

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	樹状高分子を鋳型とした酸化スズクラスター群の合成および機能物性のサイズ相関
Title(English)	
著者(和文)	猪股 雄介
Author(English)	Yusuke Inomata
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10752号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山元 公寿,小坂田 耕太郎,宍戸 厚,野村 淳子,今岡 享稔
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10752号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	猪股 雄介		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	山元 公寿	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「樹状高分子を鋳型とした酸化スズクラスター群の合成および機能物性のサイズ相関」と題して、酸化スズクラスターの精密合成法とその構造および物性の解明、および酸化スズクラスターを用いた反応性の系統的研究について記されたものであり、6章より構成されている。

第1章の「金属酸化物クラスター」では、安価な材料として注目される酸化スズについて、特にその不定比性が酸化スズの諸性質に寄与している例が記されている。さらに、サイズによって異なる構造や組成をもつ、金属酸化物クラスターの系統的研究についても記されている。

第2章の「樹状高分子 (dendroliマー)」では、樹状高分子である dendroliマーについて、その特徴が解説されている。簡便かつ精密なクラスター合成手法としてフェニルアゾメチン dendroliマー (DPA) を鋳型として用いる意義と金属集積能のメカニズムについて記述されている。さらに酸化スズクラスター合成の鋳型分子であるテトラフェニルメタンコアをもつフェニルアゾメチン dendroliマー (TPMG4) の特徴と、前駆体である SnCl₂ との段階的な錯形成挙動について記されている。

第3章の「平滑基板上への酸化スズナノドット形成」では、カドミウムフリーデバイスとして期待される酸化スズ量子ドットの、 dendroliマーを利用した形成法について述べられている。TPMG4 に対し、添加量を変化させて SnCl₂ を錯形成させ、NaBH₄ による還元、大気下での焼成によりシリカガラス基板にサイズ選択的にクラスターを形成する方法が記されている。また、酸化スズ量子ドットの組成および電子状態について、3次元の励起子閉じ込めにより発現する量子サイズ効果について、これまで提唱されている理論モデルとの比較検討をし、バルク相との相違点について記されている。

第4章の「酸化スズクラスターを用いた不均一触媒反応の系統的研究」では、多孔質材料であるメソポーラスシリカにサイズ選択的に酸化スズクラスターを合成し、CO 酸化反応に対するクラスターのサイズ依存性について記されている。バルク相では熱力学的に準安定相である Sn (II) サイトが、微小な酸化スズクラスターではその構造安定性をもたらす要素であることが示されており、クラスター中に含まれる Sn (II) と Sn (IV) の割合がサイズに依存していることについて記されている。あわせて、CO ガスによる昇温反応法を用いて、酸化スズの CO 酸化反応の活性部位が Sn (II) であることが定量的に示されている。

第5章の「酸化スズクラスターの光触媒反応」では、クラスターサイズの酸化スズが光触媒反応へ与える影響について記されている。SnCl₂ の加水分解を経由することで球状シリカ微粒子上へ酸化スズクラスターが形成されることについて述べられている。また、シリカガラス基板上およびメソポーラスシリカと同様に、酸化スズクラスターの表面欠陥の存在および量子サイズ効果が発現することが記されている。色素分子であるローダミン b の分解反応へ光触媒として展開し、このサイズ領域では、励起子の空間的閉じ込めが大きく寄与し、電子-正孔の電荷分離が効率的に進行せず、活性が低下することについて示されている。

第6章の「総括」では本研究の成果が総括され、将来展望が述べられている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名 : Student's Name	猪股 雄介		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	山元 公寿	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This dissertation describes a synthetic method of tin oxide cluster by using dendrimer and elucidation of size-dependent properties of the clusters. Precisely size-controlled synthetic technique is required for investigating properties of clusters. Tin oxide nanoparticles are generally synthesized by conventional solvothermal method or sol-gel process but these methods give us the particles with wide size distribution. The mass selection technique in the gaseous phase is a strong tool to provide size-controlled clusters, but it has limitations in terms of the low yield and the applicability of generally used analysis techniques or equipments. In this dissertation, I summarize following contents about the dendrimer templating clusters synthesis as the conventional but strictly size-controlled synthetic method and the systematic analysis of the properties of tin oxide clusters.

1) I synthesized tin oxide clusters using the dendrimer templating method utilizing 4th-generation DPA with a tetraphenylmethane core (TPMG4) as a template molecule for controlling the cluster size. Owing to the assembling properties of TPMG4, I found that size-controlled tin oxide clusters can be synthesized depending on the amount of SnCl_2 added to TPMG4.

2) The radius of synthesized tin oxide clusters were smaller than the exciton Bohr radius of SnO_2 ($a_B=2.7$ nm), leading the appearance of a quantum size effect. The clusters exhibited photocatalytic activity on rhodamine b (RhB) however, the reaction rate decreased with the size of the clusters. The results suggested that the decline of activity is caused by strong spatial confinement of electron-hole pair and the recombination is predominate in this size range.

3) The synthesized tin oxide clusters unprecedentedly contained both stable tetravalent and metastable divalent Sn sites and more so in a smaller cluster due to the structural stability. The produced amount of CO_2 molecules generated by the CO oxidation over the cluster surface increased with decreasing the size of the clusters and linearly correlated with the charge composition of the Sn atoms in the tin oxide clusters. These results reveal the quantitative dependence between the amounts of the divalent Sn(II) fraction and the CO oxidation activity, and oxygen species adsorbed on Sn(II) play the role of attacking species.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).