

フェニレンジアミン誘導カーボンドットの蛍光特性

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, Yoshiaki Iso, Tetsuhiko Isobe

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

【目的】ジフェニルエーテル中で *p*-フェニレンジアミン (PD) から作製されたカーボンドット (CDs) は、分散させる溶媒によって発光色が変わることが報告されている[1]。本研究では、アミノ基の位置が異なる *o*-, *m*-, *p*-PD (Fig. 1) を用いて CDs を作製し、炭素原料の構造の違いが CDs の蛍光特性に与える影響を調査した。

【実験方法】*x*-PD ($x = o, m, p$) をジフェニルエーテルに投入し、250 °C で 4 h 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生成物を回収し、自然乾燥して CDs *x*-PD を得た。これを 8 種類の溶媒 (トルエン、クロロホルム、アセトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、エタノール、ベンジルアルコール、メタノール、水) に分散させ、CDs 分散液を得た。

【結果および考察】原料の *p*-PD をトルエン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、エタノールおよびメタノールに溶解した各溶液は青色蛍光を示したが、それ以外の溶媒では蛍光を示さなかった。*o*-PD および *m*-PD を 8 種類の溶媒に溶解した各溶液はいずれも蛍光を示さなかった。これに対し、Fig. 2 に示すように、CDs *p*-PD の 8 種類の分散液は、365 nm の UV 照射下で緑から赤までの発光色を示した。最適励起波長で観測した CDs *o*-PD (Fig. 3(A)) の蛍光ピークは溶媒に依存して 505 nm から 577 nm までシフトした。一方、CDs *m*-PD (Fig. 3(B)) の蛍光ピークは 532 nm から 635 nm までシフトした。同様に、CDs *p*-PD の蛍光ピーク (Fig. 3(C)) は 538 nm から 635 nm までシフトした。CDs *o*-PD の範囲は他の CDs に比べて短い波長域であった。Fig. 4 に示すように、蛍光ピーク波長は、分散媒の極性と水素結合を考慮して定義された固有のパラメータ $E_T(30)$ に対して直線的に変化した。ただし、CDs *o*-PD のみ他の CDs とは異なる直線関係が見られた。CDs *m*-PD と CDs *p*-PD は同じ挙動を示したが、CDs *m*-PD の蛍光は弱かった。CDs *o*-PD、CDs *m*-PD および CDs *p*-PD のメタノール分散液における絶対蛍光量子収率は、それぞれ 7.0 %、0.8 % および 14.7 % であった。

CDs は PD の熱酸化重合 (電子が奪われて水素が引き抜かれて重合する反応) によって形成されると考えられる。*o*-PD は二量体を形成した後、1 次元方向にラダー状に重合する。一方、*p*-PD は 1 分子を単位としてラダー状に重合する。この重合を通じて共役系が形成される。元素分析の結果に基づくと、CDs *o*-PD では原料に対する窒素含有率の低下が、CDs *p*-PD よりも大きかった。これより、前者の共役系は後者よりも短いと推察される。その結果、CDs *o*-PD は CDs *p*-PD より短い波長の蛍光を示すと考えられる。一方、*m*-PD は 1 次元方向だけでなく 2 次元方向にも架橋して CDs が形成される。2 次元的な架橋構造をもつ CDs は共役系ではないため、CDs *m*-PD の蛍光は弱かったと考えられる。

多くの CDs において蛍光ピークが励起波長に依存してシフトするのに対し、本研究の全ての CDs 分散液では、励起波長を変化させても蛍光ピークはシフトしなかった。これは、炭素原料の PD がベンゼン環構造を持つため、PD 誘導 CDs では蛍光の原因となる構造が均一であることに起因すると推察される。

【参考文献】[1] H. Wang *et al.*, *Nanoscale*, **9**, 1909 (2017).

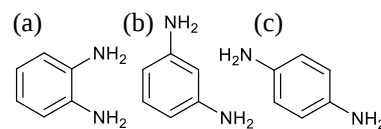


Fig. 1 Molecular structures of (a) *o*-, (b) *m*-, and (c) *p*-phenylenediamine.



Fig. 2 Photographs of the CDs *p*-PD dispersions under (a) white light and (b) 365 nm UV light.

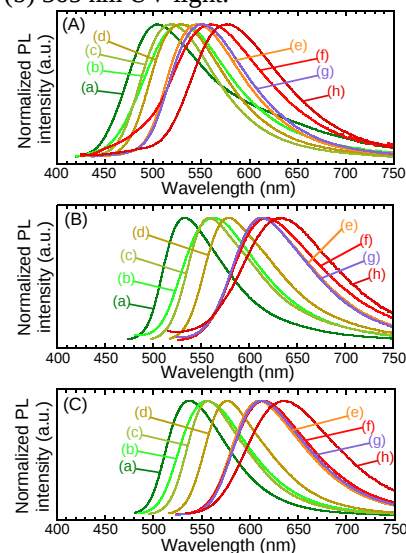


Fig. 3 Normalized PL spectra of (A) CDs *o*-PD, (B) CDs *m*-PD and (C) CDs *p*-PD in (a) toluene, (b) chloroform, (c) acetone, (d) *N,N*-dimethylformamide, (e) ethanol, (f) benzyl alcohol, (g) methanol, and (h) water.

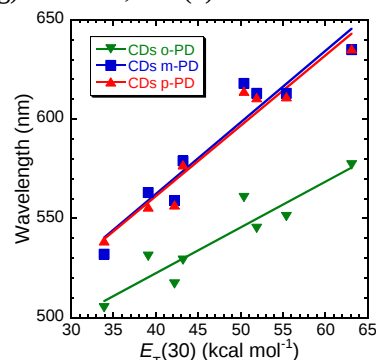


Fig. 4 Relationship between parameter $E_T(30)$ and emission wavelength.