

Title	狭帯域蛍光を有するカーボンドットの合成条件の最適化
Sub Title	Optimizing synthetic conditions of carbon dots with narrow-bandwidth fluorescence
Author	磯部, 徹彦(Isobe, Tetsuhiko)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2022
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2021. )
JaLC DOI	
Abstract	<p>筆者らは、フロログルシノール ( PG ) を1,2-ペンタンジオールに溶解し、180 °Cで6 h加熱すると、隣接する分子間で脱水反応が進行し、半値幅30 nmのシャープな蛍光ピークを有するカーボンドット ( PG-CDs ) が得られることを見出した。そこで、本研究では、PG-CDsと類似した脱水反応の進行が予想される4,6-ジアミノレソルシノール二塩酸塩 ( DAR ) からカーボンドット ( DAR-CDs ) を合成し、PG-CDsとDAR-CDsの蛍光特性を比較検討した。TEM観察によると、PG-CDsおよびDAR-CDsの平均粒子径はそれぞれ1.7±0.5 nmおよび2.2±0.7 nmであり、グラフェンの ( 100 ) 面間隔に対応する格子縞が見られた。PG-CDsおよびDAR-CDsのエタノール分散液は、365 nm UV照射下ではそれぞれ青色および赤色に発光した。HOMO-LUMO間の電子遷移に帰属されるシャープな蛍光ピークが、PG-CDsでは481 nmに、DAR-CDsでは593 nmに観測された。それぞれの相対蛍光量子収率は64%および31%であった。Ramanスペクトルには、グラフェンの格子欠陥に起因するDバンドとグラフェンの格子振動に起因するGバンドが見られた。両者の強度比からDAR-CDsの方がグラフェン構造により多くの欠陥を有することがわかった。DAR-CDsのXPSスペクトルのN 1sピークは、-NH-とNH<sub>2</sub>に帰属されるピークから構成され、ピーク面積比より窒素の多くがNH<sub>2</sub>基として導入されたことがわかった。密度汎関数法によってPGとDARの脱水縮合した分子の吸収スペクトルを計算した。その結果、NH<sub>2</sub>基の導入によりHOMO-LUMO間の電子遷移に帰属される吸収ピークがレッドシフトすることがわかった。以上より、蛍光ピークのレッドシフトはDAR-CDsの量子サイズ効果およびNH<sub>2</sub>基の導入に起因すると考えられる。DAR-CDsの方がPG-CDsに比べて、蛍光量子収率が低い理由は、NH<sub>2</sub>基の脱水素反応による窒素の導入により、グラフェン構造に欠陥が形成されたためと考えられる。</p> <p>We found that when phloroglucinol (PG) was dissolved in 1,2-pentanediol and heated at 180 °C for 6 h, a dehydration reaction proceeded between adjacent molecules to obtain the carbon dots (PG-CDs) which show a sharp fluorescence peak with a half width of 30 nm. In this study, carbon dots (DAR-CDs) were synthesized from 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR). DAR is expected to form CDs with narrow-band fluorescence by a dehydration reaction similar to PG. The fluorescence properties of PG-CDs and DAR-CDs were compared and investigated. According to TEM observation, the average particle sizes of PG-CDs and DAR-CDs were 1.7±0.5 and 2.2±0.7 nm, respectively. Both CDs showed the lattice fringe corresponding to (100) lattice spacing of graphene. PG-CDs and DAR-CDs dispersions in ethanol displayed blue and red emission, respectively, under UV light. The emission spectra of PG-CDs and DAR-CDs show a sharp emission peak at 481 and 593 nm with relative photoluminescence quantum yield of 64 and 31%, respectively. The emission peak is attributed to the HOMO-LUMO transition. In Raman spectra, the D band corresponding to the defects of the graphene structure, and the G band corresponding to the in-plane motion of carbon atoms were observed. The intensity ratio of these bands indicates that DAR-CDs have more defects in the graphene structure. The N 1s XPS spectrum of DAR-CDs was composed of two peaks corresponding to -NH- and -NH<sub>2</sub>. The peak area ratio indicates that most of the nitrogen were introduced as NH<sub>2</sub>. The absorption spectra of dehydrated condensed molecules of PG and DAR were calculated by the density functional theoretical calculation. The calculated absorption peak attributed to the HOMO-LUMO transition showed a red shift when NH<sub>2</sub> was introduced in the structure. In conclusion, the red shift of the emission peak of DAR-CDs can be attributed to the quantum size effect and the introduced NH<sub>2</sub>. The lower quantum yield of DAR-CDs may be due to the defects in the graphene structure, formed by the dehydrogenation of NH<sub>2</sub>.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=202100004-20210006">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=202100004-20210006</a>

研究代表者	所属	理工学部	職名	教授	補助額	500	千円
	氏名	磯部 徹彦	氏名（英語）	Tetsuhiko Isobe			
研究課題（日本語）							
狭帯域蛍光を有するカーボンドットの合成条件の最適化							
研究課題（英訳）							
Optimizing Synthetic Conditions of Carbon Dots with Narrow-Bandwidth Fluorescence							
研究組織							
氏名 Name		所属・学科・職名 Affiliation, department, and position					
磯部 徹彦（Tetsuhiko Isobe）		理工学部・応用化学科・教授					
高尾 賢一（Ken-ichi Takao）		理工学部・応用化学科・教授					
磯 由樹（Yoshiki Iso）		理工学部・応用化学科・専任講師					
小椋 章弘（Akihiro Ogura）		理工学部・応用化学科・専任講師					
1. 研究成果実績の概要							
<p>筆者らは、フロログルシノール(PG)を1,2-ペンタンジオールに溶解し、180℃で6h加熱すると、隣接する分子間で脱水反応が進行し、半値幅30nmのシャープな蛍光ピークを有するカーボンドット(PG-CDs)が得られることを見出した。そこで、本研究では、PG-CDsと類似した脱水反応の進行が予想される4,6-ジアミノレソルシノール二塩酸塩(DAR)からカーボンドット(DAR-CDs)を合成し、PG-CDsとDAR-CDsの蛍光特性を比較検討した。TEM観察によると、PG-CDsおよびDAR-CDsの平均粒子径はそれぞれ<math>1.7\pm 0.5</math>nmおよび<math>2.2\pm 0.7</math>nmであり、グラフェンの(100)面間隔に対応する格子縞が見られた。PG-CDsおよびDAR-CDsのエタノール分散液は、365nmUV照射下ではそれぞれ青色および赤色に発光した。HOMO-LUMO間の電子遷移に帰属されるシャープな蛍光ピークが、PG-CDsでは481nmに、DAR-CDsでは593nmに観測された。それぞれの相対蛍光量子収率は64%および31%であった。Ramanスペクトルには、グラフェンの格子欠陥に起因するDバンドとグラフェンの格子振動に起因するGバンドが見られた。両者の強度比からDAR-CDsの方がグラフェン構造により多くの欠陥を有することがわかった。DAR-CDsのXPSスペクトルのN1sピークは、-NHとNH<sub>2</sub>に帰属されるピークから構成され、ピーク面積比より窒素の多くがNH<sub>2</sub>基として導入されたことがわかった。密度汎関数法によってPGとDARの脱水縮合した分子の吸収スペクトルを計算した。その結果、NH<sub>2</sub>基の導入によりHOMO-LUMO間の電子遷移に帰属される吸収ピークがレッドシフトすることがわかった。以上より、蛍光ピークのレッドシフトはDAR-CDsの量子サイズ効果およびNH<sub>2</sub>基の導入に起因すると考えられる。DAR-CDsの方がPG-CDsに比べて、蛍光量子収率が低い理由は、NH<sub>2</sub>基の脱水素反応による窒素の導入により、グラフェン構造に欠陥が形成されたためと考えられる。</p>							
2. 研究成果実績の概要（英訳）							
<p>We found that when phloroglucinol (PG) was dissolved in 1,2-pentanediol and heated at 180 °C for 6 h, a dehydration reaction proceeded between adjacent molecules to obtain the carbon dots (PG-CDs) which show a sharp fluorescence peak with a half width of 30 nm. In this study, carbon dots (DAR-CDs) were synthesized from 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR). DAR is expected to form CDs with narrow-band fluorescence by a dehydration reaction similar to PG. The fluorescence properties of PG-CDs and DAR-CDs were compared and investigated. According to TEM observation, the average particle sizes of PG-CDs and DAR-CDs were <math>1.7\pm 0.5</math> and <math>2.2\pm 0.7</math> nm, respectively. Both CDs showed the lattice fringe corresponding to (100) lattice spacing of graphene. PG-CDs and DAR-CDs dispersions in ethanol displayed blue and red emission, respectively, under UV light. The emission spectra of PG-CDs and DAR-CDs show a sharp emission peak at 481 and 593 nm with relative photoluminescence quantum yield of 64 and 31%, respectively. The emission peak is attributed to the HOMO-LUMO transition. In Raman spectra, the D band corresponding to the defects of the graphene structure, and the G band corresponding to the in-plane motion of carbon atoms were observed. The intensity ratio of these bands indicates that DAR-CDs have more defects in the graphene structure. The N 1s XPS spectrum of DAR-CDs was composed of two peaks corresponding to -NH- and -NH<sub>2</sub>. The peak area ratio indicates that most of the nitrogen were introduced as NH<sub>2</sub>. The absorption spectra of dehydrated condensed molecules of PG and DAR were calculated by the density functional theoretical calculation. The calculated absorption peak attributed to the HOMO-LUMO transition showed a red shift when NH<sub>2</sub> was introduced in the structure. In conclusion, the red shift of the emission peak of DAR-CDs can be attributed to the quantum size effect and the introduced NH<sub>2</sub>. The lower quantum yield of DAR-CDs may be due to the defects in the graphene structure, formed by the dehydrogenation of NH<sub>2</sub>.</p>							
3. 本研究課題に関する発表							
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)				
片上 凜香, 佐藤康平, 磯由樹, 磯部徹彦, 小椋章弘, 高尾賢一	フロログルシノールおよび4,6-ジアミノレソルシノール二塩酸塩から合成したカーボンドットの蛍光特性の比較	第82回応用物理学会秋季学術講演会	2021年9月				