

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)	要約
Type(English)	Outline

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

化学環境学専攻 山元・今岡研究室
猪股 雄介

原子あるいは分子の集合体であるクラスターはバルク物質と単原子との中間的な性質を持つ状態として、精力的な研究がおこなわれている領域である。クラスターは有限個の原子から構成され、サイズとして数ナノメートル程度の構造体を形成する。そのような微小な物質の合成、分析は容易なことではないが、近年のクラスターの精密合成技術、測定手法、あるいは理論計算手法の発展とともにクラスターの諸性質の全体像が明るみになってきた。その中で、クラスターのもつ物性、反応性、安定性や構造などがその構成原子数に強く依存して変化することが明らかとなっている。クラスターの中でも金属酸化物クラスターはバルク酸化物表面の局所的な構造、あるいは組成を反映した最小単位と捉えられ、その個々のクラスターのサイズ、組成についてその物性、反応性が研究され、新たな材料を構築する上での足懸かりとなることが期待されている。

欧州での RoHS 指令に代表されるように、2000 年代前半以降、電化製品や工業品などに使用する材料として、対人・対環境毒性の強い重金属類から新材料へ移行することが強く求められている。それを背景に、様々な分野で安価かつ安全性の高い材料として知られる酸化スズの利用の可能性について報告がなされている。近年の研究例を俯瞰すると、酸化スズのもつ不定比性あるいは局所的な電子状態が新たな機能発現の重要な鍵であることが示されおり、その定量的理解が求められる。そこで酸化スズクラスターのもつ物性あるいは反応性の理解が、巨視的な性質の理解を深めると期待される。本研究では酸化スズの微小なクラスターの精密合成法の確立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着手した。

第 1 章では、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をまとめている。そしてその定量的理解のために、クラスターがサイズによって異なる構造や組成をもつことを利用した、金属酸化物クラスターを用いる系統的な研究方法について言及している。

第2章では、樹状高分子である dendrimer について、その特徴を解説した。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 dendrimer (DPA) を用いる意義と金属集積能のメカニズムについて記述している (Figure 1a)。そして酸化スズクラスター合成の鋳型分子である TPMG4 の特徴と、前駆体である SnCl_2 との段階的な錯形成挙動について記述している (Figure 1b)。

第3章では、カドミウムフリー量子ドットとして期待される酸化スズ量子ドットを、Dendrimer を利用しシリカガラス基板上へ形成する手法について記述している。TPMG4 に対し、添加量を変化させて SnCl_2 を錯形成させ、 NaBH_4 による還元と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が形成されることを述べている (Figure 1c)。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、バルク相との相違点について記述し、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した。

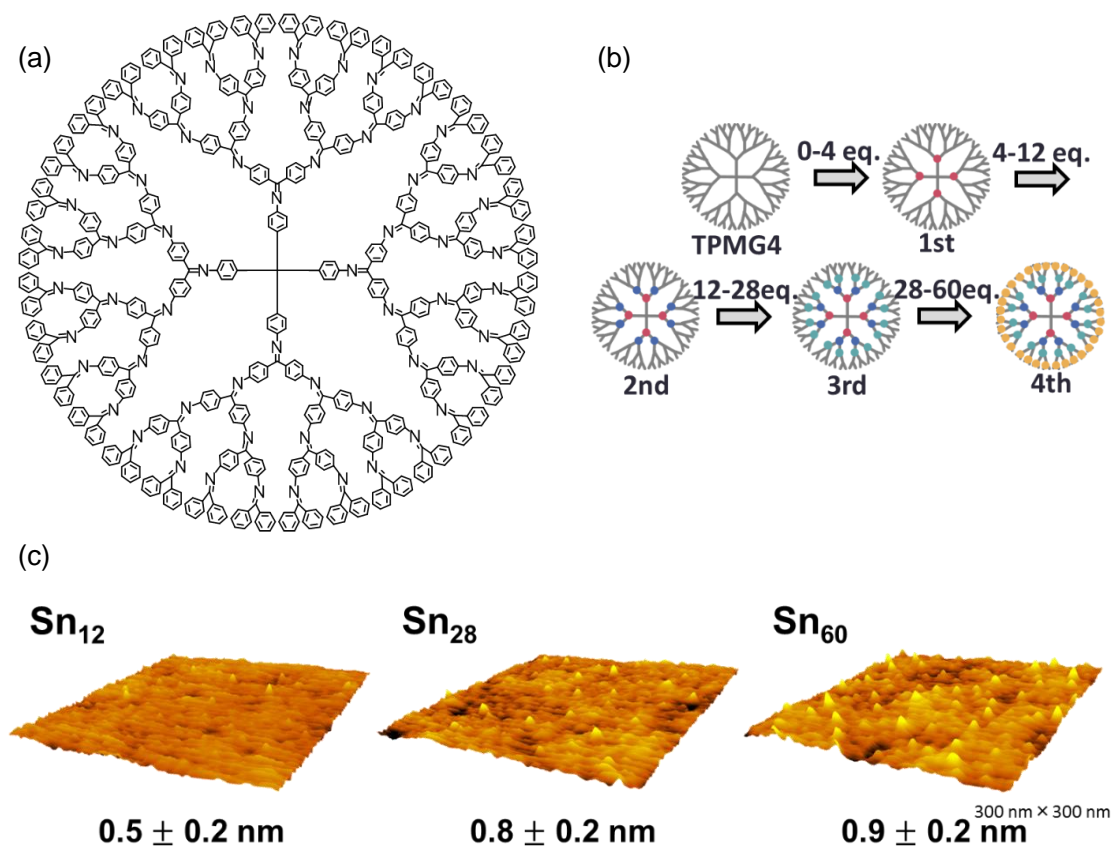


Figure 1. (a) Structure of TPMG4 (4th generation dendritic phenylazomethine with tetraphenylmethane core). (b) Schematic illustration of stepwise complexation between TPMG4 and SnCl_2 . (c) AFM images of Sn_{12} , Sn_{28} , Sn_{60} oxide clusters deposited on a silica glass substrate.

第 4 章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検討した (Figure 2a). 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に触れ、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説明している (Figure 2c). 最後に CO ガスによる昇温反応法を用い、酸化スズの CO 酸化反応の活性部位が Sn (II) であることを定量的に明らかにしている.

第 5 章では、酸化スズがクラスターサイズになることで光触媒反応へ与える影響について記述している. はじめに、SnCl₂ の加水分解を経由した球状シリカ微粒子への酸化スズクラスター形成法について述べている (Figure 2b). また、酸化スズクラスターの、色素分子であるローダミン b 分解反応に対する光触媒活性を検討した (Figure 2d). クラスターサイズの酸化スズでは、励起子の空間的閉じ込めが大きく寄与し、電子-正孔の電荷分離の程度に依存して活性をもたらすことについて説明している.

第 6 章では本研究の成果をまとめ、今後の展望について言及している.

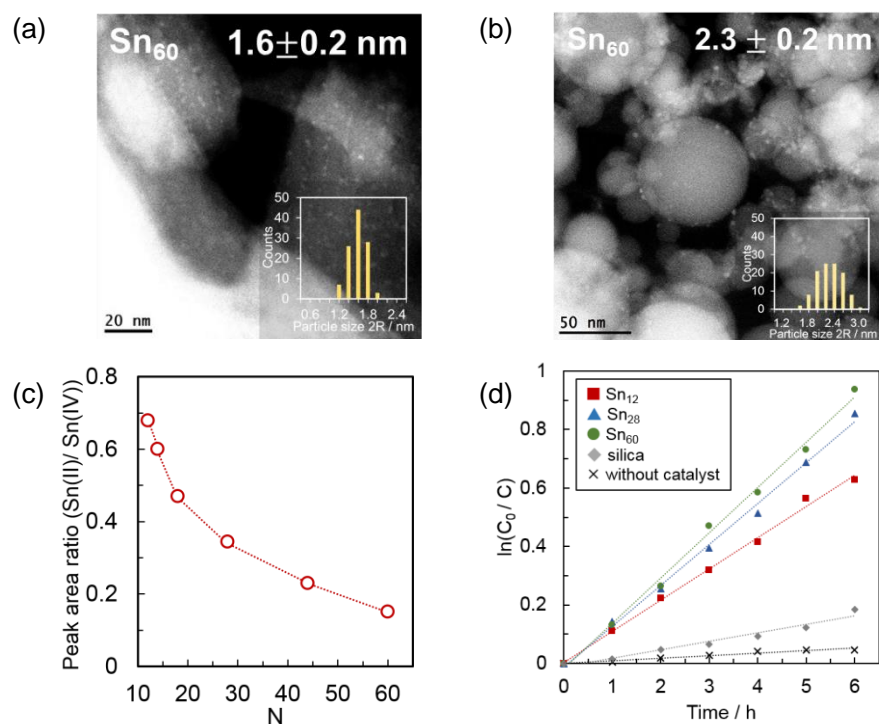


Figure 2. HAADF-STEM images of Sn₆₀ oxide clusters (a) loaded into mesoporous silica and (b) loaded on silica fine particles. (c) Composition of tin oxide clusters calculated from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement as a function of cluster size. (d) Photocatalytic activity of tin oxide clusters toward degradation of rhodamine b.