

学 位 論 文 題 名

Studies on Novel Core-Shell Structured Metal
Chalcogenide-Silica Composite Nanoparticles;
Fabrication, Characterization,
and Application for Functional Materials

（新規コア・シェル構造をもつ金属カルコゲナイド-シリカ複合ナノ粒子
に関する研究；開発，特性評価および機能材料への応用）

学位論文内容の要旨

半導体粒子は粒径が数ナノメートル程度になると、固体結晶では見られない物理化学特性を示すようになり、さらにその特性は粒径に大きく依存して変化する。これは、量子サイズ効果による半導体粒子の電子エネルギー構造の変化に由来する。現在、環境調和型の光エネルギー変換システムの構築をめざして、半導体ナノ粒子を用いる高活性光触媒や高効率な太陽電池の開発が活発に行われている。ナノ粒子は比表面積が極めて大きく、非常に凝集しやすい状態にあり、ナノ粒子の特性を保持するためには、何らかの方法により粒子を安定化させることが必要である。その一つとしてシリカなどの材料で粒子表面を均一に被覆し、コア・シェル構造体を形成させる方法がある。また、コア・シェル構造体はコアであるナノ粒子を部分的に化学エッチングすることによって、シェル内部に新たなナノ構造体を形成できると期待されている。しかし、従来の化学的手法ではシェル内部のコア粒子の構造を精密に制御することが困難であり、均一な構造の粒子を得ることが難しい。

我々の研究グループでは、半導体ナノ粒子の粒径制御法として、サイズ選択的光エッチング法を開発した。この手法は量子サイズ効果によって半導体ナノ粒子のエネルギーギャップが粒径減少とともに増大することと、金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素存在下で光照射により酸化溶解することに基づく。安定化剤を用いて調製した広い粒径分布をもつ半導体ナノ粒子に、その吸収端よりも短い波長の単色光を照射すると、粒径の大きな半導体ナノ粒子のみを選択的に光励起し溶解させ、より小さな粒径にそろえることができる。

本研究では、半導体ナノ粒子をコアとするコア・シェル構造体にサイズ選択的光エッチングを適用することにより、そのナノ構造の精密制御を行い、新規コア・シェル構造体を調製した。さらに、得られた粒子のナノ構造がその光化学特性におよぼす影響を明らかにするとともに、新規光機能材料としての応用をめざした。

本論文は5章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、硫化カドミウム（CdS）をコア、シリカ（SiO₂）をシェルとするコア・シェル構造ナノ粒子のサイズ選択的光エッチングによる構造制御を行った。逆ミセル中で形成したCdSナノ粒子の表面を3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPTS）で化学修飾したのち、トリメトキシシリル基を加水分解することによって、粒子表面にSiO₂薄膜を形

成させた。得られた SiO_2 被覆 CdS ナノ粒子 (SiO_2/CdS) に溶存酸素存在下で種々の波長の単色光を照射することにより、サイズ選択的光エッチングを行った。 SiO_2/CdS の吸収スペクトルは、光エッチング波長を短くするにつれ短波長側にシフトし、より小さな粒径の CdS ナノ粒子が生成したことがわかった。TEM 観察から、光エッチング前の粒子では CdS コアと SiO_2 シェルが密に接しているのに対し、光エッチング後の粒子では、CdS コアは球状の SiO_2 シェルで取り囲まれているものの、コアとシェルの間に空隙が存在することがわかった。光エッチングした粒子の構造は、鈴に似たものであったことから「ジングルベル型構造」と名付けた。さらに、より波長の短い単色光を用いて光エッチングすると、構造体内部の空隙サイズが増大することがわかった。

ジングルベル型構造体の内部空隙を有効に利用するためには、 SiO_2 シェルに物質が移動できるような開口が必要である。そこで、第 3 章では、ジングルベル型構造体の光化学特性におよぼす SiO_2 シェル構造の影響を調べた。第 2 章で作製した SiO_2/CdS は表面に多数の水酸基が存在するために、粒子が凝集し、いかなる溶媒にも均一に分散しなかったため、光機能材料への応用には適していない。そこで、粒子表面をジエチルホスフェートエチルトリエトキシシラン (PETS) で化学修飾することにより、水-メタノール (9:1) 混合溶媒に均一に分散する SiO_2/CdS を得た。光エッチング前後の SiO_2/CdS の発光挙動の違いから、ジングルベル型構造体の内部に存在する CdS ナノ粒子には未修飾の表面が露出していること、および SiO_2 シェルはイオンなどの小さな化学種が透過可能な細孔をもつことを明らかにした。また、あらかじめ 3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) および MPTS で CdS 粒子表面を化学修飾したのち PETS で修飾することにより、 SiO_2 シェルの被覆率の異なる SiO_2/CdS ナノ粒子 (MPA- SiO_2/CdS) を得た。MPA- SiO_2/CdS に光エッチングを行うと、MPA が CdS 表面から脱離することにより、 SiO_2 シェルに分子サイズの開口が形成され、外部溶液相からジングルベル型構造体内部への物質移動が変化することを見出した。

ジングルベル型構造体を化学センサーなどの固体デバイスに応用するためには何らかの基板に固定化する必要がある。そこで、第 4 章では、LB 膜作製法を利用してジングルベル型構造粒子をガラス基板上に集積化するとともに、光エッチングによりそのナノ構造を制御した。表面に水酸基をもつ SiO_2/CdS を、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル) トリエトキシシランを用いて化学修飾することにより、クロロホルムに可溶な SiO_2/CdS を得た。この溶液を水面に滴下し展開面積を規制したのち、ガラス基板を水面に対して水平に付着させることにより、 SiO_2/CdS を基板上に積層した。この集積膜に単色光を照射すると、CdS の吸収スペクトルが短波長側にシフトし、その吸収端波長は照射光波長に一致した。これらのことから、サイズ選択的光エッチングを適用することによって、 SiO_2/CdS 集積膜中でジングルベル型ナノ粒子を形成できることを見出した。さらに、種々の鎖長のトリアルキルアミンを消光剤として用いて SiO_2/CdS 集積膜の発光消光挙動を観察し、構造体のナノ構造がコア粒子の発光特性におよぼす影響を評価した。アミン分子は CdS の粒子表面に吸着し、光生成した正孔を捕捉するために、発光消光を引き起こす。トリブチルアミン (NBt_3) を用いた場合、ジングルベル型ナノ粒子集積膜の発光は大きく消光されたが、トリオクチルアミン (NOC_3) では全く消光されなかった。この挙動の違いは構造体の SiO_2 シェルに細孔が存在し、そのサイズが NBt_3 より大きく、 NOC_3 より小さいと考えるとうまく説明ができる。 NBt_3 は SiO_2 シェルの細孔を通して構造体内部に進入して CdS コア粒子表面に直接吸着するため、その発光を大きく消光したのに対し、よりサイズの大きい NOC_3 は SiO_2 シェルの細孔を通過できないために粒子表面に吸着して発光消光することができなかったと考えられる。これらの結果から、ジングルベル型構造体の CdS コアを化学種の検出サイトとし、 SiO_2 シェルを分子フィルターとする新規化学センサーの構築が可能であることを見出した。

第 5 章では、本論文の総括を述べた。

以上より、本研究において開発したジングルベル型構造体についてその構造と特性の関係を明らかにするとともに、高活性光触媒や新規光機能デバイスなどへの応用の可能性を示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 谷 文 章

副 査 教 授 嶋 津 克 明

副 査 教 授 太 田 信 廣

副 査 助 教 授 阿 部 竜

副 査 教 授 鳥 本 司 (名古屋大学大学院工学

研究科)

学 位 論 文 題 名

Studies on Novel Core-Shell Structured Metal Chalcogenide-Silica Composite Nanoparticles; Fabrication, Characterization, and Application for Functional Materials

(新規コア・シェル構造をもつ金属カルコゲナイドーシリカ複合ナノ粒子
に関する研究；開発，特性評価および機能材料への応用)

環境調和型の光エネルギー変換材料の開発をめざして，半導体ナノ粒子に関する研究が活発に行われている．ナノ粒子は大きな比表面積をもち，非常に凝集しやすいため，何らかの方法で粒子を安定化させることが必要である．その一つとして，シリカを用いて粒子表面を被覆し，コア・シェル構造体を形成させる方法がある．また，コア・シェル構造体はコア粒子を部分的に除去することにより，コアとシェルの間に空隙をもつ新規構造体を形成できると期待されている．しかし，従来の手法では得られる粒子の構造を精密に制御することが困難であった．

本研究では，半導体ナノ粒子の単分散化法であるサイズ選択的光エッチング法を利用し，内部に制御された空隙をもつ新規コア・シェル構造体を調製した．さらに，得られた粒子のナノ構造と光化学特性の関係を明らかにし，光機能材料としての応用をめざした．

本論文は5章から構成されている．

第1章では，本研究の背景と目的を述べた．

第2章では，硫化カドミウム (CdS) をコア，シリカ (SiO_2) をシェルとするコア・シェル構造ナノ粒子のサイズ選択的光エッチングによる構造制御を行った．逆ミセル中に形成した CdS ナノ粒子の表面を3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTS) で化学修飾したのち，加水分解処理によって，粒子表面に SiO_2 薄膜を形成させた．得られた SiO_2 被覆 CdS ナノ粒子 (SiO_2/CdS) に溶存酸素存在下で種々の波長の単色光を照射すると，照射光波長を短くするにつれ SiO_2/CdS の吸収スペクトルは短波長側にシフトし，より小さな粒径の CdS ナノ粒子が生成したことがわかった．TEM観察から，光エッチング後の粒子では， CdS コア

は SiO_2 シェルで取り囲まれており、コアとシェルの間に空隙が存在することがわかった。この構造は、鈴に似た形状であることから「ジングルベル型構造」と名付けた。

ジングルベル型構造体の内部空隙を有効に利用するためには、構造体内部に物質が移動できるような開口がシェルに必要である。そこで、第3章ではジングルベル型構造体の光化学特性におよぼすシェルのナノ構造の影響を調べた。第2章で作製した SiO_2/CdS の表面をジエチルホスフェートエチルトリエトキシシラン (PETS) で化学修飾することにより、水-メタノール (9:1) 混合溶媒に均一に分散する SiO_2/CdS を得た。光エッチング前後の SiO_2/CdS の発光挙動の違いから、ジングルベル型構造体の内部に存在するCdSナノ粒子には未修飾の表面が露出していること、および SiO_2 シェルはイオンなどの小さな化学種が透過可能な細孔をもつことがわかった。また、あらかじめ3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) およびMPTSでCdS表面を化学修飾したのちPETSで修飾することにより、 SiO_2 シェルの被覆率の異なる SiO_2/CdS (MPA- SiO_2/CdS) を得た。MPA- SiO_2/CdS に光エッチングを行うと、MPAがCdS表面から脱離することにより、 SiO_2 シェルに分子サイズの開口が形成されるとともに、構造体内部への物質移動が促進されることを見出した。

第4章ではジングルベル型粒子をガラス基板上に集積させ、化学センサーへの応用をめざした。表面に水酸基をもつ SiO_2/CdS を、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシランを用いて化学修飾することにより、クロロホルムに可溶な SiO_2/CdS を得た。この溶液を水面に滴下し展開面積を規制したのち、ガラス基板を水面に対して水平に付着させることにより、 SiO_2/CdS を基板上に積層した。この集積膜に単色光を照射すると、CdSの吸収スペクトルは短波長側にシフトし、その吸収端波長は照射光波長に一致した。このことから、光エッチングによって SiO_2/CdS 集積膜中にジングルベル型ナノ粒子を形成できることがわかった。さらに、種々のサイズのトリアルキルアミンを消光剤として用いて、光エッチング後の SiO_2/CdS 集積膜の発光消光挙動を観察した。サイズの小さいアミンを用いた場合、CdSの発光は大きく消光されたが、サイズの大きいアミンでは全く消光されなかった。これは、 SiO_2 シェルが特定のサイズの細孔をもつためと考えられ、ジングルベル型構造体を新規化学センサーとして利用できることを見出した。

第5章では、本論文の総括を述べた。

以上より、本研究で開発したジングルベル型構造体についてその構造と特性の関係を明らかにするとともに、新規光機能材料への応用の可能性を示した。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士 (地球環境科学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。