

氏名	佐藤雄太
学位の種類	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 81 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Structures, Thermal Behaviors and Chemical Reactivity of Layered Carbon Fluorides (フッ素-炭素層状化合物の構造, 熱的挙動および化学反応性)
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤靖彦 教授 八尾 健 助教授 萩原理加

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、各種のフッ素-炭素層状化合物の構造、熱的挙動および化学反応性に関し、学理的観点に基づく系統的な研究により得られた結果をまとめたものであり、全10章から成っている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について記している。過去の報告例に基づいてフッ素-炭素層状化合物の多様な構造と物性に関して説明するとともに、当分野における現在の研究課題を指摘している。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第2章では、本研究における試薬の調製方法、分析手法等の実験操作およびデータ解析法について説明している。

第3章では、黒鉛とフッ素ガスとの直接反応により生成する poly(carbon monofluoride) ((CF)_n) と poly(dicarbon monofluoride) ((C₂F)_n) に対して中性子回折測定を行い、これらの化合物の短距離構造を解析している。過去に実測値が報告されていないこれらの化合物中の C-F、C-C 結合距離や F-C-C、C-C-C 結合角を決定した。(C₂F)_n に関しては、過去に AB 型と AA' 型の二種類の構造モデルが提案されていたが、二体分布関数のフィッティング結果に基づき、実際は AB 型構造が支配的であるとの結論を導いた。

第4章では、室温中、フッ化水素 (HF) の存在下での黒鉛のフッ素化により得られるステージ-1 型 C_xF に対して中性子回折測定を行い、化合物の短距離構造に関して検討している。過去の報告では、C_xF 中の炭素-フッ素間には弱い結合 (半イオン性結合) が生じているものの、炭素層の平面は維持されているとする構造モデルが支持されていたが、実際には C-F 結合は完全な共有結合であり、炭素層は部分的に折れ曲がっていることを明らかにした。これまで実測値の報告例のない C_xF 中の C-F、C-C 結合距離を求めるとともに、動径分布関数から導かれる炭素原子周りの配位数に基づいて、C_xF 中の F 原子の配置に関する新たなモデルを提案している。

第5章では、ステージ-1 型 C_xF の熱分解反応における構造変化に関して検討を行った。C_xF の熱分解反応は真空中では約 650K 以上で進行するが、この反応で化合物中のフッ素原子は再配列し炭素層の末端付近に再結合した後、フッ化炭素ガスとして放出されることを明らかにした。また C_xF の熱分解反応後に残留する炭素材料は黒鉛状の積層規則性を有するものの、炭素層の層間距離は黒鉛より約 0.01nm 大きく、結晶子サイズに顕著な異方性を有することも明らかにしている。

第6章では、ステージ-1 型 C_xF の熱分解反応で発生するガスの同定を行っている。ガスの主成分は安定な CF₄ であるが、少量の CF₂、CF₃ 等の活発な化学種も同時に放出され、反応器内壁上で不均化反応や重合反応を起こして微量の堆積物 (フッ化炭素重合体および非晶質炭素) を生じることを確認した。

第7章では、ステージ-1 型 C_xF の層間で可逆的に HF 分子の挿入と放出が起り、C_xF の層間距離が変化することを見出した。C_xF 中の各層と HF 分子との間には、C-F 結合と H-F 結合の極性に起因する静電相互作用が働いており、炭素層の振動モードに帰属される赤外吸収ピークの強度と位置に顕著な影響が現れることを確認した。

第8章では、第5章で構造評価を行った C_xF の熱分解後に残留する炭素材料に対し、室温から 773K までの温度で単体フ

ッ素（1気圧）との直接反応による再フッ素化を行い、生成物を分析している。この炭素材料は、室温でもフッ素ガスに対してカーボンブラック等の無定形炭素材料と同程度の、非常に高い反応性を示すことが確認された。また反応温度が673K以上の場合には、結晶c軸方向に比較的大きな結晶子サイズを有する単一の $(CF)_n$ が生成することを明らかにした。

第9章では、ステージ-1型 C_xF と単体フッ素（1気圧）との反応性の検討を行った。573Kで C_xF はフッ素ガス中で安定であるが、673K以上の温度では化合物の一部あるいは全てがフッ素ガスと反応して $(CF)_n$ に変換されることを明らかにした。新規な $(CF)_n$ の合成プロセスを模索する見地から、この反応で生成する $(CF)_n$ の結晶性や収率について、第8章において得られた結果との比較検討を行っている。

第10章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、フッ素-炭素層状化合物の構造、熱的挙動および化学反応性に関し、学理的観点に基づく系統的な研究により得られた結果をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 中性子回折によるフッ素-炭素層状化合物の構造解析を行い、化合物中のC-F、C-C結合距離やF-C-C、C-C-C結合角等を求めた。この中で C_xF の構造に関しては、従来支持されていたモデルとは全く異なり、C-F結合は共有結合であり、炭素層は部分的に折れ曲がっていることを明らかにするとともに、F原子の配置に関し新たなモデルを提案している。
2. ステージ-1型 C_xF の熱分解反応は650K以上の温度で進行し、炭素層間のF原子は再配列して炭素層の末端付近に再結合した後、フッ化炭素ガスとして放出されることを明らかにした。ガスの主成分は安定な CF_4 であるが、同時に少量の CF_2 、 CF_3 等の活性な化学種も放出されることを確認した。フッ化炭素ガスの放出後に残留する炭素材料は、黒鉛状の積層規則性を有するものの層間距離は黒鉛より約0.01nm大きく、結晶子サイズに顕著な異方性を有することを明らかにした。
3. ステージ-1型 C_xF の層間でHF分子の可逆的挿入・放出が起こることを見出した。 C_xF 中の各層とHF分子との間には、C-F結合とH-F結合の極性に起因する静電気相互作用が働いており、反応に応じて化合物の層間距離が変化するとともに、炭素層の振動をモードに帰属される赤外吸収ピークに顕著な影響が現れることを見出した。
4. ステージ-1型 C_xF ととその熱分解により得られる炭素材料のそれぞれを単体フッ素と反応させることにより、673-773Kの比較的低い温度で高結晶の $(CF)_n$ を合成可能であることを示すとともに、これらそれぞれのプロセスにおける反応機構を解明した。

以上要するに本論文は、フッ素-炭素層状化合物の構造、熱的挙動および化学反応性に関する系統的な研究によって得られた多くの新たな知見をまとめたものであり、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（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年12月22日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。