

論文審査の結果の要旨

氏名 潘 佳涵 (PHUA Jia Han Eunice)

本論文は全 5 章からなる。第 1 章は配位ナノシート (CONASH) の研究背景と本研究の目的、第 2 章は化学的酸化法によるビス (ジイミノ) ニッケル (NiDI) ナノシートの合成、キャラクターゼーションと物性、第 3 章は電気化学的酸化法によるビス (ジイミノ) ニッケルナノシートの合成、キャラクターゼーションと物性、第 4 章は他の 10 族元素への拡張として、特にパラジウムを中心金属とするビス (ジイミノ) 錯体の (PdDI) ナノシート合成、キャラクターゼーションと物性、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 章では配位ナノシート (CONASH) の研究背景を説明している。配位ナノシートとは、金属イオンと多点架橋の平面形有機配位子との反応によりボトムアップ合成できる二次元物質であり、化学構造のチューニングによりレドックス活性、エレクトロクロミズム、電子伝導性、光電変換特性、発光特性、触媒活性、充電特性など様々な特徴を示すことができる。二次元物質の合成方法には、三次元物質からのトップダウン法と分子ユニットからネットワークをつくるボトムアップ法があるが、後者の方が多彩な分子設計で様々な物質を得ることができることが、配位ナノシートの利点である。これまでにビス (ジチオラト) ニッケル (NiDT) ナノシートが当研究室で合成され、興味深いユニークな物性を示すことから、本研究ではそれと等電子構造のビス (ジイミノ) ニッケル (NiDI) ナノシートおよびその類縁物質を対象物質とし、その合成とキャラクターゼーションおよび物性解明を研究目的とした。

第 2 章では、ニッケル (II) イオンとヘキサアミノベンゼンからの NiDI ナノシートの化学合成、キャラクターゼーションおよび物性について述べている。NiDI ナノシートの生成には酸化的条件が必要であることを見出し、微量の酸素ガスを含むアルゴン相とニッケル塩、ヘキサアミノベンゼン、アンモニアを含む水相の気液界面で生成する NiDI ナノシートの合成法について述べ、その生成反応機構について考察した。合成した NiDI ナノシートの構造、形状と膜厚について、X 線光電子分光 (XPS)、赤外分光 (IR)、粉末 X 線回折 (PXRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) により解析した。サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて可逆なレドックス特性を示すことを明らかにし、ペレットにした NiDI ナノシートが半導体的な導電性を示すこと、超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いる磁気測定により低温で反強磁性相互作用を示す磁性を有することを見出した。その他の物性やバンド構造計算結果も示し、実測値および他の研究グループの物性測定結果との比較および考察を行った。

第 3 章では、NiDI ナノシートの電気化学合成、キャラクターゼーションおよび物性について述べている。NiDI ナノシートの生成に必要な酸化的条件として、電極に正の電位を印加する方法を見出し、ニッケル塩、ヘキサアミノベンゼン、アンモニアを含む水溶液にインジウムスズ酸化物 (ITO) 電極を浸漬し、定電位電解をすることにより、黒色の NiDI ナノシートが ITO 上に生成することを示した。この NiDI ナノシートについて XPS, IR および PXRD を用いて解析し、化学構造は化学合成した NiDI ナノシートと同じであるが、結晶性が低いことを明らかにした。化学合成法に比べて、電気化学合成法は、酸化的合成条件を精密に調整できる利点がある。電

解時間 10 秒から 60 秒で合成した NiDI ナノシートについて紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 分光法、AFM および CV を用いて解析し、NiDI 生成量と吸光度、レドックス活性、モルフォロジーとの相関を明らかにした。この電気化学合成 NiDI ナノシートがエネルギー貯蔵材料として有望であると結論付けた。

第 4 章では、ビス (ジイミノ) 錯体ナノシートの中心金属をニッケルから同じ 10 族のパラジウムおよび白金に拡張する研究について述べている。白金錯体ナノシート (PtDI) については合成とキャラクタリゼーションが困難であったが、パラジウム錯体ナノシート (PdDI) は化学酸化を用いる気液界面合成法により、良質な試料が得られた。XPS, IR, PXRD, SEM, TEM および CV を用いて構造および物性を解析し、NiDI と比較、考察した。また PdDI の電子デバイスへの応用について検討し、メモリー効果を持つことを見出した。

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ている。

以上、本論文では、新規な物質群である配位ナノシートとして、ビス (ジイミノ) ニッケルおよびパラジウムのナノシートの合成、構造解析、キャラクタリゼーションを行い、電気化学・電気・磁気特性を明らかにしている。本博士論文の成果は、機能性配位ナノシートの多様性・応用性を実証するものであり、次世代の薄型・小型エレクトロニクス発展に寄与することが期待される。なお、本論文の第 2 章及び第 3 章は Wu Kuo-Hui、和田 慶祐、草本哲郎、前田啓明、Cao Jian、坂本良太、増永啓康、佐々木 園、Mei Jia-Wei、Jiang Wei、Liu Feng、西原 寛との共同研究、第 4 章は Pham Song Toan、冨田博一、西原 寛との共同研究であり、一部はすでに学術誌に発表したものであるが、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。