

論文内容要旨 (和文)

平成25年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 物質化学工学分野

氏 名 Mir Sajjad Husain



論文題目 Development of organic-inorganic hybrid functional nanomaterials by metal-complexation induced self-assembly processes

(金属との錯形成で誘起される自己組織化を用いた機能性有機-無機ハイブリッドナノ材料の開発)

本論文は、金属との錯形成で誘起される自己組織化を用いた、中空ポリマー@Ag 透過性と導電性をあわせもつコーティング材料、高い触媒活性と印刷適応性もつ Pd ナノワイヤーネットワーク、及び導電性ポリマー-Ag ならびに Ag ハニカムフィルムなどの有機-無機ハイブリッド材料の開発について述べたものである。

第一章では、様々なナノ構造の合成法と機能、特にその有機-無機ハイブリッド材料に関するこれまでの様々な研究について紹介するとともに、残された課題を明らかとし、本論文の背景を述べた。

第二章では、機能性グラフトコポリマーである poly(NVK-co-MAH)-g-(NH-(PPO₁₀-co-PEO₃₁))を用いたポリマー@Pd ナノワイヤーネットワークの開発について述べている。本材料は、金属との錯形成に誘起された機能性グラフトコポリマーの相分離、Pd ナノ粒子のポリマー@Pd 型中空ナノスフィアの自己集合による形成、およびその乾燥にともなうナノワイヤーネットワークで形成される。このナノワイヤーネットワークは、高指数面、屈曲、Pd ナノ粒子の融合部に存在する欠陥をもつ Pd(0)結晶からなる。これらの構造は、本 Pd ナノ材料の触媒活性の向上に大きく寄与しており、Mizoroki-Heck 反応と Suzuki-Miyaura カップリングの高活性触媒として機能した。特に、反応性が低いことで知られる塩化アリアルのカップリングにも適用可能であった。定量的な反応を進行させるのに要する触媒量はわずか 500 μmol% と少なく、さらに単純なる過と洗浄のみで高活性を保ちながら複数回リサイクルできる優れた触媒であった。また、テトラヒドロフランに安定的に分散でき、インクジェットによりパターンを形成できた。パラジウムが外部に存在するために、アニーリングを要せずに良好な導電性を示した。

第三章では、中空ポリマー@Ag ナノスフィアの簡便かつ迅速な合成について述べている。前述のグラフトコポリマーを用いることで、第二章で述べたポリマー@Pd 型ナノスフィアと同様の中空ポリマー@Ag 型ナノスフィアが得られた。このナノスフィアのスピンの及びスプレーコーティングにより導電性と透明性に優れた薄膜をガラス基板上に作製できた。グラフトされたポリエーテル鎖の分子量が中空ナノスフィアの形成挙動に大きく影響した。ポリエーテル鎖の分子量が $M_n=2000$ のものを用いると、上記のサイズが整ったナノスフィアが得られた。一方、 M_n が 600 および 1000 のものを用いると同構造は得られず、導電性のナノコンポジットが得られた。このハイブリッド材料も THF などの溶媒に良好に分散でき、スピンコーティングもしくはスプレーコーティングによりさまざまな無機及び有機基板に薄膜を形成することができた。得られた薄膜は淡褐色の半透明性で、導電性は第二章で述べたパラジウム型のものより高かった。またアニ

ーリングによりより導電性が高い薄膜を形成することができた。

第四章では、気液界面での金属との錯形成に誘起された自己集合によるポリマー-Ag ハニカムフィルムの開発について述べている。ポリマー-Ag⁺ハニカム薄膜が、poly(NVK-co-MAH)-g-PMMA のクロロホルム溶液を硝酸銀水溶液上に展開することで得られた。このフィルムの Ag⁺を UV 照射により還元することで、ポリマー-Ag ハニカム薄膜が得られた。このフィルムは CS-SPM により $6.3 \times 10^{-3} \text{S/m}$ の良好な導電性をもつことが分かった。このポリマー-Ag 薄膜を焼成することで、半透明の導電性ハニカム Ag 薄膜が得られた。

第五章では、本論文を総括するとともに、研究の将来展望を述べた。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2016年 8月 4日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 落合 文吾

副査 森 秀晴

副査 伊藤 和明

副査

副査



印

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	有機材料工学専攻・物質化学工学分野		氏名 Mir Sajjad Husain
論文題目	Development of organic-inorganic hybrid functional nanomaterials by metal-complexation induced self-assembly processes (金属との錯形成で誘起される自己組織化を用いた機能性有機-無機ハイブリッドナノ材料の開発)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2016年7月29日～ 2016年8月4日
論文公聴会	2016年8月4日	場 所	工学部グリーンマテリアル成形加工研究センター 406室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2016年8月4日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は、金属との錯形成で誘起される自己組織化を用いた、高い触媒活性と印刷適応性もつPdナノワイヤーネットワーク、透過性と導電性をあわせもつ中空ポリマー@Agコーティング材料ならびにこれに基づく導電性ハニカムAg膜、ならびにAgハニカムフィルムなどの有機-無機ハイブリッド材料の開発について述べたものである。

第一章では、様々なナノ構造の合成法と機能、特にその有機-無機ハイブリッドナノ材料に関するこれまでの様々な研究について紹介するとともに、残された課題を明らかとし、本論文の背景を述べている。

第二章では、機能性グラフトコポリマーである poly(NVK-co-MAH)-g-(NH-(PPo₁₀-co-PEO₃₁))を用いたポリマー@Pdナノワイヤーネットワークの開発について述べている。自己組織化による簡便な合成が可能であり、得られたナノワイヤーネットワークは、リサイクル可能な高活性パラジウム触媒および印刷可能な導電性インクとして有用であった。

第三章では、中空ポリマー@Agナノスフィアの簡便かつ迅速な合成について述べている。前述のグラフトコポリマーを用いることで、第二章で述べたポリマー@Pd型ナノスフィアと同様の中空ポリマー@Ag型ナノスフィアが得られた。このナノスフィアのスピンのスプレーコーティングにより導電性と透明性に優れた薄膜をガラス基板上に作製できた。

第四章では、気液界面での金属との錯形成に誘起された自己集合によるポリマー-Agハニカムフィルムの開発について述べている。ポリマー-Ag⁺ハニカム薄膜が、poly(NVK-co-MAH)-g-PMMAのクロロホルム溶液を硝酸銀水溶液上に展開することで得られた。このフィルムのAg⁺をUV照射により還元することで、ポリマー-Agハニカム薄膜が得られた。このフィルムは導電性に優れ、さらに焼成することで半透明の導電性ハニカムAg薄膜へと変換できた。

第五章では、本論文を総括するとともに、研究の将来展望が述べられている。

以上の内容は二報の査読付き学術論文に掲載されており、また学術的な価値は学位論文として十分である。このことから審査基準を満たしていると判断し、合格と判定した。

なお、本論文には、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は必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文に関する事項について口頭にて行った。研究の背景となるこれまでの研究ならびに課題、研究の元となる理論的背景、および自身の研究の客観的な状況について十分に理解していると判断された。このことから、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格と判定した。