

課題番号	: F-18-KT-0060
利用形態	: 機器利用
利用課題名(日本語)	: 量子ドットとナノファイバーからなる複合材料の特性評価
Program Title(English)	: Characterization of specific properties of composite materials composed of quantum dots and nanofibers
利用者名(日本語)	: 河合翼, 中谷真大, 佐川尚
Username(English)	: T. Kawai, M. Nakaya, T. Sagawa
所属名(日本語)	: 京都大学大学院エネルギー科学研究科
Affiliation(English)	: Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.
キーワード/Keyword	: 機械計測、粒子径分布、ゼータ電位、SiO ₂ 、AgInS ₂

1. 概要(Summary)

アゾベンゼン誘導体を表面に固定化したシリカ SiO₂ 粒子を担体とし、ククルビット[8]ウリル (CB[8])による包接・放出系の構築を検討した。すなわち SiO₂ 粒子表面へのアゾベンゼン誘導体の化学修飾を行い、その光スイッチング挙動及び SiO₂ 表面のアゾベンゼン誘導体に対する CB[8]の包接挙動を評価した。

一方、1-(4-ピリジル)ピリジニウムクロリド(Pyr-Pyr⁺Cl)を用いて、ZnS-AgInS₂ (ZAIS) 量子ドットに関して、オレイルアミンから Pyr-Pyr⁺への配位子置換を試みた。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

ゼータ電位・粒径測定システム

【実験方法】

アゾベンゼン誘導体の前駆体となる p-アミノフェニルトリメトキシシランのアセトン溶液を直径 10・20 nm のシリカ粒子共存下で還流し、SiO₂ 表面へ固定化した。この SiO₂ をニトロソベンゼンと共に氷酢酸中で 20 時間攪拌してアゾベンゼン誘導体が表面に化学修飾された SiO₂ 粒子(Azo-silica)合成した。この Azo-silica を水中で CB[8] と混合し、その包接挙動を検討した。

Pyr-Pyr⁺Cl のホルムアミド溶液にオレイルアミンが配位した 粒径約 5 nm の ZAIS のトルエン溶液を加えた。100 °C で 1 時間攪拌後、トルエン層を取り除き、ヘキサンを加え、再び 100 °C で 5 分間攪拌した。ヘキサン層を取り除き、トルエンを加え、遠心分離を経て得られた沈殿物に水を加え、配位子置換水溶液を得た。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

重水中に分散させた Azo-silica に CB[8]を添加した

試料の ¹H NMR 測定において、アゾベンゼン誘導体由来の芳香環プロトンのピークが消失した。また、ゼータ電位を測定すると、CB[8]の添加によるゼータ電位の減少が確認された。すなわち、CB[8]が SiO₂ 粒子上のアゾベンゼン誘導体を包接している可能性[1,2]が示唆された。

一方、ZAIS 量子ドットの、オレイルアミン被覆から Pyr-Pyr⁺被覆への熱攪拌による配位子置換後の水溶液の吸収、蛍光スペクトルや FT-IR の測定から、水溶液中に ZAIS 量子ドットと Pyr-Pyr⁺の共存が確認された。また、オレイルアミン被覆時と配位子置換後のゼータ電位を測定すると、ZAIS-オレイルアミン (ZAIS-OLA)では 13.7 mV、配位子置換後の水溶液では-46.6 mVとなった。したがって、オレイルアミン被覆からの配位子置換は進行したが、ZAIS 粒子表面では ZAIS-Pyr-Pyr⁺Cl の塩化物イオン(Cl⁻)のみが局在化して存在するか、あるいは Pyr-Pyr⁺より Cl⁻の方が多く表面に存在することが示唆される。

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- [1] Jesus del Barrio et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11760-11763.
- [2] Zhongwei Ji et al., *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 588-592.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 河合翼, 修士論文 (2018).
- (2) 中谷真大, 卒業論文 (2018).

6. 関連特許(Patent)

なし。