

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                |    |                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 博士（工学）                                                                                                                         | 氏名 | 陳 文倩（Chen Wenqian） |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Studies on the Order-To-Disorder Transition of Coordination Polymers for Ionic Conductivity(秩序—無秩序型転移を示す配位高分子結晶のイオン伝導機能に関する研究) |    |                    |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、金属イオンと架橋性配位子が連結して構築される配位高分子結晶において、構造の秩序の変化を利用した固体イオン伝導機能に関する研究をまとめたものである。一般的に結晶では有機、無機を問わず、原子あるいは分子が空間的に密に配置され、構造内部で分子やイオンが動く現象は少ない。しかし例えば構造の秩序（周期性）がある程度低下した系：液晶や柔粘性結晶などにおいては、様々な動的な機能が見出され、材料展開にまで至っている。すなわち固体一般においてその構造周期性を制御し、機能に繋げるアプローチはながく重要な課題であった。</p> <p>配位高分子結晶とは様々な金属イオンと架橋性配位子からなる無機—有機複合体である。これまでその多彩な結晶構造の制御により、ガス吸着、不均一触媒、磁気特性、光学特性などが精力的に研究されてきた。しかしこれら結晶の構造秩序に着目し、あえて秩序を低下させることによって機能を得る、という研究は非常に限られていた。それは低秩序相の構造解析が困難であること、また上記機能の追求においては低秩序である必要性がなかったためである。</p> <p>本博士論文では様々な手法により配位高分子の結晶構造の秩序を制御し、それらの構造を明らかにするとともに、機能として特にイオン伝導特性について述べている。結晶構造の解明が重要視される配位高分子の化学において秩序を低下させることは一般的に忌避されるが、あえてそこに踏み込んで新たなイオニクス機能の発現を狙い、その結果、プロトン伝導特性においては実用に十分資する伝導度を獲得し、また新たに配位高分子からなるガラス相などの新規発見につながった。いずれも錯体化学、材料化学的観点において興味深い成果である。</p> <p>本論文は序論と本編五章から構成されている。序論ではイオニクス材料の設計において、固体構造中のディスオーダー現象が重要であることが例示されている。そして金属イオンと架橋性配位子からなる配位高分子結晶が取りうるディスオーダー構造と機能の歴史の俯瞰、および現在考えられているディスオーダー構造の分類について述べている。さらに結晶中の動的特性をより幅広くとらえた時に現れるであろう相転移について紹介しており、このような熱挙動が配位高分子結晶においてどう発現し、どのように固体イオニクス機能に関与するかについてまとめている。</p> <p>第一章では高次の結晶構造を合成する際に良く用いられる有機テンプレートに着目し、プロトン性の有機テンプレートを三次元的無機骨格に配置させることによって、配位結合性の無機骨格と有機テンプレートとの三次元水素結合ネットワークを構築した。そしてこの複合体は高い熱安定性と安定した高プロトン伝導性を両立する特性を有することを明らかとした。また X 線から得られる結晶構造は高い構造秩序を有するが、内部におけるプロトンの高い運動性を固体 NMR で評価した。この結果より、X 線では観測できない動的イオンの存在とその制御についての知見が得られた。</p> <p>第二章では、配位高分子の相転移の制御を目的とし、秩序—無秩序転移を構造中に示す配位高分子結晶の合成を行った。配位性のアニオンを有するイオン液体を用いることにより、Zn<sup>2+</sup>イオンとその架橋性アニオン配位子からなる一次元鎖構造を合成し、その対カチオンが温度によって顕著な秩序—無秩序結晶相転移を示すことを明らかとした。DSC 測定から本相転移は可逆的であり、全体の結晶構造は大きく変化していないことが示された。また内部のカチオンは非常に嵩高いながら、相転移温度以上では十分な等方性を有した運動をもつことが示された。本結果から低次元の配位高分子結晶</p> |                                                                                                                                |    |                    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |        |    |                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----|--------------------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 博士（工学） | 氏名 | 陳 文倩（Chen Wenqian） |
| <p>系において、有機物に見られるような柔粘性挙動が得られることを見出した。この動的特性は誘電機能などへの展開が期待される。</p> <p>第三章では、前章までの知見に基づき、配位高分子の内部における無秩序性を制御し、高いプロトン伝導度の獲得を目的とした。<math>\text{Cu}^{2+}</math>イオンとイミダゾールからなる配位高分子は合成直後、高い結晶性として得られるが、この結晶相は水素結合のため全くイオン伝導特性を示さない。この結晶を加熱処理することによって、配位高分子の一次元鎖構造自体は不変であるが、その集積構造に無秩序性を加える事ができ、その結果 <math>10^{-2} \text{ S cm}^{-1}</math> という極めて高いプロトン伝導性を有する材料を得た。配位環境の不変性については XAFS 測定から明らかとし、非晶質状態における高いプロトン伝導は内部のイミダゾールの運動性増大であることを固体 NMR より明らかとした。この成果はこれまで絶縁体であり材料として興味を持たれていない数多くの配位高分子を非晶質化することによってイオン伝導体へ変えられることを示している。</p> <p>第四章では配位高分子の非晶質相に関連し、代表的な非晶質相材料のひとつであるガラスについての合成的基礎検討を行った。配位高分子の非晶質構造を用いた機能発現自体世界的に見ても例が少なく、さらにガラス相の研究はほぼ皆無である。本章では <math>\text{Cd}^{2+}</math>イオンとトリアゾール、リン酸から構成される二次元レイヤー型配位高分子の結晶を合成し、そのガラス化を検討するとともに、機能の向上を目的に行った。配位高分子のほとんどは熱することにより液相を介さず構造が不可逆的に崩壊するため溶液冷却によるガラス化は不可能であるが、乾式ボールミル処理を行うことによって、本結晶がガラス化することを明らかとした。DSC や電子顕微鏡などを用い安定なガラス相であることを確認し、またガラス相が結晶相と比べて数桁もプロトン伝導度が高いことを明らかとした。結晶構造で見られる二次元構造自体は大部分保たれており、局所的な歪みによってガラス化が誘起される。固相におけるガラス化は他の配位高分子にも幅広く検討でき、これまでは難しかった光学特性などへの機能展開につながる。</p> <p>第五章では、第四章で合成した <math>\text{Cd}^{2+}</math>とトリアゾール、リン酸からなる二次元配位高分子のガラス化挙動を連続的に制御するため、試料中における金属固溶の検討を行った。<math>\text{Cd}^{2+}</math>からなる結晶と同形の結晶を <math>\text{Zn}^{2+}</math>イオンによって合成し、それら二つの結晶を任意の割合で固相によって接触、反応させることにより、<math>\text{Cd}^{2+}</math>イオンと <math>\text{Zn}^{2+}</math>イオンが均一に系中に分布した固溶体配位高分子の合成に成功した。またこの固溶によって、第四章で検討したボールミルを用いたガラス化の挙動を制御できることを示した。特にガラス化する反応条件、ガラス転移点、結晶化点などが固溶率によって連続的に変化することから、試料の力学的特性もこの固溶によって変化していることが示唆される。この成果は例えば高いイオン伝導相を幅広い温度領域に渡って保持するに当たり、少量の金属固溶などの手法によって可能とする。多くの配位高分子の特性を固相合成によって変化できる可能性を示した。</p> |        |    |                    |

|     |                        |
|-----|------------------------|
| 氏 名 | 陳 文倩<br>(Chen Wenqian) |
|-----|------------------------|

(論文審査の結果の要旨)

結晶の構造をもとにその構造秩序を制御することは液晶などに見られるように機能発現において重要である。本論文では配位高分子の様々な結晶構造をきっかけとし、多彩な手法でその構造秩序を低下させることによる機能発現を行った。そして得られた構造とイオン伝導特性との相関も明らかとした。得られた主な成果は次のとおりである。

(1)  $\text{Zn}^{2+}$ イオンからなる無機骨格の合成時において、プロトン伝導特性を有する有機テンプレートを共存させることにより、無機構造の内部にそれらが組み込まれ、その結果高い熱安定性を有するプロトン伝導特性を見出した。通常合成時に入るテンプレートは除かれるが、本章ではそれらがイオニクス機能に有用であることを指し示した。

(2) 配位高分子中の構造秩序低減を目指すため、より相互作用の弱いイオン液体に着目し、骨格合成を行った。アニオンに架橋性のものを使うことで骨格を合成し、カウンターカチオンとしてはいったアンモニウムカチオンがある温度で急激な相転移を示すことがわかった。DSCなどの熱測定から高温時はカチオンが高い運動性を有していることを示した。

(3) 第二章で得られたゲストのディスオーダーの特性をより高めるため、配位高分子骨格自体の秩序低減を狙い、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンからなる一次元配位高分子の合成を行った。合成直後はイオン伝導を示さないが、過熱することによって高いディスオーダーを発現し、その結果  $10^{-2} \text{ S/cm}$  を超える高いプロトン伝導を示すことがわかった。

(4) アモルファス相の配位高分子を検討してゆくなかで、その一種であるガラス相の配位高分子の報告はほぼ皆無であることに着目し、ガラス相配位高分子の合成と解析を行った。ボールミル処理や圧力処理をすることにより、配位高分子ガラスの合成に成功し、そのプロトン伝導特性は結晶相と比べ二桁以上も高いことを確認した。

本論文は配位高分子結晶を基にした秩序制御が機能発現、材料設計に必須であることを多彩な例で提示しており、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8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： 2015年 10月 1日以降