

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	Lu Jiangfeng
論文題目	Study on Novel Proton Conducting Behavior in Free-Standing Coordination Polymer Membranes (自立型配位高分子膜における特異なプロトン伝導挙動に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>Porous coordination polymers (PCPs) or metal-organic frameworks (MOFs) have been widely studied as a new type of proton conductors owing to their crystallinity, designability, and high porosity which are important factors to control proton conductivity because one can introduce diverse functional groups into their framework to achieve the desired performance. Research on proton-conducting CPs is not limited to improving proton conductivity but also exploring unique proton-conducting behavior. The unique conduction behavior includes unidirectional and stimuli-responsive proton transport and the retention under special conditions, which dramatically broaden the application of CPs in the protonics field. However, most studies on proton-conducting CPs have been carried out in the crystalline and pellet forms, which significantly limit the practical application of CPs due to their fragile nature. This thesis aims to achieve the unidirectional proton transport and explore the proton transport maintained against the mechanical stress using flexible free-standing CP membranes. The author applies porphyrin-based CPs with two-dimensional (2D) structure, because the 2D CPs with a higher specific surface area have the prominent advantage of being suitable for protonic applications such as fuel cells and hydrogen sensors. The author fabricated the heterogeneous membrane with a hydroxide ion-conducting membrane to achieve a unidirectional proton transport driven by the pH gradient. It should be noted that the all-solid-state proton rectifier can effectively prevent the liquid leakage. In addition, the author investigated the proton-conducting property of the free-standing membranes under applied bending stress.</p> <p>Chapter 2. High-Performance All-Solid-State Proton Rectifier Using a Heterogeneous Membrane Composed of Coordination Polymer and Layered Double Hydroxide</p> <p>This part focuses on the fabrication of all-solid-state proton rectifier by the facile mechanical lamination of two free-standing membranes; namely, a proton-conducting CP, $\text{Cu}_2(\text{CuTCPP})$ (H_2TCPP: 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin), and hydroxide ion-conducting layered double hydroxide (LDH), $\text{Mg-Al-LDH}(\text{NO}_3)$. The I-V characteristics of the heterogeneous membrane provide a rectification ratio as high as > 200 at $25\text{ }^\circ\text{C}$ under 90% RH, which is the highest recorded value among the all-solid-state proton rectifiers. In addition to the remarkable performance under solvent-free conditions, the present heterogeneous membrane has the potential to modify and control the water permeability, H^+/OH^- mobility, and $\text{p}K_a$ in the pores, which noticeably affect the rectifying</p>			

behavior, by selecting components such as metal ions and organic linkers. These results will open the way for the exploration of new and more advanced all-solid-state proton rectifiers through rational design.

Chapter 3. Robust Proton Conduction against Mechanical Stress in Flexible Free-Standing Membrane Composed of Two-Dimensional Coordination Polymer

The author fabricated a highly flexible free-standing membrane composed of 2D CP, $\text{Cu}_2(\text{NiTCPP})$. The membrane was highly oriented and excellent mechanical properties by virtue of weak interlayer interactions of van der Waals type. The proton conductivity of the membrane remains almost unchanged even by applying bending stress. The proton-conducting properties, as well as the structural features, in different bending states strongly indicate that proton-conducting pathway through the hydrogen bonding network is kept intact during the bending operation. This is the first study to demonstrate the robust proton conduction of 2D CP against the applied bending stress.

Chapter 4. Proton Conducting Behavior in Flexible Coordination Polymer Free-Standing Membranes

To expand the research scope of flexible proton-conducting CPs, the author investigated the proton-conducting behavior of free-standing membranes composed of 2D porphyrin-based CPs with different metal ions; namely, $\text{Cu}_2(\text{NiTCPP})$, $\text{Cu}_2(\text{CuTCPP})$, and $\text{Cu}_2(\text{ZnTCPP})$. The membranes were highly oriented and had excellent mechanical properties owing to the weak interlayer interactions of van der Waals type. The σ value of the $\text{Cu}_2(\text{NiTCPP})$, $\text{Cu}_2(\text{CuTCPP})$, and $\text{Cu}_2(\text{ZnTCPP})$ membrane reached 4.53×10^{-5} , 2.00×10^{-5} , and 4.73×10^{-5} S cm^{-1} at 45 °C and 98% RH conditions, respectively. It is possible that the different conductivities are attributed to the different coordination ability of water molecules to the central metal ion of porphyrin molecules. This is the first study to fabricate a series of flexible CP free-standing membranes. The prominent advantage of the present membranes for future flexible protonic devices is the fabrication free from any substrate and the excellent bending stability even without blending with the polymer matrix.

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、金属ポルフィリンから成る二次元 (2D) 配位高分子 (CP) を対象に、プロトンが一方向輸送するプロトン整流機能ならびに外力印加下においても伝導性を保持するプロトン伝導体の開発に取り組んだ。前者については水酸化物イオン伝導性層状複水酸化物 (LDH) とのヘテロ接合膜によるプロトン整流性の実現、後者については湾曲状態においても優れたプロトン伝導性を示す自立型メンブレンの開発に成功した。

まず申請者は、パドルホイール型Cu₂ユニットが四座配位子Cuポルフィリンで架橋された2D CPナノシートから成る高配向性自立型メンブレンを開発し、これをLDH自立型メンブレンと組み合わせることによりヘテロ接合膜を作製した。各メンブレンのみで観測された対称的なI-V曲線とは異なり、このヘテロ接合膜は非対称なI-V曲線を示し、相対湿度 (RH) 90%下での整流比 (= 順方向の電流値/逆方向の電流値) は200以上であった。再現性についても確認しており、試作した7個のヘテロ接合膜うち5個が200以上の整流比を示した。これまで、プロトンならびに水酸化物イオン伝導性ポリマーを用いて全固体プロトン整流機能が数例報告されているが、本研究は高い整流比のみならず優れた設計性を有するCPを用いたという点において非常に意義深い成果である。

層間が弱いvan der Waals力で結合している上記CPから成る2D集合体は、優れた曲げ耐性を有することが期待される。そこで申請者は、中心金属種の異なる金属ポルフィリン (M = Ni, Cu, Zn) から成るCPの高配向性自立型メンブレンを開発し、いずれにおいても優れた曲げ特性 (曲げ半径: 1 mm以下) ならびに20回以上の繰り返し曲げ耐性を有することを確認した。

さらに申請者はフレキシブルな燃料電池や種々センサーへの応用を指向して、Niポルフィリン含有CPから成る自立型メンブレンを湾曲状に曲げた状態 (曲げ半径: 3.8 mm, 5.3 mm) での交流インピーダンス測定を行った。プロトン伝導度は湾曲状態に依存しないことを見出し (98% RH下で、伝導度は $1.2 \sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (45 °C)、活性化エネルギーは0.21~0.23 eV)、20回以上の繰り返し曲げ試験後もプロトン伝導度は保持されることを見出した。ポリマー等に分散させず、設計性の高い2D CPのみから成る高曲げ耐性プロトン伝導性自立型メンブレンの開発は、上記応用展開を念頭に置いた物質開発研究の進展に重要な指針を与えるものである。

以上述べたように、申請者は2D CPを研究舞台として、高配向性自立型メンブレンを利用した高性能全固体プロトン整流機能、ならびに優れた曲げ耐性を有するプロトン伝導膜を開発した。これらの成果は、CPを用いた物質化学の分野において、応用展開の新たな可能性を見出しただけでなく、分子設計を基軸に置いたプロトン輸送特性研究の新しい局面を切り開くものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認めた。また、令和5年7月10日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、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。

要旨公表可能日: 年 月 日以降