

# 高速応答フォトクロミズムを示す半導体ナノ結晶材料の開発

立命館大学 生命科学部応用化学科 小林洋一

Development of Fast Photochromic Materials Based on Semiconductor Nanocrystals

Yoichi Kobayashi

College of Life Sciences, Ritsumeikan University

銅イオンをドーピングした ZnS ナノ結晶(Cu-ZnS NCs)粉末は、紫外光照射により着色し、照射を止めると比較的迅速にもどりの色へと戻る T 型フォトクロミック反応を示す。このナノ粒子は地球に豊富に存在する硫化亜鉛からなり、低毒性、合成が容易であることから、大規模な産業用途として期待される。一方、この材料は現状水溶性であり、塗料として産業応用するためには有機溶媒に可溶であることが望ましい。本研究では、有機溶媒に可溶な Cu-ZnS NCs を種々合成し、それらの有機溶媒中におけるフォトクロミック特性を明らかにした。

Doping in semiconductor nanocrystals (NCs) is an effective way to modify their original electrical or optical properties. Recently, our laboratory reported that Cu-doped ZnS (Cu-ZnS) NCs powder exhibits relatively fast T-type photochromism<sup>1)</sup>. This material is promising for industrial applications because zinc sulfide is earth-abundant, less toxic and synthesized easily. To apply industrial fields, it is better to be soluble in organic solvents. In this study, we report photochromic properties of Cu-ZnS NCs in organic solvents.

## 1. はじめに

フォトクロミズムは光照射によって可逆的に物性が変化する現象であり、特定の物性や現象を制御する光スイッチ分子として、材料科学や生命科学分野をはじめ、様々な分野で応用されている。その中でも、光照射によって瞬時に着色し、照射を止めると速やかにもどりの色へと戻る現象は“高速応答フォトクロミズム”とよばれ、人間の目の応答速度(0.03秒程度)前後で消色速度を自由に調節できるため、調光材料、次世代立体映像技術として有望視される動画ホログラム、バイオイメージング、目に見えない偽造防止ラベルなど、様々な分野で応用研究が行われている。<sup>1,2)</sup>しかし、高速応答フォトクロミズムはごくわずかな有機分子においてのみ観測されており、複数の合成ステップからなる複雑な合成過程を要するため、産業応用に見合う価格と量を実現できる新たな材料系が求められていた。

近年申請者は、申請者は 1 価の銅イオン( $\text{Cu}^+$ )をドーピングした硫化亜鉛(Cu-ZnS)のコロイドナノ結晶(NCs)の固体粉末において、紫外光照射によって瞬時に白色から黒色になり、光照射を止めると数十秒以内にもどりの白色へと戻る高速フォトクロミズムを見出している(Fig.1)。<sup>3)</sup>電子スピン共鳴分光(ESR)をはじめとする複数の分析から、Cu-ZnS NCs のフォトクロミズムは Fig.1 のようなメカニズムで起こることが明らかになっている。

i) 乳白色の Cu-ZnS NCs 固体粉末に紫外光を照射すると、光生成した正孔を  $\text{Cu}^+$  が捕捉し、 $\text{Cu}^{2+}$  となる。その際、価電子帯の深い準位から  $\text{Cu}^{2+}$  の空軌道への遷移が可視光

および近赤外光領域に現れ、灰色から暗灰色に着色する。

- ii) 光照射を止めると自発的に電子および正孔が再結合し、もとの乳白色状態に戻る。

バルクの ZnS における紫外光照射による黒化反応は 1881 年から知られているが、その着色、消色反応はともに極めて遅く、繰り返し耐久性が低い。<sup>4-6)</sup> 申請者が発見した半導体 NCs の着色、消色反応は光耐久性が極めて高い可逆反応であり、ナノ結晶表面に配位した有機分子(表面保護剤:メルカプトプロピオン酸)の種類や環境によって消色時間をサブミリ秒から数分まで大幅に変化する。

ZnS は白色顔料、発光材料、赤外窓など、実社会において様々な用途で用いられる、毒性の極めて低い安価で大量供給が可能な材料である。このフォトクロミックナノ材料は、安価で容易な合成で、高速な発色、消色特性や高い耐光性を実現できることから、これまで有機フォトクロミック分子が主役であった、調光レンズ産業をはじめとする様々なフォトクロミック産業分野に多大な波及効果を与えることが期待される。

これまでの研究で開発された Cu-ZnS NCs は、水溶性の表面保護剤を用いているため、固体、又は水に分散した材料でしか高速フォトクロミズムが観測されていない。しかし、産業応用においては、有機溶媒に可溶で材料であることが多様な溶剤に分散させるために必要不可欠である。そこで本研究では、有機溶媒に可溶性なフォトクロミック半導体ナノ結晶を創出し、それらのフォトクロミック特性を明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 疎水性CuドーピングZnSナノ結晶の合成

ナノ結晶の物性はドーピングされたイオンに影響する。Cu イオンは Cu-ZnS NCs 着色の起源であることから、量が多いほど着色量があがることが期待される。一方、 $Cu_xS_y$  などのマイクロドメインが形成すると光照射前から着色し、フォトクロミック反応としての性能が下がることが懸念される。そこで本研究では、有機溶媒に分散可能な長鎖アルキル基を有する表面保護剤を用い、ホットインジェクション法により異なる Cu ドープ量の疎水性 Cu-ZnS NCs を合成した。具体的には、ステアリン酸亜鉛(0.6361g, 1.01mmol)、オレイルアミン(8.0mL)、1-オクタデセン(12.0mL)を三ツ口フラスコに入れ、90℃に加熱しながら60分間減圧脱気した。その後溶液を230℃まで加熱し、硫黄(0.0322g, 1.00mmol)を1-オクタデセン(5.0 mL)に溶解させた65℃程度に加熱した硫黄溶液を素早く亜鉛溶液に注入し、5分間230℃で攪拌、180℃まで温度を下げることにより ZnS NCs を合成した。さらにその後、ステアリン酸銅(II)(0.01293~0.0446g, 0.020~0.071mmol、Cu ドープ量によって調節)をオレイルアミン(9.0mL)に溶解した溶液を1滴ずつゆっくり滴下し、20分間加熱し続けることにより Cu-ZnS NCs を合成した。副生成物や余剰の配位子はアセトンによる沈殿、遠心分離を2回繰り返し、最後にクロロホルムに再分散させることによって除去した。

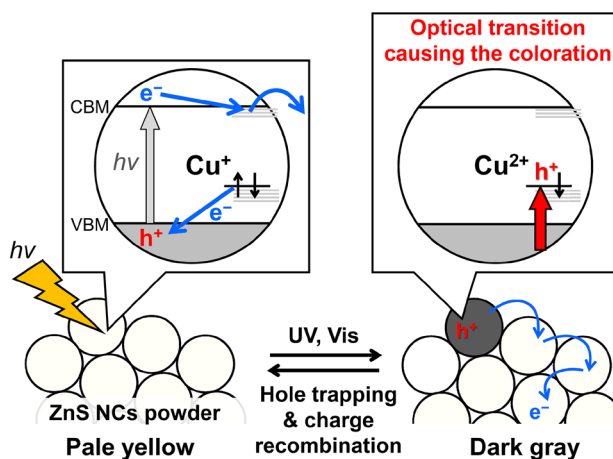


Fig. 1 Plausible photochromic reaction scheme of the powder of Cu-doped ZnS NCs.

また、金属イオン原料に含まれるカウンターアニオンは半導体ナノ結晶にドーブ、または表面に配位することが考えられる。そのため、ステアリン酸亜鉛を塩化亜鉛、ステアリン酸銅を塩化銅(II)に変え、塩化物イオンを含んだ Cu-ZnS NCs (Cu,Cl-ZnS NCs) の合成も併せて行い、それらのフォトクロミック反応特性を比較した。合成したナノ結晶は X 線回折測定、蛍光 X 線分析、電子顕微鏡(TEM)測定、X 線高分子分光、X 線吸収測定、フーリエ変換赤外分光(FTIR)測定によって構造解析した。

## 2.2 フォトクロミック特性の解析

白色光(DH-2000-BAL、Ocean optics)を光ファイバーで 1cm 石英セルに入った Cu-ZnS NCs のクロロホルム溶液を設置した試料部に導入し、試料透過光を別の光ファイバーでマルチチャンネル分光検出器(Ocean FX、Ocean optics)へと導入した。試料に紫外光( $154\text{mW cm}^{-2}$ 、LC-L1V3、浜松フォトニクス)を 30 秒間照射し、照射前の吸収スペクトルを参照光として、照射後のスペクトルを差スペクトルとして時間変化を 0.1s の時間スケールで測定した。測定結果は Matlab を用いて解析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 疎水性CuドーブZnS NCsの同定

合成した Cu-ZnS NCs の固体はペースト状であり、長鎖アルキル基をもつステアリン酸やオレイルアミンがナノ結晶表面に配位、または余剰に存在していることが示唆された。Fig.2a に 1.0% Cu-ZnS NCs の電子顕微鏡(TEM)像を示す。球形の比較的均一なナノ粒子が観測され、そのヒストグラムから平均粒子直径は 3.3 nm であることがわかった(Fig.2b)。

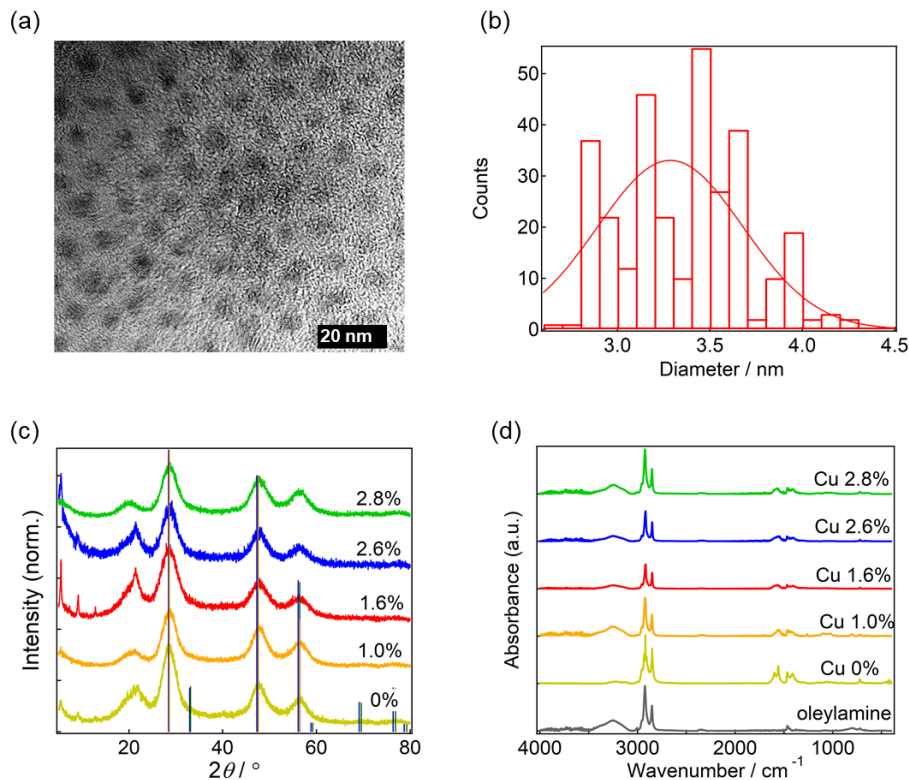


Fig. 2 (a) TEM image of 1% Cu-doped ZnS NCs. Inset shows the histogram of diameter. (b) XRD patterns and (c) FTIR spectra of Cu-doped ZnS NCs.

また、X線回折測定では(Fig.2c)、すべての試料において28.5, 48, 56°に比較的ブロードなピークが観測され、ZnS NCsは閃亜鉛鉱型の結晶構造であることが明らかになった。回折ピークの半値全幅をガウス関数フィッティングから求め、Scherrer式から粒子直径を概算すると、すべての試料において3-4nmと算出された。この結果はTEM像から求められた粒子直径の結果と対応する。21°付近にもブロードな回折ピークが観測されているが、このピークは長鎖アルキル基のパッキングに由来するピークと考えられる。蛍光X線測定からZnの数の対するCuの数の割合(Cu濃度と以後記載)を求めると、それぞれ1.0, 1.6, 2.6, 2.8%と求めた。この値は合成時に添加したZnの原料mol数に対するCuの原料のmol数の割合(1.0, 3.0, 5.0, 7.0%)と比べて明らかに小さい。これはCuを高濃度で添加してもナノ結晶にはドーピングされず、洗浄過程で除去されていることを示している。さらに、X線光電子分光、X線吸収分光(Cu L端)より、ドーピングされたCuがCu<sup>+</sup>として存在していることが示唆された。この結果は先行研究の水溶性CuドーピングZnS NCsと一致する。

Fig.2dにそれぞれの試料のFTIRスペクトルを示す。2800-3000cm<sup>-1</sup>の吸収バンドはC-H結合の伸縮振動であり、ステアリン酸やオレイルアミンのアルキル鎖に由来すると考えられる。1400, 1600cm<sup>-1</sup>のブロードなバンドはステアリン酸のカルボキシレートアニオンの対称、非対称伸縮振動に由来すると考えられる。オレイルアミンのアミノ基に由来するバンドも観測されており、オレイルアミン、ステアリン酸の両方がナノ結晶表面に配位していることが分かった。

### 3.2 フォトクロミック反応特性のCu濃度依存性

オレイルアミンおよびステアリン酸がナノ結晶表面に配位したCu-ZnS NCsは有機溶媒によく分散する。ZnS NCsはバンドギャップが大きな(ワイドバンドギャップ)半導体であり、紫外領域に吸収をもつ。そのZnS NCsにCuイオンをドーピングすると、吸収端が長波長シフトすることが知られている。本研究で合成されたCu-ZnS NCsにおいても同様の挙動が観測された。また、365nmに吸収を持つ程度の比較的濃いCuドーピングZnS NCsのクロロホルム溶液に365nmの紫外光LEDを照射すると、溶液の色が茶色へと変化した(Fig.3a)。この着色はきわめてゆっくりと消色し、最終的に元の色へと戻った。365nmの紫外光LED(150mW cm<sup>-2</sup>)を30秒間照射したあとの差吸収スペクトルの時間変化をFig.3bに示す。光照射によって生成した吸収スペクトルは先行研究の水溶性Cu-ZnS NCsのものと類似しており、先行研究と同様、光生成した正孔が着色の起源であることが示唆された。一方、水溶性Cu-ZnS NCsにおいては消色速度が速すぎるために水溶液中では一切着色が見られなかったが、疎水性Cu-ZnS NCsでは着色変化が明確に観測され、また消色速度も大幅に低速化した。暫定的に2指数関数でフィッティングすると、131s(31.8%)、1762s(68.2%)と求められた。消色過程はNCsに捕捉された正孔が消失する過程を表しているため、低速化した理由は正孔捕捉剤として機能する水やイオン種が周辺に存在しないためだと考えられる。先行研究の水溶性Cu-ZnS NCs分までは、電子が粒子間をホッピングすることなどにより、秒から分オーダーの長寿命電荷分離状態をけいせいすることがわかっている。一方有機溶媒系では粒子間の距離は離れており、このような電子ホッピングが起こっているとは考えづらい。実際、このフォトクロミック反応の着色量はナノ結晶濃度に対して線形応答しており、濃度依存の寄与はなかった。連続光による繰り返しの光

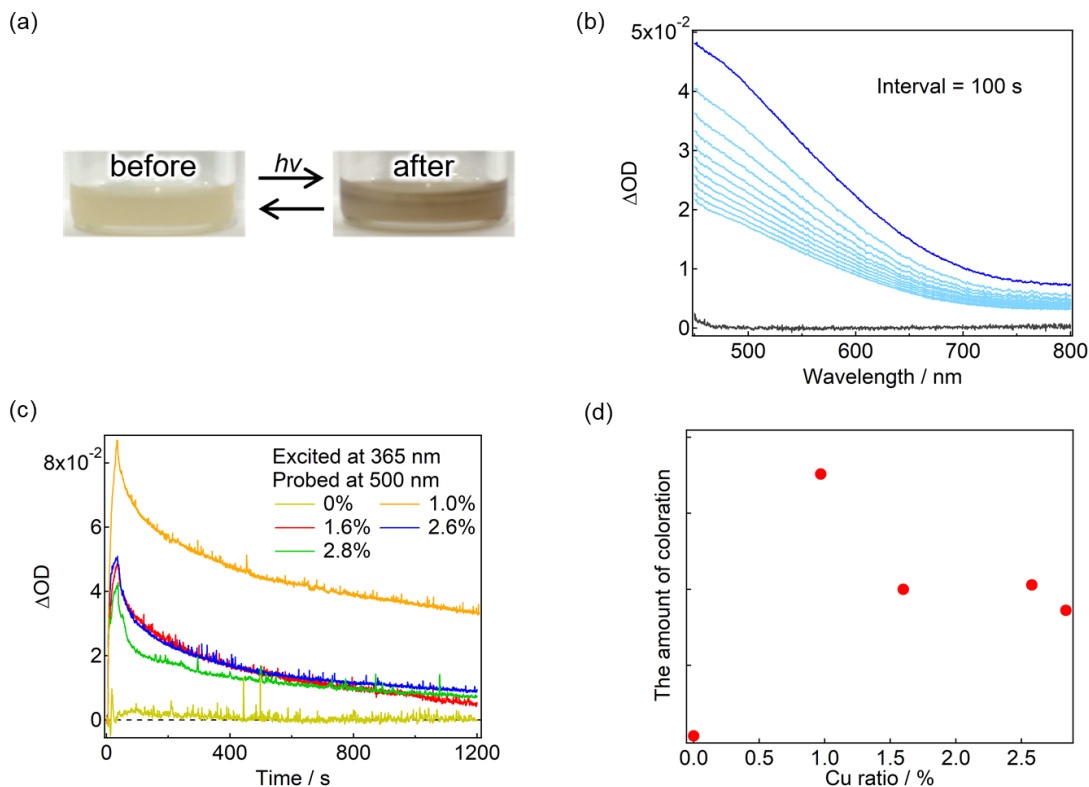


Fig.3 (a) Photographs of Cu:ZnS NCs in chloroform before and after irradiation with CW UV light. (b) Time evolution of the differential absorption spectrum of Cu:ZnS NCs in chloroform after irradiation with CW UV light (365nm,  $150\text{mW cm}^{-2}$ ) for 30s. (c) Decay profiles of the differential absorbance of Cu-doped ZnS NCs in chloroform in different Cu concentrations. (d) The relative differential absorbance just after stopping the light irradiation (maxim) as a function of Cu concentration.

励起に伴い、電子が保護剤や表面欠陥か何かにトラップされ、長寿命の正孔が生成していることが推察される。

Cuをドーピングしていない ZnS NCs のクロロホルム溶液では、着色が一切見られなかった。一方、Cuドーピング量が1%よりも大きい Cu-ZnS NCs 溶液では1%よりも着色量が低下した (Fig.3c)。光照射直後の吸光度変化の値を Cu 濃度に対してプロットしたものを Fig.4d に示す。ばらつきはあるものの、1%のときが最も高く、その後は吸光度変化が低く推移していることがわかった。Cu 濃度をあげると光照射前でもわずかに着色しており、これは  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  のミクロなドメインが形成されていることが先行研究から示唆されている。疎水性 Cu-ZnS NCs においても同様に  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  のミクロドメインが形成し、その部位がフォトクロミック反応を阻害している可能性が示唆される。つまり、1%程度の Cu 濃度がフォトクロミック反応において最適であることがわかった。また、消色過程は Cu 濃度が1%よりも高いものでは数十秒程度の早い減衰過程の割合が相対的に増加した。反応速度が増大する理由に関しては明確ではないが、同様に  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  のドメインをはじめとする別の化学種の存在が影響していることが示唆された。

### 3.3 フォトクロミック反応特性のClイオンの影響

疎水性の II-VI 属半導体ナノ結晶の多くは金属イオン種の原料として塩化物を用いてい

る。一方、カウンターアニオンである塩化物は半導体ナノ結晶にドーピングされ、光物性にも影響があることが示唆される。そこで、金属塩の原料をステアリン酸塩亜鉛およびステアリン酸銅から、塩化亜鉛、塩化銅(II)に変更と同様に疎水性ナノ結晶を合成し、そのフォトクロミック特性を種々検討した。

金属塩化物を原料とした疎水性 Cu ドープナノ結晶は TEM 像から平均粒子直径が 3.9 nm の球形のナノ結晶であることがわかった (Fig. 4a, b)。また、結晶構造はステアリン酸塩を用いたものと同様閃亜鉛鋅型であり、ナノ結晶表面には主にオレイルアミン(および塩化物イオン)が配位していることが示唆された。ステアリン酸塩を用いて合成した Cu-ZnS NCs と同様、塩化物を用いて合成した Cu,Cl-ZnS NCs はクロロホルムなどの有機溶媒にはよく分散した。Fig. 3b と同様の溶液の吸光度、光照射条件で測定した光照射前後の Cu,Cl-ZnS NCs の差吸収スペクトルの時間変化を Fig. 4c に示す。スペクトル形状はほぼ同じである一方、着色量がステアリン酸塩を用いて合成したものを比べて 1/3 倍程度まで大幅に減少することが明らかになった。Cl イオンは ZnS の伝導帯よりも少し低い準位に電子捕捉準位を形成することが知られている。Cl イオンが ZnS にドーピングされることにより Cu イオンが捕捉した正孔との再結合過程が促進され、その結果電荷分離状態を形成する割合が減少していることが考えられる。

一方、消色過程を 2 成分の指数関数でフィッティングすると、55s (45.9%)、581s (54.1%) と求められた。これらの時定数は Cl がドーピングされていないもの (131s (31.8%)、1762s (68.2%)) と比べて明らかに速い。この高速化の原因は明確ではないが、着色の起源であ

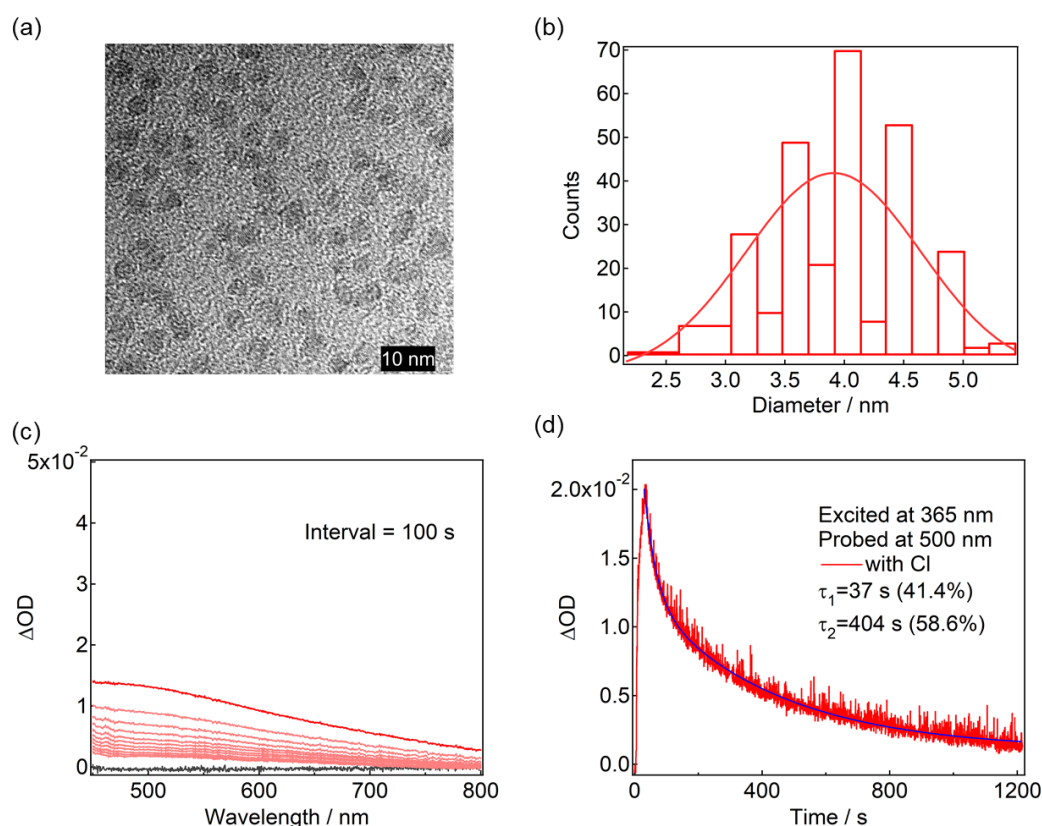


Fig. 4 (a) TEM image and (b) size distribution of Cu,Cl-ZnS NCs. Time evolution of (c) the differential absorption spectrum and (d) time profile of Cu,Cl-ZnS NCs in chloroform after irradiation with CW UV light (365 nm,  $150 \text{ mW cm}^{-2}$ ) for 30 s.

るナノ結晶内の正孔が Cl イオンおよび Cl<sup>-</sup> イオンに関する副生成物によって捕捉されてる可能性が示唆された。

#### 4. 結論

本研究では、有機溶媒に可溶性 Cu-ZnS NCs を種々合成し、それらの有機溶媒中におけるフォトクロミック特性を明らかにした。配位子として長鎖アルキル基を有するステアリン酸やオレイルアミンを用いることにより、有機溶媒に可溶性疎水性 Cu-ZnS NCs の合成に成功した。それらのフォトクロミック特性は有機溶媒中で明確に観測された一方、消色速度は水溶性のものとは比べて遅いことがわかった。Cu イオン濃度を種々検討した結果、フォトクロミック特性において最適な Cu 濃度は 1% 程度であることがわかった。また、Cu,Cl-ZnS NCs においては、Cu-ZnS NCs と比べて 1/3 倍程度まで着色量が大幅に減少する一方、消色速度は 2 倍以上速くなり、改善することがわかった。有機溶媒に可溶でかつ安価で大量合成可能なフォトクロミック材料は、建材、窓ガラスなどのこれまでには応用できなかった用途へのフォトクロミック材料への活用が期待される。

#### 5. 謝辞

本研究は令和 2 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4227 (2009).
- 2) Y. Kobayashi, J. Abe, *Chem. Soc. Rev.*, 51, 2397 (2022).
- 3) Y. Han, M. Hamada, I-Y. Chang, K. Hyeon-Deuk, Y. Kobori, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 143, 5, 2239 (2021).
- 4) T. L. Phipson, *Chem. News*, 43, 283 (1881).
- 5) W. J. O' Brien, *J. Phys. Chem.*, 19, 113 (1915).
- 6) J. H. Goshorn, C. K. Black, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 348 (1929).