

氏 名	小 山 哲 こ やま さとし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 686 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 9 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	A Study on Thermal Decomposition of Graphite Fluoride (フッ化黒鉛の熱分解反応に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 安 藤 貞 一

論 文 内 容 の 要 旨

2種のフッ化黒鉛、 $(CF)_n$ と $(C_2F)_n$ の生成収率の向上と熔融塩電解の陽極効果の解明に役立たせることを目的に、フッ化黒鉛の熱分解速度、熱分解反応に及ぼす雰囲気ガスの影響と残留炭素の性質とから、その機構を解明したもので、本文8章から成っている。

緒論では研究の歴史、2種のフッ化黒鉛の構造と生成反応、生成熱および本研究の目的、意義と本論文内容のあらましとを述べている。

第1章は真空中における $(CF)_n$ の熱分解反応を生成ガスの分析と残留物の化学分析から反応式を求めその機構を提案している。



生成ガスは $CF_2 \cdot$ の2次反応によって種々のフルオロカーボンが生成する。分解は結晶の一層毎にC—C結合が切断され、上下層のフッ素が引抜かれて $CF_2 \cdot$ を生成し、その上下層は炭素平面で残る。そのため分解初期には $(CF)_n$ の結晶性は向上する。

第2章は種々の炭素材から調製した $(CF)_n$ について、分解速度式を求め、その機構を考察した内容である。

α を分解率、 t を時間、 k を反応速度定数とすると(2)式が成立し、40%以上の分解反応速度は(3)式となる。これは $(CF)_n$ の結晶性が劣化し、核になり得る場所が減少するためと述べている。

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^2 \quad (2)$$

$$-\ln(1-\alpha) = kt \quad (3)$$

第3章は分解核について論じたものである。試料の分解過程を顕微鏡で観察し、核の生成と生長をモデルによって考察し、実験値と対比している。核の生長は2次元的であるが、等方的ではなく、結晶粒界に沿って速く、他の方向では遅い。粒界に沿った生長速度と他の方向へのそれとを分離して考え、それより活性化エネルギーを求めると前者はほとんどゼロで、後者は100Kcal/molとなる。核が粒界上に生じ易

いのは大きな歪がかゝっているからで、低温でも粒界に沿ってかなりの速度で核を生成する事実と良く一致する。

第4章は $(CF)_n$ の酸素と窒素の雰囲気中の分解反応を取扱った内容である。

酸素中の熱分解反応は真空中の挙動と非常に異なる。それは酸素と炭素との反応があるからで、その反応速度と $(CF)_n$ の分解反応速度の両者に関連するからである。真空中と比較すると 588°C を境に、それより高温では酸素中、低温では真空中の方が分解速度が速い。残留物の色は高温で黒色、低温で白色であり C と F の成分比は低温分解では一定であるが、高温分解では炭素分が増加する。これらの事実は分解反応速度と炭素-酸素の反応速度の差から説明できると述べている。窒素中の $(CF)_n$ の熱分解は真空中と余り変らない。

第5章はフッ素中での $(CF)_n$ の熱分解反応を取扱っており、収率と陽極効果に直接関連のある内容である。

従来、フッ素分圧が高いと炭素が燃焼し収率が低下するといわれていたが、全く逆でフッ素分圧が高いほど分解率は低下する。これは第1章で述べたように分解生成した炭素はフッ素と再結合するからで、結晶性も向上する。これは結晶内の歪部分が取去られるか解消されるからだと考えている。したがって、フッ素分圧を高くし試料表面のフッ素濃度を高く維持することが、 $(CF)_n$ の生成収率を高くする重要な因子であると述べている。

第6章は残留炭素のフッ素化反応を検討した内容である。この炭素材のフッ素化は容易で、低温でもすぐれた結晶性の $(CF)_n$ が得られる。この炭素材は結晶粒が小さく無定形であるが、部分的に3次元構造を有する。しかし、何故低温で結晶性の秀れた $(CF)_n$ が生成するかは解明されていない。

第7章は $(CF)_n$ の γ 線照射による安定性について述べている。真空中の照射にもっとも安定で Ar , O_2 , H_2 の順で劣化速度は速くなる。しかし、いずれの雰囲気でも 100Mrad の照射では $(CF)_n$ に変化がなく γ 線に強い物質である。又、分解機構も考察している。

第8章は真空中における $(C_2F)_n$ の分解反応を $(CF)_n$ のそれと比較して論じた内容である。熱分解反応は(4)式、分解反応速度は(5)式で示されるように $(CF)_n$ のそれらと非常に異なる。



$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^3 \quad (5)$$

核の生成速度は $(CF)_n$ のそれより低く、又、反応の活性化エネルギーも 69Kcal/mol と同様に小さい。しかし、 $(CF)_n$ のように結晶粒界方向への活性化エネルギーは求められていない。

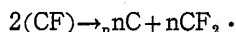
結論は、以上の結果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

興味ある特性を有するフッ化黒鉛の生成収率は副反応としての熱分解反応のためかなり低い。一方、熔融塩電解における陽極効果はこの熱分解反応により解消される。本論文は生成条件に由来する2, 3のフッ化黒鉛の熱分解反応を真空、窒素、酸素およびフッ素雰囲気中に行い、各分解速度式を求めると共に分解過程の気体生成物の定量と残留物の顕微鏡観察、X線回折、ESCA測定、化学分析などを行って分解機

構を考察した内容で、得られた成果を要約すると次のようである。

1. 真空中における $(CF)_n$ フッ化黒鉛の熱分解は次式で進行するが、その生成物は種々のフルオロカーボンである。



分解は結晶の一層毎に、C—C結合が切断され、上下層のフッ素が引抜かれて $CF_2 \cdot$ を生成し、その上下層は炭素平面に戻って残る。

2. 種々の炭素材から調製した $(CF)_n$ の真空中における熱分解速度は、 α を分解率、 t を時間、 k を反応速度定数とすると次式が成立する。

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^2$$

しかし、分解率が40%以上になると結晶性が劣化し次式で分解する。この差異は反応速度定数に含まれる核の因子に左右されるからである。

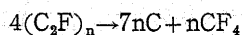
$$-\ln(1-\alpha) = kt$$

3. 熱分解過程の顕微鏡観察と核の形状モデルより理論速度式を求めると、実験式とよく一致する。分解は結晶粒界にそって速やかに進行し、他の方向は非常におそい。速度定数より粒界と他の部分との活性化エネルギーを求めると後者の値が 100Kcal/mol であるが、前者のそれは0となり、低温においても核の生成がかなりの速度を有している事実とも一致する。

4. 酸素中における $(CF)_n$ の分解反応は真空中と異なり、残留炭素と酸素との燃焼速度と $(CF)_n$ の分解速度との差によって異なる。高温では後者の速度が速く、560℃以下では前者の速度が速いため、残留物中の炭素含有率は一定であるが、610℃で分解させた場合の残留物の炭素含有率は、分解前の試料のそれより増加してゆく。窒素中の分解は真空中と同様である。

5. フッ素分圧の高い雰囲気ほど見掛上重量減少は観察されず、試料の結晶性は良好となる。これは分解生成した炭素とフッ素が結合し、この繰返しによって結晶内の歪が解消されるからである。

6. 真空中における $(C_2F)_n$ の熱分解は $(CF)_n$ のそれと異なり次式で進行するが、その生成物は種々のフルオロカーボンである。



分解速度は次式で示され、活性化エネルギーは 69Kcal/mol である。そしてその速度も $(CF)_n$ の場合と異なり遅い。

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^3$$

以上要するに、本論文はフッ化黒鉛の熱分解反応を結晶性の異なる試料により各種雰囲気中で実験し、分解速度式を求め、その内容を実験と理論から研究し、分解反応の内容を明らかにしたもので、学術上、実際上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。