

京都大学	博士 (工学)	氏名	MA Nattapol (マ ナタポール)
論文題目	Charge Transport in Coordination Polymer and Metal-Organic Framework Glasses (配位高分子および金属-有機構造体ガラスにおける電荷移動に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士論文は、配位高分子 (Coordination polymer) のガラス相を利用した、イオンおよび電子の伝導特性に関する研究をまとめたものである。</p> <p>ガラスは物質の液体状態を冷却することで合成される準安定な相である。物質の種類を問わずガラス相は発現し、そのランダムかつダイナミックな構造、また透明性に基づく多彩な機能を示すことから材料として活用されてきた。金属イオンと配位子が連結して組み上がる配位高分子は多彩な結晶構造を作り、磁性・伝導性・光学特性などの機能が知られてきた。また多孔性を示す配位高分子は金属-有機構造体 (Metal-organic frameworks, MOF) とも呼ばれる。これら研究は主に結晶相を対象に検討が重ねられてきたが、近年その一部がガラス化することが見出され、新たな非晶質材料として注目を集めている。一方、配位高分子ガラスのネットワーク構造を設計し、その物性、特に伝導特性を精密に制御する試みはなされていない。そこで、本研究では配位高分子ガラスの示す様々なイオン、電子伝導性を制御することを主たる目的とした。配位高分子ガラスの一次構造の設計のみならず、マクロスケール特性である粘弾性や光学特性の評価、制御を通し、結晶では難しいイオニクス・エレクトロニクス機能の創出を行った。放射光 X 線を用いたガラス構造解析、固体 NMR など分光を利用したガラス内部の分子運動評価を通し、特性と構造・組成の相関を明らかにした。伝導機能については各種電気化学測定を通し、ガラス固有の伝導機構を明らかにした。本論文はこれらの研究結果についてまとめたものであり、序論及び本論 (五章)、および展望から構成される。以下にその概要を示す。</p> <p>序論では、相転移を示す配位高分子の研究について概観し、その設計指針、特性および課題を述べた。その中でとくに配位高分子のガラス相における電荷移動の課題を解決しうる、物質設計および解析手法を提案し、ガラス由来の電荷移動機能の設計指針と材料応用の可能性を提案した。</p> <p>第一章では、配位高分子を構築する配位子の pKa を好適化することで、高いプロトン伝導性と低い結晶融解温度を併せ持つ結晶を合成した。Zn²⁺と 1,2,3-benzotriazole (pKa 1.6) およびリン酸アニオンの利用により得られる配位高分子結晶は低融点 (114 °C) と低粘度 (42.8 Pa s, 120 °C) を示す。結晶を用いた溶融急冷によりガラスが形成され、高いプロトン伝導度 (8.0 × 10⁻³ S cm⁻¹, 120°C) と柔らかさを併せ持つ伝導体であることを示した。この特性を活かし、無加湿プロトン二次電池の電解質として応用し、100°Cを超える温度域においても良好な界面構築とともに電流を取り出せることを実証した。</p> <p>第二章では、配位高分子ガラスの示すガラス転移点やプロトン伝導度を系統的に制御することを目指し、異なる二種類の配位高分子の融液を混合、冷却することによる混合ガラスの合成法を開発した。Zn²⁺イオンに対し、イミダゾールおよびベンズイミダゾールからなるそれぞれの配位高分子はそれぞれの融液の混合、そして冷却を経て全比率において均一に混合され、得られるガラスはその混合比によって連続的なガラス転移点およびプロトン伝導度を示すことが分かった。また放射光 X 線等から両者が分子レベルで均一に相溶し、結晶化が抑制されていることがわかった。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	MA Nattapol (マ ナタポール)
<p>第三章では、配位高分子の融液が様々な物質を溶解させる特性を利用し、配位高分子と無機酸化物のハイブリッドプロトン伝導体の合成を試みた。代表的なプロトン伝導体である固体酸 CsHSO₄ と Zn-イミダゾール配位高分子との混合においては、共晶融解現象を観測し、均一に混ざりあうとともに、大幅な融点降下現象を確認した。得られた Zn-Cs ガラス複合体は超プロトン伝導性 ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上) に迫る伝導度を示すことが電気化学評価から明らかとなり、また非晶質の構造特性により、プロトン伝導の活性化エネルギーも 0.5 eV を切る小さい値であることを確認した。さらにガラス特有の高い成形加工性により、$10 \mu\text{m}$ を下回る透明な膜を調整できることを示した。粘弾性測定を通し、力学特性も混合の比率に応じて線形的に変化することを見出し、ガラスのマイクロ構造や組成がマクロ特性に強く反映されることを明らかにした。</p> <p>第四章では、第 2 および 3 章で展開した配位高分子融液を用いた複合体の合成手法を拡張し、光に応答してプロトン伝導をスイッチングする配位高分子ガラスの合成と評価を行った。光によって応答するイオニクス材料はイオントロニクスに代表されるデバイス構築において重要である。本検討では Zn-イミダゾールからなる配位高分子の融液において、光応答性に富んだトリス (ピピリジン) ルテニウム (II) 錯体をごく少量添加し溶解、分散させ、ガラスを調整することにより、プロトン伝導度を光学的に制御できることを示した。各種分光や熱分析の解析により、導入された Ru 錯体は光学的に誘導されたプロトン化を起こし、プロトン移動のエネルギー障壁を下げることを明らかにし、その応答性の機構を解明した。また DFT 計算を用いてそのメカニズムの理解を進め、ガラス内部におけるプロトン欠損サイトがその応答性に大きな役割を担っていることを明らかにした。</p> <p>第五章では、電子伝導性の配位高分子ガラスの合成を目標とし、特にプルシアンブルー誘導体を対象とし、そのガラス化と電子伝導性の発現を見出した。プルシアンブルー誘導体はいずれも加熱による融解を示さないため、ボールミルを利用した機械的処理でガラス化を行った。その際、結晶構造をもとにした機械的特性 (ヤング率、ポワソン比、硬度) を計算化学およびシミュレーションから見積もり、FeFe 系の誘導体ではガラス化が困難であること、一方で CuFe 系誘導体はよりヤング率が小さく、機械的処理でガラス化ができることを示した。放射光 X 線、磁気特性、メスバウアー測定等を併用することにより、ガラス中の金属イオンの価数や構造を明らかとした。その結果、ガラス相においても、Fe^{2+/3+} の混合原子価と三次元的な配位結合が多く維持されていることを明らかとした。一方でガラス化に伴うヤング率のさらなる低下が観察され、その特性を利用してセンチメートルサイズのモノリスを一軸プレスで簡便に作成、加工できることも示した。得られたバルクガラスに対して電気化学測定を行ったところ、$10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (室温) の良好な伝導度および半導体特性を生み出していることを明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

不規則な構造を持つガラスにおいて、内部の組成、電荷、分子運動性を制御し、イオンや電子の伝導特性を発現することは長く困難な課題である。本博士論文は、金属と架橋性配位子から組み上がる配位高分子ガラスを用い、プロトンや電子の伝導特性を制御した研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

(1) 金属と配位子の組み合わせを最適化することにより、様々な融解性配位高分子の設計に成功し、それらが示す高プロトン伝導性と成形加工性を両立した。ガラスの成形加工性を司る力学特性は粘弾性測定などを利用して定量化した。そして結晶融解と冷却に伴うガラス化挙動を利用することで良好なヘテロ界面の構築を実現し、電気化学デバイスに利用しうる固体電解質としての高い材料機能を実証した。

(2) 結晶と異なり、ガラスが混合やドーピングなどを通して多彩な組成を取ることを利用し、異種配位高分子のブレンド、配位高分子+無機物、配位高分子+分子性錯体など、多様なハイブリッドの合成手法を開拓した。いずれも放射光 X 線散乱や吸収測定、固体 NMR 等を通して内部構造を明らかにし、物性との相関の理解を進めた。これらハイブリッド化を通してガラス転移やプロトン伝導性の制御を行い、また透明性を活用したイオン伝導のスイッチングも実現した。

(3) 融解を示さない配位高分子結晶において、機械的処理（ボールミル法）の適用によってガラス化できることを明らかにし、電気伝導性を示す配位高分子ガラスの合成を行った。プルシアンブルー誘導体はその結晶構造に立脚した半導体特性を示すが、結晶のボールミル処理によってガラス相を得られることを見出し、放射光 X 線や熱分析によってガラスが結晶と同様の三次元ネットワーク構造であることを確認した。そしてガラス相においても良好な半導体特性が発現することを明らかにした。

本論文は配位高分子ガラスが持つネットワーク構造や相転移現象の特徴を最大限に引き出し、従来のガラス性物質では難しい新たな伝導性物質の設計指針を提案している。その成果は、今後の材料設計に関し基礎的な知見を与えるものであり、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、令和 5 年 1 月 19 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、(2024 年 12 月 31 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。