

天然物からの蛍光性炭素量子ドットの高効率合成に成功 ～蛍光タンパク質結晶の作製に応用～

横浜市立大学 大学院生命ナノシステム科学研究科の Akansha Dager（博士後期課程3年生）と橘 勝教授は、日産アーク株式会社の Ankur Baliyan 博士、東洋大学 バイオ・ナノエレクトロニクス研究センターの黒須 俊治准教授、前川 透教授との共同研究で、マイクロ波^{*1}プラズマ^{*2}を利用した天然物からの蛍光性炭素量子ドット（CQDs）^{*3}の高効率合成に成功しました。

本研究のマイクロ波プラズマによる CQDs の合成に要する時間は僅か数分であり、昨年9月に同グループによって発表された熱分解法による合成^{**}の数時間に比べて、合成時間の大幅な短縮が可能となりました。マイクロ波プラズマによる合成ではドーピング^{*4}などの生成制御も可能であり、今後の高性能な CQDs の作製や実用化に向けて有望な手法として期待されます。

本研究は、『Scientific Reports』に掲載されました。（7月23日オンライン）

研究成果のポイント

- マイクロ波プラズマによる天然物からの炭素量子ドット(CQDs)の高効率合成に成功した
- 合成された CQDs は強い青色発光を示し、耐褪色性にも優れていることを明らかにした
- CQDs の応用として蛍光タンパク質結晶の作製が可能であることを実証した
- CQDs の生成制御や高性能化の観点からもマイクロ波プラズマの有用性が示された
- 優れた発光特性により LED、バイオイメージング、医療画像装置などへの有望な材料として期待

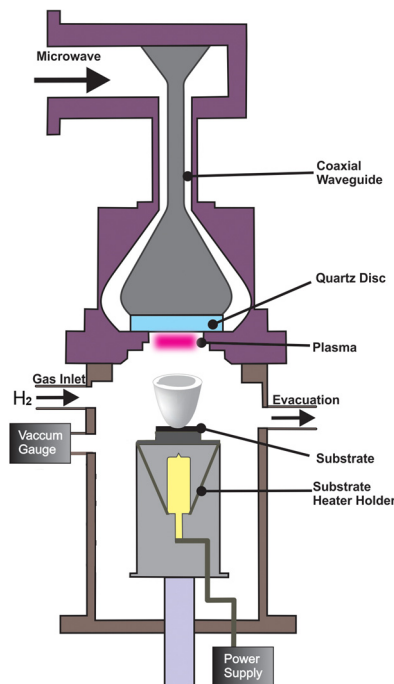


図1. CQDs の合成に用いられた
マイクロ波プラズマ装置の模式図

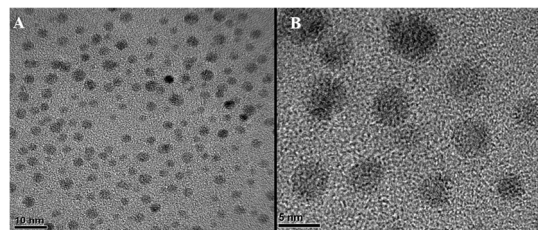


図2. 合成された CQDs の透過型電子顕微鏡像

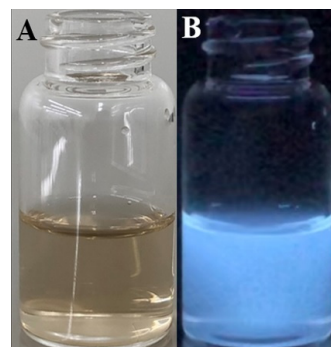


図3. 合成された CQDs の液中（左図 A）
と紫外線照射下での青色発光（右図 B）

研究の背景

量子ドットとは、直径 2–10 nm の非常に小さく特殊な半導体のことで、ナノ結晶とも呼ばれます。サイズや形状に依存した蛍光を示し、一般に、高輝度、高効率、耐久性に優れた発光特性をもつため、LED、太陽電池、ディスプレイ、レーザーから、バイオイメージング、医療画像装置に至るまで様々な用途に有望な材料として期待されています。現在、CdSe、InP、ZnS、PbS などの量子ドットが知られていますが、高額な原料コストや煩雑な製造プロセスに加え、Cd、Se、Pb などの有害元素の環境や人体への影響も懸念されています。

このような背景の下、近年、注目を集めているのが安価で安全な炭素量子ドット (CQDs) です。これまでも様々な手法による CQDs の作製が行われてきました。これらの合成法は、小分子を前駆体として一連の化学反応により CQDs を作製するボトムアップ的手法、サイズの大きいグラフェンシートなどをレーザーエッチングや水熱法などにより微細化するトップダウン的手法の 2 種類に大別されます。最近では、自然環境の観点から天然物からの CQDs の作製も行われています。しかしながら、いずれの手法も合成プロセスの煩雑さや生成された CQDs の不安定性や再現性が実用化に向けた大きな課題となっていました。昨年 9 月に同グループは植物の種を炭素源として用いることによって、加熱分解といった簡便な手法による安定な CQDs の合成に成功し、炭素源としての植物の種の有用性を実証していました**。

研究の内容

本研究では、新たな合成法としてマイクロ波プラズマ (図 1) を用いることによって、より効率的な植物の種からの CQDs の合成に成功しました。具体的な作製手順として、市販の香辛料の一種であるフェヌグreek種をミキサーにより粉砕して、この粉末を加熱することなく水素を用いたマイクロ波プラズマに数分間晒すだけで、CQDs が効率的に作製されます。この手法による CQDs の形成メカニズムは未だ明らかではありませんが、プラズマのエネルギーが直接的に粉末原料に伝わり、高効率でボトムアップ的に CQDs が形成されると考えられます。その生成過程を模式的には示したのが図 4 になります。得られた CQDs は、平均直径 4 nm の均一なサイズを持ち、電子顕微鏡で格子縞が明確に観察されるような高い結晶性を示します (図 2)。生成された CQDs は、水溶液中で紫外線照射下において波長 414 nm の強い青色発光を示し、その耐褪色性も極めて優れていることがわかりました (図 3)。

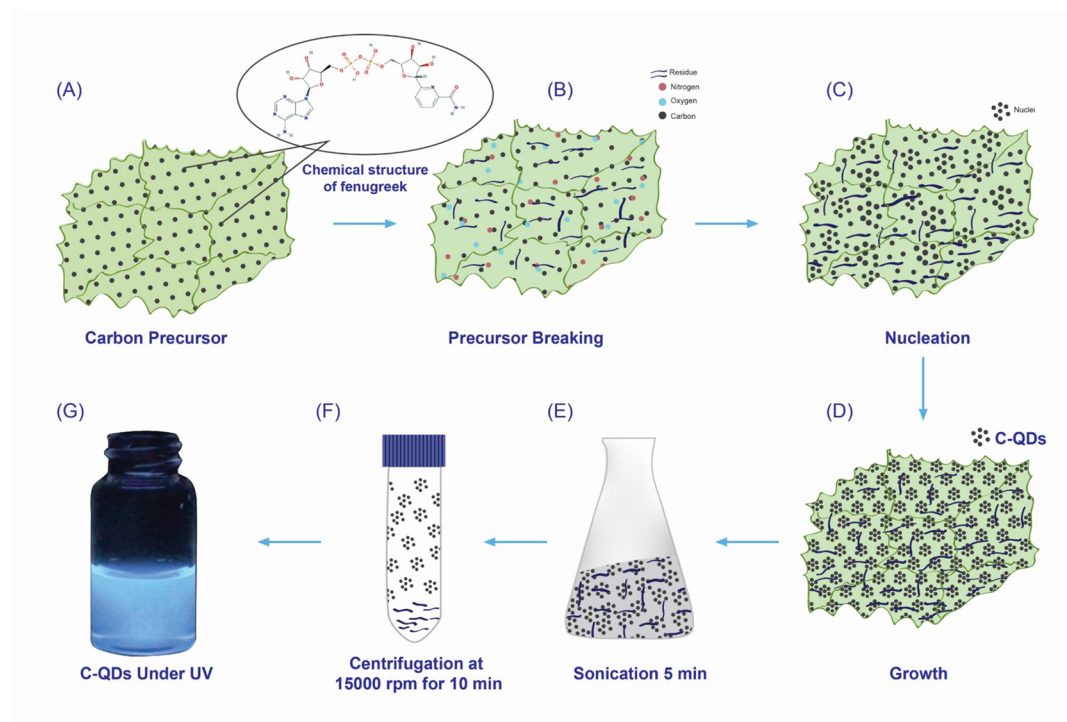


図 4. マイクロ波プラズマによるフェヌグreek種からの CQDs の形成過程の模式図

生成された **CQDs** は均一で安定なマイナスの電荷を帯びており、表面が窒素や酸素を含む官能基などで修飾されたいわゆるコアシェル構造をもつことが推測されます。これらの構造上の特徴から、水溶液中で 1 年以上にわたって高分散性と強い発光特性が維持され、極めて安定性の高い **CQDs** が得られていることがわかりました。さらに、興味深いことは発光の波長が励起波長に強く依存することです（図 5）。励起波長 260～320 nm では波長の増加に伴って発光波長が減少（ブルーシフト）し、340-380nm では励起波長の増加に伴って発光波長が増加（レッドシフト）するデュアルモードが現れます。レッドシフトは **CQDs** のサイズ効果として理解されますが、ブルーシフトは極めて特異な現象といえます。このブルーシフトは **CQDs** の窒素や酸素のドーパントあるいは表面修飾に関係していると考えられています。以上のように、マイクロ波プラズマでは効率的な合成が可能だけでなく、選択的なドーパントの導入も可能であり、蛍光特性の制御にも繋がることが期待されます。

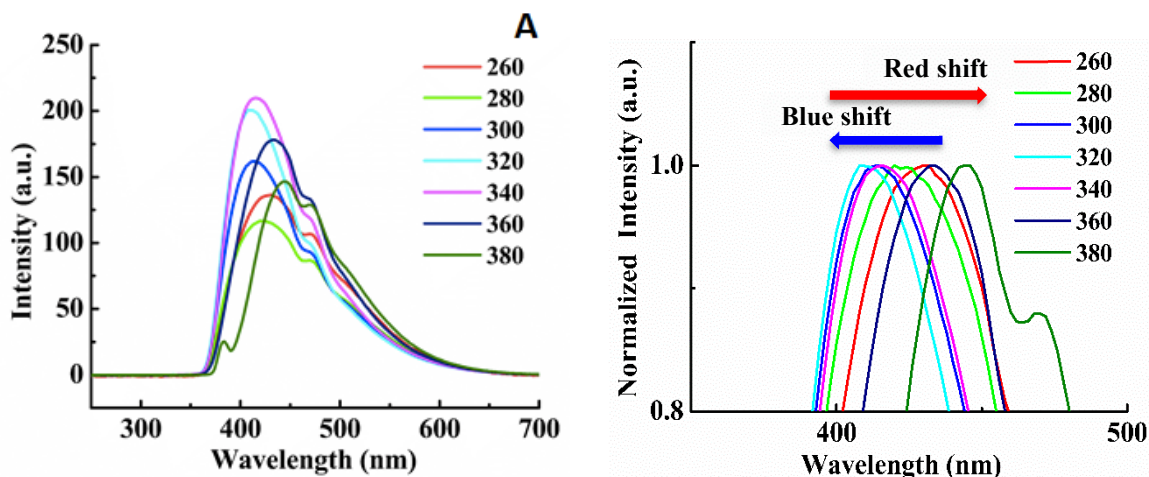


図 5. 合成された **CQDs** の発光スペクトルの励起波長依存性
(右図は左図のピークトップ部分の拡大図（スペクトルは最大強度で規格化されています）)

最後に生成された **CQDs** の応用として蛍光タンパク質結晶の作製が行われました。**CQDs** とタンパク質リゾチームの混合溶液から結晶化を行ったところ、図 6 に示されるように典型的なリゾチーム結晶の外形を保持した状態で蛍光結晶が得られることがわかりました。このような **CQDs** の混合体（ハイブリット）では **CQDs** の蛍光特性が失われることがしばしば起こるのですが、リゾチーム結晶においては本来の結晶の外形を保持した状態で、**CQDs** が結晶に均一に付着し蛍光を示すことがわかりました。このような蛍光タンパク質結晶の作製は新たな蛍光材料の創製やバイオ応用へも発展することが期待されます。

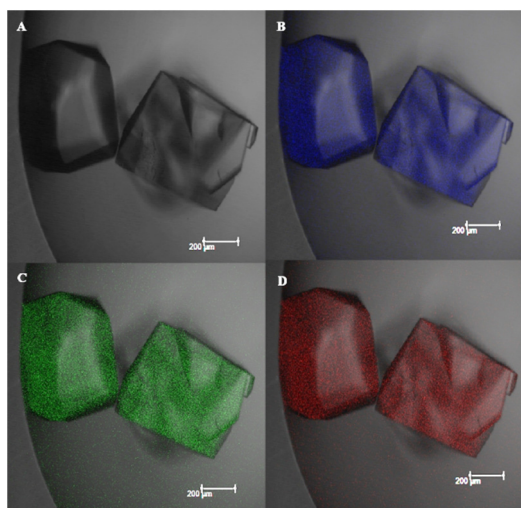


図 6. **CQDs** とリゾチーム結晶からなる蛍光タンパク質結晶（A は通常の光学顕微鏡像、B,C,D はそれぞれ青、緑、赤色励起による蛍光顕微鏡像）

今後の展開

マイクロ波プラズマでは、植物の種からの CQDs の高効率合成が可能だけでなく、選択的なドーパントの導入も可能であり、蛍光特性の制御が期待されます。今後は、水素だけでなく、窒素や酸素などを用いたプラズマを利用することにより、CQDs の高性能化や蛍光特性、例えば発光波長つまり発光色の制御の実現を目指します。また、これらと並行して、LED やバイオ応用への展開を進めます。

特許情報

本研究成果の技術は、本学より下記 2 件の特許出願済みです。

出願番号：特願 2019-090961 & 2019-195216

発明の名称：炭素量子ドット及び炭素量子ドットの製造方法

用語説明

***1 マイクロ波**：電波の一つで、電波は電磁波の 1 つです。電磁波は「波」ですから、波長と周波数という 2 つの要素を持っています。周波数が 300MHz から 300GHz（波長が 1 m から 1 mm）の短い波長域の電波をマイクロ波と呼んでいます。マイクロ波は通信だけでなく、電波望遠鏡による天体観測、レーダーによる移動物体監視システム、カーナビなどの GPS による測位システムなどにも応用されています。

***2 プラズマ**：一般的に物質の温度を上げると固体から液体・気体へと状態が変化します。気体の温度をさらに上げたり、電界をかけたりすると、励起（電離）が起こり中性分子と正イオン、電子が混在して激しく動き回っている状態になります。このような非常に活性化した状態が「プラズマ」と呼ばれ、固体、液体および気体とも性質が異なることから第四の物質状態と言われています。蛍光灯や放電灯、自然界でのオーロラや稲妻、さらには太陽・恒星などがプラズマ状態として知られています。マイクロ波プラズマとはマイクロ波によって励起されたプラズマのことを意味します。

***3 炭素量子ドット (CQDs)**：新型の炭素系ナノ材料で、その強い量子閉じ込め効果および安定した蛍光性能などの優れた性能により、化学、物理、材料および生物などの各領域で科学者から広く関心を寄せられています。既存の半導体における金属量子ドットに比べ、CQDs には低毒性および生体相溶性という優れた特性があるため、特に、バイオ領域での将来性が高いと期待されています。

***4 ドーピング**：結晶あるいは母体の物性を変化させるために少量の不純物を添加すること。また、その少量の不純物のことを「ドーパント」と呼びます。

※本研究は、池谷科学技術振興財団（0291078-A）および JSPS 科研費（JP17K06797）の助成を受けて行われました。

論文情報

Ultrafast synthesis of carbon quantum dots from fenugreek seeds using microwave plasma enhanced decomposition: application of C-QDs to grow fluorescent protein crystals

Akansha Dager, Ankur Baliyan, Shunji Kurosu, Toru Maekawa & Masaru Tachibana

Scientific Reports (2020) 10:12333, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69264-9>

※同研究グループが 2019 年 9 月に発表した以下の論文は『Scientific Reports』の化学部門 2019 年 TOP100 内の 35 位にランクインしました。[Scientific Reports TOP100 in Chemistry](https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5)

Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning

Akansha Dager, Takashi Uchida, Toru Maekawa & Masaru Tachibana

Scientific Reports (2019) 9:14004, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5>

お問い合わせ先
(研究内容に関するお問い合わせ) 大学院生命ナノシステム科学研究科 教授 橘 勝 TEL : 045-787-2307 E-mail : tachiban@yokohama-cu.ac.jp
(取材対応窓口、資料請求など) 研究・産学連携推進課長 山崎 理絵 TEL : 045-787-2510 E-Mail : kenkyupr@yokohama-cu.ac.jp