

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	デンドリマーを鋳型とした金属サブナノ粒子の合成配列制御
Title(English)	
著者(和文)	平野 勲
Author(English)	Isao Hirano
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9264号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山元 公寿,小坂田 耕太郎,山口 猛央,成毛 治朗,宍戸 厚
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9264号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	平野 勲
		氏 名	職 名	
論文審査	主査	山元 公寿	教授	穴戸 厚
審査員	審査員	小坂田 耕太郎	教授	
		山口 猛央	教授	
		成毛 治朗	准教授	

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「デンドリマーを鋳型とした金属サブナノ粒子の合成と配列制御」と題して、フェニルアゾメチン骨格のデンドリマー (DPA) を鋳型としてサイズ制御された金属サブナノ粒子の合成とその配列制御の手法についてまとめたもので、和文で書かれ、6 章から構成されている。

第1章「ナノ粒子の合成と応用」ではナノ粒子の定義について解説し、従来までの合成方法、配列方法、応用例を概説し、ナノ粒子の凝集などこれまでの問題点をクローズアップして本研究の意義を示している。

第2章「デンドリマーの合成と応用」では樹状高分子であるデンドリマーについて述べるとともに、特異構造に基づく機能と応用についてまとめている。本研究で鋳型として利用する第4世代フェニルアゾメチンデンドリマー (DPAG4) の合成と構造について詳細に記述し、あわせて DPAG4 と塩化ガリウム、塩化鉄などの金属塩との錯形成挙動を可視吸収スペクトルにより詳細に解析している。金属塩の放射状段階的錯形成反応を明らかにし、金属数を制御した精密な金属集積を可能としている。

第3章「統計学による基板表面上のデンドリマー粒子の配列制御」では、基板上への簡便なサブナノ金属粒子ドットの作製を目標とし、統計学的手法から最適条件を検討している。まず、スピンコーティングによる Mica 基板上への DPAG4 単分子ドット形成の条件の相関関係を統計解析により導き出した。次に、その相関関係に基づき、多変量解析および重回帰分析により DPAG4 単分子ドットを形成する最適条件を決定している。最適条件で DPAG4 をキャストして、単分子ドットを基板上に配列させることに成功している。

第4章「基板上に分散したデンドリマー金属錯体の応用」では DPAG4 錯体を基板上へ分散させ触媒への応用について述べている。第3章により選定した条件にて DPAG4 金属錯体を単分子ドットとなるように基板上に形成させた。塩化鉄の DPAG4 への集積量を制御して、酸化過程を経てサイズ制御された酸化鉄ナノ粒子を基板上に配列させた。基板上の Fe_2O_3 ナノドットから CH_4 、 H_2 ガス中の CVD 処理により直径および高さが制御されたカーボンナノチューブの合成に成功した。同様の方法を用いて Ga_2O_3 ナノドットからアンモニアガスによる窒化処理による GaN ナノドットの形成も成功している。

第5章「金属サブナノドットの形成法の開発」では、精密にサイズ制御されたナノ粒子の2、3次元での配列制御を目的として、1) ミセルの利用、2) 非金属集積デンドリマーの利用、3) メソポーラスシリカの利用の3つのアプローチについて述べている。1) では、白金サブナノ粒子を内包した DPAG4 と界面活性剤からミセル溶液を調製し、スピンコーティングにより基板上に単分子のミセル粒子を配列させて白金ナノドットを得ること成功している。2) では、DPAG4 塩化ガリウム錯体と類似構造の非金属集積デンドリマーとの共吸着により単分子膜を形成させた。非金属集積デンドリマーの割合を減少させて DPAG4-ガリウム錯体を孤立化させ基板上に金属酸化物ドット形成させることに成功している。3) では、3次元中空の細孔を有するメソポーラスシリカ (MCM-41) へ DPAG4-金属錯体 (AuCl_3 、 GaCl_3) を簡便に担持して、サブナノオーダーにサイズを制御した金および酸化ガリウムナノ粒子の合成に成功している。酸化ガリウムサブナノ粒子から発光スペクトルを観測している。サイズの減少とともに発光強度、バンドギャップの増加が確認でき、酸化ガリウムの量子効果を初めて見出した。

第6章「総括」では、全ての研究成果を総括している。

以上要するに、本論文では、フェニルアゾメチンデンドリマーの精密金属集積を利用し、基板上へのサイズ制御された金属および金属酸化物サブナノ粒子の形成法を確立するとともに、この手法によりサブナノサイズの酸化ガリウムの精密合成に成功し、量子サイズ効果による発光を初めて見出したもので、その成果は、機能材料やナノテクノロジーなどへ波及する事はもとより、高分子化学や半導体化学の進展に寄与し、理學上貢献するところが大きい。したがって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。