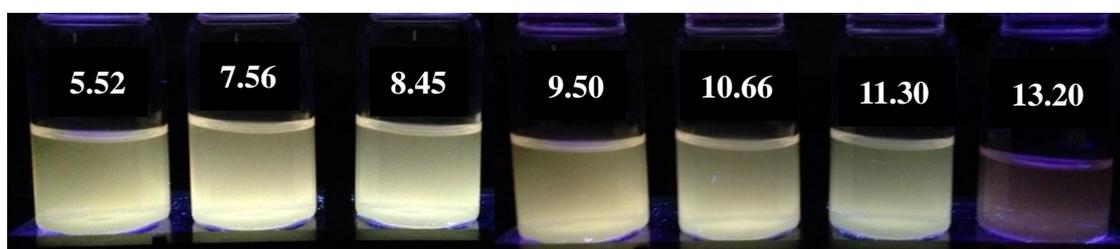


図 7.16 各 pH の CNPO を紫外線下(365 nm)で撮影した光学写真

第 8 章 実験結果の考察

8.1 硝酸還流による炭素ナノ粒子の状態変化

8.1.1 透過型電子顕微鏡による観察

TEM 観察の結果を表 8.1 に示す。硝酸還流前後において、粒子同士の凝集体は依然として観察された。異なることは、CNPO の一部には CNP の場合よりも比較的大きな凝集体が存在したこと、また干渉縞のある粒子が存在したことである。これらの原因についてそれぞれ考察する。

< 大きな凝集体の形成 >

1 つは CNP の表面が官能基化されたことによって新たな相互作用が発生したため凝集体同士がさらに凝集したという考えである。この相互作用は主に官能基による水素結合と考えられる(図 8.1)。グラファイト層に官能基が付加した場合、活性の高い場所である構造的な欠陥およびエッジから層の内部まで官能基化が徐々に進行する。その際、層間の $\pi-\pi$ 相互作用は弱くなり、層同士が剥離、分離する。これは超音波によるグラフェンおよび GO の作製原理に基づく。CNP は初期状態から凝集体を形成していたため、その凝集体内部まで酸化が進行せず、剥離することよりも凝集体同士の表面相互作用が優先されたため、凝集体同士が重なり、大きな凝集体を形成したと考えた。

もう 1 つは、CNP のアモルファス成分が硝酸還流によって剥がれ落ち、酸化された PAHs が形成され、それが表面と相互作用することで堆積することで大きな凝集体を形成したと考えた。この場合、小さな粒子はより小さく、大きな粒子はより大きくなることが予想されるが、その傾向は観察できなかった。

最後に、大きな粒子は膨張グラファイトという状態が考えられる。これは層間に分子(本実験では硝酸に対応)が入り込むことで層間が拡がり、その後の加熱処理で分子が気化し、体積が増えた状態で外部に出るため、その際の圧力により層間が膨張した状態になるという原理である。この場合、大部分の粒子のサイズが大きくなることが予想されるが、その傾向は一部でしか観察できなかった。

< 干渉縞のある粒子の形成 >

干渉縞が見られる粒子は 4.4.1 節で述べた様に結晶性の高い粒子に現れやすい。J. Liu ら[54]は表面の粗い SWCNT を硝酸還流することで純度を高めたと報告している。これは CNT のキャップ部分が繋ぎ目(Zipping)として働いたためと考察している。また、G. H. Xu ら[55]は CNT を硝酸に浸すことで CNT のシート抵抗を下げたと報告している。ラマンスペクトルの I_D/I_G 比は CNT を浸す前は 0.16、浸した直後は 0.3、浸した CNT を蒸留水で洗浄した後は 0.13 まで減少しており、これは界面活性剤やアモルファス炭素が除去されたことに起因すると考察している。

以上より干渉縞の発生について考察すると、本研究における CNP は表面が粗いことから硝酸還流によってダングリングボンドあるいは 5 員環および 7 員環が sp^2 性の 6 員環に変換される Zipping が発生した、あるいは粗い表面が剥がれ落ち、比較的結晶性の高かった内部構造が露出した、などが考えられる。

	CNP	CNPO
Particle size (nm)	10—100	10—100
Structure size (nm)	100—1000	100—2000
Configuration	Agglomeration	Agglomeration
Crystalline	Amorphous	Almost amorphous

表 8.1 硝酸還流前後の粒子状態

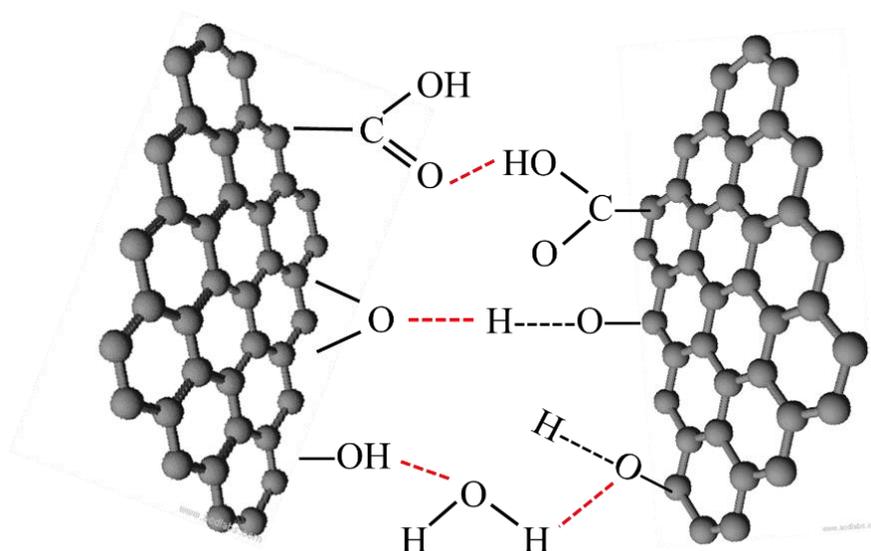


図 8.1 水素結合による凝集モデル

8.1.2 X線光電子分光測定

< C 1s >

図 8.2 に CNP、CNPO およびグラファイトの C 1s スペクトルを示す。また、表 8.2 に C 1s における結合エネルギーと結合状態の関係を示す。

CNP は約 285—290 eV にかけて炭素—酸素結合系の強度がグラファイトよりも強く、酸化されている。これは、CNP のダングリングボンドや表面積の増加による大気中における表面酸化の影響がグラファイトよりも大きいためと考えられる。しかし、後述する O 1s スペクトルや UV-vis スペクトルから CNP の酸化度は比較的低いと考えられる。

CNP と CNPO のスペクトルは大きく異なる。CNPO にはカルボニル基やカルボキシル基など、様々な酸素官能基の存在が示している。また、 sp^2 性を示す 284.4 eV の C=C の強度が低下し、 sp^3 性の C-H_x や C-C の強度が増加しているため、見た目上スペクトルが高エネルギー側にシフトしている。したがって、CNP は様々な官能基が結合することによって sp^2 ドメインが破壊されることで sp^3 性が高くなっている。

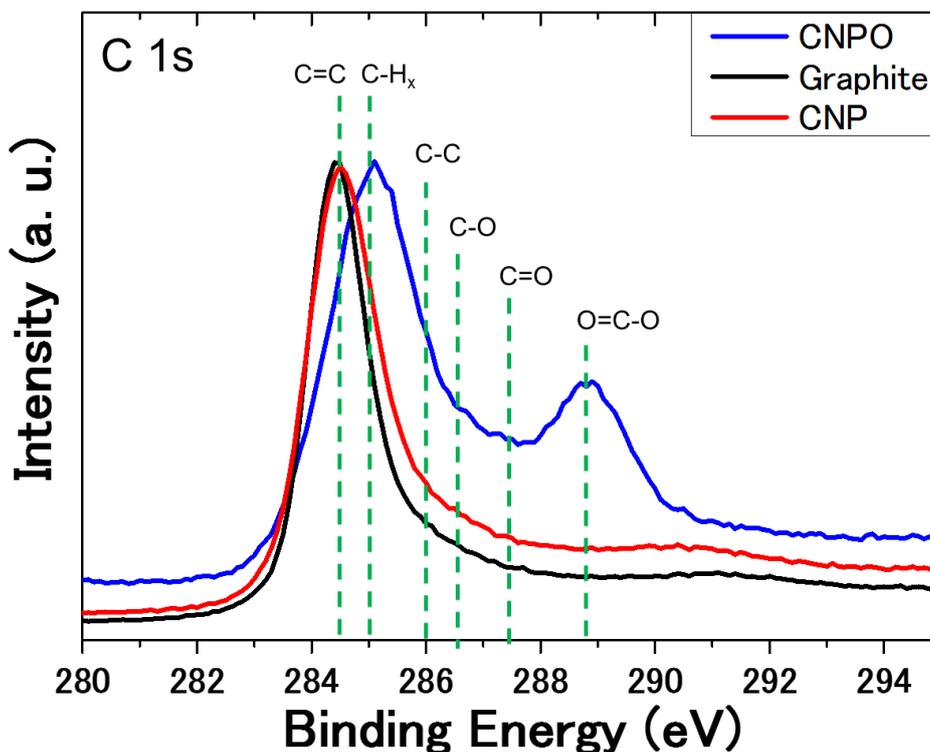


図 8.2 各試料の XPS C 1s スペクトル

C1s	Functional groups	C=C	C-H _x	C-C	C-O C-N	C=O N-C=O	O=C-O
Binding energy	eV	284.4	284.9	285.8	286.4	287.5	288.7

表 8.2 C 1s における結合エネルギーと化学結合の関係

< N 1s >

図 8.3 に CNP、CNPO およびグラファイトの N 1s スペクトルを示す。また、表 8.3 に N 1s における結合エネルギーと結合状態の関係を示す。

CNP とグラファイトは同様のスペクトルを示した。これはどちらも窒素系の結合が存在しないことを示している。対して、CNPO は約 400—402 eV にブロードなピークと、405.8 eV に弱いピークを示した。

前者は主に 5 員環あるいは 6 員環内の炭素原子が窒素原子に置換された際によく現れる結合エネルギーである。これは -NH₂、-NHR などのアミノ基にも起因する。窒素原子はヒドラジン水和物など窒素を含む強力な還元剤によってドーピングされる場合が多い。したがって、硝酸還元によって作製した CNPO は窒素原子が入り込むタイプのピリジン系の存在は少ないと考えられる。405.8 eV はニトロ結合に起因する結合エネルギーであり、これは 4.4.3 および 4.4.4 節で述べた様に XPS で検出される濃度の硝酸が残留している可能性は低く、CNPO にはニトロ結合が存在することを示している。

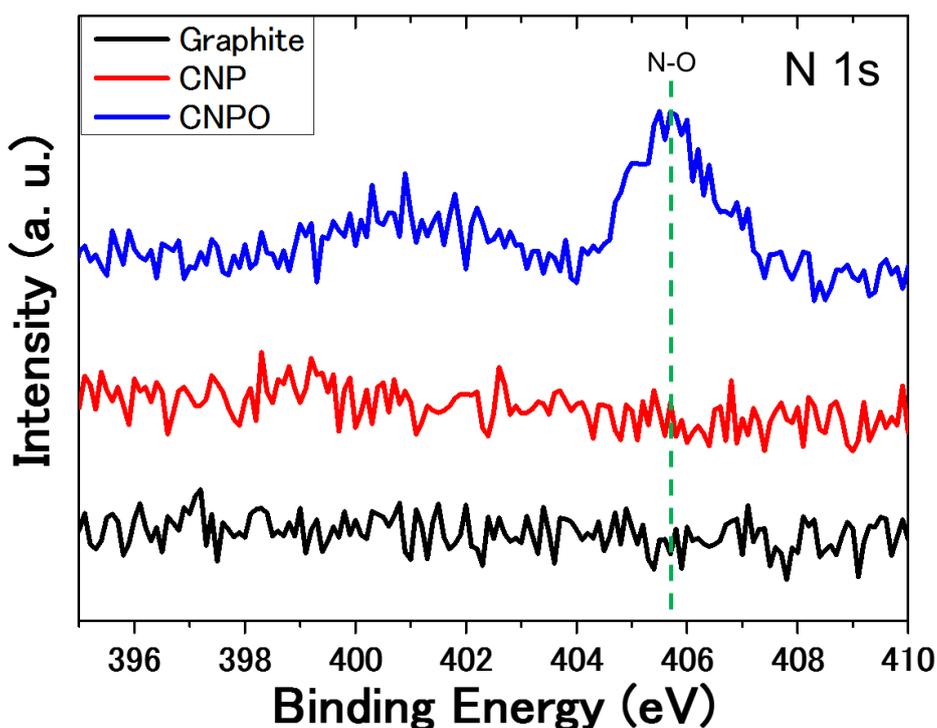


図 8.3 各試料の XPS N 1s スペクトル

N1s	Functional groups	pyridinic	pyrrolic	quaternary	-NO ₂
Binding energy	eV	398.9	400.5	401.2	405.8

表 8.3 N 1s における結合エネルギーと化学結合の関係

< O 1s >

図 8.4 に CNP、CNPO およびグラファイトの O 1s スペクトルを示す。また、表 8.4 に O 1s における結合エネルギーと結合状態の関係を示す。

約 531—534 eV の結合エネルギーから、CNP はグラファイトよりも酸化度が高いことを示されている。これは C 1s スペクトルの結果と一致しており、グラファイトよりは酸化されていることを示している。しかし、ベースラインに対する酸化を示す強度は C 1s と同様に低く、酸化は表面酸化程度の弱いものと考えられる。

対して、CNPO は顕著な酸素—炭素結合エネルギーを示し、これは C 1s スペクトルの結果と一致する。硝酸還元はヒドロキシル基やカルボニル基よりも酸化度の高いカルボキシル基まで酸化が進行すると考えられる[56]。しかし、本研究で作製した CNPO はカルボキシル基だけに極端に偏ることはなく、カルボニルやヒドロキシル、エポキシ基なども付加していると考えられる。

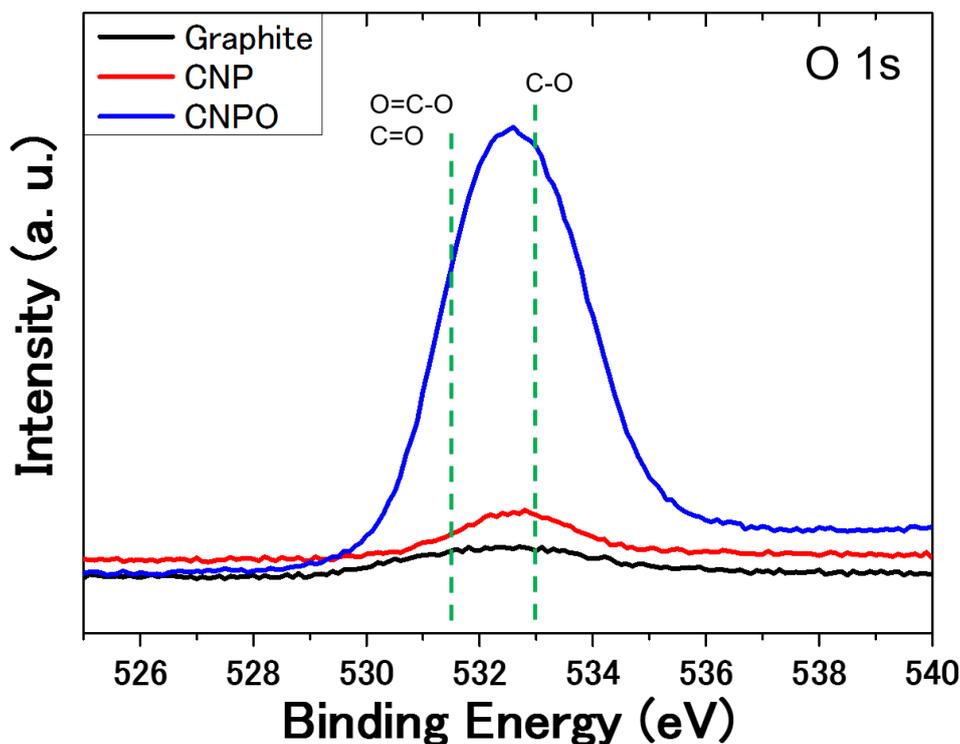


図 8.4 各試料の XPS O 1s スペクトル

O1s	Functional groups	O=C-O	C=O	C-O	-OH
Binding energy	eV	531.5	531.8	533.0	534.0

表 8.4 O 1s における結合エネルギーと化学結合の関係

8.1.3 フーリエ変換赤外分光測定

図 8.5 に CNP および CNPO の IR スペクトルを示す。また、表 8.5 に波数と官能基の関係性を示す。IR 測定は GO や rGO のエッジやベーサル面の官能基の状態を判断できるという報告がある[50,57]。しかし、この値は層数や形状、表面官能基の会合性などによって容易に変化し、報告によっては最大 50 cm^{-1} 程のズレを生じる場合がある。本研究の CNPO は形状が GO 系とは大きく異なるため、今回はこれらデータに基づく厳密な判断はせず、XPS の結果と合わせておおよその官能基を特定した。

CNP が酸化されることで π 共役が破壊された CNPO の IR スペクトルは、様々な酸素官能基ピークおよびベースラインが斜めではない形状を示した。そして、8.1.2 節の XPS の結果と合わせ、CNPO は C=O、COOH、C-O-C、OH、NO₂、C-H などの結合が存在することが示された。

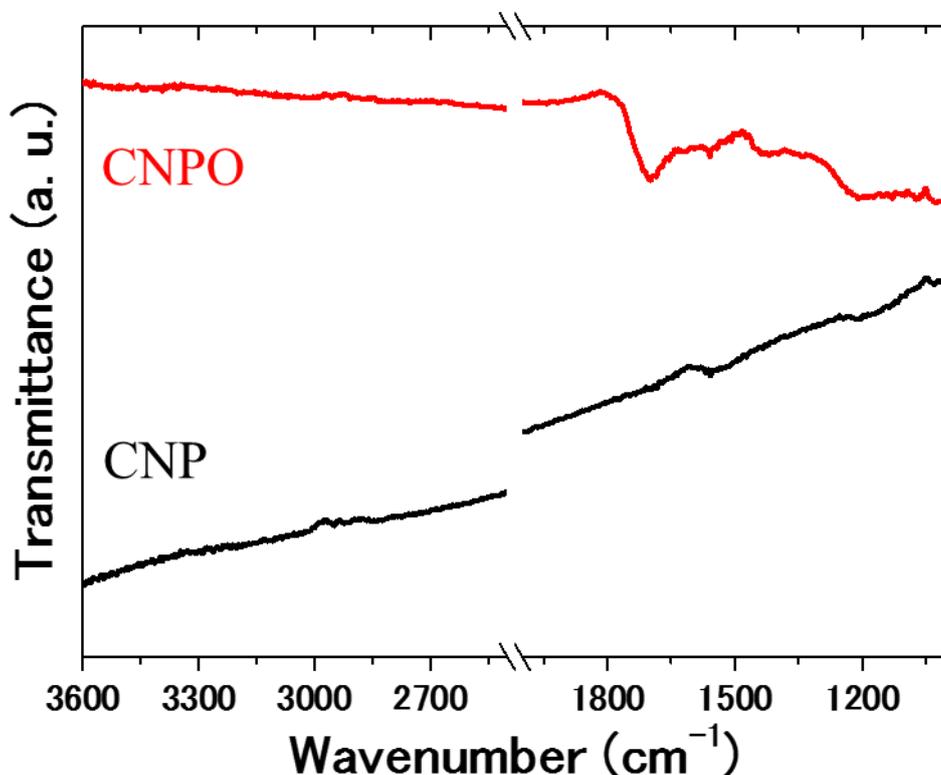


図 8.5 CNP および CNPO の IR スペクトル

Functional group	C_nH_m	C=O -COOH	C=C	-NO ₂	C-O O-C-O -OH
Wavenumber (cm ⁻¹)	2920 2850	1699	1558	1425	1204

表 8.5 振動数と化学結合の関係性

8.1.4 ラマン分光測定

図 8.6 に CNP、CNPO、グラファイトのラマンスペクトルをそれぞれ示す。また表 8.6 に各試料の D-band、G-band、2D-band に対応する波数を示す。

グラファイトは D-band の半値幅が狭く、 I_G/I_D 比が他 2 つと比べ 2 倍以上あり、高結晶性であることを示している。また、2D-band のピーク位置および G-band との強度比から多層であることを示している。

I_G/I_D 比を比較すると、結晶性が高い順にグラファイト、CNPO、CNP となった。この結果は著者が想定していた CNPO は硝酸還元によって CNP よりも結晶性が悪くなるという予想に反していた。しかし、TEM 観察では CNPO に一部結晶性の高いと考えられる粒子が存在したことや、硝酸還元は表面の結晶性を高めるという報告[54,55]から考えると妥当な結果とも考えられる。ここでは、本研究で得られた試料の I_G/I_D 比の結果について考察を行う。

< CNP よりも CNPO の I_G/I_D 比が高い原因の考察 >

1 つ目は、硝酸還元によって 5、6 員環由来の結晶性が高くなった可能性である。これは TEM 像および先行研究から裏付けられる。しかし、先行研究は CNT に関する報告であり、著者の知る限り CQD あるいは GO の研究における酸化処理は全て結晶性が悪くなる結果を示している。本研究の CNP は先行研究の CNT と表面の荒さは一致するが、形状が大きく異なる。したがって、 I_G/I_D 比は CNT に限らず表面が粗い CNP においても高くすることができ、今回の結果は新しい知見が得られた可能性がある。

2 つ目は、様々な官能基が付加し、それに対応したラマン散乱のピークが被さることによって見た目上 I_G/I_D が高くなった可能性である。これは CNPO の各ピークの対称性が失われており、D および G-band 付近に複数の波長が存在すると考えられるためである。ラマンの選択律は原理的に正しいが、実際の測定では出現しないとされる位置にピークが出現することがある。このピーク強度は非常に弱く、IR との違いはその検出感度が異なるだけである。つまり、C=O などは IR において強く検出されるが、ラマン分光においても弱く検出される。したがって、FT-IR の結果より C=O は約 1700 cm^{-1} 、N=O は約 1400 cm^{-1} に弱いラマン散乱のピークが出現するはずである。これは CNPO のショルダーピークの位置とほぼ一致している。以上から、この可能性は想定外の I_G/I_D 比の結果とショルダーピークの出現の両方を説明できる。

この 2 つの予想は相補的であり、これらを合わせた結果が最終的に TEM 観察、ラマン分光に示されていると考えられる。

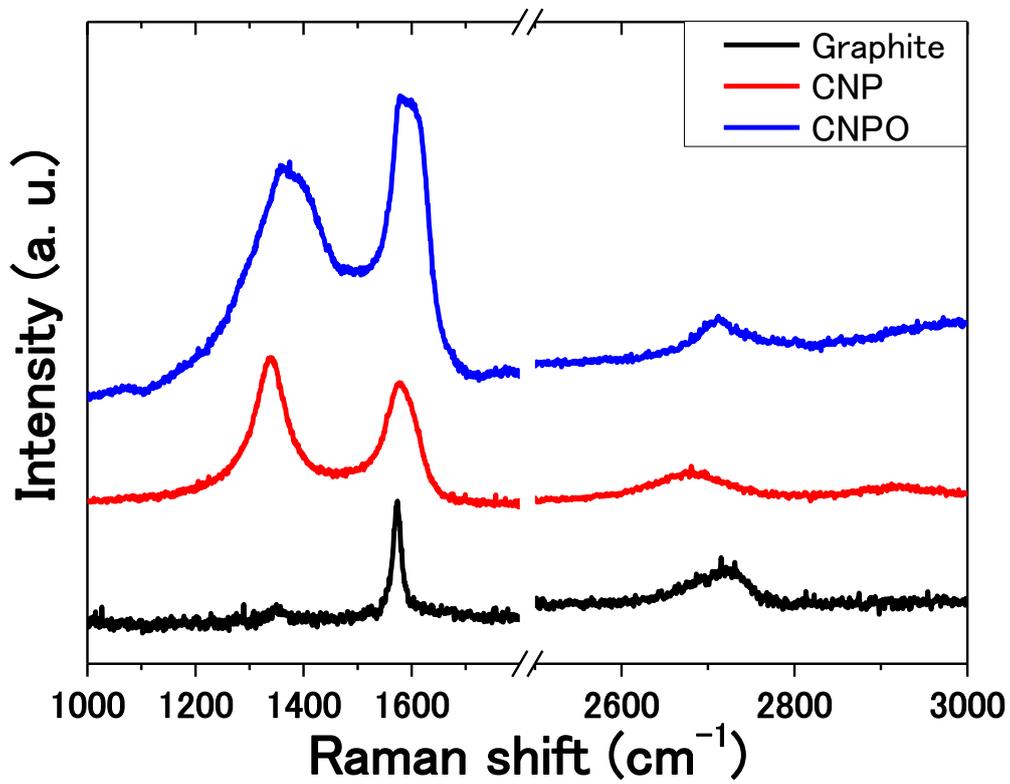


図 8.6 各試料のラマンスペクトル

	D-band(cm^{-1})	G-band(cm^{-1})	2D-band(cm^{-1})	I_G/I_D
Graphite	1350	1573	2720	2.747
CNP	1338	1577	2680	0.919
CNPO	1357	1578	2710	1.137

表 8.6 各試料のピーク位置および I_G/I_D 比の値

8.1.5 紫外可視吸収分光測定

図 8.7 に CNP、CNPO、sed-CNPO の UV-vis スペクトルを示す。また、表 8.7 に各試料のピーク位置と吸収端、表 8.8 に一般的な炭素材料の吸収ピークとそれに起因する電子状態を示す。4.4.4 節で述べた様に、極大吸収のシフトは CNP が酸化されていることを示しており、XPS および FT-IR の結果と一致する。さらに、sed-CNPO は極大吸収が存在し、CNPO には存在しない理由は、残留硝酸および酸化度の高い CNPO の存在が原因と考えた。吸収端の違いも同様であり、相対的な強度比の違いによるものと考えた。

4.4.4 節では、CNPO には reflux-CNP の全成分(残留硝酸、酸化度の異なる大小の粒子、PAHs など)が欠けずに含まれるため、酸化されていない C=C の $\pi-\pi^*$ の 255 nm、酸化された C=C の $\pi-\pi^*$ に起因する 233 nm、C=O および C-O に起因する約 300 nm の $n-\pi^*$ の全てが存在すると予想した。実際に図 8.7 の CNPO の UV-vis スペクトルを拡大したものは、僅かに各ピークが存在することを示している(図 8.8)。ただし、約 300 nm の吸収は硝酸イオンと一致しており $n-\pi^*$ と言い切れない可能性がある。しかし、6.4.2 で述べた様に、CNPO の蛍光スペクトルは励起波長 300 nm における蛍光が消光していないため硝酸イオンの影響は少ないと考えられる。したがって、300 nm 付近の吸収は必ずしも全てが $n-\pi^*$ 遷移に帰属するものと判断できないが、官能基が結合しているため $n-\pi^*$ 遷移は存在すると考えられる。

報告されている GO および CQD の作製法は主に化学的アプローチなため、硝酸を使用している場合が多い。そのため、UV-vis 測定においては対照セルに CQD 溶液の溶媒と同じ濃度の溶媒を使用したいが、CQD 溶液中の溶媒濃度を測定することは難しく(CQD 濃度も同様)、大部分が CQD を溶かしている任意の溶媒(本研究は水)を対照セルに入れていると考えられる。したがって、UV-vis スペクトルのピークは本来作製者らが予想した結果ではない可能性がある。そのため、化学的アプローチではない酸素プラズマエッチング[58]などの方法で作製した GO 系の UV-vis スペクトルと比較することを推奨したいが、エッチング系では水溶性に乏しいため、あるいは基板上から剥離できないためか著者の知る限り UV-vis 測定を行っているものはない。

	CNP	CNPO	sed-CNPO
Abs. max. (nm)	255	none	231
Abs. edge (nm)	none	~600	none

表 8.7 各試料の極大吸収波長および吸収端

Pure sp ² C=C	Oxidized sp ² C=C	C=O, C-O
$\pi-\pi^*$ 250—275 nm	$\pi-\pi^*$ 220—235 nm	$n-\pi^*$ 280—350 nm

表 8.8 一般的に報告されている吸収ピークと対応する電子状態

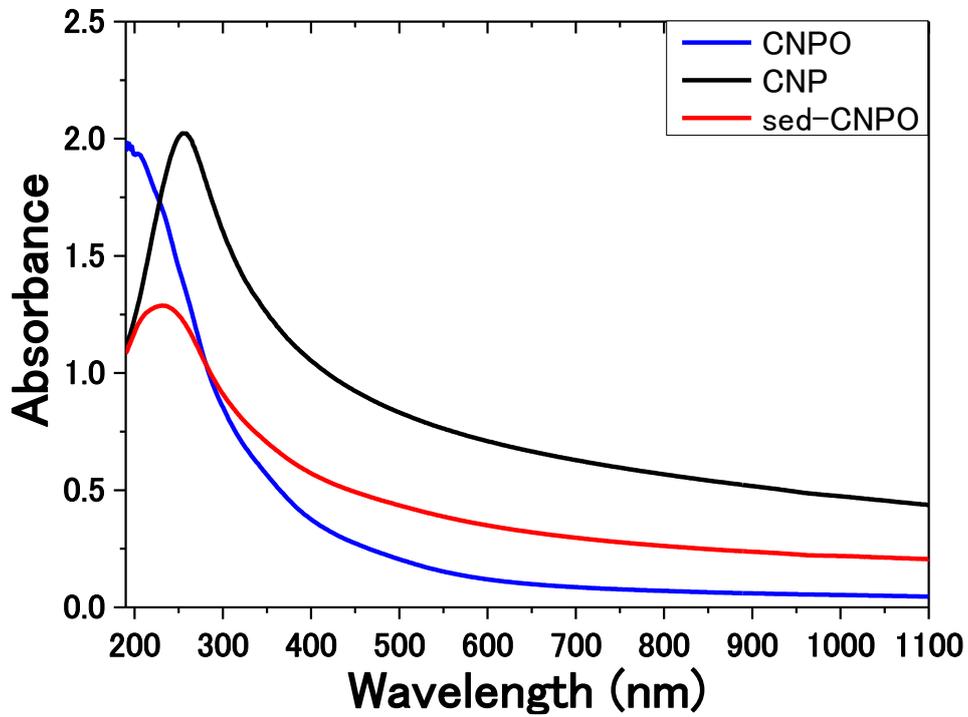


図 8.7 各試料の UV-vis スペクトル

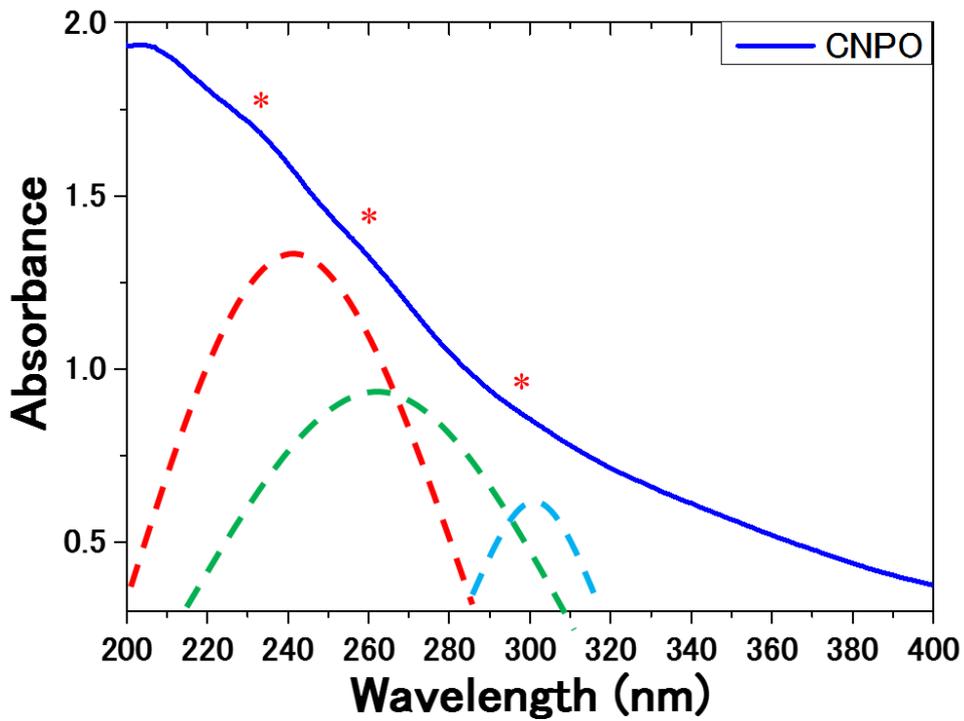


図 8.8 CNPO の UV-vis スペクトル

8.1.6 まとめ

< 官能基の種類 >

官能基の種類は一口にカルボニル基やカルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基といっても様々な状態が存在する。例えば、C=O 系にはアルデヒド(RCHO)やケトン(RCOR'), カルボン酸(RCOOH)、エステル(RCOOR)などがある。C-O 系にはフェノール(ROH)、エーテル(ROR'), エポキシ(環状のエーテル)、ペルオキシド(ROOR')などがある。また、複数の状態が複合したアミドやラクトンなどもある。GO 系においてさらに事態を複雑にする要素は、官能基がエッジあるいはベーサル面のどちらに結合しているかによっても各測定で得られる値は少しずつ変化する。

炭素材料を酸化させた場合、このような状態を判断することに対して様々な研究がなされているが、トップダウンで作製した試料の状態を判断することは現在でも難しい問題である。したがって、本研究では官能基の種類や割合、結合状態の詳細な情報に関しては明示せず、様々な酸素官能基および窒素官能基が存在することだけを証明した。

< 残留硝酸の影響 >

残留硝酸の存在を示したものは UV-vis 測定のみである。これは UV-vis 測定は感度が高く、ppm レベルの濃度検出などに使用されるためである。FT-IR 測定も低濃度物質の検出が可能であるが、炭素材料の場合はピークが出にくいいため、窒素—炭素系の結合と判別することができない。ラマン分光は選択律から IR よりも検出されにくいと考えられる。XPS は数%レベルの濃度検出のため、水洗実験の結果と合わせても残留硝酸の影響は出なかったと考えられる。

また硝酸イオンが存在した際、PL 測定における励起 300 nm の蛍光波長をクエンチすることが示された。したがって、sed-CNPO および CNPO、そこから派生した残渣およびろ液は、UV-vis スペクトルの 300 nm の極大吸収の有無や $\pi-\pi^*$ 遷移の極大吸収の有無および蛍光スペクトルのクエンチ効果が弱いという結果から、残留硝酸によるデータへの影響はほぼ無視できると結論付けられる。対して、硝酸イオンの痕跡を示した試料は CNPO-NH₄NO₃ とバブリング水溶液に関する実験結果である。

< CNPOaq に含まれる PL 活性物質 >

CNPOaq には CNPO だけではなく、4.3.3 節の実験結果から官能基化された PAHs が存在すると考えられる。4.4.4 節および 5.5.2 節の UV-vis 測定結果から PAHs は水洗またはろ過処理することである程度取り除くことができる。しかし、4.4.6 節のバブリング水溶液の PL 測定結果から僅かでも存在した場合、黄色の PL を示す。CNPOaq はこの官能基化された PAHs と CNPO 表面が PL 活性であり、その 2 つの蛍光スペクトルが足された結果が 4.4.6 節で示した CNPO の蛍光スペクトルに示されている。

8.2 加熱処理および pH 制御実験の考察

8.2.1 加熱処理後の状態変化

CNPO-NH₄NO₃ を加熱処理した際の蛍光灯下における溶液色の変化は 6.4.3 節で述べた様なことが考えられる。ここでは加熱した際の沈殿物が発生したことから CNPO の状態変化について考察を行う。

加熱処理によって溶液色および PL 色に変化したことは官能基の変化に起因する。官能基の変化は沈殿物の生成にも関係している。沈殿が生じることは親水性の GO を還元することで疎水性の rGO が得られる現象に似ており、その際の GO 溶液の色も黄褐色から黒色へ変化する。また、pH に依存した分散状態や還元の情報もある。

Y. Zhou ら[43]は、HCl と NH₃ を用いて pH を変化させた GO 溶液の水熱還元法を報告している。蒸留水のみで処理すると、溶液の色は黄褐色から均一な黒色になり、各種分析結果より GO は還元されたことを示した。pH 11 の場合は、水のみの場合と同様に均一に分散していたが、pH 3 の場合が分散せずに凝集した溶液になった。これは、ヒドロキシル基やカルボキシル、エポキシなどの官能基が水溶液のプロトンによって脱水素されたとしている。特にヒドロキシル基を脱水素したモデルを考察している(図 8.9)。また、塩基性になることで COO⁻や O⁻など官能基が負に帯電した状態の GO はゼータ電位が低く、分散するという報告に基づいて考察を行っている(図 8.10)[59]。

X. Fan ら[60]は GO を NaOH および KOH などに分散させ、加熱すると溶解性が上がり、溶液の色が黄褐色から黒色に変化したと報告している(図 8.11)。各種分析結果より、エポキシやヒドロキシル基が特に減少しており、GO は還元されていることを示した。

以上から、本研究の加熱実験は CNPO 表面の酸素官能基が脱離したことに起因する還元反応が考えられる。還元されたことで疎水性を帯び、加熱後の溶液は弱酸性(pH ~5)であったことから沈殿が生じる条件と一致する。沈殿物の生じたメカニズムは凝集して互いの距離が近い CNPO 表面のヒドロキシルやエポキシ、カルボニルなど一部の酸素官能基の脱水反応や水素引き抜き反応などが起こり、エーテルやエステル結合、あるいは窒素官能基に起因したアミド結合を形成したためと考えられる。また、本実験の還元は 6.4.3 節で述べた様に、sp² ドメインの回復でなく、複合ドメインの生成に寄与していると考えられる。この複合ドメインを有する CNPO は比較的小さく、良分散性と考えられる。その表面の sp²/sp³ 複合ドメインの割合が温度に依存して変化し、PL 色に変化したと考えられる。したがって、従来のドメインサイズに基づくメカニズムに加え、本研究では、官能基に変化を与える操作を行った場合は、CNPO 表面の有機化学的な視点から蛍光メカニズムを考察することが重要であることを主張する。

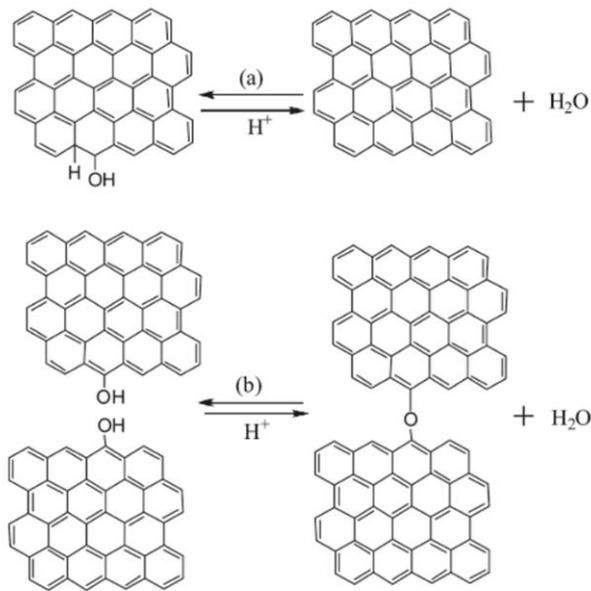


図 8.9 GO のエッジに存在するヒドロキシル基の脱水反応[43]

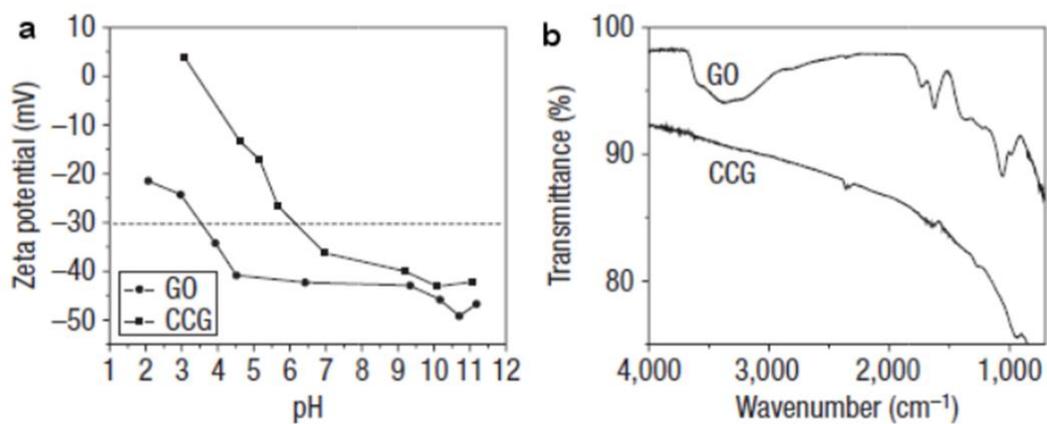


図 8.10 GO と CCG(=rGO)のゼータ電位の推移[59]

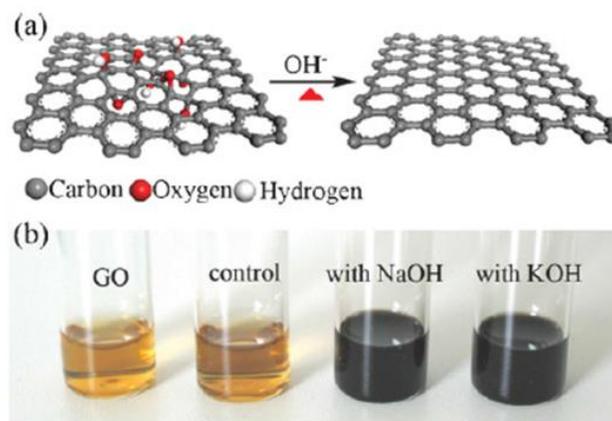


図 8.11 GO を塩基溶液で加熱した後の溶液の見た目[60]

8.2.2 pH 制御による PL 色変化

8.2.1 節で述べた様に、pH は特定の条件下において還元効果と分散状態を変化させる。これらの報告は pH を変化させたあとに加熱することによって積極的に反応を進行させている。そのため、沈殿物の発生や分散状態が変化したと考えられる。対して、本研究の pH 制御は室温で 1 日静置しただけなので、還元反応までは起こらず、分散状態に顕著な変化を示さなかったと考えられる。また、6.4.3 節で述べた様に、pH に起因した官能基の変化によって溶液色が変化すると予想したが、溶液色は変化せず、PL 色の変化を示した。ただし、加熱後の CNPO に対しては pH 制御を行っていないため、変化する可能性は考えられる。

PL 色が変わったことは 7.4.3 節で述べた様に、CNPO 表面の官能基あるいは溶液中に含まれる PAHs の酸素官能基がアニオンになったことに起因すると考えられる。PL 色は黄色から橙色に変化し、蛍光スペクトルでは 435 nm および 490 nm に対応するピークが減少していることを示した。橙色の PL は 5.5 項のろ過処理によって得られたものと同じであった。したがって、橙色を示す 540 nm 付近の PL は sp^2 ドメインサイズに起因すると考えた。消光した波長は 5.4.4 節および 7.4.3 節で述べた様に CNPO 表面の官能基、PAHs などの様々な官能基を示すと考えられる波長領域である。

したがって、本研究の pH 制御では、CNPOaq を塩基性にする官能基に起因した蛍光が消光し、 sp^2 ドメインサイズに起因した蛍光強度が相対的に強くなったため橙色の PL を示したと考えられる。この結果は CQD の蛍光メカニズムはドメインサイズだけでなく官能基にも強く影響を受けていることを示している。

8.3 蛍光波長の成分推定

各章の結果から、本研究で作製した CNPO の蛍光スペクトルで出現した 3 つの蛍光波長ピークに起因する要素を考察する。

一般的に Hummers 法で作製した GO 系の蛍光波長は 500—700 nm 付近の強度が強い。そのため、PL は黄色から橙色を示す場合が多く、rGO はそれよりも短波長側の緑色から青色の蛍光を示す場合が多い。この変化は sp^2 ドメインのサイズ変化と、還元すれば官能基状態も変化するため、これらを総じて欠陥由来の変化といわれる。先行研究で報告された一部の蛍光スペクトルは、本研究で得られたスペクトルに類似しているものがある。しかし、後述する本研究の考察とは異なるものも多数存在する。

L. Shahriary ら[61]は Hummers 法で作製した GO の物性について報告している。PL 測定の結果、307 nm は GO の sp^2 に起因し、470 nm 付近は GO の $\pi-\pi^*$ 遷移、567 nm 付近は GO 表面の C-O、C=O、O=C-O などの官能基に起因するピークと考察している(図 8.12)。

R. K. Biroju ら[50]は 430 nm 付近は局在化された sp^2 ドメインと面内のエポキシ基、497—502 nm は O=C-O、534—551 nm は C=O にそれぞれ起因するピークと報告している(図 8.13)。

大部分の考察に共通して、 sp^2 ドメイン由来の蛍光は 400 nm 付近の青色を示すという報告が多い。これは、GO を還元すると表面に小さな sp^2 ドメインが生成し、蛍光波長がブルーシフトすること(図 8.14,15)に基づく。この還元による法則は本研究の加熱処理と類似した結果を示している。また、蛍光成分が複数存在すると考えられている理由は、PL 時間分解測定によって減衰成分が大きく 2 つに分けられるためである。一般的に結晶性の高いものはトラップされる確率が低いため減衰が早く、欠陥由来のものはそれよりも遅い。そのため、 sp^2 ドメイン由来は蛍光波長が欠陥由来よりも短波長になり、実験事実および理論的にも sp^2 ドメイン由来は青色になるといわれている。したがって、単純な金属量子ドットのサイズ概念だけではなく、CQD は欠陥である官能基が PL 特性において非常に重要な役割を担うため、蛍光メカニズムは複雑化する。

本研究では、CNPO の蛍光スペクトルで出現したピークについて、 sp^2 ドメインサイズに起因する蛍光領域と、官能基変化に起因する蛍光領域を分けて考えた。それぞれの蛍光領域について、どの要素が起因しているか考察を行った。

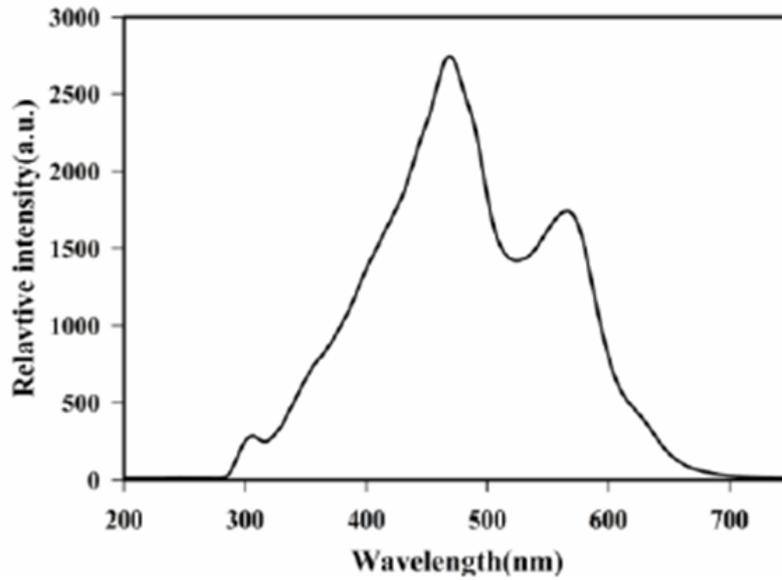


図 8.12 Hummers 法で作製した GO の励起波長 240 nm における蛍光スペクトル[61]

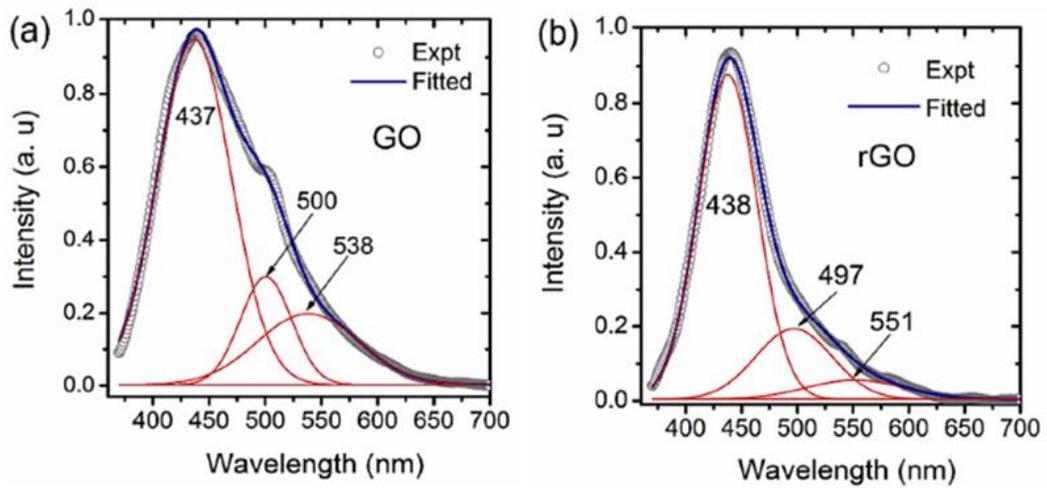


図 8.13 GO および rGO の励起波長 355 nm における蛍光スペクトル[50]

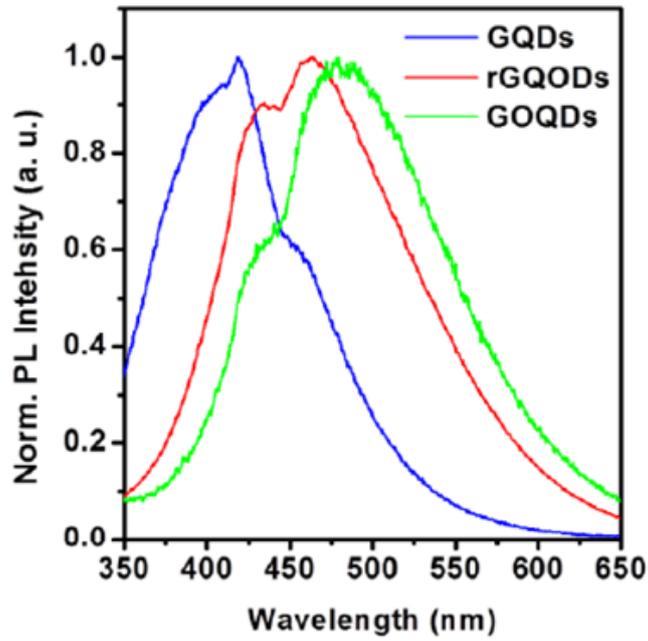


図 8.14 グラフェン量子ドット(GQD)と、その酸化物(GQOD)と酸化還元物(rGQOD)の励起波長 266 nm における蛍光スペクトル[40]

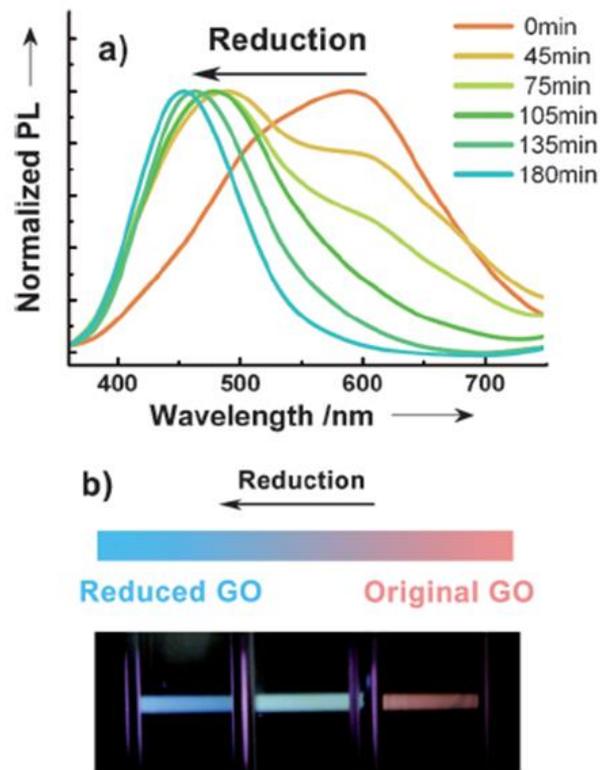


図 8.15 Hummers 法で作製した GO の蛍光スペクトルの光還元処理時間依存性[24]

8.3.1 540 nm

< 540 nm 付近の蛍光は CNPO 表面の sp^2 ドメイン由来 >

5.5 項で述べた様に、ろ液は黄色、残渣は橙色の PL を示した。ろ過処理はサイズ分離の操作であり、CNPO 表面官能基の種類が処理前後で偏ることは考えにくい。この操作におけるスペクトルシフトは少なくともサイズに起因する(図 8.16)。また、大部分の官能基化された PAHs はろ液側に分離されている。

ここで重要なことは PAHs が本当にろ液側に分離されたか否かである。本研究で発生した PAHs はサイズに関係なく単独で黄色の PL を示すため、CNPO 表面由来の蛍光と別で考えなければならない。

残渣とろ液の UV-vis 測定の結果は、極大吸収波長の有無やピーク位置など 3 章で示した CNPO と sed-CNPO の UV-vis スペクトルとそれぞれ一致する。そのため、残渣は sed-CNPO と、ろ液は CNPO と類似した状態と考えられる。UV-vis 測定に加えて、XPS および TEM 観察の結果から、残渣および sed-CNPO は酸化度が低く、大きな粒子が存在し、ろ液は酸化度が高く、小さな粒子および PAHs が存在することが考えられる。最後に、PL 測定から、橙色の PL は蛍光波長 540 nm の強度が 490 nm よりも強いからとも考えられるが、それに加えて約 540 nm はシフトしている。これは量子サイズ効果から判断すると、残渣はろ液よりも大きな sp^2 ドメインサイズを有すると予想される。対して、強度比変化はサイズ以外で分離された蛍光要素である官能基化された PAHs の量に起因する。これは上記の分析結果から裏付けることができる。さらに、540 nm は CNPO 由来であることは、5.4 項の透析処理の結果からも推測される。透析膜の外側には小さい PAHs が通過しやすく、大きな粒子である CNPO の凝集物は膜の内側に多く存在することになる。その結果、内側は 540 nm の蛍光強度が相対的に強くなっており、約 540 nm は CNPO に起因すると考えられる。

以上から、本研究で作製した CNPO 表面の sp^2 ドメイン由来の蛍光は 540 nm 付近であると結論付ける。実際のドメインサイズ分布は測定できないため、540 nm より短波長側にも sp^2 ドメイン由来の蛍光は存在する可能性はある。それにも関わらず、540 nm 付近のシフトしか観察できなかった原因は、本実験で作製した CNPO は 540 nm に対応する sp^2 ドメインのサイズが偶然多かった可能性と、ろ過処理の分離能が 25 nm と低かったためと考えられる。そのため、もしドメインサイズに偏りが無かった場合、PAHs を完全に除去し、分離能を数 nm 程度にすることができれば、橙色よりも短波長側の蛍光を観察することができると考えられる(図 8.17)。

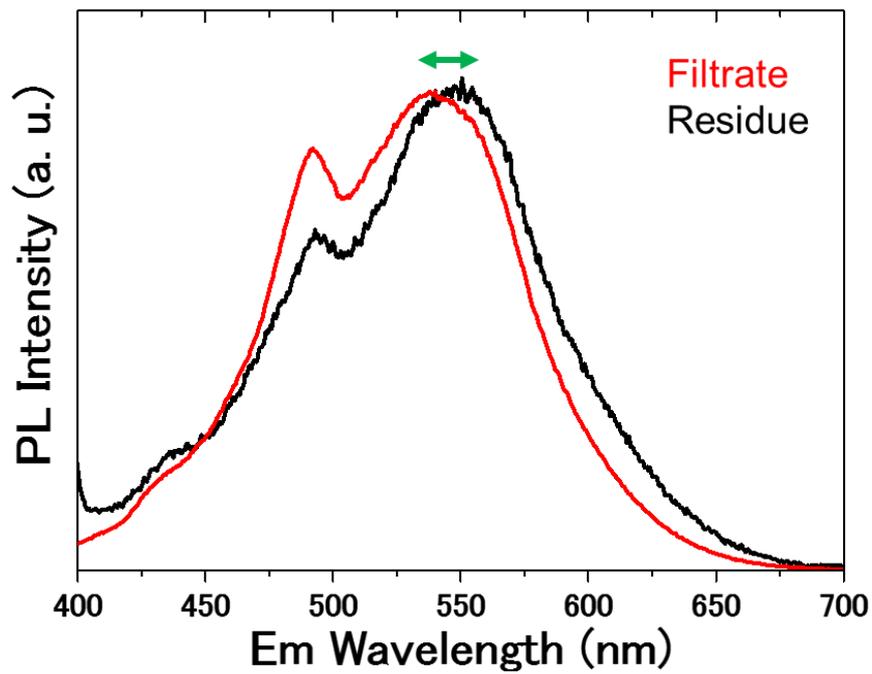


図 8.16 量子サイズ効果による蛍光波長シフト(蛍光波長 540 nm でノーマライズ)

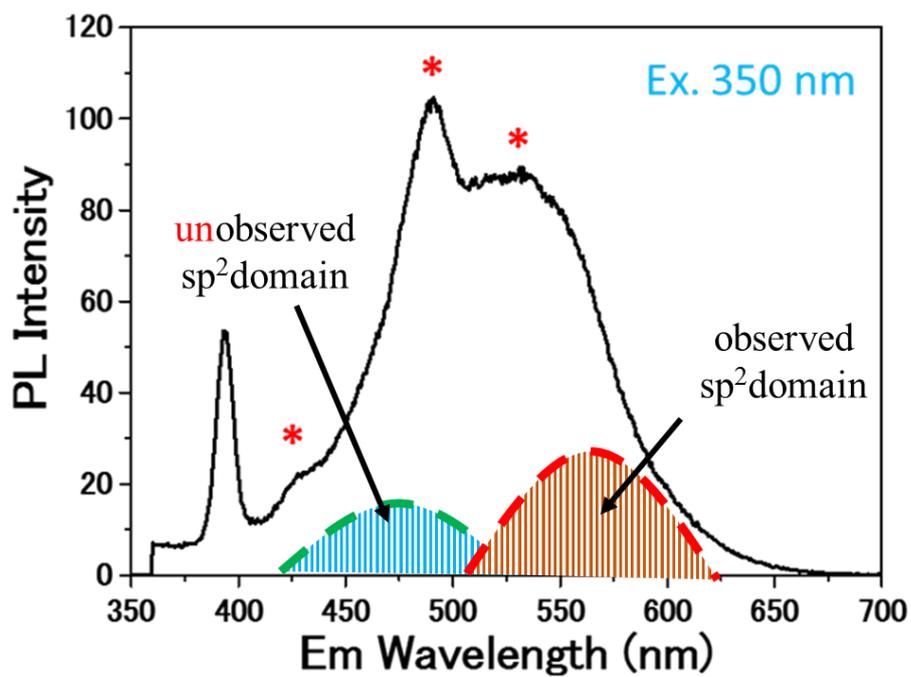


図 8.17 CNPO の蛍光スペクトルから推測したドメインサイズ由来の蛍光成分領域

8.3.2 435 nm および 490 nm

< 蛍光波長 435 nm および 490 nm の蛍光成分は官能基化された PAHs 由来 >

8.3.1 節で述べた様に、蛍光波長 540 nm は CNPO 表面の sp^2 ドメイン由来の蛍光である。また、図 8.16 の蛍光スペクトルにおいて残渣およびろ液共に 435 および 490 nm の蛍光ピークにシフトは観察できず、強度変化のみであった。したがって、435 および 490 nm の蛍光はサイズに依存しない要素である官能基由来の蛍光である。

4.3.3 節で示したガス流動式還流の蛍光スペクトルは 435 および 490 nm の蛍光ピークとブロードな 500—600 nm の蛍光ピークを示した。500—600 nm の範囲の蛍光は CNPO の sp^2 ドメイン由来と一致する。しかし、バブリング溶液には CNPO の痕跡が無いため、その範囲はドメインサイズ以外の成分も含まれていると考えられる。したがって、この蛍光スペクトルの 500—600 nm はドメインサイズ由来ではないが、蛍光範囲が共存していることを示している。そして、その蛍光スペクトルは全て CNPO の表面官能基および PAHs に起因する蛍光成分である。

この可能性を示唆する実験が pH 実験と加熱実験である。pH では CNPO を強塩基状態にすると 540 nm 以外が消光することで PL は黄色から橙色に変化した。この変化は 7.4.3 節で述べた様に、官能基の電子状態に起因していると考えられる。また、理論的に sp^2 ドメイン由来の蛍光は pH に依存しないため、540 nm 以外の消光は官能基によるものと考えられる。

加熱処理はスペクトルに顕著な変化を与えた。加熱温度の増加にともない、蛍光波長 540 nm の強度が減少し、490 nm および 435 nm の強度が相対的に強くなったことで黄緑色の PL を示した。次いで、435 nm の強度が 490 nm よりも相対的に強くなることで青色の蛍光を示した。この結果から、2つの可能性を考えた。

1つ目は、加熱によって CNPO 表面の官能基が脱離、還元されることに基づく PL 色変化である。8.2.1 節で述べた様に、CNPO の官能基が反応した際に大きな凝集体が沈殿することに対して、比較的小さな粒子が溶液中に分散していると考えられる。その粒子表面ではアルキル化や脱水反応などによって様々な状態の sp^3/sp^2 複合ドメインが存在するため短波長側に蛍光を示したと考えた。この考えを枝葉モデルと命名し、後述する。また、逆に凝集して沈殿したことによって本来蛍光波長 540 nm の sp^2 ドメインが PL 不活性になることで相対的に短波長側の強度が増加した可能性もある。

2つ目は CNPO 表面に PAHs が吸着していた場合、そのパッチ分子が加熱によって蒸発したことで、本来の CNPO 表面の官能基由来の PL が観測されたという可能性である。これは作製直後の CNPO とバブリング溶液の蛍光スペクトルが非常に類似していることから考えられる。吸着した PAHs に励起光およびキャリアがトラップされていたためスペクトルが類似したと考え、これをパッチモデルと命名し後述する。

8.4 枝葉モデル

このモデルは本研究で作製した CNP および CNPO の表面状態を模式化したものである。図 8.18 に CNP を酸化することで CNPO になった表面状態変化の模式図を示す。CNP の表面は既に粗いと考えられるが、それに表面酸化が加わることで、表面の一部が官能基化されて PAHs として完全剥離している状態や、層構造が破壊されることで一部が捲れている状態を示している。一般的に酸化された表面は 2 次元で表現され、主に sp^2 ドメインのサイズ変化を示すことに用いられる(図 8.19)。この状態を立体的にイメージしたものを著者は枝葉モデルと命名した(図 8.20)。

このイメージにおいて、枝は酸化されていない CNP のグラファイト性の表面であり sp^3 によって局在化されている sp^2 ドメインである。葉は酸化によって表面が壊され、枝の一部から剥離することで生成し、立体的な状態である sp^3 ドメインの構造を示している。この葉は加熱することで sp^2/sp^3 複合ドメインとなり、官能基の量、種類、結合位置もそれぞれ温度によって異なる。この状態は表面にフルオレセイン誘導体やローダミン誘導体などのような構造が立体的に存在すると考えた(図 8.21)。本研究では、2 次元の sp^2 ドメインの変化だけでなく sp^2/sp^3 複合ドメインの可能性まで拡張した 3 次元モデルに基づいて表面状態を考察する。

図 8.22 は酸化前の CNP の表面状態を示したものである。白黒の線は sp^2 ドメインを示しており、表面は酸化されていない凹凸な状態である。図 8.23 は CNPO の表面状態を示している。肌色の領域が酸化された領域である sp^3 ドメイン、すなわち葉の部分を示している。この時、純粋な sp^2 ドメインはこれら sp^3 ドメインによって局在化され、その sp^2 ドメインからはそれぞれサイズに依存した蛍光を示す。本研究において特に観察できた sp^2 ドメインによる蛍光は 500—600 nm 付近に対応するサイズと考えられる。

図 8.24 は sp^3 ドメインが sp^2/sp^3 複合ドメインに変化することで蛍光波長が変化したことを示している。複合ドメインの構造によって様々な蛍光波長を示すが、主に青から緑色の範囲に蛍光を示すと考えられる。複合ドメインは官能基が結合しているため、pH 変化によって容易に電子状態が変化することで消光する。しかし、 sp^2 ドメイン由来の蛍光は pH に影響されず橙色の蛍光を示す。

図 8.25 に本研究で考えられる最終的な表面モデルである。 Sp^2 ドメインは青色を示すサイズも存在すると予想されるが、本研究のサイズ分離能からは橙色の PL のみが観察できた。また、複合ドメインの状態によって緑から青色の蛍光が観察できたと考えた。ただし、官能基ごとの影響や複合ドメインの状態は詳細に分析することが難しく、特定には至らなかった。

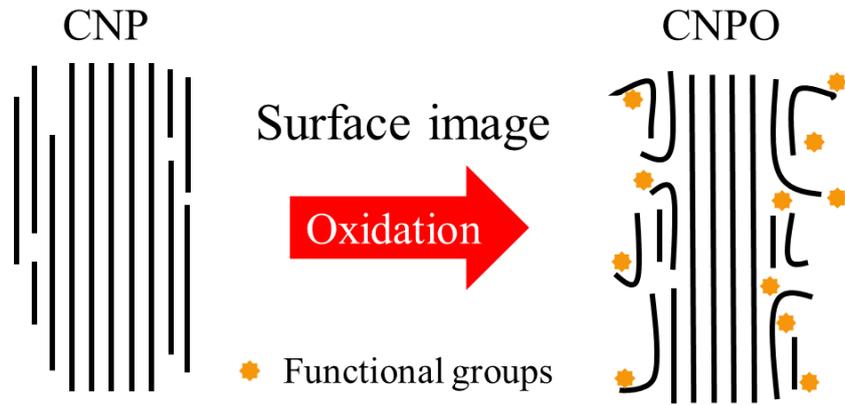


図 8.18 酸化処理後の表面イメージ

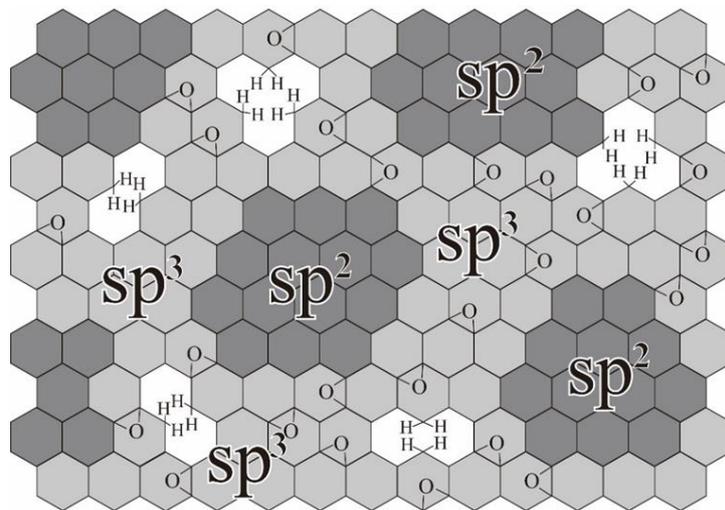


図 8.19 酸化表面の 2 次元イメージ図



図 8.20 枝葉モデルのマクロ表面イメージ

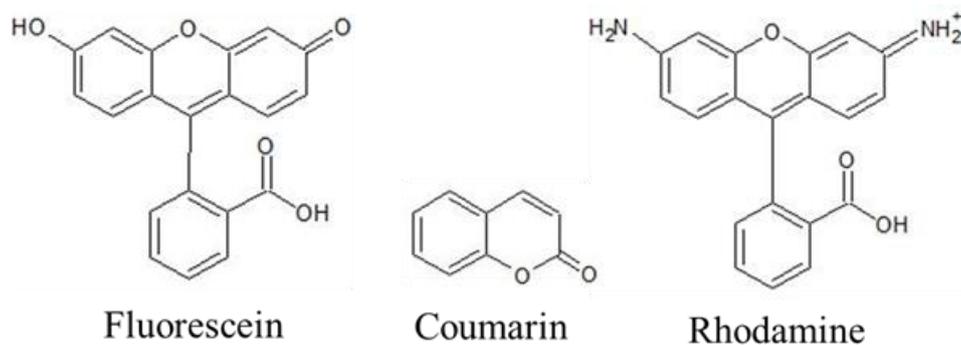


図 8.21 加熱した CNPO 表面の sp^2/sp^3 複合ドメインのイメージ



図 8.22 CNP の表面イメージ(白黒線は sp^2 性を示す)



図 8.23 CNPO の sp^2 ドメイン由来の PL イメージ
(肌色領域は酸化された場所を示す)

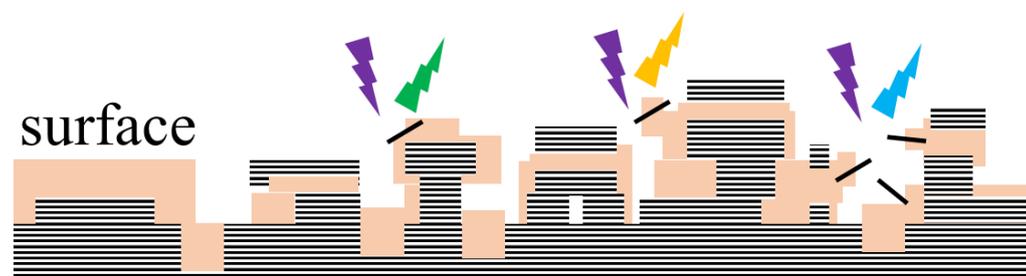


図 8.24 CNPO の sp^2/sp^3 複合ドメイン由来の PL イメージ
(肌色領域中の黒線は複合ドメインが生成した場所を示す)

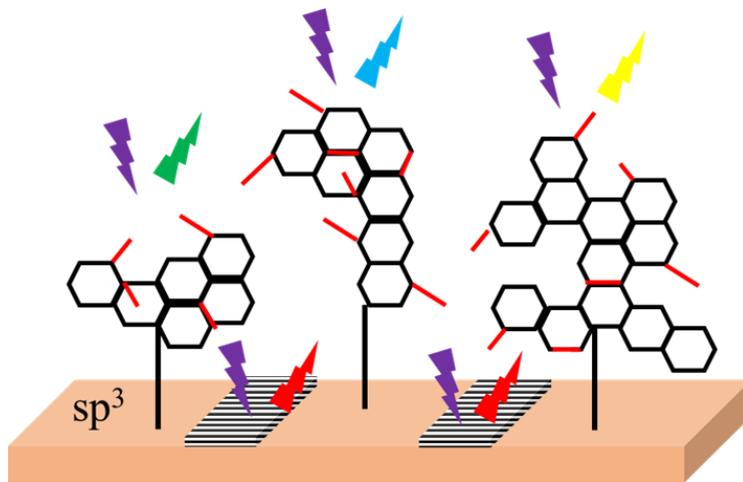


図 8.25 枝葉モデルのマイクロ表面イメージ図(黒：炭素結合、赤：ヘテロ結合、)

8.5 パッチモデル

CNPO 表面に PAHs が吸着している状態をパッチモデルと命名する。このモデルは枝葉モデルで示した加熱前である図 8.23 の表面状態を示す。

4.3.3 節で述べたバブリング溶液は、無色透明であり、蛍光スペクトルは CNPO に類似しており、同じ黄色の PL を示した。バブリング溶液の UV-vis スペクトルは原料の硝酸と同じ形状であるが、硝酸単体では黄色の PL を示さない。そのため、PAHs の濃度が低いと予想できるが、強い黄色の PL を示すため、量子収率は高い物質と考えられる。この物質は CNP 表面のカーボン層から完全に剥離し、130°C で気化した後 Ar で運ばれ水溶液に溶けた状態で生成したと考えられる。CNP 表面から完全剥離し、水溶性なため官能基を含み、かつ低沸点であることから比較的分子量の小さい PAHs と考えられる。CNPO の蛍光スペクトルから、この PAHs は遠心分離や加熱などの溶媒除去操作を行っても完全に除去されずに CNPOaq の表面と相互作用しているものが含まれていると考えられる(図 8.26)。

この PAHs の蛍光スペクトルはバブリング溶液のスペクトルと同じである。したがって、図 8.17 のドメイン由来以外の領域は全てこの物質によるものである。ろ過処理によって残渣が橙色の PL を示し、435 および 490 nm の強度比が変化したことはこの PAHs がろ液に移動したためと考えられる。つまり、この PAHs の量が多いほど本来の CNPO 由来である橙色の蛍光は黄色に感じられる。したがって、PAHs を取り除く操作でもあった水洗やろ過処理した後の sed-CNPO や残渣は、強度比の点から PL 色は橙色に変化する。

図 8.27 に CNPO 表面に PAHs が吸着している模式図を示す。加熱処理前はこの PAHs が表面に吸着し、かつ量子収率が高いことから CNPO の蛍光スペクトルはパッチに類似する。その後、加熱処理は 120°C から行っているため、温度が高くなるにつれて表面の PAHs は気化し、表面から剥離すると考えられる。剥離後は図 8.24 で示したように CNPO 表面において複合ドメインが生成し、青や緑の蛍光を示す。

化学アプローチで作製した GO および CQD の先行研究においても、この PAHs が含まれている可能性があり、蛍光メカニズムに影響を与えていると考えられる。本研究ではガス流動式還流を用いることで PAHs の蛍光スペクトルを特定し、CNPO 由来の正確な蛍光と分けることができたといえる。

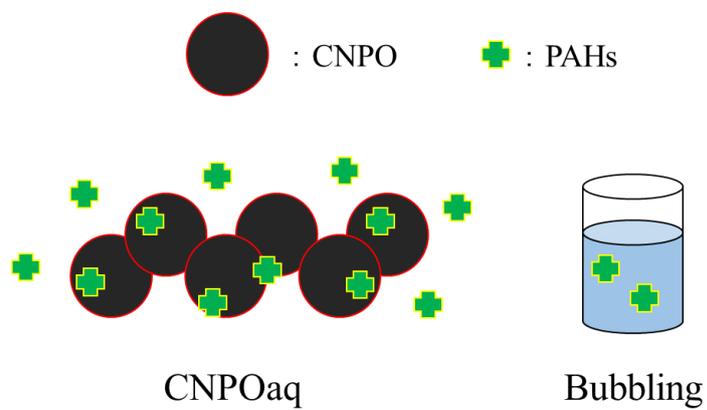


図 8.26 PAHs が含まれる試料

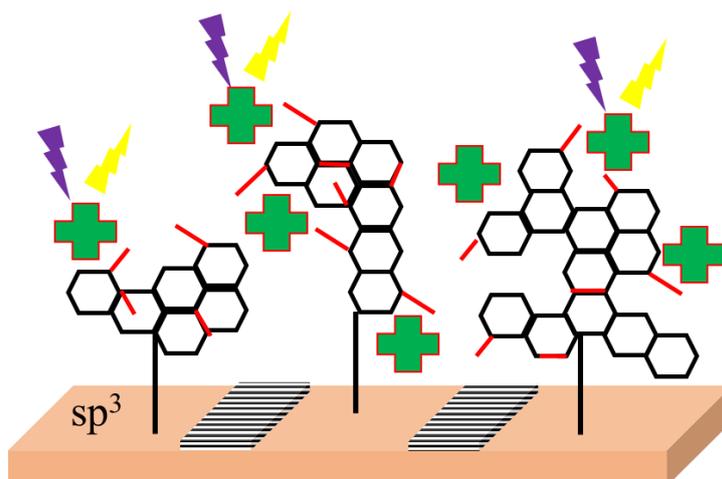


図 8.27 CNPO 表面に PAHs が張り付いている様子(緑色が PAHs)

第9章 総括

本研究では、先行研究報告のないアーク放電法によって作製した CNP を前駆体として用いた。CNP は硝酸還流を初めとした様々な処理を行うことで幅広い範囲の可視光 PL を示した。そのため、従来のグラフェン量子ドットと呼ばれているグラフェンあるいはグラフェンライクの構造ではない形状でも PL を示すことを明らかにした。

CNPO 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ろ過処理や透析、超音波、加熱、pH 制御などの操作によって関連付けた。その結果、CNPO 表面に吸着している PAHs は蛍光ピーク 3 点全てにおいて蛍光を示し、特に 435 および 490 nm の蛍光成分が強いことが分かった。PAHs についてはガス流動式還流から得られたバブリング溶液を用いており、この結果は著者の知る限り報告例がない。

また、CNPO 表面の sp^2 ドメインによる蛍光は 540 nm 付近であり、PAHs の蛍光領域と重なっていることが示された。また、 sp^2 ドメインは存在するサイズによって可視光の全領域に蛍光を示すと予想できるが、本研究のサイズ分離能からは特に 540 nm に対応するサイズのみが観測できた。

本研究における緑や青色の蛍光は sp^2 ドメイン由来ではなく複合ドメイン由来であると考えた。これは従来のモデルには無い、本研究から考えられる CNPO の新しい表面モデルを考え、蛍光メカニズムを考察した。本研究のモデルから CQD の蛍光メカニズムは物理的なサイズ制御だけでなく、有機化学的な視点からアプローチし、考察することが重要であることを示した。

CQD の蛍光メカニズムは解明されていないことが多いが、本研究で得られた結果は CQD の研究に十分に貢献できるものであろう。そして将来的に CQD が実用され、活躍できると信じている。

付録

< 4章の硝酸還流後の TEM 像について >

副生成物として CNP では観察されなかったワイヤー状(中空も存在)や楕円形、凝集していないナノサイズ粒子が観察された(図 S.1a-d)。S. Wang ら[63]は GO を硝酸還流および超音波処理すると、反応溶液中に PAHs が生成し、それが CNT やフラーレンのようなナノ構造体を形成させるというモデルを報告している(図 S.2)。実際に硝酸還流によって PAHs は生成していると考えられるが、本研究で観察できたワイヤーや円形などの構造は細菌によるものと判断した。

CNPOaq は弱酸性かつ、窒素、酸素、炭素が含まれているため、細菌を培養させる培地に適している。実際、いくつかの CNPOaq 試料瓶に菌のような物質が発生していた(図 S.3)。これを走査型電子顕微鏡で観察したところ、CNT では比較的作製の難しい数十マイクロサイズの一次元構造であった(図 S.4)。また、CNP の凝集状態から綺麗な楕円状の構造および互いの位置関係が近いのにも関わらず凝集のないナノサイズの粒子も形成するとは考えにくい。本研究では全ての測定において試料に菌のような物質が視認できないものを使用した。TEM 観察結果より内部で繁殖している可能性がある。以上から、今回の様々な形態を有する物質(図 S.5)は細菌である可能性が非常に高いと判断した。また、この細菌は主生成物ではないため、本研究の結果には影響を与えないものとして考えた。

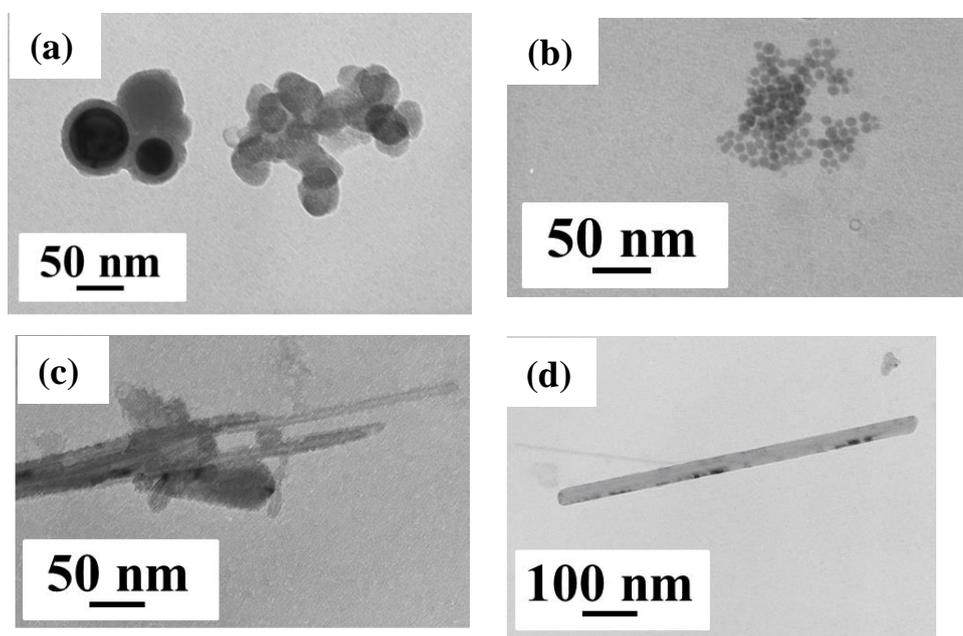


図 S.1(a)―(d) CNPOaq 中の副生成物の TEM 像

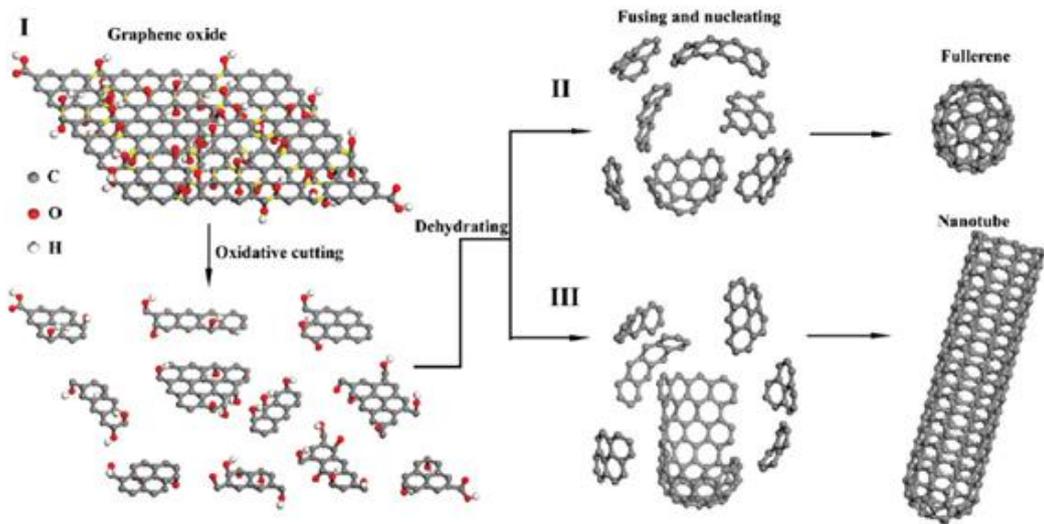


図 S.2 PAHs を前駆体とした CNT およびフラーレンの形成モデル[64]



図 S.3 CNPO 表面または底部に発生した白い物質

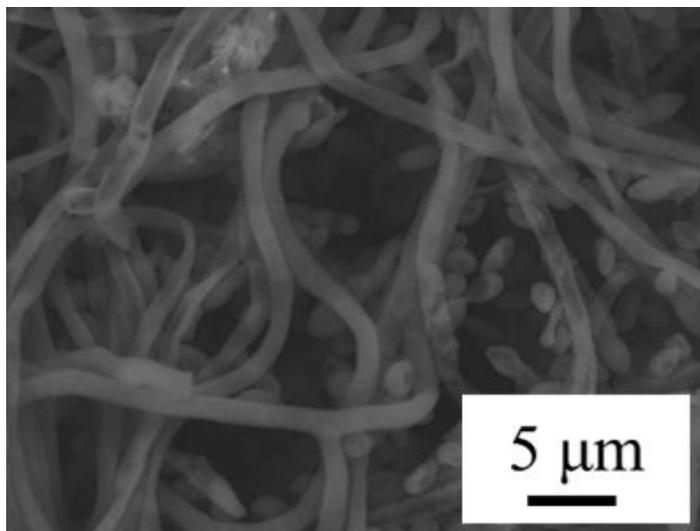


図 S.4 白い物質の走査型電子顕微鏡像

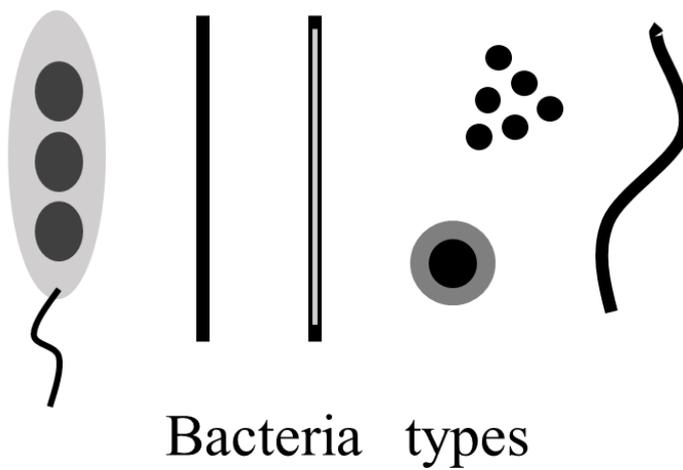


図 S.5 観察できた細菌の形状

引用文献

- [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 Chem. Lett.*, 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] B. O. Dabbousi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9463-9475 (1997)
- [21] M. Mao *et al.*, *Mater. Lett.*, 111, 97-100 (2013)
- [22] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom* (1959)
- [23] W. L. Wang *et al.*, *Nano Lett.*, 8, 1, 241-245 (2008)
- [24] C. T. Chien *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 6662-6666 (2012)
- [25] G. Eda *et al.*, *Adv. Mater.*, 22, 505-509 (2010)
- [26] Y. P. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7756-7757 (2006)
- [27] Y. Suda *et al.*, *Thin Solid Films*, 415, 15-20 (2002)
- [28] H. Liu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6473-6475 (2007)
- [29] H. Ming *et al.*, *Dalton Trans.*, 41, 9526-9531 (2012)
- [30] L. Tang *et al.*, *ACS Nano*, 6, 6, 5102-5110 (2012)
- [31] C. K. Chua *et al.*, *ACS Nano*, 9, 3, 2548-2555 (2015)
- [32] J. Wu *et al.*, *Chem. Rev.*, 107, 718-747 (2007)
- [33] 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
- [34] Y. Hernandez *et al.*, *Nat. Nanotech.*, 3, 563-568 (2008)

- [35] A. Charrier *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 92, 2479 (2002)
- [36] X. Li *et al.*, *Science*, 324, 1312-1314 (2009)
- [37] W. S. Hummers *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339 (1958)
- [38] S. Zhu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 4732-4740 (2012)
- [39] M. J. Fernandez-Merino *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 114, 6426-6432 (2010)
- [40] F. Liu *et al.*, *Adv. Mater.*, 25, 3657-3662 (2013)
- [41] L. J. Cote *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 11027-11032 (2009)
- [42] F. Liu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1930-1936 (2010)
- [43] Y. Zhou *et al.*, *Chem. Mater.*, 21, 2950-2956 (2009)
- [44] Z. Luo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 898-899 (2009)
- [45] J. Chen *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, 139, 8-11 (2013)
- [46] M. Lotya *et al.*, *ACS Nano*, 4, 6, 3155-3162 (2010)
- [47] X. Sun *et al.*, *ACS Nano*, 4, 6, 3381-3389 (2010)
- [48] J. C. Vinci *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 239-243 (2013)
- [49] S. C. Hens *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 116, 20015-20022 (2012)
- [50] R. K. Biroju *et al.*, *Carbon*, 95, 228-238 (2015)
- [51] H. K. Jeong *et al.*, *J. Phys. D., Appl. Phys.*, 42, 065418 (2009)
- [52] C. Galande *et al.*, *Sci. Rep.*, 1, 85 (2011)
- [53] D. Pan *et al.*, *Adv. Mater.*, 22, 734-738 (2010)
- [54] J. Liu *et al.*, *Science*, 280, 1253-1256 (1998)
- [55] G. H. Xu *et al.*, *Appl. Phys. A*, 103, 403-411 (2011)
- [56] X. Qian *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 259, 238-244 (2012)
- [57] M. Acik *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 115, 19761-19781 (2011)
- [58] T. Gokus *et al.*, *ACS Nano*, 3, 12, 3963-3968 (2009)
- [59] D. Li *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 3, 101-105 (2008)
- [60] X. Fan *et al.*, *Adv. Mater.*, 20, 4490-4493 (2008)
- [61] L. Shahriary *et al.*, *IJREEE*, 2, 1, 58-63 (2014)
- [62] C. T. Chien *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 6662-6666 (2012)
- [63] S. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16832-16837 (2009)

謝辞

本研究を進めるにあたり、始終丁寧かつ熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました、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、小塩明助教授に心より厚く御礼申し上げます。また、本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。

学位論文作成にあたり、分子素材工学専攻計算化学研究室の三谷昌輝准教授には査読ならびにご指導を頂き、深く感謝致します。

医学部電子顕微鏡センターの小川寛氏には、透過型電子顕微鏡の操作に関しての丁寧なご指導を賜りましたこと、御礼申し上げます。

有機機能化学研究室の北川敏一教授、平井克幸准教授、岡崎隆男准教授、修士2年の中村君にはフーリエ変換赤外分光光度計を使用させて頂きましたこと、厚く御礼申し上げます。

エネルギー変換化学研究室の今西誠之教授、平野敦助教授、ならびに他先生らには走査型電子顕微鏡およびラマン分光器を使用させて頂きましたこと、厚く御礼申し上げます。

レーザー光研究室の仲間である実験や日々の生活を共にした博士1年の秦野さん、修士2年の小崎君、増田君、松本君には共に研究の日々を励ましあえたこと、感謝致します。修士1年の桑田君、澤田君、富田君は多忙にもかかわらず昼にサッカーやソフトボールに注力し、研究室生活を机で過ごすのみならず文武両道で楽しく有意義な日々過ごせたこと、心から感謝致します。学部4年の東さん、小川君、小柳津君、上谷君、下垣君、富野君、平岩君、松田君、村田さんには実験の手伝いや日々の何気ない日常を本当に楽しいものにしていただきました。また、卒業された同期や後輩、先輩方らと多くの議論を交わし、互いに切磋琢磨し合うことができたこと、心から感謝致します。

日頃から多くのご協力を頂き、学部4年生から大学院まで3年間の研究生生活を充実したものにして頂いた他研究室の友人らに心から感謝致します。

最後に、学生生活を支えて頂いた家族に感謝の意を表し、本論文の結びと致します。

平成28年2月 吉日
片山 広海