在のところで断定は困難である。X の正確な組成、構造等は後報にゆずり、ここでは表 4 に X 線回折パターンのみを示しておく。

4 総 括

ピロ、トリポリ、メタ各リン酸ナトリウム水溶液と、塩化マグネシウム水溶液の反応によって生成した沈殿とその乾燥物質に関し、以下の知見を得た。

1) ピロリン酸ナトリウムからの生成物質は、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ で、これは加熱により $-3 \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{H}_2\text{O}$ の 2 段階の脱水を経て無水ピロリン酸マグネシウムに変化する。

2) トリポリ・テトラポリリン酸ナトリウム混合物からは、固体沈殿としての「トリポリリン酸マグネシウム」、「テトラポリリン酸マグネシウム」は生成しなかった。このときの生成物質は

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ の混合物である。

3) メタリン酸ナトリウムと塩化マグネシウムとの反応では、コアセルベート化がみられる。コアセルベートはエチルアルコール再沈殿により分別、精製される。得られた精製物はマグネシウムのハイポリ塩で、その組成は $[\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}]_n$ であった。110°C で乾燥すると加水分解を受け、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ になる。これをさらに加熱すると無水物が生成し、ついで脱水による段階的な縮合反応、すなわち $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ にひきつづく、テトラメタリン酸マグネシウムと未知結晶 X の生成、がおこる。

(昭和 43 年 10 月 1 日、日本化学会および化学関係学会連合秋季大会(仙台)(一部)講演)

試料中のナトリウムの分析は、小野田セメント(KK)中央研究所内川浩博士のご厚意によるものであり、あつく感謝の意を表する。

黒鉛とフッ素の反応速度

(昭和 46 年 4 月 24 日受理)

渡辺 信淳・高島 正之^{*1}

フッ素と天然黒鉛との反応速度におよぼす温度と圧力の影響について検討した。スプリングバランス式の耐フッ素用熱天秤を試作し、反応温度 400~500°C、フッ素圧 20~200 mmHg で無希釈、減圧下で実験した。反応速度曲線は 4 つの領域に分けられる。完全な炭素-フッ素の共有結合でフッ化黒鉛 $(\text{CF})_n$ が生成するまでに、結合エネルギーの異なる中間化合物が考えられる。

反応率が 10~50% の領域では、反応時間と重量増加の間に直線関係が成立し、その領域では、反応速度式として $dw/dt = K P^{1/2} + C$ が成立し、その活性化エネルギーは $37.0 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ で、フッ素分子の解離エネルギーよりわずかに低い値であった。試料黒鉛を円板状粒子とみなして反応過程を検討したところ、黒鉛の層方向の反応が支配的で、その過程は表面反応律速と考えられる。

影響について検討した。

1 緒 言

炭素とフッ素の反応については反応温度と生成物の種類に関していくつかの報告^{1,2)}がみられる。最近では渡辺ら^{3,4,5)}は、フッ素電解、アルミニウム電解における陽極効果の原因が陽極炭素表面に生成するフッ化物被膜が電気絶縁性と著しい撥水性を有することによることを説明し、この被膜がフッ化黒鉛であると述べている。さらに種々の炭素材のフッ素化反応と生成するフッ化黒鉛の性質について研究して生成反応については最適条件を検討し、物性については表面エネルギーが著しく低いこと、および二硫化モリブデン、黒鉛以上の潤滑性を有し、とくに極圧下におけるその実用的特性は注目すべきことを報告している⁶⁾。しかし炭素材質によって反応性や化合物の性質が著しく異なるが、その生成機構の解明はほとんど明らかにされていない。本報告では結晶性の秀れた炭素材として最も代表的な天然黒鉛について、耐フッ素用に試作した熱天秤を用いて、フッ素圧、温度の反応速度に及ぼす

2 実験装置および方法

実験は耐フッ素用に試作した熱天秤で行なった。一定圧に保たれたフッ素ガスと天然黒鉛のフッ素化による重量増加を石英スプリングと読み取り顕微鏡を用いて測定した。装置の概略を図 1 に示す。装置の材質として高温部にはフッ素の腐食性を考えてモネルまたはニッケルを用い、測定部はバイレックスガラスと感度 74.0 mm/g (のび) の石英製スプリングバランスを用いた。試料温度は熱電対 ⑤ (図 1 中番号参照) で測定し自記記録した。0.3 φ のアルメル-クロメル熱電対をフッ素ガスに触れないように高純度アルミナ保護管で被い、その先端に試料皿 ⑩ を付けスプリングバランスに吊した。リード線 ④ には 0.03 φ の白金毛線を用い、スプリングバランスの伸縮に影響しないように配慮した。その他の配管には銅および特製バルブ^{*2}を銀ロウ接続をして用いた。電気炉の温度制御は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内である。読み取り顕微鏡でスプリングバランスの伸縮は 0.01 mm まで読みとれるから、重量変化の測定精度は 0.2 mg の程度である。装置はあらかじめ 200 mmHg のフッ素ガス雰囲気中で 500°C、3 時間保ち、装置内面および試料皿を不働態化して用いた。ブランクテストの結果から不働態化処理を行なえば、スプリングに吊されたニッケル吊線、熱電対部および、試料皿の重量変化はほとんど無視できることを確かめた。

*2 ユアサ技研製ニードルバルブ。

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

1) O. Ruff, R. Keim, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 192, 249 (1930).

2) W. Rüdorff, *Z. Naturforsch.*, 12b, 595 (1957).

3) 渡辺, 石井, 吉沢, 電気化学, 29, 492, 497 (1961).

4) 渡辺, 小山, 吉沢, 電気化学, 31, 756 (1963).

5) 渡辺, 渋谷, 工化, 71, 963 (1968).

6) 渡辺, セラミックス, 4, 31 (1969).

図 1 耐フッ素用熱天秤装置

①：パイレックスガラスマウント，②：ガイラス管，③：シリカスプリング
 バランス，④：0.03φ白金毛線，⑤：アルミナ保護管(99.99%)，⑥：ウィル
 ソン接手，⑦：冷却用ジャケット，⑧：コールドトラップ，⑨：モネル製反応
 管，⑩：電気炉，⑪：ニッケル製反応皿，⑫：マノメーター，⑬：ガス溜め，
 ⑭：NaF 充填管，⑮：リボンヒーター，⑯：ガスサンプラー

試料黒鉛は純度 95.6%^{*3} のセイロン産天然黒鉛を粉碎して 200~250 メッシュの粒度にふるい分けし，800°C， 10^{-2} mmHg 以上の真空中で3時間熱処理した。BET 法によるこの粉末の表面積は約 2.8 m²/g であった。この試料 50 mg を試料皿にうすく広げ，装置にセットし，500°C で 10^{-3} mmHg 以下に排気し，約 10 時間前処理したのち所定の実験条件でフッ素化を行なった。フッ素ガス^{*4} (99.8%) はポンペから 100°C に保たれたフッ化ナトリウム充填管⑭を通し，不純物として含まれているフッ化水素ガスを NaHF₂ として固定除去し，反応中の圧力変動がほとんど無視できるように 10 l 容量のガス溜め⑬に一定量入れ，そのあとバルブ V₁，V₂ を開いて反応器内に導入された。フッ素圧は圧力計⑨で測定した。圧力計はトリフロクロロエチレン樹脂の管に水銀を入れ，フッ素が水銀に直接ふれないように水銀の上に約 30 mm のダイフロイル^{*5}の層をつくりセパレーターとして用いた。また，生成物の窒素雰囲気での分解挙動を示差熱分析^{*6}で，構造について粉末 X 線回折と顕微鏡観察によって検討した。

3 結果および検討

3.1 フッ素化反応の熱重量変化

黒鉛のフッ素化開始温度を調べるため，フッ素圧 100 と 200 mmHg について，室温から 600°C までの温度範囲で，昇温速度 1°C/min で昇温し，黒鉛の重量変化からフッ素化の度合を測定した。結果を図 2 に示す。反応率は黒鉛に対するフッ素含量百分率で示した。したがって炭素とフッ素の組成比 (C:F) が 1:1 であれば理論的にフッ素含量は 158.3% となる。いずれのフッ素

図 2 黒鉛のフッ素化反応の熱重量変化

圧の場合も 380°C 前後で測定可能な重量増加を観測した。無定形炭素，石油コークスが 200°C 以下で⁵⁾，人造黒鉛が 300°C 前後で反応し始める事実と照合すると，試料炭素の履歴や構造がフッ素との反応性に著しく影響を与えることがわかる。

3.2 反応速度曲線

反応温度を 400~500°C の範囲のある温度に設定し，フッ素圧が 20, 50, 100 および 200 mmHg の場合の反応速度に及ぼす温度とフッ素圧の影響について測定した。フッ素圧 20 mmHg における温度の影響を図 3 に，438°C におけるフッ素圧の影響を図 4 に示す。測定値はおおの条件で 2~3 回実験しその平均値で

図 3 黒鉛のフッ素化におよぼす温度の影響
(フッ素圧 20 mmHg) 図 4 黒鉛のフッ素化におよぼすフッ素圧の影響
(反応温度 438°C)

*3 燃焼法により灰分測定を行ない，不純物は発光分光分析によって Si, Ca, Fe の化合物が主成分である事を確かめた。

*4 アメリカ，マチソン社製。

*5 ダイキン社製，トリフロクロロエチレン低重合物。

*6 島津高温マイクロ示差熱分析装置。

示したが、ばらつきは反応率にして 1% 以下であった。図 3 から判断して反応速度曲線（以下 TGC*7 と略す）を 4 つの領域に分けて検討した。400°C 付近の TGC に顕著に現われているが、フッ素ガス導入とともに直ちに 3~4% の重量増加があり、その後重量増減の観測されない領域、この領域は温度に著しく影響され、温度上昇とともに消滅し 500°C の反応ではほとんど観測されなくなる。その後、反応率は 50% 付近に至るまで時間とともに直線的に増加するが、約 10% のところで勾配に変化が現われる。この break は 450°C, 200 mmHg (図 4 参照) 以上の条件下ではもはや観測されなくなる。この break のところで領域を分けた。さらに反応が進むと重量増加率は減少しフッ素含量は一定値に近づく。以上の事から図 5 に示すように、反応の領域を分けた。図 3, 4 の比較から生成物のフッ素含量はフッ素圧よりも反応温度に著しく影響することがわかる。フッ素含量を微量元素分析より求めた結果、450°C 以下で生成したフッ化黒鉛では重量増加の値とほぼ一致したが、500°C で得たものについては元素分析の方が高い値を示した。また 500°C, 100 mmHg 以上の圧力ではフッ素ガス導入とともに試料温度は急激に上昇し 600°C に達した。それ以下の条件では反応初期に観測される試料の温度上昇は 1~3°C であった。これらの事実、高温ではフッ素化が急激に進む結果試料温度が急上昇し、生成したフッ化黒鉛が不均化反応を起し分解するためと考えられる。

図 5 反応速度曲線

ここに C* は分解反応により生じた無定形炭素で、即座にフッ素と反応しガス生成物を生ずる。

つぎに TGC の検討のため、反応率 25% の時の反応時間を 1 としてノルマライズした場合の反応率と相対時間の関係を求めた。結果を図 6 に示す。その結果、反応率が 10% 付近から 50% 前後に至る間でおおの TGC はよく一致し直線関係を得た。この事実は温度圧力のいかにかわらず、領域 III では同じ反応機構であることを示し、この直線の勾配からおおの条件下での反応速度を求めることができる。結果を表 1 に示し、各フッ素圧下における反応速度の対数と反応温度の逆数との関係を図 7 に示す。

図 7 からわかるように、450°C 以下では各プロットはほぼ平行な直線関係を示し、それ以上の温度では不均化反応が起こるため直線からはずれる。図 7 より反応速度とフッ素圧との関係を求め領域 III における反応速度式を実験的に求めた。反応速度とフッ素

図 6 ノルマライズした反応速度曲線
(フッ素圧 20 mmHg)

表 1 黒鉛とフッ素の反応速度*

フッ素圧 (mmHg)	温度 (°C)	速度 (wt%/min)	フッ素圧 (mmHg)	温度 (°C)	速度 (wt%/min)
20	500	3.44	100	450	1.98
	453	1.53		438	1.26
	437	0.80		434	1.00
	421	0.45		418	0.55
	401	0.20		400	0.28
50	500	3.80	200	454	2.89
	455	2.10		438	1.45
	437	1.00		434	1.34
	423	0.60		418	0.78
	400	0.24		400	0.35

* 反応速度は 1 分間あたりの重量増加率で示した。

図 7 温度と反応速度の関係

圧の 1/2 乗をプロットすると図 8 となり、直線関係にある。フッ素圧を P 、速度定数を K 、反応率を w *8 とすれば、領域 III での反応速度 dw/dt は次式で与えられる。

$$\frac{dw}{dt} = KP^{1/2} + C$$

ここに C は反応温度により異なる定数で、領域 I および II の評価との関連で説明されよう。図 8 の直線の勾配は各フッ素圧下における速度定数を与えるから、これをアレニウスプロットして図 9 に示し、その勾配から活性化エネルギーを求め $37.0 \pm 0.3 \text{ kcal/}$

*7 Thermal Gravimetric Curve.

*8 重量増加率, wt%.

図 8 反応速度とフッ素圧の関係

図 9 反応速度定数と温度の関係
(アレニウスプロット)

mol を得た。

3.3 示差熱分析 (DTA)

領域 I, II の内容を検討する意味で、反応率の異なる二、三の生成物について DTA によって比較した。昇温速度 10°C/min, 窒素気流中で試料量 6~8 mg の条件における示差熱曲線を図 10 に示す。フッ素化の進んだ試料では 520~530°C で分解し始めるが、反応率 10% で反応を中止した試料では 330°C 付近と 400°C 付近にも発熱が観測された。この事実から I, II の反応領域では完全な共有結合を形成するまでの吸着状態や反応の中間生成物の存在が考えられる。

4 考 察

反応速度曲線を四つの領域に分けて検討したが、一般に固体とガスの反応では大きく分けて次の 5 つの過程を考えることができる。(1) 固体表面へのガスの拡散, (2) 固体表面へのガス分子の吸着, (3) 吸着分子の解離と活性錯合体の生成, (4) 活性錯合体から固体またはガス状生成物の生成, (5) ガス状生成物の脱着と拡散である。この内 450°C 以下でのフッ素化ではガス状生成物は無視できる。さて、生成物の X 線回折から、黒鉛のフッ素化においては、黒鉛と臭素の反応にみられるような黒鉛層間距

図 10 示差熱分析曲線

離の連続的な変化は観測されず、フッ素化にともなって黒鉛の (002) 回折強度が減少するとともに、フッ化黒鉛による新たな回折線が現われる。また顕微鏡観察によって黒鉛粒子表面からフッ化黒鉛層が成長していることが認められた。これらの事実は、フッ素化は黒鉛表面から化学量論的に一種の黒鉛層状化合物を生成しながら進行することを意味している。Hennig ら⁷⁾ は黒鉛結晶の酸素による酸化反応速度を詳しく検討し、反応速度は黒鉛層面に対し直角方向の反応よりも平行方向の反応はるかに速いことを報告している。これらの事実から黒鉛粒子のフッ素化のモデルを検討した。黒鉛粒子を同一半径 r_0 をもった厚み h の円板状と仮定し、反応は黒鉛の層平面に平行の方向が支配的に起こると考え、Jander⁸⁾ の造膜反応のモデルを修正⁹⁾ して次式を得る。

$$[1 - (1-x)^{1/2}]^n = kt$$

ここに x は C:F が 1:1 の時を 1 とした時の反応率、 k は速度定数、 n は律速過程により異なる定数で、境界層反応なら $n=1$ 、拡散なら $n=2$ となる。ノルマライズされた反応速度曲線に適用し、 $\log [1 - (1-x)^{1/2}]$ と $\log t^*$ のプロットから図 11 を得る。

7) G. H. Hennig, "Chemistry and Physics of Carbon Vol. 2", Edited by P. Walker, Jr. Marcel Dekker, Inc., New York (1966) p. 1.

8) W. Jander, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 163, 1 (1927).

*9) Jander の球状モデルでは $[1 - (1-x)^{1/3}]^n = kt$ で与えられている。円板状試料で面に直角方向の反応を無視すると、

i) 被膜内拡散律速の場合

生成被膜の厚みの変化率で速度を表わすと

$$d\delta/dt = k_1 \Delta c_g / \delta \quad (1)$$

Δc_g : 生成被膜両側の反応ガス濃度差

δ : t 時間後の生成被膜の厚み

$$\text{また反応固体の体積} = 2\pi h(r_0 - \delta)^2 \quad (2)$$

$$\text{変化率を } x \text{ とすると } = 2\pi r_0^2(1-x) \quad (3)$$

$$(2), (3) \text{ より } \delta = r_0/h^{1/2}[1 - (1-x)^{1/2}] \quad (4)$$

(4) を (1) に代入して積分すると

$$[1 - (1-x)^{1/2}]^2 = k_2 t \quad (5)$$

を得る。

ii) 表面反応律速の場合、反応表面積の変化率で速度を表わすことができ、同様にして

$$[1 - (1-x)^{1/2}] = k_3 t \quad (6)$$

を得る。

図 11 $\log [1 - (1 - x)^{1/2}] \sim \log t^*$ の関係

ここに t^* は相対時間である。図より領域Ⅲの部分で直線関係が得られ、その勾配はほぼ 1 に等しい。よって領域Ⅲでの反応の律速は未反応黒鉛表面での反応であると考えられ、この領域の活性化エネルギー、 $37.0 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ がフッ素分子の解離エネルギー、 37.7 kcal/mol とほとんど一致していることから、この領域の律速過程は (3), (4) の過程と考えるのが妥当となる。さらに示差熱分析結果から明らかなように領域Ⅲの反応で C-F 共有結合ができるまでに C...F で示されるような結合の遷移状態の存在が予想され、このことは渡辺⁹⁾ がアルミニウム電解、フッ素電解の際の炭素陽極の挙動を調べ、炭素とフッ素の結合におい

て $(\text{C}-\text{F})_n$ -I 型、II 型のあることを推論している事実とも一致する。なお領域 I, II において黒鉛へのフッ素の吸着過程、領域 IV についてはフッ素ガスの応表面への拡散かの問題として残るが、これについては後報で詳しく報告する。また、反応性は炭素材の構造や結晶性によっても、フッ素ガスの希釈ガスによっても影響することが予想されるので、これらについても今後検討する予定である。

5 結 言

本報では、天然黒鉛とフッ素の反応機構について速度論的に考察した。天然黒鉛は 380°C 以上でフッ素と反応し、生成物のフッ素含量は反応温度に著しく影響されること、反応速度はフッ素圧の $1/2$ 乗に比例することがわかった。そして反応の律速段階は表面反応過程で、その活性化エネルギーはフッ素分子の解離エネルギーにはほぼ一致した。反応は黒鉛結晶の層面に平行方向に進み、化学量論的組成の化合物を黒鉛表面から生成すると考えられ、CF の共有結合を形成するまでに遷移状態を経ると推定された。

本研究にあたり適宜御指導を頂いた工業化学教室中西浩一郎助教授、熱天秤の試作で多大の援助を頂いた日本原子力研究所東海研究所の岩崎又衛氏、また研究費の一部を御援助頂いた日本カーボン株式会社に厚く御礼申し上げます。

9) 渡辺, 加藤, 木村, 電気化学, 37, 274 (1969).

フッ素金雲母 $[\text{F}_2\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})]$ -バリウム雲母 $[\text{F}_2\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})]$ 系固溶体の熱膨張

(昭和 46 年 2 月 10 日 受理)

北 島 罔 夫^{*1}

フッ素金雲母 $[\text{F}_2\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})]$ -バリウム雲母 $[\text{F}_2\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})]$ 系の固溶関係を主に X 線的方法で研究し、この系は完全固溶系をなし、 $\text{F}_2\text{K}_x\text{Ba}_{0.5(1-x)}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ 雲母が生成することが明らかとなった。この固溶体の固溶の割合と熱膨張率、間隔、比重との関係を調べて次の結果を得た。

- 1) 高温 X 線回折による熱膨張測定の結果、バリウム雲母含有量が多くなるにつれ熱膨張率が小さくなり、各方向ともバリウム雲母ではフッ素金雲母のおよそ半分となった。特に劈開面へ垂直方向の熱膨張は、バリウム雲母の固溶が進むにつれ一次関数的に小さくなり、 $\alpha_{800^\circ\text{C}} = 1.38 - 0.88(1-x) (\%)$ に従って変化した。ここで x はフッ素金雲母のモル分率。
- 2) バリウム雲母の固溶量が多いものほど格子が縮み、端物質間での a 軸、 b 軸、 c 軸長の変化率はそれぞれ約 0%, 0.6%, 1.1% であった。この格子長の変化率は結合強度の順に対応し、フッ素金雲母における結合強度の強い方向ほど小さい。
- 3) バリウム雲母の固溶量が多くなると比重は実験式 (S. G.) $\approx 2.85 + 0.25y$ にしたがって増大する。ここで y はバリウム雲母の含有モル分率。実測比重は計算比重よりも若干低い値を示す。

1 緒 言

フッ素金雲母の同像置換体であるいわゆるバリウム雲母 $[\text{F}_2\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})]$ の合成についてはすでに大門¹⁾の研究があり、光学的性質、比重等が測定されている。これまでにこのバリウム雲母とフッ素金雲母 $[\text{F}_2\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})]$ の固溶関係を検討した報告がないので、当報告はこの関係を明らかにした。

ここでは本系が完全固溶系をなし任意の $0 \leq x \leq 1$ をもった $\text{F}_2\text{K}_x\text{Ba}_{0.5(1-x)}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ 雲母がほぼ理想的に生成することを示し、同時に固溶体の熱膨張率を高温 X 線回折法²⁾により測定した結果を報告する。熱膨張の測定は最高 920°C まで行ない、フッ素金雲母中の 12 配位位置のカリウムイオンをバリウムイオンで置換した場合の影響を結晶構造と関連させて検討した。

高温 X 線回折法で固溶による熱膨張率変化を検討することはしばしば行なわれるが、あつかわれる物質は単純な化学組成をもつ酸化物系³⁾が多いようである。熱膨張は結晶構造との関連性が大いなので、高温 X 線回折法で得られたデータは結晶内部の原子

*1 Kunio KITAJIMA 信州大学工学部合成化学科：長野市若里。

1) 大門信利, 工化, 55, 696 (1952).

2) 仁田 勇, “X 線結晶学(上)”, 丸善 (1959) p. 438.

3) H. P. Kirchner, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 379 (1969).