フッ化物イオン伝導体を用いた フッ素－グラファイト層間化合物の電気化学的合成

松尾 吉晃, 中島 剛, 元山 宗之*

(平成5年8月13日受理)

Preparation of Fluorine - Graphite Intercalation Compound by Electrochemical Method Using a Fluoride Ion Conductor

Yoshiaki Matsuo, Tsuyoshi Nakajima and Muneyuki Motoyama*

Division of Polymer Chemistry,
Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan

* Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture,
3-1-12 Yukihiro, Suma-ku, Kobe 654, Japan

Fluorine - graphite intercalation compound (C_xF) has been synthesized from HOPG by electrochemical method using solid electrolyte $PbSnF_4$ in a fluorine atmosphere. The compositions of the obtained C_xF samples were between stage 7+4, $C_{16.5}F$ and stage 1, $C_{2.4}F$. Fluorination was highly promoted by charging and, the fluorine content in the sample increased with increase of the charge. Two types of stage 1 bi-intercalation phases, and the in-plane superlattice with $a_0=2a_g$ and $b_0=\sqrt{3}a_g$ were observed for stage 1, $C_{2.4}F$, for which the c-axis and in-plane structure models have been proposed. The calculated intensity of X-ray diffraction lines is in good agreement with observed one.

KEYWORDS: Fluorine, Graphite, Intercalation, electrochemical method, Fluoride ion conductor

1. 緒 言

フッ素－グラファイト層間化合物 C_xF は、フッ素濃度の大きな領域では、フッ素濃度の上昇とともに面内格子定数 a_0 が減少から増大に転じること¹⁾⁴⁾や、炭素－フッ素間の化学結合に半共有性を示すものが現れてくること¹⁾⁶⁾など、興味深い物性を示す。XPS測定における F_{1s} ピー

クはフッ素濃度の低い領域では、フッ化物イオンと同じ684.5eVに観察されるが⁷⁾、フッ素濃度の上昇に伴って結合エネルギー値は大きくなり、ステージ1化合物では炭素－フッ素結合に共有性が現れる¹⁾⁶⁾。炭素－フッ素結合にイオン性結合が支配的であるステージ2以上の化合物では、フッ素濃度の増加に伴ってホストグラファイトの炭素－炭素結合距離、即ち面内格子定数が減少し⁵⁾、通常のアクセプター型グラファイト層間化合物と同じ傾向を示す。炭素－炭素結合距離の減少はホストのグラファイトから電子が引き抜かれることによって生じる。アルカリ金属のグラファイト層間化合物のように挿入物がホストグラファイトに電子を与えるドナー型化合物で

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻：〒606-01 京都市左京区吉田本町

* 兵庫県立工業試験所：〒654 神戸市須磨区行平町3-1-12

は、挿入物の濃度の増加に伴って、面内炭素-炭素結合距離は増加する⁸⁾。 C_xF は、高フッ素濃度領域で炭素-フッ素結合に共有性が現れるとはいえ、その構造、化学結合は、高温での直接フッ素化によって得られるフッ化黒鉛とは異なっており⁹⁾、アクセプター型グラファイト層間化合物に分類されている。この C_xF は100℃以下の低温におけるフッ素ガスとグラファイトとの反応によって得られるが、フッ素は分極しにくいいため単独でのインターカレーションは困難でフッ化物触媒の共存が必要である。 C_xF の生成機構は十分明らかとは言えないが、触媒であるフッ化物の高次フッ化物が生成し、これがグラファイト表面で電荷移動錯体を作り、引き続き分解することによって C_xF が生成するという機構が考えられている⁹⁾。 C_xF の合成はこれまで、無水フッ化水素中における反応^{1)-4),6)}、気相-固相反応^{5),6),11)-13)}、熔融 $KF \cdot 2HF$ 中(100℃)や無水フッ化水素溶液、フッ酸水溶液中(室温)におけるグラファイトの陽極酸化^{4),10),14)}などによって行われてきた。今回は、室温で $10^{-3} Scm^{-1}$ という高いフッ化物イオン伝導性を示す $PbSnF_4$ ¹⁵⁾を電解質として用いたフッ素雰囲気下での電気化学反応により C_xF の合成を行った。この電気化学反応でグラファイトのフッ素化が促進されることがわかったので、反応条件と生成物の関係及び、生成物の構造について報告する。

2. 実験

$PbSnF_4$ の合成は文献¹⁶⁾に基づき、90℃において30%のフッ化スズ水溶液に、硝酸鉛の飽和水溶液を加えることによって行い、生成物は α 相の化合物であることをX線回折測定により確認した。 C_xF の合成は、Fig.1のような反応装置を用いて行った。PTFE-PFA製のチューブを反応セルとし、フッ素ガス1気圧を満たしておく。ニッケルメッシュにより導通を取った出発物質である板状の高配向熱分解黒鉛(Highly oriented pyrolytic Graphite, HOPG, 約5mg, 4mm×4mm×0.2mm)を作用極、ニッケル板を対極とし、その間に電解質である $PbSnF_4$ をHOPGのエッジ部分が接触するように挟んだ。この時のHOPGと電解質の接触面積は約0.8mm²である。なお電解質は、粉末状のものを油回転ポンプにより真空中に引きながら300kgcm⁻²で20分間加压し厚さ0.1mmの板状に成型して用いた。反応は、室温、フッ素ガス1気圧下において行った。電流の初期値は1 μA で行うが、フッ素ガス導入による接触状態の変化や、電解質の酸化反応による分解で端子電圧が低下する場合には、なるべく多くの電流量を流すために電流値を増加(～100 μA)させた。電圧測定装置上の制限のため、反応は、端子電圧が10ボルトを越えた後に0.1 μA まで電流値を小さくしても10ボルト以下

Fig.1 Schematic illustration of electrochemical cell using $PbSnF_4$ as an electrolyte.

にならなくなった時点で終了した。このため反応時間にばらつきがあり、Table 1に示した通電量は反応時間には比例していない。生成物は電解質との接触部付近で膨張しているものも見られ、組成は均一ではない可能性があるが、平均組成のみを反応前後の重量変化から算出した。X線回折測定による構造解析では、ディフラクトメーター法によって、得られた板状の試料をそのまま測定し、また試料のエッジ部分を切り出し石英のキャピラリーに入れて、Debye-Scherrer法による測定も行った。また、構造モデルに対するX線回折の強度計算は、原子散乱因子、ローレンツ・偏り因子を考慮して行った。

3. 結果と考察

3.1 反応条件と生成物

生成物の組成をステージ数、c軸周期距離(I_c)および反応条件と共にTable 1に示す。反応時間の類似したものを、フッ素濃度の小さい順から並べた。化学的なフッ素化量の目安とするために同じフッ素ガス雰囲気での反応系で通電をする事なく行ったフッ素化では、Table 1の試料1に示すように $C_{4.6}F$ が得られた。反応時間が短く通電量の小さい場合には試料3, 4のように $C_{16.5}F$, $C_{6.1}F$ といったフッ素濃度が小さくステージ数の大きなものが得られたが、反応時間が長く通電量も大きな試料では、

Table 1 Reaction conditions and products.

No.	time(days)	charge(C/g)	composition	stage	$I_c(\text{\AA})$
1 ^{a)}	12	—	$C_{4.6}F$	1+(2)	11.73 , (9.50)
2	11	4180	$C_{3.2}F$	1+(2)	11.65 , (9.62)
3	1	1.8	$C_{16.5}F$	7+(4)	26.52 , (16.41)
4	0.3	1.7	$C_{6.1}F$	4	16.33
5	5	0.7	$C_{9.1}F$	4+(2~6)	16.30
6	7	3.1	$C_{5.1}F$	1'+(2)	10.78 , (9.53)
7	6	5.2	$C_{4.6}F$	1+(1'+2)	11.53 , (11.0, 9.55)
8	7	0.8	$C_{3.7}F$	1	11.60
9	5	8.8	$C_{3.6}F$	1+(1'+2)	11.70 , (10.8, 9.49)
10	7	214	$C_{3.3}F$	1	11.81
11	4	17	$C_{3.0}F$	1+(2)	11.98 , (9.52)
12	6	526	$C_{2.4}F$	1	11.87

a): C_xF prepared without charge

(): minor phase

フッ素濃度が大きくステージ2以下の低次ステージのものとなり、最大で $C_{2.4}F$ の組成を持つステージ1の化合物が得られた。通電を行った場合には、化学的なフッ素化反応と同時に電気化学的なフッ素化が同時に起こる。電気化学的なフッ素化によって、陰極ではニッケル電極上でフッ素ガスが電子を受け取って、フッ化物イオンとなる $1/2F_2 + e^- \rightarrow F^-$ の反応が起こり、陽極ではグラファイトから電子を引き抜く $xC \rightarrow C_x + e^-$ という反応が起こっていると考えられる。生成したフッ化物イオンは電解質中を移動した後に、酸化されたグラファイト中へ拡散していき C_xF が生成する。反応時間のほぼ同じ試料1と試料2とを比較した場合、化学的なフッ素化量が通電によって変化しないと仮定すれば、組成の違いから、電気化学的なフッ素化量はグラファイト1molあたりフッ素0.095molと計算することができる。これを電気量に換算するとグラファイト1gあたり720クーロンになるので、通電量の約17%がグラファイトの電気化学的なフッ素化に使われたことになる。試料3や4は、反応時間が極端に短いため化学的なフッ素化量、電気化学的なフッ素化量ともに少なくフッ素濃度は小さかったが、反応時間が4日以上のものでは通電を行うことによって、化学的なフッ素化のみの試料1に比べて短時間でフッ素導入量のさらに大きな試料を得ることができ、電気化学的なフッ素化がグラファイトのフッ素化を促進していることがわかる。また、実際の実験では、試料と電解質の接触状態はそれぞれの試料で一定ではないため接触抵抗の影響や、電解質の分解に消費される電気量があると考えられるため、通電量と組成の間には定量的な関係はみられなかったが、フッ素濃

度はほぼ通電量の増加とともに大きくなることがわかった。

3.2 X線回折データ

試料1, 6, 7, 12についてディフラクトメーター法によるX線回折図をFig.2に示す。いずれの試料も、ステージ1の相が主生成物である。このようなフッ素濃度の高い領域で特徴的な点はXPSの C_{1s} スペクトルに、287eV付近にシフトしたピークが見られることである¹⁾⁻⁵⁾。この結合エネルギーは、284eV付近にピークを示すフッ素とイオン性結合をした炭素よりも大きく、共有結合したときに現れる290eVよりも小さいことからフッ素と半共有性結合と呼ばれる結合をした炭素に帰属されている。半共有性結合とは、 sp^2 結合を有する平面の炭素層とフッ素の共有結合である。炭素-フッ素結合距離は約1.7Åで、炭素とフッ素が共有結合しているフッ化グラファイトで見られる通常の炭素-フッ素結合距離1.41Åより長い³⁾。また、ステージ1の相には I_c 値が、10.7Å前後のものと、11.7Å前後の異なる2種類のものがみられるが、これらについては上で述べた炭素と半共有性結合をしたフッ素の層と、イオン性結合したフッ素の層が交互に積層しているBi-intercalation構造が提案されている⁵⁾。これらは、半共有性結合したフッ素の濃度が小さく、 I_c が10.7Å程度の場合には、フッ素層が炭素層間に1層のみしか存在しない構造(ステージ1')、フッ素濃度が大きく I_c 値が11.7~12Åの場合には、Fig.3に示すように、フッ素同士が接近して、上下の炭素層に結合したフッ素が重なりを避けて2重層になる構造(ステージ1)となる⁵⁾。ここでは、これら2つの相に対応していると考えられる I_c 値が観測さ

Fig.2 X-ray diffraction patterns of C_xF prepared from HOPG.

Sample numbers are the same as in Table 1.

Fig.3 C-axis structure model for bi-intercalation phase of stage 1 C_xF .

●:almost ionically bonded fluorine atom
○,●:semi-covalently bonded fluorine atom
—:carbon layer

Table 2 X-ray diffraction data for stage 1, $C_{3.3}F$.

No.	Intensity	$1/d^2(\text{\AA}^{-2}, \text{obsd})$	$1/d^2(\text{\AA}^{-2}, \text{calcd})$	hkl
1 ^{a)}	vs	0.0287	0.0284	002
2 ^{a)}	w	0.0658	0.0640	003
3 ^{a)}	m	0.1121	0.1137	004
4 ^{a)}	vw	0.1748	0.1777	005
5 ^{b)}	m	0.2223	0.2219	100
6 ^{b)}	w	0.6647	0.6658	110

a): Observed in diffractogram,

b): Observed by Debye-Scherrer method

s: strong, m: medium, w: weak, v: very

Hexagonal, $a_0=2.451\text{\AA}$, $c_0=11.86\text{\AA}$

Table 3 X-ray diffraction data for stage 1, $C_{2.4}F$.

No.	Intensity	$1/d^2(\text{\AA}^{-2}, \text{obsd})$	$1/d^2(\text{\AA}^{-2}, \text{calcd})$	hkl
1 ^{a)}	vs	0.0287	0.0284	002
2 ^{b)}	m	0.0409	0.0413	100
3 ^{b)}	vw	0.0544	0.0549	010
4 ^{a)}	m	0.0655	0.0639	003
5 ^{a)}	m	0.1107	0.1136	004
6 ^{a)}	vw	0.1757	0.1774	005
7 ^{b)}	m	0.2211	0.2194	020, 210
8 ^{b)}	w	0.6657	0.6601	400, 230

a): Observed in diffractogram,

b): Observed by Debye-Scherrer method

s:strong, m:medium, w:weak, v:very,

Orthorhombic, $a_0=4.92\text{\AA}$, $b_0=4.27\text{\AA}$, $c_0=11.87\text{\AA}$

れ、試料6では $I_c=10.78\text{\AA}$ のステージ1'化合物、試料12では $I_c=11.87\text{\AA}$ のステージ1化合物がみられ、試料7はこれら2相の混合物であった。また、Debye-Scherrer法による回折線の測定では、Table 2に示すように試料10の $C_{3.3}F$ にはグラファイトのものと同一、六方晶系で指数付けされる $d=2.13\text{\AA}$, $d=1.23\text{\AA}$ の回折線しか見られず、これは他の試料5, 6, 7についても同様であった。しかしながら、Table 3に示すようにフッ素濃度の大きな試料12の $C_{2.4}F$ では、上記の回折線の他に、 $d=4.94\text{\AA}$ と $d=4.28\text{\AA}$ に回折線が観測された。これらはそれぞれグラファイトの格子定数 $a_g=2.46\text{\AA}$ のほぼ2倍と $\sqrt{3}$ 倍で、これらを(100)及び(010)回折線であると仮定すれば、 $d=2.13\text{\AA}$, $d=1.23\text{\AA}$ の回折線は(020), (210)と(400), (230)とに指数付けすることができるので、グラファイト面内での $2\times\sqrt{3}$ の超格子構造の存在が示唆される。これについては3.3.2節で検討する。

3.3 構造モデルとX線回折線の強度計算

3.3.1 ステージ1 $C_{2.4}F$ のc軸構造について

c軸構造では、前節で述べた二つのステージ1のBi-intercalation相のうちほぼ単一相が得られたと思われる I_c 値の大きい相について検討した。この相に対する構造モデルをFig.3に示す。ここで得られたステージ1の $C_{2.4}F$ の I_c 値はTable 1に示してあるように11.87Åである。イオン性結合をしたフッ素と炭素の結合距離はフッ素が炭素層間の中央に位置していると仮定してステージ2以上の化合物でみられるインターカレート層の厚み2.6~2.7Å^{5),11)-13),17)}と炭素層の厚み3.354Åの半分から計算される3.0Åを用いると半共有性結合をしたフッ素の存在する層の厚みは5.87Åとなる。従って、半共有性結合をしたフッ素と炭素の結合距離は、Fig.3に示してあるように、炭素-炭素の結合距離1.42Åとフッ素のファンデルワールス直径2.7Åを用いて $(5.87 - (2.7^2 - 1.42^2)^{1/2})/2$ より、1.79Åと計算される。また、半共有性結合をしたフッ素が存在する炭素層と、イオン性結合をしたフッ素が存在する層ではフッ素は同じ面内配置をしていると考え、これら2つの層でのフッ素濃度の比は2:1となる。X線回折の強度計算の結果と、実際の観測データとの比較をFig.4に示す。計算値では(002)回折線の強度がもっとも大きく、続いて(004)、(003)回折線の順であった。実際の $C_{2.4}F$ の試料ではかなり、回折線が幅広くなっており構造の乱れが大きいと考えられるので単純な比較はしにくい、やはり(002)回折線が最大強度を示している。また、(001)、(004)、(005)との強度比も良く一致しており、(003)回折線の強度が幾分大きく観測されているが、全体としては強度比を良く再現することが出

来た。

3.3.2 ステージ1 $C_{2.4}F$ の面内構造について

これまでに、 C_xF の面内超格子構造については、ステージ2や3の化合物でX線回折、電子線回折によって、 2×2 のものが、また、ステージ1の化合物について、 $2 \times \sqrt{3}$ のものが、原子間力顕微鏡により¹⁸⁾観測されている。ここでは、X線回折測定で、グラファイトの格子定数の2倍の $d=4.94\text{\AA}$ と、 $\sqrt{3}$ 倍の $d=4.28\text{\AA}$ の回折線が見られたことから、 $C_{2.4}F$ の面内構造は上記のステージ1の化合物で見られた $2 \times \sqrt{3}$ の超格子構造に類似していると考えられる。この構造は、フッ素が $4.92\text{\AA} \times 4.26\text{\AA}$ の長方形の各頂点に位置しているものであるが、ここでは、組成が $C_{2.4}F$ に近くなるように、この長方形の内部にさらにフッ素原子を配置した構造を考える必要がある。フッ素のファンデルワールス半径は、1.35Åで、炭素-炭素の結合距離が1.42Åであるため、フッ素は、すでにフッ素を配置した炭素に隣接する炭素原子には結合することができない。従って、長方形の頂点を原点にとりa軸、b軸をFig.5(b)のように定めると、フッ素を配置できる炭素原子は長方形の頂点を除いて、(1/2,0)、(1/2,2/3)、(1/4,1/2)及び(3/4,1/2)に位置するものに限られる。このうち、(1/2,0)または(1/2,2/3)にフッ素を配置した場合の計算結果では(100)の回折線の強度が0となり観測データと一致しなかった。そこで、対称性の良い、(1/4,1/2)と(3/4,1/2)の両方の炭素にフッ素を配置した構造を考えた。また、炭素層のスタッキングについては斜方晶系で指数付けされる回折データが得られたこと、1つの炭素原子には2つのフッ素が結合することはできないこと、及び、3本の直行した2回対称軸または2回反転軸(鏡面)を持つ斜方晶系構造では炭素層平面に平行な鏡面(Fig.5(a),(b)の σ_2)が存在しなければならないことから、A/B/B/AとA/A/A/Aの2種類の積層が考えられる。この時A/B/B/Aスタッキングではグラファイト層の等価でない4つの炭素は最近接炭素層のc軸方向に炭素原子のあるものと、c軸方向には炭素原子のないものに分けられ、イオン結合性のものは前者に、半共有結合性のものは後者の炭素に結合している。以上のことから構造モデルとしては $mm2$ の対称性を有するFig.5の(a),(b)のような構造が考えられる。ここで、この構造では炭素層に垂直な鏡面(Fig.5の σ_1)と平行な鏡面(Fig.5の σ_2)及び σ_1 と σ_2 に垂直な平面内の炭素層間に2回回転軸が存在し、従ってc軸方向の格子定数は、いずれの場合も I_c 値11.87Åの2倍の23.74Åとなる。積層構造がFig.5(a),(b)のようになるとすればTable 3におけるc軸方向の格子定数はすべて I_c 値の2倍になる。また、組成は、半共有性結合をしたフッ素が存在する炭素層では C_8F_6 、イオン性結合したフッ素の存在

Fig.4 Calculated (a) and observed (b) diffraction lines of $C_{2.4}F$.

Fig.5(a) In-plane structure model for $C_{1.8}F$ with A/B/B/A stacking.

- ◀ :upper carbon layer
- ◀ :lower carbon layer
- :fluorine atoms semi-covalently bonded to upper carbon layer
- :fluorine atoms semi-covalently bonded to lower carbon layer
- ⊗ :almost ionically bonded fluorine atoms

する層では C_8F_3 となり、全体として $C_{1.8}F$ と幾分フッ素濃度の大きな構造となる。フッ素濃度の小さい部分が混在した場合、グラファイトと同じ回折線が観測されると思われるが、これらはそれぞれ、(020), (210)と(400), (230)回折線と重なっており区別することはできない。この構造モデルに対する回折強度の計算結果をTable 4にまとめた。いずれのスタッキングの場合も(100), (010)回折線の強度は他の回折線の強度よりも大きな値を示し、グラファイト格子と一致する回折線((020),(210), (400),(230))以外で観測された回折線がこれらのうちで(100),(010)だけであることにより一致を示したが、(100)

Fig.5(b) In-plane structure model for $C_{1.8}F$ with A/A/A stacking.

- ◀ :carbon layer
- :fluorine atoms semi-covalently bonded to upper carbon layer
- :fluorine atoms semi-covalently bonded to lower carbon layer
- ⊗ :almost ionically bonded fluorine atoms
- Ionically bonded fluorine atoms ⊗ are located just below semi-covalently bonded ones, ○.

回折線の強度が、(020),(210)回折線の強度よりかなり小さい(b)の構造よりも(a)の構造の方がより実測データに近くなっている。一方、電子線回折測定では、 $1 \times \sqrt{3}$ の超格子構造の存在を示す回折スポット群((100), (200), (300), (400), (010), (020), (030), (110), (120), (210), (220), (310), (320))が観測された。この構造は $2 \times \sqrt{3}$ の超格子構造に類似しており、上記の $C_{1.8}F$ のように(1/4,1/2)と(3/4,1/2)にフッ素を配置するのではなく、(1/2,0)((1/2,1))にフッ素を配置することによって得られる $C_{2.7}F$ の組成を持つものに限られる。今回の合成法では、試料と電解質の界面付近でもっとも反応が進み易いと考えら

Table 4 Calculated intensity of (hk0) diffraction lines of $C_{1.8}F$.

hk0	intensity	
	A/B/B/A	A/A/A/A
100	100	41
010	24	10
110	23	9
200	15	6
020 + 210	93	100
120	2	2
220	0	1
300	3	1
310	1	1
030	2	1
130	1	1
320	0	0
230 + 400	89	37
410	0	0

れるので、試料中のフッ素濃度は均一ではなく、X線回折測定に切り出した部分はとくにフッ素濃度の高い可能性がある。また、試料の内部では、電子線回折で観測される $C_{2.7}F$ の相などが存在するため平均組成として $C_{2.4}F$ となったと考えられる。

4. 結 論

フッ素雰囲気下において、フッ化物イオン伝導体 $PbSnF_4$ を電解質として用いた電気化学的方法により C_xF を合成し次のようなことが分かった。

1. 化学的フッ素化と電気化学的フッ素化を同時に行うことにより、グラファイトのフッ素化が促進され、最大で $C_{2.4}F$ の組成を持つステージ1化合物が得られた。また、生成物のフッ素濃度はほぼ通電量と共に増加した。
2. 2種のc軸周期距離 (I_c) を有するステージ1の化合物が得られ、半共有性結合したフッ素が1層のみのものと2重層になったものの2つのBi-intercalation相に対応していた。また、 I_c 値の大きなものの構造モデルに対するX線回折の強度計算は観測データとよい一致を示した。
3. $C_{2.4}F$ の試料のDebye-Scherrer法によるX線回折測定から、 $a_0=4.92\text{\AA}$, $b_0=4.27\text{\AA}$ の面内超格子構造が観測された。これは、X線回折の強度計算の結果から $C_{1.8}F$ の組成を持つ相からのものであると考えられる。

文 献

- 1) T. Mallouk, B. L. Hawkins, M. P. Conrad, K. Zilm, G. E. Maciel and N. Bartlett, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. (A)* **314** (1985) 179-187.
- 2) T. Mallouk and N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 103-105.
- 3) R. Hagiwara, M. Lerner and N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 573-574.
- 4) T. Nakajima, M. Namba and Y. Kawabata, *Denki Kagaku* **61** (1993) 738-741.
- 5) T. Nakajima, M. Molinier and M. Motoyama, *Carbon* **29** (1991) 429-437.
- 6) K. Amine and T. Nakajima, Submitted to *Carbon*.
- 7) I. Palchan, M. Crespin, H. Estrade-Szwarczkopf and B. Rousseau, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 321-327.
- 8) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advances in Physics*, **30** (1981) 136-326.
- 9) T. Nakajima and N. Watanabe, Graphite Fluorides and Carbon-Fluorine Compounds, (1990) CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- 10) H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner and N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1431-1432.
- 11) T. Nakajima, M. Kawaguchi and N. Watanabe, *Synth. Metals* **7** (1983) 117-124.
- 12) T. Nakajima, N. Watanabe, I. Kameda and M. Endo, *Carbon* **24** (1986) 343-351.
- 13) T. Nakajima, T. Ino, N. Watanabe and H. Takenaka, *Carbon* **26** (1988) 397-401.
- 14) M. Lerner, Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley (1988).
- 15) J. Reau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagenmuller, L. Cot and S. Vilminot, *Mat. Res. Bull.* **13** (1978) 877-882.
- 16) J. D. Donaldson and B. J. Senior, *J. Chem. Soc. (A)* (1967) 1821-1825.
- 17) T. Nakajima, *Trends Inorg. Chem.* **2** (1991) 91-107.
- 18) N. Ikemiya, S. Hara, K. Ogino and T. Nakajima, *Surface Science* **274** (1992) 524-528.