

令和 2 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19175

研究課題名（和文）室温溶融塩を用いた単体フッ素の電解合成

研究課題名（英文）Electrochemical production of elemental fluorine in room temperature molten salts

研究代表者

萩原 理加（Rika, Hagiwara）

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：30237911

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：フッ化水素セシウムCs[(FH)2.45F]の室温溶融塩に溶解したCuF₂を電気分解して実験室規模で使用する少量のF₂ガスを生成する新しい電気化学的製造法を提案した。カソード反応としての銅の析出中、H₂ガスの発生は、電極電位を制御することによって完璧に抑制される。この方法では、陰極室と陽極室でそれぞれ生成するH₂とF₂の混合による爆発を回避するための圧力制御は不要となる。K[(FH)2F]をCs[(FH)2.45F]に置き換えると、室温での間歇的な電解槽の運転が可能となり、必要量のF₂を生成でき、貯蔵する必要がなくなる。この方法で製造したF₂ガスの最高純度は98%に達した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、高圧ガス取扱に関する法改正と企業の法令遵守により、ポンペによるフッ素ガス供給が停止され、高濃度のフッ素ガスの入手が困難となり、研究室あるいは小規模な製造工場などではフッ素ガスの使用にあたりオンサイトのフッ素ガス発生装置が必要となった。しかしながら装置には電解槽の数倍もの大きさになる複雑な周辺装置が必要であり、導入が実際上困難である。特に学術研究の現場ではフッ素ガスの使用がきわめて困難な状況であり、研究基盤が根底から揺らいでいる。小規模なレベルで使用することができる、フッ素ガスを安全にオンサイトで製造する装置が必要であり、本研究はこのようなフッ素化学に対する社会的背景のもとに行われた。

研究成果の概要（英文）：An alternative electrochemical method has been proposed to produce a small quantity of F₂ gas for the usage in laboratory scale by electrolysis of CuF₂ dissolved in cesium fluorohydrogenate, Cs[(FH)2.45F], room temperature molten salt. During copper deposition as a cathode reaction, H₂ gas evolution is strictly prevented by controlling the electrode potential. The pressure control to avoid explosion by mixing of H₂ and F₂ produced in cathode and anode rooms, respectively, is not necessary in this method. Replacement of K[(FH)2F] by Cs[(FH)2.45F] realizes room temperature intermittent cell operation to produce the needed amount of F₂ without storage. The highest purity of F₂ gas produced with this method has reached to 98%.

研究分野：無機化学

キーワード：フッ素 電解 溶融塩 フッ化銅 フルオロハイドロジェネート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フッ素ガス(F_2)は、様々な含フッ素工業材料を製造する上で重要な原料である。現在世界主流の製造方法は KF-2HF (KF と HF を 1:2 の割合で混合したもの) 溶融塩の電気分解である。この電気分解では HF から H_2 と F_2 が生成する。

KF-2HF 電解浴は HF の解離圧が比較的 low、取扱いやすいため広く普及しているが、電解中に浴温度を 90 付近に保持して溶融させ、陰極で発生する水素ガスと陽極で発生するフッ素ガスが接触して爆発的反応を起こすのを防ぐため、陰極室と陽極室の圧力を個々に制御するなど、装置が大がかりで複雑になる。このため、フッ素ガスを用いる実験室あるいは小規模な製造工場(半導体産業や製薬業等)などでは、シリンダーに充填されたフッ素ガスが使用されていたが、近年、フッ素ガスのシリンダー充填、運搬、販売などに関する法規制が厳しくなり、少量の使用が困難になっている。このため小型オンサイトフッ素ガス発生装置の開発が望まれているが、現状の工業的生産法のまま装置を小型化するのは技術上困難であり、電解浴の数倍ものサイズにわたる周辺装置が必要となってしまう。また、従来法は基本的に連続操業を想定しており、頻繁に少量のフッ素を製造して、装置の停止・降温を繰り返すなどという操作には対応していない。

2. 研究の目的

CsF をベースとした室温溶融塩を電解質とし、金属フッ化物の還元反応を陰極反応とした「室温において、安全にフッ素ガスを発生させることができる、小規模なオンサイトフッ素ガス製造プロセスの開発」を目的とする研究を行う。本プロセスの特徴は以下の通りである。

- ・カチオンをセシウムとする CsF-2.45HF (CsF と HF の混合溶融塩で、室温で液体) をベースとした溶融塩電解浴を用いることで、室温で電解プロセスを実行出来、装置を小型化できる。
- ・陰極反応を金属フッ化物の還元による金属析出とするため、高い安全性を確保できる。

3. 研究の方法

本研究では室温で液体であり、フッ素ガス発生電位において電気化学的に安定な CsF-2.45HF 室温溶融塩に着目し、その電解質としての妥当性を検討した。この電解質では水素発生で陰極側の電位が制限されているために、水素発生電位よりも貴な電位で還元される金属フッ化物が必須であり、候補として考えられる AgF と CuF_2 について、CsF-2.45HF- $xAgF$ 系及び CsF-2.45HF- $xCuF_2$ 系電解浴について検討を行った。

組成が決定された段階で、陰極と陽極の電気化学反応について三電極式セルを用いて、解析を行った。陽極の電極材料はこれまでの KF-2HF 浴に関する報告から、炭素系材料が最も適していることが分かっている。特にフッ素化されにくいガラス状炭素電極を用いて電解反応を行い、フッ素ガスの発生量と電流値から電流効率を求め、電解条件の最適化を行った。また、KF-2HF 系 90 において知られている陽極効果について今回用いる CsF-2.45HF 系の場合、室温でその現象の有無について検討した。陰極材料については基板として HF を含む電解浴中で安定であると考えられるニッケル、銀、銅を用いて電析を検討した。また、電析時にデンドライト成長の有無などについて検討した。

4. 研究成果

検討の結果、CsF-2.45HF 系に CuF_2 を溶解させ、室温電解で水素発生より貴な電位でカソードに銅析出を行うことが可能であることが確認された。この方法では電解質の加熱、カソード室、アノード室の圧力調整などの付帯装置が不要である。100 mL の三電極式電解槽を製作し、アノードにガラス状炭素を使用し、100 mA で 5 時間の予備電解を行った後、カソード電位が水素発生の起こらない電位に保たれていることを確認しながら、300 mA から 500 mA の範囲で定電流電解を行った。アノードで発生するフッ素ガス純度と電流効率はともに電流値が大きくなるほど向上し、500 mA でそれぞれ 92% と 85% であった。発生ガス中に含まれる副生成物の種類と割合について、赤外分光法とガスクロマトグラフィーで分析した結果から、最も多い副生成物は

OF₂であり、5%程度含まれていることが確認された。次に多いものはO₂だと考えられ、すべての副生成物のうち、酸素を含む化合物が大きな割合を占めていることが判明した。これらは電解質に不純物として含まれている水由来であると考えられる。アノードにNiを使用した場合は、アノードにガラス状炭素を使用した場合と比べ、OF₂がより多く発生することが確認された。そこで、アノードにNiを使用し予備電解を行って、電解質を脱水した後、アノードをガラス状炭素に付け替え、500 mA の定電流電解を行った。このとき発生したフッ素ガスの純度は98%であった。このように比較的簡単な電解装置で CsF-2.45HF 中で CuF₂ を室温で電気分解することにより、少量のフッ素を純度よく安全に製造することが可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Rika Hagiwara, Kazuhiko Matusmoto, Takuya Sugimoto, Shinya Tawa,
2. 発表標題 Production of Fluorine Gas by Electrolysis of Copper Fluoride Dissolved in Cesium Fluorohydrogenate Room Temperature Molten Salt
3. 学会等名 第22回フッ素化学国際会議（オックスフォード）（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本拓哉、井上貴弘、松本一彦、萩原理加
2. 発表標題 室温での金属フッ化物電解によるフッ素ガス製造：電流効率とアノード効果に関する検討
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会（弘前）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本拓哉、井上貴弘、松本一彦、萩原理加
2. 発表標題 Cs(FH)2.45Fを用いた小型電解装置による室温でのフッ素ガス製造
3. 学会等名 日本フッ素化学会第40回フッ素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本拓哉、井上貴弘、松本一彦、萩原理加
2. 発表標題 CuF2を含む室温溶融塩Cs(FH)2.45Fの電解による小規模フッ素ガス製造
3. 学会等名 公益社団法人電気化学会溶融塩委員会第49回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本拓哉, 井上貴弘, 松本一彦, 萩原理加
2. 発表標題 室温熔融塩Cs[(FH)2.45F]における金属フッ化物電解による フッ素ガス発生の電流効率に関する検討
3. 学会等名 公益社団法人電気化学会第85回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuhiko Matsumoto, Takuya Sugimoto, Takahiro Inoue, Shinya Tawa, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Fluorine gas generation in room temperature molten salt
3. 学会等名 第10回日仏フッ素化学セミナー(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuhiko Matsumoto, Takuya Sugimoto, takahiro Inoue, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Room temperature generation of F2 gas from Cs(FH)2.45F molten salt
3. 学会等名 米国化学会第255回年会(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	松本 一彦 (Matsumoto Kazuhiko) (30574016)	京都大学・エネルギー科学研究科・准教授 (14301)	