

平成21年5月18日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18201022

研究課題名(和文) 半導体量子ドットを用いたオプティカル電気化学測定法の開発

研究課題名(英文) Development of electrochemical techniques by optical methods using semiconductor quantum dots

研究代表者

桑畑 進 (KUWABATA SUSUMU)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40186565

研究成果の概要：バンドギャップ蛍光を発する半導体超微粒子を用いて、有機レドックス分子による蛍光クエンチから半導体超微粒子とレドックス分子との電子移動速度挙動を解析した。また、蛍光クエンチを利用した、新規の光学式バイオセンサーの開発も行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2007年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2008年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
年度			
年度			
総計	35,000,000	10,500,000	45,500,000

研究分野：電気化学、界面化学、ナノテクノロジー、イオン液体

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：半導体超微粒子、量子ドット、色素増感太陽電池、バイオセンシング、電気化学測定

1. 研究開始当初の背景

量子サイズ効果をもつ半導体超微粒子(量子ドット)は、数ナノメートルのサイズをもつ半導体材料で、粒子サイズの減少にもなってバンドギャップが広がる性質(量子サイズ効果)を有する。表面を適切に修飾することにより蛍光を発する。中でもテルル化カドミウム(CdTe)量子ドットは、水溶液中で合成することが可能で、強いバンドギャップ蛍光(バンドギャップエネルギー幅に相当する蛍光)をもつことが報告されている。本研究グループは、「サイズ選択光エッチング法」

という独自の粒径制御法を開発しており、CdS、CdSe、CdTeの粒径を照射光の波長を変えることによって、高精度で調整することを可能にした。本手法により、図1のようにCdTeについては赤色から緑色まで、非常に単

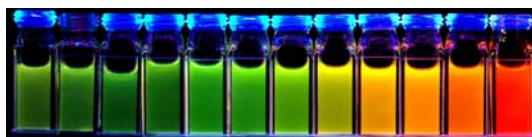


図1 サイズ選択光エッチングを施した CdTe ナノ微粒子(ブラックライト下で撮影)。照射光波長は、左から順に 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650 nm。

色性の良い蛍光を発生させることが可能であり、蛍光波長制御の精度は最小 2 nm にも達する。なお、量子収率も良好で、合成条件を工夫することで、生成時 49%、光エッチング後にも 45%という高い値を安定して得ることができた。

2. 研究の目的

蛍光試薬の溶液にレドックス試薬を添加すると、蛍光がクエンチ（消光）することが知られている。同様の現象が半導体超微粒子でも起こるかを、CdTe 超微粒子を用いて試してみ、実際に起こることを確認した。電子移動による蛍光クエンチの場合、電子移動速度すなわち消光度は、2つのエネルギー準位差とその物理的距離に依存することが知られている。量子ドットの場合、有機蛍光試薬のエネルギー準位に相当するバンド端電位を粒径によって連続的に変化させることが可能で、あたかも電気化学測定器に接続された電極のように扱える。そして、蛍光クエンチを観測することで、消光剤となるレドックス試薬の電位を特定することや、センサー

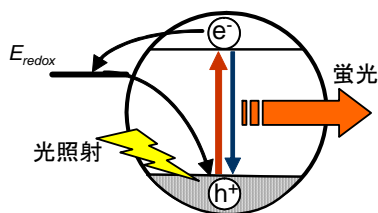


図2 レドックス試薬による半導体超微粒子の蛍光クエンチ電子移動機構。

としてその存在を調べることができるのではないかと考えた。

3. 研究の方法

テルル化カドミウムの合成は、水液中で表面修飾剤となるチオールが存在下、塩化カドミウムとテルルの還元体を混合し、数時間還流する手法で行った。チオールは末端基にカルボキシル基やアミノ基を持つものを使用し、中性条件において負電荷や正電荷をもつ粒子を合成した。

消光は定常状態蛍光測定および時間分解測定を用いて測定した。

4. 研究成果

CdTe 量子ドットに対して種々の消光剤を用いてその消光度を調査していくと、消光試薬および量子ドットのそれぞれの電荷が、消光度に大きな影響を与えていることがわかった。蛍光が効果的に消光されるのは、両反応種の電荷が反対であることが必須であり、

その積が負に大きいほど、より低濃度で消光が起こる結果を得た。興味深いことに、正電荷のアミノ基を末端にもつ CdTe 量子ドットをレドックス活性のあるアントラキノン誘導体で消光したとき、分子の他の性質はほとんど同じであるのに、消光剤の電荷がマイナス 1 の場合とマイナス 2 の場合で、消光度におよそ 50 倍の差が現れた。両化学種が拡散機構によって消光していると考えた場合には説明がつかず、条件によって消光剤が粒子表面にしっかりと吸着するという証拠を得た。

蛍光体と消光剤が結合している場合、消光度はそのまま電子移動速度を反映する。図3は、種々のレドックス試薬による CdTe 量子ドット消光の Stern-Volmer 定数を、レドックス試薬の電位に対してプロットしたものである。電子の移動に関する電位差は、量子ドットの伝導帯下端と消光剤の還元電位の差であり、消光度からレドックス電位を見積もることが可能となった（図3の左側）。ところが、伝導帯下端の電位とレドックス種の電位差がさらに大きくなると、蛍光クエンチの度合いが逆に下がるという、予期しない結果となった（図3の右側ライン）。理論的考察より、伝導帯からレドックス種の電子移動速度が低下していることが証明され、マークス理論の逆転領域における挙動であることが解った（図3(b)、論文投稿中）。

逆転領域の観察はそれ自体が珍しいものであるが、水溶液中で、蛍光体と消光剤を化学的に結合することもなく、蛍光強度によりこの現象を見いだしたことは、さらに驚きである。これは、伝導帯電位が非常に負側にあり、表面がイオン性の分子に被覆され、大き

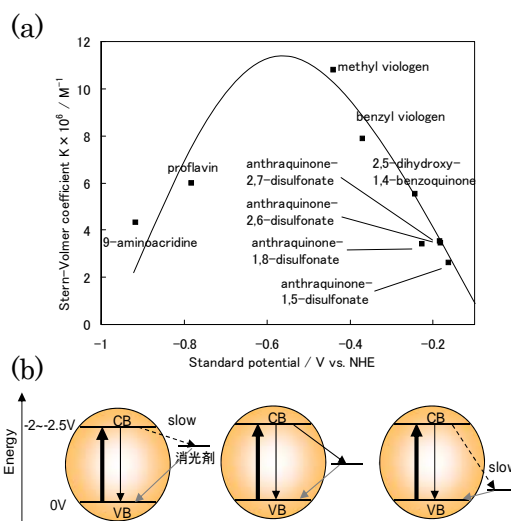


図3 レドックス種の電位と Stern-Volmer 係数（電子移動速度の指標）との関係 (a)。CdTe 量子ドットの伝導帯 (-2 V) と消光剤の還元電位との差が極端に大きくなる点で、消光度がピークに達して減少する (b)。

な正味の電荷をもつ半導体量子ドットに特有の現象であると考えている。

消光を化学センサーとバイオセンサーとして利用する方法を模索していたところ、レドックス種によっては、酸化体は蛍光クエンチするが還元体はしないもの、その逆のものがあることを見出した。これは、主に消光剤の電荷が、酸化還元によって変化することが原因であると考えられる。前者のレドックス種をグルコースオキシダーゼとともに CdTe ナノ粒子分散液に入れ、紫外線を照射しながらグルコース溶液を入れると、図 4 (a) の原理でレドックス種が酸化体から還元体になることで、図 4 (b) のように CdTe が蛍光を発するという、新しい原理のセンシングデバイスを作製できることを見出した。

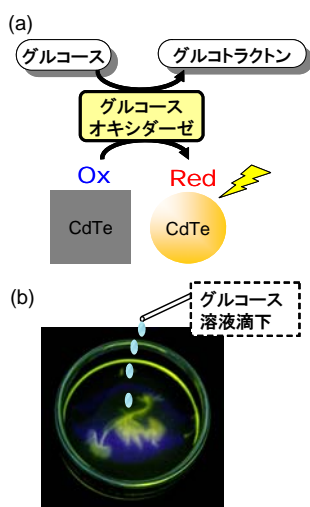


図 4 (a) CdTe の蛍光クエンチを利用したグルコースセンシングの原理と、(b) 蛍光クエンチしている CdTe 分散溶液にグルコース溶液を滴下することによる発光現象。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① “Tuning of the fluorescence wavelength of CdTe quantum dots with 2 nm resolution by size selective photoetching,” Taro, Uematsu; Kitajima, Hiroyuki; Kohma, Takuya; Torimoto, Tsukasa; Tachibana, Yasuhiro; Kuwabata, Susumu, *Nanotechnology*, **20** (2009), 215302-215311 (2009). 査読有

② “Polyacrylic acid coating of highly luminescent CdS nanocrystals for biological labeling applications,” Sato, Keiichi; Tachibana, Yasuhiro; Hattori, Shinya; Chiba, Taeko; Kuwabata, Susumu, *J. Coll. Inter. Sci.*, **324** (1-2), 257-260 (2008). 査読有

③ “Controlling surface reactions of CdS nanocrystals: photoluminescence activation, photoetching and photostability under light irradiation,” Sato, Keiichi; Kojima, Satoshi; Hattori, Shinya; Chiba, Taeko; Ueda-Sarson, Keiko; Torimoto, Tsukasa; Tachibana, Yasuhiro; Kuwabata, Susumu, *Nanotechnology*, **18**(46), 465702 (2007). 査読有

[学会発表] (計 32 件)

① T. Uematsu, T. Waki, S. Taniguchi, T. Torimoto and S. Kuwabata, Emission quenching of CdTe quantum dots caused by addition of organic redox species, ECS214th meetings-The Electrochemical Society of Japan-2008 Fall Meetings・ホノルル (アメリカ) 2008 年 10 月

② S. Kuwabata 「Photoelectrochemical preparation of emissive semiconductor Q-dots used for fluorescence reagents」 19th CRC International Symposium, N10 2007 年 6 月 22 日～23 日 (札幌)

③ Susumu Kuwabata, Biosensing by Fluorescent CdTe Semiconductor Q-dots, 212th The Electrochemical Society, 2007 年 10 月 9 日, Washington D. C.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑畑 進 (KUWABATA SUSUMU)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40186565

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

橘 泰宏 (TACHIBANA YASUHIRO)
大阪大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：30359856