

氏 名	井 本 裕 樹
	い もと ひろ き
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 502 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	A Study on the Anode Effect in KF-HF System (KF-HF 系における陽極効果の研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 渡 辺 信 淳	教 授 吉 沢 四 郎	教 授 端 野 朝 康
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はフッ素イオンの放電反応において生じる特異現象としての陽極効果について、従来、提出されている諸説のうち、もっとも支持されているフッ化黒鉛被膜の低表面エネルギーによるという考え方を実験的に証明すると共に、陽極効果の抑制に有効な添加剤の役割を明らかにしようとしたもので、アルミニウムやフッ素の製造に役立てることを目的としている。

序論では、陽極効果に関する研究の沿革、目的および意義を述べている。その中で、陽極効果は陽極上に生成するフッ化黒鉛被膜の極めて低い表面エネルギーに起因するという考え方が、多くの現象をよく説明できるが、被膜の直接的な確認がなされていない点を指摘している。また、結晶面の性質に顕著な差異のある黒鉛電極についての情報は、すべて端面と底面の混合挙動として与えられるため、詳細な考察が不十分となること、および、陽極効果の抑制に効果のある添加剤についても、フッ化物粒子のゼータ電位の役割によるという定性的な説明しかなく、本現象の内容には未解決のことが多く、これらの解明は工業的にも重要であると述べている。

第1章では、炭素および黒鉛極上に生成するフッ化黒鉛被膜を ESCA スペクトルにより確認している。電極を KF-HF 系電解浴中でアノード分極すると、その分極曲線は両極で差異はあるが、分極後の電極表面の C1sESCA スペクトルには C-C 結合に相当する 284eV のピークの外に、C-F 結合に相当する 288.5 eV のピークがみられ、そのピークは分極の度合と共に強くなり、陽極効果後のものは最強となる。また、黒鉛極の方が炭素極のピークより強く、陽極効果が電極上に生成するフッ化黒鉛被膜によるという考え方を直接的に証明している。

第2章では、炭素極表面は微細な黒鉛結晶の端面および底面の混合面であるため、結晶方向のはっきりしている熱分解黒鉛を底面と端面に分離し、その陽極挙動を分離して観察すると共に、ESCA スペクトルを用いて検討している。陽極電位がフッ素発生電位 (3.3 V vs Pt) より遙かに低い 2 V の分極でも電極表面にフッ化黒鉛が生成されるが、それは端面に限定される。しかし、端面極は電極を大きく分極しても

被膜量は増加しない。一方、底面極は 2 V の分極では被膜を生成しないが、さらに分極してゆくと被膜量は電位と共に増加する。また、両極の分極挙動も大きく異なり、端面極は速やかにフッ化黒鉛被膜を生成するが、その分解速度も大きいので、陽極効果発生中でもかなりの電流が流れるのに対し、底面極は陽分極により容易に被膜を形成しないが、熱分解も起こりにくいので、陽極効果が持続し電流も余り流れないなどの新しい事実を見出している。

第 3 章では、陽極上に生成する被膜の厚さとその熱分解温度の測定、分解生成物の種類とその量、電極とフッ素ガスとの化学反応性などをしらべ、陽極上で起こる反応と被膜について述べている。100℃におけるフッ素ガスと電極との反応性は電極反応と同じ傾向を示し、端面上にはフッ化黒鉛被膜を生成するが底面には生成しない。また、端面の炭素とフッ素の結合には C-F の外に $C\begin{smallmatrix} \text{F} \\ \text{F} \end{smallmatrix}$ が存在する。被膜の厚さは最高 30 Å であり陽極効果は比較的薄い被膜の完成で起こる。したがって、被膜の電気抵抗の増大によるという考え方は否定されると述べている。分極を大きくして生成される被膜は熱分解されにくく、とくに、底面極はその傾向が強く、したがって、電極の製造法により陽極効果の起こる程度が異なることを示唆している。熱分解生成物は主として CF_4 であり、その外、 C_2F_6 も生成する。また、その量は分極電位と共に増加し、8 V の分極では 5 V の分極の 7 倍にも達し、その役割は主として端面部が演じると述べている。

第 4 章では、被膜の電気化学的生成速度と熱分解速度の差および電解浴の電極へのぬれについて論じている。表面張力 95 dyne/cm の KF-2HF 浴中で陽極効果が容易に生じるグラシーカーボン極は、表面張力の低い HF 浴 (10 dyne/cm) 中では分極も小さく陽極効果は生じない。これは電極上にフッ化黒鉛被膜が生成しても浴の表面張力が低いのでよくぬれるためと説明している。またフッ化黒鉛被膜の生成速度と分解速度の温度依存性は後者の方が大きいので、臨界電流密度は温度と共に増加し、KF-HF 浴 (250℃) の値は KF-2HF 浴 (100℃) の 4 倍となるが、分解生成物も増加するのでフッ素の純度が低下する。

第 5 章では、電解浴に添加する陽極効果抑制の作用機構を検討している。添加剤は塩の溶解度以上においてのみ発揮するところから、塩粒子のゼータ電位とフッ素気泡のそれが中和することにより抑制されるという考えが提案されていたが、実験的な困難さから証明されていなかった。著者は耐フッ酸用電気泳動装置を考案して両者のゼータ電位を測定したところ、イオン強度の低い場合でもゼータ電位が極めて小さく、したがって、上述の機構が誤りであり、フッ化物粒子が被膜の生成・成長の妨害をするものであると述べている。

結論では、以上の結果を要約しまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は熔融塩中のハロゲンイオン、とくに、フッ素イオンの放電の際みられる陽極効果について、実験的困難さのために実証されていない内容を中心に、黒鉛結晶面を端面と底面に分離し、電位走査、ESCA スペクトル、電気泳動、熱解析等により検討したもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 従来、提案されている陽極効果機構のうち、多くの現象を説明できることから支持されている電極上のフッ化黒鉛被膜の強い低表面エネルギー性によるという考え方を、ESCA スペクトルにより C-F 結

合を確認し、また、C-F 結合ピークが炭素極より黒鉛極の方が強く、さらに、分極の度合とピークの強さが対応することを明らかにしている。

2. 黒鉛結晶面のうち、端面ではフッ素発生電位以下で C-F 結合が生成するが分解も起こり易く、分極を大きくしてもフッ化黒鉛被膜は厚くならない。したがって、陽極効果が生じてても可成りの定常電流が流れる。これに対し、底面は高電位でしか C-F 結合は生成されないが、分解も起こりにくい。そのため、被膜の厚さは電位が高くなるほど増加し、遂には陽極効果となり電流はほとんど流れない。

3. 黒鉛結晶の端面と底面の各電極反応は両面の化学的フッ素化反応による被膜の生成・分解反応とよく対応する。また、被膜の厚さは最高が $30 \text{ \AA}$ であることから、被膜の電氣的絶縁により陽極効果が生じるという考えを否定した。

4. 被膜の電気化学的生成速度と熱分解反応速度の温度依存性が、後者の方が大きいことから臨界電流密度が温度の上昇と共に高くなる事実が説明できる。また、電解浴の表面張力の低いほど分極も小さく陽極効果も生じにくい、浴の蒸気圧により制限されるので、目的に応じた浴を選定すべきである。

5. フッ化物添加による陽極効果抑制作用がフッ化物粒子とフッ素気泡の電氣的中和によるという従来の考えが、両者のゼータ電位の極めて低いことから否定され、それに代って、フッ化物粒子の被膜の生成・成長妨害という新しい機構を提案している。

以上を要するに、本研究は実験困難なことから今まで十分検討されていなかった陽極効果について、主として実験的な立場から研究し、フッ素イオン放電を伴う陽極反応について有益な知見を与えたばかりでなく、電解工業のエネルギー効率の向上に役立つ情報をも提案しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。