

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15111

研究課題名（和文）コロイド半導体量子ドットの自己組織化高次構造体の形成と異方的光電物性の発現

研究課題名（英文）Formation of self-assembled higher-order structures of colloidal semiconductor quantum dots and their anisotropic photovoltaic properties

研究代表者

榎本 航之（Enomoto, Kazushi）

山形大学・大学院基盤教育機構・助教

研究者番号：50823556

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：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。種々の測定解析からゲル化の要因を解明した。電子顕微鏡観察によりゲル中の硫化カドミウム量子ドットの集合状態を明らかにした。粘弾性測定から素早い構造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一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、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一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。また、素早い構造修復能力を利用した紡糸手法はコロイド量子ドットのみならず、様々なコロイド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。

研究成果の概要（英文）：We found that cadmium sulfide quantum dots formed a gel in the presence of dicadmium tetraolate in hydrophobic media. The factors of gelation were elucidated from various measurements and analyses. The assembly state of CdS quantum dots in the gel was clarified by electron microscopy observations. Viscoelasticity measurements revealed that CdS quantum dots exhibit a quick structural repair ability. One-dimensional long-range ordered structures of colloidal quantum dots with several hundred micrometers were successfully formed by electrospinning method.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：量子ドット 低次元配列

## 1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドット (QD)は、量子閉じ込め効果を発現する半導体ナノ結晶である。一般的に、2~10 nm の粒子径範囲で電子束縛状態の違いに起因した吸収発光特性を示す (量子サイズ効果)。この半導体 QD 同士が極近接した際に電子状態が重なることで、新しい電子状態 (ミニバンド) が形成され、高効率光捕集や新規発光機構の発現につながると期待されている。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 (Rossetti *et al.*, *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 1086; Murray *et al.*, *JACS*. 1993, 115, 8706)されて以降、コロイド半導体量子ドット (colloidal semiconductor QD, CS-QD)研究は大きな広がりを見せている。一方、この CS-QD 分散液をゲル化させ、デバイス応用する研究もなされている。中でも CS-QD 有機ゲルは、安定性の向上、(液体電極と比較して) 液体蒸発や漏電の解消、センサーへの応用へ向け積極的に研究されてきた。これらの応用用途には、CS-QD 間のミニバンド形成による導電パスの形成が必要となるが、有機溶媒に分散性を付与するアルキル配位子は絶縁性でありミニバンドの形成を阻害する。また、QD ゲルの形成には架橋性配位子の導入やテンプレートとの複合が利用されている (Wen *et al.*, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 12608)が、架橋性配位子は QD 同士の近接を可能とするが構造の秩序性が低く、テンプレートとの複合では QD 配列での高い規則性を発現できるがミニバンドの形成が困難である。

## 2. 研究の目的

コロイド半導体量子ドット (QD)が疎水溶媒中で自己集合的に三次元高次構造体を形成する機構を解明し、長周期高次構造体の一次元配向、異方的な光電物性の発現を目的とする

## 3. 研究の方法

- (1) コロイド半導体量子ドットが疎水溶媒中で三次元高次構造体を形成する機構の解明
- (2) コロイド量子ドットゲルのエレクトロスピニングによる 1 次元長周期構造の形成

## 4. 研究成果

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 として硫化カドミウム半導体量子ドット (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。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果から CdS QD の平均粒径は  $4.0 \pm 0.2$  nm であり、サイズ分布の揃った 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 1)。

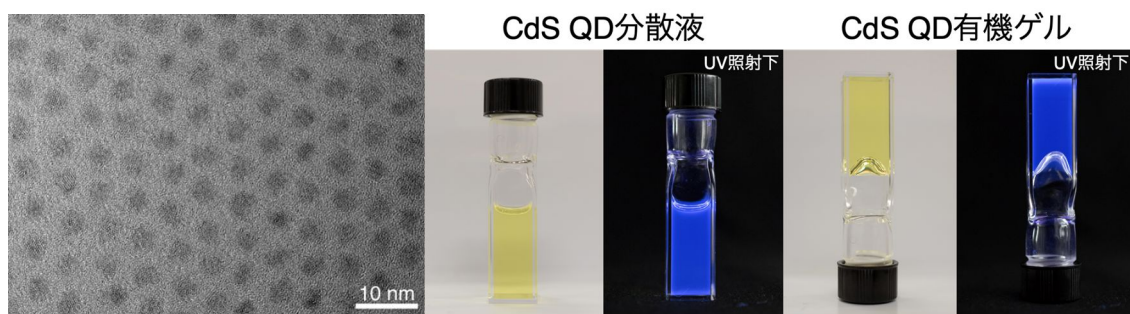


図 1. CdS QD の TEM 画像と CdS QD 分散液およびゲルの光学写真

精製時に使用する貧溶媒のアセトンは水に馴染みやすく、通常グレードでは水分が含まれている。そこで、完全脱水したアセトンを用いて同様の操作で CdS QD を精製したところゲルは形成されなかった。アセトンの含水量と精製後の CdS QD のゲル化挙動を調べると、0.3~1.0 体積%の含水量においてゲルを形成することがわかった。赤外分光測定および熱重量分析による解析の結果から、CdS 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 CdS QD のゲル形成を誘発することを明らかにした。 $[\text{Cd}(\text{OA})_2]_2$  は水を含まないアセトンには高い溶解性を示す一方、含水量の増加に伴い不溶化する。さらに、含水量が増すと加水分解に伴い溶解するようになる。

[Cd(OA)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>が溶解できない 0.3~1.0 体積%の含水アセトンで精製することにより、CdS QD 分散液中に[Cd(OA)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を残存させることにより、CdS QD をゲル化させることに成功した。本手法は、通常ナノ粒子の有機ゲル形成に必須であるゲル化剤等の添加物を用いることなく、ワンポットで有機ゲルを形成できる手法を開発した。

各アセトンの含水量によって精製した CdS QD を TEM 観察することで、ゲル形成過程における QD の集合状態の調査を行った(図 2)。CdS QD のような球状ナノ粒子では粒子間の相互作用が等方的であるため、六方充填様式で集合しながら等方的な広がりをもった膜を形成する(0 および 5.0 体積%)。一方、ゲルを形成する 0.3~1.0 体積%の含水量において六方充填を維持しながらリボン状の膜を形成することがわかった。ここから異方的な相互作用により CdS QD が集合していることがわかる。CdS QD ゲルの構造解析には液中走査型電子顕微鏡(SEM)および TEM を用いた(図 3)。液中 SEM 画像から CdS QD が非極性溶媒中で 3 次元ネットワーク構造を形成していることを明らかにした。TEM 観察からネットワーク構造内で CdS QD が密に充填されていることを明らかとした。

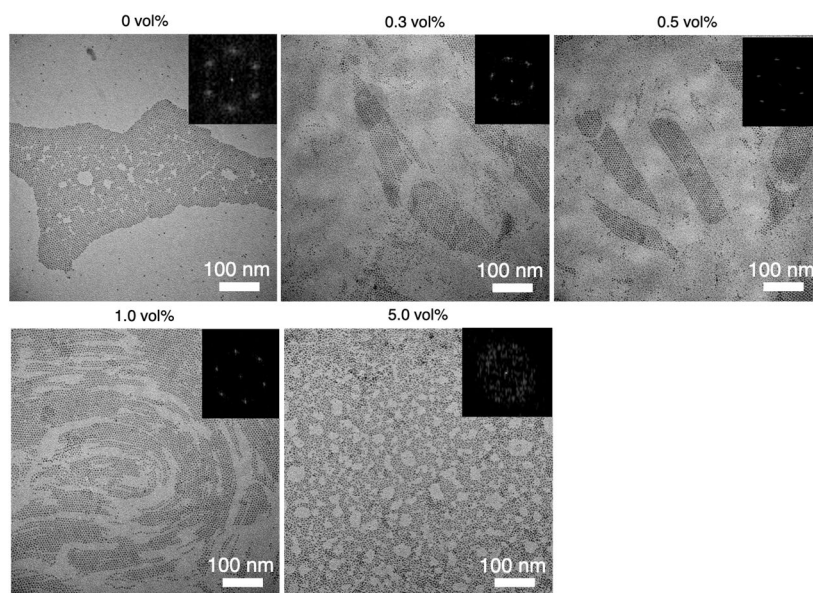


図 2. 各アセトンの含水量によって精製した CdS QD の TEM 画像および FFT 画像.

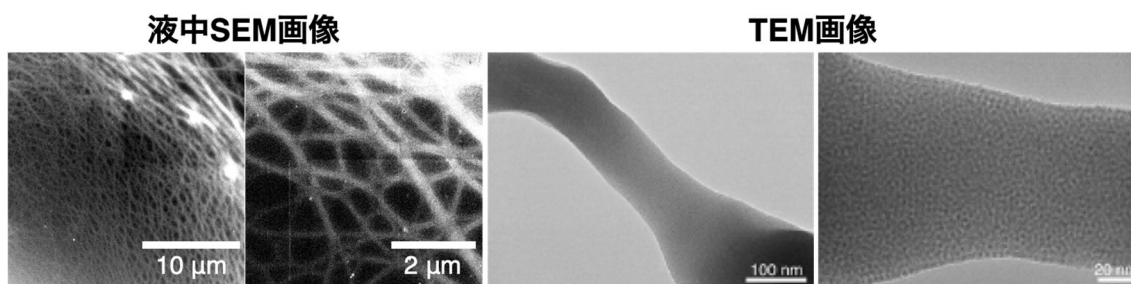


図 3. CdS QD ゲルの液中 SEM および TEM 画像.

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、ゲルの性質を明らかにした(図 4 左)。これは、高いひずみによる構造破壊後も素早い修復能力を示した。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ウィークストレインオーバーシュートという挙動を示した(図 4 右)。

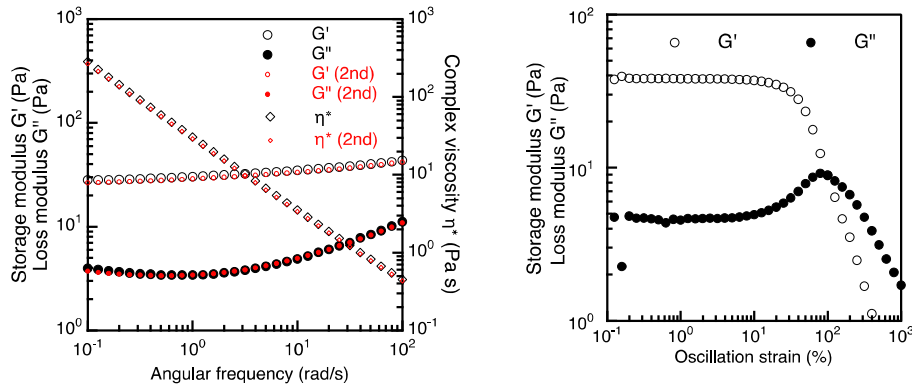


図 4. CdS QD ゲルの動的粘弾性測定.

CdS QD ゲルをエレクトロスピンニング法により紡糸することで数百 $\mu\text{m}$  にわたる 1 次元長周期構造の形成に成功した。走査透過電子顕微鏡-エネルギー分散型分光法(STEM-EDS)による元素マッピングから作製した 1 次元長周期構造に均一に CdS QD が分散していることを明らかとした。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。

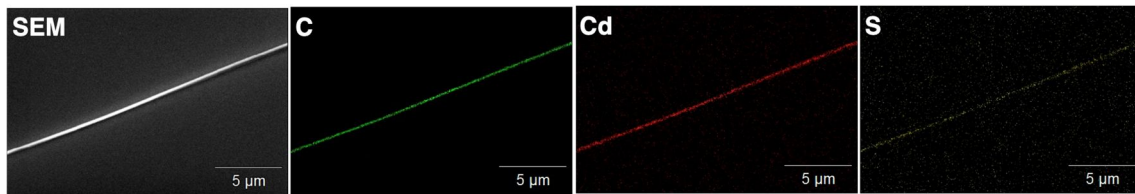


図 5. エレクトロスピンニング法による CdS QD の 1 次元長周期構造形成.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Enomoto Kazushi, Takeda Kotaro, Iwata Naoto, Adachi Kiyohiro, Kikitsu Tomoka, Ishida Yasuhiro, Hashizume Daisuke, Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi, Pu Yong-Jin	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 Nishimura Hisaaki, Enomoto Kazushi, Pu Yong-Jin, Kim DaeGwi	4. 巻 12
2. 論文標題 Hydrothermal synthesis of water-soluble Mn- and Cu-doped CdSe quantum dots with multi-shell structures and their photoluminescence properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 6255 ~ 6264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA08491G	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 Enomoto Kazushi, Oizumi Risa, Aizawa Naoya, Chiba Takayuki, Pu Yong-Jin	4. 巻 125
2. 論文標題 Energy Transfer from Blue-Emitting CsPbBr <sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals to Green-Emitting CsPbBr <sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 19368 ~ 19373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c05140	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 Liu Jianjun, Enomoto Kazushi, Takeda Kotaro, Inoue Daishi, Pu Yong-Jin	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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Lee TaeGi, Enomoto Kazushi, Ohshiro Kazuma, Inoue Daishi, Kikitsu Tomoka, Hyeon-Deuk Kim, Pu Yong-Jin, Kim DaeGwi	4. 巻 11
2. 論文標題 Controlling the dimension of the quantum resonance in CdTe quantum dot superlattices fabricated via layer-by-layer assembly	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5471 ~ 5480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-19337-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Nishimura Hisaaki, Maekawa Takaya, Enomoto Kazushi, Shigekawa Naoteru, Takagi Tomomi, Sobue Susumu, Kawai Shoichi, Kim DaeGwi	4. 巻 9
2. 論文標題 Water-soluble ZnSe/ZnS:Mn/ZnS quantum dots convert UV to visible light for improved Si solar cell efficiency	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 693 ~ 701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC04580B	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 該当する

1. 著者名 MATSUMOTO Yoshinori, UEDA Kayo, KASUGA Sho, ENOMOTO Kazushi, KIKUCHI Moriya, NARUMI Atsushi, KAWAGUCHI Seigou	4. 巻 71
2. 論文標題 Highly Accurate Determination of the Delay Volume between the MALS and Differential Refractometer in SEC	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 579 ~ 588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunsekikagaku.71.579	査読の有無 無
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 Yamamoto Shuto, Matsuda Megumi, Lin Chia-Yu, Enomoto Kazushi, Lin Yan-Cheng, Chen Wen-Chang, Higashihara Tomoya	4. 巻 4
2. 論文標題 Intrinsically Stretchable Block Copolymer Composed of Polyisobutene and Naphthalenediimide-Bithiophene-Based $\pi$ -Conjugated Polymer Segments for Field-Effect	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 8942 ~ 8951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.2c01336	査読の有無 無
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 Hasan Md. Kamrul, Enomoto Kazushi, Kikuchi Moriya, Narumi Atsushi, Takahashi Shigeki, Kawaguchi Seigou	4. 巻 55
2. 論文標題 Polymer encapsulation of submicron-sized TiO <sub>2</sub> and its effects on the whiteness, reflectivity, hiding power, and dispersion stability during inkjet printing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 607 ~ 616
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-023-00756-x	査読の有無 無
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 Hasan Md. Kamrul, Enomoto Kazushi, Kikuchi Moriya, Narumi Atsushi, Takahashi Shigeki, Kawaguchi Seigou	4. 巻 55
2. 論文標題 Dispersion of submicron-sized SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -coated TiO <sub>2</sub> particles and efficient encapsulation via the emulsion copolymerization of methacrylates using a thermoresponsive polymerizable nonionic surfactant	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 617 ~ 629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-023-00757-w	査読の有無 無
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 Matsumoto Yoshinori, Kikuchi Moriya, Ueda Kayo, Enomoto Kazushi, Narumi Atsushi, Kawaguchi Seigou	4. 巻 55
2. 論文標題 Highly reliable determination of the interdetector delay volume in SEC-MALS for precise characterization of macromolecules having narrow and broad molar mass distributions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 239 ~ 251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00744-7	査読の有無 無
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 Matsuda Megumi, Sato Kei-ichiro, Terayama Kosuke, Ochiai Yuto, Enomoto Kazushi, Higashihara Tomoya	4. 巻 55
2. 論文標題 Synthesis of electron deficient semiconducting polymers for intrinsically stretchable n-type semiconducting materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 365 ~ 373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00729-6	査読の有無 無
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 Matsuda Megumi, Lin Chia-Yu, Enomoto Kazushi, Lin Yan-Cheng, Chen Wen-Chang, Higashihara Tomoya	4. 巻 56
2. 論文標題 Impact of the Heteroatoms on Mobility?Stretchability Properties of <i>n</i> -Type Semiconducting Polymers with Conjugation Break Spacers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2348 ~ 2361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c00109	査読の有無 無
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16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 1Dpatternedassemblyofcolloidalquantumdots
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 李太起, 榎本航之, 大城一馬, 井ノ上大嗣, 喜々津智郁, 金賢得, 夫勇進, 金大貴
2. 発表標題 CdTe量子ドット超格子における量子共鳴の次元制御
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 井原章之, 榎本航之, 夫勇進, 富成征弘, 三木茂人, 寺井弘高
2. 発表標題 TEMグリッドに塗布したコロイド量子ドットの単一光子特性評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ハサンエムデイカムルル, 榎本航之, 菊地守也, 川口正剛
2. 発表標題 その場での乳化重合による TiO <sub>2</sub> 粒子のカプセル化
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 工藤拓実, 小林直大, 榎本航之, 菊地守也, 猪狩敦, 長南武, 川口正剛
2. 発表標題 近赤外線遮蔽材料のナノカプセル化検討
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本良憲, 榎本航之, 菊地守也, 川口正剛
2. 発表標題 SEC-MALSの検出器間体積の精密決定法
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 夏目和哉, 川浪主晃, 菊地守也, 川口正剛, 榎本航之
2. 発表標題 マルチビニルポリマーの分子内ATRP法によるラダー状ポリマーの合成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ハサンエムデイカムルル, 榎本航之, 菊地守也, 川口正剛
2. 発表標題 その場での乳化重合による TiO <sub>2</sub> 粒子のカプセル化
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春日翔, 榎本航之, 菊地守也, 坂本栞, Das Sandip, 谷口剛史, 西村達也, 前田勝浩, 川口正剛
2. 発表標題 無置換、1置換および2置換ポリフェニルアセチレンの希薄溶液物性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西島海隼, 榎本航之, 菊池守也, 川口正剛
2. 発表標題 重合性染料の合成とインクジェット用カラー微粒子の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本聖也, 榎本航之, 菊池守也, 浅田雅男, 大上秀晴, 福田健二, 相川達男, 川口正剛
2. 発表標題 導体ペースト用低粘度Ni微粒子分散液の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金澤拓海, 榎本航之, 菊地守也, 永井優, 川口正剛
2. 発表標題 ソープフリー-2段階再沈殿法を用いたフルオレン-フェニレンピニレン共重合体ナノ微粒子の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大沼祐一郎, 榎本航之, 菊地守也, 川口正剛
2. 発表標題 ソルボサーマル法によるZrO <sub>2</sub> ナノ微粒子の合成と高分子中へのナノ分散
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本良憲, 榎本航之, 菊地守也, 川口正剛
2. 発表標題 直鎖および分岐ポリスチレンにおける異常なSEC溶出挙動
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022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1件

1. 著者名 榎本航之, 中野雅比古, 菊地守也, 鳴海敦, 川口正剛	4. 発行年 2021年
2. 出版社 日本工業出版	5. 総ページ数 8
3. 書名 有機-無機ハイブリッド材料の高屈折率高アッベ数実現への展開 (分担執筆)	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------