

氏 名	高 島 正 之
	たか しま まさ ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 349 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	フッ化黒鉛の生成反応に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 神 野 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は熔融塩電解における陽極効果現象の解明によって、注目されたフッ化黒鉛 (Graphite fluoride) の生成反応に関する研究をまとめたもので、緒論、総括および本文8章からなっている。

緒論では本研究の目的について、陽極効果現象の機構解明、新しい工業材料としての製造法の開発、および、特性解明のための構造解析の重要性などを述べ、本研究の意義を述べている。

第1章ではフッ化黒鉛生成の反応速度を求める耐フッ素用熱天秤の試作と、天然黒鉛のフッ素化反応について検討し、次の結論を得ている。(1)反応は 380°C より起り、フッ素の含有割合は主として反応温度に影響される。(2)反応は遷移状態、フッ化黒鉛生成反応、黒鉛粒子内部へのフッ素の拡散の3つの領域に分けられる。(3)生成領域における反応は黒鉛結晶の積層端面 (edge plane) にのみ進行し、その速度式は Jander の修正式が適用でき表面反応律速である。(4)反応速度はフッ素分圧の平方根に比例し、その活性化エネルギーはフッ素分子の解離エネルギー 37.7 K cal/mol にほぼ等しいことなどを明らかにしている。

第2章では第1章の結論について、結晶配向の顕著な炭素原料としてパイログラファイトにより実験し、edge plane の反応が六角網面 (basal plane) の20倍以上であることを実証している。

第3章では反応の遷移状態領域について、さらに詳しく検討し、(1)黒鉛へのフッ素の吸着は不可逆であり強く吸着している。(2)しかし、この状態の吸着フッ素は、ヨウ化カリウムを酸化する能力を有している。(3)フッ素の吸着によって黒鉛結晶がひずみをおこすことをX線解析により明らかにしている。

第4章ではフッ素の拡散律速領域を詳しく検討し、その活性化エネルギーが $26\sim 27 \text{ K cal/mol}$ と非常に高く、また、反応領域から拡散律速領域に移行するフッ化黒鉛の皮膜の厚さは約 6μ であり、炭素原子全部がフッ素と結合する、いわゆる、完全反応を終える時間は炭素粒子の大きさに依存するなど、今まで不明であった反応機構にメスを入れている。

第5章ではフッ化黒鉛の生成過程を光学顕微鏡により観察すると共に、X線および電子線回折、電子顕微鏡を併用し、従来明確でなかったフッ化黒鉛の分子式が $(\text{CF}_x)_n$ でなく、CとFの比が 1:1 の $(\text{CF})_n$

であることを実証している。また、フッ化黒鉛の単結晶を合成する条件を見出すと共に、その結晶構造を決定している。すなわち、フッ化黒鉛は積層構造で、これを形づくる二次元層平面内の格子配列は六回対称で格子定常は $2.54 \text{ \AA}$ である。層平面を構成する炭素-炭素結合距離は $1.54 \text{ \AA}$ 、炭素-フッ素結合距離は $1.41 \text{ \AA}$ 、炭素間結合角度は 111° で層平面を形成する炭素の骨格はジグザグ構造である。また、六方と立方最密充填の中間構造と考えられ、その真比重は 3.0 で理論値に近く、また層間距離は $5.84 \text{ \AA}$ であるなど完全結晶に関する情報を与えている。

第6章ではフッ化黒鉛生成反応におよぼす酸素の影響について検討し、その触媒作用は黒鉛結晶内に多数の etch pit が形成され、それによってフッ素との反応が促進されるためであろうと推定している。

第7章ではフッ化黒鉛生成反応におよぼすフッ化水素について検討し、室温において黒鉛はフッ素あるいはフッ酸と単独では反応しないが、少量のフッ素の添加によりフッ酸と反応し、 420°C 以下では $\text{C}_4(\text{HF})_x$ なる層間化合物を生成する。また、 $\text{HF}-\text{F}_2$ 混合気体と黒鉛との反応では $\text{HF}-\text{F}$ -黒鉛三元層間化合物を生成するが、 420°C 以上では $(\text{CF})_n$ のみを生成する。フッ化黒鉛生成反応にフッ酸を触媒として添加すると、フッ素化反応の開始温度は 350°C と低下するが、上述の低温層間化合物を生成混入し、フッ化黒鉛の純度を下げると共に装置材質の腐食を増進させるので、フッ素ガス中に多く含まれるフッ酸はできるだけ除去することが重要であることなどを述べている。

第8章ではフッ化黒鉛生成におよぼす炭素材質の結晶性について検討している。炭素材質を熱処理により結晶させ、これらの結晶度合の異なる材質について反応速度の立場から実験し、次の知見を得ている。(1)炭素材質の結晶性とフッ素化反応の間には相関性はなく、結晶化が特異的に進行する熱処理温度 ($2,000^\circ\text{C}$) で処理した炭素試料の反応性をもっとも低い。(2)フッ化黒鉛生成反応の律速過程は炭素材質に関係せず、天然黒鉛のフッ素反応と同様に、炭素材質表面に吸着したフッ素分子の解離過程である。(3)生成フッ化黒鉛結晶は原料炭素材質の結晶度合と関係はあるが、非晶質炭素材質でも結晶性フッ化黒鉛を生成する。(4)熱処理コークスより生成するフッ化黒鉛は白色でなく黄色である。

最後に総括として、以上の内容をまとめると共に、今後の方向について述べている。

論文審査の結果の要旨

熔融塩電解の陽極効果と異常低表面エネルギー性に関連するフッ化黒鉛 (Graphite Gluoride) については従来まで余り研究されていない。著者はその生成反応を試作耐フッ素用熱天秤装置により反応速度論の立場から解明すると共に、単結晶を合成して結晶構造を明らかにした。得られた成果の主なものは次の通りである。

1. 炭素とフッ素の反応は吸着、反応、生成皮膜内へのフッ素の拡散の3段階よりなり、これらの過程は主として黒鉛構造の積層端面から進行し、六角網面からの速度は $1/20$ 以下である。
2. 吸着過程においてはフッ素は強く吸着され、黒鉛構造にひずみを起こし、表面吸着だけでなく内部へ約 6μ 侵入する。
3. 反応過程の律速段階はフッ素分子の解離であり、その反応速度はフッ素圧 $1/2$ 乗に比例する。
4. フッ化黒鉛皮膜成長における律速過程はフッ素の拡散であり、その活性化エネルギーは $26 \sim 27 \text{ K}$

cal である。

5. フッ化黒鉛は非化学量的組成でなく、C と F の組成比は 1:1 である。
 6. 高純度フレイク状天然黒鉛と高純度フッ素とを 600°C で長時間 (48 hrs 以上) 反応を行わせることによって単結晶フッ化黒鉛が得られる。この結晶は非常に容易に薄い平板状にへキ開する。
 7. フッ化黒鉛は積層構造で、これを形づくる二次元層平面内の格子配列は六回対称であり、格子定数は 2.54 Å である。層平面を構成する C-C 結合距離は 1.54 Å, C-F 結合距離は 1.41 Å, 炭素間結合角は 111° で炭素の骨格はジグザグ構造である。その層間距離は 5.84 Å, 真比重は約 3.0 で理論値に近い。
 8. 酸素の触媒効果は黒鉛結晶内に多数の etch pit を生じるからである。一方、フッ化水素そのものは触媒効果を与えない。
 9. 原料炭素の結晶構造は反応過程に無関係であるが、拡散過程および生成フッ化黒鉛構造に関係がある。炭素の結晶化が特異的に進行する熱処理温度で処理した試料の反応性はもっとも悪く、また、コークスを結晶化して得られるフッ化黒鉛は黄色を帯びる。
 10. 希釈気体は CF₄ 以外の Ar, N₂ はいずれも反応速度を小さくする。また、酸素の添加によって種々の気体状パーフルオロカーボンの分解生成を促進させる。
- 以上要するに、この論文は従来明らかでなかったフッ化黒鉛生成反応について研究したもので、陽極効果機構の解明と製造面に大きく寄与すると共に、その分子式および結晶構造を決定することにより、フッ化黒鉛の秀れた特性を明らかにしたもので、学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。
- よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。