

電気化学反応を利用したCdSeナノ粒子の光学特性変化

関西学院大理工
○吉川浩史, 磯部仁

Optical Control of CdSe Nanoparticles by Electrochemical Reaction

○Hirofumi Yoshikawa, Jin Isobe
School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Japan

【Abstract】 CdSe quantum dots (QDs), which are semi-conductive nanoparticles, have attracted much attention due to their application to optical imaging, luminescent displays, and so on, since they exhibit multi-color photoluminescence dependent on their size. However, it has not yet been reported that external-stimulus control their luminescent property. Herein, we tried to change optical properties of CdSe QDs by solid-state electrochemistry, which is a method that can control various physical properties of an electrode active material and can develop new physical properties, based on electron transfer and electrolyte ion diffusion in/at the electrode materials. As a result, it was found that their luminescence was recovered by continuous UV irradiation although the luminescence of CdSe QDs was quenched during the electrochemical reaction process. We also investigated the photo-etching phenomenon of CdSe QDs under various media.

【序】 CdSe 量子ドット (QDs : Quantum Dots、Fig. 1) は、粒径 2 ~ 10 nm の半導体ナノ粒子であり、粒径によってその発光波長を制御できることから、単一粒子蛍光イメージングや発光ディスプレイ等、様々な分野に応用されている。この CdSe QDs の発光特性 (発光波長や強度など) は、主にその粒径や形状によるため、作製された段階で決まるといってもよいが、近年、基礎研究として、外部刺激によって発光波長や強度を変化させる手法に注目が集まりつつある。例えば、CdSe QDs へ光を照射すると、表面に酸化物が形成されて CdSe QDs の粒径が減少し、吸収波長がブルーシフトすることが知られている (光エッチング) [1]。また、電気化学反応により CdSe QDs へ電解質イオンをインターカレーションすることで、発光強度を増幅できるという報告もなされている [2]。しかしながら、これらの反応機構の詳細は明らかになされていない。そこで本研究では、光エッチングや電気化学反応による光学特性制御を目的とし、CdSe QDs の光照射 (光エッチング) による発光強度増大メカニズム等の解明や電気化学反応過程における発光特性変化に関する研究を行った。

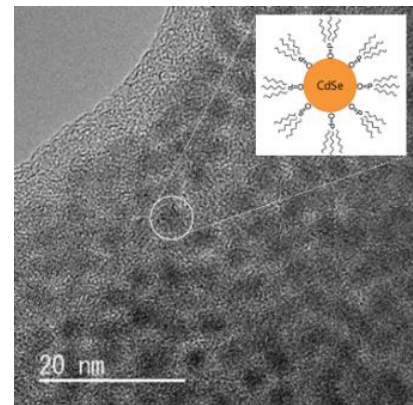


Figure 1. TEM image of CdSe nanoparticles

【実験】 まず、hot-injection 法により trioctylphosphine oxide (TOPO) を配位子に用いた粒径およそ 2.6 nm の CdSe QDs を合成した (Fig. 1) [3]。これを ITO 透明電極にコーティングし、CdSe/ITO を作製した。次に、光エッチングによる発光特性の変化を観測するため、大気、Ar、純水、二次電池用有機電解液 1 M LiPF₆ EC/DEC (Ethylene carbonate / Diethylcarbonate) 中でそれぞれ 24 時間 UV (365nm) を照射しながら、発光ス

ペクトルを測定した。また、CdSe/ITO を作用極、Li を対極とする電池セルを作製し、電気化学反応過程における発光変化の観測を行った。最後に、これらの特性変化の機構解明を行うため、SPring-8 BL14B2 で Se 及び Cd K-edge 蛍光 XAFS 測定を行った。

【結果・考察】 まず、光エッチングの結果について述べる。Fig. 2 は、大気中で光照射下、CdSe/ITO の発光スペクトルを測定した結果である。光照射を続けることにより、発光スペクトルの波長は 600 nm から 575 nm にブルーシフトし、強度は 5000 cps から 21000 cps へ増加した。同様の実験を Ar、純水、電解液中で行った際の発光強度の時間変化を Fig. 3 に示す。これより、純水中で光エッチングを行った場合、大幅に蛍光強度が増加することが分かった。この現象を明らかにするため、大気中で光エッチングしたときの Se K-edge 蛍光 XAFS スペクトルを測定した。その結果、光エッチング後の EXAFS スペクトルには Se-O に由来するピークは観測されず、表面に Se 酸化物は生成されていないことが分かった。一方で、Se-Cd 結合に対応するピークの強度減少が見られ、Ar 雰囲気下でも光エッチングが生じたことから、光を照射すると CdSe 表面の状態が変化して CdSe の粒径が減少すると共に、量子閉じ込め効果が向上し、ブルーシフトと発光強度が増したと考えられる。なお、純水中での発光強度増大が最も大きいことから、水がこれらの現象を助長している可能性がある。

次に、電気化学反応による CdSe/ITO の光学特性変化について述べる。有機電解液 1 M LiPF₆ EC/DEC を用いて、電圧を下げたところ（放電過程）、CdSe は当初の赤色から黒色になり、発光を示さなくなった。また、再度、充電しても CdSe が元の状態に戻ることはなく、これは CdSe が Cd などに還元されたためであると考えられる。しかしながら、放電して黒色に変化した基板に対して、UV 光を照射し続けたところ、発光が回復することが分かった。また、その強度は 15 時間程度で飽和し、上述の大気下での光エッチングで見られた強度よりも大きな値を示した。詳細は検討中であるが、放電により分解された表面の CdSe が光照射で除去されたためと考えている。

【参考文献】

- [1] A. Douglas et al., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 13452-13457.
- [2] P. C. Ajinkya et al., *ACS Nano*, 2016, 10, 10988-10999.
- [3] M. Andrea et al., *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 29455-29462.

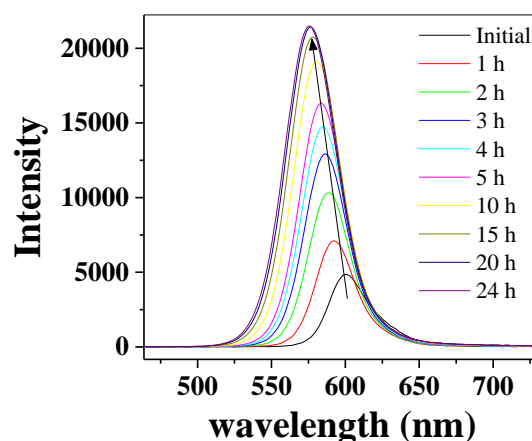


Figure 2. Evolution of luminescent spectra of CdSe/ITO in air by UV irradiation

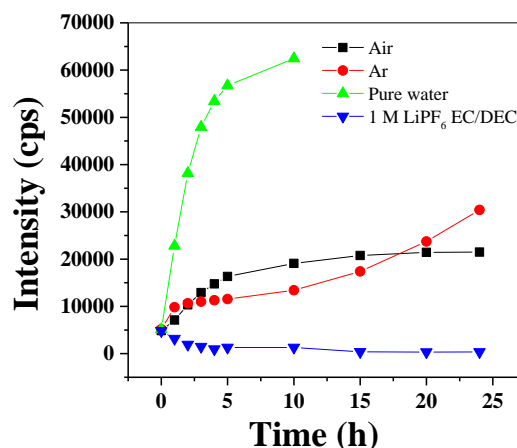


Figure 3. Time evolution of luminescent intensity of CdSe/ITO under various media