— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (6), p. 873~880)

© 1988 The Chemical Society of Japan

電解法によるホルムアミドからの三フッ化窒素の合成

(1987 年 11 月 11 日 受 理)

田坂 明政*・阪口 博昭・伊藤 英明・法旨 巨仁

120°C の熔融 KH_2F_3 浴にホルムアミド (HCONH_2) を溶解させ、無定形炭素電極を用いて電気分解し、三フッ化窒素 (NF_3) を合成した。陰極には鋼鉄製電解槽本体を、照合電極には白金棒を用いた。陽極生成物は、ガスクロマトグラフィーおよび赤外吸収スペクトル法で分析した。

KH_2F_3 - HCONH_2 系電解浴中でのサイクリックボルタンメトリーで求めた i - E 曲線は、電位につれて四領域に分割された。領域 I (約 2 V vs. Pt 以下) は電解浴中の水の電解およびホルムアミドの直接放電領域、領域 II (約 2~3.5 V vs. Pt) は $(\text{C}_x\text{F})_n$ [$x > 2$] 被膜の生成およびホルムアミドの直接放電領域、領域 III (約 3.5~6.5 V vs. Pt) はホルムアミドの電解フッ素化反応領域および領域 IV (約 6.5 V vs. Pt 以上) は陽極効果発生領域であった。また、電位を 9 V vs. Pt から卑方向へ走査したさいに得られる i - E 曲線において、約 6.5 V vs. Pt でのピーク電流密度は熔融 KH_2F_3 のみの場合よりも大きく、しかも、それは走査回数につれて増大した。電解フッ素化反応領域で電気分解すると、陽極生成ガスの成分は、 $\text{N}_2(+\text{O}_2)$, CF_4 , NF_3 , $\text{CO}_2(+\text{COF}_2)$, N_2O などであった。4.0 mol% HCONH_2 および電流密度 $5.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電解条件で電気分解すると、 CO_2 の生成によって電解浴中の水分が除去されるため、陽極生成ガス中の NF_3 の割合は時間の経過とともに増大し、最大値 50.9% にも達した。しかしながら、 $5.3 \sim 11.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度で定電流電解しても、しばしば陽極効果が発生した。そのたびに電解槽に高電圧 (40 V 以上) をパルス的に印加すると、炭素電極表面上の $(\text{CF})_n$ 被膜を破壊するため陽極効果が解除され、しかも、 NF_3 の収率も低下しなかった。また、電解浴に 1.0 wt% LiF を添加しても陽極効果発生を抑制する効果はあったが、そのさい、 NF_3 の収率が低下した。

以上のことから、炭素電極表面は、表面上に生成した $(\text{C}_x\text{F})_n$ および $(\text{CF})_n$ 被膜がホルムアミドにより還元されて部分的に回復し、その結果一部が裸の炭素になった電極表面上ではホルムアミドの電解フッ素化反応に加えてホルムアミドの直接放電も起こることがわかった。また、より詳細なホルムアミドの電解フッ素化反応機構も考察した。

1 緒 言

熔融 KH_2F_3 に NH_4F を溶解させて調製した電解浴を炭素電極で電気分解して三フッ化窒素 (NF_3) を製造する場合、高い電流効率で、しかも安定に NF_3 を生成するためには、電解浴の脱水と陽極効果の抑制の 2 点が重要な課題となる。以前、 NH_4F のほかに尿素を少量添加して電気分解すると、比較的短時間で電解浴の脱水が可能になることを報告した¹⁾。しかしながら、尿素を添加すると臨界電流密度 (以下、CCD と略記する) が減少するため陽極効果が起こりやすくなり、しかも、添加する尿素濃度が高すぎると N_2 の生成割合が増大し、 NF_3 の電流効率はかえって低下する¹²⁾。

ところで、尿素 (H_2NCONH_2) のアミノ基の一つが水素に置換された形のホルムアミド (HCONH_2) は、分子内に C-N 結合と

ホルミル基を有するため、それを出発物質に用いた場合、尿素と同様に、電解浴中の水分が多くてもかなりの収率で NF_3 が生成し、同時に電解浴の脱水も進行することが期待できる。しかも、ホルムアミドは、炭素電極上に生成するフッ化物被膜 $(\text{C}_x\text{F})_n$ [$x > 2$]³⁾ や $(\text{CF})_n$ ⁴⁾ を還元 (式(1)~(2)) する作用がある⁵⁾ ので、陽極効果を抑制あるいは解除する効果があるものと考えられる。

なお、 C^* は回復した炭素電極表面を意味する。そこで、 $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$ を出発物質に選び、電流密度 (i)-電位 (E) 曲線と陽極生成ガス組成から、本系電解浴における炭素電極上での陽極反応と

- 3) 表面張力の高い水は吸着しないが、その低いフッ化水素は吸着するフッ化黒鉛 (フッ化炭素)。
- 4) いちじるしく低い表面エネルギーの化合物で、HF も吸着しない結晶性フッ化黒鉛。
- 5) A. Tasaka, H. Sakaguchi, R. Aki, H. Ihara, K. Saka, T. Yamamoto, *J. Fluorine Chem.*, **27**, 23(1985).

同志社大学工学部工業化学教室, 602 京都市上京区今出川通烏丸東入ル

- 1) 田坂明政, 伊藤英明, 綿穂清隆, 小林 浩, 山元 司, 日化, 1985, 1795.
- 2) 渡辺信淳, 田坂明政, 中西浩一郎, 電化, **37**, 705(1969).

Fig. 1 Cyclic voltammograms in the molten KH_2F_3 - HCONH_2 system with sweep rate of $17 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Concentration : 4.0 mol% HCONH_2 ,

1: First run, 2: Second run, 3: Third run

それによらず LiF 添加の影響を検討した。

2 実験方法

実験槽は電流密度 (i)-電位 (E) 曲線測定用の容量約 1.2 l の鋼鉄製のもの⁶⁾と、定電流電解用の容量約 1.5 l の鋼鉄製のもの⁷⁾の2種類を用いた。電解浴の KH_2F_3 はフッ化水素カリウム (森田化学工業製) にフッ化水素 (ダイキン工業製) を吸収させて調製した。エアース中 90°C にたもった電解浴に HCONH_2 (半井化学製, 特級) を加え, しかるのち, 昇温して 120°C にたもった。陽極には炭素電極 (東洋炭素製, KC 60) を, 参照電極には白金棒を用いた。見かけの表面積 2.0 cm^2 の炭素棒を陽極にし, サイクリックボルタンメトリーおよび定電流法により i - E 曲線を求めた。定電流電解のときには, 見かけの表面積約 80 cm^2 の炭素棒を用いた。陽極生成ガスは粒状 NaF 管を通して随伴する HF を吸収したのちガス試料採取器で捕集し, ガスクロマトグラフィー (充填剤: ポラパック R およびモレキュラーシーブ 5 A) および赤外吸光分析法で分析した。

3 結果と考察

3.1 サイクリックボルタンメトリーによる i - E 曲線

熔融 KH_2F_3 に 4.0 mol% HCONH_2 を添加した場合の炭素電極のサイクリックボルタンモグラムを求め, それを図1に示した。図中の曲線1は1回目走査, 曲線2は2回目走査, 曲線3は3回目走査で得られたものである。図に示されているように, 1回目走査にはいくつかの電流ピークがみられ, これは HCONH_2 無添加, すなわち, 熔融 KH_2F_3 中での炭素電極の挙動⁸⁾⁹⁾に類似している。そこで, 熔融 KH_2F_3 中での炭素電極反応にならって

四つの反応領域に分けた。また, 図1において, 電位を卑方向へ走査すると約 7 V 付近に電流ピークがみられ, しかも, 走査回数が増えるにつれてピーク電流値は大きくなった。それは, $(\text{CF})_n$ 被膜が不均化反応により分解 (式(3)) したり, HCONH_2 により還元 (式(2)) されたりして, 一部の炭素電極表面が回復することを示している⁸⁾⁹⁾。

各領域での電極反応を検討するに先立ち, HCONH_2 無添加の熔融 KH_2F_3 中での炭素電極反応について述べると, 領域Iは電解浴中に存在する水の電解領域, 領域IIは $(\text{C}_x\text{F})_n$ [$x > 2$] 被膜が炭素電極表面に生成する領域, 領域IIIは $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜上でフッ化物イオンが放電する領域, すなわち, フッ素発生領域, および領域IVは電極表面が $(\text{CF})_n$ 被膜でおおわれてしまい, 電流がほとんど流れない領域, すなわち, 陽極効果発生領域である⁸⁾⁹⁾。

ついで, HCONH_2 を添加した場合の各領域での電極反応を検討した。まず, 領域Iでの反応を検討するために種々の $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$ 濃度についてサイクリックボルタンモグラムを求め, 貴方向へ走査した場合の領域Iにおける1回目走査をまとめて図2に, 2回目走査については, 領域II, IIIおよびIVの i - E 曲線もあわせて図3に示した。図2および3からわかるように, いずれの場合も, 領域Iにおける i - E 曲線は HCONH_2 濃度に依存した。本系においても電解浴中には水が存在しているので, この電位領域で水が電解されることは当然であろう。したがって, ピーク電流密度は水の濃度に依存するが, HCONH_2 のない場合には現われない2回目走査においても約 2 V のところに電流ピークが現われ, しかも, HCONH_2 濃度に依存することを合わせ考えると, 領域Iにおいては (4)式による水の電解に加えて HCONH_2 自身も放電することが考えられる。

HCONH_2 の放電反応を (5) 式のように考えると, 熱力学的データ¹⁰⁾から, 25°C での理論分解電圧は 0.016 V で, 白金電極基

6) 田坂明政, 安藝亮司, 川辺勝治, 伊東秀記, 阪口博昭, 日化, 1984, 540.

7) 田坂明政, 小口雅彦, 川口雅之, 吉江邦光, 日化, 1982, 1084.

8) 田坂明政, 京都大学学位論文(1970).

9) 田坂明政, 同志社大学工学会報, 21, 33(1980).

10) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編)”, 改訂2版, 丸善(1975).

Fig. 2 Anodic polarization curves obtained in the molten $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-HCONH}_2$ system with sweep rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ by the cyclic voltammetry (First run)

- 1: 0.08 mol% HCONH_2
- 2: 1.0 mol% HCONH_2
- 3: 2.5 mol% HCONH_2
- 4: 4.0 mol% HCONH_2
- 5: 8.0 mol% HCONH_2
- 6: No addition of HCONH_2

準では約 0.5 V となる¹¹⁾。

120°C での理論分解電圧は約 0.5 V よりもさらに卑な電位になるものとおもわれ、 $i\text{-E}$ 曲線の HCONH_2 濃度依存性と合わせて考慮すれば、領域 I においてすでに HCONH_2 自身が放電してい

ると考えてよからう。

また、領域 II については、 KH_2F_8 のみの場合や $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-NH}_4\text{F}$ 系¹²⁾ の場合に得られた 2 回目走査以降のサイクリックボルタンモグラムにおいて電流は流れないが、図 3 にみられるように、 HCONH_2 が存在すると 2 回目走査でも電流が流れ、しかも、 HCONH_2 濃度に依存した。この事実は領域 I における HCONH_2 の直接放電を裏付けている。そこで、 HCONH_2 の直接放電をさらに確かめるために、 3.0 V の電位に設定して定電位電解し、液体窒素トラップで捕集した陽極生成ガスをガスクロマトグラフィー (充填剤: モレキュラーシーブ 5A) および赤外吸光分析法で分析したところ、 N_2 および CO_2 のほかに少量の CO が確認された。 N_2 と CO_2 は (5) 式の反応生成物であるので、領域 I および II において HCONH_2 が直接放電することが明らかとなった。一方、 CO に関しては、陰極生成ガス中にも含まれていたことから HCONH_2 の放電による生成物とは考えにくく、むしろ (6) 式で示されるような熱分解反応によって生成するものとおもわれる。

さらに、アミド類 RCONH_2 は酸性水溶液中で $\text{RCOO}^-\text{NH}_4^+$ となることが知られている¹³⁾。熔融 KH_2F_8 中においても水が存在することを考えると、一部の HCONH_2 が電解浴中の水と反応して $\text{HCOO}^-\text{NH}_4^+$ となり、それが陽極で酸化されて CO_2 および N_2 を生成することも考えられよう。

しかしながら、 $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-NH}_4\text{F}$ 系の場合、2 回目走査以降のサイクリックボルタンモグラムにおいてはこの領域で電流が流れない

Fig. 3 Anodic polarization curves obtained in the molten $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-HCONH}_2$ system with sweep rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ by the cyclic voltammetry (Second run)

- 1: 0.08 mol% HCONH_2 , 2: 1.0 mol% HCONH_2 , 3: 2.5 mol% HCONH_2
- 4: 4.0 mol% HCONH_2 , 5: 8.0 mol% HCONH_2 , 6: No addition of HCONH_2

11) 白金電極の電位は、水素平衡電位よりも約 0.5 V 卑である⁸⁾。

12) 渡辺信淳, 田坂明政, 中西浩一郎, 電化, 36, 685(1968).

13) モリソン・ボイド著, “有機化学(中)”, 中西香爾, 黒野昌庸, 中平靖弘訳, 第3版, 東京化学同人(1977).

こと¹²⁾や、本系電解浴を電解フッ素化すると、電解浴中にまだかなりの量の水が存在すると考えられる通電後8時間ですでにかなりの割合で NF_3 が生成すること⁵⁾を合わせて考えると、 $\text{HCOO}^- \cdot \text{NH}_4^+$ の生成はあまり起こっていないと考えた方が妥当であろう。以上の結果から、領域Ⅱは(11)~(12)式で示される $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜生成反応と HCONH_2 の直接放電反応領域である。

領域Ⅲの陽極反応は、領域Ⅱで生成された $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜上での反応となる。それに対応する i - E 曲線は2回目走査以降で得られるので、図3に示した i - E 曲線におよぼす HCONH_2 濃度の影響から、この電位領域における陽極反応を検討した。図にみられるように、3.5 から 5.0 V までのプラトーの電流密度は HCONH_2 濃度に依存しており、これは、 $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-NH}_4\text{F}$ 系⁹⁾¹²⁾や $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$ 系²⁰⁾の場合に得られた現象と同様である。この領域はフッ素発生電位よりも貴な電位領域であること、陽極生成ガス中にはほとんど F_2 はみられず、 NF_3 などのフッ化物が確認されたこと⁵⁾および $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-NH}_4\text{F}$ 系⁹⁾¹²⁾や $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$ 系²⁰⁾においては電解フッ素化領域であることなどを考慮すれば、本系においても領域Ⅲは電解フッ素化領域であると判断できよう。一方、約 6.5 V のピーク電流密度は 1.0 mol% 以下において $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$ 濃度に依存したが、それ以上の濃度におけるピーク電流密度には明確な濃度依存性がみられなかった。

最後に、領域Ⅳは、電流がほとんど流れないことから、陽極効果発生領域である。電解フッ素化領域と陽極効果発生領域の境界において起こる電流の急減少は、(13)式に示されるように、 $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜が $(\text{CF})_n$ 被膜へ変化するため⁹⁾⁹⁾であり、非常に遅い走査速度で求めた場合、この電流の急減少が起こる直前のピーク電流密度が、フッ素電解あるいは電解フッ素化において重要な臨界電流密度 (CCD) に相当する。

ここでは、電極表面はほとんど $(\text{CF})_n$ 被膜でおおわれており、したがって、その被覆率 θ はきわめて1に近い。被覆率の増加する速度 $d\theta/dt$ は、 $(\text{CF})_n$ 被膜の生成反応(式(13))の速度とその消耗(式(2))および分解反応(式(3))の速度の差で表示され¹⁴⁾、定常状態 ($d\theta/dt=0$) では、後者の速度が大きいほど θ の値は小さくなる。その結果、CCD は大きくなり、陽極効果が起こりにくくなる。ところで、 HCONH_2 を添加すると、図1に示されるように、電流を単方向に走査するさいに現われる電流ピークは KH_2F_8 浴のみの場合⁹⁾⁹⁾よりも非常に大きくなり、これは、 HCONH_2 が $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜のみならず $(\text{CF})_n$ 被膜をも還元(式(1)と(2))するため、 $(\text{CF})_n$ 被膜の生成速度が小さくなるばかりでなく、その消耗速度も大きくなるからである。また、図1において、電極表面の回復を示すピーク電流密度は走査をくり返すにつれてその値が大きくなった。これは、 $(\text{CF})_n$ 被膜が不均化反応により分解したり、 HCONH_2 によって還元されるさいに電極表面の粗度が大きくなり、有効表面積が増大したためとおもわれる。なお、図3のピーク電流密度から、 HCONH_2 の電極表面を

回復させる能力は、1.0 mol% 以上の濃度においてはほとんど同じ程度とおもわれる。

3.2 定電流法による電流密度(i)-電位(E)曲線

工学的にはできるかぎり大きな電流密度で電解フッ素化を行なうことが好ましく、フッ素電解の場合と同様に、CCD は電解条件を決定するうえで重要な因子となっている²⁾¹²⁾¹⁵⁾。電解フッ素化は一般には定電流電解で行なわれていることから、本系電解浴に適用できる電流密度を検討するために、種々の濃度について定電流法によって i - E 曲線を求め、得られた結果を図4に示した。いずれの濃度においても 0.5~2.0 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ と 6.0~150 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度で大きな電位の変化がみられ、0.5~2.0 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ よりも電流密度の小さい領域では 1.0 から 1.5 V まで、また、二つの大きな電位変化にはさまれた領域では、3.5 から 5.0 V まで、電流密度が大きくなるにつれて電位はゆるやかに上昇した。ここで、サイクリックボルタンモグラムとの対比からわかるように、1から 1.5 V 付近の電位がゆるやかに増大する領域は、電解浴中に存在する水の電解および HCONH_2 の直接放電領域に対応し、電位が 1.5 から 3.5 V へと大きく変化する電流密度では $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$ の直接放電と $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜の生成が同時に起こっている。3.5 から約 5 V までは電解フッ素化領域に対応し、5~6 V から始まる電位の急上昇する電流密度では陽極効果が起こっている。図4から得られた CCD は HCONH_2 濃度 0.08 mol% の場合に 6.0 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、0.4、1.0、2.5 および 8.0 mol% の場合に 50 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、4.0 mol% の場合に 150 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。本系での定電流電解では、電位が 3.5 から約 5 V の範囲に留まるような電流密度で電解を行なうことが望ましいこと、および長時間の定電流電解では $(\text{CF})_n$ 被膜の電極表面の被覆率が徐々に増大するためにより小さな電流密度で陽極効果が起こることを考慮にいれ、7.0~150 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の CCD よりもかなり小さい電流密度 2.0~20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で本系での定電流電解を行なうことにした。

Fig. 4 Anodic polarization curves obtained in the molten $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-HCONH}_2$ system by the galvanostatic method

- 1 ○ : 0.08 mol% HCONH_2
- 2 ● : 0.4 mol% HCONH_2
- 3 ● : 1.0 mol% HCONH_2
- 4 △ : 2.5 mol% HCONH_2
- 5 ▲ : 4.0 mol% HCONH_2
- 6 □ : 8.0 mol% HCONH_2

Fig. 5 Anodic polarization curves obtained in the molten $\text{KH}_2\text{F}_3\text{-LiF-HCONH}_2$ system by the galvanostatic method

- 1 ○ : 0.08 mol% HCONH_2 , 2 ● : 0.4 mol% HCONH_2
 3 ◐ : 1.0 mol% HCONH_2 , 4 △ : 2.5 mol% HCONH_2
 5 ▲ : 4.0 mol% HCONH_2 , 6 □ : 8.0 mol% HCONH_2

Table 1 Effect of various factors on anode effect in the molten $\text{KH}_2\text{F}_3\text{-HCONH}_2$ system

LiF (wt%)	HCONH ₂ (mol%)	C. D. (mA·cm ⁻²)	D. E. (h)	Q. E. (Coulombs)
No addition	1.0	5.5	4.15	6870
	2.3	4.9	198	435000 ^{a)}
	2.5	11.0	38.6	112000
	4.0	5.3	6.05	9930
	8.0	5.5	40.7	68800
1.0	2.5	5.4	36.3	59600 ^{a)}

Headings : C. D.: Current density,
 D. E.: Duration of electrolysis,
 Q. E.: Quantity of electricity.
 a) : No occurrence of anode effect.

一方, 熔融 KH_2F_3 を電解浴に用いて電解フッ素化を行なう場合, 陽極効果対策として電解浴に 1~2 wt% の LiF を添加することが推奨されている¹⁴⁾¹⁶⁾。そこで, 本系においても 1.0 wt% LiF を添加し, 種々の HCONH_2 濃度について i - E 曲線を求め, 得られた結果を図 5 に示した。図からわかるように, いずれの場合においても, 電流密度が $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ を越えても陽極効果が起こらなかった。したがって, 本系においても LiF の添加は陽極効果抑制に効果があることが明らかとなった。

つぎに, 種々の電解条件で陽極効果が発生するまで定電流電解をつづけ, 得られた結果を電解条件とともに表 1 に示した。表から, LiF 無添加では, 2.3 mol% の場合を除いていずれの場合にも陽極効果が発生し, とくに 1.0 および 4.0 mol% の場合には短時間の電解で陽極効果が発生した。陽極効果の起こりやすさは炭素陽極の黒鉛化度ともっとも関係が深い¹⁴⁾ため, 濃度とか電流密度だけで陽極効果の起こりにくい条件を討論するのは困難である。しかしながら, 黒鉛化度の小さい炭素を用いた場合には, 濃度や電流密度も重要な因子であるので, 以後, これらの因子を定電流電解の実験条件設定の参考にした。

3.3 陽極生成ガス

HCONH_2 濃度 2.3 mol%, 電流密度 $4.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電解条件で定電流電解を行ない, 得られた陽極ガスをガスクロマトグラフィーで分析した。ガスクロマトグラムには, 微量のため同定できない一つのピークを除き, $\text{N}_2(+\text{O}_2)$, CF_4 , NF_3 , $\text{CO}_2(+\text{COF}_2)$, N_2O に対応するピークが得られた。これらのおもなピークについて, その面積に各補正係数¹⁷⁾を乗じて N_2 の面積相当に換算した。得られた面積の総和に対する各成分の面積比を陽極ガス組成とし, その経時変化を図 6 に示した。なお, 電解終了後, 電解浴表面に浮遊した生成物はみられなかった。図 6 からわかるように, 電解開始後約 6 時間から NF_3 の生成がみられ, 約 20 時間後にその陽極生成ガス中に占める割合は 38.9% にも達した。一方,

Fig. 6 Change of anode gas composition as a function of time

Electrolytic conditions ;

- 2.3 mol% HCONH_2 , No addition of LiF,
 $4.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 2.1~4.8 V vs. Pt
 1 ⊕ : $\text{N}_2(+\text{O}_2)$, 2 ⊖ : CF_4 ,
 3 ○ : NF_3 , 4 ● : $\text{CO}_2(+\text{COF}_2)$,
 5 ⊙ : N_2O

16) 中山秀俊, 田坂明政, 中西浩一郎, 渡辺信淳, 42, 531 (1974).

Fig. 7 Change of anode gas composition as a function of time

Electrolytic conditions ;

2.5 mol% HCONH₂, 1.0 wt% LiF,

5.4 mA·cm⁻², 3.1~4.4 V vs. Pt

1 ⊕ : N₂(+O₂), 2 ⊖ : CF₄,

3 ○ : NF₃, 4 ● : CO₂(+COF₂),

5 ● : N₂O

CO₂ の割合は電解初期に大きかったが、時間とともにそれは減少した。N₂(+O₂) については、陽極生成ガス中に占めるその割合が電解中あまり大きく変化せず、また、N₂O や CF₄ については、わずしか生成しなかった。他の電解条件における陽極生成ガス組成の経時変化を求めるためには、電解中に陽極効果が起こらないことが望まれ、LiF の添加が有効である。そこで、電解浴に 1.0 wt% LiF を添加し、図 6 を得た場合とほとんど同じ電解条件、すなわち、HCONH₂ 濃度 2.5 mol%，電流密度 5.4 mA·cm⁻² で電解を行ない、そのさい得られた陽極生成ガス組成の経時変化を図 7 に示した。LiF 無添加の場合と比較すると、NF₃ が生成し始める時間は遅くなり、しかも、約 20 時間経過しても NF₃ の陽極生成ガス中に占める割合は 26.2% と比較的小さかった。一方、CO₂ の割合は電解初期に大きく、時間が経過するにつれてそれは減少したが、LiF 無添加の場合よりも減少する割合が小さかった。このように、LiF の添加は NF₃ の収率を低減させる傾向があり、アミド類の一つであるアセトアミド (CH₃CONH₂) の電解フッ素化の場合にも同じ現象が認められている⁵⁾。そこで、LiF を添加しないで電解を行なう場合の陽極効果対策として、陽極効果が発生するたびに、炭素電極に 40 V vs. Pt 以上の電位を 1 秒から 2 秒間パルス的に数回印加することによって陽極効果の原因となる電極表面に生成した (CF)_n 被膜を破壊しながら、一定の電解条件で電解を長時間つづけることを試みた。そのさい得られた結果を電解条件とともに表 2 に示した。表 2 から、この方法を用いれば、LiF 無添加でも長時間の電解が可能であることがわかる。表 1 では短時間で陽極効果が発生した電解条件、すなわち、HCONH₂ 濃度 4.0 mol%，電流密度 5.3 mA·cm⁻² で、本手法を用いて電解したときの陽極生成ガス組成は、CF₄ の割合が若干大きくなっただけで、NF₃ の割合にはほとんど影響がなく、その最大値は 50.9% であった。したがって、KH₂F₈-HCONH₂ 系電解浴を電解して NF₃ を合成する場合、LiF 無添加でパルスの大

Table 2 Electrolytic conditions in electrolysis with the pulsed application of high voltage to the cell in every occurrence of anode effect

LiF (wt%)	HCONH ₂ (mol%)	C. D. (mA·cm ⁻²)	D. E. (h)	Q. E. (Coulombs)
No addition	1.0	5.5	31.8	52,600
	2.3	4.9	198	435,000 ^{a)}
	2.5	11.0	220	680,000
	4.0	5.3	49.5	81,300
	8.0	5.5	45.7	77,300
1.0	2.5	5.4	36.3	59,600 ^{a)}

Headings : C. D.: Current density,

D. E.: Duration of electrolysis,

Q. E.: Quantity of electricity.

a) : No occurrence of anode effect.

Table 3 Effect of HCONH₂-concentration, added LiF and current density on each yield of products in anode gas

LiF (wt%)	HCONH ₂ (mol%)	C. D. (mA·cm ⁻²)	D. E. (h)	Q. E. (Coulombs)
No Addition	1.0	5.5	12.8	21,200
	2.3	4.9	25.0	54,900
	2.5	11.0	28.3	87,600
	4.0	5.3	20.6	33,600
	8.0	5.5	32.9	55,500
1.0	2.5	5.4	19.2	31,400

Yield of products in anode gas (%)

N ₂ (+O ₂)	CF ₄	NF ₃	CO ₂ (+COF ₂)	N ₂ O	Unknown substance
67.1	0.46	23.0	7.91	1.50	trace
45.0	0.28	23.7	29.1	1.97	trace
70.2	0.22	12.4	9.20	0.98	trace
33.3	1.02	36.7	26.3	2.60	trace
60.5	0.19	11.3	19.5	8.51	trace
48.3	0.15	7.98	42.1	1.50	trace

Headings ; C. D.: Current density,

D. E.: Duration of electrolysis,

Q. E.: Quantity of electricity.

きな槽電圧を印加することにより、(CF)_n 被膜を強制的に破壊して陽極効果を解除する方法の適用は有効であると認められる。

最後に、種々の電解条件での陽極生成ガスに含まれる各成分の生成比をまとめて表 3 に示した。このさい、生成比は陽極生成ガス組成の経時変化を各成分ごとに図積分して求めた。行なった電解実験範囲内では 4.0 mol% HCONH₂ で 5.3 mA·cm⁻² の場合に NF₃ の生成比がもっとも高く、36.7% となった。

3.4 ホルムアミドの電解フッ素化反応機構

ホルムアミドの電解フッ素化反応は(14)~(25)式で示される過程を経て進行する⁵⁾。

なお、 $\cdot\text{F}$ は(14)式で生成した $(\text{C}_x\text{F})_n \cdot \text{F}$ を意味する。ここでは、陽極生成ガス組成の経時変化および陽極生成ガスの各成分の生成比の結果に基づき、それに出発物質と生成物の結合エネルギーを考え合わせて、より詳細に電解フッ素化反応機構を考察した。

サイクリックボルタンモグラムや各電極反応の平衡電位および陽極生成ガスの分析結果から推察されたように、本系の電解フッ素化反応も、フッ化物イオンが放電して生成したフッ素原子による二次的な化学反応と考えられる。まず、尿素やアミド類と同様に¹¹⁾, HCONH_2 が炭素電極表面上に吸着する。 HCONH_2 が吸着していない電極表面上ではフッ化物イオンが放電し、電極表面上に $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜を生成する¹⁾。このあいだ中、 HCONH_2 は直接放電しているものとおもわれる。 $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜上では、連続してフッ化物イオンが放電し、生成したフッ素原子は HCONH_2 の直接放電により生成したラジカルと結合したり、吸着した HCONH_2 を攻撃する。このさい、 HCONH_2 の結合エネルギーの中では OC-H 結合のエネルギーがもっとも小さい¹⁰⁾ ので、(15 a) 式で示されるように、フッ素原子により C-H 結合が切断され、 $\text{FCO} \cdot \text{NH}_2$ が優先的に生成する。ついで、結合エネルギーの二番目に小さい C-N 結合がフッ素原子により切断され⁵⁾¹⁰⁾, COF_2 と $\cdot\text{NH}_2$ (アミノラジカル) あるいは FCO と FNH_2 が生成する。 FCO はただちにフッ素原子と結合して COF_2 となる。電解フッ素化のさいには非常に高い過電圧が印加されているため、(15 b) および (17) 式を経ても COF_2 が生成しているであろう。いずれかの過程を経て生成した COF_2 は電解浴中の水と反応して CO_2 となり、その結果として電解浴は脱水される。また、(7), (8) および (10) 式を経たり、生成した FCONH_2 が加水分解され、(19) および (20) 式を経ても CO_2 が生成するが、いずれの場合にも、 CO_2 の発生につれて電解浴は脱水される。一方、 $\cdot\text{NH}_2$ あるいは $\text{F} \cdot \text{NH}_2$ はさらにフッ素化されて N_2 あるいは NF_3 を生成する。なかでも $\cdot\text{NH}_2$ は、電解浴中に水が存在すると優先的に水と反応して中間体である NH_2OH となり、それが分解して最終生成物である N_2 あるいは N_2O を生成する¹⁸⁾。しかしながら、陽極生成

ガス組成および各成分の生成比からもわかるように、本系の場合には、 N_2O の生成量が少なかった。この事実は、 CO_2 生成過程による電解浴の脱水説を裏付けており、電解浴中の水の量が減少していたために NH_2OH の生成が起こりにくかったものとおもわれる。

また、 HCONH_2 の電解フッ素化では、図 6 にみられるように、ほとんどの場合 CO_2 の陽極生成ガス中に占める割合が電解初期に大きく、その減少につれて、 NF_3 が生成する傾向がある。これは、 HCONH_2 の加水分解で生成した HCOOH の直接放電反応 ((10) 式) が速いことや電解浴中の脱水状態も一因ではあるが、わずか 10 時間前後の電解ですでに NF_3 の生成がみられることを合わせ考えると、むしろ、分子中の HCO 基の方が比較的速くフッ素化されるのに対し、 H_2N 基の方はある期間中間体の形で電解浴に留まり、 HCO 基からの中間体の量が少なくなってからフッ素化を受けると考えた方が妥当である。このように HCO 基が H_2N 基よりも速くフッ素化されることは、結合エネルギーからも説明できる。すなわち、 C-F 結合の結合エネルギーの方が N-F 結合のそれよりも $171.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ も大きいこと⁵⁾¹⁰⁾ から、 $\text{FCO} \cdot \text{NH}_2$ あるいは HCONH_2 分子中の C-N 結合がフッ素原子の攻撃を受けたさい C-F 結合の方が生じやすいために優先的に COF_2 または HCOF が生成する。生成した HCOF 中の C-H 結合は、フッ素原子の電子求引性のため結合エネルギーがさらに小さくなっており、連続してフッ素原子の攻撃を受けると容易に切断されて COF_2 を生成する。このようにして HCO 基の方が優先的にフッ素化されるわけであるが、反応の進行とともに FCONH_2 や HCO 基からの中間生成物の量が減少すると、やがて FNH_2 とか NH_3 のような H_2N 基から生成した中間生成物がフッ素化されるようになり、時間的には遅れて NF_3 が生成するものとおもわれる。さらに、表 3 に示されているように、 NF_3 の生成比は $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$ 濃度と電流密度に大きく依存している。この現象は $\text{NH}_4^+ \cdot \text{F}^{12)}$ や尿素²⁾ を出発物質にしたときと同様であり、したがって、本系においても H_2N 基と $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜上で生成したフッ素原子の比を適当な範囲内の値に制御することが重要であろう。

4 結 言

得られた結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) $\text{KH}_2\text{F}_8\text{-HCONH}_2$ 系の場合にも、得られた $i\text{-E}$ 曲線を四領域に分けることができる。各領域における HCONH_2 の陽極反応は、それぞれ、電解浴中の水の電解および HCONH_2 の直接放電領域、 $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜の生成および HCONH_2 の直接放電領域、電解フッ素化反応領域および陽極効果発生領域である。

(2) HCONH_2 は、 $(\text{CF})_n$ 被膜を還元して電極を回復させる能力を有している。

(3) HCONH_2 の電解フッ素化では、陽極ガス生成物として N_2 , CF_4 , NF_3 , CO_2 , N_2O などが得られた。

(4) HCONH_2 の電解フッ素化においても LiF の添加は陽極効果をいちじるしく抑制する効果があったが、同時に NF_3 の生成の割合を減少させた。

(5) 定電流電解による HCONH_2 の電解フッ素化では、陽極効果が発生しても高い電圧を印加することにより $(\text{CF})_n$ 被膜を強制的に破壊すると、陽極効果を解除することができた。

18) 田坂明政, 渡辺信淳, 電化, 49, 511(1981).

17) 田坂明政, 小口雅彦, 川口雅之, 安藝亮司, 川辺勝治, 同志社大学理工学研究報告, 23, 204(1983).

(6) HCONH_2 の電解フッ素化では、 HCONH_2 濃度 4.0 mol%, 電流密度 $5.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電解条件で通電すると NF_3 の収率をもっともよかった。

(7) HCONH_2 の電解フッ素化反応も、 $(\text{C}_x\text{F})_n$ 被膜上で生成したフッ素原子が HCONH_2 をフッ素化する二次的な化学反応である。

(8) HCONH_2 の電解フッ素化では、 HCO 基が優先的にフッ素化されて COF_2 を生成する。生成した COF_2 は水と反応して

CO_2 となりやすいため、 NF_3 生成を妨害する電解浴中の水を除去する作用がある。

最後に、本研究についてご討論下さった同志社大学工学部工業化学教室清水 澄教授に感謝いたします。

(1982 年 11 月, 第 16 回溶融塩化学討論会(名古屋); 1983 年 4 月, 第 1 回溶融塩化学・技術に関する国際会議(京都); 1983 年 8 月, 第 9 回フッ素化学討論会(札幌) 発表)

Electrolytic Production of Nitrogen Trifluoride with Formamide as a Starting Material

Akimasa TASAKA*, Hiroaki SAKAGUCHI, Hideaki ITO and Takahito NORIMUNE

Department of Applied Chemistry, Doshisha University; Imadegawa-Karasuma, Kamigyo-ku, Kyoto-shi 602 Japan

The anodic reaction of formamide (HCONH_2) on amorphous carbon was studied in a molten KH_2F_3 at 120°C using a few kinds of electrochemical methods. Pt-rod was used as the reference electrode. Anodic products were analyzed by both gas chromatography and infrared spectroscopy.

The i - E curves obtained by the cyclic voltammetry were divided into four regions with an increase in the potential. The current densities observed in both region I (below *ca.* 2 V vs. Pt) and II (*ca.* 2~3.5 V vs. Pt) were dependent upon the HCONH_2 -concentration, and, therefore, HCONH_2 discharged mainly in these regions. Besides, the $(\text{C}_x\text{F})_n$ [$x > 2$] film was formed also on the carbon surface in the region II. In the region III (*ca.* 3.5~6.5 V vs. Pt), HCONH_2 was fluorinated and the anode gas was composed of $\text{N}_2(+\text{O}_2)$, CF_4 , NF_3 , CO_2 ($+\text{COF}_2$), N_2O and so on. As H_2O in the melt was eliminated by formation of CO_2 , the content of NF_3 in the anode gas increased with the lapse of time of electrolysis and reached the maximum value of 50.9% in the case of 4.0 mol% HCONH_2 and the current density of $5.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The anode effect occurred in the region IV (over *ca.* 6.5 V vs. Pt). In this system, however, the peak current density at *ca.* 6.5 V vs. Pt on the i - E curves obtained by scanning the potential to the lower side from 9 V vs. Pt was larger than that in the molten KH_2F_3 only and it also increased with increasing the number of scan cycles. In electrolysis at the current density of $5.3 \sim 11.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the anode effect often occurred and the pulsed application of very high voltages (over 40 V) to the electrolytic cell was effective for the decomposition of $(\text{CF})_n$ film covering the surface of the carbon anode in every occurrence of the anode effect. This procedure did not decrease the yield of NF_3 . The addition of 1.0 wt% LiF to the melt was also effective for the prevention of the anode effect, but it decreased the yield of NF_3 .

From these results, it is concluded that the surface of the carbon anode would be partially restored through the reduction of $(\text{C}_x\text{F})_n$ and $(\text{CF})_n$ films with HCONH_2 and that the direct discharge of HCONH_2 as well as its electrofluorination would take place on the partially restored surface of the carbon anode. The mechanism of electrochemical fluorination of HCONH_2 is also discussed in detail.

~~~~~