

Title	Studies on Photoelectrochemical Behavior of Fluorescent Semiconductor Nanoparticles
Author(s)	上松, 太郎
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57510
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	上松太郎
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23782 号
学位授与年月日	平成22年3月23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 Photoelectrochemical Behavior of Fluorescent Semiconductor Nanoparticles (蛍光発光する半導体ナノ粒子の電気化学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 桑畑 進 (副査) 教授 今中 信人 教授 町田 憲一 教授 宇山 浩 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 平尾 俊一 教授 安藤 陽一

論文内容の要旨

本研究では、水溶液中に分散し、光照射下で強く蛍光発光する半導体ナノ粒子蛍光体を用い、励起された電子やホールの電気化学的利用という概念のもとに研究を行った。蛍光発光性半導体ナノ粒子としては、一般的なテルル化カドミウム (CdTe) に加えて、我々のグループによって開発された低毒性の硫化亜鉛-硫化銀インジウム固溶体 (ZnS-AgInS₂) ナノ粒子を用い、電子移動に関する基礎的研究から、それらを利用した粒径制御、そして化学センシングシステムへの応用研究を行った。

第1章には、高い量子収率を示すCdTeナノ粒子の合成と、サイズ選択光エッチング法による粒径分布および光学特性について記した。本手法は、近年我々の研究グループによって硫化カドミウム (CdS) ナノ粒子について開発されたもので、光励起された半導体ナノ粒子に生成するホールの酸化力を利用して粒子を自己酸化溶解させるものである。本研究では、光エッチング法をCdTeナノ粒子に適用するために反応条件の検討を行った。その結果、高い量子収率を保ったまま、従来の化学合成では不可能なレベルで蛍光の単色化を行うこと、ならびに最小2 nmの精度で蛍光ピーク波長を制御したりすることに成功した。

第2章では、CdTeナノ粒子蛍光体の電子移動による消光に関する研究結果を記した。さまざまな表面修飾剤と粒径をもつCdTeナノ粒子を種々のレドックス分子により消光させ、2種の物理化学的な性質が消光度に与える影響について考察した。電荷をもった分子に表面を修飾されたナノ粒子は、非常に多価の状態にあるため、消光剤との静電相互作用は電子移動反応に大きく影響する。とりわけ、強い電荷をもつ消光剤分子は粒子に強く吸着することが明らかになり、消光度から電子移動速度を見積もることが可能であった。一連の

研究の結果、消光度が粒子サイズや消光剤電位に依存することがわかり、マーカスの逆転領域で観測される電子移動速度の低下も見いだした。

第3章には、前章に記した消光に関する知見をもとに開発したバイオセンシングシステムについて記した。まず、センサーとしての一般的な利用を考慮し、ZnS-AgInS₂固溶体ナノ粒子蛍光体を導入した。消光剤の中には酸化還元反応によって電荷が変化するものがあり、それによって粒子の消光度が大きく変化することを見いだした。酵素反応によってこれらの消光剤の酸化状態をコントロールすることで、グルコースに反応して蛍光発光するバイオセンサーの作製に成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文中に記載された研究は、蛍光発光する半導体ナノ粒子の光電子移動に関する考察を行い、様々な研究の基礎となる知見を与えている。それに加えて、得られた知見を利用して光による粒径制御法や、蛍光をプローブとしたバイオセンシング法の開発を行っている。主な結果を要約すると以下の通りである。

1. 高い蛍光量子収率をもつCdTe ナノ粒子を合成し、その粒径および粒径分布を緻密に制御することによって、光学特性の向上を試みる。当研究グループは光化学反応によって粒径をコントロールする手法、サイズ選択光エッチング法を開発しており、CdTe ナノ粒子に適用するための反応条件の検討を行う。結果として、最小2 nmの間隔で蛍光ピーク波長を制御することに成功している。
2. CdTe ナノ粒子蛍光体の電子移動による消光について、系統的な研究を行う。様々な表面修飾剤をもつナノ粒子と消光剤との組み合わせによって蛍光消光を引き起こし、その変化を蛍光強度および蛍光寿命変化から調査する。距離に影響されやすい電子移動反応による消光であるため、その度合いが両種の電荷に大きく影響されることを見いだしている。また、ナノ粒子の電荷が非常に大きいため、消光剤が粒子に強く吸着する場合があります、ナノ粒子から消光剤への電子移動速度を蛍光強度変化として観測できることを明らかにしている。それに基づき両種の電位に着目した結果、マーカスの逆転領域と見られる電子移動速度の減少を蛍光強度変化として観測することに成功している。
3. ナノ粒子および消光剤の電荷が消光に大きな影響を及ぼすことを利用し、バイオセンシングシステムの開発を試みる。その際、センサーとしての一般的利用を考慮し、低毒性で新規なZnS-AgInS₂固溶体ナノ粒子を導入する。酸化還元によって価数が増減し、消光能力が変化する消光剤の酸化状態を酵素反応によって制御することで、基質の添加により蛍光発光するバイオセンサーの作製を行う。

以上のように、本研究は蛍光発光する半導体ナノ粒子の電子移動反応について理論的な考察を行うとともに、それらを利用した粒径制御法やセンシング法の開発について詳細に検討している。本研究で得られた知見は、半導体ナノ粒子を利用した研究、とりわけ現在注目を集めている物質のセンシングや光電変換デバイスの分野に大いに役立つものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。