

# 博士学位論文審査要旨

2011年2月13日

論文題目： Analyses on Structure and Properties of Some Low Temperature Fluoride Melts  
Containing HF and Carbon Anode Reaction in These Melts (HF を含む低温溶  
融塩の構造と性質ならびにそれらの溶融塩中での炭素電極反応の解析)

学位申請者： 磯貝 智弘

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 田坂 明政

副査： 工学研究科 教授 上野 正勝

副査： 工学研究科 教授 伊藤 靖彦

要旨：

三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) やフッ素樹脂などのフッ素化合物は機能性材料として脚光をあびている。それらの基本原料であるフッ素 ( $\text{F}_2$ ) や  $\text{NF}_3$  は、HF を含む低温溶融塩を電解質に用いて炭素電極やニッケル電極で電解することにより製造されている。本論文は、それらの低温溶融塩のイオン伝導度や粘度を測定し、HF を含む低温溶融塩の物性と溶液構造との関連を明らかにするとともに、溶融塩電解における炭素陽極の電極反応機構からフッ素-炭素層間化合物 (F-GIC) の生成を推察し、F-GIC の生成を積極的に利用できる炭素電極の前電解処理条件を確立して、炭素電極の最大の問題点である陽極効果を抑制する電極の開発に取り組んだ成果を述べている。

第1章では、序論として電解フッ素化の歴史的背景および本研究に着手するに至った経緯を述べるとともに、その意義ならびに結果の概要について述べている。

第2章では、赤外分光、核磁気共鳴、高エネルギー-X線回折の各測定を行い、*ab initio* 分子軌道計算の結果と併せて、 $(\text{CH}_3)_4\text{NF}\cdot m\text{HF}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot m\text{HF}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}\cdot m\text{HF}$  および  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot m\text{HF}$  の各常温溶融塩の構造について解析し、測定したイオン伝導度や粘度といった物性と構造との関係を解明している。上記の各溶融塩中には、いずれも  $(\text{FH})\text{F}$ 、 $(\text{FH})_2\text{F}$ 、 $(\text{FH})_3\text{F}$  および HF 分子が存在することが確認され、各系とも溶融塩中に含まれる HF の量によって物性値が劇的に変化すること見出された。また、カチオン半径の大きさやイオン同士間で生じる水素結合がイオン伝導度や粘度にも影響を与えることも明らかにした。以上の結果から、溶融塩中の HF 分子の濃度とカチオンの構造の関係やアニオン-カチオン間の相互作用の変化を鑑みることによって、イオン伝導度や粘度のような物性の挙動が理解出来ると結論づけている。

第3章では、 $\text{F}_2$  および  $\text{NF}_3$  の電解合成に使用される  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF 系および  $\text{KF}$ -HF 系溶融塩においても、 $(\text{FH})\text{F}$ 、 $(\text{FH})_2\text{F}$ 、 $(\text{FH})_3\text{F}$  および HF 分子が存在し、溶融塩中に含まれる分子状 HF の量によってそれらの存在割合が変化するとともに物性値も変化すること見出した。得られた結果から、第2章で導かれた内容と同様の結論を述べている。

第4章では、 $\text{NH}_4\text{F}$ -HF 系、 $\text{KF}$ -HF 系および  $\text{LiF}$ - $\text{NaF}$ - $\text{KF}$  系溶融塩を用い、炭素電極反応の速度論的解析を行っている。電流密度-電位曲線から、炭素電極上での被膜生成反応と分解反応の速

度定数を求め、アレニウスプロットを行ったところ、炭素電極上での被膜分解反応の速度は、HF を含まない LiF-NaF-KF 系熔融塩よりも HF を含む NH<sub>4</sub>F-HF 系および KF-HF 系熔融塩で低い結果となった。これは、HF が介在する F-GIC が生成するためと考えられ、積極的に F-GIC の生成を促すことで、より高性能な炭素電極を開発しうることを示唆している。

第5章では、まず、KF-NH<sub>4</sub>F-HF 系においてグラファイトシート電極を用い、前電解処理の最適条件を検討した上で、金属フッ化物含有炭素電極を 3.5V 以下のフッ化物イオンが放電する電位よりも低い電位で通電量が 500 C cm<sup>2</sup> になるまで前電解処理し、電極表面上に F-GIC を効果的に生成させたところ、陽極効果発生の臨界電流密度が大幅に上昇し、従来の炭素電極の 10 倍近くにもなることを見出している。この結果をもとに、3.5 V の電位で 500 C cm<sup>2</sup> になるまで前電解処理した MgF<sub>2</sub> 含有炭素電極を用いて 100 mA cm<sup>2</sup> で NF<sub>3</sub> の電解合成を行い、その際の NF<sub>3</sub> の収率は 55% とニッケル電極と比較しうる高い性能を示すことを明らかにした。この効果は NF<sub>3</sub> の電解合成に留まらず、F<sub>2</sub> の電解合成にも効果的であるとしている。

第6章では、本研究の総括として、各章で得られた知見および今後の展望について述べている。

以上、本論文は、HF を含む低温熔融塩のイオン伝導度や粘度という物性と溶液構造の関係を明らかにするとともに、有効な前電解処理法を確立するにより陽極効果の起こりにくい電極を開発したものであり、学術的、工学的価値が非常に高い。よって本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2011年2月13日

論文題目： Analyses on Structure and Properties of Some Low Temperature Fluoride Melts  
Containing HF and Carbon Anode Reaction in These Melts (HF を含む低温溶  
融塩の構造と性質ならびにそれらの溶融塩中での炭素電極反応の解析)

学位申請者： 磯貝 智弘

審査委員：

主 査： 工学研究科 教授 田坂 明政

副 査： 工学研究科 教授 上野 正勝

副 査： 工学研究科 教授 伊藤 靖彦

要 旨：

本論文の主たる内容は、*Electrochemistry* に1編が掲載、*Electrochimica Acta* に1編が受理されており、学術的に十分な評価を得ている。また、残る部分は *Journal of Physical Chemistry B* に1編として投稿されている。2011年1月22日午前10時より約1時間半にわたって提出論文に対する公聴会が開かれ、申請者の説明により十分な理解が得られた。引き続き、審査委員により論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、いずれも十分な学力を有することが確認された。提出者は英語の語学試験に合格しており、またドイツ語についても十分な能力を有すると認定されている。よって総合試験の結果は合格であると判定した。

# 博士學位論文要旨

論文題目： Analyses on Structure and Properties of Some Low Temperature Fluoride Melts  
Containing HF and Carbon Anode Reaction in These Melts

(HF を含む低温溶融塩の構造と性質ならびに  
それらの溶融塩中での炭素電極反応の解析)

氏名： 磯貝 智弘

要旨：

フッ素化合物は、フッ素原子の有する特異的性質に基づき、ユニークな性質を有するものが多く、機能性材料として脚光を浴びている。フッ素は、原子半径は水素に次いで小さいため、有機化合物を構成する水素との置換が容易であり、また、電気陰性度が最大であることから、酸化力が強い反面、フッ素化合物となると極めて安定になる。例えば、フッ素樹脂はその化学的安定性、耐熱性、クリーン性、電気絶縁性、低誘電特性から半導体製造装置の材料として、また、LAN ケーブルや同軸ケーブルの被覆材料として広く活用されている。また、携帯端末等のタッチパネルに使用される指紋付着防止剤にもフッ素化合物は使用されている。これらのフッ素化合物を工業的に生産する場合、フッ素を用いる直接フッ素化プロセスは欠くべからざるものとなっている。

フッ素は、1886 年に H. Moissan が、少量のフッ化水素カリウムを含有する無水フッ化水素を  $-50^{\circ}\text{C}$  に維持し、白金製電解槽中、白金イリジウム陽極を用いて電解することにより、初めて単離された。それ以来、多くの研究者により、KF-HF 系溶融塩を用いた様々な電解プロセスによって、工業規模での製造を目指した研究が行なわれてきた。現在では、フッ素は専ら KF $\cdot$ 2HF 溶融塩中、炭素電極を用いて電解する方法により製造されている。フッ素は、世界規模で見ると、その多くは原子力発電に必要な UF<sub>6</sub> の合成に供されているが、上述のように様々な機能性材料の合成に必須な原料となっている。

一方、三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)は、半導体製造用途のドライエッチャントとしてのみならず、半導体ならびに液晶ディスプレイ製造用 CVD 装置のクリーニングガスとしての需要が急拡大している。NF<sub>3</sub> は、フッ素を用いる化学法によっても製造されるが、NH<sub>4</sub>F-HF 系溶融塩を用いた電解フッ素化プロセスによって工業生産されており、無機化合物の電解フッ素化プロセスとして最大規模の事業化例となっている。以上のように、フッ素や NF<sub>3</sub> のような無機フッ素化合物の合成において

熔融塩電解プロセスは必須の手法となっている。

電解プロセスを用いた有機フッ素化合物の合成法(電解フッ素化法)は、Simons が無水フッ酸中に種々の有機化合物を溶解し、ニッケル電極を陽極にして電解したことに始まり、多くの実用化、事業化例が知られている。このプロセスは有機化合物中の水素原子をすべてフッ素に置き換える完全フッ素化に適し、部分フッ素化物を高収率で得ることは困難であった。こうした中、1970年代からアミン類、アンモニウム類のフッ酸塩をアセトニトリル等の有機溶剤に溶解せしめ、これを電解液として用いた部分電解フッ素化に関する研究が活発に行われるようになった。この方法は、化学的な合成法では高収率で得ることが困難な有機フッ素化合物を一段階で得ることが出来たが、有機溶媒を用いるため、電解中に陽極表面に有機物と考えられる絶縁被膜が生成し、目的とするフッ素化合物の電流効率が経時的に低下し、さらには電解の継続そのものが不能になるという問題点があった。これに対し、1992年に報告された第四級アンモニウムイオンをカチオン種に持つ HF 系常温熔融塩を電解液として用いる手法では、有機溶媒を含まないため、電解中に絶縁被膜の形成が起こりにくく、また、電解液のイオン伝導性が良好であるという特徴があり、精力的な研究が進められた。

パーフルオロトリメチルアミン $[(CF_3)_3]$ は、新規ドライエッチャントガス等として期待される機能性材料の一つであるが、化学法や Simons プロセスで合成した場合、収率が低いという問題があった。一方、 $(CH_3)_4NF \cdot mHF$  および  $(CH_3)_3N \cdot mHF$  ( $m \geq 3$ ) は、室温で液体となる常温熔融塩であるが、これを電解する事で高い収率で合成可能となった。本プロセスの実用化にあたり、上記常温熔融塩の物性を把握することは、プロセス開発上急務であるが、また、強い水素結合を有する特異な常温熔融塩として、物理化学的、構造化学的な格好の研究対象と言える。

熔融塩の液体構造解析は古くから行なわれてきた。赤外線吸収やラマン散乱などによる分光測定は、分子の対称性に関する情報をもたらす。また、X線や中性子回折線を用いた回折分析実験は、化学種の構造距離に関する情報をもたらす。これまでに、熔融 $(CH_3)_4NF \cdot mHF$  中において、フッ化物イオン(F<sup>-</sup>)はいくつかの HF 分子が結合したポリアニオンの形、すなわち、 $(FH)_nF$  ( $1 \leq n \leq 3$ ) として HF 分子、 $(CH_3)_4N^+$  カチオンとともに存在し、さらに熔融塩中に含まれる HF 分子の量、すなわち、 $m$  値の違いによってイオン伝導度、粘度等の諸物性が大きく変化する事がわかっている。しかし、その物性変化は液体構造の変化と関連して十分理解したとは言えず、カチオン種を変更した検討が必要となっていた。

ところで、電解プロセスの生産性を決定づける最も重要な要素として陽極材料の選択を挙げる事が出来る。炭素電極を用いる場合、いわゆる陽極効果の発生と陽極の物理的崩壊が大きな問

題点となる。なかでも、陽極効果は、炭素電極表面に低表面エネルギー性と電気絶縁性を有するフッ化グラファイトに覆われ、電解浴と電極の実質的な接触が妨げられる事によって突然起こり、その後の電解が困難となる。これを克服するため様々な検討がなされてきたが、電解浴との濡れが良好で導電性に優れたグラファイト層間化合物 F-GIC をいかにして電極表面上に生成させるかがポイントとなることがわかってきた。そこで、F-GIC 生成に対して触媒作用を有する金属フッ化物を活用した電極の開発とそれをうまく使いこなす技術の確立が強く期待されている。

第1章では、序論として電解フッ素化の歴史的背景および本研究に着手するに至った経緯を述べるとともに、その意義ならびに結果の概要について述べている。

第2章では、 $(\text{CH}_3)_4\text{NF}\cdot m\text{HF}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot m\text{HF}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}\cdot m\text{HF}$  および  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot m\text{HF}$  の各常温溶融塩に関し、赤外分光、核磁気共鳴、高エネルギーX線回折の各測定を行い、*ab initio* 分子軌道計算の結果と併せ、溶融塩の構造について解析した。さらに、イオン伝導度や粘度といった物性について調べ、それらと構造との関係について述べた。その結果、上記各溶融塩中には、いずれも  $(\text{FH})\text{F}$ 、 $(\text{FH})_2\text{F}$ 、 $(\text{FH})_3\text{F}$  および  $\text{HF}$  分子が存在することが確認され、各系とも溶融塩中に含まれる  $\text{HF}$  の量、すなわち、 $m$  値の違いによって、物性値が劇的に変化すること見出された。 $\text{R}_4\text{NF}\cdot m\text{HF}$  系のイオン伝導度は対応する  $\text{R}_3\text{N}\cdot m\text{HF}$  系よりも高くなる事を見出し、それは、強い  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}(\text{FH})_n$  結合が、 $\text{R}_3\text{N}\cdot m\text{HF}$  中での  $\text{R}_3\text{NH}^+$  カチオンの運動を妨げる為と考えた。 $\text{R}_4\text{NF}\cdot m\text{HF}$  系、 $\text{R}_3\text{N}\cdot m\text{HF}$  系のいずれの系でも、 $\text{R}$  がメチル基の場合よりもエチル基の場合の方がイオン伝導度が低くなる事を見出し、それは、イオン半径の差に起因するものと考えた。以上の結果から、溶融塩中の  $\text{HF}$  分子の濃度とカチオンの構造を鑑みることによって、イオン伝導度や粘度のような物性の挙動が理解出来ると述べている。

第3章では、第2章での検討をもとに、 $\text{F}_2$  および  $\text{NF}_3$  の電解合成に使用される  $\text{NH}_4\text{F}\text{-HF}$  系および  $\text{KF}\text{-HF}$  系溶融塩についてその物性値と構造の関係について調べた。ラマン散乱の結果から、 $\text{NH}_4\text{F}\text{-HF}$  系中で  $(\text{FH})\text{F}$ 、 $(\text{FH})_2\text{F}$ 、 $(\text{FH})_3\text{F}$  および  $\text{HF}$  分子が存在し、 $m$  値の違いによってそれらの存在割合が変化することが確認された。また、蒸気圧の計算値からも、両系とも溶融塩中に含まれる  $\text{HF}$  の量、すなわち、 $m$  値の違いによって、物性値が変化すること見出された。また、同じ温度、同じ  $m$  値では  $\text{NH}_4\text{F}\text{-HF}$  系の方がイオン伝導度は高いことが見出された。以上の結果から、 $m$  値の変化、すなわち溶融塩中の  $\text{HF}$  分子の濃度とそれともなうアニオン-カチオンの相互作用の変化を鑑みることによって、イオン伝導度や粘度のような物性の挙動が理解出来ると述べている。

第4章では、 $\text{NH}_4\text{F-HF}$ 系、 $\text{KF-HF}$ 系に加え、 $\text{LiF-NaF-KF}$ 系溶融塩を用い、炭素電極反応の速度論的解析を行っている。電流電位曲線から、炭素電極上での被膜生成反応と分解反応の速度定数を求め、アレニウスプロットを行った。その結果、炭素電極上での被膜分解反応の速度は、HFを含まない $\text{LiF-NaF-KF}$ 系溶融塩よりもHFを含む $\text{NH}_4\text{F-HF}$ 系および $\text{KF-HF}$ 系溶融塩で低い結果となったと述べている。これは、HFが介在するF-GICが生成するためと考えられ、より積極的にF-GICの生成を促すことで、より高性能な炭素電極を開発しうることを示唆している。

第5章では、 $\text{KF-NH}_4\text{F-HF}$ 系において金属フッ化物含有炭素電極を用い、前電解処理の条件の最適化検討が行われた。あらかじめグラファイトシート電極を用い、前電解処理の条件を検討した上で金属フッ化物含有電極での前電解処理の効果を確認している。その結果、金属フッ化物含有電極を3.5V以下の低い電位で長時間前処理することによって、電極表面上にF-GICが有効に生成すると述べている。これによって陽極効果発生の臨界電流密度は大幅に上昇し、従来の炭素電極の10倍近くにもなることを見出している。この結果をもとに、あらかじめ $\text{MgF}_2$ 含有炭素電極を3.5Vの電位で $500\text{ C cm}^{-2}$ で前電解処理した電極を用いて、 $\text{NF}_3$ の電解合成を行ったところ、 $100\text{ mA cm}^{-2}$ で290時間電解継続可能であり、 $\text{NF}_3$ の収率は55%とニッケル電極と比較しうる高い性能を示すと述べている。このように、金属フッ化物含有電極が $\text{NF}_3$ の電解合成において高い電解性能を有し、また、適切な条件で前電解処理を行うことでさらに効果的な $\text{NF}_3$ の電解合成が可能となるが、その効果は $\text{NF}_3$ の電解合成に留まらず、 $\text{F}_2$ の電解合成にも効果的であるとしている。

第6章では、本研究の総括として、各章で得られた知見について述べ、溶融塩電解プロセスの設計に必要なイオン伝導度や粘度のような物性値の挙動を溶融塩の構造に関連づけて理解するとともに、 $\text{NF}_3$ の電解合成に有用な新規な電極とその前電解処理の条件とその有効性、展望について述べ、結論とした。