平成21年6月5日現在

(全貊畄位・四)

研究種目:基盤研究(C)
研究期間:2007~2008
課題番号:19550144
研究課題名(和文) フッ素系常温溶融塩中のカチオン種の種類および対称性と電
極反応機構の相関
研究課題名(英文) Correlation of electrochemical fluorination mechanism with kind
and symmetry of cation in fluoride type of room temperature molten
salts
研究代表者
田坂 明政(TASAKA AKIMASA)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号:90066275

6. 研究成果の概要: $(CH_3)_4$ NF·*m*HF(*m* = 3.5~5.0) と $(CH_3)_3$ N·*m*HF(*m* = 3.5~5.0) および $(C_2H_5)_4$ NF·*m*HF(*m* = 3.5~4.5) と $(C_2H_5)_3$ N·*m*HF(*m* = 3.5~5.0) の電気伝導度および粘度を 25~100℃で測定した。いずれの系においても、温度の上昇および *m* 値の増加に伴い,電気伝導度は 増加したが、粘度は減少する傾向が得られた。R₄NF·*m*HF と R₃N·*m*HF の電気伝導度やその活性化 エネルギーの比較から、カチオンは、R₄*や R₃NH⁺であることが確認された。また、 $(CH_3)_4$ NF·*m*HF と $(C_2H_5)_3$ N·*m*HF の電気伝導度および $(CH_3)_3$ N·*m*HF と $(C_2H_5)_3$ N·*m*HF の電気伝導度を比較すると、 いずれも後者の方が低い値となっている。前者のカチオン $(CH_3)_4$ N⁺ や $(CH_3)_3$ NH⁺ と後者のカチオン $(C_2H_5)_4$ N⁺ や $(C_2H_5)_3$ NH⁺ とを比較すると、後者の方が大きなイオン半径を有しているため、 溶融塩中でのカチオンの移動が妨げられたと考えられる。さらに、電気伝導度と粘度の積、い わゆるワルデン積は一定にはならず、*m*の値の増加につれて減少した。 $(CH_3)_4$ NF·*m*HF (*m* = 3.5~5.0) と $(CH_3)_3$ N·*m*HF (*m* = 3.5~5.0) の結晶構造に基づき、常温溶融塩中に存在するイオン 種と HF との水素結合の強さの違いにより、各挙動について考察した。

①ニッケル電極を用いて(CH₃)₃N·*m*HF ($m = 3.0 \sim 5.0$) +CsF·2.3HF の混合液を、②LiNiO₂被覆 ニッケル電極を用いて(CH₃)₃N·*m*HF (m = 3.0) 電解液を、③BDD 電極を用いて(CH₃)₄NF·*m*HF (m = 3.0~5.0) 電解液を電解した。いずれの場合も陽極生成ガスの成分は同じであったが、③の場合に (CF₃)₃N の生成割合が最大であった。それは、電極表面上に電気伝導性とフッ素化能のある CsNi₂F₆ 被膜が生成し、それが電極からの発熱を低下させて C-N 結合の裂断を起こり難くするば かりでなく、電極近傍の解液中にある部分フッ素化物をさらにフッ素化して(CF₃)₃N を生成する ためと考えられる。

	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	2, 400, 000	720,000	3, 120, 000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3, 200, 000	960, 000	4, 160, 000

7. 交付額

8. 研究分野:化学

科研費の分科・細目: 複合化学・機能物質化学

キーワード:(1)フッ素系常温溶融塩、(2)カチオン種の種類、(3)カチオン種の対称性、(4)電気伝導度、(5)粘度、(6)フッ素化反応機構、(7)ペルフロオロトリメチルアミン。

9. 研究開始当初の背景

HF 系常温溶融塩に関しては、これまで、萩 原らにより、HF-EMIF 系の溶液構造や物性ば かりでなく、電池、キャパシタ、燃料電池等 の電解液への応用が試みられていた。また、 著者らにより、(CH。)_NF・*m*HF についてラマン 分光法および赤外吸収分光法に加えて、高エ ネルギーX 線回折実験の結果から、カチオン としては対称性構造の(CH₃)₄N⁺、アニオンとし ては(FH) F⁻の他、分子状の HF の存在が明ら かとなり、フッ素化反応機構も考察された。 (1) 上記のフッ素系常温溶融塩中に含まれ るものと同種のアニオンが存在すると考え られる、他のフッ素系常温溶融塩について、 カチオンを非対称性にしたり、大きさを変え たりした際の液体構造の変化について、また、 それが電気伝導度や粘度にどのような影響 を与えるかに関心が持たれていた。また、 (2) カチオンの対称性や大きさが異なった 場合、そのフッ素化反応機構への関与が興味 深い。

10. 研究の目的

非対称性のカチオンあるいは大きさの異 なるカチオンである(CH₃)₃N·*m*HF、(C₂H₅)₄NF· *m*HF および(C₂H₅)₃N·*m*HF のようなフッ素系常 温溶融塩の液体構造を明らかにし、

(1) 液体構造と電気伝導度あるいは粘度と の関係、および

(2) 種々の電極を用いて(CF₃)₃N の電解合成 を行って、陽極生成ガス成分、特に、(CF₃)₃F の生成割合から、カチオンの対称性や大きさ の違いとフッ素化反応機構の相関を明らか にすることを目的とした。

11. 研究の方法

(1) 電気伝導度の測定にはACインピー ダンス法を、また、粘度の測定にはPFA 製の オスワルド粘度計および回転式粘度計を用 いた。

12. 研究成果

(1) 電気伝導度および粘度

(CH₃)₄NF· *m*HF (*m* = 3.5~5.0) と (CH₃)₃N· *m*HF (*m* = 3.5~5.0) および(C₂H₅)₄NF· *m*HF (*m*= 3.5 ~4.5) と($C_{2}H_{5}$)₃N· *m*HF(*m*=3.5~5.0)の電気伝 導度および粘度を 25~100℃で測定した。表 1 から表 8 に示されるように、いずれの系に おいても、温度の上昇および *m* 値の増加に伴 い,電気伝導度は増加したが、粘度は減少す る傾向が得られた。R₄NF· *m*HF と R₃N· *m*HF の 電気伝導度やその活性化エネルギーの比較 から、カチオンは、R₄⁺ や R₃NH⁺ であること が確認された。

また、(CH₃)₄NF·*m*HF と (C₂H₅)₃N·*m*HF の電 気伝導度、(CH₃)₃N·*m*HF と (C₂H₅)₃N·*m*HF の電 気伝導度を、それぞれ、比較すると、いずれ も後者の方が低い値となっている。それは、 前者のカチオン (CH₃)₄N⁺ や (CH₃)₃NH⁺ と後 者のカチオン (C₂H₅)₄N⁺ や (C₂H₅)₃NH⁺ と後 すると、後者の方が大きなイオン半径を有 しているため、 溶融塩中でのカチオンの移 動が妨げられたためと考えられる。

また、電気伝導度と粘度の積、いわゆるワ ルデン積を図1および図2に示した。ワルデ ン積は、mの値の増大につれて、減少し、一 定にはならなかった。

以上の結果について、固体の構造解析結果 を参考に考察する。 m が3までは、ほとんど 全ての HF はフッ化物イオンに配位してい るが、mが3から4の間では、一部のHFが (FH) F⁻ イオン中の1個の F と水素結合で 結合しはじめ、4 を超えると、(FH),F⁻ イオ ン中の2個目のFと水素結合で結合するよ うになる。したがって、測定した系では、全 ての HF は配位結合か水素結合で結合して おり、その結果として、実際には、固体は勿 論、液体であっても HF の蒸気圧はほとんど ない。また、(CH₃)₃NH⁺ カチオン中の N-H 結 合の H と (FH) F^{-} イオン中の F との間で も水素結合が生成するが、 mの値が増大する につれて、水素結合距離が増大している。す なわち、カチオンとアニオン間の距離が広が る。したがって、mの値の増大につれて電気 伝導度が増加したり、粘度が減少したりする のは、水素結合の強さが m の値につれて弱く なり、両イオン間の平均距離が増大してイオ ン間の相互作用が弱くなるためである。特に、 mが3以下では、フッ化物イオンにのみ配位 していた HF が、3を越えると過剰となって一 部の HF が水素結合し始め、フッ化物イオン と配位結合ばかりで結合していた状態から 水素結合も含むようになるため、大きく粘度 が変化したものと考えられる。同様の現象は、 $(CH_3)_4NF mHF 中でも起こっている。それが、$ ワルデン積にも大きく影響を与え、ワルデン積が一定にならなかったのであろう。また、 $水素結合の強さは、<math>(CH_3)_4NF mHF や$ $(CH_3)_4NF mHF の結晶構造の方が、KF mHF や$

NH₄F·*n*HF の結晶構造よりも大きいことが 報告されている。一般的には、液体構造は固 体構造と類似していることから、分子状の HF は $(CH_3)_4$ NF·*n*HF や $(CH_3)_3$ N·*n*HF のカチ オン中のメチル基付近には安定に存在しに くく、水溶液中でよく見られる疎水性水和に 類似した現象が起こり、 $(FH)_F$ イオンと分 子状 HF 間および分子状 HF 同士の間の水 素結合を強くしているものと考えられる。

(CH₃)₄NF·*m*HF と (CH₃)₃N·*m*HF の物性を比較すると、電気伝導度は (CH₃)₄NF·*m*HF の方が大きくなるのに対して、粘度は小さくなった。それは、(CH₃)₄N⁺ カチオンと (FH)₄F⁻ アニオンとの相互作用よりも (CH₃)₃NH⁺ カチオンと (FH)₄F⁻ アニオンとの相互作用の方が大きいためと考えられ、それは、水素結合のFとFの距離の差からも裏付けられる。

以上、フッ素系常温溶融塩の液体構造とそれが電気伝導度や粘度に及ぼす効果は、フッ 化物イオンに配位している 1~3 個の HF ば かりでなく、常温溶融塩中に存在する過剰の 分子状 HF による水素結合が大いに関与し ていることが明らかとなった。得られた結果 は、他の HF を含む溶融塩の構造研究の解明 に大いに貢献するものと考えられる。

表 1	$(CH_3)_4 NF \cdot$	<i>m</i> HF	の電気伝導度
-----	---------------------	-------------	--------

<i>m</i> value	Electrolytic conductivity / S cm ⁻¹					
m value	298	353	363	373	383	
<i>m</i> = 3.5	0.149	0.370	0.392	0.405	0.416	
<i>m</i> = 4.0	0.192	0.440	0.463	0.476	0.479	
<i>m</i> = 4.5	0.219	0.487	0.506	0.513	0.520	
<i>m</i> = 5.0	0.271					

表2 (CH₃)₄NF·*m*HF の粘度

<i>m</i> value	Viscosity / mPa s						
III Value	298	353	363	368	373		
<i>m</i> = 3.5	3.49	1.97	1.81		1.70		
<i>m</i> = 4.0	2.35	1.40	1.30	1.25	1.20		
<i>m</i> = 4.5	1.82	1.17	1.07	1.06	1.07		
<i>m</i> = 5.0	1.65	0.95	0.95		0.95		

表 3 (CH₃)₃N· *m*HF の電気伝導度

myaluo	Electrolytic conductivity / S cm ⁻¹					
III value	298	353	358	363	368	373
<i>m</i> = 3.5	0.138	0.294	0.302	0.310	0.316	0.323
<i>m</i> = 4.0	0.170	0.328	0.335	0.341	0.343	0.344
<i>m</i> = 4.5	0.194	0.360	0.367	0.373	0.375	0.376
<i>m</i> = 5.0	0.216					

表4 (CH₃)₃N·*m*HF の粘度

myalue		Viscosity / mPa s				
III value	298	353	358	363	368	373
<i>m</i> = 3.5	3.35	2.70	2.60	2.55	2.45	2.35
<i>m</i> = 4.0	2.37	1.35	1.25	1.20	1.15	1.15
<i>m</i> = 4.5	1.86	1.20	1.20	1.15	1.10	1.05
<i>m</i> = 5.0	1.47					

表5 (C ₂ H ₅)』NF・ <i>m</i> HF の電気	伝導度
---	-----

<i>m</i> value	Electrolytic conductivity / S cm ⁻¹					
	353 K	358 K	363 K	368 K	373 K	
<i>m</i> = 3.5	0.141	0.143	0.146	0.149	0.151	
<i>m</i> = 4.0	0.156	0.159	0.160	0.164	0.167	
<i>m</i> = 4.5	0.175	0.178	0.182	0.183	0.185	

表6 $(C_{2}H_{5})_{A}NF mHF の粘度$

<i>m</i> value		Vis	scosity / mF	Pas	
	353 K	358 K	363 K	368 K	373 K
<i>m</i> = 3.5	2.41	2.26	2.14	2.03	1.94
<i>m</i> = 4.0	1.86	1.70	1.65	1.60	1.55
<i>m</i> = 4.5	1.36	1.31	1.24	1.22	1.20

表7 (C₂H₅)₃N· *m*HF の電気伝導度

myalue	Electrolytic conductivity / S cm ⁻¹					
mvalue	353	358	363	368	373	
<i>m</i> = 3.0	0.068	0.072	0.076	0.078	0.081	
<i>m</i> = 3.5	0.101	0.106	0.109	0.111	0.114	
<i>m</i> = 4.0	0.129	0.133	0.137	0.140	0.144	
<i>m</i> = 4.5	0.165	0.169	0.172	0.174	0.175	
<i>m</i> = 5.0	0.180	0.181	0.183	0.184	0.186	

表8 (C₂H₅)₃N·*m*HF の粘度

	Viscosity / mPa s					
<i>m</i> value	353	358	363	368	373	
<i>m</i> = 3.0	3.30	3.00	2.80	2.50	2.40	
<i>m</i> = 3.5	2.40	2.25	2.10	1.95	1.80	
<i>m</i> = 4.0	1.75	1.70	1.60	1.45	1.45	
<i>m</i> = 4.5	1.40	1.35	1.25	1.20	1.15	
<i>m</i> = 5.0	1.10	1.05	1.05	1.00	1.00	



図 1 電気伝導度と粘度の積と m 値との 関係 [(CH₃)₄NF· mHF]





(2) 電解による (CF₃)₃N の合成

ついで、①ニッケル電極を用いて(CH₃)₃N·*m*HF ($m = 3.0 \sim 5.0$) +CsF·2.3HF の混合液を、② LiNiO₂ 被 覆 ニ ッ ケ ル 電 極 を 用 い て (CH₃)₃N·*m*HF (m = 3.0) 電解液を、③BDD 電極 を用いて (CH₃)₄NF·*m*HF ($m = 3.0 \sim 5.0$) 電解 液を電解した。いずれの場合も陽極生成ガス の成分は同じであった.

陽極生成ガスの各成分の生成割合を、表 9 から表 11 に示した。($(CF_3)_3N$ の生成割合は① の場合が最大であった。それは、電極表面上 に電気伝導性とフッ素化能を有する $CsNi_2F_6$ 被膜が生成し、それが電極からの発熱を低下 させて C-N 結合の裂断を起こり難くするば かりでなく、電極近傍の解液中にある部分フ ッ素化物をさらにフッ素化して($(CF_3)_3N$ を 生成するためと考えられる。

また、③の場合、炭素や黒鉛を基板にした BDD 電極は、電解を始めてまもなく、崩壊し た。そこで、基板をグラッシーカーボンに変 えて BDD 電極を作製したところ、LiNiO₂ 被 覆ニッケル電極と同様に電解を長時間継続 できた。しかしながら、完全フッ素化された (CF₃)₃N 生成の電流効率は然程高くはならず、 部分的にフッ素化された化合物の電流効率 が大きくなった。

これらの結果は、常温溶融塩中でのフッ素 化反応機構の確立に有効であり、電極触媒の 探索や電極の性能向上に大いに役立つもの と考えられる。

表 9 ニッケル電極を用いた (CH₃)₃N・*m*HF + 50wt.% CsF・2.3HF 混合液の電解での陽極ガス 組成

mHF	Anode potential (V vs. H ₂)	Compositions of anode gas (%)					
		CF4	NF ₃	CHF ₃	Р	(CF ₃) ₃ N	
<i>m</i> =3.0	6.28	9.28	6.71	5.47	22.38	50.69	
<i>m</i> =4.0	7.91	15.88	9.74	6.18	8.88	52.14	
<i>m</i> =5.0	9.31	45.96	11.09	0.49	2.98	23.87	

 $P = (CF_3)_2 CHF_2 N$, $CF_3 (CHF_2)_2 N$, $(CHF_2)_3 N$

表 10 LiNiO₂ 被覆 Ni 電極を用いた (CH₂)₂N·*m*HF 液の電解での陽極ガス組成

mHF	Anode potential (V vs. H ₂)	Compositions of anode gas (%)					
		CF_4	NF_3	CHF ₃	Р	(CF ₃) ₃ N	
<i>m</i> =3.0	10.42	55.18	14.80	2.89	8.53	17.62	

 $\text{\ensuremath{\mathbb{X}}} \mathsf{P} = (\mathsf{CF}_3)_2 \mathsf{CHF}_2 \mathsf{N}$, $\mathsf{CF}_3 (\mathsf{CHF}_2)_2 \mathsf{N}$, $(\mathsf{CHF}_2)_3 \mathsf{N}$

表 11 BDD 電極を用いた (CH₃)₄NF・*m*HF 液の 電解での陽極ガス組成

mHF	Compositions of anode gas (%)						
	CF4	NF ₃	CHF ₃	Р	(CF ₃) ₃ N		
<i>m</i> =3.0	1.03	7.26	17.99	54.68	2.22		
<i>m</i> =3.5	0.24	7.01	15.65	56.22	2.48		
<i>m</i> =4.0	1.86	5.32	26.12	35.80	0.77		
<i>m</i> =5.0	0.33	0.20	2.71	80.71	0		

 $P = (CF_3)_2 CHF_2 N$, $CF_3 (CHF_2)_2 N$, $(CHF_2)_3 N$

13. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計 4件)

1) M. Shizuno, K. Nakanishi, <u>M.Inaba</u>, Masaharu Uno, Yoshinori Nishiki, Tsuneto Furuta, <u>A.</u> <u>Tasaka</u>, "ELECTROLYSIS OF $(CH_3)_4NF$ · 5HF MELT WITH BORON-DOPED DIAMOND ANODE", *ECS Transactions*, **16**(**39**), 1–6 (2009).

2) A. Tasaka, K. Nakanishi, N. Masuda, T.

Nakai, Kunitaka Momota, <u>M. Inaba</u>, "Effect of CsF-concentration on Electrolytic Conductivity, Viscosity and Anodic Reaction of Nickel Electrode in (CH₃)₃N-CsF-HF System at Room Temperature", *ECS Transactions*, **39**, in press (2009).

3) <u>A. Tasaka,</u> T. Nakai, K. Nakanishi, Tomohiro Isogai, <u>M. Inaba</u>, "Electrolytic conductivities of some molten Fluorides", *Proceedings of 2008 Joint Symposium on Molten Salts*, pp. 77– 84 (2008).

4) M. Shizuno, K. Nakanishi, <u>M.</u> <u>Inaba</u>,Masaharu Uno, Yoshinori Nishiki, Tsuneto Furuta, <u>A. Tasaka</u>, "Electrolytic Synthesis of Perfluorotrimethylamine with Boron-doped Diamond Anode", *Proceedings of* 2008 Joint Symposium on Molten Salts, pp. 763-767 (2008).

〔学会発表〕(計 8件)

 桝田憲明、平川 賢、百田邦尭、稲 葉 稔、<u>田坂明政</u>,「LiNi0₂被覆Ni電極 を用いた(CF₃)₃Nの電解合成」、電気化学 会第76回大会 [2009年3月29日].

 2) 中井貴章、磯貝智弘、百田邦尭、稲葉 稔、<u>田坂明政</u>、「HFを含む溶融フッ 化物の電気伝導度および粘度」、電気化 学会第76回大会 [2009年3月29日].

3) 桝田憲明、中西健太、<u>稲葉</u>稔、百田 邦尭、<u>田坂明政</u>,「(CH₃)₃N·*m*HF電解液か らの(CF₃)₃N生成に及ぼす電解条件の影 響」、第32回電解技術討論会-ソーダ工 業技術討論会-[2008年10月31].

4) M. Shizuno, K. Nakanishi, <u>M. Inaba</u>, Masaharu Uno, Yoshinori Nishiki, Tsuneto Furuta, <u>A. Tasaka</u>, "Electrolytic Synthesis of Perfluorotrimethylamine with Boron-doped Diamond Anode", 2008 Joint Symposium on Molten Salts (MS8), Kobe, Japan [2008年10月 21 日].

5)<u>A. Tasaka</u>, T. Nakai, K. Nakanishi, Tomohiro Isogai, <u>M. Inaba</u>, "Electrolytic conductivities of some molten fluorides", 2008 Joint Symposium on Molten Salts (MS8), Kobe, Japan [2008年10月21日].

6) <u>A. Tasaka</u>, K. Nakanishi, N. Masuda, T. Nakai, Kunitaka Momota, <u>M. Inaba</u>, "Effect of CsF-concentration on Electrolytic Conductivity, Viscosity and Anodic Reaction of Nickel Electrode in $(CH_3)_3$ N-CsF-HF System at Room Temperature", PRiM 2008 on Electro-chemical and Solid-State Science, Honolulu, USA [2008 年 10 月 17 日].

7) M. Shizuno, K. Nakanishi, <u>M. Inaba</u>,

Masaharu Uno, Yoshinori Nishiki, Tsuneto Furuta, <u>A. Tasaka</u>, "ELECTROLYSIS OF $(CF_3)_3NF.5HF$ MELT WITH BORON-DOPED

DIAMOND ANODE", PRiM 2008 on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, USA [2008年10月17日]. 8) <u>A. Tasaka</u>, K. Nakanishi, M. Shizuno, <u>M.</u> <u>Inaba</u>, "Electrolytic synthesis of $(CF_3)_3N$ in mixed melt of $(CH_3)_3N \cdot mHF + x$ wt.% CsF·2.3HF", 59th Annual meeting of international symposium of Electrochemistry (ISE), Sevilla, Spain [2008年9月8 日].

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕 〇出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

[その他]

14. 研究組織

(1)研究代表者
田坂 明政 [TASAKA AKIMASA]
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号:90066275

(2)研究分担者

稲葉 稔 [INABA MINORU] 同志社大学・理工学部・教授 研究者番号:80243046

(3) 連携研究者
小原 真司 [KOHARA SHINJI]
財) 高輝度光科学センター・その他の部局
等・副主幹研究員

研究者番号:90360833