

氏 名	喜 田 康 き た やすし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 550 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 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 Chemical Composition and Crystal Structure of Graphite Fluoride (フッ化黒鉛の化学組成および結晶構造に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 渡辺信淳 教授 吉沢四郎 教授 鈎 三郎

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は溶融塩電解の陽極効果の原因物質で、特徴ある性質を有するフッ化黒鉛に関し、未解明部分である化学組成と結晶構造との関連について、反応速度、フッ素圧、原料等の影響をX線回折、IR、ESCA スペクトル、電子線回折、DTA、化学分析などを用いて検討したもので、本文7章より成っている。

緒論では、フッ化黒鉛の研究の歴史、特性の有用性および用途、本研究の目的について述べている。

第1章では、天然結晶性黒鉛のフッ素化過程で得られる生成物の化学分析結果とX線回折による層間距離の変化と色調から、従来提案されていた $(CF)_n$ の外に、 $(C_2F)_n$ で示される新しい化合物の存在することを提案し、反応条件によるそれらの混合割合の変化について述べている。

第2章では、 $(C_2F)_n$ の結晶構造および性質をX線、電子線回折、DTA、IR、ESCA、湿潤熱測定などにより調べ、その結果を $(CF)_n$ 結晶と比較検討している。 $(CF)_n$ の層間隔は約 $5.9\text{\AA}$ の等間隔にランダムに積層した結晶であるのに対し、 $(C_2F)_n$ の層間隔は約 $8.8\text{\AA}$ の等間隔の積層結晶で格子定数も大きく異なる。熱安定性は共に高いが、 $(C_2F)_n$ は $(CF)_n$ より僅かに劣る。湿潤熱はフッ素含有率と共に増加するが、それでも $(C_2F)_n$ のそれはテフロンと同程度と非常に小さい。

第3章では、 $(C_2F)_n$ と $(CF)_n$ の生成過程を熱天秤、X線回折、ESCA を用いて検討している。 600°C 以下のフッ素化反応では、先ず黒鉛表面の極くうすい層が $(CF)_n$ となり、次いで第3隣接の炭素にFが結合して $(C_2F)_n$ が生成する。さらにフッ素化が進むと炭素の第2隣接とFが結合し $(CF)_n$ となるが、これは反応界面の格子歪と結合状態が変化するためである。又、フッ素化は黒鉛結晶の端面方向に進行し、 $14\mu\text{m}$ の厚さに達すると反応律速から拡散律速になり、反応速度はフッ素圧の平方根に比例する。

第4章では、フッ化黒鉛の結晶化におよぼす温度、フッ素圧、反応時間などの処理条件の影響についてX線回折、DTA により検討している。フッ化黒鉛の熱的性質はその結晶性に関連し、又、その結晶性は組成同様、生成温度に強く依存する。結晶の発達は時間の対数と直線関係にあり、フッ素圧に依存

しない。結晶化は原料の炭素六角網目平面の格子歪によって促進されるが長時間を要する。

第5章では、フッ化黒鉛の熱分解反応を真空中と不活性雰囲気における DTA, TG およびガス分析により調べ、収率に関連する熱分解についてその機構を論じている。低結晶のフッ化黒鉛は分解し易いが、その温度と速度は原料炭素の構造、フッ素圧および装置に依存する。フッ素圧が低いほど分解し易く、高い場合は生成、結晶化も速く分解は少ない。熱分解によってフルオロカーボンと無定形炭素を生じるが、この炭素は表面積が大きく、フッ素化すると低温においても結晶性の良い $(CF)_n$ が得られる。

第6章では、黒鉛硝酸塩層間化合物の熱処理で得られるはく離状黒鉛のフッ素化反応と生成フッ化黒鉛について述べている。はく離状黒鉛は表面積が大きく格子歪をもつので、フッ素化速度は速く、フッ素分子の解離が律速段階となる。生成物は原料黒鉛のフッ素化で得られるものより層間距離が大きく結晶性も良好で、高い熱安定性を有する。

第7章では、難黒鉛化性炭素に属するカーボンブラックのフッ素化過程と生成フッ化黒鉛の特性について、黒鉛および石油コークスのそれと比較検討している。カーボンブラックは室温でも反応し、反応量は表面積に比例する。しかし、そのフッ化黒鉛は KI 溶液中の I^- を酸化する。カーボンブラックの結晶性の増加と共に反応性は減少するが、低結晶性原料からの生成物ほど熱安定性はよくない。反応は拡散律速が存在しないことを除くと黒鉛のそれと同じである。又、生成物の湿潤熱は他のものに比べ高く、テフロンのもと同程度である。

結論では、以上の結果を総括し要約している。

論文審査の結果の要旨

フッ化黒鉛は最近注目され始めた化合物であるため、未解明な内容が非常に多く、その化学組成や結晶構造についても 2, 3 の説が提出され未だ確立されていない。

本論文は数種の原料炭素のフッ素化反応における生成機構および生成フッ化黒鉛の化学組成と結晶構造を明らかにすると共に、生成収率の向上を目的とした熱分解機構およびはく離状黒鉛、カーボンブラックのフッ素化機構を検討した内容で、得られた成果の主なものを要約すると次のようになる。

1. フッ化黒鉛の組成は Margrave らの提案した $(CF_x)_n$ ではなく、 $(CF)_n$ と $(C_2F)_n$ の混合物からなる。とくに、穏やかな反応条件では、新化合物 $(C_2F)_n$ の白色固体が得られる。又、両者の混合比は反応条件に依存する。

2. $(C_2F)_n$ は層間距離が $(CF)_n$ のそれより約 $2.9\text{\AA}$ 大きい等間隔の乱層構造結晶で、熱安定性は $(CF)_n$ より僅かに劣り、湿潤熱は $(CF)_n$ より高いが、テフロンのもと同程度である。

3. 黒鉛のフッ素化反応は結晶の端面方向から進行し、皮膜厚が $14\mu\text{m}$ に達すると反応律速から拡散律速となり、反応速度はフッ素圧の平方根に比例する。

4. フッ化黒鉛の結晶性は反応温度に依存し、フッ素圧には依存しない。結晶化は炭素六角網目平面の格子歪によって促進される。

5. 低フッ素圧では分解反応が起こり易く低収率となるが、その外、炭素材の構造および試料量にも影響される。熱分解で得られる無定形炭素は表面積が極めて大きく、フッ素化反応も低温で進行し、

結晶性フッ素化黒鉛を生成する。

6. 硝酸塩層間化合物の熱分解で得られるはく離状黒鉛のフッ素化速度は速く、フッ素分子の解離が律速段階となる。生成フッ化黒鉛は黒鉛を原料とするものに比べ、層間距離は大きい、結晶性は良好で高い熱安定性を有する。

7. 難黒鉛化性炭素のフッ素化反応は室温でも起こり、表面積に比例する。この生成物は I^- を酸化するが加熱により F は遊離しない。反応機構は拡散律速が存在しないことを除くと黒鉛のそれと同じである。生成物の湿潤熱は黒鉛からの生成物のそれに比べ高く、テフロンと同程度である。

以上要するに、この論文はフッ化黒鉛の組成、結晶構造およびその生成機構を明らかにし、さらに、低収率の原因となる熱分解の機構および原料炭素構造とフッ素化反応の関連を明らかにし、有用な多くの資料を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが大きい。

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。