

氏 名	春 田 正 毅 はる た まさ たけ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 467 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 5 月 24 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 Electrolysis in Liquid Hydrogen Fluoride (液体フッ化水素中での電解反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 安 藤 貞 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はますますその有用性を高めつつあるパーフルオロ化合物の最も有望な合成法である電解フッ素化法をさらに発展させる目的から系統的な解明を試みたもので、緒論、4章および結論からなっている。

緒論では電解フッ素化法と他のフッ素化法とを比較して前者の特徴を明らかにすると共に、現在までの研究を整理検討し問題点を指摘している。電流効率が著しく低いことが欠点といわれているが、複雑な現象のため解析が難しく理論的取扱いが非常に少ないことに注目し、本研究の意義と目的について論じている。

第1章では、電解フッ素化反応の基本反応であるフッ素発生反応について電極反応速度論的立場から、液体フッ化水素中における水分の影響と異常に高い過電圧の内容を明らかにしようとして、定常および非定常分極曲線を比較検討している。ニッケル極の分極挙動は僅かな水分によって強い影響をうける。水分が 0.005M 以下の場合、高電位領域で厚い皮膜が陽極上に生成され電流が抑制されるが、水を 0.05M 加えると活性化が起こり電流が流れ易くなる。しかし、水分が多過ぎると目的のフッ素化反応は殆んど進行しないと述べている。Tafel 式の b 値が異常に大きいことに注目し、電極界面に新しいモデルを提案して皮膜の性質を反映するパラメーターを誘導し解析している。ニッケル極上でのフッ素発生反応の過電圧の大部分は陽極皮膜にかかるが、10 mA/cm² を超える電流密度領域では電気二重層内におけるフッ素イオンの放電に対する電荷移動過電圧が現われてくる。皮膜は低電流密度領域と高電流密度領域で異なる性質を示し、後者の皮膜の電子伝導性は前者に比べてかなり大きい。それによって、皮膜にかかる過電圧が高電位で低下することを説明している。

第2章ではニッケル電極上に生成する皮膜の組成について SEM および ESCA を用いて検討している。先ず種々の条件において生成する皮膜を電子顕微鏡で観察して、少量の水の存在する系で5 V以上の電位で分極すると時間と共に電流が増加するのは、皮膜の表面積が増加するのが一因であると結論している。又、ESCA スペクトルで観察する皮膜にはニッケルの酸化物とフッ化物から成り、その組成比は水

の濃度と分極電位に依存する。水が 0.005M 以下のときの F/O の値は皮膜表面でもっとも高く、反対に水が 0.5M のときの F/O の値はもっとも低く且皮膜の厚さも減少する。又、0.005M 以下の水分の場合は皮膜中に解離したフッ素が吸着状態で存在し、このフッ素がフッ素化反応に関与すると述べている。

第3章では第2章までの研究を基礎として、N-ニトロソジエチルアミンの電解フッ素化反応について分子内の結合の裂断反応とこれらの反応条件との関係を明らかにしている。電解により液状パーフルオロ化合物3種、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}_3\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$ と2種の液状部分フッ素化物、および5種の気体生成物、 CF_4 、 C_2F_6 、 CHF_3 、 NF_3 、 N_2 が得られる。気体生成物の電流効率はアミン濃度と共に増加するが、アミン濃度 1.2M で液状化合物の収率は最大となる。電解温度については 0℃ に気体生成物の電流効率の極大があり、液体生成物の収率は低温又は高温領域で高くなる。フッ素化反応はフッ素イオンの放電を含む機構で進行するが、その律速段階はニッケルの陽極皮膜を通る電子の移動過程であり、条件によって C-N 又は、N-N 結合のいずれかの裂断が起こり易くなることを実験結果から考察している。

第4章では官能基を有する化合物について、他のフッ素化法と比較考察するためにアセトニトリルの電解フッ素化反応を種々の条件で検討している。又、ヘリウムによるバブリング効果についても言及している。アセトニトリルの電解フッ素化反応では次の5種の化合物、 CF_3CN 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{NF}_2$ 、 C_2F_6 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 、 NF_3 および、少量の CF_4 と CF_3H が生成する。ヘリウムガスによるバブリングの効果は非常に大きく、 CF_3CN の収率は50%にも達し他の方法では得られない好収率になることを見出しそれを説明している。又、電解フッ素化反応では特徴的な反応の誘導期間がある。これは皮膜中へのフッ素の吸蔵過程である。N-ニトロソジエチルアミンの場合と異なる濃度効果を示す。又、パルス電流の効果のないところからニッケルフッ化物錯体を含む反応機構は否定されるなど、電解フッ素化法は他の化学的フッ素化法とは反応機構が全く異なることを述べている。

結論は各章で得られた内容をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は、パーフルオロ化合物の合成法である電解フッ素化法の諸問題を解決する糸口を与えると共に、非水溶媒の電極反応や酸化皮膜上での電極反応に新しい知見を与えるものである。電気化学的および物理化学的手法を用いると共に、生成物の詳細な分析を行うことによって、電解フッ素化反応の機構を解明したもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 電極反応の見かけの透過係数が 0.1 と非常に小さいことに注目し、電極界面に新しいモデルを提案し、電極上に生成する皮膜の性質を反映するパラメーターを求めて解析した。この皮膜は過電圧の原因の大部分を占め、低電流密度領域と高電流密度領域とで異なる皮膜が生成し、後者の領域で生成した皮膜の電子伝導性は前者の領域で生成した皮膜のそれよりかなり大きい。

2. 液体フッ化水素中の少量の水および KF の存在はニッケル極の分極挙動に大きく影響し、0.05M 以上の水が存在する時のみ、良好な電導性を有する不動態皮膜が得られ、その皮膜は 5 V 以上の電位で活性化され、電導性はさらに向上する。

3. 水分の存在下で得られた皮膜は電解と共に表面積が増加し、過電圧は減少する。皮膜はニッケル酸

化物とフッ化物からなる化合物で、FとOの組成比は水の濃度と分極電位に依存する。F/Oは水が少ないときは皮膜表面層で最高となり、0.5Mの水分の場合、皮膜表面層で最小となる。皮膜中に解離吸着状態のフッ素が存在し、これがフッ素化反応に関与する。

4. N-ニトロソジエチルアミンの電解フッ素化反応では3種の液状パーフルオロ化合物、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}_3\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$ が生成し、アミン濃度1.2Mで最高収率となる。このフッ素化反応の律速段階は陽極皮膜を通る電子の移動過程で、電解条件によりC-N、又はN-N結合のいずれかの裂断が起り易くなり、 CN_4 、 C_2F_6 、 NF_3 、 N_2 を生じ電流効率を低下させる。

5. アセトニトリルの電解フッ素化反応での主な生成物は CE_3CN 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{NF}_2$ 、 C_2F_6 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 、 NF_3 である。ヘリウムガスのバブリングにより CF_3CN の収率は50%に達し、他のフッ素化法では得られない好収率を示した。パルス電解の効果が得られないことから、フッ化物錯体が関与する反応機構は否定される。

6. 電解フッ素化反応では、特徴的な反応の誘導期間が存在する。これは陽極皮膜中に吸蔵されるフッ素濃度が一定値に達するまでの過程である。

7. N-ニトロソエチルアミンのように分子内に弱い結合を有する化合物の電解フッ素化反応はアセトニトリルと異なり、反応条件によって2つの経路で進行する。

以上を要するに、この論文は電解フッ素化の欠点といわれている非常に低い電流効率および高い電解電圧を改良しようとして、電解フッ素化反応の過電圧の内容、水分の役割、被フッ素化物の種類、陽極皮膜の性質、生成物の種類などを総合的に考察することにより、反応機構の解明に重要な知見を与えたばかりでなく、実際のフッ素化反応の収率を向上させる方法をも見出したもので、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。