

氏 名	竹 中 啓 恭 たけ なか ひろ やす
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 431 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 7 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	フッ化黒鉛の生成反応と表面物性に関する界面化学的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、異常低表面エネルギー性、潤滑性および固体酸化性などを利用した工業材料として、また、溶融塩電解における陽極効果現象の原因物質として注目されているフッ化黒鉛について、三つの観点から研究したもので、緒論、本文3編10章および総括よりなっている。

緒論ではフッ化黒鉛の特性、フッ化黒鉛と陽極効果との関係を述べ、陽極効果の機構解明と工業材料としての合成法の確立や特性の解明が非常に重要であることを相関図を用いて説明し、本研究の意義目的を述べている。

第1編は黒鉛とフッ素ガスの界面化学に関する研究である。第1章では結晶性黒鉛へのフッ素の吸着過程を試作耐フッ素用定容吸着装置により検討している。低温でも吸着過程は不可逆であり、その結合様式は共有結合に至らない遷移状態である。フッ素は表面層の端面から層間を通して吸収され、黒鉛結晶構造に微小歪を与えるなどをX線回折により検討している。第2章では試作耐フッ素用熱天秤を用い、フッ素吸着の動力学的性質を Elovich 式により検討している。吸着過程を初期と後期に分け、とくに、初期現象では結晶表面の不均一性に由来し、Elovich プロットは break を生じ、この break に対応する吸着量は温度に依存しないことを見出している。第3章では原料炭素材の結晶性に着目し、炭素材の種類と結晶性がフッ素の吸着にどのような影響を与えるかを論じている。非晶性炭素上へのフッ素の吸着速度は Elovich 式に従うが、結晶性炭素と異なり、吸着温度の高いほど平衡吸着量は多く、平衡到着時間は短い。また、電気的比抵抗は吸着量と共に増加する。これは吸着層の厚さの増加によるものであるが、一定吸着量のものでは高温反応のものほど比抵抗が大きい。これは結合が遷移状態から共有結合に移行するからであり、また、吸着の結晶依存性は吸着後期にみられ、結晶の発達した炭素材ほど層間へのフッ素の吸収が容易であることを確認している。第4章ではフッ素吸収による黒鉛構造の変化をX線回折測定から検討している。結晶格子歪はフッ素の吸収量と共に増加して弾性変化し、その後、層面に平行な構造破壊を生じ塑性変形をうける。また、反応途中のフッ化黒鉛の表面構造を ESCA スペクトルにより測定し、炭素と

フッ素との結合には、結合の遷移状態と共有結合の2種類が存在することを示すと共に、ヨウ素イオンの酸化速度により確認している。

第2編はフッ化黒鉛の生成反応機構を検討したものである。第1章ではフッ素化反応を造膜反応であるとの視点から、反応過程をX線回折により構造変化を観察し、吸着と同時に黒鉛結晶に歪を生じ、ついで結晶子径が小さくなり微視的構造破壊を生じ、平均面間隔は減少する。一方、生成フッ化黒鉛は反応率の増加と共に結晶性はよくなり、結晶欠陥による分解反応が抑制されることを明らかにしている。第2章では反応界面付近の応力を偏光顕微鏡、電子顕微鏡によってしらべ、黒鉛のフッ素化反応は単純な二次元造膜反応だけでなく、クラック、膨脹、剝離などの構造破壊および双晶線や不純物の選択的先行反応によって生じた乱雑な構造へ、フッ素分子が供給されて進行するものであることを示している。第3章では生成フッ化黒鉛の分子式が $(CF)_n$ であって、Margraveらの提案している非化学量論的組成 $(CF_x)_n$ ではない

ことを ESCA スペクトル、湿潤熱測定から明らかにしている。すなわち、表面には $>C<\overset{F}{\underset{F}{\parallel}}$ や $-C\overset{F}{\underset{F}{\parallel}}\overset{F}{\parallel}$ も存在するため、粒子の小さいほど分析上からは x は1以上の値をとるが、それは表面層だけで結晶の本質ではないと述べている。第4章では従来までのフッ素化反応機構を、第1編の結果を基礎として考察したもので、誘導期間(I)をさらに3つの段階に分けて考察し、化学反応律速(II)、拡散律速(III)の3過程を擬状フッ化物層の存在を仮定して説明したものである。

第3編はフッ化黒鉛の表面物性に関する内容である。第1章ではフッ化黒鉛の異常低表面エネルギー性について湿潤熱および接触角測定により評価したもので、数種の有機溶媒中の湿潤熱は 35 erg/cm^2 となり、現在もっとも低いといわれるテフロン[®]の値 (55 erg/cm^2) よりもかなり低く、さらに、水に対しては吸熱湿潤という異常現象もみられることを示している。また、水滴の接触角は 145° という大きな値を示し(テフロン 110°)、分散力に起因する表面自由エネルギーは約 6 erg/cm^2 と極めて小さい値であると述べている。第2章では水蒸気吸着測定により微視的表面不均一性を述べ、水蒸気の単分子吸着層より親水性サイトの面積を求めたところ、BET 法より求めた全表面積の約0.2%に相当すると述べ、新しい見解を与えている。

最後に本研究全体をまとめ総括としている。

論文審査の結果の要旨

陽極効果の機構解明の際、見出されたフッ化黒鉛の特性には、今までの化合物にみられない性質を有するため、最近、基礎分野ばかりでなく、応用分野にも注目されている。しかし、研究の歴史が浅いため、フッ素を使用するという実験的制約から、未知なことが極めて多い。

本論文は炭素材上のフッ素の吸着過程と反応過程、および、本化合物の特徴ともいえる低表面エネルギー性についての内容を検討したもので、いくつかの新しい知見をえている。その主なものを列挙すると、つぎのとおりである。

1. フッ素の吸着は黒鉛表面層の端面から層に平行に吸収が起こり、結晶に微小歪を与えつつ進行する。

2. フッ素の黒鉛結晶上への吸着過程は Elovich 式に従うが、初期吸着では結晶表面の不均一性に基因して break が存在し、これに対応した吸着量は温度に依存しない。

3. 結晶性黒鉛と異なり、非晶質炭素へのフッ素の吸着は、吸着温度の高いほど平衡吸着量は大きく、平衡到達も早い。これは吸収の寄与の小さいことを意味し、比抵抗の測定結果とよい一致を示す。

4. 吸着の結晶依存性は吸着初期にはみられないが、後期にみられ、結晶性炭素質ほどフッ素の吸収は容易となる。

5. フッ素の吸着により、黒鉛結晶に歪を生じ、結晶子径は小さくなり、平均面間隔は減少する。一方、生成フッ化黒鉛は反応率の増加と共に結晶性は良好となり、結晶欠陥による分解反応は抑制される。

6. フッ化黒鉛生成は単純な二次元造膜反応だけでなく、クラック、膨脹、剝離などの構造破壊および双晶線などの選択反応による乱雑な構造へ、フッ素分子が供給されて進行する。

7. フッ化黒鉛結晶の分子式は、Margrave らの提案した $(CF_x)_n$ という非化学量論的なものでなく、 $(CF)_n$ のように化学量論的に表現すべきである。

8. 数種の有機溶媒に対するフッ化黒鉛の湿潤熱は 35 erg/cm^2 と非常に低く、また、分散力に起因する表面自由エネルギーは 6 erg/cm^2 と極めて低い。

9. フッ化黒鉛結晶表面は疎水性であるが、微視的表面不均一性に由来し、約 0.2% の親水性サイトを有する。

以上要するに、本研究はフッ化黒鉛生成反応を詳細に検討し、その内容を明らかにすると共に、その構造および表面特性について新しい有益な知見を与えたもので、学術上、實際上、貢献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。