ルイス酸を含む無水液体HF 中における フッ素-グラファイト層間化合物の合成

中島 剛, 南葉道之

(平成7年7月25日受理)

Synthesis of Fluorine-Graphite Intercalation Compounds in Anhydrous Liquid Hydrogen Fluoride Containing a Lewis Acid

Tsuyoshi Nakajima and Michiyuki Namba

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

Highly fluorinated graphite has been prepared in anhydrous liquid hydrogen fluoride containing a Lewis acid. The products were stage 1, $C_{2.4}F \sim C_{2.6}F$ with a_o -axis lattice parameters, $a_o = 0.2470 \sim 0.2473$ nm. It was found that MoF_6 is more effective than SbF_5 as an oxidizer of graphite and the relatively low temperatures such as 8 to 18 °C are preferable to yield the C_xF samples with large a_o values. The C_{1s} and F_{1s} binding energies of $C_{2.4}F$ to $C_{2.6}F$ were higher than those of stage 1 + 2, $C_{2.7}F \sim C_{4.4}F$, and almost constant with a_o values between 0.2470 and 0.2473 nm.

KEYWORDS : Fluorine, Graphite, Intercalation

1. 緒言

第1ステージのフッ素-グラファイト層間化合物 C_xF は半共有結合性の炭素-フッ素結合を有する安定な化合物である。 C_xF の炭素-フッ素結合は半イオン結合性、半共有結合性などと呼ばれ、高温フッ素化反応で合成される共有結合性化合物のフッ化黒鉛とは異なり、炭素層は平面と考えられている¹⁻⁵⁾。 C_xF の合成には反応触媒としてのルイス酸の存在が不可欠であり、とくに反応系に存在するHFの量が重要である。無水液体HF (AHF) 中にグラファイトを分散させ、フッ素ガスを吹き込む方法を用いればフッ素濃度の高い C_xF が得られる¹⁻⁴⁾。このような方法で合成される C_xF の x は2以上であり、フッ化黒鉛のような C_1F は得られていない。最近Hagiwaraら⁴⁾ によって $C_{1.3}F$ が報告された

が、これは第2あるいは第3ステージの C_xAsF_6 をAHF中でフッ素化し、得られた C_xF 相と C_xAsF_6 相の混合物から、 C_xAsF_6 の相を酸化処理によって除去して得られたものである。

本研究では少量のルイス酸を添加したAHF中でグラファイトのフッ素化を行い、得られた C_xF の組成と炭素-フッ素結合の関係について調べた。

2. 実験

ホストグラファイトとしてはマダガスカル産天然黒鉛粉末 ($< 37 \mu m$)、 F_2 ガスはダイキン工業製高純度フッ素ガス (純度99.4~99.7%)、無水フッ化水素はダイキン工業製無水フッ化水素酸 (純度 $> 99\%$) を用い、酸化剤として少量の MoF_6 (セントラル硝子製) および SbF_5 (Aldrich Chemical Co.) をAHFに添加した。Fig.1に反応装置の概要を示

Fig.1 Schematic illustration of the apparatus.

a: reaction tube (Teflon PFA) , b: distillation tube (Teflon PFA) , c: MoF₆ or SbF₅ cylinder, d: F₂ cylinder, e: F₂ buffer tank, f: Ar cylinder, g: HF cylinder, h: pressure gauge, i: ribbon heater, j: activated Al₂O₃.

す。AHFをTeflon PFA製チューブ (Fig.1b) に液体窒素浴を用いてHFシリンダーから移し、氷浴で冷却しながらF₂ガスを6～12時間流してAHFから微量の水分を除去した。Teflon PFA製のU字型反応管 (Fig.1a) に50～150mgのグラファイト粉末を入れ、真空引きをした後、精製用チューブからAHFを移し、これに少量のMoF₆あるいはSbF₅を導入した。反応管を8～25℃の恒温槽に浸し、その後F₂ガスバフファータンクからF₂ガスを吹き込んでグラファイトのフッ素化を行った。AHFはF₂ガスとともに徐々に反応管から除かれるが、AHFがなくなってからも一定時間F₂ガスを流してフッ素化を行いC_xFを得た。未反応のF₂およびHFはAl₂O₃と反応させて処理した。

フッ素化反応は次式で示される。

得られた生成物は元素分析、X線回折法、XPS、ラマン分光法によって分析した。XPSスペクトルのピーク位置は試料に蒸着した金のAu4f_{7/2}のピーク位置を83.8eVとして補正した。

3. 結果と考察

3.1 組成, c軸周期距離I_cおよび格子定数a₀

Table 1に組成, c軸周期距離I_cおよびDebye-Scherrer法によって求めたa軸方向の格子定数a₀の代表的な例を示す。またFig.2はX線回折図の例である。生成物は第1ステージのC_{2.0}F～C_{2.4}Fで、13.5～16° (CuKα線) に(001)回折線がみられ、他の(00l)回折線は観察されなかった。Fig.2(a)の(001)回折線は非対称で、高角度側にもう1本の(001)回折線が重なっていると考えられる。またTable 1中の試料1, 4～6の場合のようにしばしば2本の(001)回折

Table 1 Composition, c-axis repeat distance, I_c and lattice parameter, a₀.

Sample	x in C _x F	I _c (nm)	a ₀ (nm)
1 ^{a)}	2.0	0.660 (vs), 0.606 (s)	0.2473
2 ^{b)}	2.1	0.619 (s)	0.2473
3 ^{c)}	2.1	0.601 (s)	0.2471
4 ^{a)}	2.3	0.628 (s), 0.587 (vs)	0.2472
5 ^{a)}	2.3	0.641 (vs), 0.599 (s)	0.2471
6 ^{a)}	2.4	0.614 (vs), 0.537 (s)	0.2470

a) F₂ flow for 1 day after removal of AHF,
b) F₂ flow for 5 days after removal of AHF,
c) F₂ flow for 3 days after removal of AHF,
vs : very strong, s : strong.

線が観察されたが、数日間真空引きを行うかまたは数ヶ月間シリカゲルとともに保存すると1本の(001)回折線が15°付近に観察されることから0.61nmより大きなI_c値を有する相には微量のHF分子が含まれていると考えられる。格子定数a₀はグラファイトの0.2461nmより大きく、フッ素濃度が増加するにつれて大きくなる傾向がある。Fig.3はC_xFの組成と格子定数a₀あるいはC-C結合距離の関係をこれまでに得られたデータ⁶⁾およびBartlettらによって報告された値^{1), 4)}といっしょに示したものである。フッ素濃度X≥4付近までは第2ステージ以上または第2ステージを主成分としたC_xFで、フッ素濃度の増加に伴ってC-C結合距離はグラファイトの場合より短くなる。これはイオン結合性のアクセプター型層間化合物の場合と同様であり、またc軸周期距離 (I_c) から求められる挿入フッ素原子の直径がフッ素のvan der Waals直径 (0.27nm) に近い値 (0.26～0.27nm) であることおよびXPSデータ^{7), 8)}から、X≥4の領域における炭素-フッ素結合はイオン結合性が支配的であると考えられる。ホスト材料や反応条件にもよるが、X=4付近から

Fig.2 x-ray diffraction patterns of $C_{2.0}F$ (a) and $C_{2.4}F$ (b).

Fig.3 The a -axis lattice parameter a_0 or C-C bond length of C_xF as a function of the composition $\square$:ref.1, $\circ$:ref.4, $\blacktriangle$:ref.6, $\bullet$:this work.

は通常第1ステージの相が生成し始め、 $X \leq 3$ では第1ステージが主成分となる⁶⁾。 $3 \leq X \leq 4$ の領域でデータに幾分バラツキがみられるのは主として反応媒体にAHFを使うか否かの条件の違いによるもので、その結果第1ステージ化合物が生成するかあるいは第1ステージと第2ステージの混合物が得られるかの違いによるものである^{1) - 6)}。いずれにしても $X \leq 3$ の領域ではフッ素濃度の増加に伴ってC-C結合距離が急激に大きくなり、 C_2F では a_0 が 0.247nm を越える値となる。第1ステージの半共有結合性炭素-フッ素結合の距離は 0.17nm ⁴⁾でありフッ素濃度が増加するにしたがってC-C単結合の性質が炭素層に現れることがわかる。

3.2 ルイス酸添加の効果

(1), (2) 式で示すようにAHF中における C_xF の合成では反応初期の段階で $HF_2^{\delta-}$ がグラファイトに挿入され、AHFが未反応の F_2 ガスとともに反応管から除かれるとHF

Fig.4 Dependence of lattice parameter a_0 on MF_y/C ratio and temperature.

$\circ$: MoF_6 , $8^\circ C$, $\triangle$: MoF_6 , $18^\circ C$, $\square$: MoF_6 , $25^\circ C$, $\bullet$: SbF_5 , $8^\circ C$.

の脱溶媒和が起こって、炭素-フッ素半共有結合が生成し、 C_xF の生成に至る。本研究ではグラファイトの酸化を促進するため、少量のルイス酸 MoF_6 、 SbF_5 をAHFに添加し、さらに温度を $8 \sim 25^\circ C$ の間で変化させて、ルイス酸添加の効果を調べた。その結果をFig.4に示す。Fig.3に示すように C_xF の $X \leq 3$ の領域ではフッ素濃度が増加するにつれて、C-C結合距離が伸び、格子定数 a_0 が大きくなるので、Fig.4の縦軸はDebye-Scherrer法から求めた a_0 で示した。フッ化物の添加は 0.005mol/mol-C 付近が最も効果的で、 $8^\circ C$ 、 $MoF_6/C = 0.004$ において a_0 の最大値 0.2474nm が得られた。 MF_y/C 比を 0.005 以上に増加させると格子定数は減少した。またこの領域では C_xMoF_7 の相は観察されなかった。 SbF_5 は MoF_6 より効果が小さく、生成物の格子定数はあまり増加しなかった。 SbF_5 は MoF_6 より強いルイス酸であり、(3)式で示すようにAHF中で SbF_6^- を生成し、グラファイトの酸化に効果的でないためと考えられる⁹⁾。

反応温度を $25^\circ C$ に上げると格子定数は $8^\circ C$ 、 $18^\circ C$ の場合より小さくなり、インターカレーション反応では他の条件に大きな変化がなければ低温の方が熱力学的に有利であることと一致する。

Fig.5 XPS spectra of $C_{2.0}F$.

3.3 炭素-フッ素結合と格子定数

Fig.5に高フッ素濃度の C_xF のXPSスペクトルの例を示す。図に示した $C_{2.0}F$ の場合は284.6eV, 288.0eVに2ケの C_{1s} ピーク, 687.1eVに1ケの F_{1s} ピークが観察された。2ケの C_{1s} ピークの内, 288.0eVのピークはフッ素と結合した炭素, 284.6eVのピークはフッ素と結合していない炭素を示す⁸⁾。Fig.6に示すように第1ステージ $C_{2.0}F \sim C_{2.4}F$ の C_{1s} , F_{1s} 電子の結合エネルギーは既報⁶⁾のHOPGから合成したステージ1+2の $C_{2.7}F \sim C_{4.4}F$ より大きな値を有し, 格子定数が大きくなっても変化はあまり見られない。すなわち炭素-フッ素結合の性質には本質的に変化はなく, フッ素濃度の増加によって格子定数が増加していると考えられる。

またラマンスペクトルにおける吸収位置の変化はC-C結合距離と関係づけられる。グラファイト格子の振動(E_{2g2} モード)は 1582cm^{-1} に現れるが, アクセプター型層間化合物ではグラファイトから挿入種への電子移動により, C-C結合距離が短くなって, 吸収位置が高振動数側へシフトする。高次ステージ C_xF では 1615cm^{-1} 付近へ吸収がシフトし, フッ素濃度の増加(ステージ数の低下)に伴う電子の局在化によって 1615cm^{-1} から 1610cm^{-1} へ幾分シフトが小さくなるのがこれまでの研究で明らかになっている^{10), 11)}。フッ素濃度が $C_3F \sim C_2F$, すなわち第1ステージが生成する領域ではFig.3に示されるようにC-C結合距離が大きくなるので, 吸収位置は急激に低振動数側へシフトする²⁾。本研究では $C_{2.0}F$ のラマン線が 1590cm^{-1} に観察され, これまでに報告された結果と一致することがわかった。

文 献

- 1) T. Mallouk and N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 103-105.
- 2) T. Mallouk, B.L. Hawkins, M.P. Conrad, K. Zilm, G.E. Maciel and N. Bartlett, *Phil. Trans. R. Soc.*

Fig.6 Relationship between lattice parameter a_0 and binding energy.

$\triangle$: stage 1 + 2, $C_{2.7}F \sim C_{4.4}F$ prepared from HOPG in ref. 6, $\square$: $C_{1.3}F$ prepared from powdery graphite in ref. 4, $\bullet$ and $\circ$: this work ($\bullet$: before pumping, $\circ$: after pumping at 120°C for 4 days).

London, Ser A **314** (1985) 179-187.

- 3) H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner and N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1431-1432.
- 4) R. Hagiwara, M. Lerner and N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 573-574.
- 5) T. Nakajima, *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials* (edited by T. Nakajima) (1995) Chapter 1, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 6) T. Nakajima, M. Molinier and M. Motoyama, *Carbon* **29** (1991) 429-437.
- 7) I. Palchan, M. Crespin, H. Estrade-Swarckopf and B. Rousseau, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 321-327.
- 8) Y. Matsuo and T. Nakajima, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **621** (1995) 1943-1950.
- 9) R.J. Gillespie and K.C. Moss, *J. Chem. Soc. A* (1966) 1170-1175.
- 10) A.M. Rao, A.W.P. Fung, S.L. di Villorio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Endo, K. Oshida and T. Nakajima, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 6883-6892.
- 11) I. Ohana, I. Palchan, Y. Yacoby, D. Daviov and H. Selig, *Solid State Commun.* **56** (1985) 505-508.