

分散媒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 Dispersion Mediums 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、極性の高いメタノールに分散させると赤色蛍光を示した[1]。また、加熱還流 4 h で赤色蛍光強度が最大となり、その絶対蛍光量子収率 (PLQY) は 16% であった[2]。本研究では、*p*-PD から CDs を作製し、分散媒の分子構造が CDs の赤色蛍光の向上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、1-デカノールおよび重水素化メタノールに分散させ、CDs 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原料溶液 ($x=0$) も用意した。

【結果および考察】 Fig. 2 に示すように、原料溶液は 365 nm の UV 光照射下で青色蛍光を示した。これに対し、各反応時間の CDs 分散液は、いずれも赤色蛍光を示した。Fig. 3 に最大蛍光強度に到達した反応時間における各分散液の励起・蛍光スペクトルを示す。励起ピークは 519–521 nm に、蛍光ピークは 609–611 nm に観測された。これらはそれぞれ CDs の共役構造 (Fig. 1 (b)) に起因する π - π^* 遷移による吸収およびその放射緩和に帰属されると考えられる。*p*-PD 誘導 CDs は分散媒の極性増大に伴って π - π^* のエネルギーギャップが減少し、蛍光ピークがレッドシフトする[1]。しかし、極性のやや低い 1-デカノールでも蛍光ピーク波長はメタノールとほぼ同一であった。これより、アルコールの OH 基の局所的な極性が、蛍光色を赤色に決定する要因であると推察される。1-デカノールおよび重水素化メタノール分散液の最大蛍光強度は、メタノール分散液に比べてそれぞれ 1.4 倍および 3.1 倍であった。

Fig. 4 に反応時間に対する CDs 分散液の絶対 PLQY の変化を示す。メタノール分散液の絶対 PLQY が最大 18% であったのに対し、1-デカノール分散液では 25%、重水素化メタノール分散液では 36% まで向上した。この原因として、1-デカノールでは、炭素鎖の長いアルコール分子が CDs 表面に吸着することによって、CDs 間の距離が長くなり、濃度消光が抑制されたことが推察される。重水素化メタノールでは、OH 基の水素を重水素で置換することで、OH 基振動を介した非放射緩和過程が抑制されたと推察される。

【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). [2] 佐藤里奈, 磯由樹, 磯部徹彦, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-235-3 (2018).

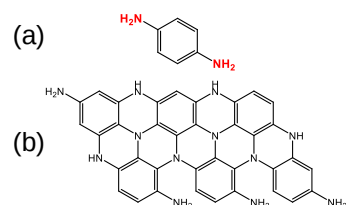


Fig. 1 Molecular structures of (a) *p*-phenylenediamine and (b) its polymer with conjugated structure.

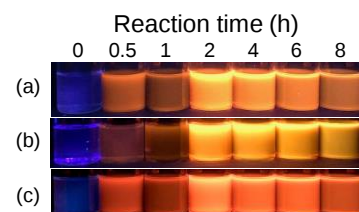


Fig. 2 Photographs of 0.10 g L⁻¹ *p*-PD and CDs in (a) methanol, (b) 1-decanol, and (c) deuterated methanol under 365 nm UV light.

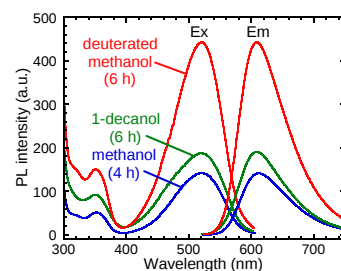


Fig. 3 PLE and PL spectra of 0.025 g L⁻¹ CDs in alcohols at reaction time when each PL intensity reached maximum.

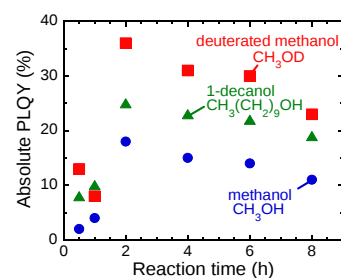


Fig. 4 Changes in absolute PLQYs of CDs in alcohols with reaction time.