

京都大学	博士 (工学)	氏名	梅山 大樹
論文題目	Studies on Ion Dynamics in Coordination Polymers (配位高分子におけるイオンダイナミクスに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文は、配位高分子中でのイオンのダイナミクスという観点から配位高分子の示すプロトン伝導性と固液相転移についての研究をまとめたものである。</p> <p>気体・液体と比較して、固体を最もよく特徴付ける性質の一つはその構造秩序である。しかし、固体においても無秩序性（ディスオーダー）は多くみられ、動的・静的・トポロジカルなディスオーダーは固体の機能発現に重要な役割を果たしている。特に、動的なディスオーダーは誘電物性、負の熱膨張など多くの有用な物性を生む。固体中のイオン種が格子を越えて長距離的に拡散する場合はイオン伝導体となり、燃料電池やバッテリー、超キャパシタなどに応用可能な材料となる。</p> <p>配位高分子は金属イオンと架橋配位子からなる結晶性の無機-有機複合体であり、構造変化を伴うガス吸着などの特異的な挙動が知られている。本博士論文では配位高分子のこのような動的性質をイオン伝導に利用し、固体イオニクスにおける新たな基板材料とすることを目指した。固体のイオン伝導において最も重要な因子の一つは構造中の分子（イオン）の運動性である。したがって本博士論文の焦点の一つは、どのようにしてイオン伝導に適したダイナミクスを配位高分子に付与するかという点にある。また、AgIなどの良好な固体イオン伝導体を示すイオンのダイナミクスは液体様であり、融解した副格子とみなされるが、これは物質の部分融解であり、続いて起こる固液相転移の前駆現象と捉えることができる。本博士論文で申請者は、配位高分子の構造中でのイオンのダイナミクスが固液相転移につながることを示した。物質の固液相転移は身近な現象である一方、配位高分子のような無機-有機複合体が固液相転移を示すのは稀であるため基礎学問的に興味深く、応用的な利用価値も高い。</p> <p>本論文は序論と本編六章から構成されている。序論ではまず固体イオニクスの基礎を概観し、構造中のダイナミクスが最も重要な因子の一つであることが示してある。次に配位高分子の大まかな性質を述べ、配位高分子が有するダイナミクスとそれに関連した物性・機能について紹介する。それらを踏まえ、イオン伝導に適したダイナミクスを配位高分子に付与するための設計指針が提案されている一すなわち、配位高分子の構造を設計し、低次元構造を持たせることで、運動の自由度の高い状態を作り出し、その構造中に機能性分子をうまく組み込むことで、配位高分子を舞台とした種々のイオンダイナミクスを実現する。</p> <p>第一章では剛直な多孔性配位高分子を用い、その細孔にゲスト分子を導入することで運動性を与える方法を用いている。このアプローチは典型的なホスト-ゲスト化学に依拠しており、イオン伝導に必要な運動性はすべてゲスト分子由来である。しかし、ホストである多孔性配位高分子も細孔壁での相互作用を通してゲスト分子の運動性に関与している。種々のホストとゲストの組み合わせを検討し、適切な組み合わせを用いることで高いプロトン伝導度が得られることを示した。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	梅山 大樹
<p>第二章では、配位高分子そのものに運動性を与え、配位骨格自体をプロトン伝導性の構造として構築した。配位高分子の骨格を用いてイミダゾールを一次元的に配列し、その状態でイオン伝導に必要なダイナミクスを付与できることを示した。第一章と異なり、第二章では配位高分子は単一の結晶相で良好なプロトン伝導度を示すため、X線を用いた単結晶構造解析により伝導に重要な分子運動を議論している。第二章では、第六章で本格的に取り扱う配位高分子の固液相転移についても簡単に導入した。</p> <p>第三章では、第二章と同じく配位高分子そのものに運動性を与え、配位骨格自体をプロトン伝導性の構造として構築した。第二章ではイミダゾール分子を配列したのに対し、第三章ではリン酸基を配列することによるプロトン伝導を報告した。第三章で扱った配位高分子は水素結合の様式が単純であり、単結晶 X線測定による構造解析からプロトン伝導経路の厳密な議論が可能である。単結晶のプロトン伝導度を結晶軸ごとに測定することで伝導度の異方性を検討したところ、構造解析の結果から予想されるプロトン伝導の異方性とよく一致することが明らかとなった。配位高分子を用いて機能性分子の配列、運動性を制御することで、プロトン伝導経路を積極的に設計し機能発現につなげられることを報告した。</p> <p>第四章では多孔性とプロトン伝導性の両立について報告した。第二章、第三章と同様、配位骨格自体にプロトン伝導性を与えると共に、第四章ではゲスト分子がアクセスできる細孔を与えた。これにより高いプロトン伝導度だけでなく、ゲスト分子の導入による伝導度の変調が可能になることを示す。また、配位高分子の構成要素それぞれの運動性を別々に評価し、温度領域によって変わるプロトン伝導経路を詳細に議論することにより、高い温度領域では配位高分子の部分構造が液体用の運動性を持つことを示した。</p> <p>第五章では、第二章から第四章で扱った動的なディスオーダーとは対照的に、配位高分子でみられる静的なディスオーダーとプロトン伝導度の関係について報告した。配位高分子に数 GPa の圧力を加えることにより非晶質することを示した。圧力誘起非晶質化は固体における静的なディスオーダーであり、第一章から第四章で扱ってきた動的なディスオーダーとは質的に異なるものである。このような高圧条件下で配位高分子のプロトン伝導度を測定することにより、圧力による静的なディスオーダーが伝導度を大きく減少させることを示した。このような圧力に関する評価は第六章で扱う相転移現象と相図で結びついており、基礎学問的に重要な知見を与える。</p> <p>第六章では配位高分子の固液相転移について論じ、第二章から第五章で扱ったプロトン伝導性の配位高分子は安定な液相を有することを報告した。固液相転移は固体の秩序が失われる過程であり、本章で扱う溶融する配位高分子がすべて動的なディスオーダーを内包することは偶然の一致ではないと考えられる。しかしながら、分子やイオンの運動性のみに基づいて相転移を論じることにはできない。第六章では配位高分子の液体・ガラス状態の構造について解析し、溶融するための諸条件について検討した。また液体状態を介した単結晶の育成や結晶配向の整列といった応用も示した。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

固体中でみられる種々の無秩序性（ディスオーダー）は固体の機能発現に重要な役割を果たしている。本論文は、配位高分子中でのイオンのダイナミクスという観点から配位高分子の示すイオン伝導性と固液相転移についての研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 固相合成法を配位高分子に応用することで、低次元性の配位高分子を簡易かつ大量に合成する汎用的な手法を確立した。1次元、2次元の骨格を持つ配位高分子は3次元の構造に比べて運動の自由度が高く、配位高分子の構造自体が高い運動性（ダイナミックなディスオーダー）を示すと期待でき、この手法を用いた構造制御によって以下に述べる物性を持たせることができた。また、構成要素をわずかに変化させるだけで、任意の分子を配位高分子中に配列可能であることも示した。

(2) 上記の手法により配位高分子中の構造で種々の機能性分子を配列させ、かつ高い運動性を持たせることで、良好なイオン伝導度を付与することに成功した。合成した配位高分子は結晶性であり、分子の運動状態をX線解析技術によって解析することに成功した。これにより、配位高分子中でのイオンの伝導経路を原子レベルで明らかにし、固体イオン伝導体における構造とダイナミックなディスオーダーの相関・重要性を示した。

(3) 配位高分子を高圧条件にさらすことで、スタティックなディスオーダーがイオン伝導にもたらす影響について検討した。圧力によって誘起されるスタティックなディスオーダーはイオン伝導度を大きく減少させ、ダイナミックなディスオーダーとは対照的な効果を生むことを明らかにした。

(4) ダイナミックなディスオーダーの延長として、配位高分子中のイオンの運動性が固液相転移につながることを見出した。配位高分子のような無機-有機複合体が固液相転移を示すのは稀であるため、この現象の基礎、応用両面からの評価を行ない、固液相転移の駆動力や液体状態の構造の解析、相転移を利用した結晶膜の作成や配向整列などを達成した。とくに、イオン伝導性の配位高分子がもつイオンの運動性をX線、NMRなどの手法を用いて解析することで固液相転移との関連性を調べ、配位高分子が融解するための諸条件を明らかにした。

本論文は配位高分子の動的なディスオーダーを用いた機能設計について新しい概念を提唱しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。