

氏 名 TAO Shanshan

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1960 号

学位授与の日付 平成29年9月28日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Design and Synthesis of Ion-Conducting Covalent Organic Frameworks

論文審査委員 主 査 教授 平本 昌宏
教授 山本 浩史
准教授 正岡 重行
准教授 西村 勝之
教授 古庄 義雄 滋賀医科大学
教授 江 東林
北陸先端科学技術大学院大学

論文の要旨

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

Covalent organic frameworks (COFs) is a new type of crystalline porous polymers which enables precisely atom integration of organic units in long range ordered structures with periodic skeletons and extend regular channel. The geometry and dimension of building blocks can be precisely designed and controlled to direct topological evolution of structural periodicity. Various organic building blocks and topology schemes make COFs a promising material platform for structural and functional designs. Because of their features, COFs have demonstrated promising adhibition in different fields, such as gas storage, separation, catalysis, and semiconductor. However, the proton conduction based on COFs has not been deeply researched. Proton-conducting material is of significance for fuel cell. So the development of new variety of proton-conducting materials is one important item in fuel cell technology, especially for the probing of high temperature polymer exchange membrane. Because high temperature could occur rapid kinetics, enhance the tolerance of Pd catalyst to carbon monoxide. At the same time the operating temperature could be greater than 100 °C, the byproduct becomes steam and water management becomes less critical in cell design, which could greatly reduce the cost of fuel cells. COFs have shown high thermal stability up to 400 °C without decomposition under N₂ atmosphere.

As an alternative to the customary nafion as proton-conducting membrane, porous materials have appealed great attention due to their capability of making small micropores that could interact with protons and has the potential to facilitate proton conduction across the pores. In this thesis, I focused on the design and synthesis of mesoporous COFs for ion transport.

In chapter 1, I summarized the chemical development of COFs developed in recent years. I illustrated the design principle based on unlike topology diagram, the diversity of building units, the variety of linkages and reaction conditions. I further summarized the major progress in a field of functional exploration, and summarized the COFs used for proton conduction.

In chapter 2, I devised and synthesized the stable, crystalline, and mesoporous covalent organic frameworks. The reaction conditions including the chemical and thermal stabilities were researched. The crystal structures and porosities were disclosed by using various analytical methods.

In chapter 3, I developed the COFs for conduction using organic heterocycles as proton carriers. Especially, triazole and imidazole were employed and served as high temperature proton carriers and loaded to the mesoporous COFs' channels. I investigated the proton conductivity using impedance spectroscopy. As a result, at 130 °C , the proton conductivity of triazole-loaded COF was as high as $1.1 \times$

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

$10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, while that of imidazole-loaded COF was $4.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. The data were two orders of magnitude higher than those of microporous material thus far reported. The low activation energy suggests a Grotthuss-type hopping mechanism for proton conduction through the 1D mesoporous channels of COFs. These results are remarkable and indicate the great potential of mesoporous frameworks act as a platform for proton conduction.

In chapter 4, I designed and synthesized stable COFs with mesoporous that named TPB-DMTP-COF and TAPB-DMPTA-COF, they were employed and show the function of as proton conduction based on phosphoric acid. These COFs exhibited a typical type-IV nitrogen sorption isotherm, which is characteristic of mesoporous materials. TPB-DMTP-COF and TAPB-DMPTA-COF exhibited Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas of 2072 and 2894 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively. The pore size distribution profile revealed 3.26 nm pore size for TPB-DMTP-COF and 3.36 nm for TAPB-DMPTA-COF. The pore volume were 1.34 and 1.60 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the TPB-DMTP-COF and TAPB-DMPTA-COF, respectively. The high pore volume of the two COFs enable the loading of proton carriers H_3PO_4 (PA) at high content. The proton conductivity of PA@TPB-DMPT-COF at 100 and 120 $^\circ\text{C}$ was 2.95×10^{-3} and $1.96 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, respectively. Both the data are the highest among the porous material. Particularly, PA@TAPB-DMPTA-COF at 160 $^\circ\text{C}$ achieved the proton conductivity as high as $1.91 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. These results suggest a great potential for COFs for applications in fuel cells.

In chapter 5, I designed and synthesized a series of larger pore TPB-TMDPDA-COF and TMQPDA-PyTTA-COF for proton conduction. The former COF has the pore volume of 1.31 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and exhibits a high proton conductivity up to $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ using imidazole and triazole as proton carriers.

In chapter 6, I designed and synthesized COFs with polyelectrolyte unit on pore walls by using pore surface engineering pattern and stable COFs as a precursor. The OH^- -appended COFs exhibited high OH^- conduction. Detailed studies show that the OH^- conduction is mediated through the hydrogen-bonding network.

In chapter 7, I summarized the results of this work and show the perspective of COFs for ion transport.

本論文では、骨格および細孔の分子設計を行い、一連の安定な骨格構造を有する共有結合性有機骨格構造体を合成した。有機プロトンキャリアおよびリン酸を細孔に導入し、細孔内でのイオン伝導機構を解明するとともに、高速水素イオン伝導体を構築した。また、共有結合で有機電解質を細孔に導入し、高速アニオン伝導体の合成に成功した。

第一章はこれまでの共有結合性有機骨格構造体の設計、合成戦略および機能開拓を中心に記述している。第二章は安定な骨格を有する共有結合性有機骨格構造体の構築について記述している。イミン結合で共有結合性有機骨格構造体を合成し、粉末X線構造解析をはじめ、種々の分析法を用いて構造を同定した。さらに、種々の有機溶媒、塩酸および塩基下での安定性を検討し、化学的に安定な骨格構造の合成に成功した。第三章はイオンキャリアとしてイミダゾールとトリアゾールを細孔に導入し、1次元多孔構造をベースとした水素イオン伝導体の構築について記述している。得られた複合体に対して、電気インピーダンス測定から水素イオン伝導度を検討した。その結果、これらの共有結合性有機骨格構造体は130 °C下での伝導度が $4.57 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ に達したことを明らかにした。さらに、温度依存性から水素イオン伝導の活性化エネルギーが0.2 eVであることが分かった。このことから、細孔内ではイミダゾールとトリアゾールは水素結合ネットワークを形成し、水素イオンはホッピングすることで伝導していることを突き止めた。従来のミクロン構造体と比べて、水素イオン伝導度が2桁も高くなっており、サイズの大きなメソポラス構造がイオン伝導に適していることを突き止めた。第四章は水素イオン源としてリン酸を細孔に導入し、高温下で働く水素イオン伝導体の構築について記述している。これらのリン酸複合体は160 °C下で $1.9 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ という極めて高い伝導度を達した。細孔内にはリン酸が水素結合ネットワークを形成し、水素はこのネットワークを介して高速移動していることが分かった。第五章は細孔サイズの大きな共有結合性有機骨格構造体の設計と合成について記述している。トリフェニレンベンゼンを頂点として用い、細孔サイズが3.8 nmの六角形共有結合性有機骨格構造体を合成した。イミダゾールを細孔内に導入し、その水素イオン伝導特性を検討した。その結果、イオン伝導度は細孔容積に依存していることを突き止めた。第六章は有機電解質を細孔表面に導入し、細孔内におけるアニオン伝導体の構築について記述している。共有結合を用いて電解質を細孔内に固定し、カウンターイオンとしてヒドロキシアニオンを導入した。その結果、ヒドロキシアニオンが高速伝導できることを突き止めた。第七章は全体のまとめと展望について記述している。

以上のように、本論文では、共有結合性有機骨格構造体の骨格および細孔構築を通じて、イオン伝導機構を解明するとともに、種々の高速イオン伝導体の構築に成功した。審査において Tao 氏の研究に対する情熱と努力も伺われた。新奇な共有結合性有機骨格構造体の合成と機能の開拓を通じて、新しいイオン伝導性物質を創出したことで、国際的にも高い水準の研究であると判定できる。以上の理由により、審査委員会は出願論文が博士（理学）の授与に値すると全員一致で判断した。