

氏 名 XU Qing

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1980 号

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 23 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 Covalent Organic Frameworks for
Electrochemical Energy Storage and Conversion

論文審査委員 主 査 教授 平本 昌宏
教授 横山 利彦
准教授 中村 敏和
准教授 鈴木 敏泰
教授 古庄 義雄 滋賀医科大学 医学部
教授 江 東林 北陸先端科学技術大学院大
学 先端科学技術研究科

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

Covalent organic frameworks (COFs) as a unique class of crystalline porous polymers, enables precise integration of organic building blocks into structures that establish skeletons and ordered channels. One significant feature is that their designable structure can be obtained from the geometry and dimension of the building blocks. In addition, their pore channels can be further functionalized with varieties of groups based on topological design and pore surface engineering. Especially, the designable skeletons and pores have been developed into a broad diversity of properties, and are used in chemical sensors, charge separation, charge carrier transport, ion conduction, and catalyst. My study focuses on the design and synthesis of novel COFs for exploration of their potentials in electrochemical energy storage and conversion by developing outstanding electron and ion conducting functions.

In chapter 1, I summarized the field of COFs. I illustrated the design principle, the diversity of building blocks, and the availabilities of linkages. I also outlined the progress of COFs in electrochemical energy storage and conversion devices, including capacitors, lithium-ion batteries, lithium-sulfur batteries, and fuel cells. And I also reviewed the recent progress about the synthesis of COF-derived carbons, that target for supercapacitors, catalysts, and electrochemical catalysts.

In chapter 2, I described a general strategy for converting conventional COFs into functional carbons based on template pyrolysis. COFs were grown as a shell on crosslinked polymer spheres to form a thickness-tunable core-shell structure. This unique structure makes a synergistic structural effect to produce carbons which possess conductivity, microporous structure and heteroatom density, which are attractive in energy storage. The obtained capacitors achieve exceptional capacitance at different current densities (411 F g^{-1} at 0.5 A g^{-1} and 287 F g^{-1} at 1 A g^{-1}), high-rate charge and discharge, and stable performance over 10000 cycles.

In chapter 3, I demonstrated a methodology to synthesize an ideal electrochemical catalyst in oxygen reduction reactions by combining two strategies: the use of COFs as a carbon-precursor and the development of a suitable template to guide the pyrolysis. This methodology results in carbon layers that possess high conductivity, hierarchical porosity and abundant edges. The prepared carbon layers work as catalysts for oxygen reduction reactions and exhibit superior performance, with exceptional onset (about 0 V vs Ag/AgCl) and half wave potentials of -0.11 V , and high limit current density of 7.2 mA cm^{-1} . The results are superior to the state-of-the-art Pt-based catalysts and reveal novel materials platform based on COFs for designing catalytic energy conversion systems.

In chapter 4, I demonstrated design and synthesis of all solid lithium electrolytes

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

based on 2D COFs in which the one-dimensional pore channels are functionalized with oligoethylene oxide chains which have formed a pre-organized pathway for lithium ion conduction. The targeted COF (TPB-BMTP-COF) was synthesized by condensation of 1,3,5-tri(4-aminophenyl) benzene (TPB) and 2,5-bis((2-methoxyethoxy) methoxy) terephthalaldehyde (BMTP). The COF exhibits a high Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface of $1750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, with the corresponding pore volume and pore size of $0.96 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and 3.0 nm , respectively. More importantly, the COF is stable until $300 \text{ }^\circ\text{C}$ under nitrogen. The COF enables to load of lithium sources within the pore channels to obtain complexes, which exhibited ionic conductivity of the complexes is as high as $6.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at $100 \text{ }^\circ\text{C}$. The complexes shows excellent cyclic stability to retain a high conductivity after 24 h continuous operation at $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

In chapter 5, I described the design and synthesis of series of solid electrolytes based on COFs by pore surface engineering methods. The designable frameworks possess short ethylene oxide chains that are linked by click reactions. The short chains on the pore walls retain high motion flexibility that can facilitate ion transport along the 1D channels. And the COFs allow for the precise tune of and control over the length and content of chains on the pore walls. The designed COFs, upon load of lithium ions, work as electrolytes that promote lithium ions transport fast along the 1D channels. The results demonstrate the greatly importance of ordered channels and ordered electrolyte sites in facilitating ion conduction.

In chapter 6, I summarized this research work and exhibited the perspectives in energy storage and conversion based from COFs.

本論文では、共有結合性有機骨格構造体を設計し、熱分解してヘテロ原子がドーピングした多孔性炭素を合成できるテンプレート手法を開拓し、優れたエネルギー貯蔵能やエネルギー変換能を有することを見いだした。さらに、テーラーメイドで細孔環境を構築し、高速リチウムイオン伝導が可能な多孔性イオン伝導体の開拓に成功した。

第一章は共有結合性有機骨格構造体の設計戦略と合成反応を総括し、エネルギー貯蔵やイオン伝導を中心とした機能開拓について記述している。第二章はテンプレート法を用いて、共有結合性有機骨格構造体からヘテロ原子を含有する炭素材料の合成と機能開拓について記述している。球状のポリマー微粒子をテンプレートとして用い、その外表面に共有結合性有機骨格構造体を成長させ、コア・シェル構造を有する球状複合体を合成する手法を開拓した。外表面に位置する共有結合性有機骨格構造体の厚みを制御することにより、一連の異なるコア・シェル比を有する複合体の合成に成功した。これらの複合体を熱分解して得られた球状炭素材料は電気伝導性と多孔性を持ち合わせており、優れた電気エネルギー貯蔵能を示した。この場合、高い電気容量を有するとともに、1万回も繰り返して充放電できることを明らかにした。第三章はフィチン酸をテンプレートとして用いて、共有結合性有機骨格構造体を熱分解して2次元炭素材料の合成と機能開拓について記述している。この場合、得られた2次元炭素材料は窒素などのヘテロ原子の含量が高く、金属フリーの触媒として機能することを見いだした。特に、酸素還元反応において、従来の白金触媒よりも優れた触媒機能を有することを突き止めた。第四章は共有結合性有機骨格構造体のチャンネル構造を設計し、リチウムイオン伝導体の合成と機能開拓について述べている。チャンネル壁にエチレンオキシド鎖を導入し、リチウムイオンを共存させ、1次元チャンネルにおいて電解質ネットワークが形成できることを見いだした。詳しい検討から、電解質ネットワークを介して、リチウムイオンの伝導率が1000倍も向上されることを明らかにした。第五章はチャンネル構造の高度機能化を目指して、エチレンオキシド鎖を高密度で導入する手法を開拓し、多孔性イオン伝導体の分子設計および機能発現について記述している。エチレンオキシド鎖の長さや密度を制御する手法を開拓し、一連のイオン伝導体を合成した。これらのイオン伝導体は従来の系と比べて、イオン伝導率が3000倍も向上できることを明らかにした。第六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分子設計を通じて、熱分解による種々の炭素材料を開拓するとともに、優れたエネルギー貯蔵能や触媒機能を有することを見いだした。さらに、1次元チャンネル構造を制御してつくることで、これまでにない多孔性イオン伝導体の構築に成功した。審査において Xu 氏の研究に対する努力と深い理解が伺われた。新奇な炭素材料の合成と機能の開拓に加え、新しいイオン伝導体を創出したことで、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。