図 8 一次 (X), 二次 (Y), 賦活炭 C, 木炭 (W), グラファイト (Z) の X 線回折図形

Time Const. 1, Multiplier 1, Ratemeter 16, 30 kV, 15 mA

比重が増加するものと考えられる。

(昭和 41 年 4 月, 日本化学会第 19 年会講演)

本研究を行なうにあたり石油分解カーボンの提供を賜った各社, 電子顕微鏡写真撮影に協力頂いた北海道工業開発試験所鈴木

図 9 一次賦活炭 C (X), 二次賦活炭 C (Y) の電子顕微鏡写真

智, 西村興男両氏に深く感謝致します。

フッ素-炭素化合物の性質

(昭和 42 年 12 月 29 日 受理)

渡辺 信 淳・渋谷 敦 義^{*1}

炭素極の陽極過電圧や陽極効果は炭素材質に著しく影響する。これは極表面に生成する炭素フッ化物の性質によるものである。その化合物は極端に低い表面エネルギーを有するので、潤滑性、撥水撥油性はポリテトラフルオロエチレン樹脂より秀れている。上記の理由により炭素材質 5 種類について、フッ素との反応性とそれらの化合物の二、三の性質について調べた。各炭素材質には特有の反応に対する最適温度があり、その差異は炭素の結晶性と比表面積に関係する。また 100°C 以下の低温反応では化学結合に至る遷移状態があり、その速度はきわめて遅く、60 日後でもわずか 1~2% 変化するに過ぎない。したがって常温で安定であるが、ヨウ化カリウム溶液中ではヨウ素を酸化する能力をもち、一種の吸着状態を示すが真の意味での可逆的な吸着ではない。完全反応したものは白色の粉末で、原料材質の構造の差異はフッ化物になるにしたがって小さくなる。分解温度は各炭素原料によって異なり、結晶性の高い原料ほど高く、真比重と分解温度は比例する。この分解は不均一化反応を呈し無定形炭素固体と揮発性フッ化物になる。これらの結果はハロゲン電極反応の事実とよく一致する。

1 緒 言

フッ素と炭素との新しい反応生成物は、白色の無機高分子で、フッ素と炭素の組成比 (F:C) は 1:1 である。この物質は元の炭素とまったく性質の異なった物質で、酸、アルカリなどの化学薬品に強い抵抗性を示し、水、油に濡れにくく、電気絶縁性を有し、とくに天然黒鉛、二硫化モリブデン、四フッ化エチレン樹脂

より秀れた潤滑性を示す。それゆえ工業的には、将来有用性の広い物質になるだろうと期待され、利用面の開拓が現在なされつつある。

天然黒鉛とフッ素との反応に関しては、その反応条件、反応の律速段階、そのフッ化物の構造、性質についてすでに報告^{1,2)}した。本報では、5 種類の炭素について、フッ素との反応性、その

1) 渡辺信淳, 小山義之, 吉沢四郎, 電気化学, 31, 756 (1963).

2) 渡辺信淳, 公文潔, 電気化学, 35, 19 (1967).

*1 Nobuatsu WATANABE, Atsuyoshi SHIBUYA 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町。

フッ化物の特性および構造を考察した。

2 実 験

本実験では原料炭素として、つぎの5種類を選び図の説明は記号を用いた。

- A: 黒鉛繊維 (アクリル繊維を約 1500°C で炭化したもの)
- B: 石油コークス (石油タールの乾留物を約 1400°C で炭化したもの)
- C: 木炭 (空気湿電池用木炭)
- D: 粘結剤 (糖密とコールタールを重量比 7:1 で混合したものを約 850°C で焼成して炭化したものである)
- E: カーボンブラック (良質原油を 30 atm 下, 約 1400°C で水蒸気中で分解生成したもの)

これら諸性質を表1に示した。表の半価幅は、X線回折図の(002)のピークの半価幅を角度であらわし、これをピークの高さで割り、天然黒鉛を1として比較したもので、炭素試料の結晶子の大きさを測る尺度とした。真比重は、日本学術振興会第117委員会が規定した炭素真比重測定法による。表面積の測定はBET法により、窒素分子を吸着させて求めたものである。結晶性がよいと思われる炭素は表面積が小さく、無定形炭素に近いものは大きい。

表 1 原料炭素の性質

炭 素 材 料	X 線 回 折		真 比 重	表 面 積 (m ² /g)
	半 価 幅	面 間 隔 (Å)		
A: 黒 鉛 繊 維	48	6.88	1.67	1.5
B: 石 油 コ ー ク ス	17	6.88	2.08	3.8
C: 木 炭	—	—	1.68	225
D: 粘 結 剤 炭 素	740	7.09	1.64	72.1
E: カーボンブラック	225	6.85	1.88	36
F: 天 然 黒 鉛	1	6.71	2.26	—

上に述べた試料を 200 メッシュ以上の粒度にそろえて、約 120°C で 3 時間乾燥後、ニッケルボード (20 mm×20 mm×5 mm) に 0.3~0.5 g 秤取してフッ素化を行なった¹⁾。フッ素分圧は窒素ガスで希釈して規定した。フッ素と炭素との反応率は重量変化と化学分析¹⁾との両法で求めた。

3 結果および考察

3.1 フッ素と炭素の反応

フッ素分圧 1/3 atm, 反応時間 1 時間, 各炭素試料について、温度と反応率との関係を図1に示した。反応率は化学分析により求めたもので、炭素に対するフッ素含量の重量百分率である。したがって炭素とフッ素の組成比 (C:F) が 1:1 になれば、理論的にフッ素含量は 158.3% になる。図から明らかなように黒鉛繊維 (A) は 390°C, 石油コークス (B) は 290°C, 木炭 (C) は 320°C, 粘結剤 (D) は 370°C, カーボンブラック (E) は 190°C でそれぞれ反応率の極大値^{*2}を示す。重量変化から求めた反応率を図1と同様に画くと、化学分析で求めた結果と同じように極大値を示した。しかし試料 A, B および E については両法の極大温度は一致したが、試料 C と D ではいずれも化学分析で求めた方が、図2に示すように、より高い極大温度を示した(破線)。重量増加は反応前後の重量変化を元の試料に対する重量百分率で示したものである(実線)。重量法による極大温度が C で 260°C, D では

*2 以後極大値の温度を極大温度とよぶ。

図 1 各種炭素試料についての温度と反応率との関係

F₂ 分圧: 1/3 atm, 時間: 1 hr

図 2 化学分析と重量変化から求めた反応率

F₂ 分圧: 1/3 atm, 時間: 1 hr

300°C であるのに対し、化学分析法の極大温度はそれぞれ 320°C, 370°C であって、前者の値はいずれも 60~70°C 低い。この結果から炭素とフッ素が反応中何らかの形で逸散したことを示すものであろう。両法で求めたフッ素含量の差から計算して求めた炭素の逸散量^{*3}と反応温度との関係を図3に示した。いずれの試料でも極大温度付近より逸散量が急激に増加している^{*4}。

図 3 炭素の逸散量と反応温度との関係

*3 逸散量とはもとの炭素試料に対し、気体として逸散した炭素を重量百分率で示したものである。

*4 木炭, 粘結剤については、重量変化より求めた極大温度付近より急増している。

フッ素と炭素との反応では、次式による反応で炭素は逸散焼失され易い。

低温領域における木炭、粘結剤、カーボンブラックの逸散量があまり大きくないのは主として炭素表面およびそれに吸着している水および空気がフッ素と反応して、 HF 、 COF_2 、 CF_4 などの化合物となり、上式による炭素との反応があまり起きないためと思われる。温度とともに炭素の逸散量が増加するのは、反応熱による局部昇温によって、前述の $(\text{CF})_n$ の不均一化反応が促進されると考えられる。このことは高温のフッ素-炭素の反応では時々爆発を起こし、あとに無定形炭素が残ることからも理解される。

白色のフッ化物 $(\text{CF})_n$ はフッ素ガスに対して 400°C 以下では安定であること、またこの化合物を真空中 600°C で熱分解すると褐色のタール状物質と無定形炭素、そしてすくなくとも3種類以上の分解ガスの生成が確認されている³⁾ので、つぎの反応によって熱分解が進行する。

C^* は分解無定形炭素を意味する。ガス状物質は CF_4 、 C_2F_4 などを含むペルフルオルパラフィン、ペルフルオルオレフィン類であろう。褐色のタール状物質は、アセトンに可溶で、たぶんペルフルオル芳香族化合物⁴⁾と思われる。多くの実験において反応後褐色タール状物質が残っていないこと、分解した無定形炭素(C^*)を $1/10\text{ atm}$ 、 230°C で反応させると白色フッ化物が生成することからつぎのように考えた。フッ素ガス雰囲気中、褐色のタール状物質は、フッ素とつぎの反応を起こす。

一方無定形炭素(C^*)は

のように再びフッ化物をつくり、このフッ化物が以後同じ過程をくりかえし炭素が消耗される。逸散量が温度の上昇とともに急に増加するのは、(2)式の分解反応が起こり、その後(3)式、(4)式の反応が逐次くり返されるものと思われる。 $(\text{CF})_n$ 生成は(5)式の発熱反応で進行する。

もし(5)式の反応がはやければ、発熱による昇温によって(2)式の分解反応が促進される。

図1、図2において各極大温度より低温側では、分解反応速度は小さく、反応率はほとんどフッ素と炭素の反応量のみによる。温度が高くなると反応速度は増し、極大温度近くなると、逸散量が急に増大する。しかし反応速度に比例して、炭素粒子間へのフッ素ガスの供給速度はそれほど速くならない^{2,5)}。そのため生成したフッ化物の分解のみが起こり、結局は炭素試料の表面層のところのみに反応生成物ができるが、ちょうど高温で短時間の反応では炭素の表面層のみが白色のフッ化物に変わることで同じ結果になる。上述の理由から反応率に極大値を生じ、この極大温度がフッ素化の最適反応温度であることも理解できよう。炭素の種類により最適反応温度が違うのは、炭素の結晶性とその表面積に

よるものと思われる。カーボンブラックの反応率がとくに高いのは、結晶性に乏しく表面積が著しく大きいためと考えられる。

木炭と粘結剤の極大温度は化学分析で求めた値と重量変化より求めた値とが一致せず、化学分析値の方が高い。これはそれらのフッ化物の分解開始温度が、他の三つの試料のフッ化物より低いから、化学分析で求めた極大温度近くでは、すでに約40%の炭素が(1)式により気体となって逸散している。木炭と粘結剤においてのみ重量変化と化学分析の極大温度が異なるのはつぎの理由によるものと考えられる。無定形炭素は結晶性が不規則であり、炭素の結合が交叉しているために、炭素構造の内部の原子とフッ素との結合が進行しにくい。それに対して生成したフッ化物は、逐次分解して炭素が逸散していく。したがって両反応がともに進行する結果、全体の重量は減少するが、炭素中のフッ素含量のみは増加する。さらに温度が高くなると、前者の分解速度が大きくなるためフッ素含量も減ってくる。これらの相対的速度が炭素の種類によって異なるので極大温度も違ってくる。

3.2 吸着フッ素

表面積の大きいカーボンブラック、木炭、粘結剤について、極大温度より低温領域でフッ素と反応させ、その生成物をヨウ化カリウム溶液中に浸けるとヨウ素が析出する。低温域で反応させた化合物は常温で安定であるが、その結合は余り強いとは考えられない。フッ素分圧 $1/3\text{ atm}$ 、反応時間30分の吸着量^{*5}と反応温度との関係を図4に示した。吸着量は反応生成物中に含まれている吸着フッ素量を重量百分率で示した。吸着量は表面積の大きいほど、また反応温度が低いほど直線的に増加する。 20°C におけるこの量は、全フッ素含量に対して、カーボンブラックで32%、木炭で38%、粘結剤で30%であり、反応温度が高い場合にはこの値はさらに低くなる。残りは完全な化学結合をしている。図5にフッ素吸着量と反応時間との関係を示した。いずれも約30分で極大となり、それ以後では減少する。しかもこの影響は表面積の大きい炭素ほど著しい。

フッ素分圧とフッ素吸着量との関係を図6に示した。分圧の場合も同じように極大を示し、表面積の大きい炭素ほど吸着量は大きい。しかし完全フッ素化した白色の化合物を低温領域でフッ素ガスと接触させても、このようなフッ素の吸着は起こらない。低温でフッ素を吸着させた炭素を約2ヵ月鍍剤管に入れて放置した後、フッ素の定量を行なってみると、全フッ素含量は変化せず、

図4 フッ素の吸着量と反応温度との関係

*5 KI 溶液からヨウ素を遊離させ、その量からフッ素の吸着量を次式によって求めた。 $\text{KI} + \text{C} \cdot \text{F} \longrightarrow \text{KF} + 1/2 \text{I}_2 + \text{C}$ 、したがって有効フッ素量というべきかも知れない。

3) A. K. Kuriakose, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.*, 4, 1639 (1965).

4) C. S. Jacobs, K. D. Wadsworth, Patent Specification, 759, 173 (1956).

5) A. K. Kuriakose, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 69, 2772 (1965).

図 5 吸着フッ素と反応時間との関係
F_a 分圧: 1/3 atm, 時間: 30 min

図 6 フッ素分圧と吸着フッ素との関係
—: 20°C, ---: 110°C, 時間: 30 min

吸着量のみはわずかに減少していた。この事実は吸着フッ素が炭素と一部反応したことを意味する。またフッ素を吸着させたカーボンブラックを示差熱分析、熱天秤にかけると白色のカーボンブラックのフッ化物と同じような曲線を示す。

以上の事実よりこのような吸着フッ素は真の意味での可逆的な吸着ではなく、ゆっくりと結合状態に移りつつある弱い結合状態にあると考えられる。このような弱い結合は、フッ素の電気陰性度が極端に大きいことより、静電的にフッ素原子に炭素の電子が引っばられている状態ではないかと考えられる。

黒鉛繊維、石油コークス、天然黒鉛は他の三つの試料に比して非常に表面積が小さいため、このような吸着フッ素量は検知し得るほどは存在しなかった。

3.3 フッ化物の特性および構造

最適反応温度で、フッ素と各炭素を反応させた白色フッ化物はいずれの組成も C:F=1:1 である。これらフッ化物の特性の二、三を表 2 に示した。真比重はいずれも元の炭素試料の真比重より大きく、天然黒鉛フッ化物¹⁾(C:F=1:0.98)の真比重(2.68)に近くなっている。表面積は大体 200~300 m²/g で真比重の小さいものは、小さく、真比重の大きいものは大きい傾向を示している。これらの化合物の示差熱分析と熱天秤曲線を図 7~図 12 に示し、それより求めた分解温度を表 2 に示した。いずれの場合も示差熱分析の発熱の開始温度と熱天秤の重量減少温度は一致している^{*6}。図の試料名はすべて試料のフッ化物を意味し、()内の

表 2 炭素のフッ化物の性質

炭素フッ化物 (ただし名前 は原料名)	モル比 (C:F)	真比重	表面積 (m ² /g)	分解温度 (°C)
黒鉛繊維	1:0.96	2.52	340	395
石油コークス	1:0.98	2.50	290	380
木炭	1:0.91	2.35	176	333
粘結剤炭素	1:0.92	2.34	180	320
カーボンブラック	1:0.97	2.52	297	390
天然黒鉛	1:0.83	(2.68) ^{a)}	193	495

a) C:F=1:0.98

図 7 示差熱曲線と熱天秤曲線 (黒鉛繊維, 90.5 mg)

図 8 示差熱曲線と熱天秤曲線 (石油コークス, 86.7 mg)

図 9 示差熱曲線と熱天秤曲線 (木炭, 92.6 mg)

*6 空気雰囲気中で昇温速度は 300°C/hr である。

図 10 示差熱曲線と熱天秤曲線 (粘結剤, 89.4 mg)

図 11 示差熱曲線と熱天秤曲線
(カーボンブラック, 84.7 mg)

図 12 示差熱曲線と熱天秤曲線 (天然黒鉛, 37.8 mg)

数値は試料フッ化物の秤取量である。分解温度は真比重の小さい木炭や粘結剤のフッ化物ではとくに低い。赤外吸収スペクトルではいずれのフッ化物も黒鉛フッ化物に特有と考えられる 1215 cm^{-1} のところに強い吸収を示した。またこれら化合物の X 線回折図は、いずれも黒鉛フッ化物¹⁾と同じところに反射がみられるが、非常に弱くろうじて判断できる程度であった。表 2 の分解温度と真比重をプロットすると図 13 のような直線関係が成立する。このフッ化物の真比重が炭素の場合と同じように結晶性をあらわす一つの尺度と考えると、炭素のフッ化物は、それと対応した結合状態を示すものと考えられる。黒鉛フッ化物¹⁾は図 14 に示すように炭素とフッ素が強い共有結合で結ばれており、C-C

図 13 分解温度と真比重との関係

図 14 黒鉛フッ化物の構造

間は一重結合になって、ジグザグ状の六角網目平面をなし、そのジグザグ状の平面が、約 7.3 Å の間隔で平行にならんでいるものと考えられている。他の炭素のフッ化物も同じ六角網目平面が存在しているが、黒鉛フッ化物とちがうのは、そのジグザグ状平面のかさなり方がちがうだけであると考えられる。

本研究はあくまで炭素間の比較を目的として行なったので、反応条件にもいろいろと制限をつけたが、試料の量により反応率も変わることが考えられる。収率よく経済的にこれらの有用なフッ化物を得るには、反応機構を解明して、炭素材の選択、反応条件の確立、反応装置の改善、反応の触媒の開拓、希釈ガスの選択など、総合的見地から検討を加える必要がある。また反応過程では強い化学結合をもたない吸着状態があるが、これは炭素極におけるフッ素発生問題についても興味ある問題である。これらフッ化物は潤滑性、撥水撥油性においてはポリテトラフルオロエチレン樹脂より秀れており、しかも分解温度が高かつ合成が容易であるから、今後多くの面に利用されるものと思われる。それにはこの物質の物性をさらに研究する必要がある。

本研究に対し種々御指導を賜った京都大学工学部吉沢四郎教授、大学院学生小山義之氏および本研究に援助を与えられた日本カーボン株式会社に厚く御礼申し上げる。また示差熱解析は株式会社長計量器の岩田重雄博士によるもので、ここに合わせて謝意を表する次第である。