

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	谷木 良輔
論文題目	A study on properties of fluorohydrogenate salts and their application as electrolytes for capacitors (フルオロハイドロジェネート塩の物性とキャパシタへの応用に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、フルオロハイドロジェネートアニオンを対アニオンとする塩を系統的に合成し、カチオン構造が物性に与える影響について論じている。また、これらを電気化学キャパシタ用電解質として応用した際にどのような性能を示すかについて詳細に評価している。本論文は全10章からなっており、以下に概略をまとめる。</p> <p>第1章は序論で、イオンのみからなる液体であるイオン液体について一般的な特徴を述べ、現在までの国内外の研究をまとめている。また、イオン結晶とイオン液体の中間相である柔粘性イオン結晶が電気化学分野で着目された経緯について述べ、過去の研究例を踏まえながら柔粘性イオン結晶の特徴と電解質としての応用についてまとめている。さらに高導電性イオン液体を与えるフルオロハイドロジェネートアニオンについて、これまでの研究と応用について述べ、他のイオン液体と比較した際の特異性をまとめている。また本研究で合成したイオン液体と柔粘性イオン結晶を電解質として応用するデバイスである電気化学キャパシタについて、その蓄電機構や電解質の種類が性能に与える影響を述べている。最後に本研究の必要性・目的と取り組むべき内容を提示している。</p> <p>第2章は本研究で用いた合成法、分析法、装置などの実験方法について述べている。一般的な非水系での物質の取扱いに始まり、試薬の合成、得られた化合物の分析、電気化学測定の内容について詳細に記述されている。</p> <p>第3章ではピロリジニウム系フルオロハイドロジェネート塩を合成し、NaCl型の単純な結晶構造を有することを示し、室温付近で約10 mScm^{-1}のイオン伝導率を有することを明らかにしている。またピロリジニウムカチオンの側鎖長の僅かな違いが柔粘性イオン結晶の物性に与える影響を議論している。さらに柔粘性イオン結晶中のイオンの伝導機構について、HFの交換によって小さくなったアニオン種がカチオン間隙を通して移動するイオン伝導機構を提唱している。</p> <p>第4章ではピロリジニウム系フルオロハイドロジェネート塩についてアニオン中のHF組成が塩の熱的及び構造的性質へ与える影響について述べている。ジメチルピロリジニウム系では柔粘性イオン結晶の温度領域はアニオン中のHF組成を小さくするほど高温側に大きく広がり、その格子定数はHF組成を反映して連続的に変化し、エチルメチルピロリジニウム系ではHF組成が2.0より小さくなると融点が低下し、その後上昇することを明らかにしている。</p> <p>第5章ではアゾニアスピロ型カチオンからなるフルオロハイドロジェネート塩を合成し、環状構造、環内の炭素数及び酸素の有無の物性への影響を検討している。環状構造は融点を低下及び熱的安定性を上昇させていることを明らかにしている。環内の炭素数が少ないほど</p>			

融点は低下し、また酸素原子を導入することで、さらなる融点の低下を実現させている。

第6章ではスルフォニウム系フルオロハイドロジェネート塩を合成し、これまでに報告されているイオン液体の中で最も高いイオン伝導率を持つトリメチルスルフォニウムフルオロハイドロジェネート (133 mS cm^{-1} at 298 K) を合成し、その性質について述べている。この高い導電率は三級スルフォニウムカチオン構造の非対称性による粘性の軽減と単位体積あたりのイオン数の多さによるものと結論づけている。

第7章ではフッ素含有イミダゾリウム系フルオロハイドロジェネート塩を合成し、フッ素をイミダゾリウムカチオンの側鎖に導入したときの物性への影響を議論している。側鎖へのフッ素導入量が増えるに従い、融点と粘性率が増大し、イオン伝導率が減少すること示している。これは側鎖中のフッ素が側鎖間の相互作用を高めた結果であると結論づけられている。また、フッ素を側鎖に導入することで、比較的短いアルキル鎖の場合でも液晶相が発現することを見出している。

第8章ではフルオロハイドロジェネートイオン液体中での活性炭電極の挙動を明らかにしている。キャパシタンスの大きな電圧依存性については電気二重層の形成に加えてレドックス反応が正極及び負極で生じていることを電気化学的手法で確認している。ここでは負極側と正極側で各々フルオロハイドロジェネートアニオンが原子状水素に還元される反応と炭素に吸収される反応をレドックス反応として提案している。

第9章では、第3章で性質が明らかになった柔粘性イオン結晶を電気化学キャパシタ用固体電解質として用いて試験を行い、活性炭電極の挙動を明らかにした。柔粘性イオン結晶中においても活性炭電極上に電気二重層が形成し、さらに第8章で明らかになったレドックス反応が生じていることを確認している。

第10章は、総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、フルオロヒドロジェネートアニオンを対アニオンとするイオン液体並びに柔粘性イオン結晶を系統的に合成し、カチオン構造が物性に与える影響について論じた結果に加え、それらを電気化学キャパシタ用電解質として応用した際の性能をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 電解質としての応用を目的として、フルオロヒドロジェネートアニオンと様々な機能性を有するオニウム系カチオンとの組み合わせで得られる塩の合成及び物理化学的性質の評価を行った。特にこれまで得られているイオン液体の中で最も高いイオン伝導率を有するアルキルスルフォニウム系イオン液体の合成に成功した。また、環状アンモニウムカチオンの環数やフルオロアルキル側鎖中におけるフッ素原子数が得られるイオン液体に与える影響を明らかにした。
2. イオン液体からの展開として、近年固体電解質として注目されている柔粘性イオン結晶について系統的な研究を行い、イオン伝導率が極めて高いフルオロヒドロジェネート柔粘性イオン結晶の合成に成功し、ピロリジニウムフルオロヒドロジェネート塩ではNaCl型構造をとることとアニオンが主に電荷を運ぶアニオン伝導性の柔粘性イオン結晶であることを明らかにした。
3. これらのイオン液体の電気化学キャパシタ用電解質としての応用に取り組み、高比表面積を持つ活性炭電極上で電気二重層の充電に加えて起きるレドックス反応の詳細を電気化学的手法で分析することで、このレドックス反応が原因でフルオロヒドロジェネートイオン液体を電解質として用いたキャパシタが大きな電圧依存性を示すことを明らかにした。
4. 電気化学キャパシタの安全性向上という観点から固体電解質としての柔粘性イオン結晶の応用を試み、実際に高導電性フルオロヒドロジェネート柔粘性イオン結晶を用いた電気化学キャパシタの充放電が可能であることを示した。これは柔粘性イオン結晶を電気化学キャパシタの電解質として用いた初めての例である。

以上、本研究ではイオン導電体としてのフルオロヒドロジェネートイオン液体・柔粘性イオン結晶に関する基礎的知見と電気化学デバイスへの応用展開について詳しく論じており、エネルギー科学の分野に大きく貢献するものである。

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25年4月19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。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降