

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 Gel formation of CdS colloidal quantum dots in hydrophobic solvents

○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

理化学研究所 創発物性科学研究センター

Kotaro Takeda, Kazushi Enomoto, Naoto Iwata, Yasuhiro Ishida, Daishi Inoue, Yong-Jin Pu

Center for Emergent Matter Science (CEMS), RIKEN

E-mail: yongjin.pu@riken.jp

【緒言】

コロイド量子ドット(Quantum Dot, QD)は、溶液プロセスから合成する数ナノメートルサイズの半導体ナノ結晶であり、光触媒、センサー、LED、太陽電池、次世代演算素子など様々な応用が期待されている。近年、コロイド QD の集合状態の制御により、単独の QD とは異なる様々な特異的な性質が報告され始めている。2 次元薄膜での超格子構造・充填構造の精密制御は多くの報告例があるが、1 次元または 3 次元での集合状態制御はほとんど進んでいない。一方で、アミノ酸などの親水性置換基を表面修飾した QD においては、親水性溶媒中においてヒドロキシ基やアミノ基を有する多官能性有機化合物やイオン性化合物と会合し、3 次元的に連結することでゲル状態を形成することが知られている。本研究では、疎水溶媒中において多官能性ゲル化剤を用いることなく QD が自発的に 3 次元ネットワークを構築、ゲル状態を形成することを明らかにし、その内部構造を解析した。

【実験・結果】

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 であった。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)。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'' を上回りゲル的な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^[3]。ゲルサンプルを凍結乾燥した後の SEM 観察により、フィブリル状のネットワーク構造を明らかにした(図 3A)。フィブリルの平均直径は約 70 nm であった。未乾燥の wet 試料での液中 SEM 観察からも類似した構造が観測され、3 次元ネットワーク構造によるゲル状態の形成を支持している。TEM 観察(図 3B)および XRD 測定からフィブリル構造内での QD の密な充填構造を明らかにした。オレイン酸配位子の被覆量が異なる QD でのゲル化挙動の違いから、フィブリルおよびゲル状態の形成は、疎水溶媒中での QD 同士の静電的な相互作用によるものと考えている。



図 1. UV 照射下での CdS ゲルの蛍光発光

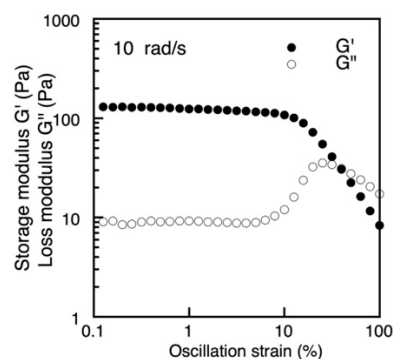


図 2. 動的粘弾性測定

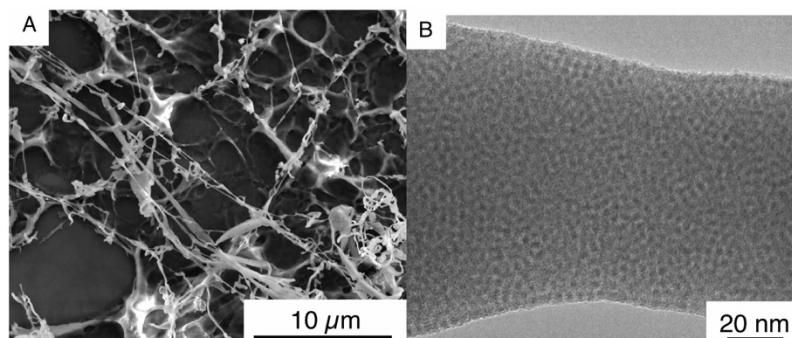


図 3. CdS ゲルの SEM 画像(A)と TEM 画像(B)

【参考文献】

[1] C. Rengers et al. *Nanoscale*, **7**, 12713 (2015). [2] S. Huo et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 12174 (2017). [3] K. Hyun et al. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **107**, 51 (2002).