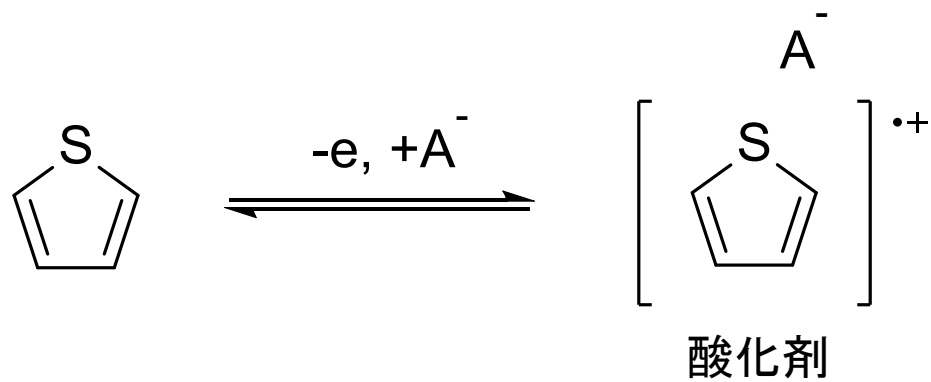


# 防食皮膜を指向した完全フッ素化導電性 高分子の合成法および成膜法の開発

芝浦工業大学工学部応用化学科

田嶋稔樹

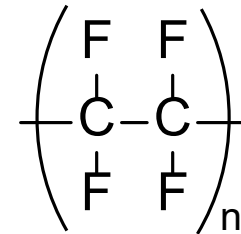
# 導電性高分子の防食機能



金属表面に酸化被膜を形成

# ペルフルオロ化合物

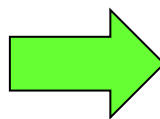
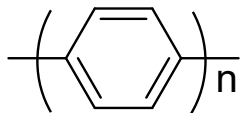
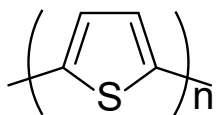
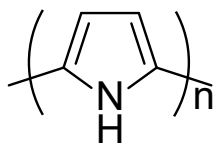
- ◆ 撥水・撥油性
- ◆ 熱的安定性
- ◆ 化学的安定性



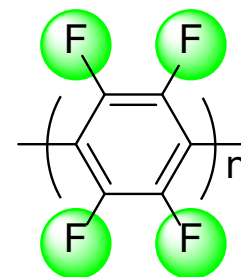
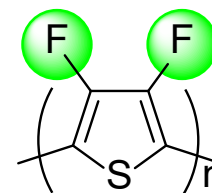
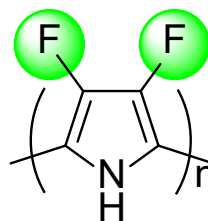
テフロン<sup>®</sup>の構造

# 完全フッ素化導電性高分子

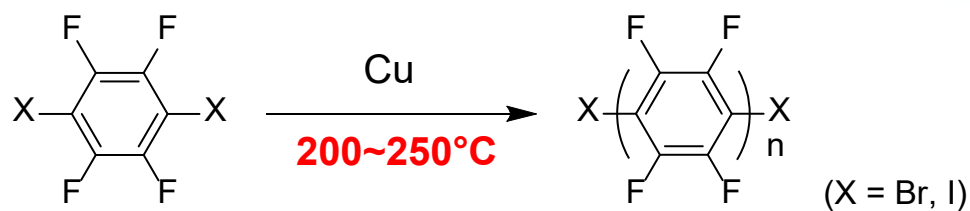
【導電性高分子】



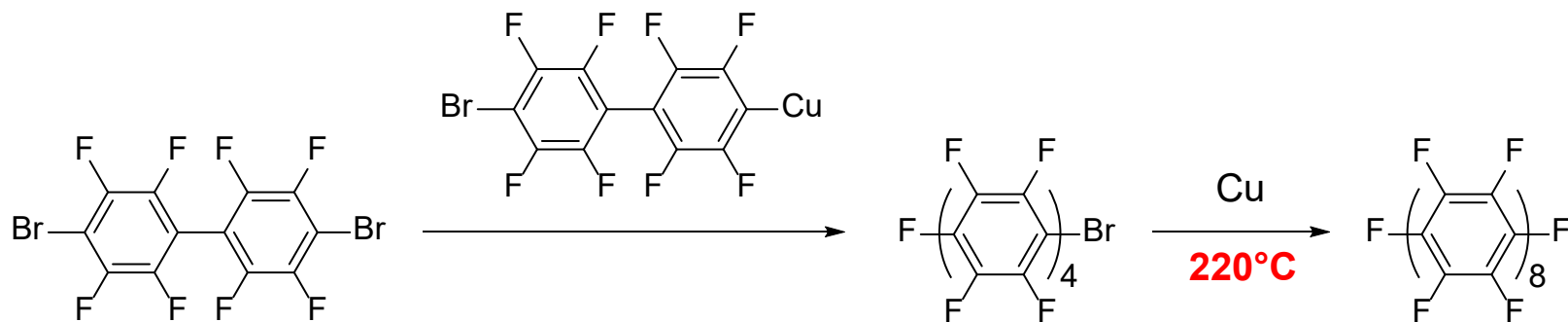
【完全フッ素化導電性高分子】



# ペルフルオロポリフェニレンの合成

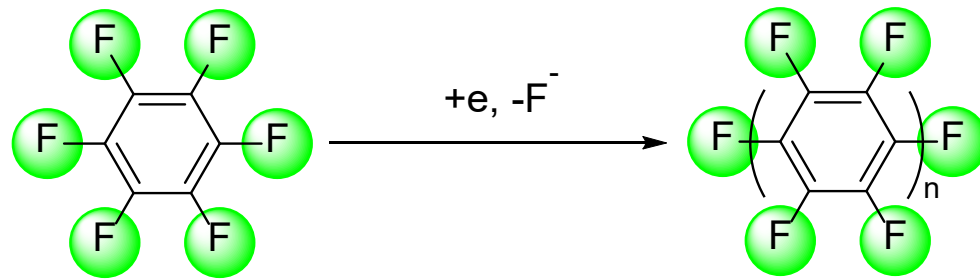


M. Hellmann, A. J. Bilbo, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3650–3651.



S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10240–10241.

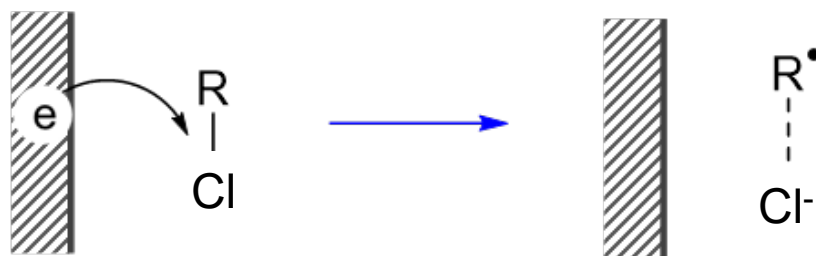
# 本研究



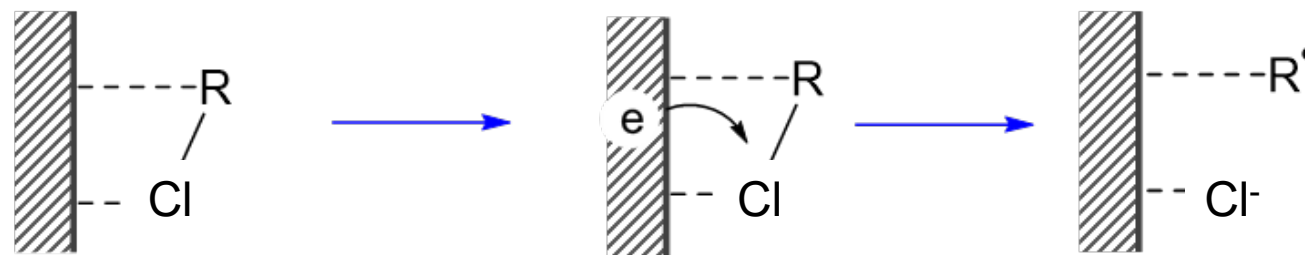
- ◆ ヘキサフルオロベンゼンの電解還元重合
- ◆ フローセルを用いるオリゴマーの電解合成

# 電極触媒作用

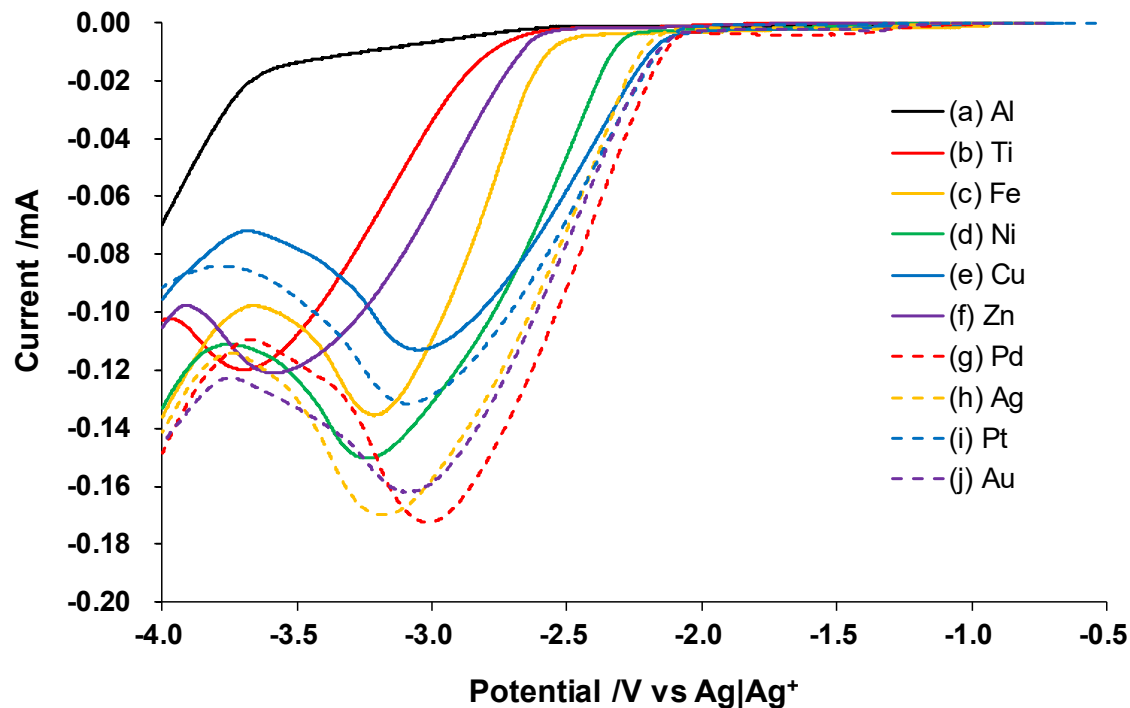
(a) 電極触媒が作用しない電極



(b) 電極触媒が作用する電極



# 種々の電極を用いたヘキサフルオロベンゼンのLSV

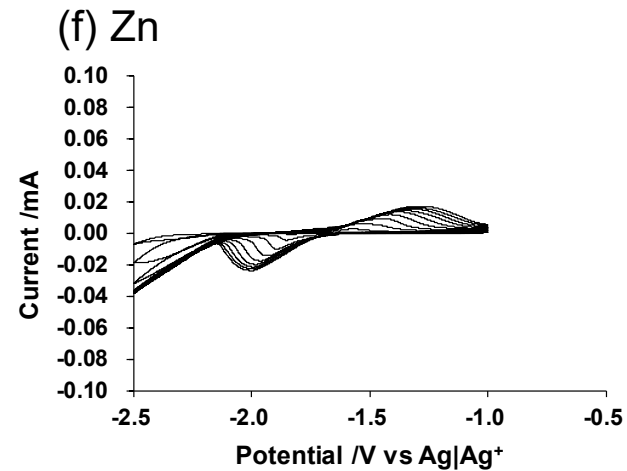
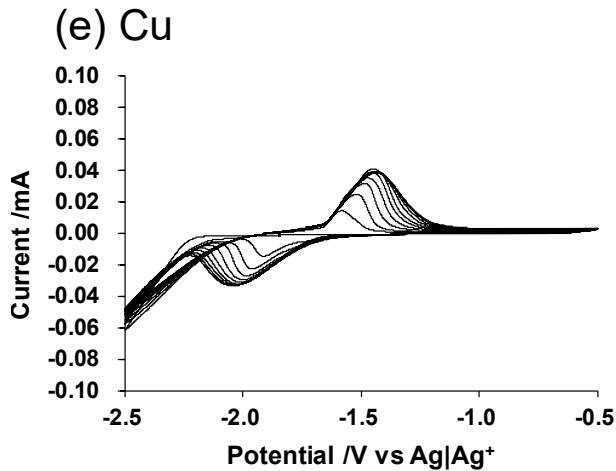
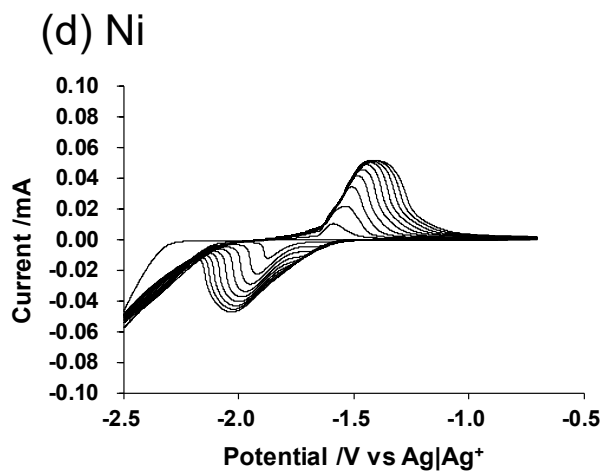
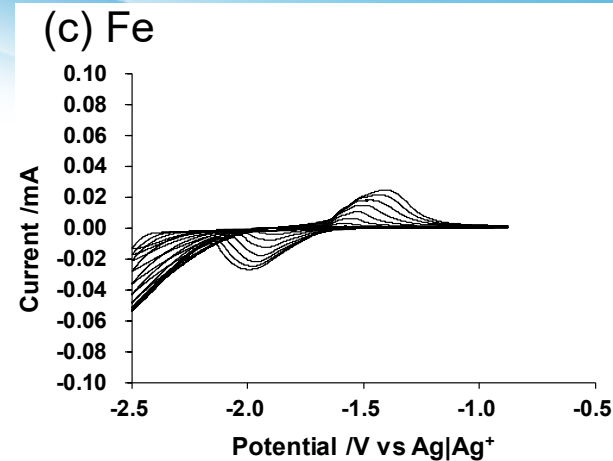
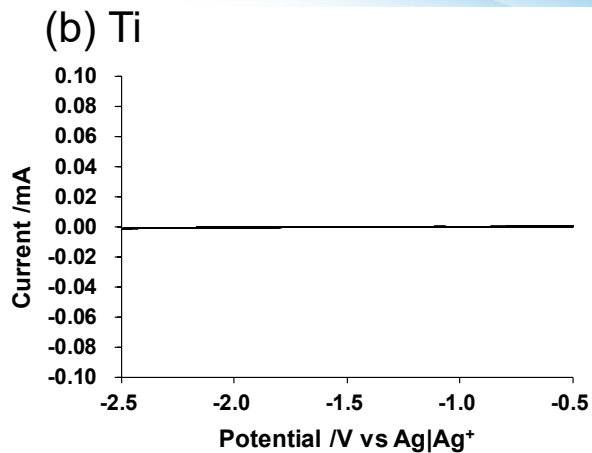
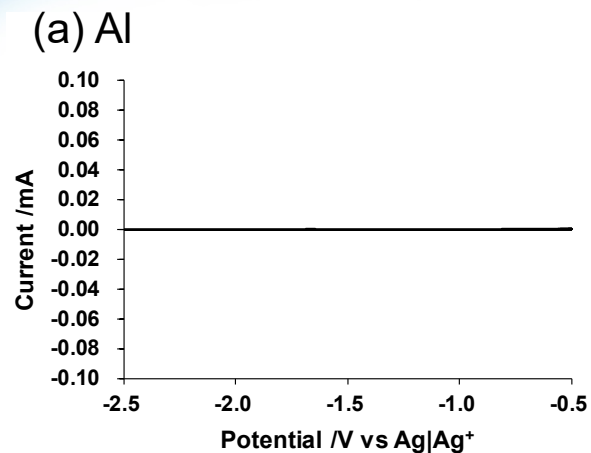


Electrode	Electron configuration	$E_d$ (V)
Al	3p <sup>1</sup>	-2.86
Ti	4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	-2.71
Fe	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	-2.51
Ni	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	-2.22
Cu	4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	-2.19
Zn	4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	-2.59
Pd	5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	-2.11
Ag	5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	-2.19
Pt	6s <sup>1</sup> 5d <sup>9</sup>	-2.12
Au	6s <sup>1</sup> 5d <sup>10</sup>	-2.10

電解溶液 : 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/HMPA  
 基質 : 0.1 M HFB  
 作用極 : Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Pt, Au ( $\phi = 1$  mm)  
 対極 : Pt wire  
 参照電極 : Ag|Ag<sup>+</sup>  
 掃引速度 : 100 mV s<sup>-1</sup>

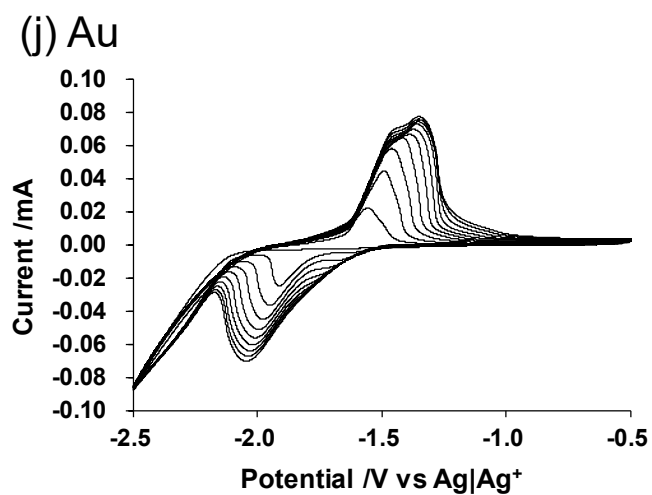
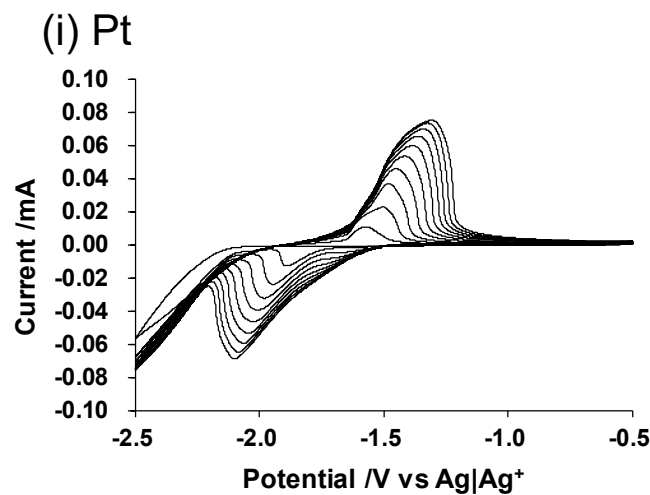
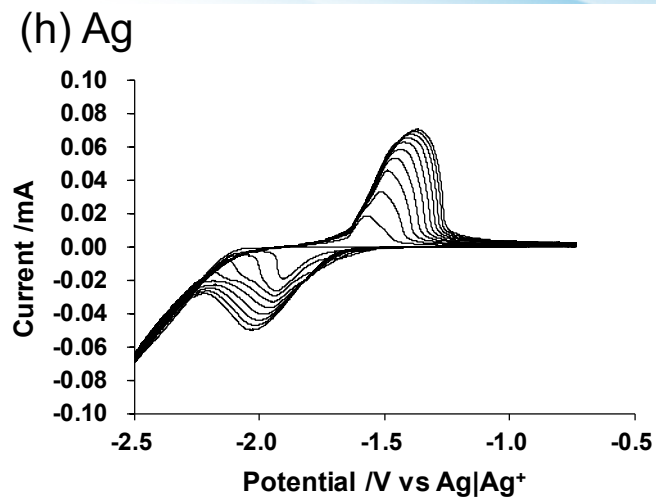
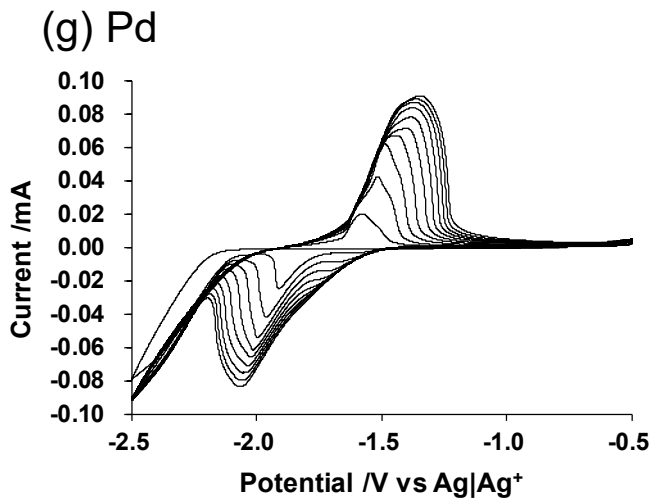


# ヘキサフルオロベンゼンの電位掃引重合

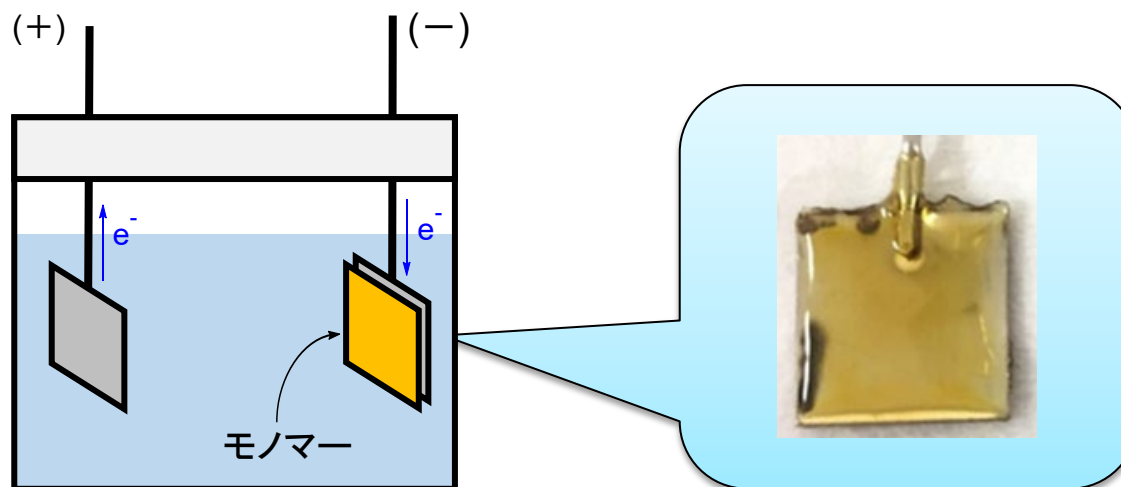
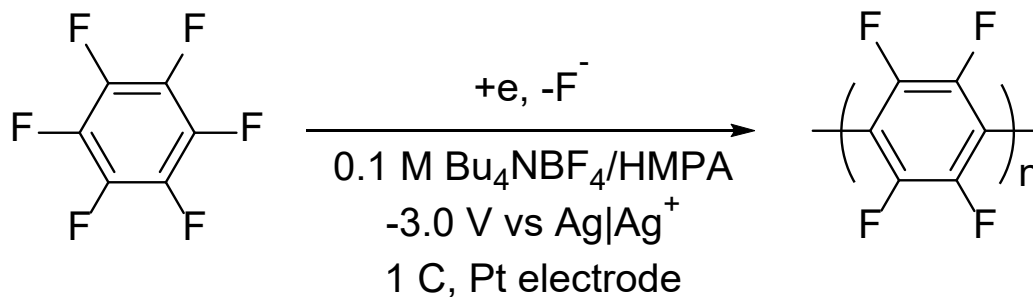


電解溶液 : 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/HMPA  
基質 : 0.1 M HFB  
作用極 : Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Pt, Au ( $\varphi = 1$  mm)  
対極 : Pt wire, 参照電極 : Ag|Ag<sup>+</sup>  
掃引速度 : 100 mV s<sup>-1</sup>, 掃引回数 : 10 回

# ヘキサフルオロベンゼンの電位掃引重合



# ヘキサフルオロベンゼンの定電位重合



# 重合膜の後処理



電解後



乾燥後

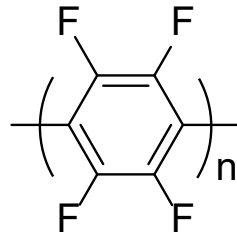


洗浄・乾燥後

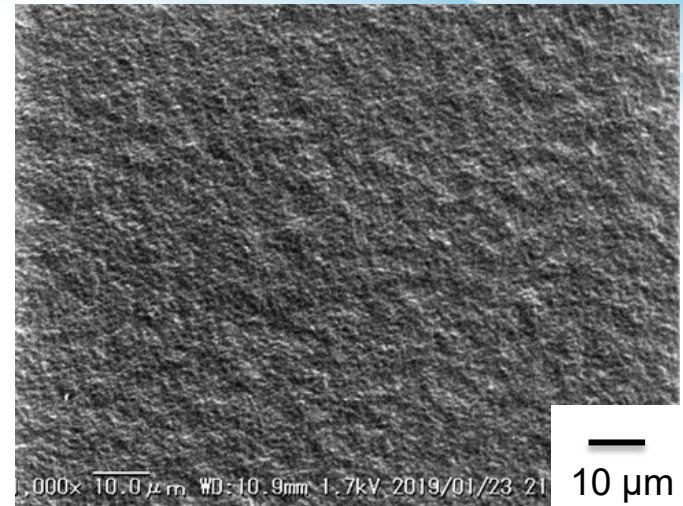


剥離後

# 合成した薄膜の原子組成

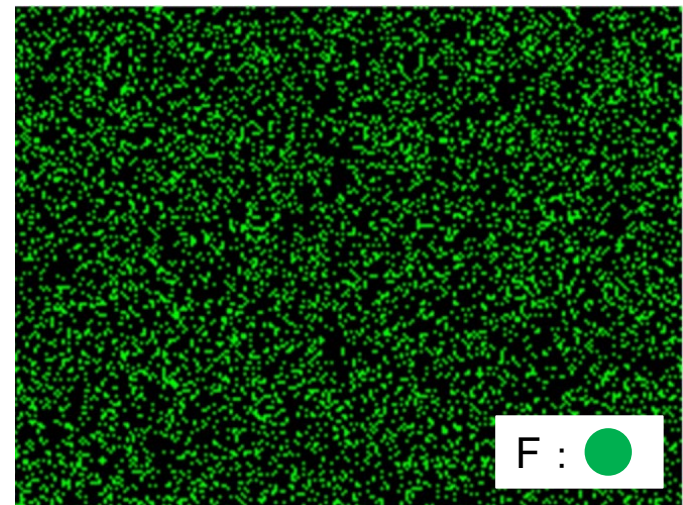


C : 60at%  
F : 40at%

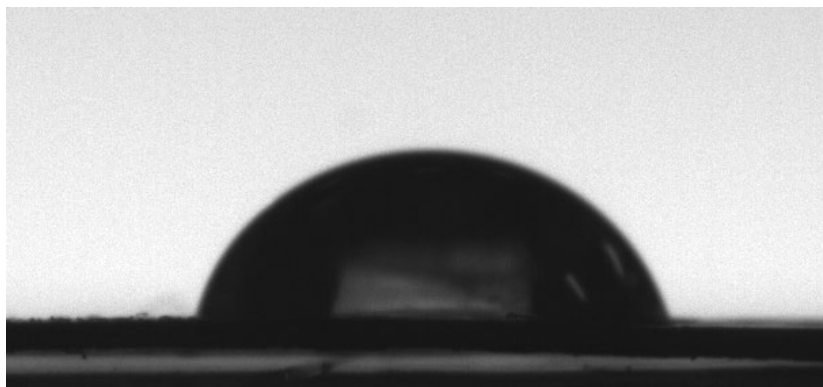


## 重合膜の原子組成百分率

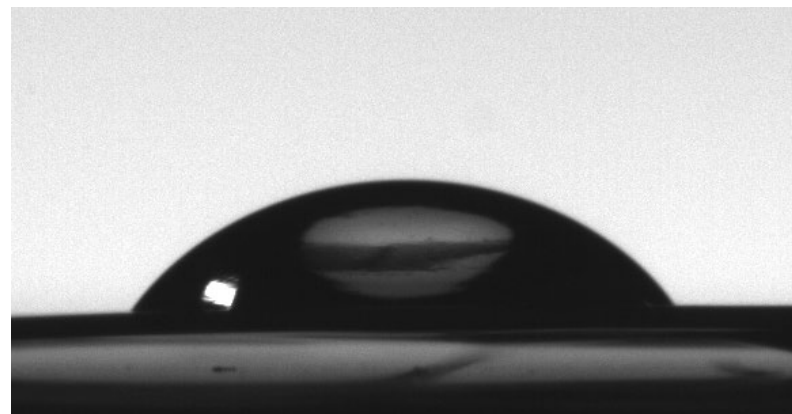
Cathode	Elemental concentration (at%)	
	C	F
Pt	61	39



# ペルフルオロポリフェニレン膜の接触角



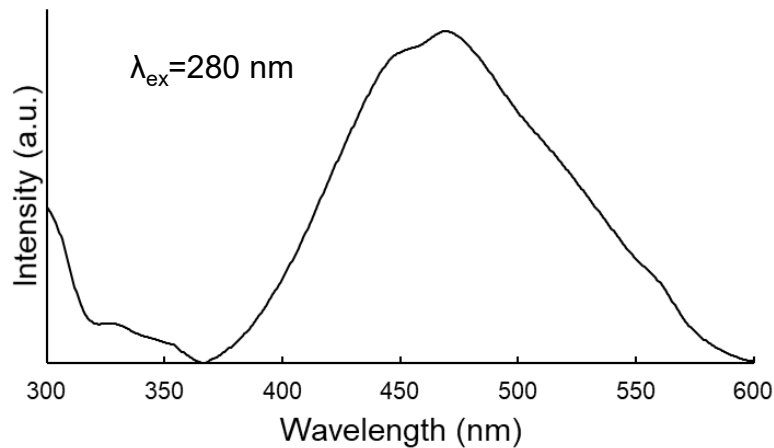
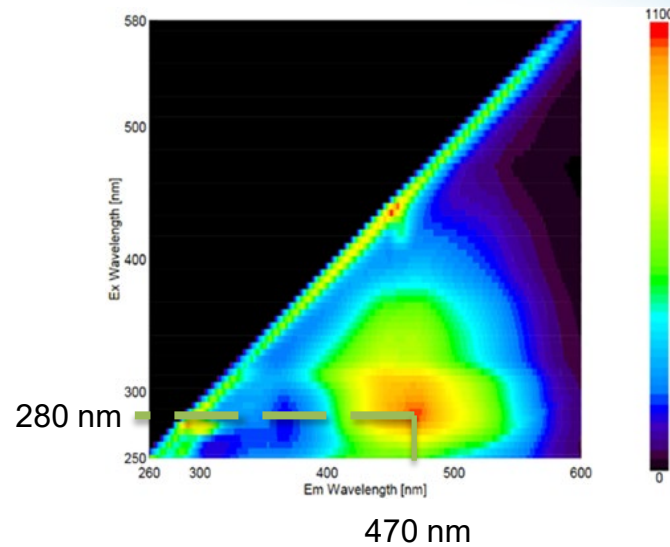
PFPP修飾電極: 約74°



Pt電極: 約53°

- ◆ 不溶不融性
- ◆ 耐熱性(400°C以上)
- ◆ 低屈折率

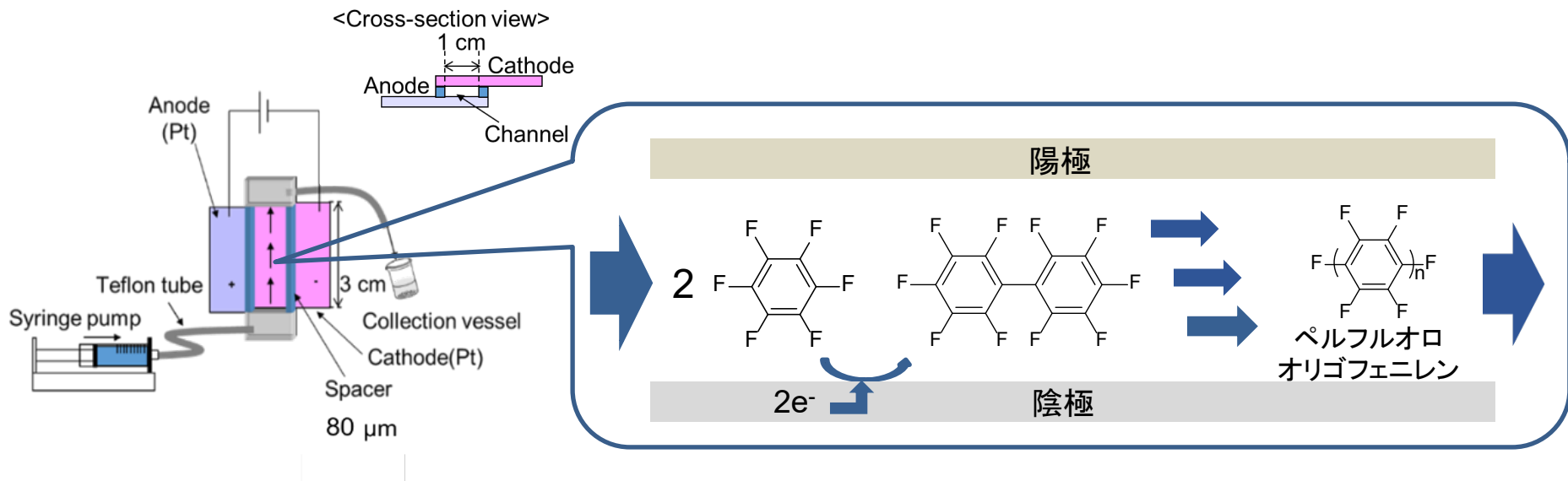
# ペルフルオロポリフェニレン膜の発光特性



発光色:

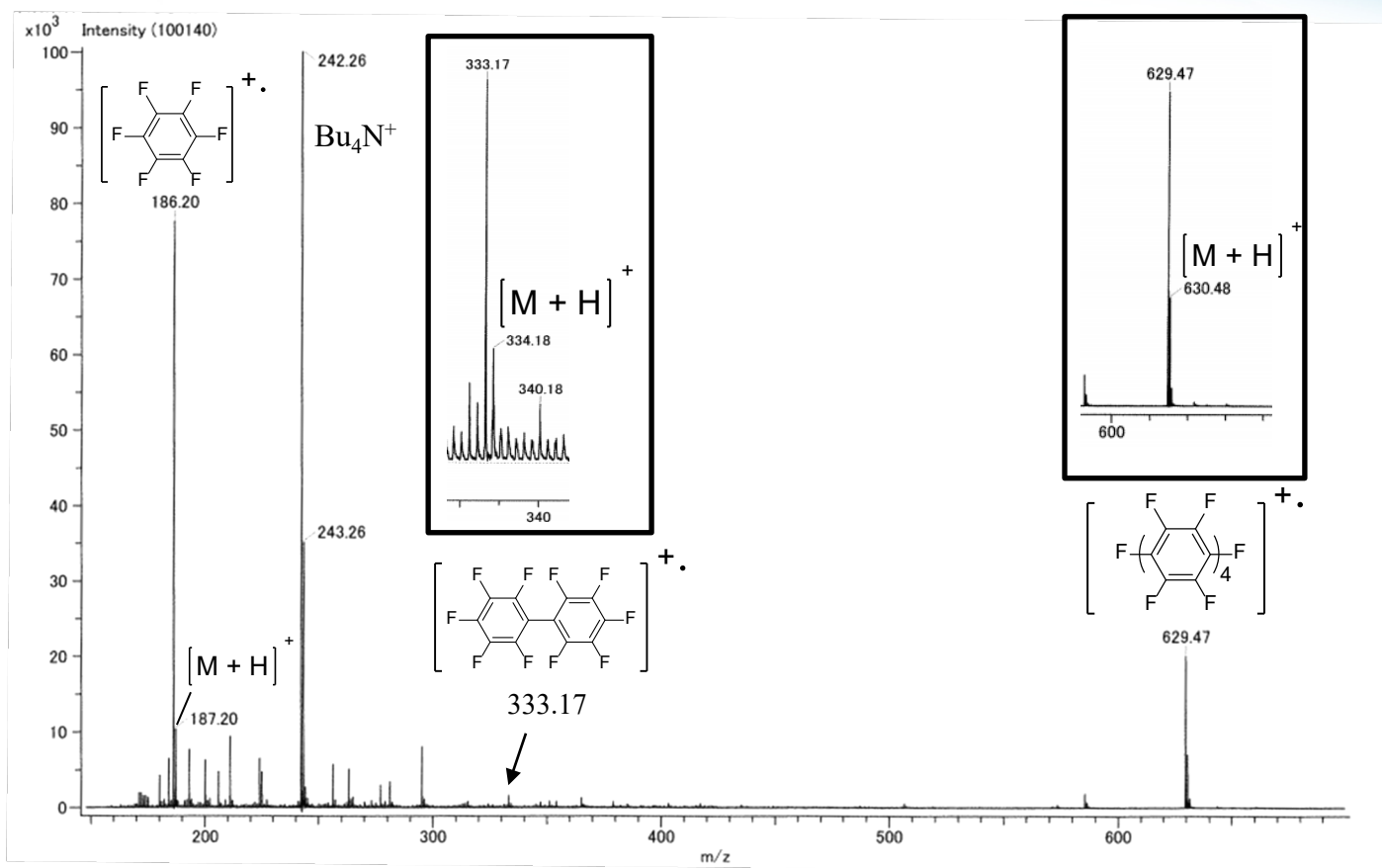


# フローセルを用いる ペルフルオロオリゴフェニレンの電解合成



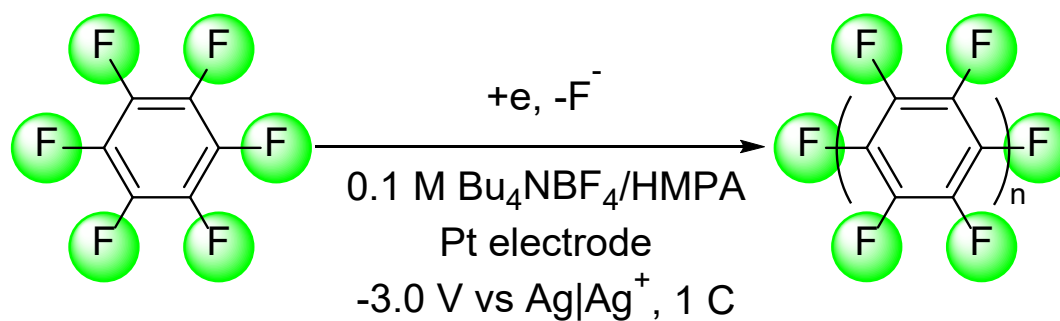


# 反応溶液の質量分析



反応条件 : 20 mM HFB, 0.1 M Bu4NPF6, 1 F mol<sup>-1</sup>, 140 mL h<sup>-1</sup>, 25 mA cm<sup>-2</sup>

# まとめ



田嶋稔樹, 伊藤亘, 特開2020-183517.

フローセルを用いることで、ペルフルオロオリゴフェニレンの電解合成が実現可能