フッ化黒鉛被覆された安定な C_xF 型黒鉛繊維

藤本宏之、菊井康順、嘉数隆敬、森 牧彦

(平成4年8月26日受理)

Highly Stable Fluorine-Intercalated Graphite Fibers Coated with Graphite Fluoride Film

Hiroyuki Fujimoto, Yasunobu Kikui, Takahiro Kasuh and Makihiko Mori

Fundamental Research Laboratory, Osaka Gas Co., Ltd.,
6-19-9, Torishima Konohana-ku Osaka 554, Japan

The stability of fluorine-intercalated graphite fibers were improved by the surface coating of the fibers with graphite fluoride film. The preparation process of the GIC was composed of two steps. In the first step, the pitch-based graphite fibers were pre-treated with elemental fluorine at the temperature range of 300-410°C, so that the surface of the fibers were coated with graphite fluoride which has an excellent water-repency. Then, in the second step, thus surface-coated fibers were intercalated by F_2 below 100°C.

The graphite fluoride-coated GICs showed higher stability than the non-coated one from the viewpoints of the change in weight decrease and electrical conductivity as a function of exposure time to air. Furthermore, X-ray diffractions showed no decomposition of the former GICs in air. Whereas, the latter decomposed within a few days.

KEYWORDS: Fluorine, Intercalation, Graphite, Fibers.

1. 緒 言

一般に黒鉛層間化合物は、もとの黒鉛材料に比べて、一桁高い電導度を示すことが知られており、近年盛んに研究されている。しかしながら、その多くは化学的に不安定であり、空气中で直ちに分解するものが多い。例えば C_xF 型のイオン性層間化合物の場合、インターカラントであるフッ素が、空気中の水分と反応することにより分解が引き起こされると考えられる。この C_xF 型黒鉛層間化合物は、一般に黒鉛を室温からおよそ 200°C の温度範囲で微量の HF または LiF のような金属フッ化物との共存下で 1 気圧のフッ素ガスと直接接触させることにより

生成し、反応時間が長くなるほど、低ステージの化合物が得られることが知られている^{1),2)}。また近年では、HF や LiF のような触媒的作用を示す共存物質がなくても反応することも報告されている^{3),4)}。こうして得られる C_xF 型イオン性層間化合物の安定性は用いた炭素材の種類や黒鉛化度により異なるが、速いものでは数日以内に分解が起こる。

一方、共有結合性の C_xF 型層状化合物としてフッ化黒鉛 $(CF)_n$ および $(C_2F)_n$ が知られているが、これらの化合物は C_xF 型のイオン性層間化合物とは対照的に空气中で非常に安定で撥水性に優れた化合物である⁵⁾。これらの化合物の合成条件は、用いる炭素材料の結晶性により若干異なるが例えば、天然黒鉛を用いて合成する場合には約 600°C で $(CF)_n$ 、350-400°C で $(C_2F)_n$ が生成する。またその

大阪ガス(株)基盤研究所：〒554 大阪市此花区西島6-19-9

あいだの温度域では両者の混合物が生成することが知られている。

本研究では、あらかじめ黒鉛をフッ化黒鉛の生成する温度付近で数時間フッ素ガスと接触させることにより、黒鉛表面にのみフッ化黒鉛を生成させ撥水性を付与した後、100℃以下の温度でC_xF型の層間化合物の合成を行った。すなわち表面層に形成されたフッ化黒鉛の撥水性により、その内部に生成したC_xF型層間化合物の加水分解を防ぎ、空気中での安定性の向上を試みた。

2. 実 験

2.1 C_xF型層間化合物の合成

黒鉛繊維表面にまずフッ化黒鉛の被覆層を形成するために、出発黒鉛材料を300℃から410℃で数時間フッ素ガスと接触させた。実際のフッ化黒鉛の生成温度範囲は、前述のように350℃から600℃である。しかしながら、410℃以上では黒鉛とフッ素の反応速度が大きくなり、黒鉛表面にのみフッ化黒鉛を生成させることは困難になる。したがって本研究では黒鉛表面にのみフッ化黒鉛を生成させるため、410℃以下でフッ素化することにした。また350℃以下でも反応速度は非常に遅いものの黒鉛表面でのフッ素化反応は進行するため、この温度範囲でもフッ素処理を行うことにした。具体的な実験手順を以下に示す。

2800℃で熱処理されたピッチ系黒鉛繊維（長さ約50mm、直径約10μm）を約50mg、Ni製反応管に入れた後、系内を真空排気し、300~410℃の温度範囲から選ばれた一定温度(T₁)でフッ素ガスを1気圧になるまで導入し、数時間(H₁)反応させた。その後、100℃以下の一定温度(T₂)になるまで降温し、再びその温度で130~190時間(H₂)フッ素と無触媒下で反応させた。反応後、反応管内のフッ素ガスをアルゴンガスで置換し、フッ化黒鉛被

覆された黒鉛層間化合物を得た。得られた化合物の組成は、反応前後の生成物の重量変化から求めた。なお、フッ化黒鉛被覆処理の効果を調べるため、比較実験としてフッ化黒鉛の被覆処理をしないC_xF型層間化合物の合成も試みた。具体的手順は以下の通りである。

前述の黒鉛繊維を約50mg、Ni製反応管に入れた後、系内を真空排気し、70℃の一定温度でフッ素ガスを1気圧になるまで導入し、190時間反応させた。反応後、反応管内のフッ素ガスをアルゴンガスで置換し、黒鉛層間化合物を得た。

なお、以下合成されたサンプルは第1反応温度(T₁)及び反応時間(H₁)を用いて表すことにした。例えばGIC410-2の場合には第1反応温度および反応時間がそれぞれ410℃、2時間であることを示す。またフッ化黒鉛被覆を行わなかったサンプルはGIC0-0と表す。

2.2 生成物の分析及び電導度測定

一般に層間化合物は分解すると元の黒鉛構造を回復するため、X線回折測定(JEOL DX-G0-S)により、合成された層間化合物の空気中での安定性を回折パターンの経時変化より調べた。すなわち層間化合物の分解により生成する2θ=26°付近の黒鉛のd(002)回折線の有無に注目した。またフッ化黒鉛のコーティングの程度を調べるためESCA測定(Du Pont 650B SPECTROMETER)により繊維表面を分析した。デインターカレーションによる重量減少の経時変化及び電気伝導度の変化も追跡した。電導度は、4端子測定法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 生成物の組成、ステージ数および電気伝導度

Table 1にC_xF型層間化合物の合成条件、組成および合成直後の電気伝導度を示す。GIC410-2を除くすべてのサンプルはその周期距離が1.29nmの第3ステージを主とす

Table 1 Synthetic conditions, chemical compositions and electrical conductivities of fluorine-intercalated fibers.

Samples	Synthetic condition				Composition	Conductivity /S·cm ⁻¹
	1st-step Fluorine treatment		2nd-step Fluorine treatment			
	temp. (°C)	time (hr)	temp. (°C)	time (hr)		
GIC0-0	-	-	70	190	C _{13.43} F	3.45×10 ⁴
GIC300-1	300	1	70	170	C _{11.05} F	2.41×10 ⁴
GIC300-3	300	3	70	170	C _{12.94} F	2.73×10 ⁴
GIC350-3	350	3	70	190	C _{10.07} F	2.28×10 ⁴
GIC410-2	410	2	50	132	C _{2.35} F	-

Fig.1 X-ray diffraction patterns of GIC fluorine-treated at 410°C for 2 hours.

- A: just after preparation;
B: 42 days after preparation;
C: 42 days after grinding the GIC sample.

る第3, 第4ステージの混合物であり, その組成も渡辺, 中島らが報告するものと比較的良好一致を示した⁹⁾。また合成直後の電導度も元の黒鉛繊維の電導度 ($3.51 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) の6.5~9.8倍を示した。GIC410-2はその周期距離が約0.96nmの第2ステージを主とする第2, 3ステージの混合物であったが, その組成は彼らのもの ($\text{C}_{8.9}\text{F}$) に比べて大きく異なっていた。これは繊維表面にフッ化黒鉛の層が相当量生成したためにF含量が多くなったものと考えられる。このことは次節でのべるX線回折測定結果や電導度が元の黒鉛よりも低下していることから支持される。

3.2 X線回折測定結果

Fig.1にGIC410-2のX線回折パターンを示す。図中のA, B, Cはそれぞれ合成直後, 合成後空气中で42日目及び粉碎して内部を露出させた後42日経過したサンプルである。 $2\theta = 13^\circ$ 及び 42° 付近に非常にブロードなフッ化黒鉛の(001)及び(100)回折線に相当するピーク, また $2\theta = 20^\circ, 28^\circ$ 付近には黒鉛層間化合物の(002), (003)に相当するピークがみられ, フッ化黒鉛被覆された黒鉛層間化合物がこの方法で生成していることが確認された。またB, Cを比較すると, 粉碎したサンプルCでは, 繊維内部に存在する層間化合物が空气中に暴露されるため分解が進行し, 26° 付近に黒鉛の(002)回折ピークが現れていることがわかる。これに対して粉碎処理を行わなかったサンプルBでは, 合成後42日経過しているにもかかわらず, 黒鉛のピークが見られず内部の層間化合物が表面のフッ化黒鉛層に保護され安定化していることが確認された。しかしながら, このサンプルGIC410-2の電気伝導度は元

の黒鉛繊維に比べて4端子法で測定できない程度にまで低下していた。これは第1反応温度が410°Cと高すぎたためにフッ化黒鉛の生成が黒鉛表面だけでなく内部にまで進行しイオン性の層間化合物の生成が抑制されてしまったためと考えられる。このことはX線に対して干渉性を示す程度にフッ化黒鉛が生成していることから明かである。

410°Cでのフッ化黒鉛被覆処理に比べて, それ以下の温度での処理は興味ある結果を与えた。Fig.2にそれぞれフッ化黒鉛被覆を行わなかったGIC0-0及び被覆処理を行ったGIC300-1のX線回折パターンを示す。図中のA, B, Cは被覆処理を行わなかった試料(GIC0-0)の合成直後, 合成後2日目, 27日目のX線回折パターン, D, E, FはGIC300-1の合成直後, 合成後2日目, 30日後である。フッ化黒鉛被覆を行っていないサンプルでは合成して2日後に層間化合物の(004)回折線の低角側に黒鉛の(002)回折線と見られるショルダーが観察され層間化合物の分解が始まっていることが確認された。またこのショルダーは日が経つにつれ明瞭になり分解が徐々に進行することがわかる。これに対してGIC300-1ではGIC410-2の場合におけるようなフッ化黒鉛の回折ピークが観察されないにもかかわらず, 約1カ月後でも黒鉛の(002)回折線は認められず, 層間化合物の分解抑制の効果が認められた。これは, X線に対して干渉性を示さない程度の薄いフッ化黒鉛の層が黒鉛繊維表面にできているためと考えられる。このフッ化黒鉛被覆処理による効果はGIC350-3, GIC300-3でも同様であった。

3.3 ESCA測定結果

410°Cで処理したGIC410-2では, 繊維表面に生成したフッ化黒鉛の層がX線回折測定によりはっきりと確認されたが, それ以下の温度で処理したものではフッ化黒鉛の層が非常に薄く確認されなかったため, C_{1s} ESCA測定により繊維表面をより詳細に調べた。Fig.3にそれぞれ繊維表面及び粉碎し繊維内部を露出させた状態での測定結果を示す。図中のA, B, C, D, EはそれぞれGIC350-3, GIC300-3, GIC300-1の繊維表面および粉碎により内部を露出させたGIC350-3, GIC300-3である。図からわかるように第1反応条件が過酷になるほど288-289eVのC-F結合に相当するピークが増大しフッ化黒鉛被覆の程度が高くなることがわかる。また内部よりも表面層の方がその強度が強いことも確認された。

3.4 重量の経時変化

Fig.4にGIC0-0, GIC300-1およびGIC350-3の重量の経時変化を示す。図から明らかなようにフッ化黒鉛コーティングされていないものでは合成直後より重量減少が始まり, 約10日後に約4%の重量減少を示し, ほぼ一定

Fig.2 Changes in X-ray diffraction patterns of GIC samples in air.

- A: GIC0-0, just after preparation;
 B: GIC0-0, 2 days after preparation;
 C: GIC0-0, 27 days after preparation;
 D: GIC300-1, just after preparation;
 E: GIC300-1, 2 days after preparation;
 F: GIC300-1, 30 days after preparation.
 (See Table 1 for the sample labels.)

Fig.3 C_{1s} ESCA spectra of each GIC before and after grinding.

- A: GIC300-1 before grinding;
 B: GIC300-3 before grinding;
 C: GIC350-3 before grinding;
 D: GIC300-3 after grinding;
 E: GIC350-3 after grinding.
 (See Table 1 for the sample labels.)

Fig.4 Time dependence of the weight changes of GIC's in air. (See Table 1 for the sample labels.)

になった。これに対してフッ化黒鉛被覆を行ったものでは、重量減少率が少なく、約3%程度にとどまった。合成後、1カ月程度までを比較するとフッ化黒鉛被覆処理温度が高いほど、あるいは処理時間が長いほど被覆効果が明瞭であるが、それ以後は重量減少率が同程度にまでなった。約1ヶ月後の重量減少率はGIC0-0で4.7%, GIC

Fig.5 Time dependence of the conductivities of GIC's in air. (See Table 1 for the sample labels.)

350-3で3%であり、被覆処理の有無による差はわずか1.7%である。しかしながら、これら重量減少量をすべてインターカレートしたフッ素によるものとして組成変化を調べるとフッ化黒鉛被覆処理をしていないGIC0-0では、バルクの組成は $C_{13.43}F$ から $C_{24.23}F$ に変化しており、また350℃で被覆処理されたGIC350-3は、 $C_{10.07}F$ から $C_{12.99}F$ に変化した事になり、その組成変化の程度から被覆処理の効果が大きい事がわかる。

3.5 電気伝導度測定結果

Fig.5にGIC0-0, GIC300-1, GIC300-3およびGIC350-3の電気伝導度の経時変化を示す。図から明らかなようにフッ化黒鉛コーティングされていないものでは合成直後より電気伝導度の低下が始まり、約13日後には初期電導度の約0.6倍の電導度となり一定になった。この結果は重量の減少曲線および組成変化と比較的よく対応しており層間化合物の分解が始まっていることがよくわかる。X線回折結果よりフッ化黒鉛被覆を行わなかった場合、層間化合物の分解が進行することが明らかになっているにもかかわらず、重量の経時変化と同様に電気伝導度がある程度低下した後、一定になるのは、分解により表面に生成した黒鉛が内部の層間化合物を覆う形で鞘状構造

になるためであろう。

これに対してフッ化黒鉛被覆を行ったものでは、電気伝導度の経時変化が比較的小さく、層間化合物が安定であることがわかる。このことは重量減少による組成変化が比較的少ないこととも一致している。またフッ化黒鉛被覆されたGICの合成直後の電導度が被覆処理されていないものに比べて低いのは、表面が絶縁体であるフッ化黒鉛に覆われているために4端子法における測定時の電気的接触が十分に得られずに抵抗が大きくなったためであろう。

4. 結 論

以上の結果より優れた撥水性を有するフッ化黒鉛を C_F 型黒鉛繊維表面に被覆することにより、 C_F バルク層の分解が抑制され、安定化することが明らかになった。またその被覆による効果は被覆の程度が大きいほど、電気伝導度、重量減少率などの経時変化がより小さくなるようである。しかしながら、一方では被覆処理されていない層間化合物でも約10日後に重量減少、電導度の低下が認められなくなり一定となっていることから、表面よりある一定の深さまで分解して黒鉛構造を回復すれば、それが鞘状構造になり内部の層間化合物を保護し分解を防ぐことも明かとなった。

5. 参考文献

- 1) T. Nakajima, M. Kawaguchi and N. Watanabe, *Carbon* **20** (1982) 287.
- 2) T. Mallouk and N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **103** (1983).
- 3) H. Touhara, Y. Goto and N. Watanabe, *Synthetic Metals* **23** (1988) 461.
- 4) Israel Ohana, *Physical Review B*, **39** (1989) 1914.
- 5) N. Watanabe, T. Nakajima, and N. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 2029.
- 6) N. Watanabe, T. Nakajima and H. Touhara, "Studies in Inorganic Chemistry 8 Graphite Fluorides", p.243, ELSEVIER, Amsterdam (1988).