

令和 3 年 3 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14544

研究課題名(和文) フッ素化炭素材料の新規合成法開発と電気化学的応用

研究課題名(英文) New synthetic method and electrochemical application of fluorinated carbon materials

研究代表者

松本 一彦 (Matsumoto, Kazuhiko)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：30574016

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：炭素材料をフッ素化することで、高い機能性を発現させられることが知られている。本研究では、含酸素官能基を選択的にフッ素化できる四フッ化硫黄を用いて、炭素材料をフッ素化することにより、高機能性を有する炭素材料を合成し、その構造と電気化学的特性を調べた。酸化黒鉛、活性炭に四フッ化硫黄を反応させたところ、ある条件下においては特定の官能基をフッ素化することでフッ素化度の高い生成物が得られることが分かった。また脱酸素フッ素化試薬の開発にも取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに炭素材料のフッ素化については多くの研究例があるが、四フッ化硫黄を用いた研究はほとんどなく、本研究は当該研究分野に新たな方向性をもたらすこととなる。これは基礎研究として多様な展開が期待されるだけでなく、蓄電デバイスに用いられる炭素材料への適用など実用的にも多角的な展開が考えられる。また、フッ素化のプロセスとしては四フッ化硫黄自体は取り扱いに専門性を有するが、ガスとしての取り扱いが可能であるため、様々な炭素材料への応用が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：It has been known that fluorination of carbonaceous materials results in high functionalities. In this study, structures and electrochemical properties of fluorinated carbon materials, prepared by the reaction of the starting materials with sulfur tetrafluoride, are investigated.

Graphite oxide and activated carbon are deoxofluorinated by sulfur tetrafluoride. The degree of fluorination changes, depending on the reaction temperature and pressure. There is a selectivity of functional groups on the fluorination degree as well. A new deoxofluorination reagent derived from sulfur tetrafluoride is also developed in this study.

研究分野：フッ素化学

キーワード：フッ素化 炭素材料 四フッ化硫黄 蓄電デバイス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素材料は黒鉛やダイヤモンドに代表されるように、炭素原子が生み出すユニークな結合状態に由来する高い機能性から、様々な分野での応用がなされている。特に、電気化学分野では電極材料、電極活物質、導電助剤などとして広く利用が進んでいる。

フッ素化された炭素材料は、出発物質である炭素材料と比較して、大きく異なる性質を示すことが多く、これまで活発に研究がなされるとともに、実用化も進んでいる。例えばフッ素化度が高い材料であるフッ化黒鉛 ($(CF)_n$) は高容量リチウム一次電池用正極材料として実用化されている。また、表面フッ素化された黒鉛材料は不可逆容量の低下に効果があることが知られており、リチウム二次電池用負極材料として検討されている。近年はフッ素化グラフェンの合成も盛んに報告されており、電子材料としての応用が期待されている。

これらの研究において、炭素材料は F_2 ガス、 ClF_3 ガス、 XeF_2 など酸化力の極めて強いフッ素化剤を用いてフッ素化されており、炭素材料の表面だけでなく、炭素骨格へのダメージが避けられない。また、フッ素化度を上げるには、高温・高圧が必要である (例えばフッ素化度の高いフッ化黒鉛 ($(CF)_n$) の合成には極めて激しい反応条件が必要である: F_2 ガス 3 atm、 $500^\circ C$ など)。そのため、フッ素化度を制御しながら炭素骨格にダメージを与えず、フッ素化を行うには、よりマイルドなアプローチが求められている。

筆者はこれまでに、様々なフッ素化合物の合成や構造解析に取り組むとともに、電気化学分野において、蓄電デバイスの開発に取り組んできた。これらの研究の中で、有機化学分野において、含酸素官能基のフッ素化剤として知られる四フッ化硫黄 (SF_4) ガスを利用することで、フッ素を導入した炭素材料を合成し、その反応生成物を電極材料及び電極活物質として応用できるのではないかという着想に至った。これまでに黒鉛の剥離時に SF_4 を共存させることによる、部分フッ素化グラフェンの合成報告はあるものの [H.L. Poh, et al., J. Mater. Chem. C, 2 (2014) 5198]、 SF_4 によってバルクの炭素材料フッ素化し、機能化した研究例はない。

2. 研究の目的

本研究では、炭素材料として酸化黒鉛 (GO) など活性炭含酸素官能基を有するものを研究対象とし、 SF_4 との反応に関して以下の点を明らかにする。

(1) 炭素材料と SF_4 の反応性について調べ、フッ素化条件を最適化する。

(2) 反応生成物の構造、結合状態、物性を分析する。

(3) 電極材料及び電極活物質として有望な材料について、電気化学的な性能を調べる。

本研究で最もユニークな点は、 SF_4 ガスをフッ素化剤に利用することである。上述の通り、フッ素を炭素材料に導入する試みは実用化している技術も含めて、広く存在するが、 SF_4 をフッ素化剤に用いた例はほとんどない。 SF_4 は、安全な絶縁性ガスとして実用化している SF_6 とは異なり、極めて反応性に富む。特に酸素を含む官能基とは速やかに反応し、C-F 結合を形成することで、CF、 CF_2 、 CF_3 基を与える。

本研究では脱酸素フッ素化試薬の可能性を探るため、 SF_4 をベースとした新規試薬の開発も行った。

3. 研究の方法

3 - 1. 反応条件最適化

SF_4 は水とも反応し、HF を放出するため、取扱いが難しく、有機フッ素化学では類似の代替試薬 (DAST、Deoxo-Fluor® など) が用いられるが、工業的には代替試薬より安価で、気体として取り扱うことができる SF_4 が使用されており、本研究でもこれを用いることとしている。 SF_4 はステンレス、ニッケル、パーフルオロプラスチックからなる反応ラインを用いて取り扱った。ニッケル容器内に炭素材料をグローブボックス内で量り入れ、反応ラインにおいて SF_4 を所定の圧力まで導入した。その後所定の温度にてこれを維持することでフッ素化処理を行った。

酸化黒鉛と SF_4 の反応条件を下記の Table 1 にまとめる。HF を触媒として加える反応では、ガスで HF を導入した。Table 2 に反応条件をまとめる。

Table 1 Conditions of the reaction between GO and SF_4

Sample name	GO weight / mg	SF_4 pressure* / atm	Temp. / $^\circ C$	Reaction time / h	Product weight / mg
FGO-150-1	92	1	150	24	93
FGO-25-5	167	5	25	72	167
FGO-25-8	274	8	25	72	328
FGO-25-10	329	10	25	72	388

*Pressure at $25^\circ C$.

Table 2 Conditions of the reaction between GO and SF₄ in the presence of HF

Sample name	GO weight / mg	SF ₄ pressure* / atm	Temp. / °C	Reaction time / h	HF pressure* / atm	Product weight / mg
FGO-25-1-HF	91	1	25	24	0.5	95
FGO-100-1-HF	89	1	100	24	0.5	94
FGO-150-1-HF	90	1	150	24	0.5	96
FGO-150-5-HF**	413	5	150	24	0.5	475

*Pressure at 25°C. **The sample prepared in this condition followed by water-washing is named FGO-150-5-HF-W.

活性炭と SF₄ は同様にニッケル容器中 25 において、反応させた。

3 - 2 . 分析

反応生成物の結晶構造と結合状態は各々 X 線回折測定と X 線光電子分光測定で分析した。またフッ素化度は燃焼法による元素分析で調べた。官能基や残存化学種は赤外吸収分光法で調べた。ミクロ構造は透過型電子顕微鏡により確認した。電気化学的挙動は定電流充放電試験により評価した。

3 - 3 . 合成

脱酸素フッ素化試薬の合成はよく乾燥した CsF と SF₄ をテトラグライム(G4)中で反応させることで行った。得られた化合物はラマン分光と X 線回折測定で分析した。

4 . 研究成果

4 - 1 . 酸化黒鉛と SF₄ の反応

酸化黒鉛はグラフェン層に酸素官能基が多くついており、SF₄ を用いて高いフッ素化度でフッ素化できると考えられる。また他の炭素材料のフッ素化反応のモデルとしても、興味深い材料である。Figure 2 に SF₄ との反応前後における酸化黒鉛の赤外吸収スペクトルの変化を示す。ここでは HF 触媒は利用していない。SF₄ 圧力が 1 atm では反応温度を 150 °C まで上げて反応が進行しなかった。そこで SF₄ 圧力を 5、8、10 気圧として 25°C で反応させた場合、8 および 10 atm で赤外吸収スペクトルの変化が観察された。O-H 伸縮(3500 cm⁻¹)および C-O-H 変角(1300 cm⁻¹)モードはほとんど見られなくなり C=O 伸縮モード(1720 cm⁻¹)の強度も減少した。一方で反応後は C-F 伸縮モード(1220 cm⁻¹)に帰属された新しい吸収バンドが観測された。これらの結果は、酸化黒鉛の水酸基とカルボニル基が高い SF₄ 圧力でフッ素に置換されたことを示している。一方、固体の SF₄ と SOF₂ に帰属される特徴的な吸収帯が、1400 cm⁻¹ 未満に出現したが、これは長時間の排気後でも生成物に SF₄ や SOF₂ が存在することを示している。エポキシ基に対応する吸収バンドには変化が見られないことから SF₄ によるエポキシ基の脱酸素フッ素化は進行しにくいことが示唆された。

上記の通り、酸化黒鉛と SF₄ の反応には高い SF₄ 圧力が必要である。HF は SF₄ との脱酸素フッ素化反応を触媒することが知られているので、ここでは触媒として HF を使用して酸化黒鉛と SF₄ のフッ素化を促進させることを試みた。Figure 2 に HF の存在下で SF₄ と反応する前後の酸化黒鉛の赤外吸収スペクトルを示す(詳細な反応条件については、Table 2 を参照)。25°C において触媒として HF の存在下では、1 atm の SF₄ でも O-H 伸縮(3500 cm⁻¹)の強度は大幅に減少し、C=O 伸縮モード(1720 cm⁻¹)はある程度の減少を示した。同時に C-F 伸縮モード(1220 cm⁻¹)も現れ、反応が進行したと考えられる。これは、HF が存在しない場合の酸化黒鉛と SF₄ の反応性が低いこと(1 atm、150°C では反応が進行しない)とは対照的であり、この反応における HF の触媒活性が確認された。F/C モル比は、反応温度を上げるとわずかに増加するが、一部の試料では上記の通り残存した SF₄ と SOF₂ に由来する可能性がある。反応時の SF₄ 圧力を 1 atm から 5 atm に増加すると、150°C で F/C 比が 0.17 まで増加した。

Figure 2 には、150°C、HF 存在下で SF₄ と反応させた酸化黒鉛を反応後水洗した試料の赤外分光スペクトルを示す。SF₄ と SOF₂ に帰属された吸収バンドは水洗後に消え、約 1220 cm⁻¹ の C-F 伸縮帯の強度が強くと観測されることとなる。これは、水の存在下で SF₄ によって GO がさらにフッ素化され、材料の表面の C-F 結合が相対的に増加するためと考えられる。

Figure 3 に酸化黒鉛の SF₄ によるフッ素化前後における X 線回折パターンの変化をまとめる。25°C では 8 および 10 atm において XRD パターンの変化が観察された。d = 5.70 Å に対応する 15.56° の 001 回折ピークは反応後に焼失したが、d = 6.9 Å と 5.0 Å それぞれに対応する 12.9° と 17.9° に 2 つの新しい広いピークが現れた。これらの 2 つのピークは、単一の化合物として指数付けすることはできず、生成物は結晶性の低い 2 つの異なる材料で構成されていると考えられる。6.9 Å の繰り返し距離は、c 軸に沿った炭素層のスタッキングに起因する可能性が高く、17.9° のピークの帰属は不明である。このピークは水洗浄後に消失することが分かっている。FGO-

25-10 のエネルギー分散型 X 線分光法および電子エネルギー損失分光法分析により、少量の硫黄 (EDS の場合は S/C = 0.003、EELS の場合は S/C = 0.009) が存在し、すべての元素 (C、O、F、S) が均一に分布していることが確認された。

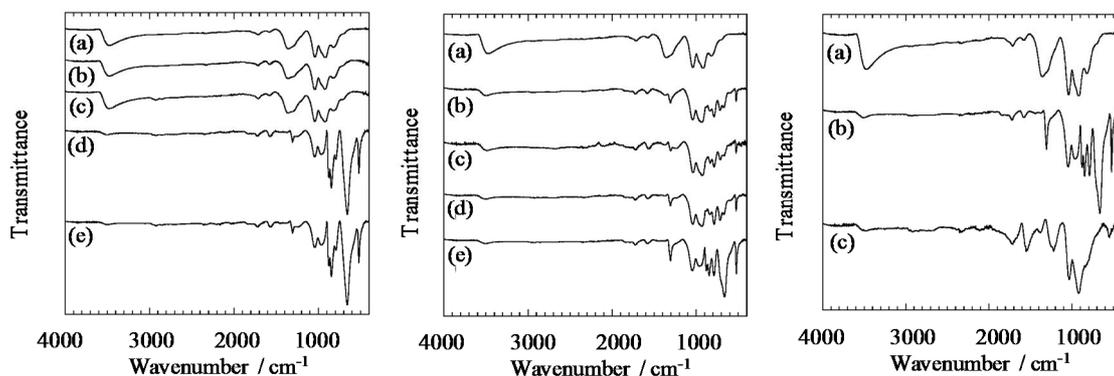


Figure 2 Infrared spectra of GO before and after its reaction with (Left) SF₄, (Middle) SF₄ in the presence of HF catalyst, and (Right) SF₄ in the presence of HF catalyst accompanied by water-washing. (Left) (a) pristine GO, (b) FGO-150-1, (c) FGO-25-5, (d) FGO-25-8, and (e) FGO-25-10. (Middle) (a) pristine GO, (b) FGO-25-1-HF, (c) FGO-100-1-HF, (d) FGO-150-1-HF, and (e) FGO-150-5-HF. (Right) (a) pristine GO, (b) FGO-150-5-HF, and (c) FGO-150-5-HF-W.

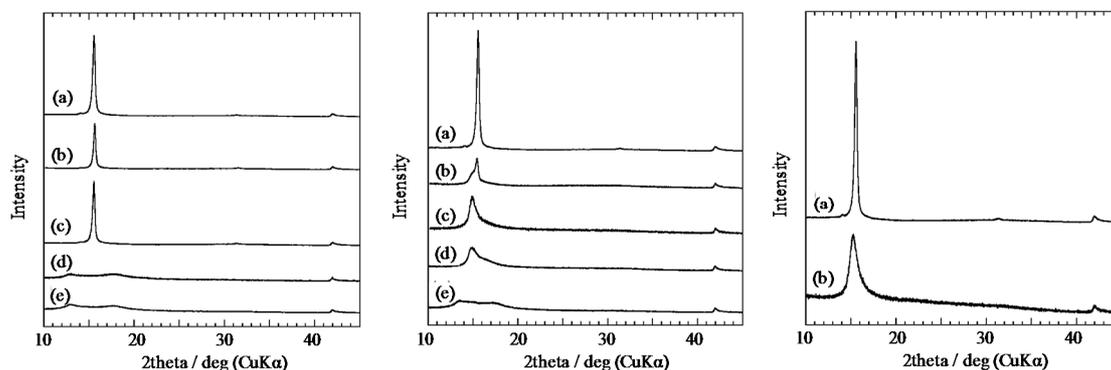


Figure 3 X-ray diffraction patterns of GO before and after its reaction with (Left) SF₄, (Middle) SF₄ in the presence of HF catalyst, and (Right) SF₄ in the presence of HF catalyst accompanied by water-washing. (Left) (a) pristine GO, (b) FGO-150-1, (c) FGO-25-5, (d) FGO-25-8, and (e) FGO-25-10. (Middle) (a) pristine GO, (b) FGO-25-1-HF, (c) FGO-100-1-HF, (d) FGO-150-1-HF, and (e) FGO-150-5-HF. (Right) (a) pristine GO and (b) FGO-150-5-HF-W.

HF 触媒存在下 25°C で酸化黒鉛を SF₄ と反応させて得られる試料の XRD パターンを Figure 3 に示す。14.9°付近に新しい回折ピークが見られるが、この条件では反応物である酸化黒鉛の 001 回折ピークも観測される。この酸化黒鉛の 001 回折ピークは、さらに高い温度である 100 および 150°C での反応後には消失する。新たに 14.9°に現れるピークは $d = 5.94 \text{ \AA}$ に対応し、高角度側にショルダーを伴う。一方、SF₄ 圧力を 1 から 5 atm に増加させると、13.6°と 17.2°に 2 つのブロードなピークが現れ、それぞれが $d = 6.5$ と 5.2 \AA に対応する。これらの結果は、このような 2 つのブロードなピークが高い SF₄ 圧力で処理された酸化黒鉛の生成物に特徴的であり、材料への SF₄ および SOF₂ 分子の取り込みを示唆している。これらの二つのピークは水洗によって消失し、15.20°に新たなピークが現れる。

酸化黒鉛と SF₄ の反応前後で X 線光電子スペクトルを比較すると、C-O および C=O に帰属されるピークの強度が反応後低下していることがわかった。一方で、フッ素化後には C-CF と C-CF に帰属されるピークが観測され、元素分析によりフッ素が検出された (Table 3 参照)。

以上の結果をまとめると、酸化黒鉛と SF₄ の反応性は温度、圧力、HF 触媒の有無により大きく異なることが分かった。F₂ ガスを使用した酸化黒鉛のフッ素化と比較して、SF₄ を使用したフッ素化には、炭素骨格が保持されるという利点がある。フッ素化反応は単純に SF₄ の圧力を上げただけでは進行しにくく、むしろ副生成物が増えるが、この副生成物は水洗で除去できることが分かった。HF 触媒の存在下、反応温度を上げるのがフッ素化には効果的であり、特に水酸基とカルボニル基は反応が進行しやすいことが分かった。また、フッ素化後は、層間距離が元の酸化黒鉛よりも大きくなっていることが示された。

4 - 2 . 活性炭と SF₄ の反応

活性炭(AC)は 1 atm と 5 atm の SF₄ と反応させた(F1-AC と F5-AC)。X 線光電子分光法の結果によると、フッ素化後試料表面には F 1s スペクトルにピーク観測され、フッ素化が進んだことが示された。得られた試料について、X 線光電子分光法と燃焼法の結果から算出された元素分析結果を示す。これらの結果から F/C 比はバルクより試料表面で高く、表面フッ素化が進行したことが分かる。実際に、これら三種類の活性炭を用いて、0.0 V から 1.5 V vs/Ag⁺/Ag まで電気二重層キャパシタ用電極としての性能を評価した結果、SF₄ 処理圧力が高く、フッ素化度が高いほどより高電位まで安定に充放電できることが示唆された。

Table 3 Chemical compositions of AC, F1-AC, and F5-AC obtained by XPS and combustion analysis.

Samples	XPS for surface			Atomic ratios	
	C	F	O	F/C	O/C
AC	95.8	—	4.2	—	0.044
F1-AC	93.3	4.4	2.3	0.047	0.025
F5-AC	91.8	6.2	2.0	0.067	0.022

Samples	Combustion analysis for bulk			Atomic ratio
	C	F	H	F/C
AC	94.3	0	0.7	—
F1-AC	90.0	2.1	0.6	0.015
F5-AC	89.2	2.4	0.6	0.017

4 - 3 . 脱酸素フッ素化試薬の開発

SF₄ は脱酸素フッ素化試薬として有用であるが、取り扱いが難しいため、DAST などのように試薬として使いやすいものが有機反応では利用されている。SF₄ をフッ化物イオンドナーと反応させることで SF₅⁻ アニオンが得られるが、安定で使いやすい SF₅⁻ 塩は利用しやすい脱酸素フッ素化剤としての利用が可能である。

CsF と SF₄ をテトラグライム(G4)中で反応させることで、新規な化合物である[C_s(G4)₂][SF₅]が得られた。この化合物の結晶構造を単結晶 X 線回折で調べたところ、Cs⁺ にテトラグライムが二つ配位することで傘高い錯カチオンを形成し、一般的に不安定な SF₅⁻ アニオンを安定化することができたと考えられる。ラマン分光分析を用いて KF、RbF についても同様にテトラグライムを導入することで、SF₄ と反応し SF₅⁻ 塩を形成するか調べたところ、いずれの場合もテトラグライム存在下でより安定な塩が得られることが分かり、同様の錯カチオンの形成が不安定な親ルイス酸フッ化物を持つ塩の安定化に寄与することがわかった。この塩の脱酸素フッ素化能を 3-フェニル-1-プロパノールとの反応性で調べたが、収率は低く、脱酸素フッ素化能はあまり高くないことが分かった。しかしながら、多様な基質との反応性を今後調べていくことで、脱酸素フッ素化能の適用範囲を明らかにすることができると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazuhiko Matsumoto, Yuki Haruki, Shunsuke Sawada, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno, Rika Hagiwara	4. 巻 57
2. 論文標題 Stabilization of SF5 ⁻ with Glyme-Coordinated Alkali Metal Cations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14882 ~ 14889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b02655	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroki Yamamoto, Kazuhiko Matsumoto, Yoshiaki Matsuo, Yuta Sato, Rika Hagiwara	4. 巻 49
2. 論文標題 Deoxofluorination of graphite oxide with sulfur tetrafluoride	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 47 ~ 56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt03782a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山本大樹、松本一彦、松尾吉晃、佐藤雄太、萩原理加
2. 発表標題 HF触媒存在下における酸化黒鉛とSF ₄ の反応
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本大樹、松本一彦、松尾吉晃、佐藤雄太、萩原理加
2. 発表標題 酸化黒鉛とSF ₄ の反応性にHF触媒が与える影響
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhiko Matsumoto, Yuki Haruki, Shunsuke Sawada, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno, Rika Hagiwara
2. 発表標題 SF5 salts stabilized by glyme-coordinated alkali metal cations
3. 学会等名 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhiko Matsumoto, Yuki Haruki, Shunsuke Sawada, Zhengfei Chen, Yuto Tonouchi, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Reactive fluoride ion for fluoroacid-base and fluorination reactions
3. 学会等名 24th Winter Fluorine Conference (ACS Division of Fluorine Chemistry) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本大樹, 松本一彦, 松尾吉晃, 佐藤雄太, 萩原理加
2. 発表標題 SF4による酸化グラファイトの脱酸素フッ素化反応
3. 学会等名 第44回炭素材料学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本大樹, 松本一彦, 松尾吉晃, 佐藤雄太, 萩原理加
2. 発表標題 酸化グラファイトに対するSF4の脱酸素フッ素化作用及びインターカレーション
3. 学会等名 日本化学会第98回春季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究成果はDalton Transactions誌2020年1巻のInside Front Coverとして掲載された。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----