

# 論文内容要旨 (和文)

平成26年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻 物質生命化学分野

氏名 小野 健太



論文題目 プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶薄膜の電子/イオン伝導特性

燃料電池に利用されるイオン伝導膜、太陽電池や薄膜トランジスタに利用される半導体への新たな候補として金属錯体が注目されている。しかし、金属錯体のデバイス応用を進める際、その機能評価方法にいくつかの課題がある。その一つが材料の形態である。従来は単結晶やペレット形状で評価が行われていたため、小型化・高機能化しているデバイスへの応用は難しくデバイス応用に向けたものとは相反する評価方法であるため、薄膜での評価が求められる。一方で、金属錯体ナノ結晶薄膜は、膨大なナノ結晶界面を有しているためイオンや電子伝導の障害となり、金属錯体本来の機能を発現できない。薄膜中の粒子界面を接合(消去)する手法があれば、本来の機能の発現が可能である。本研究では、金属錯体結晶の一種であるプルシアンブルー(PB)及びその類似体(PBA)ナノ結晶を用いて、その薄膜作製とナノ結晶界面制御によって、本来の機能の発現を試みた。PB・PBAの表面には、反応性の高い配位不飽和サイトが存在し、分散化や結晶界面の改質などの物性・機能制御が可能である。このPB・PBA薄膜を利用し、機能の評価することで、結晶界面で起こる電子およびイオン伝導現象の解明を目的とした。

## 【塗布型ヘテロ薄膜の電子整流特性】

PBを用いた多層ヘテロ膜の作製と電子移動制御について多くの研究が行われている。しかし、その多くが高分子膜や電解析出法で作製されているため、膜厚制御、粒子の緻密性、ヘテロ界面の明確な層構造、電子整流機構が不明瞭などの問題があった。本研究では、ITO基板上にPBおよびNi-PBAナノ結晶のスピンコート塗布・低温加熱による二層ヘテロ膜を作製し、薄膜の構造と電子伝導特性を評価した。PB層断面SEM像よりPBの膜厚が20 nm以上あれば電子ブロッキング層として機能する。さらにITO基板表面の粗さを埋めるようにPBナノ結晶が基板表面を均一に覆っている。また、二層ヘテロ膜の界面におけるミスマッチによる剥離やクラックは見られず基板上に固着していることが確認できた。プリントド/フレキシブルエレクトロニクスの予備的なデモンストレーションとして湾曲させたITO-PET基板上でも電子整流効果を示した。電子整流現象においてPBは通常は絶縁体であるが、部分酸化

体および部分還元体が電気伝導体相になることを実験的に明らかとした。膜による電子整流現象の発現とそのメカニズム解明に成功し、インクの濃度を調整するだけで20 nmと極めて薄いPB薄膜が電子ゲート層として電子整流を制御できることを見出した。さらに、このヘテロ膜の電子整流効果を湾曲させたPET-ITO基板上でも観測したことから、金属錯体のプリテッド/フレキシブルエレクトロニクスへのアプローチである。

#### 【PBナノ結晶単粒子膜のプロトン伝導特性】

結晶界面を接合したプロトン伝導は、金属酸化物の高結晶性薄膜で実証されているが一般的な伝導度を評価する際に用いるペレット法では、結晶子サイズが1  $\mu\text{m}$ 以上でなければ、結晶界面によりその機能が制限されることが知られている。したがって、実用化に適したナノサイズの結晶からなる薄膜では結晶固有のプロトン伝導の機能が得られない。本研究では、自己組織化法を用いてPB薄膜を作製し、界面接合に起因する超プロトン伝導特性の発現と伝導メカニズムの解明を目的とした。PB単粒子膜は低温加熱によって、伝導度が大きく向上し、低温条件下でも高いプロトン伝導を維持することに成功した(*figure 1*)。さらに、交流インピーダンス測定から、未加熱膜は低周波数域(界面抵抗成分)に、加熱膜は高周波数域(結晶内抵抗成分)にそれぞれ緩和が見られたことから、PB単粒子膜は低温加熱によって結晶界面成分が消去され結晶内成分のみを示した。このときの活性化エネルギーは未加熱膜が、 $E_a=0.80\sim 0.96$  eVと高い値を示し、加熱したPB単粒子膜では $E_a=0.20\sim 0.26$  eVと低い値を示した。このことから、未加熱膜はプロトンが並進移動するvehicle機構によってプロトン伝導しているが、低温加熱によりプロトンホッピングによるGrotthuss機構のプロトン伝導に変化したと考えられる。つまり、単粒子薄膜を低温加熱することでPBナノ界面が接合し、結晶界面に結晶内部と同様のプロトン伝導性を有する新たな水素結合ネットワークが形成したため、未加熱膜とは異なる高機能化・新規機能が発現したと考えられる。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 29 年 2 月 8 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

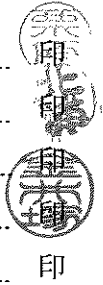
主査 ..... 栗原 正人

副査 ..... 北浦 守

副査 ..... 金井塚 勝彦

副査 .....

副査 .....



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	地球共生圏科学専攻・物質生命化学分野 氏名 小野 健太		
論文題目	プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶薄膜の電子/イオン伝導特性		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 29 年 1 月 25 日～ 平成 29 年 2 月 7 日
論文公聴会	平成 29 年 2 月 7 日	場 所	理学部 3 号館 A201 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 29 年 2 月 7 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文では、プルシアンブルー(PB)及びその金属置換類似体結晶(PBA)の特異な電子・イオン伝導挙動に関する基礎物性を明らかにすることを目的とした。古典的顔料から転じて、PB 及び PBA は、基礎から応用まで広い分野で盛んに研究されている“機能の宝庫”とされる材料である。電子デバイス用薄膜材料開発において、従来の乾式法に比べ、低温・溶液塗布法は、大面積デバイスを簡便な工程で薄膜作製できること、高価・複雑な設備が不要であること、材料・エネルギー消費が少ないことなどから、材料化学・応用物理を中心に関連分野の研究人口が爆発的に増え、世界でその開発競争が激化している。ここでは、PB 及び PBA 薄膜の低温・溶液塗布作製法に着眼点を置いて研究が進められた。特に、表面修飾した PB 及び PBA ナノ微粒子分散液を開発し、それらのスピコート膜や自己組織化膜の作製に成功し、更に、150°C以下の低温加熱で PB 及び PBA ナノ微粒子薄膜が電子（ホール）・プロトン伝導材料として、極めて高い機能を有することを見出した。

本学位論文は、序論（第1章）から総括（第4章）までの4章で構成され、第2章では「塗布型 PB・PBA ヘテロ多層薄膜の作製と電子伝導特性」、第3章では「自己組織化法を用いた PB 単粒子膜の作製と超プロトン伝導特性」について纏められた。第2章の成果は、申請者を筆頭著者として、国際化学会誌 *RSC Advances* に掲載された。第3章の成果では、ナノ粒子研究の共通課題である「低温粒子間接合による機能化」について、これを解決に導く「粒子間水素結合ネットワークの自発修復現象」を見出し、そのメカニズムを解明した。これは、ナノ粒子を用いたデバイス応用研究にも大きな影響を与える成果でもある。本成果は、高い IF (> 10) の雑誌に投稿、審査員との論争を含め1年近くが経過しているが、錯体化学討論会（錯体化学分野の国内最大の学会）での口頭発表において、申請者は地方大学では受賞者が稀な学生講演賞を受けており、その価値の高さは証明されている。また、申請者は、*Dalton Transactions (RSC)* に掲載された論文の共著者でもあり、これは本学位論文にも一部寄与している。

審査員3名により本学位論文の内容に関する審議がなされ、全員一致で審査基準を十分に満たしていることが認められた。特に、「研究テーマの新規性・独自性」について、上記のように高く評価され、合格と判定した。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文内容の口頭発表(45分)、当該論文内容に関連した幅広い分野(材料化学・分析化学・物理化学など)に対する口頭試問(45分)により実施された。口頭発表では、高度な専門的知識に基づき研究背景・目的が正しく述べられ、序論、実験から結果において論理的展開と議論がなされ、明確な結論へと導いた。口頭試問では、的確且つ論理的な応答がなされた。また、先端的研究の発展に貢献しようとする意欲に基づく独自の課題設定とこれを解決するための高度な専門知識・高い研究遂行能力に加え、プレゼンテーション・ディスカッション能力を十分に備えているものと判断され、合格と判定した。