

京都大学	博士 (工学)	氏名	藤原 優一
論文題目	Synthesis and Formation Mechanism of Carbon Materials from Porous Coordination Polymers (多孔性配位高分子を用いた炭素材料の合成とその形成機構の解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文は、多孔性配位高分子を前駆体として用いた、炭素材料を含むパイ共役系機能材料の合成とその形成機構解明に関する研究をまとめたものである。</p> <p>炭素は、sp、sp^2、sp^3 混成軌道からなる多様な結合様式が可能な普遍的な元素であり、その同素体としてカルビンやグラファイト、ダイヤモンドが挙げられる。主に炭素元素から構築される機能材料は、この多様な結合様式に由来して多彩な構造を構築することで、導電性や発光、磁性、分子吸着に代表される幅広い基礎物性を発現する。近年では、エネルギー貯蔵・変換デバイスへの応用の観点から sp^2 炭素骨格をコアとしたパイ共役系機能材料が注目されており、その構造は炭素六員環構造からなる平面性の高いグラフェン骨格を基礎としている。しかし、炭素材料を含むパイ共役系機能材料の多くは、欠陥やエッジ、異元素を有するグラフェンシートが無秩序に堆積・凝集するため、ナノスケールでの緻密な構造制御は未だ困難であった。</p> <p>一方、多孔性配位高分子は金属イオンと架橋性配位子からなる結晶性の無機-有機複合体であり、多彩な構造設計性と分子貯蔵や触媒等の機能が知られている。近年では多孔性配位高分子を前駆体として用い、熱処理を行うことに基づく様々な炭素材料の合成が報告されている。しかしながら、この熱処理における結晶内部の分子変換過程は殆ど明らかにされておらず、これら知見の獲得とそれに基づいたパイ共役系機能材料の設計指針の確立が重要な課題であった。本博士論文ではこれら課題に対して、様々な炭素材料合成条件を系統的に検討することにより配位高分子結晶が示す様々な熱応答性を詳細に調べ、精密構造制御を伴う炭素材料及び機能性パイ共役系オリゴマーの新規合成手法の確立を目指した。多孔性配位高分子は加熱に伴い、その無機クラスターや架橋性配位子の熱運動、結晶格子の熱膨張を経て非晶質化し、さらなる高温域では配位結合の開裂をきっかけとして無機物との共存下、架橋性配位子の分解・再配列が生じる。多孔性配位高分子が持つ多彩な構造設計性を鍵に、この熱による各過程での構造変化を利用して緻密に構造制御された炭素材料を含む機能性パイ共役系オリゴマーを合成する手法は、学術的に極めて重要であるのみならず、実用上の利用価値も高い。</p> <p>本論文は、序論と本編四章から構成されている。序論ではまず、炭素材料を含むパイ共役系機能材料として精密有機合成を用いたナノカーボンのボトムアップ合成、および無機物を鋳型に用いたテンプレートカーボン合成について概説した後、近年盛んに研究が進められている多孔性配位高分子を介した機能材料合成の現況について述べている。それらを踏まえ、熱による配位高分子結晶内部における分子変換過程の理解に基づいた、多孔性配位高分子を前駆体に用いる炭素材料の構造制御手法やパイ共役系オリゴマーの新規合成手法開発の可能性について論じている。</p> <p>第一章では、多孔性配位高分子が熱刺激によって柔軟な構造変化を示す事に着目し、固相環境下でのオリゴジフェニルジアセチレン誘導体の新たな合成法を確立している。オリゴジフェニルジアセチレンは三重結合と二重結合を交互に有する共役分子であり、一般に用いられる有機溶媒中での逐次的なカップリング反応ではその溶解性を確保するために分子中にアルキル鎖等を導入する必要がある。しかしながらこのアルキル鎖の導入は、オリゴジフェニルジアセチレンが本来持つ高い共役性を阻害し、期待される光学物性や電子物性を実現する上での大きな障害となっていた。アルキル鎖を持たないオリゴジフェニルジアセチレン分子の合成法確立を目的として、ジフェニルジア</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	藤原 優一
<p>セチレンを配位子とした嵌合構造を有する配位高分子結晶の熱による架橋反応を検討した。配位高分子結晶の異方的な膨張挙動に基づいたジアセチレン配位子間の架橋反応が誘起されることで、オリゴジフェニルジアセチレン誘導体が生成することを見出し、この方法が重合度の制御を伴った新たな固相合成法となる可能性を示した。</p> <p>第二章及び第三章では、電極材料としての機能発現において重要な役割を果たす多孔質炭素材料の細孔構造制御を目的とし、多孔性配位高分子を前駆体として利用する方法について検討している。第二章では、金属イオンとして亜鉛イオンを有する多孔性配位高分子を用い、その熱分解過程で生じるガス発生挙動に着目することで、炭素化速度の制御から多孔質炭素材料のマイクロ細孔構造の制御を実現した。第三章では、金属イオンとしてマグネシウムイオンを有する多孔性配位高分子を用い、炭素化過程で生成する酸化マグネシウム粒子のテンプレート効果により多孔質炭素材料の系統的なメソ細孔構造の制御を実現した。多孔性配位高分子から得られる細孔構造が制御された炭素材料は、そのマイクロまたはメソ孔サイズ及び量を制御することで電気二重層キャパシタ電極における静電容量特性が向上することを確認した。</p> <p>第四章では、多孔性配位高分子が持つ無機-有機ハイブリッド骨格を利用し、準安定な結晶相である ϵ 型の窒化鉄ナノ粒子の新たな合成を提案した。ϵ 型の窒化鉄ナノ粒子は、水素と空気からエネルギーを創出する燃料電池のカソード触媒として優れた酸素還元活性を有することが知られているものの、調製過程において熱力学的に安定な ζ 型への相転移により、ϵ 型の窒化鉄の合成は未だ困難とされる。鉄イオンを有する多孔性配位高分子結晶の炭素化から形成される鉄カーバイド-カーボン複合構造に着目し、この複合体を最適な温度環境で窒化处理を進めることで、高度に結晶相が制御された ϵ 型の窒化鉄ナノ粒子を合成した。ϵ 型の窒化鉄ナノ粒子を内包する本触媒が、既存の白金触媒を凌駕する優れた酸素還元能を有していることを明らかにした。</p>			

氏名	藤原 優一
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、多孔性配位高分子を前駆体として用いた、炭素材料を含むパイ共役系機能材料の合成とその形成機構解明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) 多孔性配位高分子結晶の熱分解挙動を利用することで、細孔構造が制御された多孔質炭素材料を合成する新たな方法を見出した。多孔性配位高分子結晶の熱分解挙動を熱重量-質量分析、広角 X 線、ガス吸着、透過型電子顕微鏡像から解析することで、そのガス発生挙動がマイクロ細孔形成に寄与し、金属酸化物形成挙動がメソ細孔形成に寄与することを明らかにした。特に、多孔性配位高分子結晶の金属-酸素のクラスター構造を制御することで、これらから形成する金属酸化物の粒子サイズを制御できることを示した。

(2) 多孔性配位高分子結晶の熱膨張挙動を応用することで、重合度が制御されたオリゴジアセチレン誘導体を固相中で合成する新たな手法を見出した。オリゴジアセチレン誘導体のモノマー分子を架橋配位子として配位高分子結晶中に配列させ、その熱による動的挙動を X 線解析技術によって明らかにし、さらに熱重量-示差熱分析、質量分析及び NMR 測定から結晶内で架橋配位子同士の重合が進行することを示した。また、この結晶内での重合において多孔性配位高分子中の金属イオン種の選択がオリゴジアセチレン誘導体の重合度に大きな影響を与えることを明らかにした。

(3) 多孔性配位高分子結晶の熱分解から形成される金属-カーボン複合構造を利用することで、準安定な結晶相である ϵ 型の窒化鉄ナノ粒子を合成する新たな手法を見出した。カーボンに内包された鉄カーバイド粒子を窒化处理することで ϵ 型の窒化鉄ナノ粒子が生成することを広角 X 線及び透過型電子顕微鏡像より明らかとし、その形成には処理温度の選択が重要となることを示した。特に、本手法により調製された ϵ 型窒化鉄ナノ粒子は電気化学測定から、白金を耐久性の面で凌駕する優れた酸素還元活性を示す事を明らかとした。

本論文は多孔性配位高分子を前駆体として用いた、炭素材料を含む機能性パイ共役系オリゴマーの合成について新しい概念を提唱しており、学術上、実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30年2月1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、(平成31年3月25日までの間)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。

要旨公開可能日： 2018年 4月 1日以降