

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7310824号
(P7310824)

(45)発行日 令和5年7月19日(2023.7.19)

(24)登録日 令和5年7月10日(2023.7.10)

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 B 11/04 (2021.01)

C 2 5 B 11/04

C 2 5 B 11/061 (2021.01)

C 2 5 B 11/061

C 2 5 B 1/245(2021.01)

C 2 5 B 1/245

C 2 5 B 9/00 (2021.01)

C 2 5 B 9/00

F

請求項の数 5 (全12頁)

(21)出願番号 特願2020-538260(P2020-538260)
 (86)(22)出願日 令和1年7月29日(2019.7.29)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/029651
 (87)国際公開番号 WO2020/039853
 (87)国際公開日 令和2年2月27日(2020.2.27)
 審査請求日 令和4年4月27日(2022.4.27)
 (31)優先権主張番号 特願2018-156664(P2018-156664)
 (32)優先日 平成30年8月23日(2018.8.23)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000004455
 株式会社レゾナック
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74)代理人 100103850
 弁理士 田中 秀▲てつ▼
 (74)代理人 100105854
 弁理士 廣瀬 一
 (74)代理人 100116012
 弁理士 宮坂 徹
 (74)代理人 100115679
 弁理士 山田 勇毅
 (74)代理人 100114177
 弁理士 小林 龍
 (74)代理人 100175259
 弁理士 尾林 章

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解合成用陽極、及びフッ素ガスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素ガスを電解合成するための陽極であって、
 金属質材料で形成された陽極基体と、炭素質材料で形成され且つ前記陽極基体の表面上に配された炭素質層と、を備え、

前記金属質材料が、鉄とニッケルを含有する鉄基合金であり、前記鉄基合金が32質量%以上40質量%以下のニッケルを含有する電解合成用陽極。

【請求項2】

フッ素ガスを電解合成するための陽極であって、
 金属質材料で形成された陽極基体と、炭素質材料で形成され且つ前記陽極基体の表面上に配された炭素質層と、を備え、

前記金属質材料が、鉄とニッケルとコバルトを含有する鉄基合金であり、前記鉄基合金が30質量%以上38質量%以下のニッケルと3質量%以上12質量%以下のコバルトとを含有する電解合成用陽極。

【請求項3】

フッ素ガスを電解合成するための陽極であって、
 金属質材料で形成された陽極基体と、炭素質材料で形成され且つ前記陽極基体の表面上に配された炭素質層と、を備え、

前記金属質材料が、鉄とニッケルとコバルトと炭素を含有する鉄基合金であり、前記鉄基合金が20質量%以上36質量%以下のニッケルと3質量%以上20質量%以下のコバ

ルトと0.01質量%以上1.5質量%以下の炭素とを含有する電解合成用陽極。

【請求項4】

前記炭素質層は、前記陽極基体に接する内層と、該内層の外側の外層とで構成されており、前記内層は、前記鉄基合金を構成する金属のうち少なくとも一種と炭素とが混在する層であり、前記外層は炭素で形成された層である請求項1～3のいずれか一項に記載の電解合成用陽極。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の電解合成用陽極を用いてフッ化水素を含有する電解液を電気分解して、フッ素ガスを電解合成することを含むフッ素ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素ガス又は含フッ素化合物を電解合成するための陽極、及び、フッ素ガス又は含フッ素化合物の電解合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素ガスや含フッ素化合物（例えば三フッ化窒素）は、フッ化物イオンを含有する電解液を電気分解することによって合成（電解合成）することができる。この電解合成においては、一般に陽極として炭素電極が使用されているが、炭素電極を使用すると、非常に小さな電流密度で電気分解しても、所定の電流を得るのに必要な電解槽電圧が12Vを超えるような高圧になるという問題が起こる場合があった。この現象は陽極効果と呼ばれている。

陽極効果が発生する原因は、以下の通りである。電解液の電気分解を行うと、陽極の表面で発生したフッ素ガスが、陽極を形成する炭素と反応するため、陽極の表面に、共有結合性の炭素-フッ素結合を有する被膜が形成される。この被膜は絶縁性で電解液との濡れ性も悪いため、陽極に電流が流れにくくなり、陽極効果が発生する。

【0003】

一方、陽極として金属電極を用いた場合は、金属電極が溶解するという問題や、金属電極の表面に酸化物又はフッ化物からなる絶縁性被膜が形成されることにより、電流が流れにくくなり消費電力量が高くなるという問題が起こる場合があった。

また、ダイヤモンド構造を有する導電性炭素質被膜で金属基体を被覆してなる電極（例えば特許文献1を参照）を陽極として用いた場合は、電解抵抗が抑えられ消費電力量を抑制できる場合があるが、その効果は十分とは言えなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】日本国特許公開公報 2011年第46994号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、電解抵抗を抑えて低い消費電力量でフッ素ガス又は含フッ素化合物を電解合成することができる電解合成用陽極及び電解合成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[8]の通りである。

[1] フッ素ガスを電解合成するための陽極であって、

金属質材料で形成された陽極基体と、炭素質材料で形成され且つ前記陽極基体の表面上に配された炭素質層と、を備え、

前記金属質材料が、鉄とニッケルを含有する鉄基合金である電解合成用陽極。

【0007】

〔２〕 前記金属質材料が、鉄とニッケルとコバルトを含有する鉄基合金である〔１〕に記載の電解合成用陽極。

〔３〕 前記金属質材料が、鉄とニッケルとコバルトと炭素を含有する鉄基合金である〔１〕に記載の電解合成用陽極。

〔４〕 前記鉄基合金が３２質量％以上４０質量％以下のニッケルを含有する〔１〕に記載の電解合成用陽極。

【０００８】

〔５〕 前記鉄基合金が３０質量％以上３８質量％以下のニッケルと３質量％以上１２質量％以下のコバルトとを含有する〔２〕に記載の電解合成用陽極。

〔６〕 前記鉄基合金が２０質量％以上３６質量％以下のニッケルと３質量％以上２０質量％以下のコバルトと０．０１質量％以上１．５質量％以下の炭素とを含有する〔３〕に記載の電解合成用陽極。

【０００９】

〔７〕 前記炭素質層は、前記陽極基体に接する内層と、該内層の外側の外層とで構成されており、前記内層は、前記鉄基合金を構成する金属のうち少なくとも一種と炭素とが混在する層であり、前記外層は炭素で形成された層である〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の電解合成用陽極。

〔８〕 〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の電解合成用陽極を用いてフッ化水素を含有する電解液を電気分解して、フッ素ガスを電解合成することを含むフッ素ガスの製造方法。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、電解抵抗を抑えて低い消費電力量でフッ素ガス又は含フッ素化合物を電解合成することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明の一実施形態に係る電解合成用陽極を備える電解装置の構造を説明する断面図である。

【図２】図１の電解装置を、図１とは異なる平面で仮想的に切断して示した断面図である。

【図３】電解合成用陽極の一例を示す断面図である。

【図４】電解合成用陽極の別の例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

【００１３】

本実施形態に係る電解合成用陽極を備える電解装置の構造を、図１及び図２を参照しながら説明する。なお、図１は、電解装置の電解合成用陽極３及び電解合成用陰極５の板面に直交し且つ鉛直方向に平行な平面で、電解装置を仮想的に切断して示した断面図である。また、図２は、電解装置の電解合成用陽極３及び電解合成用陰極５の板面に平行で且つ鉛直方向に平行な平面で、電解装置を仮想的に切断して示した断面図である。

【００１４】

図１、２に示す電解装置は、電解液１０が貯留される電解槽１と、電解槽１内に配されて電解液１０に浸漬される電解合成用陽極３及び電解合成用陰極５と、を備えている。電解槽１の内部は、電解槽１の蓋１ａから鉛直方向下方に延びる筒状の隔壁７によって陽極室１２と陰極室１４に区画されている。すなわち、筒状の隔壁７に囲まれた内側の領域が陽極室１２であり、筒状の隔壁７の外側の領域が陰極室１４である。

【００１５】

電解合成用陽極 3 は、形状において限定されるものではなく例えば円柱状でもよいが、本例では板状をなしており、その板面が鉛直方向に平行をなすように陽極室 1 2 内に配されている。また、電解合成用陰極 5 は、板状をなしており、その板面が電解合成用陽極 3 の板面と平行をなし且つ 2 つの電解合成用陰極 5、5 で電解合成用陽極 3 を挟むように、陰極室 1 4 内に配されている。

さらに、電解合成用陰極 5、5 の表裏両板面のうち、電解合成用陽極 3 に対向する板面とは反対側の板面には、電解合成用陰極 5、5 や電解液 1 0 を冷却するための冷却器が装着されている。図 1、2 に示す電解装置の例では、冷却用流体が流れる冷却管 1 6 が、冷却器として電解合成用陰極 5、5 に装着されている。

【0016】

電解合成用陽極 3 としては、以下のような構成の電極を用いることができる。すなわち、電解合成用陽極 3 は、図 3 に示すように、金属質材料で形成された陽極基体 3 1 と、炭素質材料で形成され且つ陽極基体 3 1 の表面上に配された炭素質層 3 3 と、を備える電極である。そして、陽極基体 3 1 を形成する金属質材料は、鉄とニッケルを含有する鉄基合金である。この鉄基合金は、鉄及びニッケルと不可避免の不純物からなる合金でもよいし、鉄及びニッケルとそれ以外の合金成分とを含有する合金でもよい。なお、本発明における鉄基合金とは、鉄を主成分とする合金、すなわち、合金成分のうち鉄の含有量が最も多い合金を意味する。

【0017】

金属の電気抵抗は炭素の電気抵抗よりも遙かに低く、数十分の一から数百分の一であるので、電解合成用陽極 3 の基体（陽極基体 3 1）として金属基体を採用すれば、電解合成時の電解抵抗を低くすることができる。そして、陽極基体 3 1 を形成する金属質材料を特定の合金組成を有する鉄基合金とすれば、陽極基体 3 1 の表面上に配された炭素質層 3 3 の電解抵抗を低く抑えることができる。よって、本実施形態の電解合成用陽極 3 を用いれば、電解抵抗を抑えて低い消費電力量でフッ素ガス又は含フッ素化合物を電解合成することができる。

【0018】

また、フッ化物イオンを含有する電解液中で炭素電極を陽極として使用して電解合成を行った場合には、炭素電極が徐々に崩壊して電解電圧が徐々に上昇するとともに、電圧の上昇によって炭素電極の崩壊がさらに誘発されるので、炭素電極がある程度崩壊したら、電解合成を一旦中断して炭素電極を交換する必要がある。また、一度使用された炭素電極はダイヤモンド被膜で被覆することはできないので、使用済みの炭素電極は廃棄するほかない。

【0019】

これに対して、本実施形態の電解合成用陽極 3 は、電解による崩壊が生じにくいいため、安定した電解合成を行うことができる。よって、電解合成を中断して陽極を交換などの電解槽のメンテナンスを行う必要性がほとんどなく、メンテナンス頻度を激減させることができる。さらに、一度使用された陽極であっても、表面に炭素質層を形成することが可能であるので、陽極基体が消失しない限り、表面に炭素質層を形成して使用を続けることができる。

さらに、電解合成したフッ素ガスを出発原料として、六フッ化ウラン（ UF_6 ）、六フッ化硫黄（ SF_6 ）、四フッ化炭素（ CF_4 ）、三フッ化窒素等の含フッ素化合物を、化学合成することもできる。フッ素ガスや、六フッ化ウラン、六フッ化硫黄、四フッ化炭素、三フッ化窒素等の含フッ素化合物は、原子力産業分野、半導体産業分野、医薬品分野、民生用分野等において有用である。

【0020】

炭素質層 3 3 を形成する炭素質材料は、炭素を含有する材料であるならば特に限定されるものではないが、炭素質材料に含有される炭素としては、例えば、ダイヤモンド、グラファイト等の結晶性の炭素や、カーボンブラック等の無定形の炭素の他、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンドライクカーボン等が挙げられる。

また、炭素質層 3 3 を形成する炭素質材料は、炭素のみからなる材料であってもよいし、炭素と他の成分との混合物（例えば、炭素と金属の混合物や炭素とセラミックの混合物）からなる材料であってもよい。炭素質材料が炭素と金属の混合物である場合は、その金属は、陽極基体 3 1 を形成する金属質材料に含有される金属（鉄、ニッケル、コバルト等）であってもよい。

【0021】

炭素質材料が炭素と他の成分との混合物である場合は、炭素質材料中の炭素の含有量は、陽極基体 3 1 を形成する金属質材料中の炭素の含有量よりも多く且つ 100 質量%未満であることが好ましい。例えば、陽極基体 3 1 を形成する金属質材料が炭素を含有しない場合は、炭素質材料中の炭素の含有量は 0 質量%超過 100 質量%未満であることが好ましく、陽極基体 3 1 を形成する金属質材料が炭素を 1.5 質量%含有する場合は、炭素質材料中の炭素の含有量は 1.5 質量%超過 100 質量%未満であることが好ましい。

10

【0022】

鉄とニッケルを含有する鉄基合金中のニッケルの含有量は、特に限定されるものではないが、炭素質層 3 3 の電解抵抗をより低く抑えるためには、32 質量%以上 40 質量%以下とすることが好ましく、34 質量%以上 38 質量%以下とすることがより好ましい。

陽極基体 3 1 を形成する金属質材料を、鉄とニッケルとコバルトを含有する鉄基合金とすることもできる。この鉄基合金は、鉄、ニッケル、及びコバルトと不可避的不純物からなる合金でもよいし、鉄、ニッケル、及びコバルトとそれ以外の合金成分とを含有する合金でもよい。

20

【0023】

鉄とニッケルとコバルトを含有する鉄基合金中のニッケルの含有量は、特に限定されるものではないが、炭素質層 3 3 の電解抵抗をより低く抑えるためには、30 質量%以上 38 質量%以下とすることが好ましく、31 質量%以上 35 質量%以下とすることがより好ましい。また、鉄とニッケルとコバルトを含有する鉄基合金中のコバルトの含有量は、特に限定されるものではないが、炭素質層 3 3 の電解抵抗をより低く抑えるためには、3 質量%以上 12 質量%以下とすることが好ましく、4 質量%以上 7 質量%以下とすることがより好ましい。

【0024】

さらに、陽極基体 3 1 を形成する金属質材料を、鉄とニッケルとコバルトと炭素を含有する鉄基合金とすることもできる。この鉄基合金は、鉄、ニッケル、コバルト、及び炭素と不可避的不純物からなる合金でもよいし、鉄、ニッケル、コバルト、及び炭素とそれ以外の合金成分とを含有する合金でもよい。

30

鉄とニッケルとコバルトと炭素を含有する鉄基合金中のニッケルの含有量は、特に限定されるものではないが、炭素質層 3 3 の電解抵抗をより低く抑えるためには、20 質量%以上 36 質量%以下とすることが好ましく、21 質量%以上 28 質量%以下とすることがより好ましい。

【0025】

また、鉄とニッケルとコバルトと炭素を含有する鉄基合金中のコバルトの含有量は、特に限定されるものではないが、炭素質層 3 3 の電解抵抗をより低く抑えるためには、3 質量%以上 20 質量%以下とすることが好ましく、6 質量%以上 16 質量%以下とすることがより好ましい。

40

さらに、鉄とニッケルとコバルトと炭素を含有する鉄基合金中の炭素の含有量は、特に限定されるものではないが、炭素質層 3 3 の電解抵抗をより低く抑えるためには、0.01 質量%以上 1.5 質量%以下とすることが好ましく、0.5 質量%以上 1.0 質量%以下とすることがより好ましい。

【0026】

さらに、炭素質層 3 3 は、図 3 に示すような一層構造であってもよいが、図 4 に示すような二層構造としてもよい。すなわち、炭素質層 3 3 は、陽極基体 3 1 に接する内層 3 3 1 と、該内層 3 3 1 の外側の外層 3 3 2 と、で構成されていてもよい。ここで、内層 3 3

50

1は、陽極基体31を形成する鉄基合金を構成する金属（鉄、ニッケル、コバルト等）のうち少なくとも一種と炭素とが混在する層であり、外層332は炭素で形成された層である。

【0027】

内層331は、上記のように、陽極基体31を形成する鉄基合金を構成する金属と炭素からなるが、内層331中の炭素の含有量は、陽極基体31を形成する金属質材料中の炭素の含有量よりも多く且つ100質量%未満であることが好ましい。例えば、陽極基体31を形成する金属質材料が炭素を含有しない場合は、内層331中の炭素の含有量は0質量%超過100質量%未満であることが好ましく、陽極基体31を形成する金属質材料が炭素を1.5質量%含有する場合は、内層331中の炭素の含有量は1.5質量%超過100質量%未満であることが好ましい。

10

【0028】

陽極基体31の表面上に炭素質層33を形成する方法は特に限定されるものではないが、図3に示すような一層構造の炭素質層33の場合は、陽極基体31の表面上に炭素質層33を成膜する方法や、陽極基体31の表層部を改質して炭素質層33を形成する方法が挙げられる。成膜方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法に代表される真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱フィラメント化学蒸着（CVD）法、マイクロ波プラズマCVD法、プラズマアークジェットCVD法、プラズマイオン注入法等の乾式成膜方法が挙げられる。特に、陽極基体31の温度が450℃よりも低い温度になる条件で、炭素質層33を成膜することが好ましい。また、改質方法としては、例えば、炭化水素系ガス等を用いたイオン注入法が挙げられる。

20

【0029】

また、図4に示すような二層構造の炭素質層33の場合は、陽極基体31の表面上に炭素質層33の内層331と外層332を続けて成膜する方法や、陽極基体31の表層部を改質して内層331を形成した後に内層331の上に外層332を成膜する方法が挙げられる。

【0030】

陽極基体31の表面上に炭素質層33の内層331と外層332を続けて成膜する場合には、例えば、上記の乾式成膜方法を用いて、金属と炭素の組成比を連続的に変えながら陽極基体31の表面上に内層331を成膜した後に、内層331の上に外層332を成膜する方法を採用することができる。また、陽極基体31の表層部を改質して内層331を形成した後に内層331の上に外層332を成膜する場合には、例えば、炭化水素系ガス等を用いたイオン注入法により陽極基体31の表層部に炭素イオンを注入して該表層部を改質し、金属と炭素の組成比が連続的に変化する内層331を形成した後に、上記の乾式成膜方法により内層331の上に外層332を成膜する方法を採用することができる。

30

【0031】

電解合成用陰極5としては、金属製電極を用いることができ、例えば鉄からなる電極を用いることができる。

電解液10としては、熔融塩を用いることができ、例えば、フッ化水素（HF）を含有する熔融フッ化カリウム（KF）を用いることができる。

40

電解合成用陽極3と電解合成用陰極5との間に、例えば電流密度0.01A/cm²以上1A/cm²以下の電流を供給すると、電解合成用陽極3においてフッ素ガス（F₂）を主成分とする陽極ガスが生成され、電解合成用陰極5において水素ガス（H₂）を主成分とする陰極ガスが副生される。

【0032】

陽極ガスは、陽極室12内の電解液10の液面上の空間に溜まり、陰極ガスは、陰極室14内の電解液10の液面上の空間に溜まる。電解液10の液面上の空間は、隔壁7によって陽極室12内の空間と陰極室14内の空間に区画されているので、陽極ガスと陰極ガスは混合しないようになっている。

一方、電解液10は、隔壁7の下端よりも上方側の部分については隔壁7によって区画

50

されているが、隔壁 7 の下端よりも下方側の部分については隔壁 7 によって区画されておらず連続している。

【0033】

また、陽極室 12 には、電解合成用陽極 3 にて生成された陽極ガスを陽極室 12 内から電解槽 1 の外部に排出する排気口 21 が設けられており、陰極室 14 には、電解合成用陰極 5、5 にて生成された陰極ガスを陰極室 14 内から電解槽 1 の外部に排出する排気口 23 が設けられている。

【0034】

以下、本実施形態に係る電解合成用陽極と、これを用いたフッ素ガス又は含フッ素化合物の電解合成方法について、さらに詳細に説明する。

10

(1) 電解槽

電解合成を行う電解槽の材質は特に限定されるものではないが、耐食性の点から、銅、軟鋼、モネル（商標）、ニッケル合金、フッ素樹脂等を使用することが好ましい。

電解合成用陽極で電解合成されたフッ素ガス又は含フッ素化合物と、電解合成用陰極で生成した水素ガスとの混合を防止するために、電解合成用陽極が配された陽極室と電解合成用陰極が配された陰極室は、図 1、2 に示す電解装置のように、隔壁、隔膜等によって、その全部又は一部が区画されていることが好ましい。

【0035】

(2) 電解液

フッ素ガスを電解合成する場合に用いる電解液の一例について説明する。フッ素ガスを電解合成する場合には、フッ化水素とフッ化カリウムの混合熔融塩を、電解液として用いることができる。この電解液中のフッ化水素とフッ化カリウムのモル比は、例えば 1.5 ～ 2.5 : 1 とすることができる。

20

あるいは、フッ化水素とフッ化セシウム (CsF) の混合熔融塩や、フッ化水素とフッ化カリウムとフッ化セシウムの混合熔融塩も、電解液として用いることができる。フッ化セシウムを含有する電解液の組成比は、以下のようにしてもよい。すなわち、電解液中のフッ化セシウムとフッ化水素のモル比は、1 : 1.0 ～ 4.0 としてもよい。また、電解液中のフッ化セシウムとフッ化水素とフッ化カリウムのモル比は、1 : 1.5 ～ 4.0 : 0.01 ～ 1.0 としてもよい。

【0036】

次に、含フッ素化合物を電解合成する場合に用いる電解液の一例について説明する。含フッ素化合物を電解合成する場合には、合成したい含フッ素化合物のフッ素化前の化学構造を有する化合物と、フッ化水素と、フッ化カリウムとの混合熔融塩を、電解液として用いることができる。フッ素化前の化学構造を有する化合物を気体状にして、フッ化水素とフッ化カリウムの混合熔融塩に吹き込みながら電解合成を行ってもよいし、フッ素化前の化学構造を有する化合物をフッ化水素とフッ化カリウムの混合熔融塩に溶解させた電解液を用いて、電解合成を行ってもよい。フッ素化前の化学構造を有する化合物は、電解合成用陽極における反応で生成したフッ素ガスと反応し、含フッ素化合物となる。

30

【0037】

例えば三フッ化窒素を電解合成する場合には、フッ化水素とフッ化アンモニウム (NH_4F) の混合熔融塩、又は、フッ化水素とフッ化カリウムとフッ化アンモニウムの混合熔融塩を、電解液として用いることができる。

40

フッ化水素とフッ化アンモニウムの混合熔融塩の場合には、電解液中のフッ化水素とフッ化アンモニウムのモル比は、例えば 1.5 ～ 2.5 : 1 とすることができる。

フッ化水素には、一般に 0.1 質量% 以上 5 質量% 以下の水分が含有されている。フッ化水素に含有されている水分が 3 質量% よりも多い場合は、例えば特開平 7-2515 号公報に記載の方法によって、フッ化水素に含有されている水分を 3 質量% 以下に低下させた上で、電解液に使用してもよい。一般に、フッ化水素中の水分量を簡便に低下させることは難しいので、フッ素ガス又は含フッ素化合物を工業的に電解合成する場合には、コスト面から、水分の含有量が 3 質量% 以下のフッ化水素を使用することが好ましい。

50

【0038】

(3) 電解合成用陽極

電解合成用陽極の形状は特に限定されるものではなく、板状、メッシュ状、パンチングプレート状、プレートを丸めたような形状、発生した気泡を電極の裏面に誘導するような形状、電解液の循環を考慮した三次元構造をしたものなど、陽極基体が金属質材料で形成されていることから形状を自由に選択することができる。

【0039】

(4) 電解合成用陰極

前述したように、電解合成用陰極として金属製電極を用いることができる。金属製電極を形成する金属の種類としては、例えば、鉄、銅、ニッケル、モネル（商標）があげられる。電解合成用陰極の形状については、電解合成用陽極と同様である。

【実施例】

【0040】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔比較例1〕

SGLカーボン社製の粒状グラファイト「SIGRAFINE（登録商標）ABR」を縦2cm、横1cm、厚さ0.5cmの板に加工し、給電用金属棒を取り付け、電極面が縦1cm、横1cmの矩形状になるようにマスキングして、電極とした。

この電極を陽極とし、モネル（商標）板を陰極として、図1、2に示す電解装置と同様の構成の電解装置を製造した。参照電極はニッケルの腐食電位とした。また、電解液としては、フッ化カリウムとフッ化水素の混合溶融塩（ $KF \cdot 2HF$ ）を用いた。

ニッケルの腐食電位基準で陽極の電位が6V一定になるように定電圧電解を行って、フッ素ガスを電解合成した。このときの電流は0.148Aであり、見かけの電流密度は0.148A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は40.5Ω（ $=6/0.148$ ）であった。

【0041】

〔比較例2〕

陽極の表面に熱CVD法で導電性ダイヤモンド被膜を形成させた点以外は比較例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.260Aであり、見かけの電流密度は0.260A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は23.1Ω（ $=6/0.260$ ）であった。

【0042】

〔比較例3〕

定電圧電解ではなく定電流電解とした点以外は比較例2と同様にして、電解合成を行った。電流は0.148Aであり、電流密度は0.148A/cm²である。このときの参照電極基準の陽極の電圧は5.23Vであった。よって、陽極の電解抵抗は35.3Ω（ $=5.23/0.148$ ）であった。

【0043】

〔実施例1〕

陽極として下記の電極を用いた点以外は比較例1と同様にして、電解合成を行った。実施例1で用いた陽極は、金属質材料で形成された陽極基体と、炭素質材料で形成され且つ陽極基体の表面上に配された炭素質層と、を備えている。陽極基体を形成する金属質材料は、鉄とニッケルとコバルトからなる鉄基合金であり、鉄の含有量は63.5質量%、ニッケルの含有量は31.5質量%、コバルトの含有量は5.0質量%である。なお、陽極基体の寸法は、縦2cm、横1cm、厚さ1mmであり、電極面が縦1cm、横1cmの矩形状になるようにマスキングした。

【0044】

陽極基体の表面上に配された炭素質層は、内層と外層からなる二層構造を有しており、X線光電分光法（XPS）を用いた分析により、内層は炭素及び金属（鉄、ニッケル、コバルト）からなる層であり、外層は実質的に炭素のみからなるダイヤモンドライクカーボ

10

20

30

40

50

ン層である。

この内層は、プラズマイオン注入法で陽極基体の表層部に炭素イオンを注入して該表層部を改質することにより形成したものである。また、外層は、プラズマイオン注入法で内層の上に炭素を積層して形成したものである。

【0045】

定電圧電解時の電流は0.454 Aであり、見かけの電流密度は0.454 A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は13.2 Ω (= 6 / 0.454) であった。この陽極の電解抵抗の値は比較例2の半分程度であり、陽極の電解抵抗が劇的に低下していることが分かる。

【0046】

〔比較例4〕

ニッケルで形成された陽極基体を用いた点以外は実施例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.27 Aであり、見かけの電流密度は0.27 A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は22.2 Ω (= 6 / 0.27) であった。また、定電圧電解を継続すると徐々に電流が流れにくくなり、電流が0.14 Aまで低下し、陽極の電解抵抗は42.9 Ω (= 6 / 0.14) まで上昇した。

【0047】

〔比較例5〕

鉄で形成された陽極基体を用いた点以外は実施例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.24 Aであり、見かけの電流密度は0.24 A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は25.0 Ω (= 6 / 0.24) であった。また、定電圧電解を継続すると徐々に電流が流れにくくなり、電流が0.14 Aまで低下し、陽極の電解抵抗は42.9 Ω (= 6 / 0.14) まで上昇した。

【0048】

〔実施例2〕

定電圧電解ではなく定電流電解とした点以外は実施例1と同様にして、電解合成を行った。電流は0.148 Aであり、電流密度は0.148 A/cm²である。このときの参照電極基準の陽極の電圧は4.60 Vであった。よって、陽極の電解抵抗は31.1 Ω (= 4.60 / 0.148) であった。消費電力量は電圧に比例するので、比較例1の場合よりも消費電力量を20%以上(100 - 4.6 / 6 × 100) 低下させたことになる。

フッ化水素を供給しながら、さらに500時間の間同じ電流で定電流電解を行った。その結果、電圧に変化はなく、フッ素ガスの発生電流効率は99%であり、電解終了後の陽極の表面にも劣化は見られなかった。

【0049】

〔実施例3〕

陽極基体を形成する金属質材料が鉄とニッケルとコバルトからなる鉄基合金であり、鉄の含有量は61.8質量%、ニッケルの含有量は32.0質量%、コバルトの含有量は6.2質量%である点以外は実施例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.472 Aであり、見かけの電流密度は0.472 A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は12.7 Ω (= 6 / 0.472) であった。

【0050】

〔実施例4〕

陽極基体を形成する金属質材料が鉄とニッケルとコバルトからなる鉄基合金であり、鉄の含有量は52.0質量%、ニッケルの含有量は38.0質量%、コバルトの含有量は10.0質量%である点以外は実施例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.411 Aであり、見かけの電流密度は0.411 A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は14.6 Ω (= 6 / 0.411) であった。

【0051】

〔実施例5〕

陽極基体を形成する金属質材料が鉄とニッケルからなる鉄基合金であり、鉄の含有量は

10

20

30

40

50

65.0質量%、ニッケルの含有量は35.0質量%である点以外は実施例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.373Aであり、見かけの電流密度は0.373A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は16.1Ω(=6/0.373)であった。

【0052】

〔実施例6〕

陽極基体を形成する金属質材料が鉄とニッケルとコバルトと炭素からなる鉄基合金であり、鉄の含有量は61.2質量%、ニッケルの含有量は30.0質量%、コバルトの含有量は8.0質量%、炭素の含有量は0.8質量%である点以外は実施例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.448Aであり、見かけの電流密度は0.448A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は13.4Ω(=6/0.448)であった。

【0053】

〔実施例7〕

陽極基体の表面上に配された炭素質層が、プラズマCVD法により形成された一層構造のダイヤモンドライクカーボン層である点以外は、実施例1と同様にして、電解合成を行った。このときの電流は0.432Aであり、見かけの電流密度は0.432A/cm²であった。よって、陽極の電解抵抗は13.9Ω(=6/0.432)であった。

【0054】

【表1】

	陽極	6V定電圧電解時		0.148A定電流電解時	
		電流(A)	抵抗(Ω)	電圧(V)	抵抗(Ω)
比較例1	SGL炭素	0.148	40.5		
比較例2	SGL炭素+導電性ダイヤモンド被膜	0.260	23.1		
比較例3	SGL炭素+導電性ダイヤモンド被膜			5.23	35.3
実施例1	Fe-63.5/Ni-31.5/Co-5.0	0.454	13.2		
比較例4	Ni	0.27→0.14	22.2→42.9		
比較例5	Fe	0.24→0.14	25.0→42.9		
実施例2	Fe-63.5/Ni-31.5/Co-5.0			4.60	31.1
実施例3	Fe-61.8/Ni-32.0/Co-6.2	0.472	12.7		
実施例4	Fe-52.0/Ni-38.0/Co-10.0	0.411	14.6		
実施例5	Fe-65.0/Ni-35.0	0.373	16.1		
実施例6	Fe-61.2/Ni-30.0/Co-8/C-0.8	0.448	13.4		
実施例7	Fe-63.5/Ni-31.5/Co-5.0(炭素質層1層)	0.432	13.9		

【0055】

表1から分かるように、実施例1～7は、鉄とニッケルを含有する鉄基合金で陽極基体が形成され、該陽極基体の表面上に炭素質層を備えた陽極を用いているため、炭素製陽極を用いた比較例1、2や金属製陽極を用いた比較例4、5に比べて、定電圧電解時の抵抗を安定的に低減することができた。また、鉄とニッケルとコバルトを含有する鉄基合金で陽極基体が形成されている場合には、炭素製陽極を用いた比較例3に比べて定電流電解時の抵抗も低減できることが分かった。

【符号の説明】

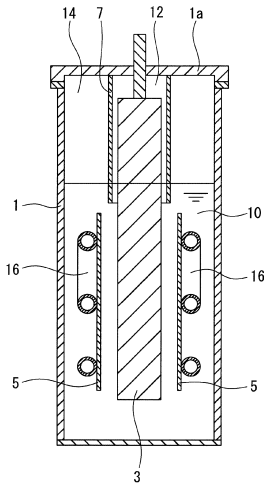
【0056】

- 1 電解槽
- 3 電解合成用陽極
- 5 電解合成用陰極

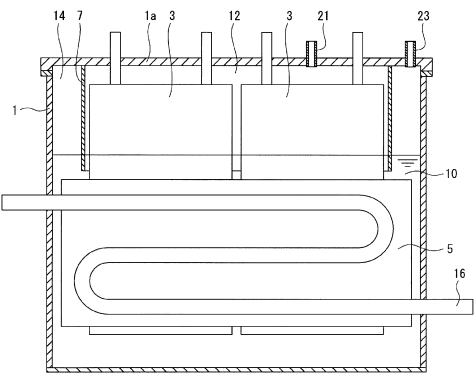
- 1 0 電解液
- 3 1 陽極基体
- 3 3 炭素質層
- 3 3 1 内層
- 3 3 2 外層

【図面】

【図 1】



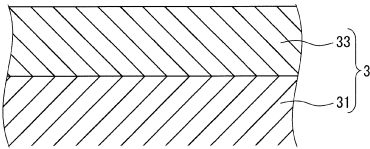
【図 2】



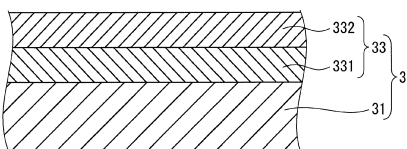
10

20

【図 3】



【図 4】



30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100168701
弁理士 豆塚 浩二
- (74)代理人 100109715
弁理士 塩谷 英明
- (74)代理人 100066980
弁理士 森 哲也
- (72)発明者 福地 陽介
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 小黑 慎也
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 小林 浩
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- 審査官 池ノ谷 秀行
- (56)参考文献 特開2011-046994 (JP, A)
特開2008-045205 (JP, A)
特開2006-249557 (JP, A)
特開2015-178668 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25B 11/04
C25B 11/061
C25B 1/245
C25B 9/00