

平成 31 年 4 月 18 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13630

研究課題名(和文)コロイダル量子ドットを基盤とする単一粒子光メモリ

研究課題名(英文)Single-particle photomemory using colloidal quantum dots

研究代表者

木田 徹也(Kida, Tetsuya)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号：70363421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：2～10 nm程度の大きさをもつ半導体ナノ結晶は量子ドット(Quantum Dots)と呼ばれ、発光材料として大きく期待されている。量子ドットからの蛍光の可逆的変調は、イメージングプローブ、バイオセンシング、光メモリなど様々な用途を可能にするので、特に興味深い。本研究では、量子ドットをポリオキソ酸(POM)と組み合わせて、蛍光のON/OFFスイッチングを試みた。QDからPOMへの光誘起電子移動(PET)により一電子還元体(POM-)が生成し、蛍光の消光が生じた。POM-は大気中の酸素により再酸化された。この還元・酸化を繰り返すことで、量子ドットからのPL発光をスイッチする事に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子ドットはサイズおよび組成制御によって、蛍光発光色を大きくコントロールすることができ、発光効率に優れる。本研究で成功した量子ドットからの発光のON/OFFコントロールは、新しい光記録技術につながると期待される。量子ドット-ポリ酸における電子移動の詳細は他の系にも展開できる基礎知見を与え、ポリ酸自体も新しい消光剤であるので、本成果は学術的・社会的に大きな意味がある。

研究成果の概要(英文)：Semiconductor nanocrystals, called as quantum dots (QDs), are among the important luminescent materials. The reversible modulation of their photoluminescence (PL) intensities is of particular interest because the photoemission modulation will allow for various applications such as imaging probes, chemo and biosensing, smart windows, and photomemory. In this study, we focused on controlling PL emission of perovskite QDs by coupling them with a redox cluster of polyoxometalates (POMs). We studied photoinduced electron transfer (PET) from the CsPbBr₃ QDs to POM under visible light irradiation. The PET led to the generation of one-electron reduced POM (POM-). The POM- was easily oxidized by exposing it to atmospheric oxygen, leading to the restoration of PL. The PL emission was repeatedly quenched and restored upon alternate of visible light irradiation and oxygen introduction, respectively.

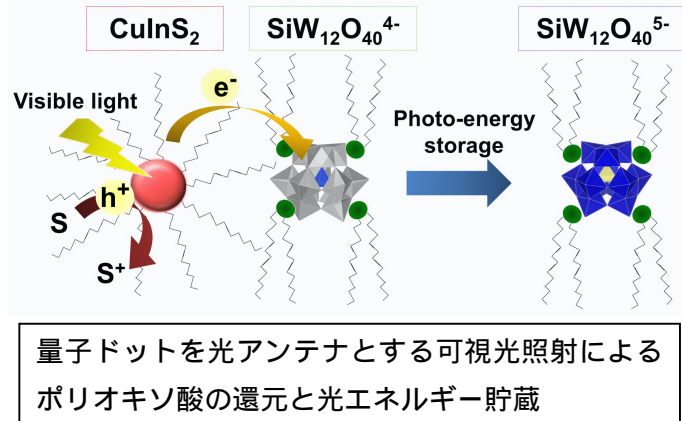
研究分野：無機機能性材料

キーワード：量子ドット ポリオキソ酸 クエンチング 電子移動 光メモリ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2~10 nm 程度の大きさをもつ半導体ナノ結晶は量子ドット (Quantum Dots) と呼ばれ、新しい蛍光・発光材料や電子材料として大きく期待されている。特に有機色素に比べて高い安定性と大きな発光量子効率からバイオイメージング材料として市販されており、ディスプレイへの応用も始まっている。申請者は、これまでに CuInS_2 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ や SnO_2 量子ドットなどの精密合成と太陽電池やガスセンサ等への応用について研究を行っている。最近、特にこれらナノ結晶を用いた光エネルギー変換特性に着目して検討を進めているが、ナノ結晶 (CuInS_2 など) をポリオキソ酸 (polyoxometalates: POMs; $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ など) と組み合わせた場合、ナノ結晶が光アンテナとして作用し、可視光の照射下でナノ結晶からポリ酸へ効率的な電子移動が生じることを見出した (*Chem. Eur. J.* 21(2015)7462.)。この電子移動によりバンドギャップの大きな (4.5 eV) ポリ酸が可視光照射によって還元され、 CuInS_2 内に生成した励起電子をヘテロポリ酸還元体の形で貯蔵させることに成功した。ポリ酸還元体は高い還元能を有しており、暗下で物質変換に供することができる。すなわち、この系を用いれば光エネルギーをポリ酸還元体の形で貯蔵できる。



さらにこの電子移動が進行するに従い、ナノ結晶の発光特性が大きく変化して行くことを見出した。ナノ結晶からの電子移動によってナノ結晶の蛍光発光の消光 (クエンチング) が生じることがわかった。ポリオキソ酸は紫外光照射や電気化学的手法で容易に還元できるので、これによりナノ結晶の発光制御が可能であると予想された。また、ポリ酸は酸化還元を繰り返しても分解することはなく、非常に安定であるので、可逆的な蛍光強度のコントロールには最適なレドックス種と考えた。

2. 研究の目的

量子ドットはそのサイズと組成の制御によって、蛍光発光色と強度を大きくコントロールすることができる。例えば、コアシェル構造による量子井戸構造の導入は、大きく発光量子収率を向上させる。従って、このような手法により合成した高い量子収率を有する量子ドットを用いれば、読み出し光として量子ドットからの蛍光を利用でき、量子ドットは単一のメモリ部位として機能できると予想される。そこで本研究では、POM の消光剤としての機能を調べるとともに、この蛍光コントロール現象を利用して、量子ドット光メモリの可能性と原理を明らかにすることを旨とした。

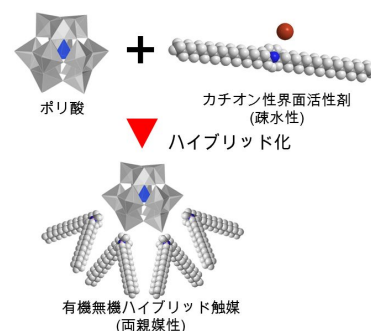
3. 研究の方法

<ナノ結晶の合成>

申請者はこれまでに、金属有機錯体を高沸点有機溶媒中で熱分解させる手法により幾つかのナノ結晶の合成を検討してきており、この技術を基に高品質なナノ結晶を合成した。ナノ結晶としては、 CuInS_2 、 SnO_2 、鉛ハライドペロブスカイトを検討した。この手法では、有機溶媒中に添加する界面活性剤の作用により、粒子の凝集が抑えられ、粒径の揃った 10 nm 以下の結晶を得ることができる。金属源として金属酢酸塩、アセチルアセトン塩、溶媒としてオレイルアミン、オレイン酸等を使用した。硫黄源、酸素源としては硫黄粉末、長鎖アルコールを使用した。三口フラスコに原料を入れ、真空にして空気を除去した後、アルゴンを流通させ、200~250 度の加熱によってナノ結晶を合成した。溶媒として用いるオレイルアミンまたはオレイン酸が界面活性として働き、金属塩の熱分解と硫化によって生じる金属硫化物の核の成長を抑え、ナノ結晶が得られる。ナノ結晶の表面には、合成時に使用するアルキル長鎖の界面活性剤が吸着しているので、ヘキサンやクロロホルムのような非極性溶媒に非常によく分散した。この特性により、本量子ドットは下に示すポリオキソ酸/界面活性剤ハイブリッドとの複合化が容易であった。本研究では主に、 SnO_2 および CsPbBr_3 量子ドットを合成し、その蛍光コントロールを試みた。

<ポリオキソ酸ハイブリッドの合成>

ポリ酸 ($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 、 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ など) を上記疎水性量子ドットと複合化するため、界面活性剤とハイブリッド化した。ハイブリッドは、ジオクタデシルジメチルアンモニウム (DODA) などのアミン系界面活性剤とポリ酸の水溶液を混合することで沈殿として容易に得られる。使用する界面活性剤のアルキル長鎖を制御することにより、



本ハイブリッドは種々の有機溶媒に溶解させることができた。

<蛍光消光実験および蛍光 ON/OFF スwitchング>

POM の消光特性は量子ドットと有機溶媒中で共存させて、PL 測定および PL 寿命測定を行う事で調べた。PL スwitchング特性は、量子ドットと POM を有機溶媒中で混合し、Ar バブリングにより酸素を除去し、光照射後に PL 測定を行う事で評価した。光源としては 150W キセノンランプを用いて紫外光または可視光を混合溶液に照射した。

4. 研究成果

<POM を用いた量子ドットのクエンチング>

合成した SnO₂ ナノ結晶 (粒径: 2nm) は青色発光を示し、その量子収率は 69% と高いものであった。370 nm の UV 励起により、401, 438, 464 nm に三つのピークを有するブロードな発光を示した。このような微結晶においては、表面に多くの欠陥の存在が示唆され、それらが再結合中心およびトラップサイトとして働くものと考えられる。そこで、SnO₂ ナノ結晶における PL 発光のメカニズムを調べるため、POM を電子受容体として用いて PL 測定を行った。種々の異なる酸化還元電位を持つ POM (W₁₀O₃₂、SiW₁₂O₄₀、PMO₁₂O₄₀、および PW₁₂O₄₀) の存在下で、SnO₂ NC からの PL 強度の変化を調べた。図 1 には、上記 POM 存在下での SnO₂ ナノ結晶の PL スペクトルを示す。PL 発光強度は、POM との混合比が増加するにつれて劇的に減少し、POM が良好な消光能を有することがわかった。401, 438, 464 nm のピーク強度は大きく減少したが、

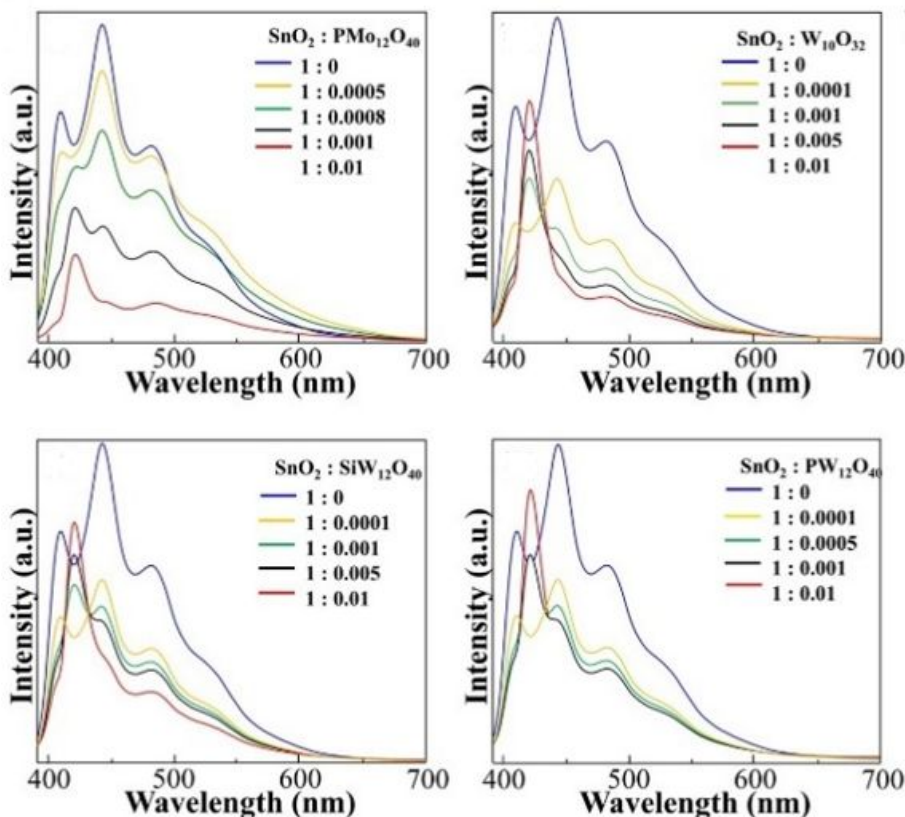


Fig. 1 種々の POM 共存下での SnO₂ ナノ結晶の PL スペクトル

POM の存在下で新しいピークが 410 nm に観察された。この変化をより詳細に調べたところ、401 nm のピークは少量の POM でも消光することがわかった。従って、401 nm の PL ピークは、表面に存在する欠陥サイトでの正孔と電子の再結合によるものと考えられる。一方で、POM が存在すると新たなピークが 410 nm に現れたが、これはバルク内の欠陥で捕獲された電子と正孔との再結合による発光と考えられる。POM の消光作用は、POM の酸化還元電位がより正に位置しているほど大きくなった。これは SnO₂ から POM への電子移動の生じやすさによりものと考えられる。図 2 には POM による消光のメカニズムを示す。

以上のように POM は良好な蛍光消光能を有することを見出したが、SnO₂ からの蛍光を完全に消光することは

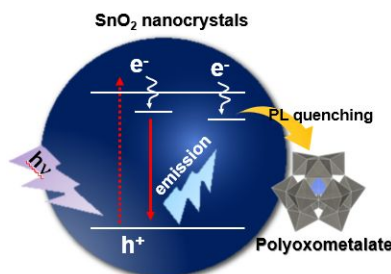


Fig. 2 POM による SnO₂ ナノ結晶からの蛍光の消光メカニズム

できなかった。これは SnO_2 の発光がブロードであり、バルク内での電子正孔の再結合による蛍光を消光できないためである。そこで、よりシャープな発光を示すナノ結晶を利用して蛍光スイッチングを試みた。

<ペロブスカイト量子ドットと POM を用いた蛍光 ON/OFF スwitching>

ペロブスカイト型構造を有する CsPbBr_3 は非常にシャープな発光を有し、優れた光学特性から非常に注目を集めている。しかしながら、 CsPbBr_3 は安定性が極めて低く、水分、酸素、紫外線などにさらされると、発光強度が急速に劣化する。さらには、クロロホルムやエタノールなどの極性溶媒と接触しても分解が生じる。従って、安定性の改善は本材料の幅広い応用を可能にするため非常に重要である。シリカやポリマーなどによる表面コーティングはこれまでに試みられているが、絶縁体で被膜した場合は電荷移動を阻害するため、本研究ではまず CsPbBr_3 量子ドットを TiO_2 でコーティングし耐久性を高め、次に POM と組み合わせて蛍光のスイッチングを試みた。

図 3 (左) に $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 共存下での $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ 量子ドットの蛍光スペクトルを示す。溶媒はジクロロメタンとアセトニトリルの混合溶液を用いた。POM と混合することで量子ドットの蛍光強度はやや減少したが、 TiO_2 コート無しでは量子ドットが急激に分解したことから、コーティングにより量子ドットの耐久性が向上したことがわかった。上述した SnO_2 の場合と異なり、POM との混合だけでは蛍光の消光が生じなかったため、 TiO_2 層により POM による消光が抑制されていると言える。一方で、この混合溶液に可視光 ($\lambda > 470 \text{ nm}$) を一定時間照射したところ 10 分程度で蛍光強度が大きく減少した。同図 (右) にはこの混合溶液の紫外-可視吸光スペクトルを示す。可視光照射により吸光度が大きく上昇することがわかった。この際、溶液の色が青色に変化しており、POM が還元され一電子還元体 (POM^-) の生成が生じたことが確認された。これは、可視光照射下で量子ドットから励起電子が POM に注入されたためと考えられ、 TiO_2 層を介して量子ドットから電子移動が生じたこと示している。可視光照射後の蛍光強度の減少は蛍光寿命測定でも確認できたことから、 POM^- が $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ に対して強い消光作用を有することがわかった。量子ドットの表面電荷はプラスであったことから、POM は還元されることで量子ドットと強く作用し、量子ドットから励起電子を引き抜き、消光が生じたと結論される。次に、この系に空気を導入したところ、図 3 (左) に示すように蛍光が回復した。これは酸素によって POM^- が再酸化され、初期状態に戻ったためである。この蛍光の消光と回復は 9 サイクル繰り返すことが可能であり、図 4 の写真に示すように可視光照射と空気導入によって緑色蛍光の ON/OFF スwitching に成功した。しかしながら、図 3 (左) に示すように、ON 状態の蛍光強度が 10 サイクル以降急激に減少した。これは POM による量子ドットの破壊が原因と考えられ、今後量子ドットの更なる耐久性向上が必要である。

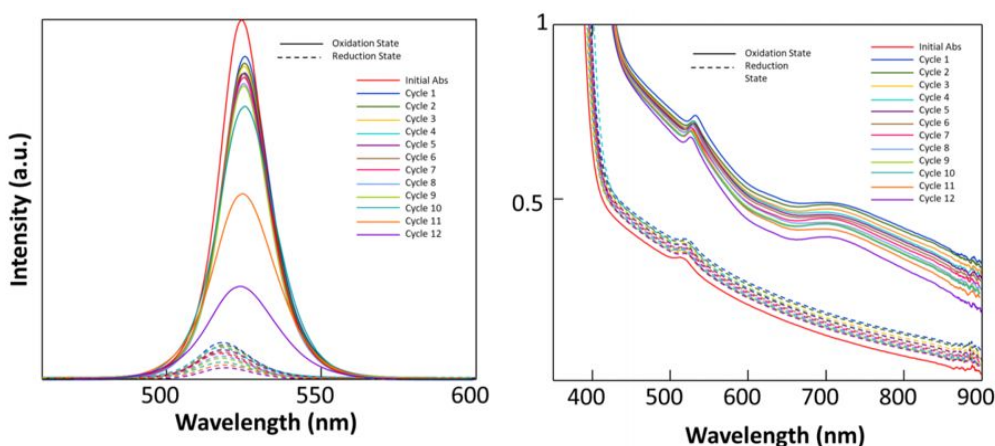


Fig. 3 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 共存下での $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ 量子ドットの蛍光スペクトル (左) および吸光度 (右)

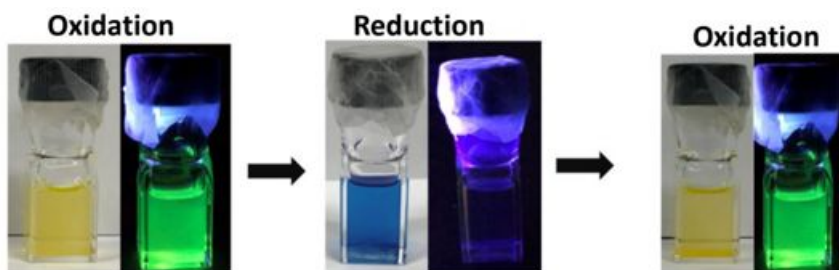


Fig. 4 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ および $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ 量子ドット混合溶液の室内灯下および紫外線照射下の写真

主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

A. D. Pramata, K. Suematsu, A. T. Quitain, M. Sasaki, T. Kida, "Synthesis of Highly Luminescent SnO₂ Nanocrystals: Analysis of their Defect-Related Photoluminescence Using Polyoxometalates as Quenchers", *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1704620 (2018). [Front Cover] 査読有り

〔学会発表〕(計15件)

佐土原功樹, 土橋賢太, キタインアルマンド, 佐々木満, 木田徹也, 光アンテナ/ポリオキソ酸を用いた液-液界面における光触媒反応, 第53回化学関連支部合同九州大会, 福岡県小倉市, 2016/7/2

Kouki Sadowara, Kenta Tsuchihashi, Armando Quitain, Mitsuru Sasaki, and Tetsuya Kida, Photoenergy Storage using Semiconductor Nanocrystals Coupled with Polyoxometalates (POMs), Joint International Symposium on "Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution" And "e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2016" (J.I.S.R.I. e-ASIA 2016), Tagawa City, Fukuoka, Japan, 2016/12/7

Azzah D. Pramata, Armando Quitain, Mitsuru Sasaki, and Tetsuya Kida, Synthesis of Luminescent SnO₂ Nanocrystals by a Solution Method, Okinawa, Japan, 2017/2/19

佐土原功樹, 土橋賢太, Armando Quitain, 佐々木満, 木田徹也, Photoenergy Storage using Perovskite-type Semiconductor Nanocrystals Coupled with Polyoxometalates (POMs), Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 and 「e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2017」, Manila, Philippines, 2017/10/26-29

佐土原功樹, 木田徹也, ペロブスカイト型半導体ナノ結晶およびポリ酸を用いた電子貯蔵, 第28回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会, 2017/7/15

佐土原功樹, 土橋賢太, Armando Quitain, 佐々木満, 木田徹也, ヘテロポリ酸ハイブリッド触媒を用いる廃液からの貴金属の光回収, 平成29年度九州支部秋季合同研究発表会, 北九州, 2017/11/2

明石優志, 佐土原功樹, Azzah Dyah Pramata, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, 照明用高輝度量子ドット材料の合成, 第55回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2018/6/30

明石優志, 木田徹也, Development of Perovskite Quantum Dots with High Stability for Optical Applications, 第29回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会, 阿蘇, 2018/7/13

富永周平, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, Development of lead-free Perovskite Quantum Dots for optoelectrical applications, 第29回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会, 阿蘇, 2018/7/13

明石優志, 木田徹也, 安定性改善を目的とした量子ドット-酸化物複合体の作製, トークシャワー・イン・九州 2018, 南阿蘇, 2018/9/3

富永周平, 明石優志, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, 発光デバイス用鉛フリーペロブスカイト量子ドットの開発, トークシャワー・イン・九州 2018, 南阿蘇, 2018/9/3

明石優志, 川島慎平, 富永周平, Azzah Dyah Pramata, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, 酸化物との複合化による CsPbX₃ ペロブスカイト量子ドット蛍光体の安定性改善, 2018年電気化学秋季大会, 金沢大学, 2018/9/26

明石優志, 佐土原功樹, Azzah Dyah Pramata, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, Development of perovskite quantum dots with high stability for optoelectrical applications, Joint International Symposium "Multifunctional Reactors and Process Intensification for Chemical, Petrochemical and Biorefinery Industries", Chulalongkorn Univ., Thailand, 2018/6/1

富永周平, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, Development of lead-free Perovskite Quantum Dots for optoelectrical materials, Joint International Symposium "Multifunctional Reactors and Process Intensification for Chemical, Petrochemical and Biorefinery Industries", Chulalongkorn Univ., Thailand, 2018/6/1

明石優志, 川島慎平, 富永周平, Azzah Dyah Pramata, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, セラミックスとの複合化による鉛ハロゲン系ペロブスカイト型量子ドットの安定性改善, 平成30年度日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会, 熊本市, 2018/11/22

富永周平, 明石優志, Azzah Dyah Pramata, 佐々木満, Armando T. Quitain, 木田徹也, 鉛フリーハロゲン系ペロブスカイトナノ結晶の湿式合成, 平成30年度日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会, 熊本市, 2018/11/22

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称: SnO₂ ナノ結晶粒子及びその製造方法
発明者: 木田徹也

権利者：国立大学法人熊本大学
種類：特許
番号：特願 2016-135778 号
出願年月日：平成 28 年 7 月 8 日
国内外の別： 国内

名称：量子ドット薄膜、量子ドット薄膜の形成方法、量子ドット薄膜を用いた L
E D 素子、量子ドット薄膜を用いた E L 素子、量子ドット薄膜を用いた放電灯及び量子ド
ット薄膜を用いた無電極放電灯
発明者：木田徹也、松本勇、西浦由成
権利者：国立大学法人熊本大学、天草池田電機株式会社
種類：特許
番号：特願 2018-110215 号
出願年月日：平成 30 年 6 月 8 日
国内外の別： 国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者
無し

(2)研究協力者
無し