

# 論文審査の結果の要旨

氏名 和田 慶祐

本論文は全5章からなる。第1章は研究背景と目的、第2章はビス（ジイミノ）ニッケル配位ナノシート（NiDI）の合成およびエネルギー貯蔵応用を志向した電気化学特性、第3章はビス（ジイミノ）コバルト配位ナノシート（CoDI）とビス（ジイミノ）銅配位ナノシート（CuDI）の電気化学特性、第4章はコバルトとニッケルの混合金属ナノシート（ $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{DI}$ ）の合成および特性、第5章は研究結果の総括と今後の展望を述べている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究背景と目的について説明している。はじめに有機配位子と金属イオンから構成されるMetal Organic Framework（MOF）を挙げ、これらが様々な構造や機能特性をもち、ガス分離や触媒反応などの分野へ応用されていることを述べている。また、酸化還元活性な金属イオンや配位子を有するMOFが、二次電池の電極などの電気化学的エネルギー貯蔵へ応用できることを説明している。一方で、エネルギー貯蔵への応用にあたりMOFが抱える問題について、MOFの一種である導電性配位ナノシートを用いることで解決できる可能性を述べている。中でも、ビス（ジイミノ）金属配位ナノシートは、配位子を中心とした多段階の酸化還元反応が期待されることから、本研究では当物質の合成および、エネルギー貯蔵に関連した電気化学特性などの評価を行なった。

第2章ではNiDIの合成および電気化学に関連した特性を述べている。化学的酸化反応によって合成したNiDIは、配位子を中心とした多段階の酸化還元反応を示した。リチウムイオン電池の正極材料としての評価測定では、150 mAh/gの比容量や、安定して300サイクルの充放電を行えるなど、MOFとして優れた特性を示した。電気化学特性に関連して行なった有機電気化学トランジスタ測定では、NiDIの電子伝導性は酸化状態に依存し、電気化学的な酸化反応に伴って電子伝導性が上昇することを明らかにした。

第3章ではCoDIとCuDIの合成および電気化学に関連した特性を述べている。X線構造解析では、これらの物質がNiDIと類似した結晶構造をもつ一方で、CoDIの層間距離が他のものより0.1 Åほど短いことが明らかにされている。電気化学特性の評価では、CoDIは室温で電気化学的に不活性であり、速度論的な要因が関与していると説明されている。また、CuDIはNiDIと同様に多段階の酸化還元反応を示したほか、NiDIと比べて極めて高い比容量を有することが示されている。CuDIでは、銅イオンと配位子の酸化状態が共に変化し、これが高い容量につながったことを見出している。

第4章では、 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{DI}$ の合成および電気化学に関連した特性を述べている。X線構造解析などから、 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{DI}$ 中のCoとNiは固溶体を形成しており、組成比によって結晶構造が徐々に変化することが明らかにされている。電気化学測定においては、Niを加えることでCoを中心とした構造が電気化学的に活性になるほか、特定の電位窓において混合金属構造が容量の向上に寄与することを示している。

第5章では、本論文全体の総括と今後の展望について述べられている。

以上、本論文では、ジス（ジイミノ）金属配位ナノシートを合成し、これらがエネルギー

一貯蔵へ応用可能な電気化学特性等を有することを報告している。本博士論文の成果は、MOFに電子伝導性と酸化還元活性を導入することで、エネルギー貯蔵機能を向上させることを実証するものであり、エネルギー分野に関連した配位高分子の発展に寄与することが期待される。なお、本論文の第2、3章は坂牛 健・佐々木 園・西原 寛との共同研究であり、第3章は西原 寛との共同研究である。第2章すでに学術誌に発表したものであり、他の章は今後学術誌に発表予定であるが、論文提出者が主体となって実験・解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。