

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	板倉 智也
論文題目	Synthesis and Characterization of Proton Conducting Coordination Polymers Working under Low-humidity Condition (低湿度環境で作動するプロトン伝導性配位高分子の合成および評価)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、プロトン伝導性を有する配位高分子のイオン伝導特性、セル特性、熱安定性、および構造転移による配位高分子形成メカニズムについて記述しており、全体6章から構成されている。配位高分子は構造多様性と設計自由度の高さから、ガス貯蔵、分離、触媒機能に関する研究が盛んに行われている物質群であり、イオン伝導は近年最も注目を集めている機能の一つである。固体内のイオン伝導は構造ダイナミクスと深く関わっており、配位高分子は従来の有機、無機材料にはない特異的な骨格運動性を有するため、新しい伝導体の創出が期待される。また機械特性において柔軟性を有する配位高分子は、電気化学デバイス化で重要な緻密膜化、有効な電極界面形成に対して高いポテンシャルを備えている。 配位高分子にプロトン伝導性を付与するためには、細孔内へプロトンキャリア分子を内包させる方法が一般的である。報告されている研究の多くは、代表的な水を媒体とするもので、高湿度、80℃以下の環境で機能するものが一般的であった。一方、低湿度あるいは無加湿、100℃以上の環境下でのプロトン伝導は、応用上のメリットが大きいにも関わらず報告例が少なく、プロトン伝導性、安定性に対する材料設計指針が確立されているとはいいがたい。今回、低湿度あるいは無加湿環境で機能する様々なプロトン伝導性配位高分子に対して、高イオン伝導性、高安定性、アモルファスへの展開について検討した。 第一章では、プロトン伝導体と燃料電池応用に関する背景、技術課題について述べるとともに、プロトン伝導性配位高分子の特徴、研究動向を述べている。そしてそれら背景を踏まえた、プロトン伝導体材料開発のアプローチについて述べる。 第二章では、配位高分子細孔内へのLiClの導入により低湿度環境におけるプロトン伝導性が著しく向上することを見出した。本研究では、Ca²⁺と四角酸からなる一次元細孔をもった配位高分子に対し、LiClによるpostsynthesis法で細孔を修飾した。HとLiのそれぞれの核に対するパルス磁場勾配NMRの結果、プロトン伝導性の向上は同じ細孔内のLiの運動に支持されており、さらに細孔内水分子の含有量増加によって引き起こされることを明らかにした。本postsynthesis法による細孔修飾技術は、低湿度環境のプロトン伝導性向上に有効であることが示された。 第三章では、配位高分子の構造欠陥を利用した新たな無加湿プロトン伝導体について記述している。亜鉛とリン酸イオン、トリアゾールからなるプロトン伝導性配位高分子に存在するリン酸イオン(H₂PO₄⁻)サイトの欠陥に、異種プロトンキャリア(H₃PO₄、H₂O)を導入した。固体NMR、XAFS、XRD、元素分析を駆使し、欠陥に導入されたキャリアがプロトン伝導パスを拡張し、プロトンの運動性を向上させていることを明らかと			

京都大学	博士（工学）	氏名	板倉 智也
した。さらに本材料を電解質に用いた燃料電池セルを構築し、理論値に近い起電力を示すこと、出力が取り出せることを実証した。 第四章では、配位高分子において、高い熱安定性とプロトン伝導パスの形成を両立するための指針について述べている。本研究では、亜鉛、リン酸イオン、5,6-ジメチルベンズイミダゾールを用いたプロトン伝導性配位子分子を合成した。構造解析の結果、一次元のリン酸亜鉛鎖とπ-πスタックした5,6-ジメチルベンズイミダゾールのカラムから構成されており、リン酸亜鉛鎖内に形成された水素結合ネットワークがプロトン伝導パスとなってイオン伝導性を発現し、5,6-ジメチルベンズイミダゾールが各鎖間を複数の水素結合で安定化することによって 190℃という高い耐熱性を実現していることを明らかにした。 第五章では、プロトン伝導性配位高分子の前駆体と、ネットワーク形成における構造転移現象について記述している。本研究では、亜鉛、リン酸、トリアゾールからなる配位高分子に対し、原料溶液をフリーズドライすることによって、結晶とは全くモルフォロジーが異なるアモルファス前駆体を得た。固体 NMR、XAFS、X 線散乱による PDF 解析の結果、本前駆体はネットワーク構造を有しておらず、孤立した亜鉛錯体のランダム集合体であることを明らかにした。またこの前駆体は、従来材料に比べて非常に温和な温度、圧力条件で容易に結晶化し、この過程で四面体四配位から八面体六配位へと亜鉛の配位構造が変化することを明らかにした。 第六章では、新規な結晶性有機カチオン伝導体の合成とその伝導メカニズムについて記述している。硫酸亜鉛からなる配位ネットワークに様々な有機カチオン導入した各種構造体を合成した。この中で、エチルイミダゾリウムカチオンと硫酸亜鉛からなる構造体におけるカチオン伝導は 210℃で 3.8×10^{-3} S/cm という高い伝導率を示した。さらにパルス磁場勾配 NMR にて測定した有機カチオンの拡散係数は、同イオン種を含むイオン液体と同等であり、さらに有機カチオンは結晶性構造体の欠陥を介して伝導することを明らかにした。			

(続紙 2)

氏 名

板倉 智也

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、イオン伝導性を有する配位高分子に対して、構造欠陥を利用した新たな配位高分子の設計方法の確立と、配位高分子の構造形成メカニズムに関する知見を得ることを目標に研究した成果について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) 配位高分子の構造欠陥を利用した、イオン伝導特性向上のための設計手法を確立した。本研究は、固体内イオン伝導現象で重要な役割を果たす構造欠陥という観点を配位高分子へ適用した。配位高分子の欠損サイト、オープンメタルサイトへ電解質成分を導入し、大幅な伝導特性の向上を実現した。またイオン欠陥サイトを利用した有機カチオン伝導体において、イオン液体並みの高速イオン伝導を実現した。本研究は、構造欠陥という新たな設計手法の有効性を示すとともに、配位子分子のイオン伝導ポテンシャルをさらに引き出す可能性を示す結果である。

(2) リン酸、亜鉛、トリアゾールからなるプロトン伝導性配位高分子において、原料溶液をフリーズドライして得られたアモルファス前駆体は、亜鉛の孤立錯体であり、90 度もしくは 2MPa という非常に低いエネルギーで容易に結晶転移することを明らかにした。本研究は、これまで注目されてこなかった配位高分子の前駆体構造、結晶化挙動について解析したものであり、バイオミネラルとの関連について議論するとともに、フリーズドライ法の新規機能性配位高分子合成に対する有効性について示す結果である。

本論文は、プロトン伝導性を有する配位高分子のイオン伝導特性および構造転移による配位高分子形成メカニズムについて論じており、その成果はバルク特性の向上だけでなく、モルフォロジー制御による界面特性、デバイス化プロセスへの展開が期待できるのもで、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 28 年 12 月 20 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。