

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02554

研究課題名（和文）コロイド半導体量子ドットの1次元配列制御

研究課題名（英文）One-Dimensional Assembly of Colloidal Quantum Dots

研究代表者

夫 勇進（Pu, Yong-Jin）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：00350489

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：新規環状配位子を合成し、分取サイズ排除クロマトグラフィーにより極めて環サイズが均一（分子量分布1.01未満）な環状配位子ライブラリーの作製に成功した。アルキル Spacer を設けることで、フェノール基からチオール基への定量的な官能基変換に成功した。環状配位子とコロイド量子ドットのサイズ比および形状が配列様式に与える影響を明らかにした。疎水性溶媒中ジカドミウムテトラオレート存在下で硫化カドミウム量子ドットがゲル化することを発見した。ゲルをエレクトロスピンニング法により紡糸し、数百マイクロメートルにわたるコロイド量子ドットの1次元長周期構造の形成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、環状配位子と量子ドットのサイズ比が低次元配列に与える影響を明らかにしている。また、コロイド量子ドットゲルを作製し、コロイド量子ドットの1次元長周期構造の形成に成功している。本成果によって見出されたコロイド量子ドットの低次元配列の新規手法は、量子細線を用いた様々な光・電子デバイス、情報デバイスへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：New cyclic ligands were synthesized and a library of cyclic ligands with extremely uniform ring size (molecular weight distribution less than 1.01) was successfully prepared by size exclusion chromatography. By providing an alkyl spacer, we succeeded in quantitatively converting the functional group from phenol to thiol. It was demonstrated that the size ratio and shape of the cyclic ligands and colloidal quantum dots affect the arrangement of assembly. We found that cadmium sulfide quantum dots formed a gel in the presence of dicadmium tetraolate in hydrophobic media. By electrospinning the gel, we successfully achieved the formation of long-range ordered one-dimensional assembly with several hundred micrometers in length.

研究分野：材料化学

キーワード：量子ドット 半導体ナノ微粒子 半導体ナノ結晶

1. 研究開始当初の背景

有機化合物や無機化合物からなるナノ微粒子・ナノ結晶は、バイオ医療・医薬、バイオイメージング、エネルギー貯蔵、触媒、エレクトロニクス、フォトニクスなどへの幅広い応用が期待されており、多くの注目を集めている。溶液プロセスにおいて数 nm スケールでサイズ制御したコロイド半導体ナノ結晶の合成とその量子閉じ込め効果が報告(J. Chem. Phys. 1983, 79,1086, JACS 1993, 115, 8706)されて以降、コロイド半導体量子ドット(QD)研究は大きな広がりを見せている。QD 表面に置換した配位子は、親水性または疎水性溶媒への溶解性を付与し、QD 溶液をゆっくり蒸発させることにより、固相において規則的に配列した高次集合状態の形成が可能である。QD の 2次元単粒子薄膜での精密な配列制御は数多く報告されており、六方や正方などの充填様式の制御が可能である。弱く結合・配位した配位子は、添加物や溶媒により特定の結晶面において比較的容易に除去されやすい。このようなある特定の結晶面での配位子密度の制御は、QD 間の異方的な相互作用を誘起する。近年では、QD が規則的にパッキングした 3次元超構造体も報告されており、このような 2次元、3次元集合体は、トランジスタ、センサー、太陽電池、LED への応用が期待されている。

QD の集合状態形成において、とりわけ 1次元集合体は興味深く、溶液プロセスからの量子ドットアレイの形成が期待されている。しかし、QD は球状な幾何形態によりその粒子間相互作用は空間的に等方的であり、1次元的な集合状態形成・配列制御は、極めてチャレンジングで難しい。近年、アルキル修飾された硫酸鉛(PbSO₄)ナノクラスターを粒子間での接着剤として用い、比較的サイズの大きい半導体ナノ結晶において 1次元化に成功した報告例がある(JACS 2016, 138, 3290)。しかし、結晶粒子を繋ぐ PbSO₄ ナノクラスターにより半導体ナノ粒子間距離が大きくなり、粒子間での電子的なカップリング(ミニバンドの形成)は起こらない。半導体ナノ粒子間の波動関数の重なり程度は粒子サイズと粒子間距離に強く依存し、粒子サイズが小さいほど相互作用は大きく、少なくとも量子閉じ込め効果を示す程度には小さくなくてはならない。また、粒子間距離が短い方が相互作用は大きく、粒子同士をつなぐ架橋性・接着性の分子の使用も望ましくない。粒子間距離を広げないまま、粒子に異方性の相互作用を付与し、低次元配列を誘起させる新規アプローチが求められる。

2. 研究の目的

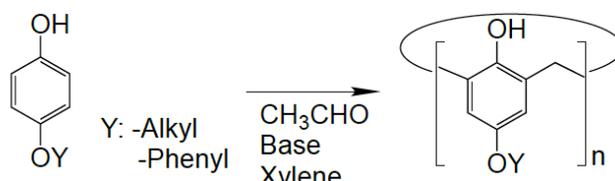
コロイド半導体量子ドット(QD)の表面配位子の種類や濃度の精密な制御により、粒子配列様式および量子ドット間の電子状態カップリングの方向を制御することで、低次元(1次元)ミニバンドの形成を目的とする。

3. 研究の方法

- (1) 新規環状配位子により連結方向・距離を精密に制御した QD の 1次元配列制御
- (2) コロイド量子ドットゲルの作製とエレクトロスピンニングによる 1次元長周期構造の形成

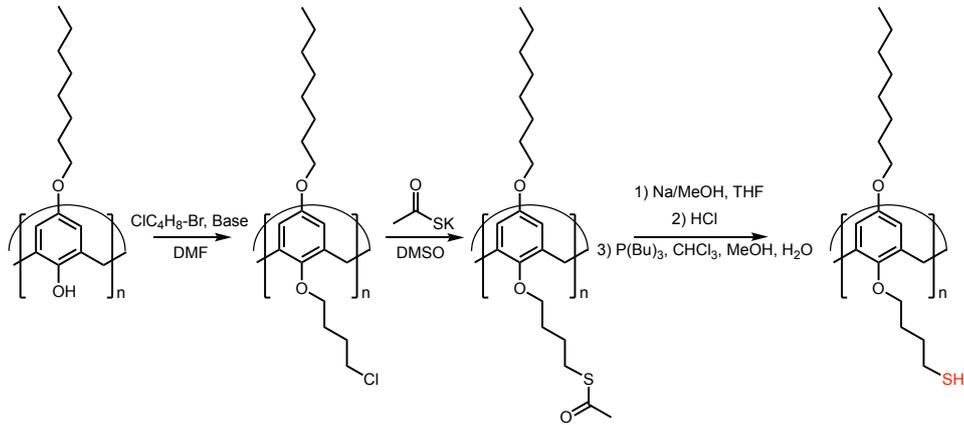
4. 研究成果

環状配位子は、その特異な構造から、多点配位効果による強固な結合、幾何学的制約による球状粒子表面への選択的修飾、および環サイズに対応した粒子のサイズ選択性といった一般的な直鎖配位子とは異なる機能を秘めている。QD の 1次元配列制御のために環状配位子であるカリックスアレーン(C[n]A)を選択した。X= OH 基を固定し、Y= アルキル基およびフェニル基を有する様々な重合度 n の C[n]A 配位子の合成を検討した(スキーム 1)。塩基存在下でフェノール(Ph)とアセトアルデヒド(PFA)の重縮合により C[n]A を合成した。通常、重縮合はモノマーを等モルで反応させる必要があるが、本系ではアセトアルデヒドを過剰量加えることで高分子量の C[n]A を得ることに成功した。重合時にアセトアルデヒドが分解し、一部蒸発してしまうことでモル比が変化したためと考えられる。



スキーム 1. C[n]A の合成

環状配位子のフェノール基のチオール基への変換において、アルキル Spacer を導入した後、チオール化することで、定量的なチオール基への変換に成功した (スキーム 2)。重合後の C[n]A は分子量分布が広い (図 1 左)、サイズ排除クロマトグラフィーよりサイズ分画を試みた。カラムへの吸着を抑制するため、チオエステル保護した状態で行い、重量平均分子量 3000-16,000 g/mol の範囲で分子量分布 1.01 未満と単分散なフラクションに分けることに成功した (図 1 右)。合成した様々な環サイズを有する環状化合物ライブラリーを用いて QD への表面修飾条件を検討した。溶液中で QD と配位子を混合し、TEM グリッドにキャストすることで試料を調製した。配位子の環サイズ (n) によって形成される QD の集合様式に変化が見られた。これは、環状配位子と QD のサイズ比および形状が配列様式に影響を与えることを示している (図 2)。



スキーム 2. C[n]A の官能基変換.

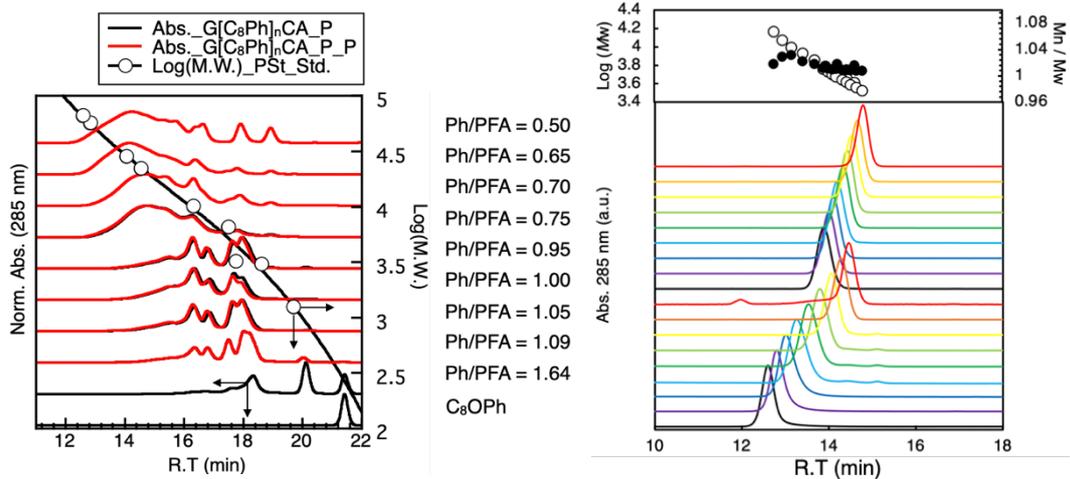


図 1. 合成した C[n]A のサイズ分画(左)前(右)後の SEC 曲線.

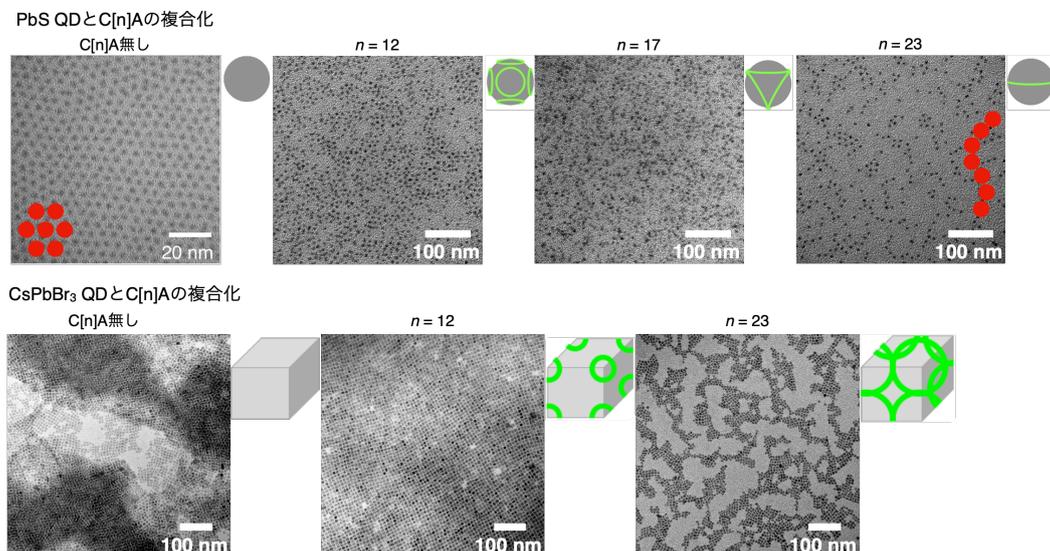


図 2. C[n]A と QD との複合化による QD の配列制御.

QDの1次元集合による長周期化は、マクロな光・電子物性に大きく影響を与える。また、量子細線等への応用が期待される。コロイドQDとしてCdS QDを用いた。酸化カドミウムを出発物質とし、オクタデセン中でオレイン酸前駆体に硫黄を添加するホットインジェクション法により合成した。良溶媒にクロロホルムを、貧溶媒にアセトンを用い、沈殿/再分散法によりオクタデセンや未反応物を除去した。TEM観察の結果からCdS QDの平均粒径は 4.0 ± 0.2 nmであり、サイズ分布が狭いQDを得ることに成功した。得られたQDはトルエンおよびベンゼン中で静置すると、倒置しても形状の保持を示した(図3)。これは、精製時に使用した貧溶媒のアセトンに含まれる微量の水分によってQD前駆体であるジカドミウムテトラオレート($[\text{Cd}(\text{OA})_2]_2$)が残存し、CdS QDのネットワーク構造形成を誘発することに起因している。

液中SEM観察から3次元ネットワーク構造を明らかにした。TEM観察およびXRD測定からフィブリル構造内でQDが密に充填されていることがわかった。動的粘弾性測定において、低ひずみ領域では貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' を上回り、ゲル的性質を明らかにした(図2)。またひずみ量が10%を越える領域において、 G' はいったん上昇した後に減少し、弱い相互作用を持つ物理ゲルに特徴的な挙動を示した。高いひずみによる構造破壊後も素早い修復能力を示すことを明らかとした。エレクトロスピンニング法により紡糸することで数百 μm にわたる1次元長周期構造の形成に成功した。素早い構造修復能力を利用した紡糸手法はQDのみならず、様々な無機ナノ微粒子の長周期低次元配列への応用が可能となると考えられる。

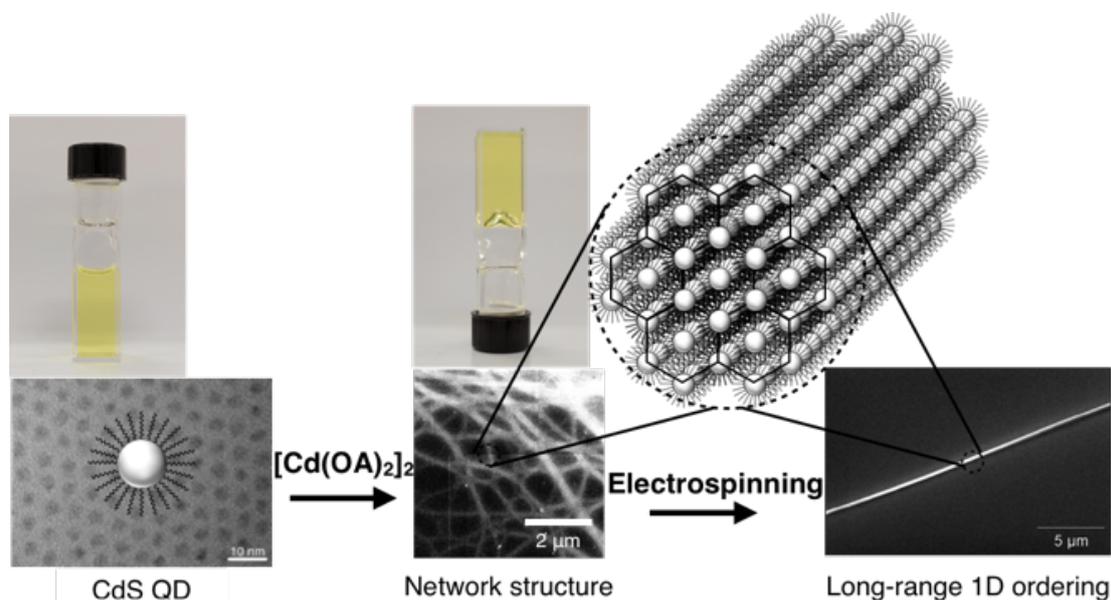


図3. CdS QDのゲル化とエレクトロスピンニング法による1次元長周期構造の実現。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazushi Enomoto, Kotaro Takeda, Naoto Iwata, Kiyohiro Adachi, Tomoka Kikitsu, Yasuhiro Ishida, Daisuke Hashizume, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, and Yong-Jin Pu	4. 巻 5
2. 論文標題 Colloidal CdS Quantum Dot Fibers Prepared by Electrospinning of Their Wet Gel for Quantum Nanowires	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3756-3762
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.1c04403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jianjun Liu, Kazushi Enomoto, Kotaro Takeda, Daishi Inoue and Yong-Jin Pu	4. 巻 12
2. 論文標題 Simple cubic self-assembly of PbS quantum dots by finely controlled ligand removal through gel permeation chromatography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 10354-10361
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1sc02096j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 武田紘太郎, 榎本航之, 岩田直人, 石田康博, 井ノ上大嗣, 夫勇進
2. 発表標題 疎水性溶媒中におけるCdSコロイド量子ドットのゲル形成
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazushi Enomoto, Yong-Jin Pu
2. 発表標題 Controllable 1D patterned assembly of colloidal quantum dots
3. 学会等名 11th International Conference on Quantum Dots (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazushi Enomoto, Yong-Jin Pu
2. 発表標題 Fiber formation of colloidal CdS QDs prepared by electrospinning of their wet gel
3. 学会等名 INTERNATIONAL CONGRESS ON PURE AND APPLIED CHEMISTRY (ICPAC) KOTA KINABALU 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	榎本 航之 (Enomoto Kazushi) (50823556)	山形大学・大学院基盤教育機構・助教 (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------