

論文審査の結果の要旨

氏名 PAL Tigmansu (パル ティグマンズー)

本論文では、重い 10 族金属のビス (ジチオレン) 錯体ナノシートの合成戦略を中心に記述した。この多核二次元平面骨格を合成するには、貴金属を含むことによるいくつかの障害が存在するが、それらを克服できる方法が開発されたことを提示した。この研究では、特に多層膜の二相界面合成、配位子のレドックス電位の制御による高純度ナノシートの合成からそれらの電気化学的水素発生の触媒活性や導電性などの性質についてまでを記述した。論文は 6 章からなり、第 1 章は研究の背景と目的、第 2 章はパラジウムビス (ジチオレン) (PdDT) ナノシートの合成とキャラクタリゼーション、構造解析、第 3 章は白金ビス (ジチオレン) (PtDT) ナノシートの合成とキャラクタリゼーション、構造解析、第 4 章は金ジチオレン (AuDT) ナノシートの合成とキャラクタリゼーション、構造解析、第 5 章は、合成した 10 族ジチオレンナノシートの電位化学特性、電気化学触媒活性、導電性などの物性解析、第 6 章は研究成果のまとめと展望について述べられている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、研究の背景と目的について述べている。二次元物質系をトップダウン型とボトムアップ型等に種類分けをし、最近の二次元物質科学分野の発展について議論した。特に配位化学によって合成される二次元物質、配位ナノシート (Coordination Nanosheet) が、金属と配位子の組合せによって多様な物質群であり、様々な物理・化学機能を発現し得ること、温和な条件下での配位結合生成で合成できることなどの優位点を持つことを述べた。また本研究と関連したニッケルジチオレン錯体ナノシートのこれまでの研究についてまとめ、より重い 10 族金属であるパラジウムや白金のジチオレン錯体ナノシートを合成する意義について説明し、本研究の目的を示した。

第 2 章ではパラジウムジチオレンナノシートの合成について述べた。ニッケルジチオレンナノシートの合成に用いた方法に準じたやり方として、Pd(II) 水溶液と配位子であるベンゼンヘキサチオール有機溶液との液液界面合成を行った場合には、生成したナノシートに金属パラジウムナノ粒子が混在した。そこで純粋なナノシートを得るために、レドックスバッファとして、フェリシアンイオンを水層に加えた二相界面合成方法を開発し、不純物を含まないパラジウムジチオレンナノシートの合成に成功した。このナノシートについて IR、XPS、AFM、TEM、SAED 等によるキャラクタリゼーションと構造観察を行い、錯体ユニットが 0 価と -1 価の混合原子価であることを示した。またサイクリックボルタムメトリにより化学的に可逆な酸化還元をすることを見出した。気液界面合成法により、数原子層ナノシートの合成にも成功した。

第 3 章では白金ジチオレンナノシートの合成について述べた。ニッケルやパラジウムのジチオレン錯体ナノシートの合成に用いた方法では、白金ナノ粒子の副生を完全に排除できなかったため、新たな合成法として、ベンゼンヘキサチオールを有機スズ保護した誘導体と白

金(II)イオンとの二相界面反応を開発した。この方法では、ナノシートの生成とともにスズ化合物が生じて沈殿するが、酢酸で処理することにより除去できる。IR、XPS、AFM、TEM、SAED 等によるキャラクタリゼーションと構造観察を行い、Pt(II)からなる錯体ユニットが 0 価のナノシートであることを示した。ナノシート生成後に溶液剥離法を用いることにより、数原子層ナノシートの合成にも成功した。

第 4 章では金ジチオレンナノシートの合成について述べた。色々な合成条件を検討した結果、塩基で処理したベンゼンヘキサチオールと Au(III)化合物を用いる二相界面合成で、金ナノ粒子の生成が最も抑えられることを見出した。原子層ナノシートの合成にも成功した。

第 5 章では前章までに既述した配位ナノシートの物性や応用に関する研究成果について記述した。電気化学的な水素発生における配位ナノシートの触媒能を調べた結果、パラジウムおよび白金ジチオレンナノシートが高い触媒活性を示すことを見いだした。また導電性に関しては、パラジウムジチオレンナノシートが半導体、白金ジチオレンナノシートが絶縁体であることが示された。後者については、電子ビーム照射により、フィルムが縮小し、抵抗が大きく下がる現象を見いだした。

第 6 章では以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文では、パラジウム、白金、金を中心金属とするジチオレン錯体ナノシートに関し、副反応を抑えながら純粋なナノシートを合成する新しい方法の開発に成功したことを記述している。また得られた配位ナノシートの興味深い物性や触媒活性を明らかにしている。本博士論文において新規に合成された配位ナノシートは、化学分野、特に材料科学分野に基礎的な貢献をするのみならず、それらのユニークな物性や化学特性に基づいて物理や電子工学の分野にまで大きく展開すると期待される。なお、本論文第 2 章は神戸徹也、Mao Lin Foo、松岡亮太、坂本良太、西原 寛との共同研究、第 3 章は松岡亮太、西原 寛、第 4 章は西原 寛、第 5 章は和田慶祐、福居直哉、草本哲郎、坂本良太、西原 寛との共同研究であり、一部はすでに学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、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ものと認める。