



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I759030 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：109145873

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : C25B9/00 (2021.01) C25B1/24 (2021.01)
C25B15/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/27 日本 2019-238476

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
日本(72)發明人：三神克己 MIKAMI, KATSUMI (JP)；福地陽介 FUKUCHI, YOHSUKE (JP)；小林
浩 KOBAYASHI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201311935A CN 102574682A
CN 102859040A

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：16 共 59 頁

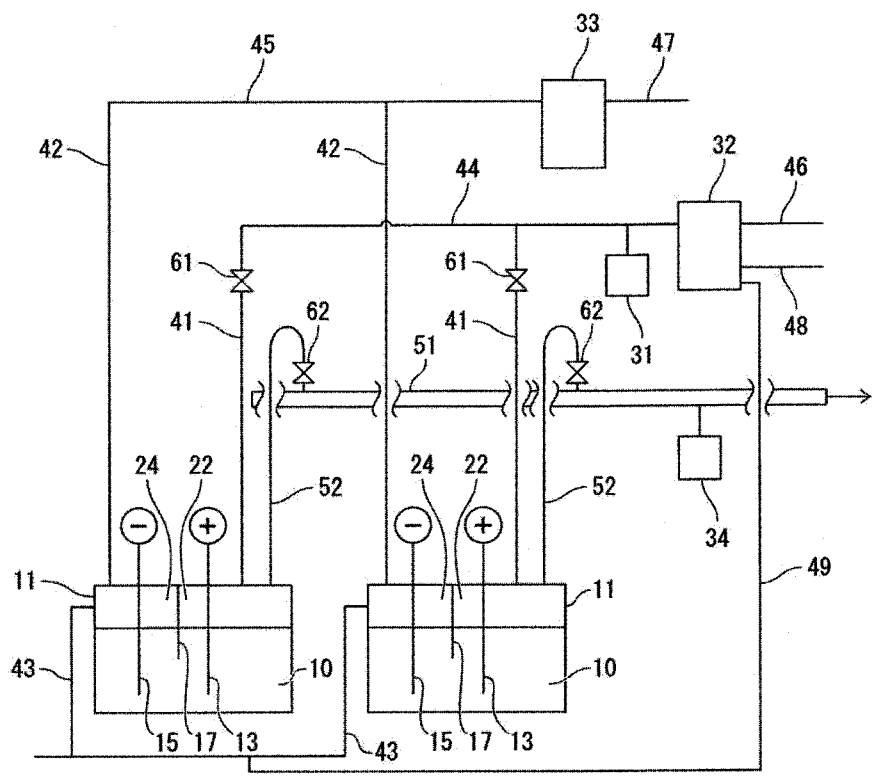
(54)名稱

氟氣之製造方法及氟氣製造裝置

(57)摘要

提供可抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞的氟氣之製造方法。透過具備在電解槽內進行電解液的電解的電解程序、就包括於在電解液的電解時在電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定程序、及將流體從電解槽的內部往外部經由流道進行輸送的供氣程序之方法從而製造氟氣。於供氣程序，依在平均粒徑測定程序測定的霧滴的平均粒徑切換使流體流通的流道，在平均粒徑測定程序進行了測定的霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，將流體送至從電解槽的內部往第 1 外部輸送流體的第 1 流道，比預先設定的基準值大的情況下，將流體送至從電解槽的內部往第 2 外部輸送流體的第 2 流道。預先設定的基準值為 0.1 μ m 以上 1.0 μ m 以下的範圍內的數值。

指定代表圖：



【圖 2】

符號簡單說明：

- 10:電解液
- 11:電解槽
- 13:陽極
- 15:陰極
- 17:阻隔壁
- 22:陽極室
- 24:陰極室
- 31:第 1 平均粒徑測定部
- 32:第 1 霧滴除去部
- 33:第 2 霧滴除去部
- 34:第 2 平均粒徑測定部
- 41:第 1 配管
- 42:第 2 配管
- 43:第 3 配管
- 44:第 4 配管
- 45:第 5 配管
- 46:第 6 配管
- 47:第 7 配管
- 48:第 8 配管
- 49:第 9 配管
- 51:第 1 旁通配管
- 52:第 2 旁通配管
- 61:第 1 配管閥
- 62:旁通閥



I759030

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氟氣之製造方法及氟氣製造裝置

【中文】

提供可抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞的氟氣之製造方法。透過具備在電解槽內進行電解液的電解的電解程序、就包括於在電解液的電解時在電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定程序、及將流體從電解槽的內部往外部經由流道進行輸送的供氣程序之方法從而製造氟氣。於供氣程序，依在平均粒徑測定程序測定的霧滴的平均粒徑切換使流體流通的流道，在平均粒徑測定程序進行了測定的霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，將流體送至從電解槽的內部往第1外部輸送流體的第1流道，比預先設定的基準值大的情況下，將流體送至從電解槽的內部往第2外部輸送流體的第2流道。預先設定的基準值為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下的範圍內的數值。

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

10:電解液

11:電解槽

13:陽極

15:陰極

17:阻隔壁

22:陽極室

24:陰極室

31:第1平均粒徑測定部

32:第1霧滴除去部

33:第2霧滴除去部

34:第2平均粒徑測定部

41:第1配管

42:第2配管

43:第3配管

44:第4配管

45:第5配管

46:第6配管

47:第7配管

48:第8配管

49:第9配管

51:第1旁通配管

52:第2旁通配管

61:第1配管閥

62:旁通閥

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氟氣之製造方法及氟氣製造裝置

【技術領域】

【0001】本發明涉及氟氣之製造方法及氟氣製造裝置。

【先前技術】

【0002】氟氣可透過將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解從而合成(電解合成)。由於電解液的電解使得與氟氣一起亦產生霧滴(例如電解液的霧滴)，故於從電解槽送出的氟氣伴隨著霧滴。伴隨於氟氣的霧滴為粉體，存在令使用於氟氣的供氣的配管、閥發生阻塞的風險。為此，有時不得不使製造氟氣的運轉中斷或停止，成為透過電解法之氟氣的製造中的連續運轉的障礙。

為了抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞，於專利文獻1已揭露將伴隨著霧滴的氟氣或該氣體通過的配管加熱至電解液的熔點以上的技術。另外，於專利文獻2已揭露一氣體生成裝置，其具有作為將霧滴進行粗加工的空間之氣體擴散部及收容使霧滴吸附用的填充材的填充材收容部。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0003】

[專利文獻1] 日本特許公報 第5584904號

[專利文獻2] 日本特許公報 第5919824號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】然而，可更有效地抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞的技術受到期望。

本發明課題在於提供可抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞的氟氣之製造方法及氟氣製造裝置。

[解決問題之技術手段]

【0005】為了解決前述課題，本發明的一態樣為如以下的[1]～[5]。

[1] 一種氟氣之製造方法，其為將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣者，

其具備：

在電解槽內進行前述電解的電解程序、

就包括於在前述電解液的電解時在前述電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定程序、及

將前述流體從前述電解槽的內部往外部經由流道進行輸送的供氣程序，

其中，於前述供氣程序，依在前述平均粒徑測定程序

測定的前述霧滴的平均粒徑切換使前述流體流通的流道，在前述平均粒徑測定程序測定的前述霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，將前述流體送至從前述電解槽的內部往第1外部輸送前述流體的第1流道，比前述預先設定的基準值大的情況下，將前述流體送至從前述電解槽的內部往第2外部輸送前述流體的第2流道，

前述預先設定的基準值為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下的範圍內的數值。

【0006】 [2] 如[1]的氟氣之製造方法，其中，前述金屬氟化物為從鉀、銫、銣及鋰中選擇的至少一種的金屬的氟化物。

[3] 如[1]或[2]的氟氣之製造方法，其中，於前述電解使用的陽極為以從鑽石、類鑽石、非晶碳、石墨及玻璃碳中選擇的至少一種的碳材料而形成的碳質電極。

[4] 如[1]～[3]中任一項的氟氣之製造方法，其中，前述電解槽具有在使用於前述電解的陽極或陰極產生的氣泡在前述電解液中上升於鉛直方向並可到達於前述電解液的液面的構造。

【0007】 [5] 一種氟氣製造裝置，其為將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣者，

其具備：

收容前述電解液並進行前述電解的電解槽、

就包括於在前述電解液的電解時在前述電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定

部、及

將前述流體從前述電解槽的內部送往外部的流道，

其中，前述流道具有從前述電解槽的內部往第1外部輸送前述流體的第1流道、及從前述電解槽的內部往第2外部輸送前述流體的第2流道，同時具有依以前述平均粒徑測定部測定的前述霧滴的平均粒徑而將使前述流體流通的流道切換為前述第1流道或前述第2流道的流道切換部，

前述流道切換部在前述平均粒徑測定部測定的前述霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，從前述電解槽的內部對前述第1流道輸送前述流體，比前述預先設定的基準值大的情況下，從前述電解槽的內部對前述第2流道輸送前述流體，

前述預先設定的基準值為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下的範圍內的數值。

[對照先前技術之功效]

【0008】依本發明時，可在將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣之際抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞。

【圖式簡單說明】

【0009】

[圖1]為就在本發明的涉及一實施方式的氟氣製造裝置中用作為平均粒徑測定部的光散射檢測器的一例進行說

明的示意圖。

[圖 2]為就涉及本發明的一實施方式的氟氣製造裝置的一例進行說明的示意圖。

[圖 3]為就在圖 2 的氟氣製造裝置中用作為霧滴除去部的霧滴除去裝置的一例進行說明的示意圖。

[圖 4]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 1 變形例進行說明的示意圖。

[圖 5]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 2 變形例進行說明的示意圖。

[圖 6]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 3 變形例進行說明的示意圖。

[圖 7]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 4 變形例進行說明的示意圖。

[圖 8]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 5 變形例進行說明的示意圖。

[圖 9]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 6 變形例進行說明的示意圖。

[圖 10]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 7 變形例進行說明的示意圖。

[圖 11]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 8 變形例進行說明的示意圖。

[圖 12]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 9 變形例進行說明的示意圖。

[圖 13]為就圖 2 的氟氣製造裝置的第 10 變形例進行說

明的示意圖。

[圖 14]為就在參考例 1 中包括於在陽極產生的流體中的霧滴的粒徑分布進行繪示的圖形。

[圖 15]為就在參考例 1 中霧滴的平均粒徑與在陽極產生的霧滴的量的相關性進行繪示的圖形。

[圖 16]為就在參考例 1 中霧滴的平均粒徑與包括於在陽極產生的流體中的霧滴的濃度的關係進行繪示的圖形。

【實施方式】

【0010】就本發明的一實施方式在以下進行說明。另外，本實施方式為示出本發明的一例者，本發明非限定於本實施方式者。另外，對本實施方式可施予各種的變更或改良，施加了如此之變更或改良的方式亦可包括於本發明中。

【0011】本發明人就在氟氣的電解合成中引起配管、閥的阻塞的霧滴銳意進行檢討。本發明中的「霧滴(mist)」指由於電解液的電解使得在電解槽與氟氣一起產生的液體的微粒子、固體的微粒子。具體而言，指電解液的微粒子、電解液的微粒子發生相變化的固體的微粒子、及構成電解槽的構件(形成電解槽的金屬、電解槽用的墊料、碳電極等)與氟氣發生反應而產生的固體的微粒子。

【0012】本發明人就包括於在電解液的電解時在電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定，確認到霧滴的平均粒徑隨時間發生變化。另外，銳意檢討的結

果，發現霧滴的平均粒徑與輸送流體的配管、閥的阻塞的發生容易度之間存在相關性。並且，發現可透過依霧滴的平均粒徑就用於輸送在電解槽的內部產生的流體的流道下工夫，從而抑制配管、閥的阻塞，可減低製造氟氣的運轉之中斷、停止的頻率，因而完成本發明。本發明的一實施方式方面，在以下進行說明。

【0013】本實施方式的氟氣之製造方法為一種氟氣之製造方法，其為將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣者，其具備在電解槽內進行電解的電解程序、就包括於在電解液的電解時在電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定程序、及將流體從電解槽的內部往外部經由流道進行輸送的供氣程序。

【0014】於供氣程序，依在平均粒徑測定程序測定的霧滴的平均粒徑，切換使流體流通的流道。亦即，在平均粒徑測定程序進行了測定的霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，將流體送至從電解槽的內部往第1外部輸送流體的第1流道，比預先設定的基準值大的情況下，將流體送至從電解槽的內部往第2外部輸送流體的第2流道。並且，預先設定的基準值設為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下的範圍內的數值。

【0015】另外，本實施方式的氟氣製造裝置為一種氟氣製造裝置，其為將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣者，其具備收容電解液並進行電解的電

解槽、就包括於在電解液的電解時在電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定部、及將流體從電解槽的內部送往外部的流道。

【0016】上述流道具有從電解槽的內部往第1外部輸送流體的第1流道、及從電解槽的內部往第2外部輸送流體的第2流道。另外，此流道具有依以平均粒徑測定部測定的霧滴的平均粒徑而將使流體流通的流道切換為第1流道或第2流道的流道切換部。

流道切換部在以平均粒徑測定部進行了測定的霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，將流體從電解槽的內部送至第1流道，比預先設定的基準值大的情況下，將流體從電解槽的內部送至第2流道。並且，預先設定的基準值設為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下的範圍內的數值。

【0017】於本實施方式的氟氣之製造方法及氟氣製造裝置，依霧滴的平均粒徑，將使流體流通的流道切換為第1流道或第2流道，故不易發生霧滴致使的流道的阻塞。為此，本實施方式的氟氣之製造方法及氟氣製造裝置可在將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣之際，抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞。因此，可減低製造氟氣的運轉之中斷、停止的頻率，容易進行連續運轉。為此，可節約地製造氟氣。

【0018】另外，於本實施方式的氟氣之製造方法及氟氣製造裝置，平均粒徑的測定，可僅對包括於在陽極產生的流體中的霧滴進行，亦可對包括於在陽極產生的流體中

的霧滴與包括於在陰極產生的流體中的霧滴的雙方進行。另外，平均粒徑的測定方面，可電解中的常時進行，亦可隔一定之間隔而定期地進行，亦可不定期地隨時進行。再者，第1流道與第2流道雖為個別的流道，惟第1外部與第2外部可為個別的地方，亦可相同的地方。

【0019】此處示出本實施方式的氟氣之製造方法及氟氣製造裝置的一例。第1流道為從電解槽的內部經由從流體除去霧滴的霧滴除去部將流體往從流體挑選而取出氟氣的氟氣挑選部輸送的流道。第2流道為不經由霧滴除去部而從電解槽的內部往氟氣挑選部輸送流體的流道。亦即，霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，流體被送至具備於第1流道的霧滴除去部，比預先設定的基準值大的情況下，流體不被送至霧滴除去部。於本例，雖氟氣挑選部相當於第1外部及第2外部，第1外部與第2外部為相同的地方，惟第1外部與第2外部亦可為個別的地方。

【0020】並且，第2流道具有抑制霧滴致使的第2流道的阻塞的阻塞抑制機構。阻塞抑制機構雖只要為可抑制霧滴致使的第2流道的阻塞者則不特別限定，惟舉例如下述者。亦即，可例示大徑的配管、傾斜的配管、旋轉螺桿、氣流產生裝置，此等亦可組合進行使用。

詳述時，可透過將第2流道的至少一部分以比第1流道大徑的配管而構成，從而抑制霧滴致使的第2流道的阻塞。另外，可透過將第2流道的至少一部分以相對於水平方向傾斜且延伸於從上游側朝下游側下降的方向的配管而

構成，從而抑制霧滴致使的第2流道的阻塞。

【0021】再者，可透過將朝上游側或下游側輸送堆積於第2流道的內部的霧滴的旋轉螺桿設置於第2流道的內部，從而抑制霧滴致使的第2流道的阻塞。再者，可透過將流放用於使流於第2流道內的流體的流速上升的氣流的氣流產生裝置設於第2流道，從而抑制霧滴致使的第2流道的阻塞。另外，亦可將與具備於第1流道的霧滴除去部為個別的霧滴除去部設於第2流道作為阻塞抑制機構。

【0022】第1流道透過霧滴除去部從流體除去霧滴故不易發生霧滴致使的阻塞，第2流道設置阻塞抑制機構故不易發生霧滴致使的阻塞。為此，本實施方式的氟氣之製造方法及氟氣製造裝置可在將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣之際抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞。另外，即使不具備霧滴除去部、阻塞抑制機構，雖僅透過將使流體流通的流道切換為個別的流道(第1流道或第2流道)從而仍發揮抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞的功效，惟具備霧滴除去部、阻塞抑制機構時上述效果為優異。

【0023】在以下，就本實施方式的氟氣之製造方法及氟氣製造裝置，更詳細進行說明。

[電解槽]

電解槽的態樣方面無特別限制，只要可將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而予以產生氟氣，則任何

電解槽皆可使用。

一般而言，電解槽的內部透過阻隔壁等的分隔構件區劃為配置陽極的陽極室與配置陰極的陰極室，在陽極產生的氟氣與在陰極產生的氫氣不混合。

【0024】陽極方面，可使用例如以鑽石、類鑽石、非晶碳、石墨、玻璃碳、無定形碳等的碳材料而形成的碳質電極。另外，陽極方面，除上述碳材料以外，亦可使用以例如鎳、莫內爾合金(商標)等的金屬而形成的金屬電極。陰極方面，可使用例如以鐵、銅、鎳、莫內爾合金(商標)等的金屬而形成的金屬電極。

【0025】電解液含有氟化氫及金屬氟化物，此金屬氟化物的種類非特別限定者，優選上為從鉀、銻、銻及鋰中選擇的至少一種金屬的氟化物。電解液中含有銻或銻時，電解液的比重變大，故電解時的霧滴的產生量受到抑制。

【0026】電解液方面，例如可使用氟化氫(HF)與氟化鉀(KF)的混合熔鹽。氟化氫與氟化鉀的混合熔鹽中的氟化氫與氟化鉀的莫耳比，可設為例如氟化氫：氟化鉀=1.5~2.5:1。氟化氫：氟化鉀=2:1的情況下的 $KF \cdot 2HF$ 為代表性的電解液，此混合熔鹽的熔點為約72℃。此電解液具有腐蝕性，故電解槽的內面等電解液的相接的部位優選上以鐵、鎳、莫內爾合金(商標)等的金屬而形成。

【0027】於電解液的電解時，於陽極與陰極施加直流電流，含有氟氣的氣體在陽極產生，含有氫氣的氣體在陰極產生。另外，在電解液的氟化氫存在蒸氣壓，故在陽極

及陰極產生的氣體中，分別伴隨著氟化氫。再者，透過電解液的電解之氟氣的製造中，因電解而產生的氣體中含有電解液的霧滴。因此，電解槽的氣相部分由因電解而產生的氣體、氟化氫及電解液的霧滴所成。因此，從電解槽的內部往外部送出者由因電解而產生的氣體、氟化氫及電解液的霧滴所成，本發明中將此稱為「流體」。

【0028】另外，電解液中的氟化氫因電解的進行而被消耗，故亦可將連續地或斷續地對電解槽供應而補給氟化氫用的配管連接於電解槽。氟化氫的供應可供應至電解槽的陰極室側，亦可供應至陽極室側。

在電解液的電解時產生霧滴的主要理由如以下。電解時的電解液的溫度調整為例如 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 的熔點為 71.7°C ，故調整為上述溫度的情況下電解液為液態。在電解槽的兩電極產生的氣體的氣泡在電解液中上升，在電解液的液面破裂。此時，電解液的一部分被放出至氣相中。

【0029】氣相的溫度比電解液的熔點低，故此放出的電解液相變化為如極微小的粉體的狀態。此粉體應為氟化鉀與氟化氫的混合物 $\text{KF} \cdot n\text{HF}$ 。此粉體乘著其他產生的氣體的流動而成為霧滴，形成在電解槽產生的流體。如此的霧滴由於具有黏著性等的理由，使得以過濾器的設置等的一般的對策難以有效地加以除去。

【0030】另外，產生量方面雖為少量，惟有時亦由於作為陽極的碳質電極與在電解產生的氟氣的反應而使得有

機化合物的微粉末產生為霧滴。詳述時，往碳質電極的電流的供電部分產生接觸電阻的情形多，有時因焦耳熱而成為比電解液的溫度高的溫度。為此，形成碳質電極的碳與氟氣產生反應，使得有時煤狀的有機化合物 CF_x 產生為霧滴。

【0031】另外，電解槽優選上具有在使用於電解的陽極或陰極產生的氣泡在電解液中上升於鉛直方向而可到達於電解液的液面的構造。具有氣泡不易在電解液中上升於鉛直方向且上升於相對於鉛直方向而傾斜的方向的構造時，容易複數個氣泡集合而生成大的氣泡。其結果，大的氣泡到達於電解液的液面而破裂，故霧滴的產生量趨於變多。具有氣泡在電解液中上升於鉛直方向即可到達於電解液的液面的構造時，小的氣泡到達於電解液的液面而破裂，故霧滴的產生量趨於變少。

【0032】

[平均粒徑測定部]

本實施方式的氟氣製造裝置具備就包括於流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定部，此平均粒徑測定部亦能以利用光散射方式測定平均粒徑的光散射檢測器而構成。光散射檢測器可一面使氟氣製造裝置連續運轉一面測定流於流道的流體中的霧滴的平均粒徑，故作為平均粒徑測定部屬優選。

【0033】就光散射檢測器的一例，一面參照圖1一面進行說明。圖1的光散射檢測器為在本實施方式的氟氣製

造裝置(例如，後述的圖2及圖4～13的氟氣製造裝置)中可用作為平均粒徑測定部的光散射檢測器。亦即，為在將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液在氟氣製造裝置的電解槽的內部進行電解而製造氟氣之際就包括於在電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的光散射檢測器。

可將光散射檢測器連接於氟氣製造裝置，將流體從電解槽的內部送至光散射檢測器而測定霧滴的平均粒徑，亦可在不將光散射檢測器與氟氣製造裝置連接之下，從電解槽的內部取出流體並導入於光散射檢測器而測定霧滴的平均粒徑。

【0034】圖1的光散射檢測器具備收容流體F的樣品室1、將光散射測定用光L照射於樣品室1中的流體F的光源2、就光散射測定用光L因流體F中的霧滴M發生散射而產生的散射光S進行檢測的散射光檢測部3、設置於樣品室1而與流體F接觸且光散射測定用光L穿透的透明窗4A、及設置於樣品室1而與流體F接觸且散射光S穿透的透明窗4B。透明窗4A、4B以從鑽石、氟化鈣(CaF_2)、氟化鉀(KF)、氟化銀(AgF)、氟化鋇(BaF_2)及溴化鉀(KBr)中選擇的至少一種而形成。

【0035】從光源2予以發出的光散射測定用光L(例如雷射光)穿透聚光透鏡6及樣品室1的透明窗4A而進入至樣品室1內，照射在收容於樣品室1的流體F。此時，在流體F中存在如霧滴M的將光反射的物質時，光散射測定用光L

反射而散射。光散射測定用光L因霧滴M發生散射而產生的散射光S的一部分穿透樣品室1的透明窗4B而從樣品室1取出至外部，經由聚光透鏡7及光圈8進入至散射光檢測部3。此時，可根據從散射光S獲得的資訊而得知霧滴M的平均粒徑。另外，此處獲得的平均粒徑為個數平均粒徑。散射光檢測部3方面，例如可使用PALAS公司製的氣溶膠分光儀welas(註冊商標) digital 2000。

【0036】透明窗4A、4B接觸於流體F，惟於流體F含有反應性高的氟氣，故需要以不易受氟氣腐蝕的材質形成透明窗4A、4B。形成透明窗4A、4B的材質方面，舉例從鑽石、氟化鈣、氟化鉀、氟化銀、氟化鋇及溴化鉀中選擇的至少一種。透明窗4A、4B以上述的材質而形成時，可抑制與流體F接觸所致的劣化。

【0037】另外，透明窗4A、4B方面亦可使用將由上述的材質所成的被膜塗佈於石英等的玻璃的表面者。與流體F接觸的部分被以由上述的材質所成的被膜進行塗佈，故可一面降低成本一面抑制與流體F接觸所致的劣化。透明窗4A、4B亦可為以上述的材質形成與流體F接觸之面且其以外的部分以石英等的一般的玻璃而形成的層積體。

光散射檢測器之中透明窗4A、4B以外的部分的材質，只要為對於氟氣具有耐蝕性的材質則非特別限定者，優選上使用例如為銅－鎳合金之莫內爾合金(商標)、赫史特合金(商標)、不鏽鋼等的金屬材料。

【0038】

[霧滴的平均粒徑]

本發明人就在透過電解液的電解的氟氣之製造之際產生的霧滴的平均粒徑，使用光散射檢測器進行了測定。說明該結果的一例。將氟氣製造裝置的陽極交換為新的陽極、在電解槽內填充新的電解液後開始電解，就緊接著電解開始後在一定期間在陽極產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行了測定。其結果，霧滴的平均粒徑為 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。之後，繼續電解且經過充分的時間時電解開始穩定，此穩定電解時的流體中的霧滴的平均粒徑為約 $0.2 \mu\text{m}$ 。

如此般，在從緊接著電解開始後至穩定電解時之前的期間，產生相對大的粒徑的霧滴。在緊接著電解開始後的含有大的霧滴的流體流過配管、閥內的情況下，霧滴吸附於配管、閥的內面而容易引起配管、閥的阻塞。

【0039】相對於此，在穩定電解時，產生的霧滴的粒徑相對小。如此的小的霧滴在流體中不易發生沉降、堆積等，故可不斷地穩定流過配管、閥。為此，在穩定電解時，由霧滴與在電極產生的氣體所成的流體引起配管、閥的阻塞的可能性相對低。另外，從緊接著電解開始後至穩定電解時之前的時間，一般為25小時以上200小時以下。另外，在從緊接著電解開始後至穩定電解時之前，電解液每1000L需要大致上40kAh以上的通電。

【0040】本發明人基於如此的見解而發明具有可依以光散射檢測器進行了測定的霧滴的平均粒徑而切換使流體流通的流道的構造的上述氟氣之製造方法及氟氣製造裝

置。本實施方式的氟氣製造裝置可採取具有第1流道與第2流道並使用流道切換部(例如切換閥)從兩個流道之中選擇使用於流體的搬送的流道。

【0041】或者，本實施方式的氟氣製造裝置亦可採取具有兩個流道與進行電解槽的移動及切換的移動切換機構，從兩個流道之中選擇使用於流體的搬送的流道，使電解槽移動至該流道的附近而進行連接，從而切換流道。

如上述般具有第1流道與第2流道，故在將其中一個流道進行遮斷而清潔的期間，仍可打開另一個流道而使氟氣製造裝置持續運轉。

【0042】在本發明人的檢討下，從緊接著電解開始後至穩定電解時之前的期間，產生平均粒徑相對大的霧滴，故在此時可將流體送至具有阻塞抑制機構的第2流道。時間經過，到達穩定電解時，產生平均粒徑相對小的霧滴，故在此時可將流道切換為將流體送至具有霧滴除去部的第1流道。

【0043】如此的流道的切換雖依以光散射檢測器進行了測定的霧滴的平均粒徑而進行，惟根據預先設定的基準值而進行流道的切換。在陽極產生的霧滴方面的適切的基準值為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下，優選上 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下，更優選上 $0.4\mu\text{m}$ 。以光散射檢測器進行了測定的霧滴的平均粒徑比基準值大的情況下，可將流體送至第2流道，為基準值以下的情況下，可將流體送至第1流道。

【0044】另外，在陰極產生的流體(主成分為氫氣)方

面，亦可測定含有的霧滴的平均粒徑。在陰極產生的流體中，例如每單位體積(1升)含有 $20\sim 50\mu\text{g}$ (假設霧滴的比重為 1.0g/mL 而算出)的粉體，此粉體的平均粒徑具有約 $0.1\mu\text{m}\pm 0.05\mu\text{m}$ 的分布。

【0045】於在陰極產生的流體，在因含有於電解液中的水分的濃度而產生的粉體的粒徑分布方面未確認到大的差。在陰極產生的包括於流體中的霧滴平均粒徑比在陽極產生的包括於流體中的霧滴小，故比起在陽極產生的包括於流體中的霧滴，不易予以發生配管、閥的阻塞。因此，在陰極產生的包括於流體中的霧滴，使用適當的除去方法從流體予以除去即可。

【0046】就本實施方式的氟氣製造裝置的一例，一面參照圖2一面詳細進行說明。圖2的氟氣製造裝置，雖為具有2座電解槽之例，惟電解槽亦可為1座，亦可為3座以上，亦可為例如10～15座。

示於圖2的氟氣製造裝置具備在內部收容電解液10並進行電解的電解槽11、11、配於電解槽11的內部而浸漬於電解液10的陽極13、及配於電解槽11的內部而浸漬於電解液10且被相向於陽極13而配置的陰極15。

【0047】電解槽11的內部由從電解槽11的內部的頂面朝鉛直方向下方延伸且其下端浸漬於電解液10的阻隔壁17區劃為陽極室22與陰極室24。並且，在陽極室22內配置陽極13，在陰極室24內配置陰極15。其中，電解液10的液面上的空間由阻隔壁17分離為陽極室22內的空間與陰極室24

內的空間，電解液10之中比阻隔壁17的下端靠上方側的部分方面由阻隔壁17分離，而比電解液10之中阻隔壁17的下端靠下方側的部分方面未由阻隔壁17直接地分離而呈現連續。

【0048】另外，示於圖2的氟氣製造裝置具備就在電解液10的電解時在電解槽11的內部產生的包括於流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的第1平均粒徑測定部31、從流體除去霧滴的第1霧滴除去部32、從流體挑選氟氣而取出的氟氣挑選部(未圖示)、及將流體從電解槽11的內部送往氟氣挑選部的流道。

【0049】再者，此流道具有將流體經由第1霧滴除去部32從電解槽11的內部送往氟氣挑選部的第1流道、及將流體不經由第1霧滴除去部32從電解槽11的內部送往氟氣挑選部的第2流道。另外，此流道具有依以第1平均粒徑測定部31進行測定的霧滴的平均粒徑而將使流體流通的流道切換為第1流道或第2流道的流道切換部。亦即，在從電解槽11延伸的流道的中途設置流道切換部，可透過流道切換部變更使流體流通的流道。

【0050】此流道切換部，以第1平均粒徑測定部31進行了測定的霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，將流體從電解槽11的內部送至第1流道，比預先設定的基準值大的情況下，將流體從電解槽11的內部送至第2流道。並且，第2流道具有抑制第2流道的霧滴致使的阻塞的阻塞抑制機構。

【0051】亦即，霧滴的平均粒徑為基準值以下的情況下，流體被送至將電解槽11與氟氣挑選部連結且設有第1霧滴除去部32的第1流道，霧滴的平均粒徑比基準值大的情況下，流體被送至將電解槽11與氟氣挑選部連結且設有阻塞抑制機構的第2流道。

第1平均粒徑測定部31方面，可使用例如示於前述的圖1的光散射檢測器。

【0052】第1霧滴除去部32方面，使用例如可將平均粒徑 $0.4\mu\text{m}$ 以下的霧滴從流體除去的霧滴除去裝置。霧滴除去裝置的種類亦即除去霧滴的方式方面非特別限定者，惟霧滴的平均粒徑小，故可使用例如靜電集塵裝置、文式洗滌器、過濾器作為霧滴除去裝置。

【0053】上述的霧滴除去裝置之中優選上使用示於圖3的霧滴除去裝置。示於圖3的霧滴除去裝置為使用液體的氟化氫作為循環液的洗滌器式的霧滴除去裝置。示於圖3的霧滴除去裝置可效率佳地將平均粒徑 $0.4\mu\text{m}$ 以下的霧滴從流體除去。另外，雖使用液體的氟化氫作為循環液，惟優選上為了降低氟氣中的氟化氫的濃度而冷卻循環液，故可透過冷卻溫度的控制從而調整氟氣中的氟化氫的濃度。

【0054】就示於圖2的氟氣製造裝置，更詳細進行說明。將在電解槽11的陽極室22產生的流體(以下，有時稱為「陽極氣體」)送至外部的第1配管41將電解槽11與第4配管44連通，從兩個電解槽11、11送出的陽極氣體透過第1配管41送至第4配管44而被混合。另外，陽極氣體的主成

分為氟氣，副成分為霧滴、氟化氫、四氟化碳、氧氣、水。

【0055】第4配管44連接於第1霧滴除去部32，陽極氣體透過第4配管44被送至第1霧滴除去部32，故陽極氣體中的霧滴及氟化氫透過第1霧滴除去部32被從陽極氣體除去。被除去霧滴及氟化氫的陽極氣體透過連接於第1霧滴除去部32的第6配管46從第1霧滴除去部32被往未圖示的氟氣挑選部送出。並且，透過氟氣挑選部從陽極氣體挑選而取出氟氣。

【0056】另外，於第1霧滴除去部32連接著第8配管48，作為循環液之液體的氟化氫透過第8配管48被供應至第1霧滴除去部32。再者，於第1霧滴除去部32連接著第9配管49。第9配管49經由第3配管43連接於電解槽11、11，在第1霧滴除去部32使用於霧滴的除去而含有霧滴的循環液(液體的氟化氫)被從第1霧滴除去部32返回至電解槽11、11。

【0057】電解槽11的陰極室24方面亦如同陽極室22。亦即，將在電解槽11的陰極室24產生的流體(以下，有時稱為「陰極氣體」)送至外部的第2配管42將電解槽11與第5配管45連通，從兩個電解槽11、11送出的陰極氣體透過第2配管42送至第5配管45而被混合。另外，陰極氣體的主成分為氫氣，副成分為霧滴、氟化氫、水。

【0058】陰極氣體含有細的霧滴與5～10體積%的氟化氫，故直接排出至大氣並非優選。為此，第5配管45連

接於第2霧滴除去部33，陰極氣體經由第5配管45被送至第2霧滴除去部33，陰極氣體中的霧滴及氟化氫透過第2霧滴除去部33被從陰極氣體除去。被除去霧滴及氟化氫的陰極氣體透過連接於第2霧滴除去部33的第7配管47被從第2霧滴除去部33排出至大氣。第2霧滴除去部33的種類亦即除去霧滴的方式方面非特別限定者，惟可使用在循環液方面使用鹼性水溶液的洗滌器式的霧滴除去裝置。

【0059】第1配管41、第2配管42、第4配管44、第5配管45的管徑、設置方向(表示配管延伸的方向為例如鉛直方向、水平方向)雖非特別限定者，惟第1配管41及第2配管42優選上以從電解槽11沿著鉛直方向延伸的方式設置，設為流過第1配管41及第2配管42的流體的流速在標準狀態下成為30cm/sec以下的管徑。如此一來，即使包括於流體中的霧滴因自重而落下的情況下，霧滴仍沉降至電解槽11內，故不易發生粉體所致的第1配管41及第2配管42的內部的阻塞。

另外，第4配管44及第5配管45優選上以沿著水平方向延伸的方式設置，設為流過第4配管44及第5配管45的流體的流速變快為第1配管41及第2配管42的情況下的1倍～10倍程度的管徑。

【0060】再者，將陽極氣體送至電解槽11的外部用的第2旁通配管52被與第1配管41個別設置。亦即，第2旁通配管52將電解槽11與第1旁通配管51連通，從兩個電解槽11、11送出的陽極氣體透過第2旁通配管52被送至第1旁通

配管51而混合。再者，透過第1旁通配管51，陽極氣體被往未圖示的氟氣挑選部送出。並且，透過氟氣挑選部，氟氣被從陽極氣體挑選而取出。另外，連接於第1旁通配管51的氟氣挑選部與連接於第6配管46的氟氣挑選部可為相同者，亦可為不同者。

【0061】第2旁通配管52的管徑、設置方向雖非特別限定者，惟第2旁通配管52優選上以從電解槽11沿著鉛直方向延伸的方式設置，設為流過第2旁通配管52的流體的流速在標準狀態下為30cm/sec以下的管徑。

【0062】另外，第1旁通配管51以沿著水平方向延伸的方式設置。並且，第1旁通配管51設為比第4配管44大徑的管徑的配管，第1旁通配管51的管徑為粉體的堆積所致的第1旁通配管51的阻塞不易發生的大小。第1旁通配管51為比第4配管44大徑的管徑的配管，從而構成阻塞抑制機構。

第1旁通配管51的管徑優選上為第4配管44的超過1.0倍3.2倍以下，更優選上1.05倍以上1.5倍以下。亦即，第1旁通配管51的流道剖面面積優選上為第4配管44的10倍以下。

【0063】從以上的說明可得知，由第1配管41及第4配管44構成上述的第1流道，由第1旁通配管51及第2旁通配管52構成上述的第2流道。並且，在構成第2流道的第1旁通配管51設置阻塞抑制機構。

【0064】接著，就流道切換部進行說明。於第1配管

41分別設置第1配管閥61。並且，可透過將第1配管閥61切換為開狀態或閉狀態，從而控制從電解槽11往第1霧滴除去部32的陽極氣體的供氣的可否。另外，於第2旁通配管52分別設置旁通閥62。並且，可透過將旁通閥62切換為開狀態或閉狀態，從而控制從電解槽11往第1旁通配管51的陽極氣體的供氣的可否。

【0065】再者，電解槽11與第1霧滴除去部32之間，詳述時在為第4配管44之中間部且比與第1配管41的連結部靠下游側，設置第1平均粒徑測定部31。並且，透過第1平均粒徑測定部31測定包括於流過第4配管44的陽極氣體中的霧滴的平均粒徑。另外，分析包括於測定霧滴的平均粒徑後的陽極氣體中的氟氣與氮氣，使得可測定氟氣之製造中的電流效率。另外，在第1旁通配管51之中間部且比與第2旁通配管52的連結部靠下游側亦設置同樣的第2平均粒徑測定部34，透過第2平均粒徑測定部34測定包括於流過第1旁通配管51的陽極氣體中的霧滴的平均粒徑。

【0066】透過第1平均粒徑測定部31測定霧滴的平均粒徑(於第2平均粒徑測定部34亦可同時測定霧滴的平均粒徑)，該測定結果比預先設定的基準值大的情況下，使旁通閥62為開狀態，將陽極氣體從電解槽11送往第1旁通配管51，同時使第1配管閥61為閉狀態，使陽極氣體不被送往第4配管44及第1霧滴除去部32。亦即，將陽極氣體送至第2流道。

【0067】另一方面，測定結果為預先設定的基準值以

下的情況下，使第1配管閥61為開狀態，將陽極氣體送往第4配管44及第1霧滴除去部32，同時使旁通閥62為閉狀態，使陽極氣體不被從電解槽11送往第1旁通配管51。亦即，將陽極氣體送至第1流道。

從以上的說明可得知，由第1配管閥61及旁通閥62構成上述的流道切換部。

如上述般，依霧滴的平均粒徑一面切換流道一面進行氟氣製造裝置的運轉，使得可一面抑制霧滴致使的配管、閥的阻塞一面圓滑地進行連續運轉。因此，依示於圖2的氟氣製造裝置時，可節約地製造氟氣。

【0068】例如，霧滴除去部方面，準備複數個設置有過濾器的配管，一面酌情切換，一面交換過濾器，一面實施電解亦無妨。

再者，可根據用作為平均粒徑測定部的光散射檢測器的測定而判斷應頻繁進行過濾器的交換的期間與不需頻繁進行過濾器的交換的期間。並且，根據上述判斷而適切地調整使流體流通的配管的切換頻率時，可效率佳地持續進行氟氣製造裝置的運轉。

【0069】接著，就示於圖2的氟氣製造裝置的變形例進行說明。

[第1變形例]

就第1變形例，一面參照圖4一面進行說明。在示於圖2的氟氣製造裝置，相對於第2旁通配管52將電解槽11與第

1旁通配管51連結，在示於圖4的第1變形例的氟氣製造裝置，第2旁通配管52將第1配管41與第1旁通配管51連結。第1變形例的氟氣製造裝置的構成，除上述的點以外與圖2的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0070】

[第2變形例]

就第2變形例，一面參照圖5一面進行說明。示於圖5的第2變形例的氟氣製造裝置為具備一座電解槽11之例。第1平均粒徑測定部31設於第1配管41而非第4配管44，且設於第1配管閥61之上游側。另外，不具有第2旁通配管52，第1旁通配管51不經由第2旁通配管52而直接連接於電解槽11。

【0071】並且，第1旁通配管51比起第4配管44為大徑，故作用為阻塞抑制機構。再者，例如可透過在第1旁通配管51的下游側末端設置霧滴積累用的空間，從而進一步使阻塞抑制的功效增大。此霧滴積累用的空間方面，舉例如將第1旁通配管51的下游側末端部分形成於比設置方向中央部分大的管徑(設置方向中央部分之例如4倍以上的管徑)而成的空間、將第1旁通配管51的下游側末端部分形成為如容器的形狀而成的空間，可透過霧滴積累用的空間從而抑制第1旁通配管51的阻塞。此為以因流道剖面積大而生阻塞防止的功效與利用了氣體流動的線速度的降低所致的霧滴的重力落下的阻塞防止的功效為目的者。

再者，旁通閥62設於將第1旁通配管51與未圖示氟氣

挑選部進行連接的第3旁通配管53。第2變形例的氟氣製造裝置的構成除上述的點以外與圖2的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0072】

[第3變形例]

就第3變形例，一面參照圖6一面進行說明。於第3變形例的氟氣製造裝置，第1平均粒徑測定部31設於電解槽11，電解槽11的內部的陽極氣體直接導入至第1平均粒徑測定部31，被進行霧滴的平均粒徑的測定。第3變形例的氟氣製造裝置不具有第2平均粒徑測定部34。第3變形例的氟氣製造裝置的構成，除上述的點以外與第2變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0073】

[第4變形例]

就第4變形例，一面參照圖7一面進行說明。第4變形例的氟氣製造裝置為相對於示於圖5的第2變形例在阻塞抑制機構方面不同之例。於第2變形例的氟氣製造裝置，第1旁通配管51以沿著水平方向延伸的方式設置，於第4變形例的氟氣製造裝置，第1旁通配管51相對於水平方向傾斜，且延伸於從上游側朝下游側下降的方向。透過此傾斜從而抑制粉體堆積於第1旁通配管51的內部。此傾斜越大，抑制粉體的堆積的作用越大。

【0074】第1旁通配管51的傾斜角度，在從水平面的俯角比90度小的範圍內優選上為30度以上，40度以上60度

以下較優選。在可能會發生第1旁通配管51的阻塞時，只要鎚擊傾斜的第1旁通配管51，第1旁通配管51的內部的堆積物即容易移動，故可避免阻塞。

第4變形例的氟氣製造裝置的構成除上述的點以外與第2變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0075】

[第5變形例]

就第5變形例，一面參照圖8一面進行說明。第5變形例的氟氣製造裝置為相對於示於圖6的第3變形例在阻塞抑制機構方面不同之例。於第3變形例的氟氣製造裝置，第1旁通配管51以沿著水平方向延伸的方式設置，於第5變形例的氟氣製造裝置，第1旁通配管51相對於水平方向傾斜，且延伸於從上游側朝下游側下降的方向。透過此傾斜從而抑制粉體堆積於第1旁通配管51的內部。第1旁通配管51的優選傾斜角度如同上述第4變形例的情況。第5變形例的氟氣製造裝置的構成除上述的點以外與第3變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0076】

[第6變形例]

就第6變形例，一面參照圖9一面進行說明。第6變形例的氟氣製造裝置為相對於示於圖5的第2變形例在電解槽11的構造方面不同之例。電解槽11具有一個陽極13與兩個陰極15、15，且透過包圍一個陽極13的筒狀的阻隔壁17而

區劃為一個陽極室22與一個陰極室24。陽極室22被延伸至比電解槽11之上表面靠上方而形成，第1旁通配管51連接於電解槽11的陽極室22之上端部分。第6變形例的氟氣製造裝置的構成除上述的點以外與第2變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0077】

[第7變形例]

就第7變形例，一面參照圖10一面進行說明。第7變形例的氟氣製造裝置為相對於示於圖9的第6變形例在第1旁通配管51的構造方面不同之例。亦即，於第7變形例的氟氣製造裝置，第1旁通配管51如同第4變形例及第5變形例般相對於水平方向傾斜，且延伸於從上游側朝下游側下降的方向。第1旁通配管51的優選傾斜角度如同上述第4變形例的情況。第7變形例的氟氣製造裝置的構成，除上述的點以外與第6變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0078】

[第8變形例]

就第8變形例，一面參照圖11一面進行說明。第8變形例的氟氣製造裝置為相對於示於圖5的第2變形例在阻塞抑制機構方面不同之例。於第8變形例的氟氣製造裝置，構成阻塞抑制機構的旋轉螺桿71設置於第1旁通配管51的內部。此旋轉螺桿71使其旋轉軸相對於第1旁通配管51的長邊方向為平行而設置。

【0079】並且，可透過馬達72使旋轉螺桿71旋轉從而將堆積於第1旁通配管51的內部的霧滴送至上游側或下游側。據此，抑制粉體堆積於第1旁通配管51的內部。第8變形例的氟氣製造裝置的構成除上述的點以外與第2變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0080】

[第9變形例]

就第9變形例，一面參照圖12一面進行說明。第9變形例的氟氣製造裝置為相對於示於圖5的第2變形例在阻塞抑制機構方面不同之例。於第9變形例的氟氣製造裝置，構成阻塞抑制機構的氣流產生裝置73設置於第1旁通配管51。氣流產生裝置73從第1旁通配管51之上游側朝下游側發送氣流(例如氮氣的氣流)，使流過第1旁通配管51內的陽極氣體的流速上升。據此，抑制粉體堆積於第1旁通配管51的內部。

【0081】此時的流過第1旁通配管51內的陽極氣體的優選流速為1m/sec以上10m/sec以下。雖亦可使流速比10m/sec大，惟該情況下在第1旁通配管51內的配管阻力所致的壓力損失變大，電解槽11的陽極室22內的壓力變高。陽極室22內的壓力與陰極室24內的壓力優選上為大致上相同程度，陽極室22內的壓力與陰極室24內的壓力之差變過大時，陽極氣體超過阻隔壁17而流入陰極室24，發生氟氣與氫氣的反應，有時會對氟氣的發生造成障礙。

第9變形例的氟氣製造裝置的構成除上述的點以外與

第2變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

【0082】

[第10變形例]

就第10變形例，一面參照圖13一面進行說明。於第10變形例的氟氣製造裝置，第1平均粒徑測定部31設於電解槽11，電解槽11的內部的陽極氣體直接導入至第1平均粒徑測定部31，被進行霧滴的平均粒徑的測定。第10變形例的氟氣製造裝置不具有第2平均粒徑測定部34。第10變形例的氟氣製造裝置的構成在上述的點以外與示於圖12的第9變形例的氟氣製造裝置大致上相同，故相同的部分的說明省略。

[實施例]

【0083】在以下示出實施例及比較例，更具體說明本發明。

[參考例1]

將電解液進行電解，製造出氟氣。電解液方面，使用氟化氫434kg與氟化鉀630kg的混合熔鹽(560L)。陽極方面使用SGL Carbon公司製的非晶碳電極(橫30cm、縱45cm、厚7cm)，將16個陽極設置於電解槽。另外，陰極方面使用莫內爾合金(商標)製的沖壓板，設置於電解槽。2個陰極相向於1個陽極，1個陽極之中相向於陰極的部分的合計的

面積為 1736cm^2 。

【0084】電解溫度控制於 $85\sim 95^\circ\text{C}$ 。首先，使電解液溫度為 85°C ，以電流密度 $0.036\text{A}/\text{cm}^2$ 施加 1000A 的直流電流，開始電解。此時的電解液中的水分濃度為 1.0 質量%。另外，水分濃度為透過 Karl Fischer 分析法而測定者。

開始上述的條件下的電解，緊接著電解開始後至 10 小時的期間，在陽極室內的陽極的附近觀測到小的塞音。此塞音應為因產生的氟氣與電解液中的水分發生反應而產生者。

【0085】此狀態下將在陽極產生的流體從電解槽的陽極室送出至外部而進行提取，分析包括於流體中的霧滴。其結果，在陽極產生的流體每 1L 含有 $5.0\sim 9.0\text{mg}$ (霧滴的比重假定為 $1.0\text{g}/\text{mL}$ 而算出，以下亦同) 的粉體，此粉體的平均粒徑為 $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ 。將此粉體以光學顯微鏡進行觀察的結果，主要觀察到具有如將球的內部挖空的形狀之粉體。另外，此時的氟氣生成的電流效率為 $0\sim 15\%$ 。

【0086】再者，以通電量繼續電解直到 30kAh 時，在陽極室的內部發生塞音的頻率逐漸減低。此時的電解液中的水分濃度為 0.7 質量%。另外，此狀態下將在陽極產生的流體從電解槽的陽極室送出至外部而進行提取，分析包括於流體中的霧滴。其結果，在陽極產生的流體每 1L 含有 $0.4\sim 1.0\text{mg}$ 的霧滴，此霧滴的平均粒徑為 $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ 。再者，此時的氟氣生成的電流效率為 $15\sim 55\%$ 。使電解開始至迄今為止的電解的階段為「階段(1)」。

【0087】再者，接續階段(1)繼續電解液的電解。此時，氟化氫被消耗而電解液的水平降低，故從氟化氫槽對電解槽酌情補給氟化氫。補給的氟化氫中的水分濃度為500質量ppm以下。

再者，繼續電解而通電量到達60kAh時，在陽極產生的包括於流體中的霧滴的平均粒徑成為 $0.36\mu\text{m}$ (亦即 $0.4\mu\text{m}$ 以下)。在此時點，在陽極室的內部完全未產生塞音。另外，此時的電解液中的水分濃度為0.2質量%(亦即0.3質量%以下)。再者，此時的氟氣生成的電流效率為65%。使階段(1)的結束時點至迄今為止的電解的階段為「階段(2)」。

【0088】再者，將電流增加至3500A，將電流密度增加至 $0.126\text{A}/\text{cm}^2$ ，接續階段(2)繼續電解液的電解。此狀態下將在陽極產生的流體從電解槽的陽極室送出至外部而進行提取，分析包括於流體中的霧滴。其結果，在陽極產生的流體每1L含有0.03~0.06mg的粉體，此粉體的平均粒徑為約 $0.2\mu\text{m}$ ($0.15\sim 0.25\mu\text{m}$)，粒徑具有約 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 的分布。於圖14，示出此粉體的粒徑分布的測定結果。再者，此時的氟氣生成的電流效率為94%。使階段(2)的結束時點至迄今為止的電解的階段為「穩定階段」。

【0089】將如上述般進行的參考例1的電解的內容總結示於表1。於表1，併同電流、電解經過時間、通電量、電解液中的水分濃度、含有於在陽極產生的流體(表1中記為「陽極氣體」)1L中的霧滴的質量、霧滴的平均粒徑、

電流效率，亦示出在陽極產生的流體(含有氟氣、氧氣、霧滴)的量、在陽極產生的霧滴的量、塞音的強度、及在陰極生成的流體中的水分濃度(表1中記為「陰極氣體中的水分濃度」)。

【0090】另外，將就霧滴的平均粒徑與在陽極產生的霧滴的量的關係進行繪示的圖形示於圖15。從圖15的圖形，得知在霧滴的平均粒徑與在陽極產生的霧滴的量之間存在相關性。霧滴的產生量越多越容易發生配管、閥的阻塞，另外，產生平均粒徑比 $0.4\mu\text{m}$ 大的霧滴的情況下，霧滴的產生量增加，再者因重力的作用而沉積，故可謂示於圖15的圖形的關係表示霧滴的平均粒徑與配管、閥的阻塞的發生容易度的相關性。

【0091】再者，將就包括於在陽極產生的流體中的霧滴的濃度(流體每1L的霧滴的質量(單位為 mg/L))與霧滴的平均粒徑的關係進行繪示的圖形示於圖16。包括於流體中的霧滴的量越多越容易引起配管、閥的阻塞，故示於圖16的圖形的關係可謂表示霧滴的平均粒徑與配管、閥的阻塞的發生容易度的相關性。

【0092】

[表1]

階段	電解			電解液中的水分 濃度(質量%)	陽極氣體中的霧滴		電流效率 (%)	聲音的強度 (dB)	陰極氣體中的水 分濃度(體積%)
	電流(A)	經過時間(h)	通電量(kAh)		量(mg/L)	平均粒徑(μm)			
階段(1)	1000	0~30	0~30	1.0	5.0~9.0	1.0~2.0	0~15	50~70	0.10
階段(1)	1000	30	30	0.7	0.4~1.0	0.5~0.7	15~55	25~35	0.07
階段(2)	1000	60	60	0.2	無資料	0.36	65	15~30	0.02
穩定階段	3500	65	77.5	不足0.2	0.03~0.06	0.15~0.25	94	2~5	無資料

【 0093 】**[實施例 1]**

使用示於圖 2 的氟氣製造裝置進行如同參考例 1 的電解。於階段(1)的電解，使在陽極產生的流體經由第 2 旁通配管、旁通閥、第 1 旁通配管而流通。階段(1)的電解結束後暫時停止電解，進行氟氣製造裝置的內部的檢查。其結果，僅管在第 1 旁通配管內霧滴堆積，惟使配管的直徑為粗故配管的阻塞未發生。

【 0094 】 成為霧滴的平均粒徑為基準值的 $0.4\mu\text{m}$ 以下 ($0.36\mu\text{m}$) 的階段(2)的電解，故使在陽極產生的流體經由第 1 配管、第 1 配管閥、第 4 配管、第 1 霧滴除去部而流通。於第 1 配管、第 1 配管閥、第 4 配管未發生霧滴的堆積、阻塞，在陽極產生的流體供應至第 1 霧滴除去部，故霧滴於第 1 霧滴除去部被除去。第 1 霧滴除去部為噴出液體的氟化氫而除去霧滴等的微粒子的洗滌器式的除去部，霧滴的除去率為 98% 以上。

【 0095 】**[比較例 1]**

於階段(1)的電解使在陽極產生的流體經由第 1 配管、第 1 配管閥、第 4 配管、第 1 霧滴除去部而流通的點以外，與實施例 1 同樣地進行電解。

階段(1)的電解中，安裝於電解槽的陽極側及陰極側的壓力計之中陽極側的壓力計的計測值逐漸變高，與陰極側的壓力的差壓成為 $90\text{mmH}_2\text{O}$ ，故停止電解。停止的理由

如以下。電解槽內的阻隔壁之中浸漬於電解液的部分的鉛直方向長度(浸漬深度)為5cm，故陽極側的壓力變比陰極側的壓力高約100mmH₂O時，陽極側的電解液的液面變比阻隔壁的下端低。其結果，氟氣越過阻隔壁而與陰極側的氫氣混合，引起氟氣與氫氣的急遽的反應，故非常危險。

【0096】在將系統內以氮氣等進行淨化後，檢查第1配管、第1配管閥、第4配管的內部的結果，第1配管為延伸於鉛直方向的配管故未發生阻塞。於第1配管閥存在少量的粉的附著，往第1配管閥的下游側的配管亦即第4配管的入口部分被粉阻塞。於第4配管亦存在粉的堆積，惟非為使配管阻塞之程度的量。

【符號說明】

【0097】

1:樣品室

2:光源

3:散射光檢測部

4A,4B:透明窗

10:電解液

11:電解槽

13:陽極

15:陰極

22:陽極室

24:陰極室

31:第1平均粒徑測定部

32:第1霧滴除去部

33:第2霧滴除去部

34:第2平均粒徑測定部

41:第1配管

42:第2配管

43:第3配管

44:第4配管

45:第5配管

46:第6配管

47:第7配管

48:第8配管

49:第9配管

51:第1旁通配管

52:第2旁通配管

61:第1配管閥

62:旁通閥

F:流體

L:光散射測定用光

M:霧滴

S:散射光

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種氟氣之製造方法，其為將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣者，

其具備：

在電解槽內進行前述電解的電解程序、

就包括於在前述電解液的電解時在前述電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定程序、及

將前述流體從前述電解槽的內部往外部經由流道進行輸送的供氣程序，

其中，於前述供氣程序，依在前述平均粒徑測定程序測定的前述霧滴的平均粒徑切換使前述流體流通的流道，在前述平均粒徑測定程序測定的前述霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，將前述流體送至從前述電解槽的內部往第1外部輸送前述流體的第1流道，比前述預先設定的基準值大的情況下，將前述流體送至從前述電解槽的內部往第2外部輸送前述流體的第2流道，

前述預先設定的基準值為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下的範圍內的數值。

【請求項2】如請求項1的氟氣之製造方法，其中，前述金屬氟化物為從鉀、銻、銻及鋰中選擇的至少一種的金屬的氟化物。

【請求項3】如請求項1或2的氟氣之製造方法，其中，於前述電解使用的陽極為以從鑽石、類鑽石、非晶

碳、石墨及玻璃碳中選擇的至少一種的碳材料而形成的碳質電極。

【請求項4】如請求項1或2的氟氣之製造方法，其中，前述電解槽具有在使用於前述電解的陽極或陰極產生的氣泡在前述電解液中上升於鉛直方向並可到達於前述電解液的液面的構造。

【請求項5】一種氟氣製造裝置，其為將含有氟化氫及金屬氟化物的電解液進行電解而製造氟氣者，

其具備：

收容前述電解液並進行前述電解的電解槽、

就包括於在前述電解液的電解時在前述電解槽的內部產生的流體中的霧滴的平均粒徑進行測定的平均粒徑測定部、及

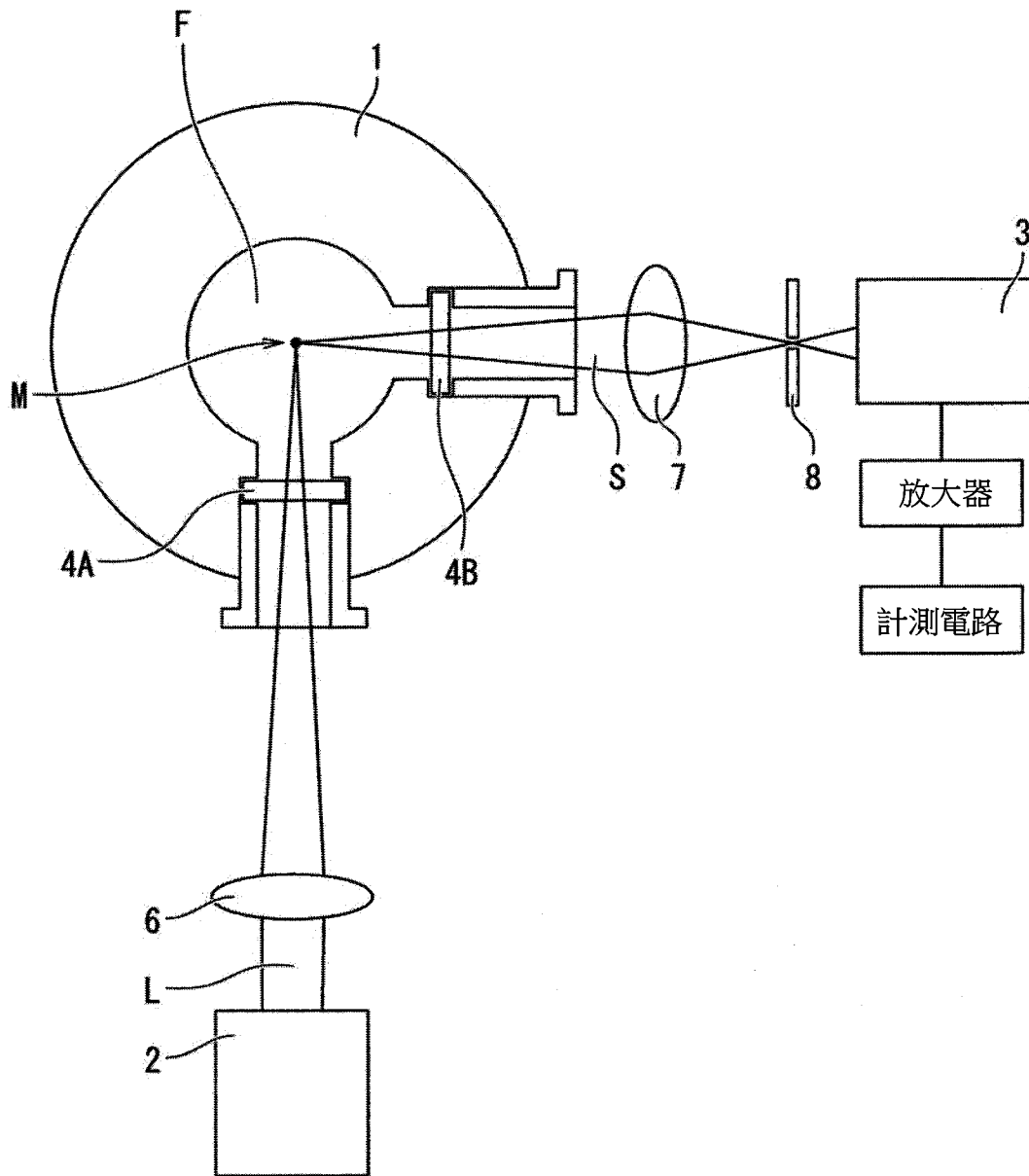
將前述流體從前述電解槽的內部送往外部的流道，

前述流道具有從前述電解槽的內部往第1外部輸送前述流體的第1流道、及從前述電解槽的內部往第2外部輸送前述流體的第2流道，同時具有依以前述平均粒徑測定部測定的前述霧滴的平均粒徑而將使前述流體流通的流道切換為前述第1流道或前述第2流道的流道切換部，

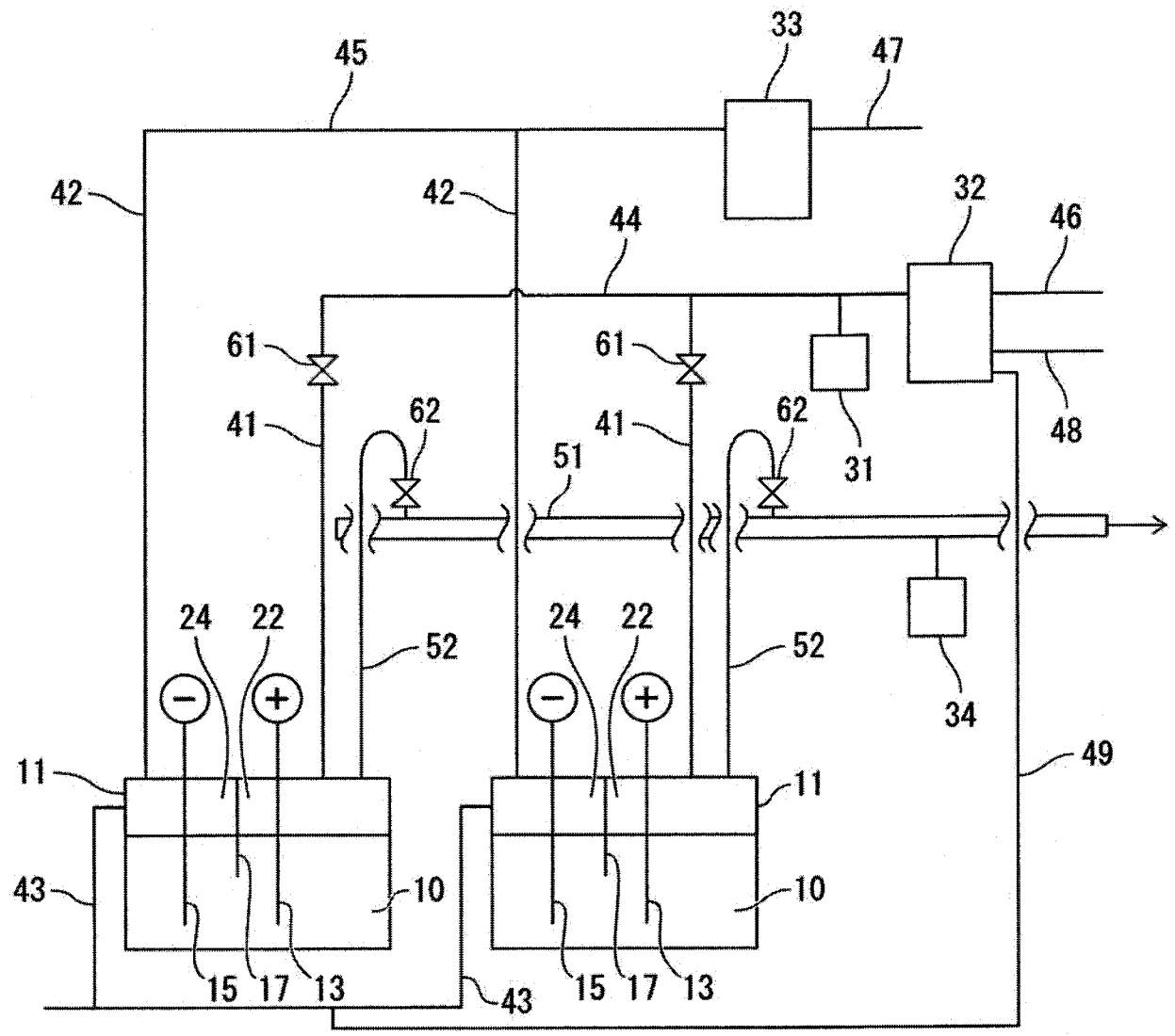
前述流道切換部在前述平均粒徑測定部測定的前述霧滴的平均粒徑為預先設定的基準值以下的情況下，從前述電解槽的內部對前述第1流道輸送前述流體，比前述預先設定的基準值大的情況下，從前述電解槽的內部對前述第2流道輸送前述流體，

前述預先設定的基準值為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下的範圍內的數值。

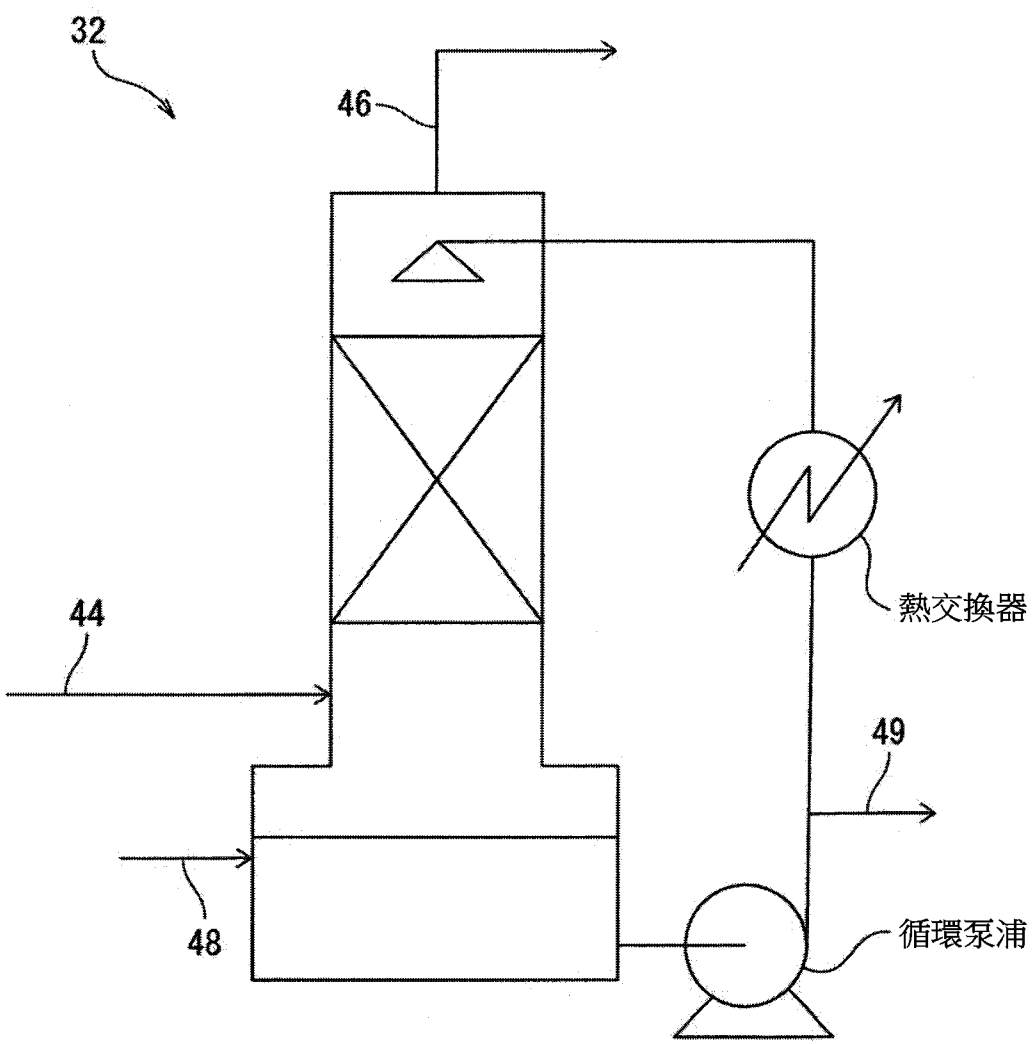
【發明圖式】



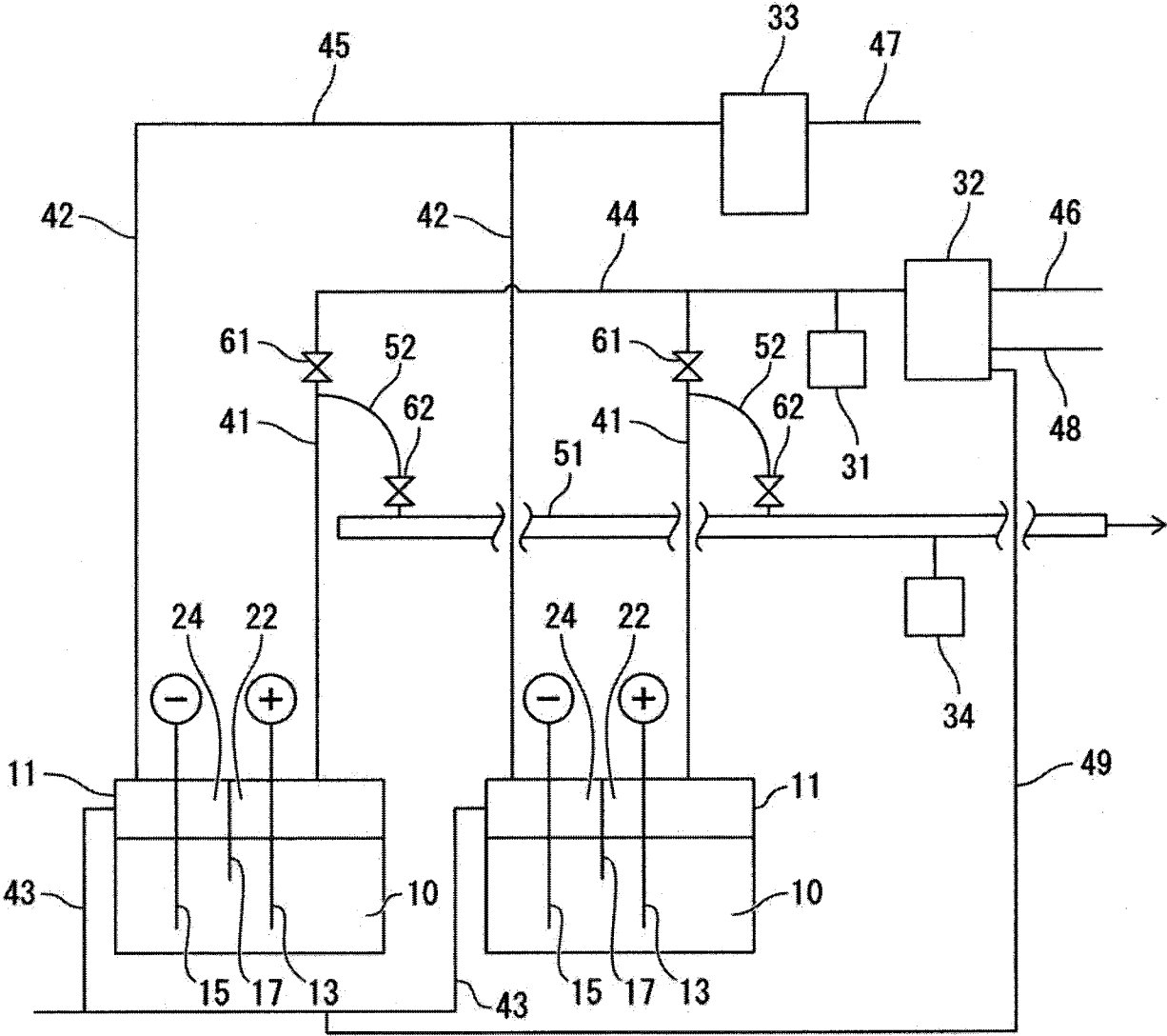
【圖 1】



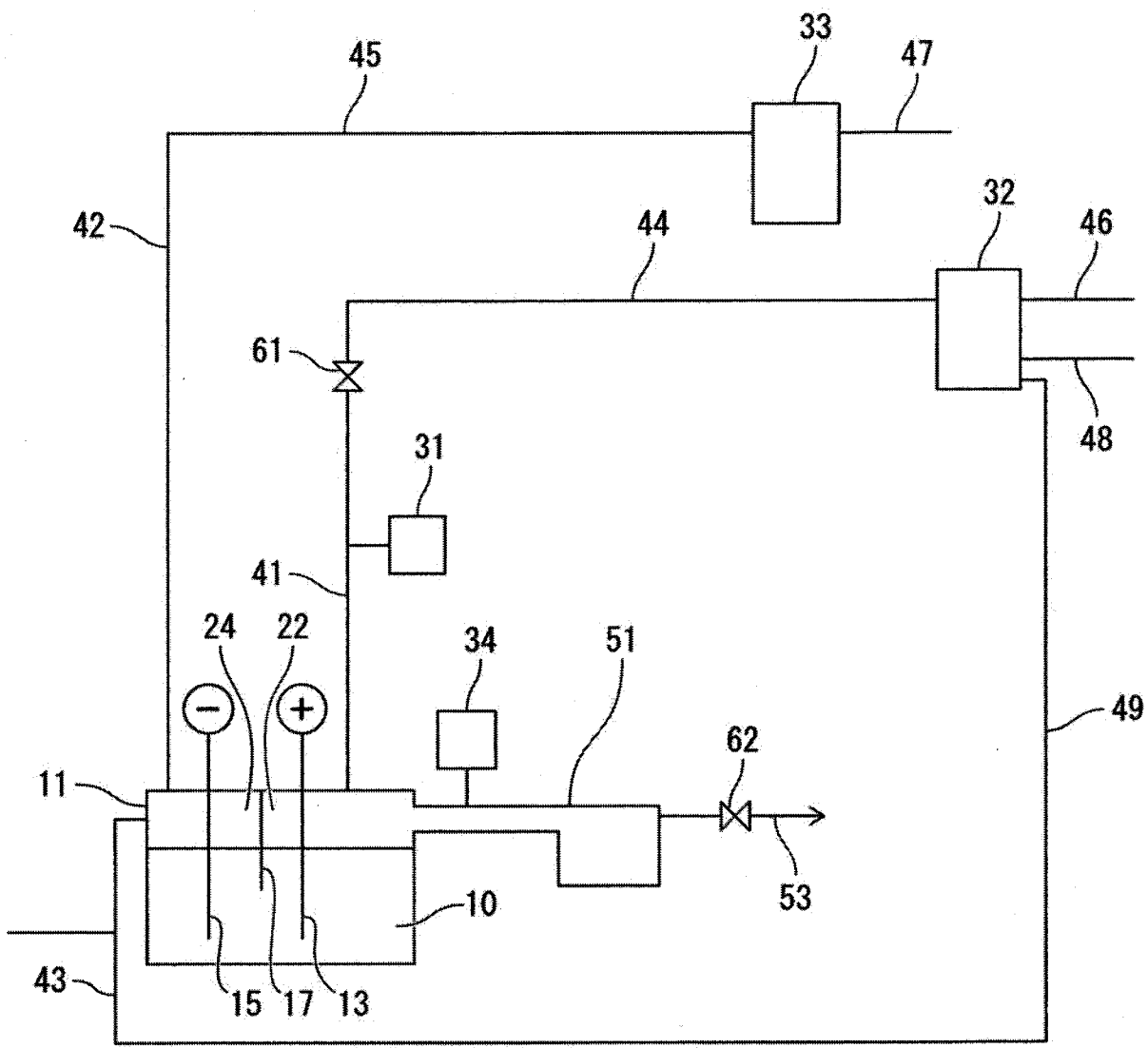
【圖 2】



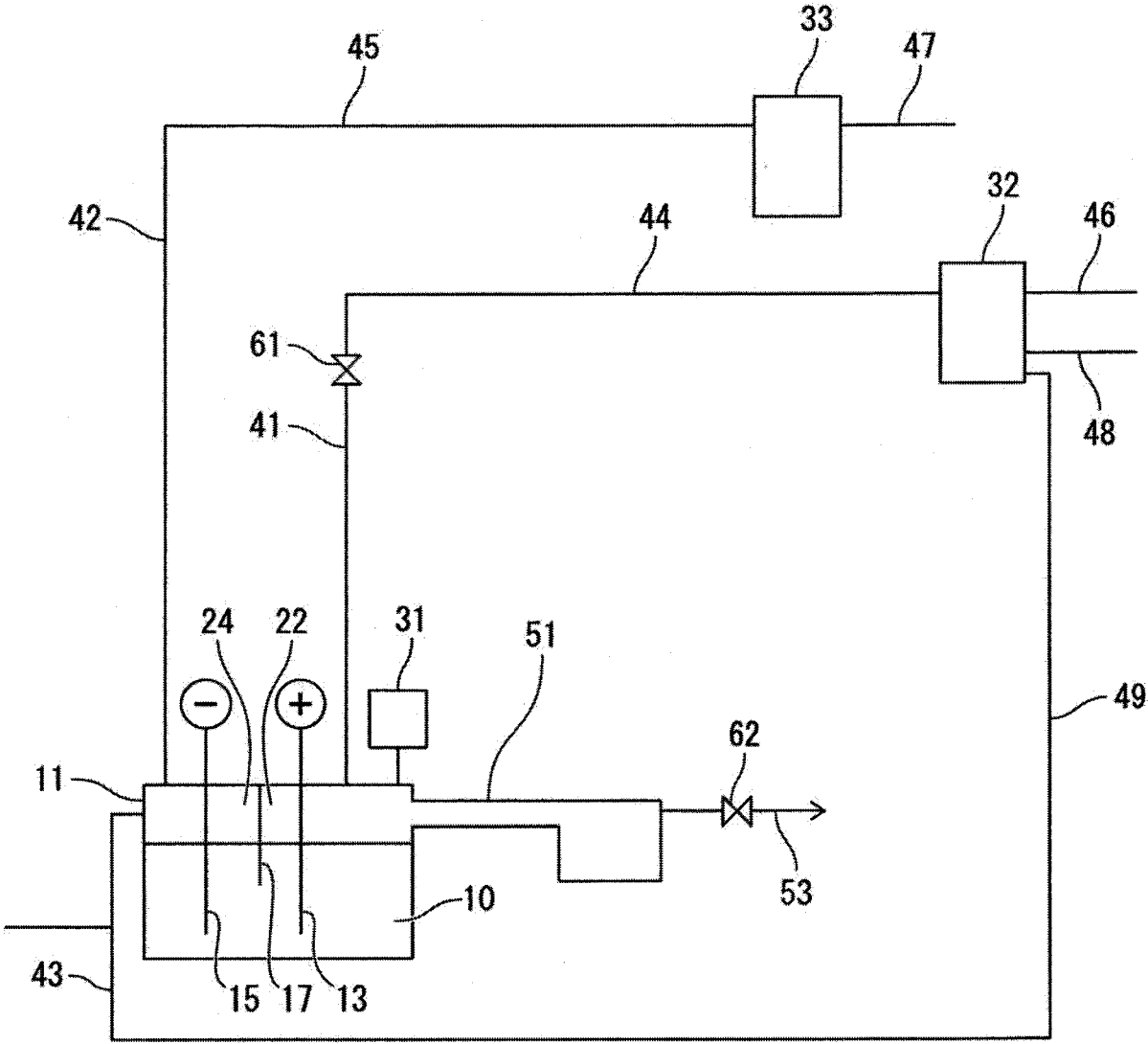
【圖 3】



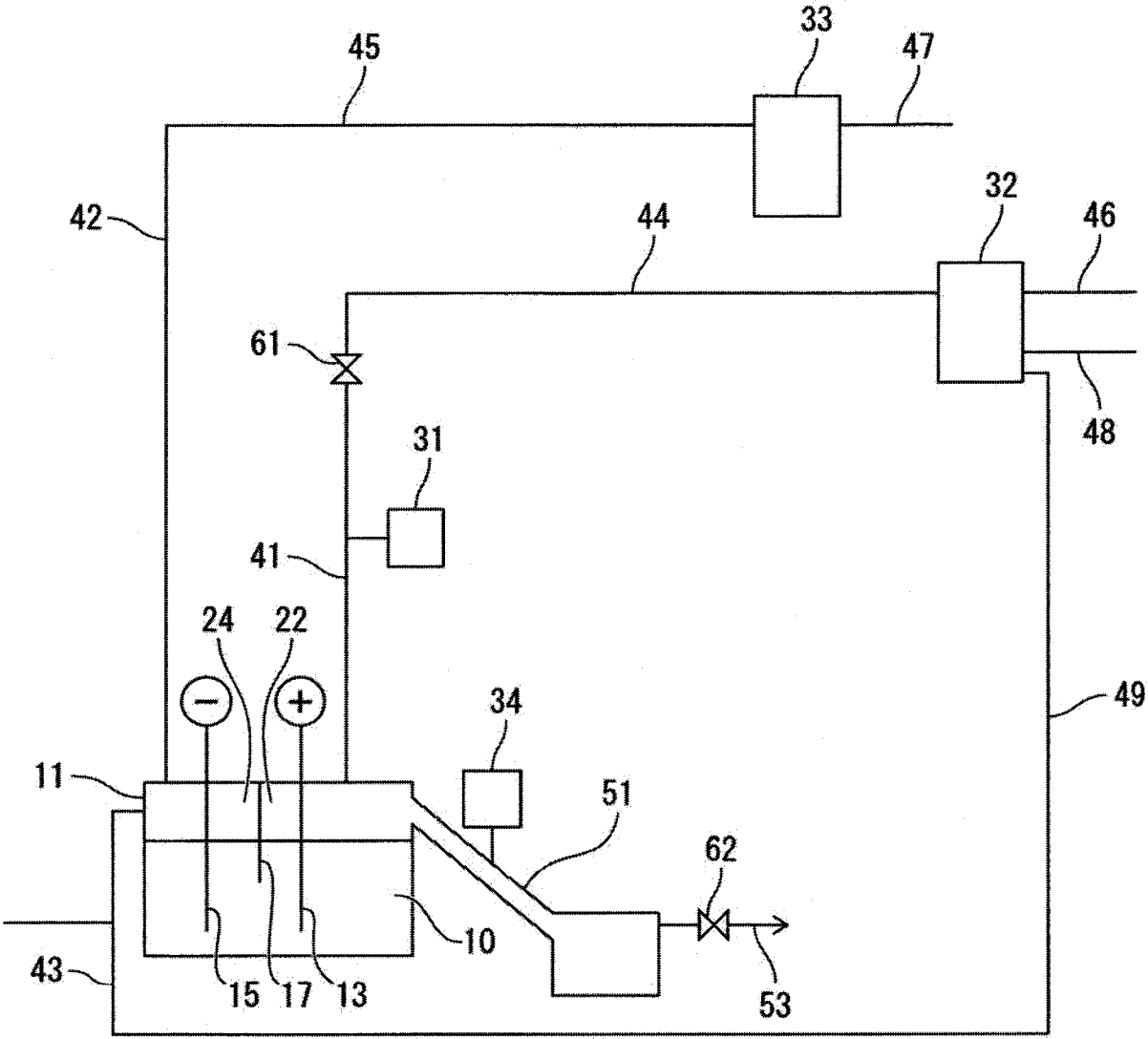
【圖 4】



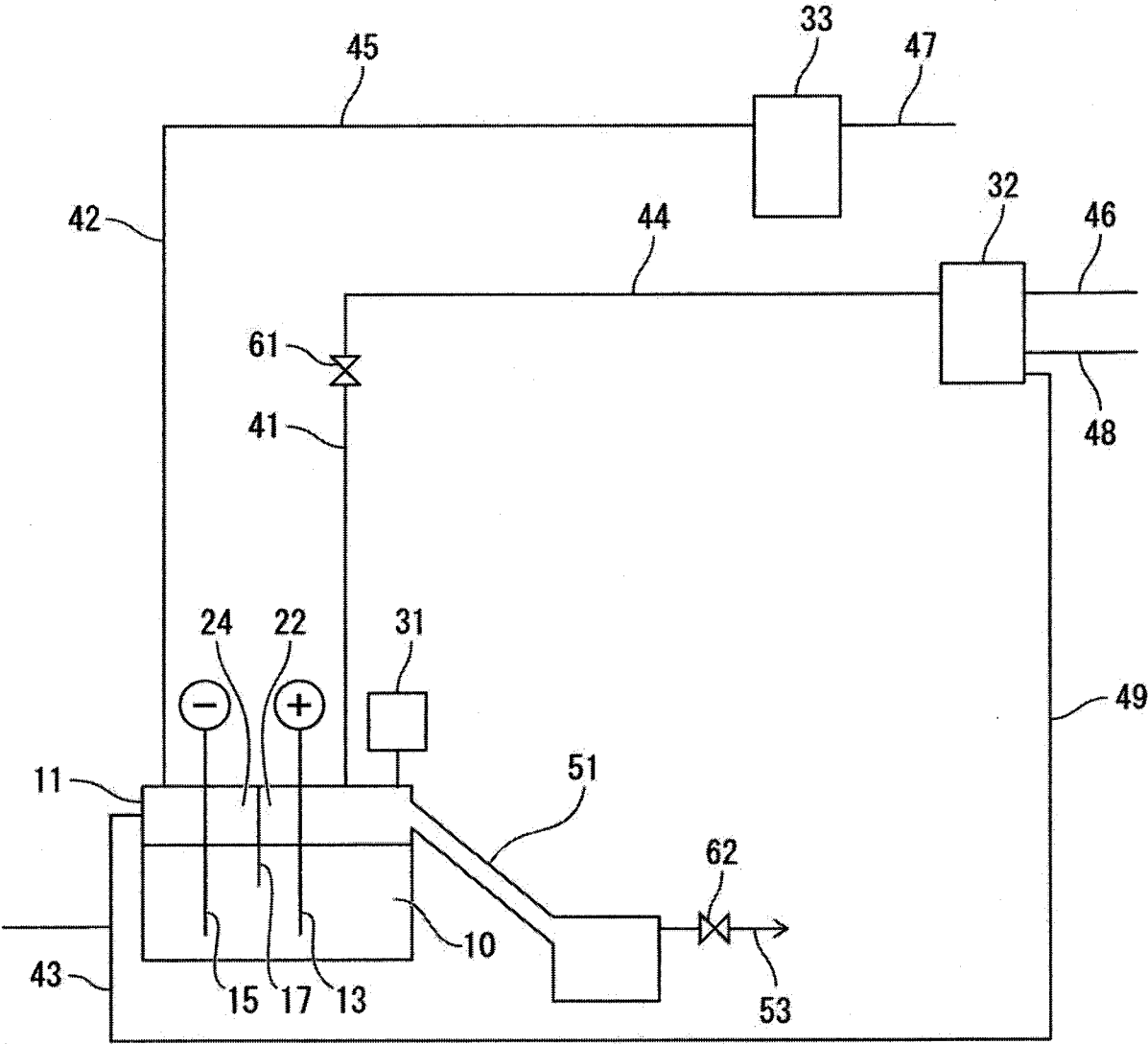
【圖 5】



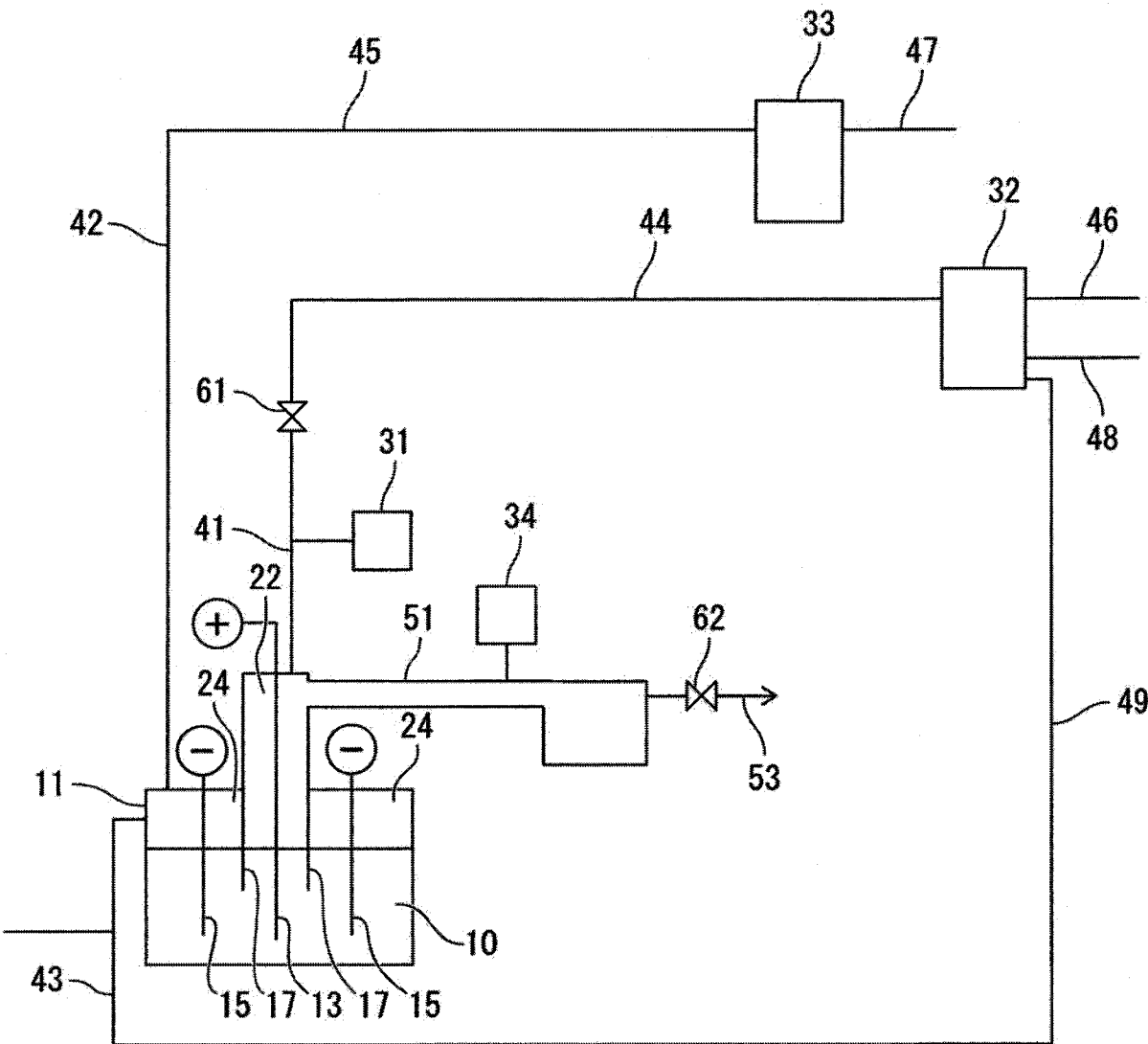
【圖 6】



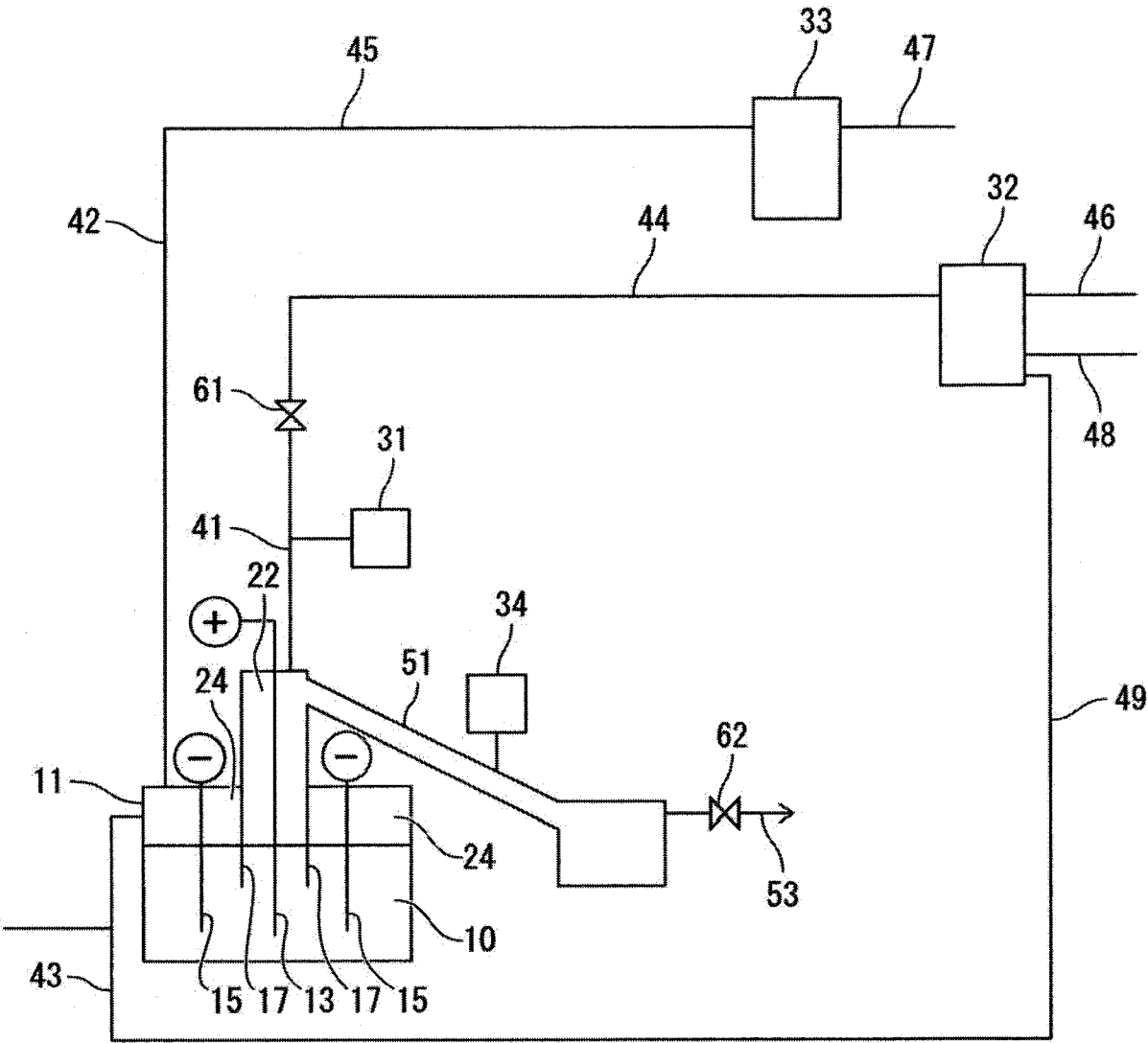
【圖 7】



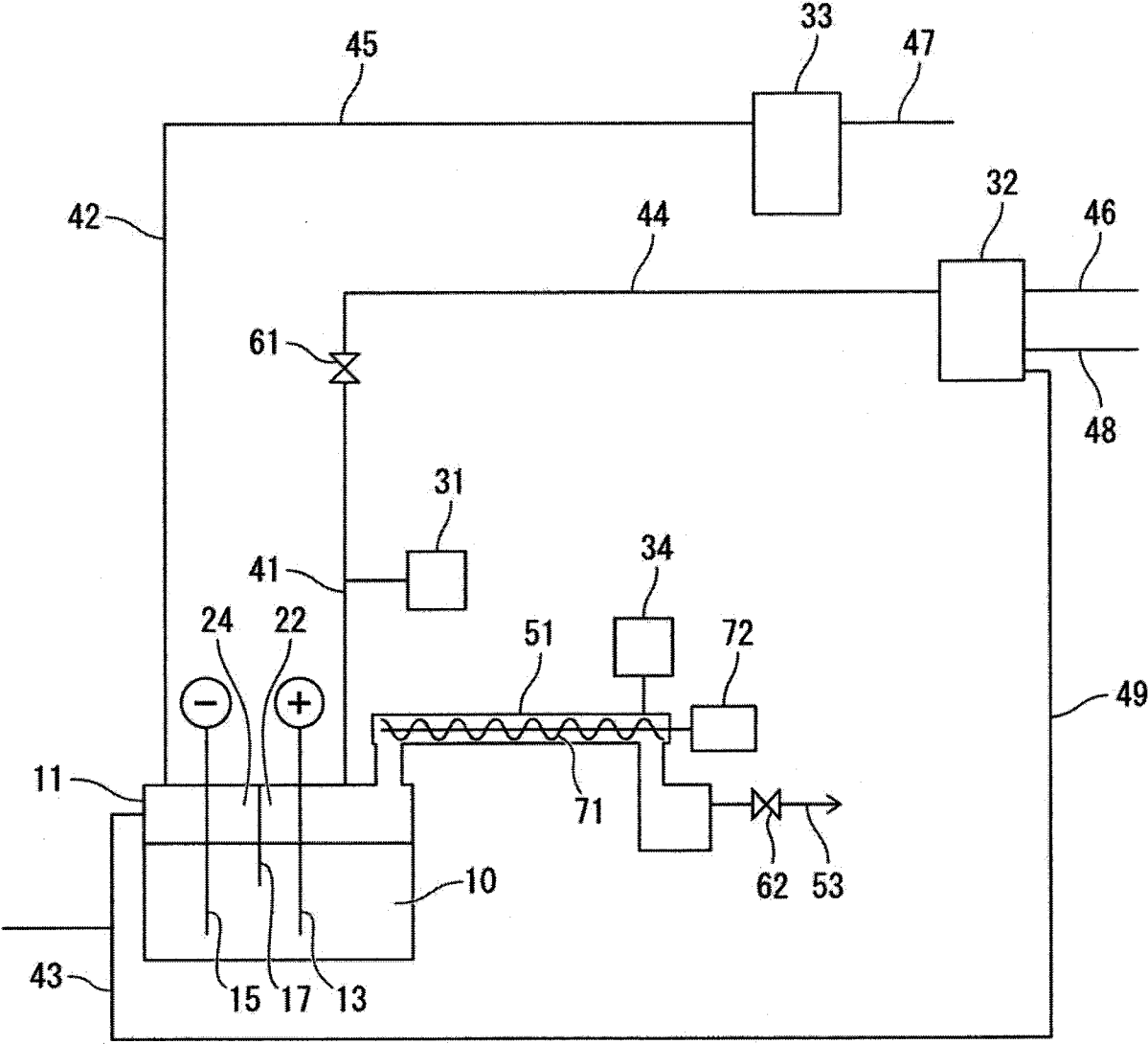
【圖 8】



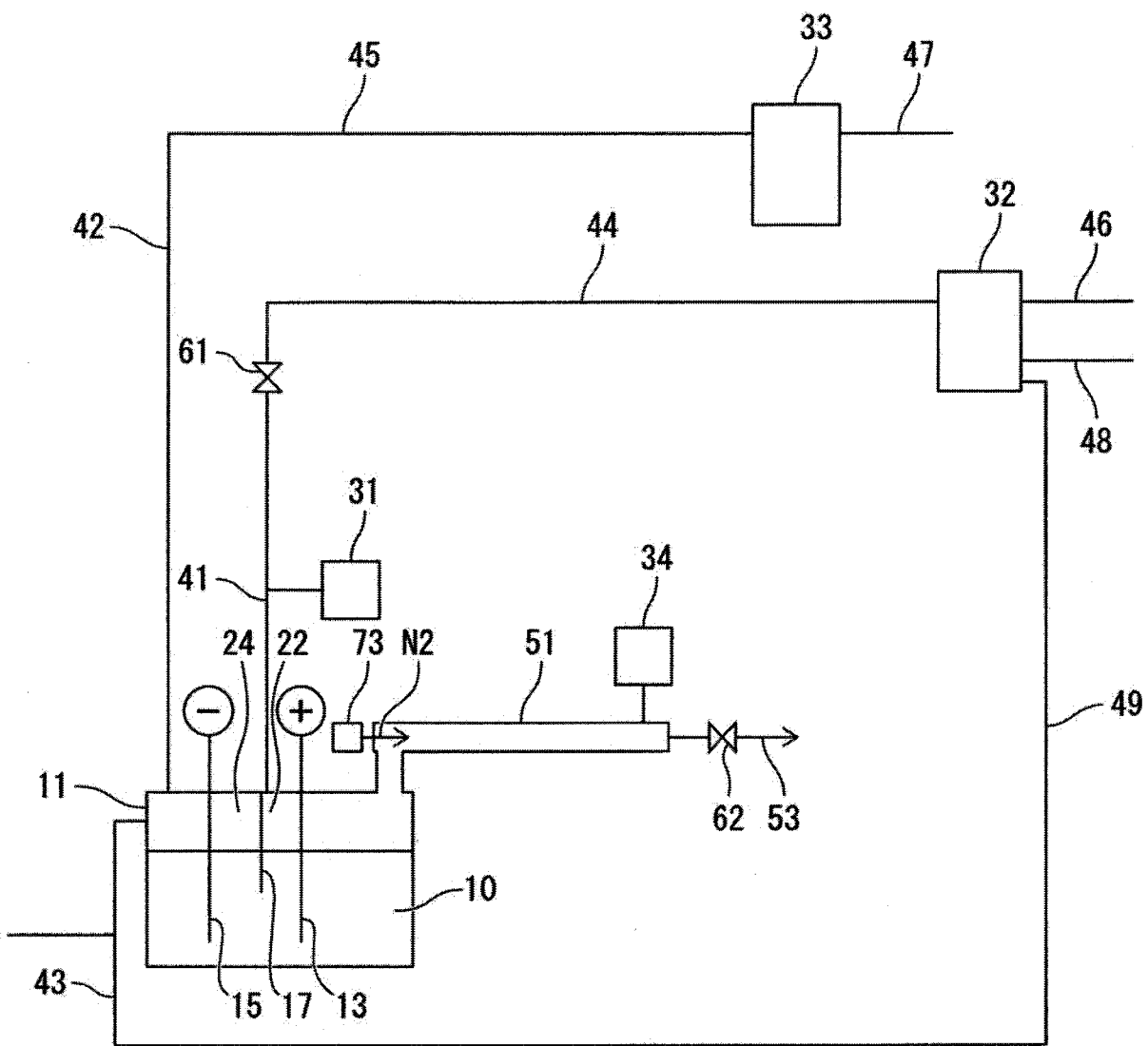
【圖 9】



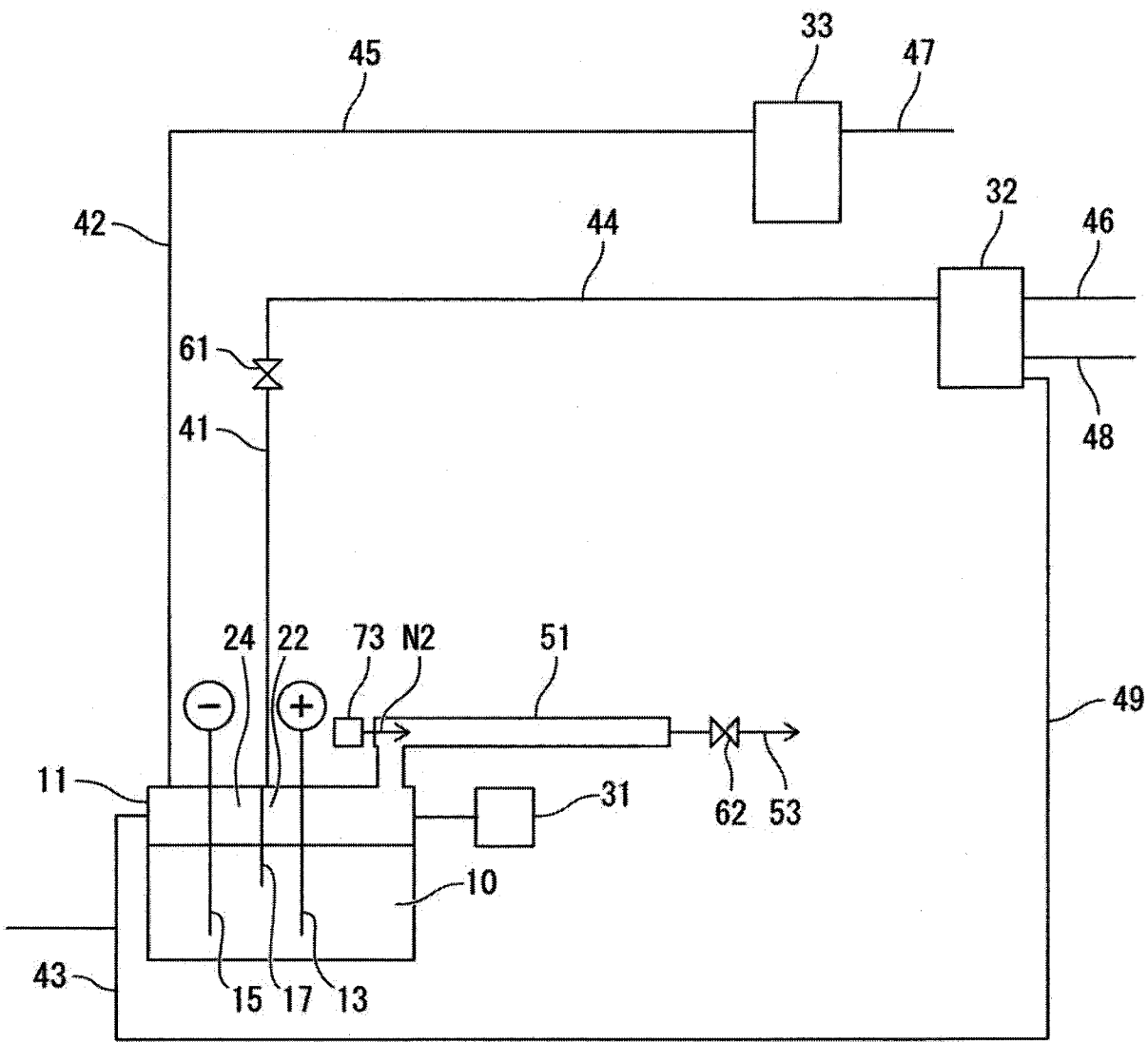
【圖 10】



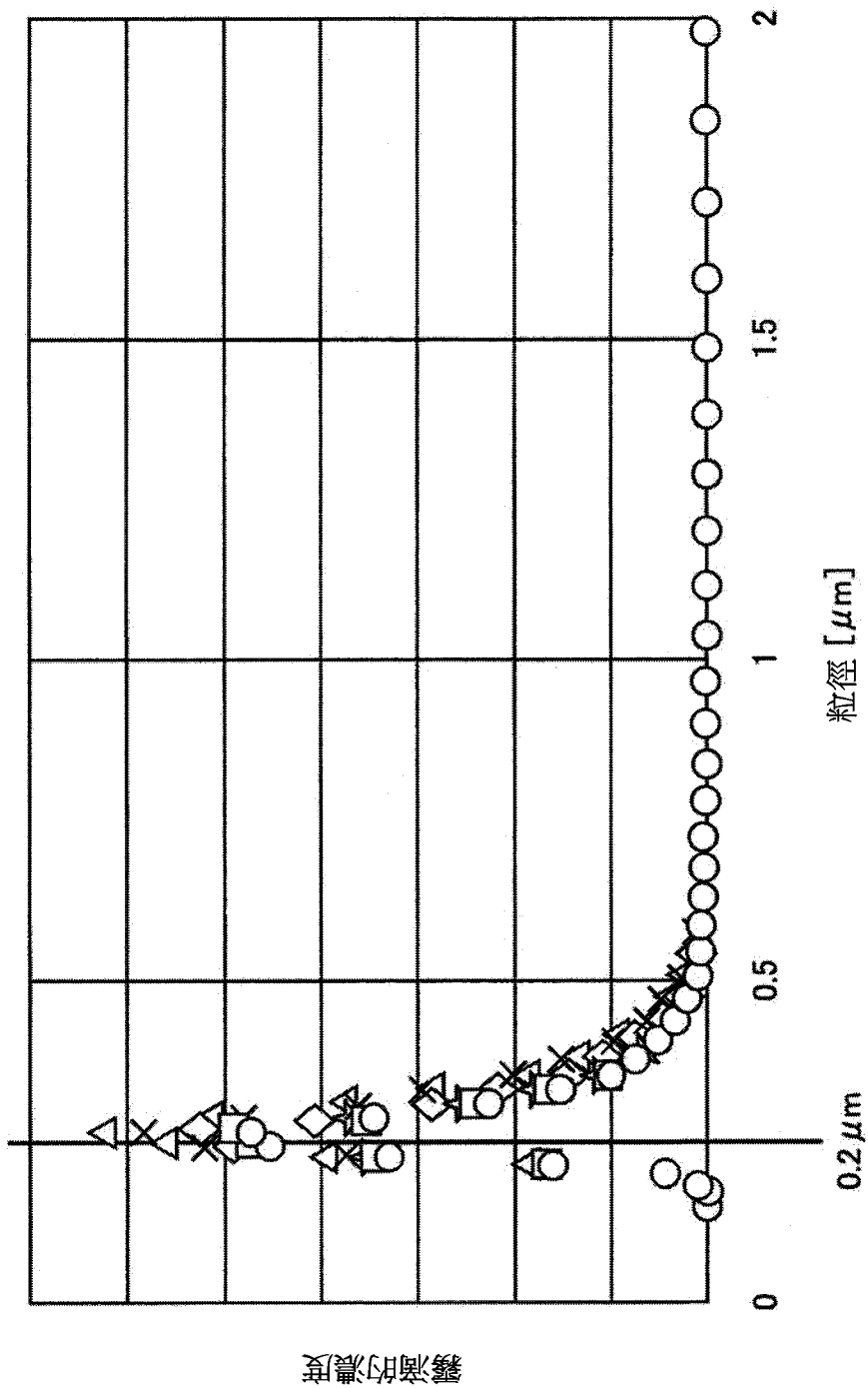
【圖 11】



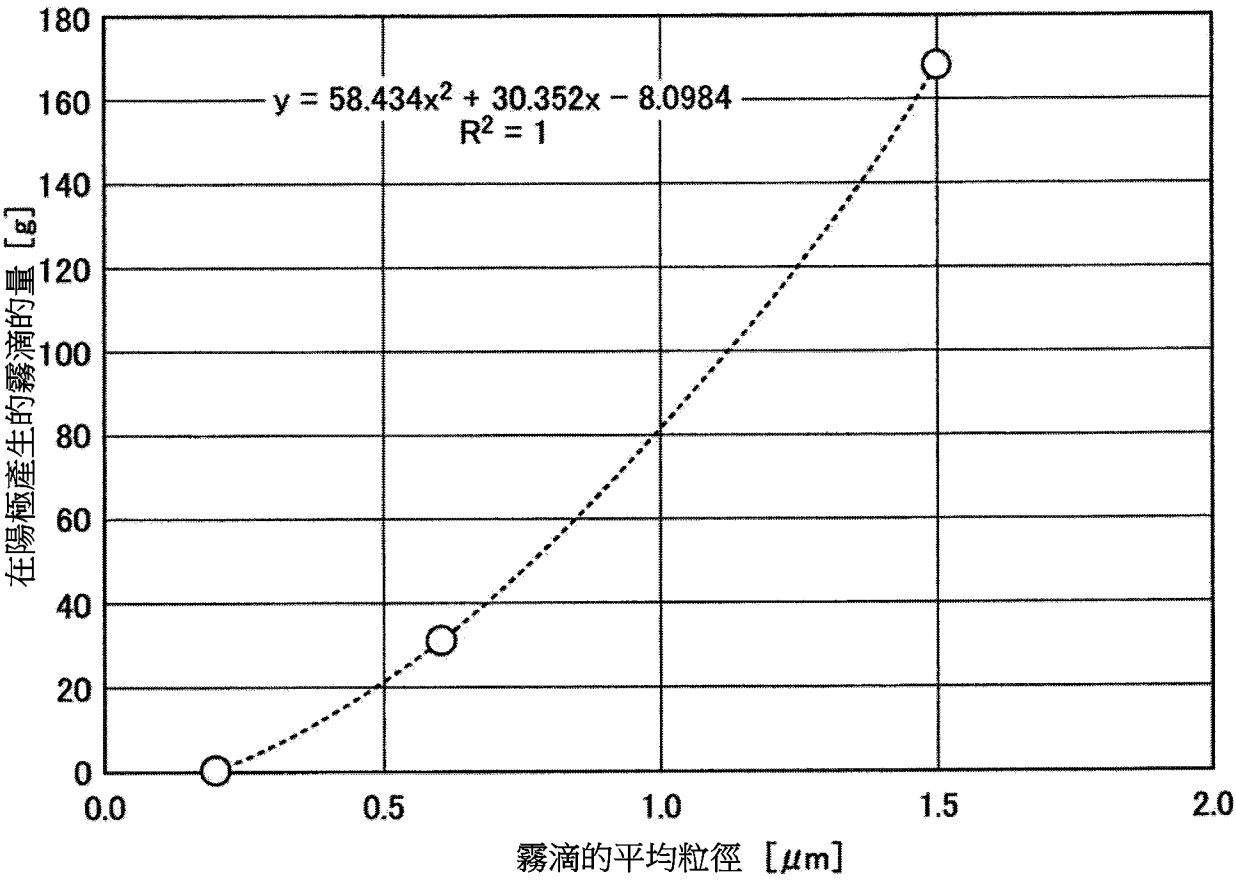
【圖 12】



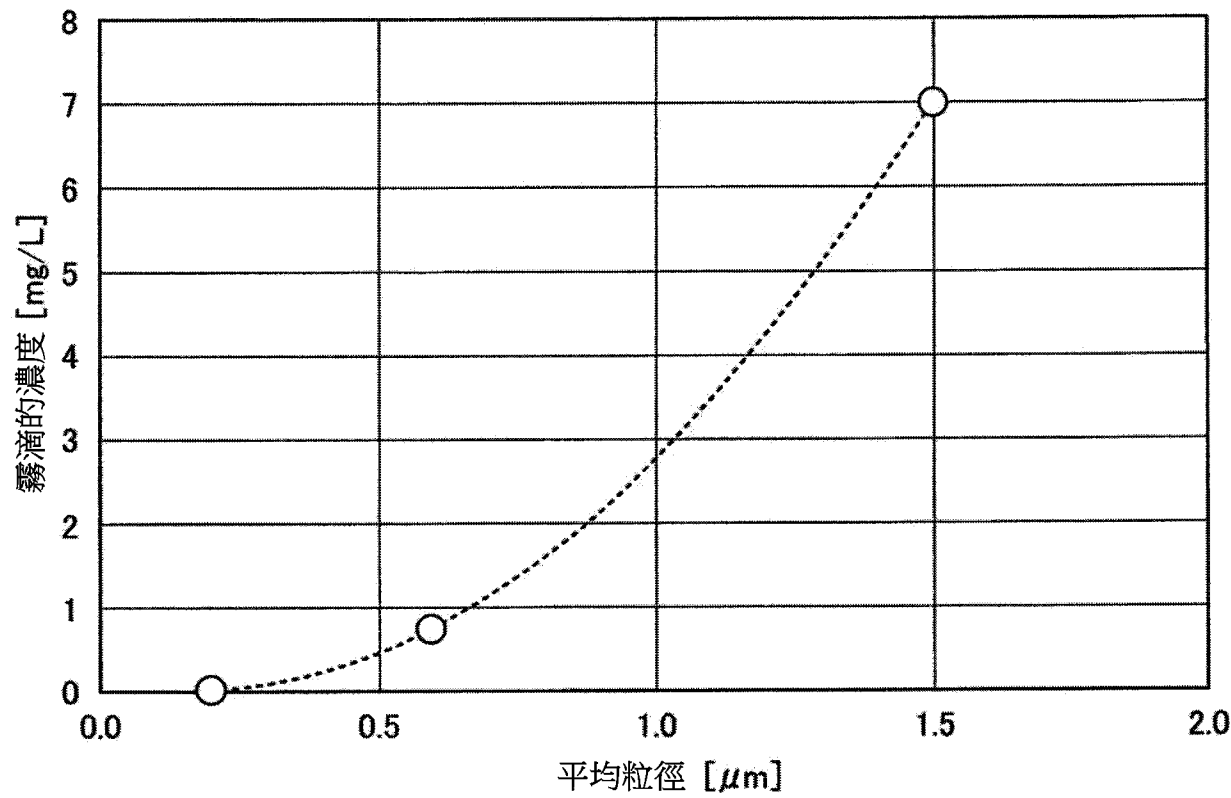
【圖 13】



【圖 14】



【圖 15】



【圖 16】