

反応時間がフェニレンジアミン誘導カーボンドットの蛍光特性に与える影響

Influence of reaction time on photoluminescence properties of phenylenediamine-derived carbon dots

慶大理工 °佐藤 里奈, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Rina Sato, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

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

【目的】 Fig. 1 (a)に示した *p*-フェニレンジアミン (*p*-PD) から作製したカーボンドット (CDs) は、メタノールに分散させると赤色蛍光を示す[1]。本研究では、反応時間を 0.5 h から 8 h まで変化させて *p*-PD から CDs を作製し、反応時間が CDs の蛍光特性に与える影響を調査した。

【実験方法】 *p*-PD をジフェニルエーテルに投入し、250 °C で x h ($0.5 \leq x \leq 8$) 加熱還流処理を施した。ヘキサンを加えて遠心分離によって沈降物を回収し、自然乾燥して CDs を得た。これをメタノールに再分散させ、0.1 g L⁻¹ CDs メタノール分散液を得た。比較のために原料の *p*-PD をメタノールに溶解した未反応溶液 ($x=0$) も用意した。

【結果および考察】 Fig. 2 に示すように、未反応溶液は 365 nm の UV 照射下で青色蛍光を示した。これに対し、各反応時間の CDs メタノール分散液は、いずれも赤色蛍光を示した。Fig. 3 に各試料の励起・蛍光スペクトルを示す。最適励起波長 518 nm で励起したとき、反応時間の増大に伴って 613 ± 2 nm の蛍光強度が反応時間 4 h まで増大して最大値に到達し、その後減少した。絶対蛍光量子収率 (QY) も同様に反応時間 4 h まで増大して 16% に達し、さらに反応時間を長くすると徐々に減少した。一方、Fig. 4 に示すように、反応時間の増大に伴って 518 nm の吸光度は増大し続けた。

本手法による CDs は、*p*-PD の水素が引き抜かれて重合したポリマー (Fig. 1 (b)) を経由して形成されると考えられる。この重合によって形成される共役系 (単結合と二重結合が交互に繰り返される系) の長さが CDs の蛍光波長を決定していると考えられる。反応時間を変化させても蛍光ピークの形状や波長が変化しなかったことから、いずれの試料でも一定の長さの共役系が支配的に生成され、その数が反応時間の増大に伴って増加し、吸光度が増大したと推察される。また、共役系の数の増大によって、 π - π 相互作用により芳香環が積み重なり、濃度消光が起こったことが推察される。以上より、赤色蛍光 CDs の蛍光強度や QY の向上には、反応時間以外からのアプローチも同時に必要である。

【参考文献】 [1] 佐藤里奈, 磯由樹, 磯部徹彦, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-G204-1 (2018)。

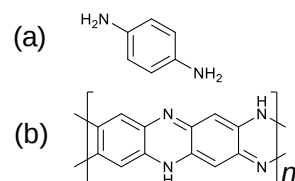


Fig. 1 (a) Molecular structure of *p*-phenylenediamine and (b) its polymer with conjugated structure.

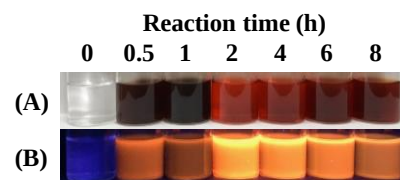


Fig. 2 Photographs of 0.1 g L⁻¹ *p*-PD and CDs in methanol under (A) white light and (B) 365 nm UV light.

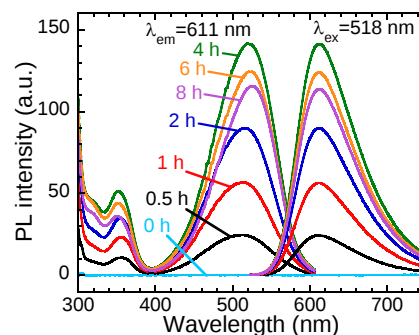


Fig. 3 Changes in PLE and PL spectra with reaction time.

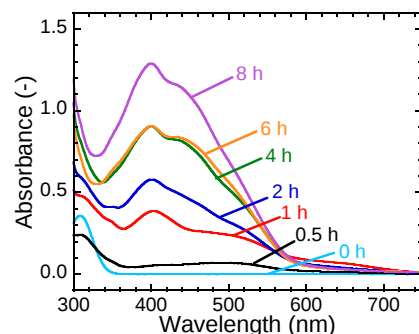


Fig. 4 Change in absorption spectra with reaction time.