直接フッ素化処理による黒鉛粉体の表面改質

(1992 年 12 月 4 日 受理)

鄭 容 宝*・渡 辺 信 淳・井 戸 川 浩 幸**・若 田 昌 志*

黒鉛粉体を室温下でフッ素化処理すると、水に対する分散安定性が著しく向上した。水蒸気吸着測定および電位測定から、その原因はフッ素化処理により黒鉛粒子の親水性が増加し、さらに粒子間の電気的反発力が増加するためであることがわかった。また、XPS 分析から、フッ素化処理した黒鉛粒子表面にはイオンの炭素-フッ素結合が形成されていることが判明した。

1 緒 言

黒鉛粉体は、導電性、伝熱性、耐熱性、耐食性、潤滑性などに優れた性質をもち、その応用は極めて広範で、単独またはプラスチック、ゴム、樹脂、粘土、油、金属など様々な材料と混合・複合化され、多くの分野で利用されている¹⁾。

このような黒鉛複合材料の特性は黒鉛粒子の分散状態およびマトリックスとの親和性に大きく依存するといわれている。黒鉛粒子は一般に極性の高い樹脂、粘土および金属などのマトリックス中への分散性・親和性に乏しく、これら複合材料の特性を最大限に発揮するためには、黒鉛表面の改質が重要となる²⁾。炭素材料の表面改質としては、液相あるいは気相での酸化、プラズマ処理、種々のポリマー被覆、炭化ケイ素被覆などが知られている^{2)~5)}。

近年、フッ素ガスの高い電気陰性度を利用して、有機材料、無機材料、高分子材料など様々な材料の表面処理^{6)~10)}が行われているが、最近、著者らは炭素材料をフッ素ガスで処理することにより表面の親水化を行うことができることを見いだした¹¹⁾。

そこで、この極めて簡単な処理方法としてのフッ素化処理を比較的表面処理の難しい黒鉛粉体に適用し、黒鉛粒子の水系での分

散性について調べ、さらに粒子の表面特性(窒素ガス吸着、水蒸気吸着および電位)および化学結合様式(XPS 分析)の変化を現象的にとらえ、その有用性を検討した。

2 実 験

2.1 試料

試料に用いた黒鉛粉体は、Lonza 社製の人造黒鉛 LGV-1988 で、平均粒子径は $2\mu\text{m}$ 、BET 比表面積は $14.6\text{m}^2/\text{g}$ であった。黒鉛粉体を 110°C で 24 時間乾燥させた後、フッ素化処理に供した。

2.2 フッ素化処理

フッ素化処理に用いた装置は既報¹¹⁾と同様のものである。試料をニッケル製反応皿に入れ、反応管内に挿入した後、反応系内を真空排気した。次に、フッ素圧が、それぞれ 10, 50, 100 および 300 mmHg になるように反応管内にフッ素ガスを導入し、これらの圧力で 10 分間保持し、室温で反応を行った。反応終了後、フッ素ガスを排気し、窒素ガスを導入して、試料を取り出し、蒸留水で十分に洗浄し、真空中で乾燥した。以下、この試料をフッ素化処理試料とした。

2.3 分散安定性の評価

2.3.1 沈降状態の観察：未処理およびフッ素化処理試料をそれぞれ 0.2 g 秤量して沈降管に入れ、蒸留水を加えて全量 50 ml とした。これらを超音波にて十分に分散した後、振とうかきまぜて静置し、沈降状態の経時変化を観察した。

2.3.2 沈降速度の測定：前項と同様の処理で得られた各試料の分散液を石英セルに注ぎ、光透過率の時間変化を記録した。装置は、遠心沈降式粒度分布測定装置(島津製作所製 SA-CP 3)を用い、自然沈降モードを作成した。

2.3.3 分散/凝集状態の観察：前項の分散液を清浄なガラスプレート上に滴下し、粒子の分散および凝集の状態を光学顕微鏡により観察した。

2.4 表面特性の評価

2.4.1 窒素ガスおよび水蒸気吸着：黒鉛粉体のフッ素化処理による表面特性の変化を窒素ガスおよび水蒸気吸着により評価した。装置として、窒素ガス吸着には日本ベル(株)製 BELSORP 28 SA、水蒸気吸着には同社製 BELSORP 18 を用いた。窒素ガス

財団法人応用科学研究所, 606 京都市左京区田中大堰町 49

* 三菱鉛筆株式会社 研究開発センター, 375 藤岡市立石 1091

- 1) 石川敏功, 長沖 通, “新炭素工業”, 近代編集社(1980).
- 2) 持田 勲, “炭素材の化学と工学”, 朝倉書店(1990), p. 216.
- 3) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, “炭素繊維”, 近代編集社(1983), p. 218.
- 4) 小島 昭, 大手丈夫, 大谷杉郎, 太田道也, 栗原英也, 大友英二, 炭素, 136, 2(1989).
- 5) 小島 昭, 大谷杉郎, 中村恒一, 古川 茂, 大手丈夫, 栗原英也, 炭素, 136, 9(1989).
- 6) 渡辺信淳, 竹中啓恭, 木村正次郎, 日化, 1975, 1655.
- 7) 渡辺信淳, 竹中啓恭, 木村正次郎, 日化, 1979, 1027.
- 8) 渡辺信淳, 川口俊夫, 喜田 康, 日化, 1978, 1082.
- 9) 渡辺信淳, 東原秀和, 表面, 19, 502(1981).
- 10) R. J. Lagow, J. L. Margrave, *Polym. Lett. Ed.*, 12, 177(1974).
- 11) Y. Chong, H. Ohara, *J. Fluorine Chem.*, 57, 169 (1992).

あるいは水蒸気吸着測定は試料を吸着容器中で真空脱気処理した後、所定の窒素ガス圧あるいは水蒸気圧における窒素あるいは水の平衡吸着量を容量法により測定し、吸着等温線を求めた。

2.4.2 ζ電位：未処理およびフッ素化処理黒鉛粒子の水中のζ電位を超音波振動方式¹²⁾¹³⁾のζ電位測定装置（PenKem社製ζ電位測定装置 System 7000）を用いて測定した。それぞれの試料 10 g を 10^{-2} mol/l の塩化ナトリウム水溶液 270 g に添加し、超音波で十分に分散した後、測定セルに注ぎ入れた。これらの分散液に 1 mol/l 塩酸あるいは 1 mol/l 水酸化ナトリウムを滴下しながら、ζ電位の pH 変化を調べた。

2.5 X線光電子分光分析

黒鉛粉体のフッ素化処理による表面の化学組成の変化をX線光電子分光分析（XPS）により調べた。XPS スペクトルの測定は、X線源として Mg K α 線を用いたX線光電子分光分析装置（島津製作所製 ESCA-750）で行った。結合エネルギーは、試料に蒸着された金の 4f 電子の結合エネルギーを 83.8 eV として補正した。

3 結果および考察

3.1 フッ素化処理黒鉛粉体の分散安定性

フッ素化処理直後の未洗浄の黒鉛粉体を蒸留水に分散すると、遊離フッ素のために水は強い酸性（pH 3~4）を示し、このとき分散安定性は、未処理の黒鉛粉体と比較してそれほど改善されず、フッ素化処理の効果は少なかった。そこで、フッ素化処理した黒鉛粉体を遊離フッ素が完全に除去するまで蒸留水で洗浄し、真空中で乾燥した。以下、この試料をフッ素化処理試料とし、水に対する分散安定性について検討した。

未処理およびフッ素化処理試料を蒸留水（pH=6）に分散し、粒子の沈降状態の経時変化を観察し、その様相を図1の写真で示す。20分後、未処理試料（以下、試料Aという）はすでにほとんど沈降したが、いずれのフッ素化処理試料もまだ懸濁状態にあった。1時間後、試料Aの上澄みは透明になり、粒子は完全に沈降した。また、処理圧 10 mmHg の試料（以下、試料Bという）もほとんど沈降した。これに対して、処理圧 50, 100 および 300 mmHg の試料（以下、試料 C, D および E という）はまだ懸濁状態にあり、3時間後、試料Bは完全に沈降したが、試料 C, D および E は依然として懸濁状態にあった。

さらに、それぞれの試料の分散液の光透過率の時間変化を調べ、沈降速度を比較した結果を図2に示す。試料Aは、すぐに粒子が沈降し、20分ほどで上澄み部分もほとんど透明になった。これに対して、試料 C, D および E は、粒子の沈降が遅く、長時間懸濁状態を保つことがわかった。

分散液中の粒子の状態を光学顕微鏡で観察すると、試料Aは凝集して数十 μ m の凝集粒子を生じ、さらにそれらの凝集粒子が付着し合って、数百 μ m にもおよぶ巨大な塊状粒子に成長していく様子が観察できた。これに対して、試料 C, D および E の場合、粒子はほとんど凝集せず個々に存在していた。図3には、比較のために試料AとDの分散/凝集状態を写真で示す。

粒子が凝集して大きな塊状粒子になると、沈降速度は非常に増

20min

1h

3h

A B C D E

Fig.1 Effect of direct fluorination on the dispersion stability of graphite particles in water

A : Graphite particles, B : Fluorinated graphite particles treated at 10 mmHg, C : Fluorinated graphite particles treated at 50 mmHg, D : Fluorinated graphite particles treated at 100 mmHg, E : Fluorinated graphite particles treated at 300 mmHg

大する。この結果から図2における沈降速度の差は、粒子の分散/凝集のためであることがよく理解できる。また、こうした大きな塊状粒子が沈降するとき、沈殿物はかさ高くなる。一方、個々の粒子が凝集せず自然に沈降するとき、粒子は密に詰まって沈殿物の体積は小さい。図1のすべての分散液は、2~3日後には完全に沈降し、このときの沈殿物の体積は、それぞれ試料 A : 5.7 ml, 試料 B : 4.0 ml, 試料 C : 3.5 ml, 試料 D : 3.0 ml, 試料 E : 2.8 ml で、試料Aの沈殿物がもっともかさ高であった。

これらの結果から、フッ素化処理によって、黒鉛粒子は水中で凝集しにくくなり、長時間懸濁状態を保つことがわかった。

12) B. J. Marlow, D. Fairhurst, *Langmuir*, 4, 611(1988).

13) R. W. O'Brien, B. R. Midmore, A. Lamb, R. J. Hunter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 90, 301(1990).

Fig. 2 Sedimentation rate for dispersion of graphite particles and various fluorinated graphite particles

A : Graphite particles, B : Fluorinated graphite particles treated at 10 mmHg, C : Fluorinated graphite particles treated at 50 mmHg, D : Fluorinated graphite particles treated at 100 mmHg, E : Fluorinated graphite particles treated at 300 mmHg

3.2 フッ素化処理黒鉛粉体の表面特性

前述したように、黒鉛粉体をフッ素化処理すると、水に対する分散安定性が著しく向上することがわかった。ここでは、窒素ガス吸着測定、水蒸気吸着測定および電位測定から評価される表面特性の変化と分散性との関係について考察する。

3.2.1 窒素ガスおよび水蒸気吸着測定による黒鉛粒子表面のキャラクターゼーション：窒素分子は粉体表面を均一におおう吸着質であり、窒素ガスの吸着等温線から粉体の表面積を求めることができる¹⁴⁾¹⁵⁾。未処理およびフッ素化処理黒鉛粉体の窒素ガス吸着量を測定し、吸・脱着等温線を作成した結果を図4に示す。これらの等温線は、すべての相対圧領域で重なっており、フッ素化処理によって黒鉛粒子の表面積は変化しないと考えられる。また、これらの等温線の吸・脱着にはヒステリシスが見られないことから、黒鉛粒子には細孔も存在しないといえる。窒素ガス吸着等温線から BET プロット¹⁶⁾をとり、BET 比表面積を求めると、どの試料もおおよそ $15 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。

一方、水分子は粉体表面の親水性サイトに優先的に吸着する特異な吸着質であり、水蒸気吸着等温線と粉体の表面積から、粉体表面の親水性・疎水性を定量的に評価することができる¹⁴⁾¹⁵⁾。図5には未処理およびフッ素化処理黒鉛粉体の水蒸気吸着等温線を示す。ここで、縦軸は単位窒素面積当たりの吸着水分子の個数 ($\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$) で表している。図から、フッ素化処理試料の方が未処理試料より水蒸気吸着量が多く、フッ素化処理によって黒鉛粒子はより親水的になることがわかった。また、相対圧 0.1~0.35 の範囲で BET プロットをとり、単分子吸着量から黒鉛粒子表面の親水性サイト数を概算¹⁴⁾すると、未処理試料は $1.5 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ 、フッ素化処理試料 C, D および E は、それぞれ 2.5, 2.0 および

Fig. 3 Dispersion of graphite particles (Sample A) and fluorinated graphite particles (Sample D) in water

$2.5 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ となり、フッ素化処理により黒鉛粒子表面の親水性サイトはおおよそ 1.5 倍増加することがわかる。

3.2.2 黒鉛粒子の電氣的反発：分散液中の未処理およびフッ素化処理黒鉛粒子の電氣的反発力を比較するために、超音波振動法¹²⁾¹³⁾によるζ電位測定を行った。それぞれの試料を 10^{-2} mol/l の塩化ナトリウム水溶液中に分散し、 1 mol/l 塩酸あるいは 1 mol/l 水酸化ナトリウムを滴下しながら、ζ電位の pH 変化を調べ、その結果を図6に示す。

未処理試料の場合、等電点が pH 7 付近にあり、酸性側では正帯電、塩基性側では負帯電であった。このことは、未処理試料の電位決定イオンが H^+ イオンと OH^- イオンであることを示唆する。一方、フッ素化処理によって黒鉛粒子の等電点は pH 3 付近にまで移動し、塩基性領域では未処理試料に比べてより大きな負

14) 直野博光, 白曼雅子, 表面, 29, 362(1991).

15) 直野博光, 粉体工学会誌, 28, 34(1991).

16) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309(1938).

Fig. 4 Adsorption isotherms of nitrogen gas at 77 K on graphite particles (Sample A, ○: adsorption, ●: desorption) and fluorinated graphite particles (Sample D, □: adsorption, ■: desorption)

Fig. 6 pH dependence on zeta potential of graphite particles (●: Sample A) and fluorinated graphite particles (○: Sample D) in 10^{-2} M NaCl solutions

Fig. 5 Adsorption isotherms of water vapor at 25 °C on graphite particles (●: Sample A) and various fluorinated graphite particles (○: Sample C, □: Sample E)

電荷を持つことがわかった。これは、フッ素化処理により黒鉛粒子表面にはイオンのなフッ素が導入されるためであると推定される。

また、未処理試料の分散液の pH を酸性側 (pH=4) あるいは塩基性側 (pH=12) にしたとき、粒子は凝集し、すぐに沈降した。それに対して、フッ素化処理試料の分散液は、広範囲の pH (4~12) で、粒子は凝集せず、安定に分散した。

以上の結果から、黒鉛粉体をフッ素化処理すると水に対する分散安定性が向上したのは、黒鉛粒子の親水性の増加および粒子間

Fig. 7 Changes of atomic ratio O/C and F/C of graphite particles treated by direct fluorination

の電氣的反発力の増加にあると考えられる。なお、フッ素化処理直後の黒鉛粉体を水に分散したとき、分散安定性がそれほど改善しなかったのは、遊離フッ素のために分散液の pH が等電点付近 (pH~3) まで低下したためであると考えられる。

3.3 フッ素化処理黒鉛粉体の表面化学組成

フッ素化処理による黒鉛粉体の表面化学組成の変化を知るために、XPS 分析を行った。 C_{1s} 、 F_{1s} および O_{1s} の XPS スペクトルを測定し、それぞれのピーク面積から F/C および O/C の原子比を求め、その結果を図 7 に示す。O/C はフッ素化処理を行っても、ほぼ 0.05 と一定であるが、これに対して、F/C はフッ素化処理によって、0 から 0.08 まで増加している。

未処理試料およびフッ素化処理試料の C_{1s} および F_{1s} の XPS スペクトルを図 8 および図 9 に示す。それぞれの C_{1s} スペクトルは、284 eV 付近にピークを持ち、同様な波形を示した。さらに、X 線回折の結果では、(002) 回折線に変化がなく、共有結合

Fig. 8 XPS spectra of C_{1s} of fluorinated graphite particles

A : Graphite particles, B : Fluorinated graphite particles treated at 10 mmHg, C : Fluorinated graphite particles treated at 50 mmHg, D : Fluorinated graphite particles treated at 100 mmHg, E : Fluorinated graphite particles treated at 300 mmHg

Fig. 9 XPS spectra of F_{1s} of fluorinated graphite particles

A : Graphite particles, B : Fluorinated graphite particles treated at 10 mmHg, C : Fluorinated graphite particles treated at 50 mmHg, D : Fluorinated graphite particles treated at 100 mmHg, E : Fluorinated graphite particles treated at 300 mmHg

性フッ化グラファイト ($(CF)_n$, $(C_2F)_n$) に見られる 15° (2θ) 付近のピークもまったく認められなかった。この結果から、炭素-フッ素層間化合物は生成しておらず、反応は表面のみと考えられる。一方、フッ素化処理試料の F_{1s} スペクトルは、それぞれ 687~688 eV にピークを持つ、幅広いスペクトルを与える。通常、 $(CF)_n$ および $(C_2F)_n$ のような共有結合性化合物は、それぞれ 689.6 および 689.3 eV¹⁷⁾ と高エネルギー側にピークをもち、電荷移動型層間化合物 (C_xF) は 686~687 eV¹⁷⁾ と低エネルギー側にスペクトルを与える。このことより、黒鉛粒子表面には電荷移動型のイオニックな炭素-フッ素結合が形成されていると考えられる¹⁷⁾⁻²¹⁾。したがって、こうした結合の形成によって黒鉛粒子表面は極性を持つようになり、水に対する分散安定性が向上したと考えられる。

17) 中島 剛, 炭素, 145, 295(1990).

18) 東原秀和, 菅沼茂明, 沖野不二雄, 炭素, 150, 328(1991).

19) H. Touhara, K. Kadono, N. Watanabe, J.-J. Braconnier, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1071(1987).

20) J. Blinowski, N. H. Hau, C. Rigaux, J. P. Vieren, R. Toulles, G. Furdin, A. Herold, J. Mellin, *J. Phys.*, 41, 47(1980).

21) I. Ohana, I. Palchan, Y. Yacoby, D. Davidov, H. Selig, *Phys. Rev.*, B 38, 12627(1988).

4 結 論

黒鉛粉体の新しいフッ素化処理法を検討し、水に対する分散性という観点から、その効果を調べた。

黒鉛粉体を室温下でフッ素化処理すると、黒鉛粒子は水中で凝集しにくくなり、分散安定性が向上することがわかった。水蒸気吸着測定およびζ電位測定の結果から、分散安定性の増加の原因として黒鉛粒子の親水性の増加と粒子間の電気的反発力の増加が示唆された。また、XPS 分析から、フッ素化処理した黒鉛粒子表面にはイオニックな炭素-フッ素結合が形成され、その結果として、表面が極性を帯び、水に対する分散安定性が向上したと考えられる。

本研究を遂行するにあたり、高純度フッ素ガスをご提供くださいましたダイキン工業株式会社に心から御礼を申し上げます。また、適切な助言を与えていただきました岡山大学田里伊佐雄教授ならびに武田真一氏に深く感謝いたします。また、実験に協力していただきました三菱鉛筆株式会社赤石憲司氏、同志社大学工学部学生大橋敏孝氏、水蒸気吸着測定に協力していただきました日本ベル株式会社ならびにζ電位測定に協力していただきましたセントラル科学貿易株式会社に深く感謝いたします。

The Surface Modification of Graphite Powders by Direct Fluorination

Yong-bo CHONG*, Nobuatsu WATANABE, Hiroyuki IDOGAWA*⁺
and Atsushi WAKATA⁺

*Research Institute for Applied Science ; 49, Tanaka Ohi-cho,
Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

⁺ *Research and Development Center, Mitsubishi Pencil Co. Ltd.;
1091, Tatsuishi, Fujioka-shi 375 Japan*

The changes of the surface properties of graphite powders with direct fluorination was investigated by measuring dispersion stability, water adsorption, and zeta potential. The state of the fluorine atoms on the graphite surfaces was also examined by XPS analysis.

The dispersion stability of graphite powders in water largely increased by the surface fluorination. The fluorinated graphite particles in water were not flocculated and were dispersed stably for long time.

The water adsorption and zeta potential examinations showed that the surface fluorination provided more hydrophilic graphite particles, leading to the dispersion stability. The hydrophilic surface comes from introduction of the ionized fluorine atoms according to the XPS analysis.