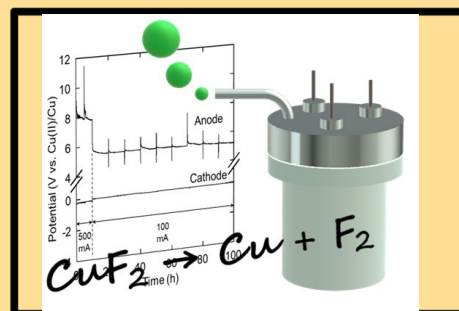


特集：○○○○○○○○○○○○○○

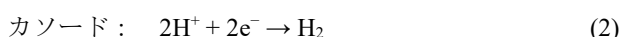
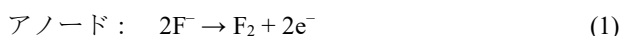
室温溶融塩中におけるフッ化銅 電解を用いたフッ素ガス製造

松本一彦,^a 萩原理加^a


1. はじめに

フッ素ガス F_2 は激しい反応性から特別な取り扱いが必要な物質であるとともに、その合成方法は極めて限られている¹⁻³。学術的には多くの無機・有機化合物を合成する出発物質として、熟練した技術を持つ研究室で使用されているが⁴、工業的にはウラン濃縮用途の UF_6 や絶縁ガスの SF_6 の合成に利用されるほか、高分子の表面修飾に利用されている。また、半導体分野では希ガスとの混合ガスがエキシマレーザー用に普及している。⁵

後述の通り、 F_2 は 1886 年にフランスの化学者 Henri Moissan がフッ化水素 HF の電解によって初めて単離した^{6,7} が、その後現代に至るまで、本質的な電解法は変化していない（以下に反応式を示す）。



反応電子数は異なるが、水電解で酸素ガス O_2 と水素ガス H_2 が生成することと類似させて捉えると理解しやすい（生成物の特性や安全性は大きく異なる）。

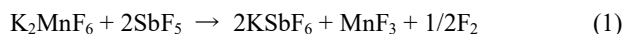
これまでの F_2 電解製造は大規模な装置を使用した限られた事業所での操業を前提として進められてきた。一方、より簡便に小規模な F_2 利用を必要とする産業や学術機関があるのも事実である。また、これまでに高压の F_2 ガスポンペを保有することができた事業所でも、安全性を重視してこのような使用方法を避ける方向性が検討されており、これは世界的な潮流でもある。このような背景のもと、筆者らは過去の研究成果を見直し、小規模な F_2 利用に適した F_2 製造法を模索してきた。本稿では室温におけ

るフッ化銅の電解による F_2 製造について、関連分野の背景を含めてまとめる。

2. F_2 製造の歴史

Figure 1 は F_2 に関連する科学技術の発展を簡単にまとめたものである。Moissan による最初の単離には $KF \cdot 12HF$ 電解液(融点 約 $-50^\circ C$)が用いられた。この電解液は蒸気圧の高い HF (沸点 $19^\circ C$)の割合が高く、室温での取り扱いが難しいため、 $-50^\circ C$ 程度に冷却して電解が行われた^{6,7}。その後、より HF 蒸気圧の低い電解浴の開発が進められたが、その方針としては、ルイス塩基であるフッ化カリウムの組成を大きくして、ルイス酸である HF と錯アニオン $(FH)_nF$ を形成させることで、 HF の蒸気圧を下げるというものである ($(FH)_nF$ については別途文献を参考にさせていただきたい⁸)。一方で、この錯塩の形成により融点が上昇するため、高温での電解が必要となる。1919 年に報告された $KF \cdot HF$ 溶融塩を用いた高温セルはその後数十年間広く検討されたが⁹、 $220\text{--}250^\circ C$ での運転が必須となるため、高温作動に伴う温度管理、四フッ化炭素の発生、陽極の消耗などが問題となった。1925 年には、より HF 含有量が多い $KF \cdot 3HF$ 溶融塩(融点 $65.8^\circ C$)を用いた中温セルが提案された¹⁰。この電解浴は $70^\circ C$ で運転可能だが、1942 年に報告された $KF \cdot 2HF$ 溶融塩(融点 $71.7^\circ C$)の方がより HF 蒸気圧が低く、あまり使用温度も変わらないため ($80\text{--}100^\circ C$ 程度)¹¹、その後主流となった。これら $KF \cdot HF$ 系の熱的性質は、1934 年に詳細な状態図がまとめられ、様々な組成の $K[(FH)_nF]$ 塩の性質や構造とともに広く知られている¹²。電解による F_2 製造は、第二次世界大戦中に軍用途で数千 A のセルが作られるようになり、戦後は $KF \cdot 2HF$ 溶融塩による電解について、工業的用途でセル構造や電極材料の改良が行われ現在に至っている。一方で F_2 を用いた無機合成や有機合成は研究開発が進んだが、 F_2 自体の製造法については学術的な報告が少ない。純化

学的な F_2 合成は 1986 年に MnF_4 の分解による反応が報告されている¹³. この方法は下記の通り, F_2 を用いずに合成できる K_2MnF_6 を, 強いルイス酸である SbF_5 と反応させることで不安定な MnF_4 を遊離酸として生成させて, これを分解することで F_2 を発生させるという手法である (式 (1)).



また, 2012 年には放射性同位元素を含む螢石 (フッ化カルシウムの鉱石) の一種であるアントゾナイトを分析したところ, フッ化カルシウムの放射線分解により生成し, 鉱石中に閉じ込められていた F_2 が検出され, 自然界における F_2 の存在として報告されている¹⁴.

3. F_2 製造の課題

現在主流の F_2 電解製造のシステムは, 電解液に $KF \cdot 2HF$ 溶融塩, 電解温度 90 °C 付近, アノードに炭素電極, カソードに銅電極という構成である. F_2 製造の中で長年にわたり技術者たちを悩ましてきたものは, F_2 を発生させるアノード材料である¹⁻³. F_2 発生という過酷な条件で利用されるため, 金属ではニッケル電極のみが現実的に使用可能であるが, 長期的には酸化が進み安定性に欠ける. そのため, 炭素電極が用いられているが, 黒鉛電極と非黒鉛化炭素電極の両方が利用されている. 表面処理, 合剤化学, 幾何形状改善など炭素電極に対する工夫は多くなされてきたが, 炭素表面は電解中にフッ素化が進行するため, 電解液に濡れなくなり, アノードの分極が大きくなっていく. 極端にこの現象が進行すると, アノード表面には F_2 ガスが留まり, 電解液と接触する面積は小さくなるため, その部分の電流密度が増加するとともに (場合によってはスパークを起こす), 定電流条件下では電位が異常に高い値を示す陽極効果と呼ばれる現象を引き起こす.

カソードにおける H_2 ガス発生は HF を電解する現在の電解法では不可避である. スカートと呼ばれるカソードとアノードを分ける仕切りで H_2 ガスと F_2 ガスは別々に取り出されるが, 還元性ガスと酸化性ガスであるため, 安全上大きな問題であり, 両者の混合は絶対に避けなければならない. この観点から, 新しいカソード反応の開発は興味深い挑戦といえる.

4. 室温におけるフッ化銅電解を用いた F_2 製造用小型セル

4.1 設計

上述の通り, 工業的には $KF \cdot 2HF$ を用いた中温セルの電解が主流であるが, その直接小型化は難しい. まず 90 °C

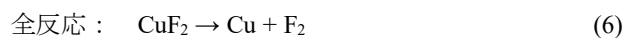
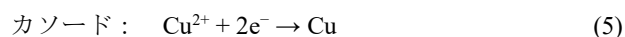
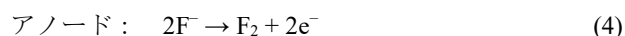
程度の温度を維持するため, 温度管理装置が必要となる. また, 小型化に際しては, 安全面を考慮してカソードでの H_2 ガス発生も避けたいところである.

温度に関しては, 各種アルカリ金属フッ化物と HF の錯体が電解浴として検討された中で, 80 年以上前に $CsF \cdot 2HF$ が室温で利用できると報告されている¹⁵. また, その後の $CsF \cdot HF$ 系状態図に関する研究で, $CsF \cdot 2.45HF$ の組成が共融点 (共融温度 16.9 °C) を持つことがわかっている¹⁶. この系は高価な CsF を使うため, その後検討は進まなかったが, 様々な制約が厳しくなっている現代において, オンサイト・オンデマンドの小型 F_2 製造装置を考えるにあたっては, $CsF \cdot HF$ 系溶融塩の利用は魅力的な選択肢である. カソードでの水素発生に関しては, 金属フッ化物の電気分解であれば H_2 発生ではなく, 金属電析に置き換えることが出来る. 実際に上記の文献では, F_2 製造プロセスとしてのフッ化銅電解について, わずかに記述がある.

このような背景から, 筆者らは F_2 発生用小型電解セルの開発のために, $CsF \cdot HF$ 系溶融塩を電解浴に用いることで, 室温での金属フッ化物電解を検討することとした.¹⁷

4.2 基本構成

Figure 2 に小規模 F_2 製造の重要性をまとめた模式図 (Figure 2a), $KF \cdot 2HF$ を用いた従来の電解法 (Figure 2b), $CsF \cdot 2.45HF$ (Figure 2c) を用いた我々が提案する電解法をまとめる. ここでは上述の通り電解温度とカソード反応が大きく異なる. カソード反応アノード反応は下記のとおりである.



この電解で用いられる金属フッ化物は, 還元による H_2 発生 (ここでは $E^\circ(HF/H_2) = 0 \text{ V}$ とする) より貴な電位で還元されなければならないため, 熱力学的な観点からある程度限定される. また, 小型電解セルを前提としてはいるものの, ある程度の経済性を考えると非常に高価な貴金属は使いにくい. 熱力学計算からは AgF , CuF_2 , FeF_3 , FeF_2 のうち AgF と CuF_2 は H_2 発生電位より還元電位が高い ($E^\circ(AgF/Ag) = 0.86 \text{ V}$, $E^\circ(CuF_2/Cu) = 0.26 \text{ V}$). 2 種類のフッ化鉄については, H_2 発生電位より卑な電位で還元されるが ($E^\circ(FeF_3/FeF_2) = -0.38 \text{ V}$, $E^\circ(FeF_3/Fe) = -0.55 \text{ V}$, $E^\circ(FeF_2/Fe) = -0.63 \text{ V}$), H_2 発生の過電圧を考慮するとこのプロセスで使用できる可能性はある. これらの金属フッ化物の $CsF \cdot 2.45HF$ 溶融塩への溶解度を調べたところ,

CuF_2 と FeF_3 が比較的高い溶解度を示したため（飽和溶解度: CuF_2 $2.6 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$; FeF_3 $1.3 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ ），この二つのフッ化物について還元挙動をサイクリックボルタメトリーで調べた．Figure 3 に CuF_2 と FeF_3 が飽和した CsF-2.45HF におけるニッケル電極のサイクリックボルタモグラムを示す（電解液は約 10 cm^3 ）．ここでは，低電位側の還元電流の立ち上がりを H_2 発生によるものとして，これを外挿することで H_2 発生電位を求め，電位の基準とした．いずれの系においても金属フッ化物の還元には帰属される還元波は観測されたが， CuF_2 の還元が H_2 発生電位より十分に貴な電位において観測されたのに対し， FeF_3 の還元電位は H_2 発生電位と近く，電流密度も低かった．以上の結果から，本プロセスでは CuF_2 を電解用の金属フッ化物に選定した．この系では銅線を浸漬することで参照極として使用することができる (Cu(II)/Cu とする)．実際に CuF_2 を飽和させた CsF-2.45HF 熔融塩を電解浴として， $-0.5 \text{ V vs. Cu(II)/Cu}$ の定電位電解で，金属銅が析出することを X 線回折測定で確認している．また，カソードを銅メッシュ（見た目の表面積 24 cm^2 ）として，様々な定電流電解を行ったところ，総クーロン量として投入した CuF_2 の 96% に到達した時点でカソード電位が $-0.4 \text{ V vs. Cu(II)/Cu}$ を下回った．これはカソード反応が金属銅析出から H_2 発生に移ったことを意味し，下限電位を設定することで，カソード反応を金属銅析出とすることができることを意味している．

ガラス状炭素棒 (4.7 cm^2) をアノードとして 100 mA で 1000 秒間定電流電解を行ったところ，アノード電位は $8 \text{ V vs. Cu(II)/Cu}$ で安定していた． F_2 の純度については後述するが，少なくともこの条件で短時間安定に F_2 を発生させることが確認された．上述の通り， KF-2HF 熔融塩を用いた中温セルでは，高電流密度で F_2 生成を続けると炭素電極の表面がフッ素化され，陽極効果が起こることが知られている．Figure 4 にガラス状炭素棒とニッケル線を用いて，5 分間定電流電解を行った際の平均電位を示す．ここで電流密度は 100 mA cm^{-2} から 500 mA cm^{-2} まで連続で変化させた．いずれの電極においても陽極効果に特有のシャープな電位ジャンプは観測されず，室温の CsF-2.45HF 中では陽極効果は起こらない，もしくは非常に起こりにくいことが確認された．また，この結果から短期的にはニッケルも高電流下で安定作動することが確認された．これは，ニッケルフッ化物が電解浴に溶解してしまうため使用しづらい中温セルと大きく異なる点であり，ニッケルフッ化物が，室温ではほとんど溶解しないことに起因する．

4.3 性能

上述の通り小型セルの基本的な構成を確認することが出来たので，電解浴として CuF_2 飽和 CsF-2.45HF 熔融塩

100 cm^3 程度のスケールで用い，長時間電解と F_2 の収率および純度測定を行った．ここでアノードはニッケル板 (7 cm^2)，カソードは銅メッシュ（幾何表面積約 60 cm^2 ）を用いた．セルはパーフルオロプラスチック製で，蓋はステンレス鋼を用いた．生成する F_2 ガス中の不純物を赤外分光法で調べたところ，二フッ化酸素 OF_2 が主たる不純物として観測された． OF_2 は反応性の高い酸素のフッ化物であり，水酸化ナトリウム水溶液と F_2 の反応などで得られるものである．ここでは電解浴中の残留水分を酸素源として OF_2 が発生したと考えられる．そこで， 100 mA で 20 時間予備電解を行い，発生ガスの不純物を再度調べたところ OF_2 は完全に除去されていることがわかった．

従来の中温セルでは電解を止め，室温に冷却してしまうとセルに不具合が生じやすいことが知られているが，本研究の小型電解セルは，オンデマンドでの利用を想定しているため，間欠的な電解が可能であるかどうかは重要なポイントとなる．そこで長時間にわたる間欠的な電解を想定して， 500 mA で 5 時間の電解を 2 回を行い，その後 100 mA で 10 時間の電解を 9 回行った．Figure 5 に電解中のアノード電位とカソード電位の変化を示す．アノード電位は 500 mA では 8 V 程度であるが，徐々に低下する傾向がみられ， 100 mA では 5.5 V から 5.0 V の間で安定した挙動を示した．カソード電位は 500 mA では -0.3 V 以上， 100 mA では -0.1 V 以上で安定していた．以上のように，この小型電解セルでは， 100 時間にわたる間欠的な F_2 発生を達成することができた．

F_2 の収率は体積により大まかに見積もった． F_2 発生の副反応は， F_2 以外のガス発生とアノードのフッ素化があり得る．副反応で生成する可能性がある O_2 , OF_2 , CF_4 ガスはすべて， 1 分子に対して 4 電子反応である．また，アノード自体のフッ素化ではガスが発生しない．そのため，これらの副反応が起こることで生成ガスの体積が減るということを利用して，収率を大まかに見積もることが出来る．実際に十分に脱水した CuF_2 飽和 CsF-2.45HF 熔融塩を 200 mA で 5 分間電解し，発生した F_2 の体積を測定したところ，通電電流量から計算される体積と比較して，98% の収率であった（ここでは副生成ガスの体積は無視している）．一方で，より直接的に紫外可視分光法で F_2 の純度を調べる事が出来る．これは F_2 が 280 nm 付近の紫外線を吸収することを利用しており，セントラル硝子社によって特許化されている手法である¹⁸．Figure 6 は予備電解時間が発生ガスの紫外可視スペクトルに与える影響を比較している．この分析では，測定時のセル内圧力と光路長を一定としている．予備電解 2 時間では F_2 の吸収ピークは弱く， OF_2 に帰属される 200 nm 以下の吸収が強く観測される． 6 時間， 12 時間の予備電解後は， F_2 に帰属される吸収ピークが強くなり， 20 時間電解後は F_2 の吸収ピークのみが検出された．シリンダから供給され

た F_2 の吸収ピークとの比較から、十分に脱水された電解浴で発生させた F_2 の純度は 99% となった。

5. おわりに

本稿では、オンサイト・オンデマンドで利用できる F_2 製造用小型電解セルを紹介した。 F_2 の歴史と製造の課題から、現代の学术界と産業界のニーズを考えた上での提案であるが、生産性や安全面を考えるとまだまだ課題は多い。また、小型とはいっても現在は電解液で 100 cm^3 のスケールであり、現実的にはもう少し大きなスケールでの電解が求められるであろう。電解で消費されるフッ化銅の追加法なども今後の課題である。今後さらなる検討を進めることで、安全な形での小規模な F_2 製造が達成されると考えている。

謝辞

本研究は株式会社ウエキコーポレーション様のご協力を得て遂行した。 F_2 の純度測定はセントラル硝子株式会社様にご協力いただいた。この場を借りて、御礼申し上げる。難しい実験をこなし、研究としてまとめるのにご協力いただいた修了生である井上貴弘氏、杉本拓哉氏、島圭太氏には深く謝意を表する。

文献

1. H. Groult, *J. Fluorine Chem.* **119**, 173 (2003).
2. R. J. Ring, D. Royston, A Review of Fluorine Cells and Fluorine Production Facilities: Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Lucas Heights, (1973).
3. J. F. Ellis, G. F. May, *J. Fluorine Chem.* **33**, 133 (1986).
4. H. W. Roesky, Efficient Preparations of Fluorine Compounds, Wiley, Hoboken, (2013).
5. フッ素化学入門 2010—基礎と応用の最前線, 独立行政法人日本学術振興会フッ素化学第 155 委員会, 三共出版 (2010).
6. H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **102**, 1543 (1886).
7. A. Tressaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6792 (2006).
8. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Fluorohydrogenate Ionic Liquids, Liquid Crystals, and Plastic Crystals, Chap. 5 in Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion, T. Nakajima, H. Groult (Ed.), Elsevier Inc., Amsterdam, p. 103 (2015).
9. W. L. Argo, F. C. Mathers, B. Humiston, C. O. Anderson, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **35**, 335 (1919).
10. P. Lebeau, A. Damiens, *C.R. Hebd. Seanc. Acad. Agric. Fr.* **181**, 917 (1925).
11. G. H. Cady, D. A. Rogers, C. A. Carlson, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 443 (1942).
12. G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1431 (1934).
13. K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **25**, 3721 (1986).
14. J. Schmedt auf der Ggnne, M. Mangstl, F. Kraus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7847 (2012).
15. F. C. Mathers, P. T. Stroup, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **66**, 245 (1934).
16. R. V. Winsor, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1500 (1948).
17. K. Matsumoto, K. Shima, T. Sugimoto, T. Inoue, R. Hagiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 7887 (2021).
18. 毛利 勇, 海地 正明, 特許第 4211983 号 (2008.11.07).

松本 一彦 (京都大学大学院エネルギー科学研究科・准教授)

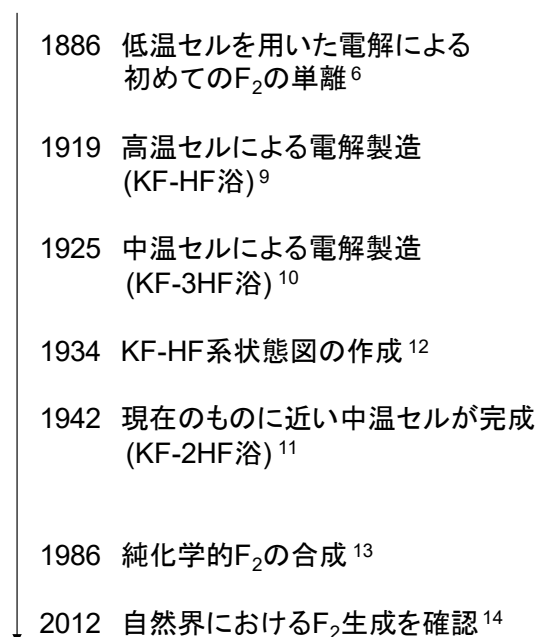
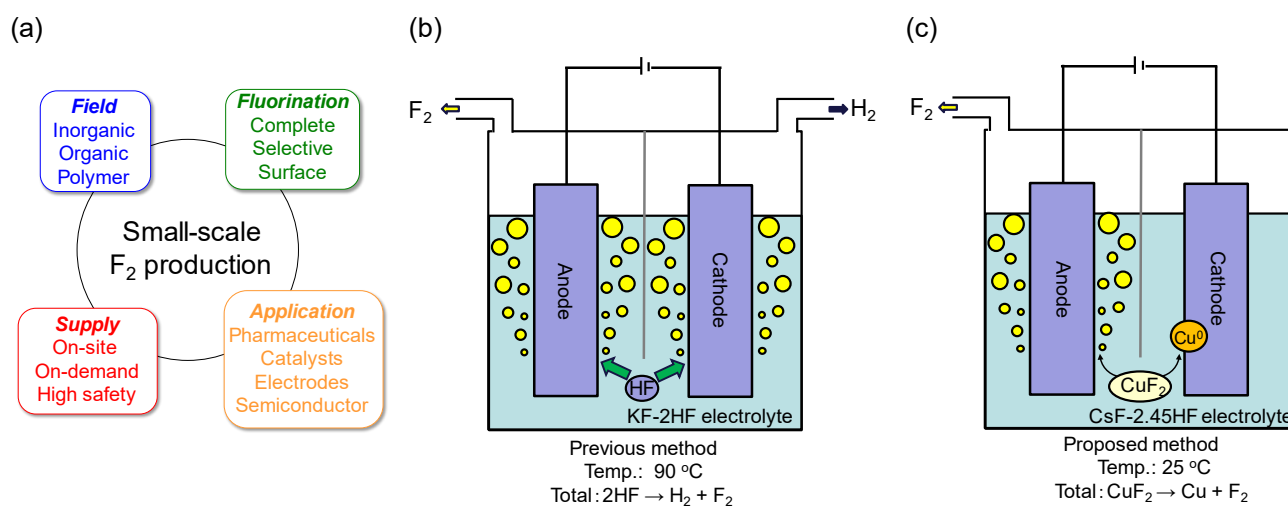


1977 年生。2004 年 1 月京都大学エネルギー科学研究科博士課程修了, 博士(エネルギー科学)。2006-08 年 McMaster 大学 PD, 2008-09 年京都大学 PD, 2009-2015 年京都大学助教を経て, 2015 年 6 月より現職。2013 年電気化学会進歩賞受賞。専門分野: フッ素化学・電気化学・イオン液体。

萩原 理加 (京都大学大学院エネルギー科学研究科・教授)



1958 年生。1986 年 3 月京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 工学博士。1987-91 年 Lawrence Berkeley 研究所博士研究員, 1991-94 年京都大学工学部助手、1994-1996 同大学大学院工学研究科助教授、1996-2005 同大学大学院エネルギー科学研究科助教授、2005 年より現職。2010 年電気化学会学術賞受賞。専門分野: 無機化学・フッ素化学・電気化学。

Figure 1. F_2 に関連する科学技術の発展.Figure 2. (a) 小規模 F_2 製造の関連分野, フッ素化手法, 供給法, 応用のまとめ. (b)従来法と(c)本手法による F_2 製造法の模式図. 文献 17 より転載. ©2021 Wiley VCH.

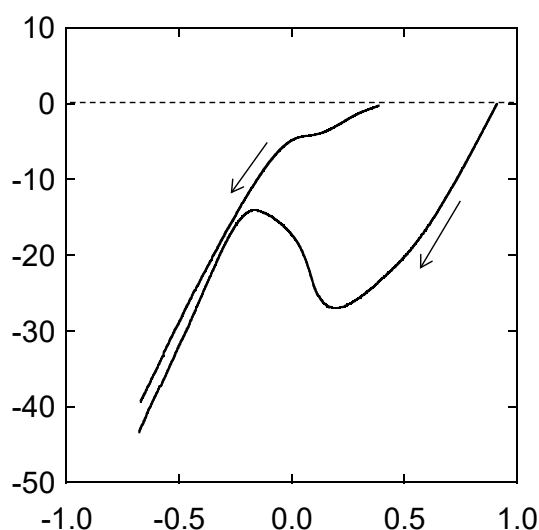


Figure 3. 金属フッ化物を飽和させた CsF-2.45HF 溶融塩中におけるニッケル電極のサイクリックボルタモグラム¹⁷. (a) CuF₂ 飽和系, (b) FeF₃ 飽和系. 走査速度: 20 mV s⁻¹. 電位は低電位側の還元電流の立ち上がりを外挿することで H₂ 発生電位として, これを基準とした. H₂ 発生電位より貴な電位で還元される金属フッ化物が本研究の目的に合う. 文献 17 より一部改編転載. ©2021 Wiley VCH.

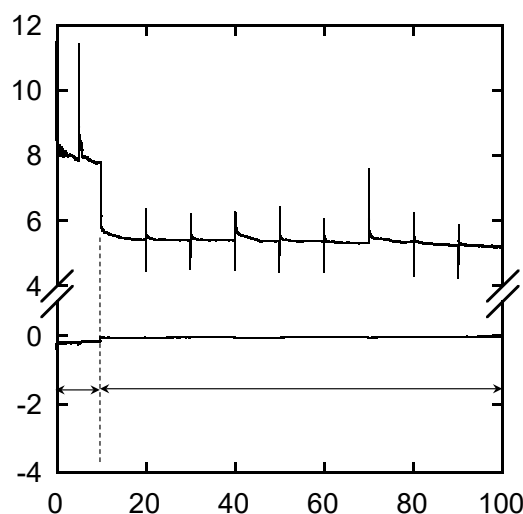


Figure 5. CuF₂ を飽和させた CsF-2.45HF 溶融塩(約 100 cm³) の長時間定電流電解におけるニッケルアノード電位と銅カソード電位の推移¹⁷. 条件: 500 mA で 5 時間の電解を 2 回, 100 mA で 10 時間の電解を 9 回. 電極面積: ニッケルアノード 7.0 cm², 銅カソード 60 cm². 文献 17 より一部改編転載. ©2021 Wiley VCH.

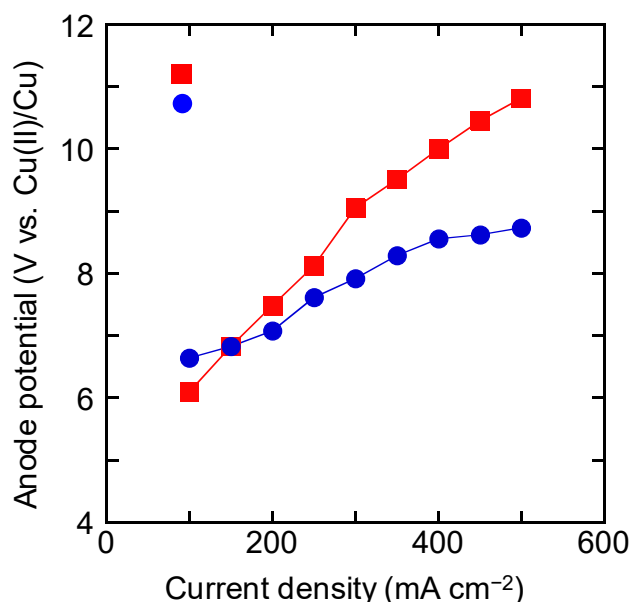


Figure 4. CuF₂ を飽和させた CsF-2.45HF 溶融塩の定電流電解における平均アノード電位¹⁷. 各電流密度における電解時間: 5 分間. アノード: ガラス状炭素及びニッケル. 極端にアノード電位が高くなる陽極効果は観測されなかった. 文献 17 より一部改編転載. ©2021 Wiley VCH.

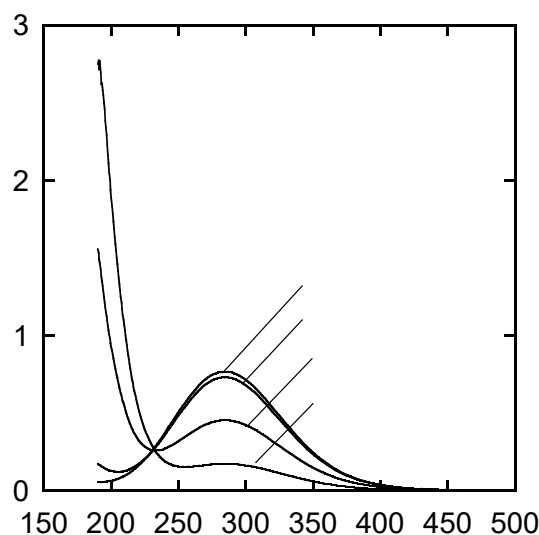


Figure 6. CuF₂ を飽和させた CsF-2.45HF 溶融塩の電解で得られる F₂ の紫外可視スペクトル. 予備電解時間の増加とともに, OF₂(200 nm 以下に吸収ピーク)に対する F₂ (280 nm に吸収ピーク)の割合が増加する.

