

Title	Studies on Development of Highly Luminescent CdS Nanocrystals
Author(s)	佐藤, 恵一
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/400
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	佐藤 恵一
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 22916 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Development of Highly Luminescent CdS Nanocrystals (強発光特性 CdS ナノ粒子の開発に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 桑畑 進 (副査) 教授 田川 精一 教授 安藤 陽一 教授 宇山 浩 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 今中 信人 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本研究は、生体反応に利用可能な強発光特性を持ったCdSナノ粒子の合成を簡便に行うことを目的として行った。

第一章では、強発光特性を持ったCdSナノ粒子の合成方法と、相間移動反応を利用した表面修飾方法について記した。CdSナノ粒子の蛍光活性化反応は、粒子を分散させた水酸化ナトリウム水溶液を明所に放置することのみで進行し、強発光特性CdSナノ粒子は沈殿物として得られた。また、得られた粒子の表面を、水-ヘキサン界面における相間移動反応を利用し、アルキルアミンにより修飾する手法を示した。本手法により、強発光特性を維持したままCdSナノ粒子表面を修飾することが可能となった。反応時に加えるヘキサンの量を変化させることでヘキサン中の粒子濃度を容易に調整でき、乾燥させ粉末としても粒子は強発光特性を維持した。

第二章では、XPS測定による、CdSナノ粒子の強発光メカニズムの解明について記した。蛍光活性化反応時に、水酸化ナトリウムの代わりとしてアミン/アンモニア水溶液を用いることで、分光分析に適する水溶液中に分散した強発光特性CdSナノ粒子が得られた。CdSナノ粒子の蛍光は、酸素存在下の弱アルカリ水溶液中 (pH=11) において、光励起に伴う溶解反応によってCd²⁺イオンが放出され、粒子表面においてCd-OH結合が形成されることにより活性化するというメカニズムを、XPS測定を利用し明らかにした。サイズ選択光エッチング法を組み合わせることにより、CdSナノ粒子の蛍光多色化も行った。さらに、水溶液中に分散した強発光特性CdSナノ粒子は徐々に蛍光強度が減少していくのに対し、ヘキサン中に分散した粒子は少なくとも数ヶ月間蛍光強度を維持し、紫外線照射下においても非常に高い安定性を発揮することを示した。

第三章では、表面修飾の詳細検討とポリアクリル酸により被覆されたCdSナノ粒子の合成について記した。強発光特性CdSナノ粒子の水相からヘキサン相への相間移動反応を、様々なアルキル分子を用いて検討した。その結果、カチオン性のアミンやアンモニウム塩が負電荷をもつ粒子表面に静電的に結合し、粒子表面を修飾していることを裏付ける結果が得られた。ポリアクリル酸により被覆された粒子は、pH 7程度の水溶液中および緩衝液中で強発光特性を発揮し、数日間一定の蛍光強度を示した。この結果から、CdSナノ粒子は主に中性領域で行われる

生体反応に利用可能であることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、強発光特性を持った CdS ナノ粒子の開発を目的としたものである。主な結果を要約すると、以下のとおりである。

1. 強発光特性 CdS ナノ粒子の合成手法を見出した上で、酸素存在下の弱アルカリ水溶液中における光励起に伴う溶解反応によって Cd²⁺イオンが放出され、粒子表面において Cd-OH 結合が形成されることにより蛍光が活性化するというメカニズムを、XPS 測定により明らかにしている。また、蛍光の活性化反応は励起光波長に依存し、粒子の吸収特性と相関があることも示している。
2. 水-ヘキサン界面における相間移動反応により、強発光特性を持った CdS ナノ粒子表面を、蛍光特性を維持したまま修飾する手法を見出している。また、反応時に加えるヘキサンの量を変化させることで、CdS ナノ粒子濃度を任意に調整でき、ヘキサンを留去し粉末状態としても強発光特性が維持されることから、蛍光デバイス等への応用可能性を示唆している。
3. 水溶液中に分散した CdS ナノ粒子が数日間で徐々に蛍光強度が減少していくのに対し、ヘキサン中に分散した粒子は少なくとも数ヶ月間蛍光強度を維持し、安定性が非常に高いことを示している。ヘキサン中に抽出された粒子の量子収率は 30%以上に達し、紫外光照射下においても高い安定性が発揮されることを明らかにしている。
4. 強発光特性を持った CdS ナノ粒子の水-ヘキサン界面における相間移動反応について、様々なアルキル分子を用いて検討している。その結果、カチオン性のアミンやアンモニウム塩が、負電荷をもつ粒子表面に静電的に結合し、相間移動反応が進むことを明らかにしている。
5. ポリアクリル酸により被覆された CdS ナノ粒子は、pH 7 程度の中性領域で、数日間一定の蛍光強度を示している。この結果は、CdS ナノ粒子が中性領域で行われる生体反応での標識材料として利用可能であることを示唆している。

以上のように、本論文は、強発光特性 CdS ナノ粒子の合成方法とその発光メカニズム、および粒子表面の修飾と被覆について詳細に検討している。本研究で得られた知見は、CdS ナノ粒子を蛍光材料として応用する際の極めて重要な情報を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。