慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	量子ドット蛍光体の水系電気泳動堆積法による蛍光膜の開発
Sub Title	Development of fluorescent films by electrophoretic deposition of quantum dot phosphors
Author	磯, 由樹(Iso, Yoshiki)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2021
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2020.)
JaLC DOI	
Abstract	【研究背景】可視蛍光を示す量子ドット(QD)蛍光体の膜は、光電子デバイスやセキュリティインクなどへ応用できる。高品質なQDは疎水性環境下で合成されるが、製膜プロセスは安全性やメンテナンスの観点から水系が望ましい。筆者の先行研究では、疎水性のCuInS2 (CIS)系 QD蛍光体の表面吸着分子を3-メルカプトプロピオン酸(MPA)に交換して親水化を行った。本研究では、水系の電気泳動堆積(EPD)法により透明導電性基板上にこのQDの堆積膜を作製することを検討した。 【実験方法】ヨウ化銅と酢酸インジウムを1-ドデカンチオール(DDT)に投入し、230 ˚Cに加熱してCISコアを生成した。酢酸亜鉛溶液とステアリン酸亜鉛溶液を加えZnSシェルを成長させた。QD表面のDDTとリガンド交換するために、この分散液にMPAを加えた。遠心分離と真空乾燥で粉末試料を得た。MPA修飾CIS/ZnS QDsをケイ酸テトラメチルアンモニウム(TMAS)水溶液に分散させてから、シリコーン変性アクリル樹脂の水系エマルションを加えた。ITO被覆ガラス基板とステンレス板をそれぞれアノードとカソードに用いた。電極間の距離を10 mmに維持し、分散液へ垂直に浸漬した。3.0−10.0 Vの定電圧を1−5 min印加して、ITO被覆ガラス基板にナノコンポジット膜を堆積し、120 °Cで乾燥した。 【結果および考察】ナノ粒子は凝集して沈降しやすいので、安定的な分散性は重要である。MPAで親水化したCIS/ZnS QDsは表面が負に帯電し、静電反発によりTMAS水溶液によく分散した。さらに、表面が同じく負に帯電した樹脂エマルションを加えた分散液には沈降物が見られなかった。EPDで3.0 Vを5 min印加すると、堆積膜はできなかった。5.0 VにするとITO被覆ガラス基板上に透明な堆積膜が得られた。この膜は紫外光照射下でQDsの黄色発光を示した。10. 0 Vを1 min印加すると堆積速度が増大したが、膜にクラックができた。水の電気分解で生成した気泡が原因である。本研究は、親水化したQDsの水系電気泳動堆積を実証した。実用的な波長変換膜の実現には、印加電圧や堆積時間などの条件の最適化が必要である。 Films of quantum dots (QDs) which show visible photoluminescence can be used in applications including photoelectronic devices and security inc. High-performance QDs are frequently synthesized in hydrophobic conditions, whereas aqueous process is desired for the film fabrication because of safety and maintenance. In the author's previous work, hydrophobic CuInS2 (CIS) QDs were hydrophilized by exchanging the surface ligands to 3-mercaptopropionic acid (MPA). In this work, films of the QDs were deposited on a transparent conductive substrate by the aqueous electrophoretic deposition (EPD). Copper iodide and indium acetate were mixed with 1-dodecanthiol (DDT), and then the mixture was heated to 230 ˚C for CIS core nucleation. Zinc acetate solution and Zinc stearate solutions were injected to grow ZnS shell. MPA was injected to the CIS/ZnS QDs dispersion for ligand exchange from DDT on QD surfaces. Powdered sample was obtained by centrifugation and vacuum drying. MPA-modified CIS/ZnS QDs were dispersed in a TMAS aqueous solution, and then aqueous emulsion of silicone-modified acrylic resin was added. An ITO-coated glass substrate and a stainless-steel plate were used as the anode and cathode, respectively. The distance between both electrodes was maintained at 10 mm, and they were dipped vertically into the dispersion. A nanocomposite film was deposited on the ITO-coated glass substrate during the application of a constant voltage of 3.0−10.0 V for 1−10 min, followed by drying at 120 °C. Dispersibility of nanoparticles must be stable to avoid precipitation of their aggregates. The CIS/ZnS QDs hydrophilized by MPA were well dispersed in TMAS aqueous solution due to electrostatic repulsion derived from their negatively charged surface. Furthermore, precipitates were not observed in the dispersion after addition of the resin emulsion. When 3.0 V was applied for 5 min in the EPD, film deposition did not occur. Transparent deposited film was fabricated on an ITO-coated glass substrate at 5.0 V. This film exhibited yellow emission of the QDs under UV light irradiation. When 10.0 V was applied for 1 min to increase deposition rate, cracks were observed on the resulting film because of bubbles produced by electrolysis of water. This work successfully demonstrated aqueous EPD of the hydrophilized QDs. The conditions including applied voltage and deposition duration should be optimized to achieve practical wavelength conversion films.
Notes	
Genre	Research Paper

URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2020000008-20200231

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2020 年度　学事振興資金（個人研究）研究成果実績報告書

2021 年 3 月 19 日

研究代表者	所属	理工学部	職名	助教	補助額	1,000 （特A）千円
	氏名	磯 由樹	氏名（英語）	Yoshiki Iso		

研究課題（日本語）

量子ドット蛍光体の水系電気泳動堆積法による蛍光膜の開発

研究課題（英訳）

Development of fluorescent films by electrophoretic deposition of quantum dot phosphors

１．研究成果実績の概要

【研究背景】可視蛍光を示す量子ドット(QD)蛍光体の膜は、光電子デバイスやセキュリティインクなどへ応用できる。高品質な QD は疎水性環境下で合成されるが、製膜プロセスは安全性やメンテナンスの観点から水系が望ましい。筆者の先行研究では、疎水性の CuInS2 (CIS)系 QD 蛍光体の表面吸着分子を 3-メルカプトプロピオン酸(MPA)に交換して親水化を行った。本研究では、水系の電気泳動堆積(EPD)法により透明導電性基板上にこの QD の堆積膜を作製することを検討した。
【実験方法】ヨウ化銅と酢酸インジウムを 1-ドデカンチオール(DDT)に投入し、230 ℃に加熱して CIS コアを生成した。酢酸亜鉛溶液とステアリン酸亜鉛溶液を加え ZnS シェルを成長させた。QD 表面の DDT とリガンド交換するために、この分散液に MPA を加えた。遠心分離と真空乾燥で粉末試料を得た。MPA 修飾 CIS/ZnS QDs をケイ酸テトラメチルアンモニウム(TMAS)水溶液に分散させてから、シリコーン変性アクリル樹脂の水系エマルションを加えた。ITO 被覆ガラス基板とステンレス板をそれぞれアノードとカソードに用いた。電極間の距離を 10 mm に維持し、分散液へ垂直に浸漬した。3.0—10.0 V の定電圧を 1—5 min 印加して、ITO 被覆ガラス基板にナノコンポジット膜を堆積し、120 ° C で乾燥した。
【結果および考察】ナノ粒子は凝集して沈降しやすいので、安定的な分散性は重要である。MPA で親水化した CIS/ZnS QDs は表面が負に帯電し、静電反発により TMAS 水溶液によく分散した。さらに、表面が同じく負に帯電した樹脂エマルションを加えた分散液には沈降物が見られなかった。EPD で 3.0 V を 5 min 印加すると、堆積膜はできなかった。5.0 V にすると ITO 被覆ガラス基板上に透明な堆積膜が得られた。この膜は紫外光照射下で QDs の黄色発光を示した。10. 0 V を 1 min 印加すると堆積速度が増大したが、膜にクラックができた。水の電気分解で生成した気泡が原因である。本研究は、親水化した QDs の水系電気泳動堆積を実証した。実用的な波長変換膜の実現には、印加電圧や堆積時間などの条件の最適化が必要である。

２．研究成果実績の概要（英訳）

<Introduction> Films of quantum dots (QDs) which show visible photoluminescence can be used in applications including photoelectronic devices and security inc. High-performance QDs are frequently synthesized in hydrophobic conditions, whereas aqueous process is desired for the film fabrication because of safety and maintenance. In the author's previous work, hydrophobic CuInS2 (CIS) QDs were hydrophilized by exchanging the surface ligands to 3-mercaptopropionic acid (MPA). In this work, films of the QDs were deposited on a transparent conductive substrate by the aqueous electrophoretic deposition (EPD).
<Experimental> Copper iodide and indium acetate were mixed with 1-dodecanthiol (DDT), and then the mixture was heated to 230 ℃ for CIS core nucleation. Zinc acetate solution and Zinc stearate solutions were injected to grow ZnS shell. MPA was injected to the CIS/ZnS QDs dispersion for ligand exchange from DDT on QD surfaces. Powdered sample was obtained by centrifugation and vacuum drying. MPA-modified CIS/ZnS QDs were dispersed in a TMAS aqueous solution, and then aqueous emulsion of silicone-modified acrylic resin was added. An ITO-coated glass substrate and a stainless-steel plate were used as the anode and cathode, respectively. The distance between both electrodes was maintained at 10 mm, and they were dipped vertically into the dispersion. A nanocomposite film was deposited on the ITO-coated glass substrate during the application of a constant voltage of 3.0—10.0 V for 1—10 min, followed by drying at 120 ° C.
<Results and discussion> Dispersibility of nanoparticles must be stable to avoid precipitation of their aggregates. The CIS/ZnS QDs hydrophilized by MPA were well dispersed in TMAS aqueous solution due to electrostatic repulsion derived from their negatively charged surface. Furthermore, precipitates were not observed in the dispersion after addition of the resin emulsion. When 3.0 V was applied for 5 min in the EPD, film deposition did not occur. Transparent deposited film was fabricated on an ITO-coated glass substrate at 5.0 V. This film exhibited yellow emission of the QDs under UV light irradiation. When 10.0 V was applied for 1 min to increase deposition rate, cracks were observed on the resulting film because of bubbles produced by electrolysis of water. This work successfully demonstrated aqueous EPD of the hydrophilized QDs. The conditions including applied voltage and deposition duration should be optimized to achieve practical wavelength conversion films.

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）