

氏 名	田 坂 明 政 た さか あき まさ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 223 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 7 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	電 解 法 に よ る 三 フ ッ 化 チ ッ 素 の 合 成 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 舟 阪 渡

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は最近注目されてきた安定なフッ素化剤または酸化剤としての三フッ化チッ素 (NF_3) の合成に関して、工業的に価値のある電解法を発見し、その電極反応を明らかにすると共に、その際生じる陽極効果についても検討したものである。また NH_3 の H を F に置換する反応は炭化水素をフッ素化する反応の基礎であり、有用なパーフロロカーบอนを合成する上でもきわめて重要なものである。緒論、本論 6 章、結論の 3 編からなっている。

第 1 編緒論では、電解フッ素化法の歴史と意義について論じ、ついで三フッ化チッ素の合成法を比較検討し、とくに、無水フッ酸浴を用いる低温法と熔融塩浴を用いる中温法の特徴を述べ、本法の重要性について論じている。すなわち低温法ではニッケル極しか使用できないのに対し、不溶性陽極としての炭素電極の使用可能、操作法の容易さ、および電流効率において従来法に比較して格段にすぐれていることを強調している。

第 2 編本論では、 KF-HF 系と比較しながら $\text{KF-HF-NH}_4\text{F}$ 系および $\text{KF-HF-(NH}_2)_2\text{CO}$ 系における電極反応について、電解フッ素化反応および NF_3 生成反応を解明している。すなわち、第 2 章では基本浴 KF-HF 系陽極反応がつぎの 4 つの反応領域に分けられるとし、さらに詳細に検討している。

(Ⅰ) 炭素電極上での水の放電反応、(Ⅱ) 電導性を有するフッ化炭素 (CF) n -Ⅰ 皮膜生成反応、(Ⅲ) フッ素ガスの発生反応、(Ⅳ) 陽極効果発生反応。(Ⅳ) の過程は炭素の結晶構造により異なり無定形ほど大きな回復能力のあることを述べ、さらに (CF) n -Ⅰ 皮膜上では酸素イオンの放電反応は起らないが、フッ素イオンの放電反応は進行する。しかし (CF) n -Ⅱ皮膜上ではフッ素イオンの放電反応すら起らない。この理由はこの皮膜が極端に表面エネルギーが小さいためであると指摘している。

第 3 章では $\text{KF-HF-NH}_4\text{F}$ 系陽極反応を論じ、本系においても基本浴と同様 4 つの領域でフッ素化反応が起こっており、その個々の反応について論じている。領域 (Ⅲ) では NH_4F 濃度が NF_3 の電流効率に大きく影響を与え、30~50mol% の濃度では 70% 以上の高い電流効率を得られる。本系による NF_3

の電解合成法は、使用温度、電極の消耗、浴の損失、電流効率の点で、他の方法に比較してもっともすぐれていることを強調している。

第4章では前章の系と比較検討をするために、 $\text{KF-HF-(NH}_2)_2\text{CO}$ 系陽極反応について反応機構を考察し、同時に電解浴としての特長をしらべたものである。本系の陽極反応も基本浴と同様4つの領域に分けられるが、領域(Ⅱ)のみに異なる現象が認められ、 $(\text{CF})_n\text{-I}$ 皮膜生成反応のほかに、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ の電解反応および $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ と $(\text{CF})_n\text{-I}$ との化学反応が同時に起る。臨界電流密度は $\text{KF-HF-NH}_4\text{F}$ 系と同じ値を示し、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 濃度2~3 mol%で電流効率の最高値55%が得られるが、かなりの CF_4 により汚染され、 NF_3 合成の電解浴としては不適當であるとしている。

第5章は前記3つの浴について、さらに定電位法により電解反応機構を究明したものである。その結果、電解フッ素化反応は $(\text{CF})_n\text{-I}$ 皮膜上で生成したフッ素ラジカルが NH_4^+ あるいは $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ をフッ素化する二次的な化学反応で進行し、陽極生成化合物が陽極電位、電流密度および NH_4F あるいは $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 濃度に依存する。これは F/NH_4^+ (あるいは $\text{F/}\cdot\text{NH}_2$) で示されるフッ素ラジカル濃度に依存するもので、上述の考えを支持するものである。

第6章では電流密度を高くすると起る陽極効果 (Anode effect) について論じている。これが対策は工業電解においてきわめて重要なことで、陽極効果の起る電流密度、すなわち、臨界電流密度の-highいことが要求され、また、起こった電極の再生法も重要である。 $\text{KH-HF-NH}_4\text{F}$ 系および $\text{KF-HF-(NH}_2)_2\text{CO}$ 系では陽極効果は起こり易いが、 NF_3 の電流効率は高い。反対に $\text{KF-HF-N}_2\text{H}_4$ 系では陽極効果は起こりにくいが、 NF_3 の電流効率の低い欠点がある。このため前者の浴に1~2 wt% LiF を添加すると陽極効果抑制に効果があり、しかも電極の劣化を減少させる効果がある。これは浴の溶解度以上ではじめて効果を示すことから、 LiF コロイド粒子の作用によるものであると述べている。しかし完全に防止することはできないので、陽極効果を起こした電極の再生方法について若干の具体的方法を試みている。

第3編は総括および結論である。

論文審査の結果の要旨

本研究は安定なフッ素化剤、または、酸化剤として利用価値の高い三フッ化チッ素の合成法に関して新しい電解法を見出し、それについて論じたものである。三フッ化チッ素の合成はアンモニアの水素をフッ素に置換することであり、有用な有機フッ素化合物の合成における基礎をなすもので、フッ素化機構の究明はその点でも意義は大きい。本研究は従来法の電解ではニッケルが唯一の使用可能な電極であるという概念を、炭素極を使用可能にしたという点でも注目されるものである。ニッケル極は陽極的に浴中へ溶解するため電流効率は低下し、また、電解液の再生を必要とするなどの欠点がある。

著者はあらたにいくつかの混合塩について実験をすすめ、フッ化水素の蒸気圧、表面張力、融点、電導度の性質から、炭素電極の使用できる $\text{HF-KF-NH}_4\text{F}$ 三成分浴がもっともすぐれており、電流効率、エネルギー効率が従来法の2倍にも達するという点で三フッ化チッ素の電解浴としてきわめてすぐれたものであることを認めたものである。

各系における電解フッ素化の段階を4つの領域に分け、各領域における電極反応を定電流法、定電位法、電位走査法およびガス分析により生成物を定量し、それらの結果を解析している。三フッ化チッ素は電極上に生成したフッ化黒鉛のⅠ型皮膜上で生成したフッ素ラジカルが、 NH_4^+ あるいは $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ をフッ素化する二次的な化学反応により生成することを明らかにしている。また、 NH_4F 濃度30mol%に電流効率の最大値がみられる理由として、前述の二次的の化学反応と NH_4F 濃度の増加と共に変化する分解電圧の立場から説明し、 $\circ\text{F}/\text{NH}_4^+$ の比が約6において両効果が交叉することを実験的に求めている。

また、電流密度の高い領域の陽極効果について検討し、フッ化黒鉛のⅠ型皮膜が成長したⅡ型によって起こることを明らかにし、その防止法として浴に溶解度の低い第3塩を加えると効果がある。その際、水はⅠ型皮膜の分解にのみ影響を与えるが、フッ化リシウムはⅡ型皮膜の生成分解に影響を与えることを見出し、また再生法についても若干の方法をこころみており、陽極効果の研究に関して、将来への指針を与えたものとして価値あるものであろう。

以上要するに、本論文は安定なフッ素化剤として有用な三フッ化チッ素の新しい電解法を確立するとともに、その炭素極における電解フッ素化機構について考察したもので、学術上ならびに工業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。