

氏名	まつもと かず ひこ 松本 一彦
学位の種類	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 78 号
学位授与の日付	平成 15 年 1 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	A Study on New Functional Fluorocomplex Salts (新規な機能性フルオロ錯塩に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤靖彦 教授 八尾 健 教授 尾形幸生

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新規な機能性フルオロ錯塩について、その合成を行うとともに、得られた物質の物理的、化学的、構造的特性を論じた結果をまとめたもので、全11章からなっている。

第1章は序論であり、これまでのフルオロ錯塩に関する研究を述べるとともに、無機フルオロ錯塩の構造に関する研究を行う背景と有機フルオロ錯塩の室温溶融塩としての利用に関する背景についてまとめている。

第2章では、本論文で用いている実験方法に関して述べている。本論文で扱っている物質の中には、取り扱いに注意を要するフッ化物などが含まれるのでこれらの取り扱い方法や、本研究において得られた物質の分析に用いている方法について詳しく説明している。

第3章では、 $\text{Ag(I)AF}_6$  ( $A = \text{P, As, Sb, Nb, Ta}$ ) 型錯塩について、単結晶 X 線回折法やラマン分光法を用いて構造決定を行っている。また、これらの結晶構造とアニオンのサイズについて考察し、アニオンのサイズが大きくなると Ag カチオンの周りの F 原子の配位数が小さくなることを見出している。

第4章では、第3章で得られた  $\text{AgAF}_6$  型錯塩と希ガスフッ化物である  $\text{XeF}_2$  との反応を行い、 $\text{XeF}_2$  が Ag(I) に配位した化合物の合成を試みている。その結果、報告にある  $[\text{Ag}(\text{XeF}_2)_2]\text{AsF}_6$  と今回得られた  $[\text{Ag}(\text{XeF}_2)_2]\text{PF}_6$  の場合のみ錯塩が得られることを見出している。また  $[\text{Ag}(\text{XeF}_2)_2]\text{PF}_6$  の結晶構造と単結晶 X 線回折法やラマン分光法を用いて決定し、 $\text{AgAF}_6$  の NaCl 型構造の面に  $\text{XeF}_2$  が挟まれた特異な構造をもつことを明らかにしている。

第5章では、HF 系室温溶融塩の構造に関する基礎的知見を得るため、1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride (EMImFHF) を EMIm(HF)<sub>2.3</sub>F を熱分解させることで合成し、その結晶構造を決定している。決定された結晶構造中では、カチオン-カチオンの相互作用に起因する特異な層状構造が存在し、このような相互作用がこの塩を昇温して融解した液体中でもある程度維持されていることを見出している。

第6章では、HF 系室温溶融塩 1-alkyl-3-methylimidazolium fluorohydrogenate (RMIm(HF)<sub>2.3</sub>F) を合成し、その性質や構造について述べている。熱的挙動については、アルキル側鎖 R の長いものは融点が低く、低温側に広い液相温度範囲を持つことを見出している。導電率と粘性率に関しては、RMIm(HF)<sub>2.3</sub>F のアルキル側鎖 R が長くなると、粘性率が上がり、導電率が下がる傾向にあることを明らかにしている。また、Walden プロット、導電率に関する活性化エネルギー、磁場勾配 NMR 法による拡散係数の測定などを用いた考察によって、RMIm(HF)<sub>2.3</sub>F の導電機構についてイオンホッピングなどの特殊な導電機構はなく、通常のイオン伝導によってこれらの導電率が高いことが説明できることを示している。

第7章では、HF 組成  $n$  を変化させた際に EMIm(HF) <sub>$n$</sub> F で表される塩の性質がどのように変化するかについて述べている。まず、赤外吸収スペクトルを用いて、この系に存在するアニオン種が  $n$  の値に応じて  $\text{FHF}^-$ ,  $(\text{HF})_2\text{F}^-$ ,  $(\text{HF})_3\text{F}^-$  と変化することを見出している。また、示差走査熱量分析法を用いて各組成での塩の熱的挙動を調べ、EMImFHF-HF 系の状態図を作成している。さらに、 $n$  を変化させて物性値を測定し、 $n$  が増加すると導電率も増加するが、電気化学窓はあまり

変化しないことを明らかにしている。

第8章では、非芳香族系のカチオンである *N*-alkyl-*N*-methyl pyrrolidinium カチオンを用いた HF 系室温溶融塩の合成を試みている。その結果、上記の RMIIm(HF)<sub>2,3</sub>F の場合と同様の HF 組成を持つ RMPyr(HF)<sub>2,3</sub>F 塩が得られることを見出した。この塩は他の室温溶融塩と比較して高い導電率を持ちつつ、約 5 V という広い電気化学窓を持つことを示している。

第9章では、EMIIm(HF)<sub>2,3</sub>F と様々なフルオロ酸 (MF<sub>*m*</sub>) の反応でフルオロ錯アニオンの塩 (EMIImMF<sub>*m*+1</sub>) が得られることを示している。得られた塩の導電率に関しては、EMIImBF<sub>4</sub> の導電率が最も高く、また電気化学窓はアニオンの安定性によって変化することを示している。また、EMIImAsF<sub>6</sub> と EMIImSbF<sub>6</sub> の結晶構造を決定し、報告にある EMIImPF<sub>6</sub> と同一構造であることを見出している。これらの塩も含めて EMIImMF<sub>6</sub> 塩について、アニオンのサイズが大きくなると塩の融点が高くなる傾向があることを明らかにしている。

第10章では、第5章から第9章までの内容に関連する研究として (EMIIm)<sub>3</sub>LaCl<sub>6</sub> を合成し、この物質の結晶構造を決定している。この物質中では、カチオン-アニオン間に強い水素結合が存在するとともに、カチオン-カチオンの相互作用も存在することを示している。

第11章は結論であり、本論文の全体の内容をまとめている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、新規な機能性フルオロ錯塩について研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. これまでに結晶構造の決定されていなかった Ag(I)AF<sub>6</sub> (A=P, As, Sb, Nb, Ta) 型フルオロ錯塩の結晶構造を決定している。また、これらに XeF<sub>2</sub> が配位した錯塩を新たに合成し、得られた塩の構造を決定している。これは XeF<sub>2</sub> を配位子として含む最初の PF<sub>6</sub> 塩である。
2. 1-alkyl-3-methylimidazolium fluorohydrogenate (RMIIm(HF)<sub>2,3</sub>F) を合成してその物性値を測定し、他の室温溶融塩と比較して高い導電率を示すことを見出している。また、X線回折法を用いてこの HF 系室温溶融塩の液体構造に関する考察を行い、より HF 組成の低い塩である 1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride (EMIImFHF) の構造と比較することで、カチオン同士の相互作用の存在を示している。さらに、溶融塩中でのイオン種の拡散係数を測定し、イオンホッピングなどの導電機構が無いことを明らかにしている。
3. EMIIm(HF)<sub>*n*</sub>F (*n*<2.3) を合成し、EMIImFHF-HF 系状態図を作成するとともに、様々な *n* の組成での物性を測定し、導電率は *n* が小さくなると減少するが、電気化学窓はあまり変化しないことを明らかにしている。このような HF 組成の低い塩は、ある程度高温での応用を考えた際に、HF 解離圧を抑えるという立場から有用であると考えられる。
4. *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium fluorohydrogenate (RMPyr(HF)<sub>2,3</sub>F) を合成し、アルキル鎖 R がエチル基よりも長い場合、室温で液体となることを明らかにしている。また、これらが他の室温溶融塩と比較して高い導電率を維持しつつ、5 V 程度の広い電気化学窓を持つことを示している。エネルギー変換デバイスへの応用において、この高い導電率と広い電気化学窓を有する塩は有望な電解質と考えられる。
5. 1-ethyl-3-methylimidazolium fluorohydrogenate (EMIIm(HF)<sub>2,3</sub>F) と様々なルイス酸との反応でフルオロ錯アニオンの塩が得られることを確認した。得られた塩のうち EMIImTaF<sub>6</sub> などは比較的電位窓が広いことを示している。
6. 上記の研究に関連する物質として (EMIIm)<sub>3</sub>LaCl<sub>6</sub> の構造解析を行い、その結晶構造を決定し、この物質中でのイオン間相互作用などを明らかにしている。

以上、要するに本論文は、多くの新規な機能性フルオロ錯塩を合成し、それらの構造や物性に関して調べるとともに、室温溶融塩としての電気化学デバイスへの応用に関して重要な知見を得た結果をまとめたものであり、学術上、実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9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。