

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)	要約
Type(English)	Outline

学位論文 博士(理学)要約

論文題目「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」

東京工業大学大学院 総合理工学研究科 化学環境学専攻 平野 勲

フェニルアゾメチン骨格から成るデンドリマー(DPA)を鋳型としたナノリアクターを用いてサイズ制御された金属及び金属酸化物サブナノ粒子の精密合成とその応用さらに、デンドリマーの配列制御について記述し本論文は5章から構成される。

第1章の「ナノ粒子の合成と応用」ではナノ粒子の定義について述べ、現在まで報告されている合成方法、配列方法、応用例を紹介し、配列制御を本研究の意義を示した。

第2章の「デンドリマーの合成と応用」では樹状型高分子であるデンドリマーとその機能そしてナノテクノロジーへの応用について解説した。本研究において4世代フェニルアゾメチンデンドリマー(DPAG4)の合成とその構造について詳細に記述した。DPAG4のイミン部位とガリウム、鉄、金、白金塩など塩化物塩との錯形成挙動を可視吸収スペクトルを測定しそれぞれ詳細に解析した。金属塩の放射状段階的錯形成を見出し、原子数レベルで制御した精密金属集積を可能とした。

第3章の「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配列およびその制御を目的とし、統計学を用いてシミュレーションから最適な条件を検討した。スピナーコートを用いてマイカ基板上へDPAG4単分子ドット形成の最適なドット作製の種々の条件の相関関係を統計解析により導出した。得られた相関関係に基づき、多変量解析によりDPAG4の1分子ドットを形成する最適条件をシミュレーションで計算した。計算により導いた最適条件でDPAG4のパターニングを実施し、単分子ドットパターンを基板上に配列させることに実験で実証した。さらにシミュレーションによりパターニング条件を選定し、DPAG4ドットの基板上への分散制御に成功した。

第4章の「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、それを鋳型として原子数を制御した金属酸化物サブナノ粒子を合成・配列し、それらの触媒への応用について述べている。第3章に示した最適条件でスピナーコートによるDPAG4パターニングを実施で単分子ドットとなるようにDPAG4-金属錯体を基板上に形成させた。塩化鉄の集積量を調整したDPAG4-塩化鉄錯体を鋳型としてサイズ制御された酸化鉄ナノ粒子を基板上に配列した。基板上に並ぶ粒径が精密制御された Fe_2O_3 ナノドットから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。同様に Ga_2O_3 ナノドットからはアンモニアガスをを用いた窒化処理によりGaNナノドット形成にも成功している。

第5章の「金属サブナノドットの形成法の開発」では、精密にナノ粒子の2、3次元の配列制御を目的として、ミセルの利用、非金属集積デンドリマーの利用、メソポーラスシリカの利用という3つのアプローチについて検討した。白金サブナノ粒子を内包したDPAG4と界面活性剤からデンドリマーミセル溶液を形成させ、ミセル粒子間の静電反発により基

板上に単分子のミセル粒子を配列させて原子数を制御した白金サブナノドット配列に成功した。DPAG4 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簡便にデンドリマー単分子膜を基板上に調整し、DPAG4 の割合により DPAG4-ガリウム錯体を孤立配列させて、それを鋳型とし基板上に原子数を制御した金属酸化物サブナノドットの配列が可能になった。一方で3次元への展開として3次元中空の細孔を有するメソポーラスシリカへDPAG4-金属錯体を簡便に担持することに成功した。これを鋳型としてサブナノサイズの金および酸化ガリウムナノ粒子の合成を可能にした。さらに酸化ガリウムのサイズを制御し、発光スペクトルを観測した。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観測され、酸化ガリウムの量子サイズ効果の発現およびその制御を初めて見出した。

第6章「総括」では本論文で述べた研究成果を総括した。