

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

Nanostructured Metal Oxides and Carbides *via*  
Controlled Thermal Decomposition of  
Cyano-Bridged Coordination Polymers

### 申請者

Mohamed Barakat Zakaria	MOHAMED
モハメッド	モハメッド バラカット ザカリア

ナノ理工学専攻 ナノ材料合成化学研究

2016年7月

本論文では、シアノ架橋配位高分子の組成や形態の制御、及びそれらを熱処理することによる酸化物、炭化物の合成に関してまとめている。

第一章では、これまでの配位高分子の概説を行い、特に配位高分子を熱処理することによる物質転換に関して説明し、本研究の位置づけと意義を示している。

第二章から第四章までは、主に立方体の形態を有するシアノ架橋配位高分子を取り扱い、それらの組成、粒子径の制御に関する結果を述べている。

第二章においては、Co イオンと Fe イオンがシアノ基で架橋された配位高分子の合成を示している。また、同時に Ni イオンと Cr イオンからなるシアノ架橋配位高分子も合成し、それをコアにしたコア-シェル型粒子の合成にも成功している。組成による配位高分子の酸性溶液への溶解性の違いを利用し、エッチングすることでコア部のみ取り除かれた中空状の粒子が得られている点は興味深い。このように粒子のコアシェル化や中空化は、従来のシアノ架橋配位高分子を用いた研究では見出されておらず、新しい材料設計指針を示したものであり、学術的な価値も高いと言える。

第三章では、配位高分子の形成速度が生成物粒子の形態に与える影響に関して詳細に報告している。キレート剤であるクエン酸ナトリウムを反応溶液に添加することで、クエン酸イオンは金属イオンと錯体形成が可能であり、配位高分子の形成速度を遅らせることができる。添加するクエン酸ナトリウムの量を多くすることで、配位高分子の形成速度は劇的に遅くなり、形の揃った均一な粒子が得られている。一方、クエン酸ナトリウムを用いない場合は、生成物は不規則な形態を有している。本手法は、クエン酸イオンと錯体形成する他の金属イオンに適用できると考えられ、手法の一般化を提示しており高く評価できる。

第四章では、同様にクエン酸ナトリウムを用い、典型的なプルシアンブルーの粒子径を制御し、熱処理することによる鉄酸化物の合成を報告している。有機部位は熱処理により完全に除去され、生成物の鉄酸化物は 1g あたり 300 m<sup>2</sup> 程度の高い表面積を示している。さらに、ここでは熱処理温度が与える表面積や結晶構造への影響が詳細に調査されており、焼成温度の上昇に伴い、骨格構造はアモルファス相、 $\gamma$  相、 $\alpha$  相と徐々に変化している。このようにシアノ架橋配位高分子の熱処理過程を調整することで、様々な金属酸化物ができることを示しており、他の組成系への今後の展開が大いに期待できる。

第五章から第七章では、二次元形態を有するシアノ架橋配位高分子に着目している。二次元形態は、ゲスト種が外部から全表面にアクセスしやすく、また、

他の二次元物質と容易にハイブリッド化ができるという利点もある。

第五章では、二次元形態を有するシアノ架橋Cu(II)Pt(II)配位高分子の合成に関して述べている。第三章と同様にクエン酸ナトリウムを用い、反応溶液に添加するクエン酸ナトリウムの量を多くすると、溶存するほとんどの金属イオンがクエン酸イオンと錯形成し、配位高分子の形成速度が大幅に遅れる。よって、得られる板状粒子のサイズも、徐々に大きくなっていく。本実験結果は、クエン酸ナトリウムの添加の有効性を異なる結晶系でも実証した初めての例であり、他の二次元物質系への展開が期待できる。

第六章では、上記合成手法を適用し、他の二次元シアノ架橋Ni(II)Ni(II)配位高分子やCo(II)Ni(II)配位高分子の合成を報告している。適量のクエン酸ナトリウムを添加して合成すると、得られるすべての板状粒子は溶液中で単分散することを示している。また、空气中で熱処理することで、Ni(II)Ni(II)配位高分子はNiOになり、Co(II)Ni(II)配位高分子はNiCo複合酸化物になると述べている。この熱処理の際に、有機部位が取り除かれることで、多くのナノ細孔が板状粒子内に形成していることを示している。このように高い表面積を実現することが可能となり、反応サイトが増えることで、電気化学的な特性も向上している。得られる焼成物が出発物質と同じ板状粒子を維持している点がユニークであり、二次元多孔質材料を合成する手法として、極めて斬新な材料設計の指針を示しており、学術的にも高く評価できる。

第七章においては、高度な交互積層膜の合成法を提案している。シアノ架橋Ni(II)Ni(II)配位高分子の粒子表面は正電荷を帯びており、そこに負電荷を帯びている酸化グラフェンの分散液を混合させると、正電荷と負電荷の層同士が交互に積層した新たなナノ構造が得られている。その後、空气中、又は窒素雰囲気下で熱処理することで、シアノ架橋Ni(II)Ni(II)配位高分子はNiO、又はNi<sub>3</sub>Cに転換することが示されている。材料の特徴を引き出すための酸素還元反応試験では、本交互積層膜の方がNi<sub>3</sub>C担体やグラフェン単体と比較しても圧倒的に優れた電極触媒活性を示している。さらに興味深いことに、不規則にNi<sub>3</sub>Cとグラフェンを凝集させた試料と比較しても、優位な差が見られている。Ni<sub>3</sub>C単体では導電率や耐久性が低いことから、グラフェンとハイブリッド化することで、十分な活性が実現すると結論付けている。このようにナノレベルで精密な構造を簡単な手法で構築できるだけでなく、それに起因する機能の発現へと結び付けており高く評価できる。

第八章では、第二章から第七章で得られた研究成果を総括し、今後の展望を述べている。

以上の成果は，シアノ架橋配位高分子の組成や形態の制御，及びそれらを熱処理することによる酸化物，炭化物の合成法を提案し，他の材料とのハイブリッド化を達成しており，学術的及び工学的に価値が高いと言える．よって，本論文は博士（工学）の論文として価値あるものと認める

2016年6月

審査員

（主査） 早稲田大学客員准教授 博士(工学) 早稲田大学 山内悠輔

早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 黒田一幸

早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 菅原義之

早稲田大学教授 博士(理学) 早稲田大学 朝日透

早稲田大学客員教授 博士(理学)（東北大学） 島村清史