

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)	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	猪股 雄介	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	山元 公寿		教授	今岡 享稔	准教授
	審査員	小坂田 耕太郎		教授		
		宍戸 厚		教授		
		野村 淳子		准教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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な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  $\text{SnCl}_2$  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  $\text{SnCl}_2$  を錯形成させ、 $\text{NaBH}_4$  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。 $\text{SnCl}_2$  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。

以上を要するに、本論文は、樹状高分子を用いて安価な材料である酸化スズクラスターの精密合成法と、その物性および機能のサイズ相関性について記されたものであり、これらの成果は無機材料やナノ材料へ波及する事はもとより、無機化学、材料科学、触媒化学の進展に寄与し、理学的上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (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。