

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

Syntheses, Structures, and Applications of Inorganic Materials
Functionalized by Fluorine (フッ素により機能化された無機材料の合成、
構造、ならびに応用)

申請者 山本 大樹 (ヤマモト ヒロキ)

最終学歴 令和 3 年 3 月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 坂口 浩司

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 野平 俊之

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	山本 大樹 (ヤマモト ヒロキ)
論文題目	Syntheses, Structures, and Applications of Inorganic Materials Functionalized by Fluorine (フッ素により機能された無機材料の合成、構造、ならびに応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、サイズは小さいながら個性の強い元素として知られるフッ素について、炭素材料とイオン液体を対象として、新規材料の合成や新規フッ素化方法の開発とその電気化学的応用について論じた結果をまとめたもので、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、フッ素やフッ素化合物の特長や機能、応用について説明している。特に無機化合物のうち炭素材料とイオン液体におけるフッ素の重要な機能や特徴についてまとめている。さらに本研究の必要性、目的および各章の内容についても述べている。</p> <p>第2章では、本研究で用いた試料の取り扱いおよび分析方法をまとめ、実験方法全般について述べている。特に、雰囲気中の水分量や酸素濃度に注意が必要な試料の取り扱い、特殊技術が求められるフッ素系のガスの取り扱い、各種分析法、電気化学測定の詳細を記述している。</p> <p>第3章から第7章が本研究の本論にあたる部分であり、第3から5章では炭素材料、第6、7章はイオン液体を対象としている。</p> <p>第3章では、炭素の六角網面が重なった層状構造を有する黒鉛の層間に化学種が挿入することで生成する、黒鉛層間化合物 (GIC) のうち、これまでほとんど報告のない2価イオンである SiF_6^{2-} が挿入した新規 GIC の合成を行った。ステージング構造と呼ばれる GIC に特有の構造に着目して、4つの異なるステージ数のフルオロシリケート GIC を合成し、その構造解析や重量測定、PF_5 との反応により構造を調べた。その結果 SiF_5^- の挿入だけでは説明できない結果が得られ、ステージ n ($n \geq 3$) では SiF_6^{2-} が、ステージ2では SiF_5^- が挿入されるというモデルによって説明できることがわかった。以上より SiF_6^{2-} が挿入した GIC の生成が示唆され、挿入化学種がステージ数に依存することも明らかにした。</p> <p>第4章では、フッ素化炭素材料の合成法の開発を目的として、酸化黒鉛の四フッ化硫黄 (SF_4) による脱酸素フッ素化反応について調べた。SF_4 は、酸化力は弱いですが脱酸素フッ素化能が高いため、炭素骨格を破壊することなく、酸化黒鉛中の含酸素官能基をフッ素置換できると期待される。様々な条件での反応により、25°C で SF_4 圧が 8 atm 以上の高圧のときに反応が進行したが、HF 触媒により 25°C で SF_4 圧が 1 atm でも反応が進行することがわかった。反応は高温高圧ほど進行し、水酸基はほぼ完全に反応するが、エポキシ基は反応しないことがわかった。脱酸素フッ素化に加えて、SF_4 と SO_2 の導入が副反応として起こったが、水洗によりこれらの除去とフッ素化反応の促進がなされ、フッ素化炭素材料を得た。酸化黒鉛中の水素結合の消</p>			

失により、フッ素のサイズが含酸素官能基のサイズよりも小さいにもかかわらず、層間距離が広がることも見出した。

第5章では、活性炭のSF₄による新規フッ素化と電気二重層キャパシタ (EDLC) への応用について調べた。活性炭表面の含酸素官能基をフッ素置換することで酸化安定性が向上し、エネルギー密度が向上すると期待される。特に SF₄は酸化力が弱いために、表面のみにフッ素を導入できる。反応では、SF₄が高圧であるほどフッ素化度が高くなる傾向が確認された。EDLC 用正極材料としての性能を調べると、特に高電位まで充電したときに高い静電容量とクーロン効率の向上が確認され、フッ素導入量が多いほどその効果が大きいこともわかった。

第6章では、単カチオンイオン液体 (SCIL) と呼ばれる、1種類のカチオンのみを含むイオン液体のうちK系の開発に取り組んだ。K系のSCILでは、Li系でのLiの小さい原子半径に起因した高粘度等の問題点や、Li系の電池が抱える資源の問題を解決できると期待される。SCILでは中性溶媒や有機系カチオンを含む他のイオン液体を加えないので、非常にK⁺濃度を高くすることができ、優れた電気化学特性が期待される。含フッ素アニオンを含む K[FSA] (FSA⁻: (SO₂F)₂N⁻) と K[FTA] (FTA⁻: (SO₂F)(SO₂CF₃)N⁻) からなる二元系のSCILを検討し、モル比 55:45 に融点 67°C の共晶組成を有することを明らかにした。また理論拡散限界電流密度を越える電流をAl電極に流すと、有機カチオンを含むイオン液体では電解液が分解したのに対し、SCILは安定したK金属の析出挙動を示し、SCILの1種類のみのカチオンを含むという特有の性質に起因した優れた特性を明らかにした。

第7章では、さらに低融点を達成するため、K[FSA]-K[FTA]-K[TfO] (TfO⁻: CF₃SO₃⁻) 三元系SCILについて調べた。DSC測定によりモル比 33:33:33 で融点 50°C の共晶組成を有することを明らかにし、二元系の場合と異なりK金属の融点 63.5°C 以下であることから、K金属の固体での取り扱いが可能になった。55°C で固体K金属溶解析出効率を調べると、三元系SCIL中では81.3%が得られ、有機電解液中での値 61.7%よりも高かった。この三元系SCIL中での黒鉛負極の充放電試験では、ほぼ理論値の放電容量が得られ、40サイクル後に理論容量の90%以上を保持した。

第8章では総括として、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、サイズは小さいながら個性が強い元素であるフッ素に着目し、無機材料である炭素材料とイオン液体において、無機フッ素化学と関連した、新規材料や新規フッ素化法の開発とその構造解析、電気化学的応用について研究した結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) 黒鉛層間への化学種の挿入により生成する黒鉛層間化合物 (GIC) のうち、2 価イオンの SiF_6^{2-} が挿入した新規 GIC の合成を行った。2 価イオン挿入の GIC は、ほとんど報告例がないため、その合成には大きな科学的意義がある。ステージ構造と呼ばれる GIC 特有の構造に着目して、様々なステージのフルオロシリケート GIC を合成して構造解析すると、ステージ $n (n \geq 3)$ において SiF_6^{2-} が挿入された GIC の生成が示唆された。また、ステージ 2 の場合は、1 価の SiF_5^- が挿入することも示唆され、挿入化学種のステージ数依存も明らかにした。
- 2) 穏やかなフッ素化剤である四フッ化硫黄 (SF_4) を用いたフッ素化炭素材料の新規合成法を開発した。フッ素化炭素材料は、高いエネルギー密度や撥水撥油性などを有する優れた工業材料であるが、合成には酸化力の強い F_2 ガスを用いるため、反応制御の困難さや反応に伴う炭素網面の構造破壊が問題であった。酸化黒鉛と活性炭を SF_4 でフッ素化し、前者では各官能基の反応性や反応に伴う構造変化を、後者では電気二重層キャパシタ用の正極材料として応用したときのキャパシタンスやクーロン効率の向上を明らかにした。
- 3) ポストリチウムイオン電池の一つであるカリウム電池用の、含フッ素アニオンのカリウム塩のみからなる、新規単カチオンイオン液体電解液を開発した。 $\text{K}[\text{FSA}]_{0.55}[\text{FTA}]_{0.45}$ の二元系や $\text{K}[\text{FSA}]_{0.33}[\text{FTA}]_{0.33}[\text{TfO}]_{0.33}$ の三元系電解液を開発し、従来の電解液とは異なり、理論拡散限界電流密度以上の電流を流せるといふ単カチオンイオン液体特有の特性を見出した。また、三元系電解液中における黒鉛電極の充放電試験では、 55°C で 40 サイクルの安定した挙動を示すことを明らかにした。

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、令和 3 年 2 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。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を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：2022 年 4 月 1 日以降