L-システイン誘導カーボンドットのマイクロ波水熱合成における pH が蛍光特性に与える影響

Influence of pH on photoluminescence of L-cysteine-derived carbon dots prepared via a microwave-assisted hydrothermal reaction

慶大理工　°慶長 泰周，磯 由樹，磯部 徹彦

Keio Univ., °Taishu Yoshinaga, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: isobe@applc.keio.ac.jp

【目的】筆者らは、炭素原料として分子中に N と S を含むアミノ酸である L-システイン（Fig. 1）に着目し、原料仕込み濃度を変化させてマイクロ波水熱反応でカーボンドット（CDs）蛍光体を作製することを報告した[1]。この CDs は、NH_2 基と COOH 基の間の脱水反応を経て炭化して生成される。本研究では、L-システインの官能基が pH により変化することに着目し、原料水溶液の pH が CDs の蛍光特性に与える影響を検討した。

【実験方法】HCl aq および NaOH aq を超純水に加えて pH を 1、7 および 13 に調整した水溶液 40 mL に、それぞれ L-システイン 0.65 g を溶解させた。これを Ar ガスバブリングしたのち、テフロン製耐圧容器に投入し、マイクロ波オーブンによって 230 °C で 30 min 水熱処理を施した。得られた分散液を遠心分離とメンブレンフィルター（孔径 200 nm）によって精製し、CDs 水分散液 40 mL を得た。この分散液 27 mL を凍結乾燥して CDs 粉末を pH 1、7 および 13 でそれぞれ 0.30 g、0.17 g および 1.01 g 得た。各 pH で合成した残りの CDs 分散液の濃度と pH をそれぞれ 0.1 g L^{-1} と 7 に調整した後、吸収・蛍光スペクトルを測定した。

【結果および考察】CDs 粉末の外観（Fig. 2）から、水熱処理後に全ての試料が茶色になり、pH 7 で作製された CDs 粉末が最も濃い茶色になったことがわかる。TEM 像には pH によらず、すべての試料で約 6 nm のナノ粒子が観察された。CHNSO 組成分析の結果、CDs 粉末試料の C の含有率は pH 1、7 および 13 のときにそれぞれ 11.2 at%、16.2 at%および 6.9 at%となり、pH 7 のときに最大となった。CDs 水分散液の UV-vis 吸収スペクトル（Fig. 3）では、270 nm 付近の C=C 結合の π-π*遷移による吸光度が pH 7 のときに最大となった。Fig. 4 の挿入図に、近紫外光（365 nm）で励起したときの CDs 水分散液の発光の様子を示す。これより、作製された試料が青色蛍光を示し、見た目の蛍光強度は pH 7 で最大であった。蛍光スペクトル（Fig. 4）には、波長 360 nm で励起すると波長 435 nm 付近にブロードな蛍光ピークが観測された。各蛍光ピークにおける強度は pH 7 で最大であった。pH 7 の CDs 分散液の絶対蛍光量子収率は 3.8%であった。

pH 1 では NH_2 基のプロトン化、pH 13 では COOH 基の脱プロトン化が起こる。このため、これらの pH では L-システイン分子間の脱水反応は抑制され、その後に続く炭化反応も抑制されたと考えられる。これに対し、pH 7 では脱水反応が進行し、炭化反応が最も進行した結果、蛍光強度が最大になったと考えられる。

【参考文献】[1] 慶長泰周，磯由樹，磯部徹彦，第 78 回応用物理学会秋季学術講演会予稿, 8p-A414-2 (2017).

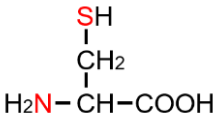

Fig. 1 Molecular structure of L-cysteine.

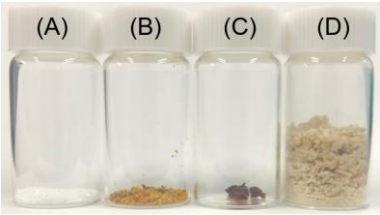

Fig. 2 Photograph of L-cysteine (A) and CDs powders. pH: (B) 1, (C) 7, (D) 13.

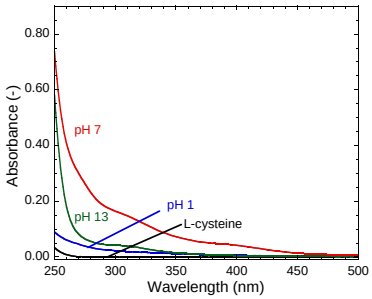

Fig. 3 UV-vis spectra of aqueous solution of L-cysteine and CDs dispersions (0.1 g L^{-1}).

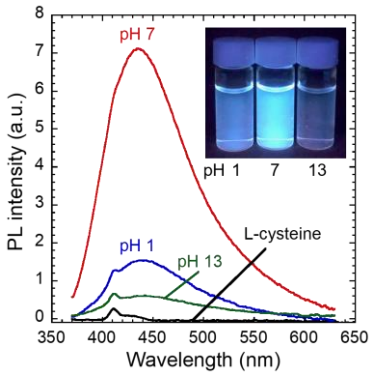

Fig. 4 PL spectra and photograph (inset) of CDs dispersions (0.1 g L^{-1}).

© 2018年 応用物理学会