

論文内容要旨 (和文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 平井 裕士



論文題目 電気化学機能を有する金属有機構造体のマイクロ波反応による創製

申請者は、再生可能エネルギーの大規模な変換貯蔵技術への応用に向けて、電気化学的な機能を持った金属有機構造体(MOF)を創出・評価した。また、MOF材料の規則的な多孔質構造と有機分子との複合化による設計自由度の高さに注目すると共に、原料分子の直接急速加熱を可能とするマイクロ波(MW)照射を合成手段とすることで、前記目的を尺度とした新規MOF材料の創出と機能と構造の相関関係の解明を果たした。

第1章では脱炭素社会実現に向けた電力貯蔵の重要性、また地政学的なリスクや希少元素の使用による部材コストの高騰とその影響を回避する手段としてのハイブリッド材料の可能性を論じた。また、混じりあいのスケールと物理状態の違いで定義される、化学結合的、また構造的ハイブリッド材料の双方に注目し、新材料の開発とその電気化学的機能の探索に取り組む重要性についても触れている。一方、主たる材料合成の手段として用いたマイクロ波法がもたらす非平衡局所加熱、またそれに起因するホットスポットの形成が、新規ハイブリッド材料の創出において重要な役割を果たすということにも言及した。

第2章では、亜鉛塩と架橋配位子であるテレフタル酸 (TPA) からなる混合水溶液のMW加熱によるZn-TPA MOFの合成と構造制御法を確立した。前駆体溶液のpH制御により、酸化亜鉛が生成せず、また既知の安定なZn-TPA MOFとは異なる、環上のカルボキシル基が水酸化亜鉛を架橋した層状構造及び組成を有する3種の新規なMOFの作り分けに成功した。MWによる非平衡局所加熱と急速な結晶成長が構造の内部に結晶水を内包した、準安定なMOF構造を与えたと結論付けた。

第3章では前章で合成したZn-TPA MOFの電極作製と電気化学機能評価に取り組んだ。第1章で報告した構造体の内の一種、 $Zn_4(OH)_6(TPA)_3$ の粒子分散液を導電性基板上にドクターブレード法で製膜し、そのレドックス挙動をサイクリックボルタムメトリー、ならびに低電位充放電試験により評価すると、電極バルク中のZnに由来する、MOF粒子全体の顕著な可逆的酸化還元挙動(可逆率90%以上、酸化還元活性率約17%)が示唆された。一方、安定度評価において還元と酸化に伴うMOF粒子の分解、ならびに溶出が確認され、その充放電能を低下させることから、蓄電材料に適合しないことが分かった。

さらに第4章ではレドックスに伴う構造安定性の向上を目的とし、カルボキシ基を分子内に3つ有するトリメリット酸(TMLA)を用いて2種のZn-TMLA MOFを合成、ならびにその物性を評価した。電解により、TPAと同様、電極バルク中のZnに由来する可逆的酸化還元挙動が観測された。しかしながら、酸化還元に伴い、TMLAの脱離を伴う組成、および結晶構造の過渡的な変化が引き起こされるために可逆率が低下したため、ベンゼンカルボン酸をリンカーとしたMOFがレドックス材料として不適であると結論づけた。

そこで第5章ではレドックス活性分子をリンカーに用いた新規MOFの合成とその電気化学機能の評価を報告した。有機リンカーには、高い電子受容性と優れたレドックス特性を有するピオロゲンにカルボキシル基を付加させた N,N' -bis(2-carboxymethyl)-4,4'-bipyridinium dibromide(CM₂V)、ならびに N,N' -bis(2-carboxyethyl)-4,4'-bipyridinium dichloride(CE₂V)を、一方のコネクターには軟らかい金属であるCu²⁺を用いた新規MOFを合成した。物性評価により、Cu-CM₂V MOF、Cu-CE₂V MOFはそれぞれ銅をピオロゲンが架橋した構造を取り、多孔質性を有することが明らかとなった。さらに、各試料をバインダーと混合し、スピコートによって製膜した電極の電気化学測定により、Cu-CM₂V MOFはリ

ンカーに由来する可逆的なレドックス応答を示すことが確認された。

上記の結果により、コネクタならびにリンカーの双方にレドックス活性を有するノードを用いることが電子の非局在化、またそれに伴う構造安定化をもたらし、MOF構造にレドックス能を付与するアプローチの一つになることを明らかにした。

第6章では電池や電解装置に用いる立体電極基材の開発を目的とし、高い機械的強度と多孔質性を有するアラミド紙上にAgペーストを塗布、ならびに焼成して得た電極の電気化学機能評価を報告した。焼成条件の最適化により、複数回の折り曲げに耐えうる屈曲性を有し、高い導電性を有する電極の作製に成功した。また、酸素還元機能評価により、銀-アラミド電極は裏面も電極として機能する、いわば浮遊電極としての役割を果たすことが示唆され、表裏双方からの物質輸送が可能、かつ、複雑な成型を実現する電極開発に成功した。

第7章では、MW反応による合成手段と無機有機の双方においてレドックス活性を有する原料選択を行うことで、高い電気化学機能を持ったMOF材料の創出がもたらされると結論付けた。また、アラミド紙電極を始めとする構造的複合材料と組み合わせることで、既存の電極上の不活性部位を低減し、その利用効率を向上させることが可能となり、将来的にエネルギー変換貯蔵技術に応用しうるハイブリッド材料を創出したと総括した。

論文内容要旨 (英文)

年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 平井 裕士



論文題目 Creation of Metal-Organic Frameworks with Electrochemical Functions by Microwave Reaction

The applicant has created and evaluated MOFs with electrochemical functions for conversion and storage of renewable energy. By focusing on the regular pore structure and the freedom of design due to the complexation with organic molecules, and by using microwave (MW) irradiation to enable direct and rapid heating of ingredients, we have created new MOFs and clarified the correlation between function and structure.

In Chapter 1, the importance of electric power storage for the realization of a decarbonized society and the possibility of hybrid materials as ways of avoiding geopolitical risks and component costs due to the use of rare elements are discussed.

In Chapter 2, we established the synthesis and structural control of Zn-TPA MOFs using terephthalic acid (TPA) as a cross-linking ligand by MW heating. It was concluded that the non-equilibrium local heating by MW and rapid crystal growth gave the metastable MOF structure. In Chapter 3, we report on the preparation of electrodes and electrochemical functions of Zn-TPA MOFs, where the reversible redox behavior of the whole MOF particles was observed, but the stability evaluation showed the MOFs were not suitable for energy storage due to the degradation and leaching caused by redox.

In Chapter 4, Zn-trimellitic acid (TMLA) MOFs were synthesized and evaluated, to improve the structural stability, but the reversibility decreased due to transient changes in crystal structure caused by the desorption of TMLA. It was concluded that MOFs with benzenecarboxylic acid are unsuitable as redox materials. In Chapter 5, we evaluated the synthesis of MOFs using viologen derivatives and a transition metal, Cu^{2+} , confirmed the stable redox response derived from the linker. It was found that the combination of inorganic and organic materials with high redox properties is the condition for the structural stability due to the delocalization of electrons. In Chapter 6, the development of three-dimensional substrates for batteries and electrolysis devices is discussed. By coating and sintering Ag particles onto porous aramid paper, we succeeded in developing electrodes with flexibility and the ability to mass transport from both sides. Chapter 7 summarized the results, stating that the MW method and the choice of inorganic-organic redox-active nodes enable the creation of MOFs with high electrochemical functions.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4年 2月 9日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 吉田 司 印
 副査 松嶋 雄太 印
 副査 片桐 洋史 印
 副査 印
 副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名	物質化学工学専攻	氏名	平井 裕士
論文題目	電気化学機能を有する金属有機構造体のマイクロ波反応による創製			
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4年 1月 18日～ 令和 4年 2月 9日	
論文公聴会	令和 4年 2月 9日	場 所	工学部 11号館 未来ホール	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4年 2月 9日	
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)				
<p>本研究は再生可能エネルギーの変換貯蔵を目的とした、電気化学的機能を有する新規な金属有機構造体(MOF)のマイクロ波(MW)加熱反応による創出と機能評価に関するものである。本論文は全7章から構成されている。</p> <p>第1章では電力貯蔵の重要性、また地政学的リスクや希少元素の使用による部材コスト高騰回避手段としてのハイブリッド材料の可能性を論じると共に、規則多孔構造を有する MOF 材料が持つ可能性を過去の研究成果と共に解説した。また、MW による急速均一加熱の優位性をその原理と共に解説した。第2章では、亜鉛塩と架橋配位子となるテレフタル酸(TPA)からなる Zn-TPA MOF の MW 合成と構造制御に取り組んだ。前駆体溶液の pH 制御により、既知の構造体とは異なる組成の3種の MOF の作り分けに成功し、MW による均一な急速加熱により準安定な MOF 構造を与えたと結論付けた。第3章では合成された Zn-TPA MOF 粒子の電極化とその電気化学機能評価に取り組み、可逆的なレドックス挙動を確認した。一方安定度評価において酸化還元に伴う分解・溶出も確認され、電池用材料としては不十分であると結論した。第4章では構造安定性の向上を狙い、トリメリット酸(TMLA)を用いた2種の Zn-TMLA MOF の合成に成功した。しかし酸化還元過程において TMLA の脱離を伴う組成・結晶構造の変化による可逆性の低下が明らかとなった。これら結果より、典型金属である亜鉛をノード、ベンゼンカルボン酸をリンカーとする MOF がレドックス材料として不適であると結論した。第5章ではレドックス活性なビオロゲン誘導体をリンカー、遷移金属 Cu²⁺をノードとする新規 MOF の合成評価に取り組み、安定なレドックス応答を確認した。レドックス性の高い無機有機原料の組合せが MOF の電子の非局在化と構造安定性をもたらす条件であることを明らかにした。第6章では立体電極基材の創出を目的とし、多孔質なアラミド紙への Ag 粒子の塗布焼成により、屈曲性を有し、表裏双方からの物質輸送が可能な電極開発に成功した。第7章では、導電性、イオン交換能、レドックス機能を満たす MOF 材料の創出における、MW 反応の特徴を総括すると共に、これらを満たす原料選択について研究成果を総括した。本研究は電力貯蔵物質としての MOF 材料の可能性を見出すと共に、独自の合成手法の構築に成功している。研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。本研究の内容の一部は申請者を筆頭著者とする2報の国際誌と16件の国際会議で発表済みである。以上の理由から、合格と判断した。なお、本論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>				
最終試験の結果の要旨				
<p>本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は学位論文を中心とした50分の口頭発表、ならびに45分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。</p>				