

# 論文審査の結果の要旨

氏名 砂入 允哉

本論文は 5 章からなる。第 1 章では、本研究の背景として、燃料電池の電解質やプロトンセンサー等で重要な固体中のプロトン移動について、そのプロトン伝導機構、含水固体プロトン伝導体、無水固体プロトン伝導体、酸一塩基系無水有機プロトン伝導体（イミダゾールジカルボン酸系共結晶）他について解説されている。さらに、本研究の目的として、無水有機プロトン伝導体の伝導機構の起源とその機構を明らかにすることが述べられている。具体的には、酸一塩基系有機プロトン伝導体である一連のイミダゾール(Im)ージカルボン酸[コハク酸 (Suc) , グルタル酸 (Glu)、フマル酸 (Fum) ]系共単結晶 (Im-Suc, Im-Glu, Im-Fum) を作製し、その構造と物性を調べ、プロトン伝導性と構成分子の分子配列とプロトン供与能などの「静的」因子との関係、および分子運動などの「動的」因子の影響を明らかにすることが記述されている。

第 2 章では、無水有機プロトン伝導体の単結晶 Im-Suc について、交流インピーダンス測定を行ったところ、圧縮粉末（ペレット）サンプルと異なり、粒界からの外因性寄与のない物質固有の単緩和型プロトン伝導性を明らかにしたことが述べられている。さらに、単結晶 Im-Suc のプロトン伝導性において、2 次元水素結合ネットワーク面内と面間の異方性、また面内でも明確な異方性を観測したことが述べられている。そして、無水プロトン伝導性には、塩基 (Im) と酸 (Suc) 分子間の水素結合、および水素結合ネットワーク構造の「静的」因子が重要であることが記述されている。

第 3 章では、酸一塩基系無水有機プロトン伝導体において、プロトン伝導性とプロトン供与能の相関について述べられている。一連のプロトン伝導体 Im-Suc、Im-Glu、Im-Fum について調べたところ、ジカルボン酸とイミダゾリウム共役酸の酸性度  $pK_a$  の差 ( $\Delta pK_a$ ) が小さいほどプロトン伝導性が高くなったことが述べられている。これは、 $\Delta pK_a$  が小さいほど、酸と塩基間のプロトン移動の障壁が低くなることを示しており、構成酸と共役酸分子間の小さな  $\Delta pK_a$  は、無水プロトン伝導性を達成するための重要なもう 1 つの「静的」因子であることが記述されている。

第 4 章では、第 2 および 3 章で説明した「静的」因子に加えて、イミダゾリウムカチオン分子の「動的」因子が無水プロトン伝導性に及ぼす影響が、高温単結晶 X 線構造解析と固体  $^2H$  NMR 測定の結果より述べられている。Im-Suc の高温 X 線構造解析により、 $80^\circ C$  で構造相転移を示し、高温側で、イミダゾリウムカチオンの配向無秩序化が起こることが述べられている。また、重水素置換したイミダゾール分子を用いた無水プロトン伝導体(Im- $d_3$ )-Glu、(Im- $d_3$ )-Fum を、固体  $^2H$  NMR で調べたところ、報告されている(Im- $d_3$ )-Suc 同様、イミダゾール分子が高温で稗動運動していること、3 種のプロトン伝導体とも、高温で稗動運動角度 ( $\theta_{lib}$ ) が大きくなるほどプロトン伝導性が高くなること、3 種の無水プロトン伝導体を比較した場合、 $\theta_{lib}$  が大きいほどプロトン伝導性も高いこと

が述べられている。さらに、プロトン伝導性における分子運動の効果は、水素結合ネットワークにおける分子配列や分子運動の方向と相関があることが述べられている。これらの結果より、イミダゾリウムカチオンの分子運動の「動的」因子が、水素結合ネットワークと相関して、無水プロトン伝導性に寄与していることが記述されている。

第5章は、まとめが述べられている。

以上、論文提出者は、一連の酸―塩基系無水有機プロトン伝導体を用いて、系統的な構造と物性研究により、無水プロトン伝導性を決定する因子について述べている。つまり、構成分子のプロトン供与能や、酸と塩基が作る水素結合ネットワーク構造などの「静的」因子と、構成有機分子の分子運動などの「動的」因子の両方が、相乗的に無水プロトン伝導性に重要な役割を果たし、無水固体におけるグロッタス型伝導の特性を表していることを明らかにした。無水プロトン伝導性と、構成分子の性質、分子間の相互作用、分子配列、および分子運動との関係を明らかにするなど、無水プロトン伝導性の起源と機構を解明し、さらに、高性能無水有機プロトン伝導体の物質開発設計に対する重要な指針を与えたといえる。

なお、本論文第2-4章は、上田 顕、吉田順哉、鈴木啓介、出倉 駿、井田朋智、水野元博、森 初果との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成、測定、および検証を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1956 字