

ポリイミドフィルムの加熱制御による多孔性炭素の調製と  
電気的特性に関する研究

2013年12月

博士（工学）

玉田 耕治

豊橋技術科学大学

# 目次

概要	i
Abstract	iv
第一章 序論	
1-1 ポリイミドの性質と合成	1
1-2 ポリイミドの耐熱性と応用	3
1-3 ポリイミドの熱処理に伴う構造と物性の変化	5
1-4 本研究の目的	7
参考文献	8
図表	9
第二章 ポリイミドフィルムの熱分解と炭素化に伴う細孔構造変化	
2-1 序論	11
2-2 実験	13
2-2-1 炭素化フィルムの作製	13
2-2-2 ポリイミドの熱処理	14
2-2-2-1 窒素雰囲気下における熱処理	14
2-2-2-2 大気雰囲気下における熱処理	14
2-2-3 特性化	14
2-3 結果と考察	15
2-3-1 ポリイミドフィルムの作製	15
2-3-2 炭素化フィルムおよび熱分解フィルムの作製と細孔構造	16
2-3-2-1 窒素雰囲気下における炭素化フィルム	16
2-3-2-2 大気雰囲気下における熱分解フィルム	19
2-4 総括	22
参考文献	23
図表	25
第三章 ポリイミドの炭素化と炭素化フィルムの分子吸着に伴う電気抵抗変化	
3-1 序論	34
3-2 実験	36
3-2-1 ポリイミドフィルムの炭素化	36
3-2-2 炭素化フィルムの電気抵抗測定および熱起電力測定	37
3-2-3 炭素化フィルムへの分子吸着に伴う電気抵抗変化	38

3-3	結果と考察	39
3-3-1	炭素化フィルムの電気抵抗および熱起電力	39
3-3-2	炭素化フィルムへの分子吸着に伴う電気抵抗変化	42
3-4	総括	46
	参考文献	48
	図表	49
第四章 ポリイミドから調製したグラファイトシートの化学修飾と電子輸送特性		
4-1	序論	70
4-2	実験	71
4-2-1	試料	71
4-2-2	グラファイトシートへのカリウムのインターカレーション	72
4-2-3	カリウムをドーブしたグラファイトシートのキャラクタリゼーション	73
4-2-4	カリウムをドーブしたグラファイトシートの電磁気物性測定	75
4-3	結果および考察	76
4-3-1	カリウムをドーブしたグラファイトシートの構造	76
4-3-2	カリウムをドーブしたグラファイトシートの電磁気物性	80
4-4	総括	86
	参考文献	87
	図表	89
第五章 結論		108
謝辞		111
発表論文リスト		112

## 概要

炭素材料は炭素原子を主成分とする材料であるが、その種類は非常に多く、最近でもフラーレン、ナノチューブ、ナノファイバー、グラフェンなど、新しい炭素材料が続々と報告され、新規な機能性材料として期待が集まっている。炭素材料は軽量であることから強度、弾性率、比抵抗に極めて優れた特性を発揮し、この特性を利用して、航空機、自動車等の金属代替材料に使用されている。また、単結晶黒鉛ホイスカーの調製により、その伝導性や強度は金属を超えろと言われ、現在様々なところで検討されている。さらに、層間化合物の形をとれば、キャリア密度の向上が図られ、電子工業材料への展開も考えられる。

炭素は本質的に軽量であり、電気や熱の良導体である。かつ高耐熱性、高強度である。また、生体適合性にも優れており環境にも優しい。活性炭に代表される多孔質炭素材料は炭素材料特有の性質を有する上、構造中に無数の細孔が存在することにより、大きな表面積を持つ。その細孔構造に由来する吸着作用を利用して、工業的にも多岐に渡る分野で使用されている。炭素材料は一般に粉末あるいは粒子状であり、形状の制御、特にフィルムへの成形が困難である。

しかし、耐熱性高分子の代表的な存在である芳香族ポリイミドはフィルム状に容易に成形でき、耐熱性がよく、機械的、電気的特性に優れ、電子機器分野や宇宙航空分野で広く用いられている材料である。また、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は合成が簡便で、各種溶媒に可溶であるため容易にフィルム状に成形でき、フィルム中で高分子鎖の芳香環が配向しているため、高温で熱分解すると芳香族部分が縮合してフィルムの形状を保持したまま炭素フィルムを得ることができる。近年、ポリイミドフィルムを炭素化、黒鉛化して炭素材料として工業的に利用されているが、その電気的性質に関する報告例は少なく、炭素化フィルムの吸着現象や層間化合物の電気的特性は解明に価する。

本研究ではポリイミドフィルムを熱処理することにより、炭素化フィルムを作製し、その細孔構造を検討した。また、ポリイミドフィルムの炭素化に伴う分子吸着による電気的性質の変化、層間化合物としての電子輸送特性の変化について検討を行い、ポリイミドフィルムの熱処理に伴う機能変化についてまとめた。

第一章においては、ポリイミドの合成および基礎的な特性を中心に、ポリイミドの耐熱性を利用した応用例やポリイミドを熱処理した場合の炭素化、黒鉛化またその応用例について述べる。またポリイミドの熱処理に伴う細孔構造や電気的特性に関する本研究の目的を記す。

第二章においては、カプトン型ポリイミド (PI(PMDA/ODA)) を窒素雰囲気下において異なる熱処理過程により炭素化フィルムを作製した。目的の熱処理温度まで昇温した後にその温度で1時間熱処理する方法 (one-step method)、あるいは100°C毎に1時間保持しながら段階的に目的温度まで昇温し、その温度で1時間熱処理する方法 (step-wise method) によりそれぞれ熱処理温度の異なるフィルムを作製した。また、one-step method による熱処理を窒素雰囲気下と大気雰囲気下において実施し、炭素化フィルムを作製した。得られた炭素化フィルムを窒素吸着等温線測定と熱重量分析 (TGA) を用いて細孔構造について検討を行った。

第三章においては市販品のカプトン型ポリイミドフィルムを750°C程度の温度で熱処理して炭素化フィルムを作製し、その電気抵抗や熱起電力の測定を試みた。その過程でアセトン蒸気にカーボンフィルムを接触させると電気抵抗が顕著に増加し、脱着によって減少することを見いだした。この現象についてより詳細に検討するために、アセトンの吸脱着に伴う抵抗変化に及ぼすアセトン

蒸気圧や試料温度の効果およびアセトン以外の蒸気（濃アンモニア水、濃硝酸）の吸脱着に伴う電気抵抗変化について検討を行った。これまで炭素化フィルム自体の電子物性については詳細な研究がなされているものの、分子吸着と電氣的性質との関係について研究された例はきわめて少ない。

第四章においてはポリイミドフィルムを炭素化し、層間化合物としての電氣的特性について検討を行った。さまざまな化学種がグラファイトの層間を押し拡げながら侵入して黒鉛層間化合物が生成される。アルカリ金属・黒鉛層間化合物（Alkali metal-graphite intercalation compounds, 以下 AM-GIC と略）は軽量で高い電導性、大きなゼーベック係数、ナノスペースへの分子吸着といった興味ある特性を示す。グラファイトシート（PGS）から調製されたアルカリ金属・黒鉛層間化合物は空气中で安定であることが確認され、特にエチレンを含む三元系層間化合物（ $\text{Cs}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1.4}\text{C}_{24}$ ）は 10 年間空气中に放置した後も青色の概観を保つことが確認されている。軽量高導電材としての実用化を考えた場合、アルカリ金属種としては、より廉価なカリウム、ナトリウム、リチウムを利用することが望まれるところである。しかしながら、エチレンの三元化においてはアルカリ金属のイオン半径が小さくなるとエチレン吸着量が大きく減少するので、エチレンによる安定化は難しい。そこで AM-GIC 特に K-GIC を塩酸中に投入して安定化を行い、得られた試料を中心として、そのキャラクタリゼーションと電子輸送特性（電気抵抗率、ホール電圧、磁気抵抗）について検討した。

第五章は全体をとおしたまとめである。

## Abstract

Aromatic polyimide (PI) is a representative heat-resistant polymer, and is widely used in the fields of microelectronics, aerospace industry, etc. By the heat-treatment, PI film can be converted to carbon films and then graphite films maintaining their film shapes, all of which are widely used in industry. However, there are few reports concerning the electrical characteristics of carbon films made from PI films. Therefore, it is worthwhile to elucidate the adsorption phenomenon of carbon films and the electrical characteristics of the intercalation compounds of the graphite films made from PI films.

The following are the abstracts of the doctoral dissertation;

- Carbon films were prepared by the heat-treatment of PI films in nitrogen at different temperatures between 400 °C and 900 °C. From the nitrogen-adsorption isotherms of the carbon films, it was clarified that micropores are predominantly formed, and that heat treatment method largely affects the micropore structure of the carbon films.

- When PI films were pyrolyzed at 500~560 °C for ten minutes in air, porous pyrolyzed films were obtained. The pore size of the films widely ranged from micropores to mesopores. It is expected that the porous films is useful for the adsorption of a wide range of molecules. Also, the heat-treatment in air is advantageous for the production of the porous films with low energy and low cost.

• Carbon films were prepared from PI films by heat treatment at 750 °C under Ar atmosphere. The electrical resistance of the carbon films was remarkably increased with the adsorption of acetone and decreased with its desorption. The magnitude of the resistance change increased with the increasing vapor pressure of acetone and with the decreasing temperature. The weight and resistance changes during the adsorption of acetone were simultaneously determined. A linear relationship was confirmed between them. It was also found that similar resistance changes were observed for adsorption of aqueous ammonia and nitric acid.

• Potassium-graphite intercalation compounds with chemical compositions of  $KC_{84}$ ,  $KC_{48}$ ,  $KC_{36}$  and  $KC_8$  were prepared from PGS graphite sheet and then treated with 6M-HCl aqueous solution. It was found that about 40 % of potassium in the starting potassium-graphite intercalation compounds remained in the matrix after treated with 6M-HCl aqueous solution for  $KC_{84}$ ,  $KC_{48}$  and  $KC_{36}$ , while 15 % for  $KC_8$ . The room temperature electrical conductivity of an air-stable compound, containing potassium of 0.008 in molar ratio of potassium to carbon, was determined to be  $1.3 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ . This is comparable to that of iron and approximately 1/3 of that of aluminum.

It was clarified from this study that the novel carbon films prepared from PI films has the potential to be used as the gas adsorption sensor, and as a new material that has the similar level of electric conductivity with aluminum and even lighter than aluminum.



## 第一章 序論

### 1-1 ポリイミドの性質と合成

炭素材料は炭素原子を主成分とする材料であるが、その種類は非常に多く、最近でもフラーレン、ナノチューブ、ナノファイバー、グラフェンなど、新しい炭素材料が続々と報告され、新規な機能性材料として期待が集まっている。炭素材料は軽量であり、強度、弾性率、比抵抗に極めて優れた特性を発揮し、この特性を利用して、航空機、自動車等の金属代替材料に使用されている。また、単結晶黒鉛ホイスカーの調整により、その電気伝導性や強度は金属を超えと言われ、現在様々なところで検討されている。さらに層間化合物の形をとれば、電子授受の特性向上が図られ、電子工業材料への展開も考えられる<sup>1)2)</sup>。

炭素は本質的に軽量であり、電気や熱の良導体である。かつ高耐熱性、高強度である。また、生体適合性にも優れており環境にも優しい。活性炭に代表される多孔質炭素材料は炭素材料特有の性質を有する上、構造中に無数の細孔が存在することにより、大きな表面積を持つ。その細孔構造に由来する吸着作用を利用して、工業的にも多岐に渡る分野で使用されている。炭素材料は一般に粉末あるいは粒子状であり、形状の制御、特にフィルムへの成形が困難である。

しかし、耐熱性高分子の代表的な存在である芳香族ポリイミドはフィルム状に容易に成形でき、耐熱性がよく、機械的、電気的特性に優れ、電子機器分野や宇宙航空分野で広く用いられている材料である。また、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は合成が簡便で、各種溶媒に可溶であるため容易にフィルム状に成形でき、フィルム中で高分子鎖の芳香環が配向しているため、高温で熱分解すると芳香族部分が縮合してフィルムの形状を保持したまま炭素フィルムを得ることができる<sup>3)6)</sup>。

耐熱性高分子の代表的な存在である芳香族ポリイミド（以下 PI と略す）は、酸二無水物とジアミンとからポリアミド酸を経由して、その脱水閉環反応により得られる。最も代表的なポリイミドはカプトン型ポリイミド、PI (PMDA/ODA) である。Fig. 1-1 に示すように、室温下、酸二無水物 (PMDA) と等モルのジアミン (ODA) とを有機溶媒中で攪拌することで淡黄色透明で粘性のあるポリアミド酸溶液が得られ、そのキャストフィルムを 400 °C 程度まで熱処理することにより黄褐色透明な PI フィルムが得られる。耐熱性、力学的及び電気的特性等に優れた高分子材料であることから、電気電子産業や宇宙航空産業をはじめ、耐熱性が要求される産業用途で幅広く使用されている<sup>7)</sup>。

ポリイミドの動的な重量減少測定では、500 °C 以下では重量減少がなく、500 ~600 °C の範囲で約 40 % の急激な重量減少が起きた後、850 °C まで漸次減少する。その際、ポリイミドフィルム中で高分子鎖が凝集構造を形成しているため、ガラス転移温度よりも高温で加熱しても熔融することなく、フィルムの形状を保持したまま炭素化フィルムさらには黒鉛化フィルムを得ることができる<sup>6)</sup>。そのため、良好な炭素及び黒鉛前駆体としても検討され、最近ではポリイミド由来の黒鉛フィルムが放熱材料として注目されている。

## 1-2 ポリイミドの耐熱性と応用

芳香族ポリイミドは耐熱性高分子の代表的な存在である。これは、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸あるいはその誘導体が溶媒に可溶でフィルム成形に適していることと、モノマーの種類が多く適切な構造のポリイミドを分子設計できること、フィルム中の高次構造もできることなど種々の要因があるからである。他の耐熱性高分子でこれほど成形性の自由度、分子設計および材料設計の自由度が大きな高分子はない<sup>8)</sup>。

ダイヤモンドは炭素の  $sp^3$  混成軌道のみからなり、三次元的に高強度・高弾性率を有する材料である。同様にグラファイトは炭素  $sp^2$  混成軌道のみからなり、二次元的に高強度・高弾性率を有する材料である。一方、一次元材料と考えられる線状高分子に関しては、分子鎖を完全に伸ばして集束、結晶化させ、全体を“無欠陥の伸び切り鎖結晶”にすることにより、高強度・高弾性率が達成される<sup>8)</sup>。

芳香族ポリイミドの中で最も典型的なものが PMDA と ODA とから合成される PI (PMDA/ODA)、いわゆる“カプトン”型のポリイミドである。このような芳香族ポリイミドは高温になっても強い分子間力のため熔融流動せず熱可塑性を示さない。このため“非熱可塑性ポリイミド”と呼ばれ、フィルム用途に最適である<sup>8)</sup>。

カプトン型ポリイミドの分子構造は前出の Fig. 1-1 に示すとおりであるが、カプトンは屈曲性のエーテル基を有しており、強靱でバランスのとれた力学的性質を有する。電荷移動錯体の形成を伴う強い分子間力で高い秩序構造を有しており、ガラス転移温度以上の高温でも軟化することもなく、貯蔵弾性率の低下がほとんどない。そればかりか、カプトンは $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ の極低温からガラス転移温度の約  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の超高温まで安定した特性を保持でき、プラスチック中最高の耐熱性と耐寒性とを兼ね備えた高性能高分子である<sup>8)</sup>。

芳香族ポリイミドは、1960年代から現在に至るまで、高い熱安定性や優れた機械的強度を有する種々の構造が検討され、航空宇宙部材をはじめとして、電子部材、成型材料にいたる様々な分野で利用されている。多くの芳香族ポリイミドは、高い極性基と多くの芳香環を有しているため、剛直な一次構造および高い分子間力により分子運動性が抑制されている。当初開発されたポリイミドは、フィルム形成能に優れた高強度高弾性率の耐熱材料として注目された。しかし、加工性に乏しいためその応用が、耐熱絶縁ワニスや耐熱絶縁フィルムに限られていた。1980年代から1990年代にかけて、可撓性、接着性、有機溶剤可溶性を有するポリイミドの研究が精力的に進められ、今日、半導体組立用材料、プリント回路用基板材料、航空宇宙用材料など、耐熱性を要求される最先端機能材料として様々な分野で利用されるに至っている<sup>7)</sup>。

1990年代に入ると芳香族ポリイミドフィルムの炭素化・黒鉛化の機構、調製された黒鉛フィルムの結晶性（黒鉛化度）や配向性の評価、高品位黒鉛フィルムを与える芳香族ポリイミドフィルムの分子構造やフィルムの調製条件、炭素化・黒鉛化の調製条件など、多くのテーマについて研究が精力的に行われた。さらに黒鉛フィルムを用いた黒鉛層間化合物の研究、製品としての工業分野への応用も進んだ。2000年以降も新たな特性、評価、応用の検討が進められ、工業製品として携帯電子機器の放熱用などの用途に芳香族ポリイミドフィルム由来の高熱伝導性黒鉛シートが市販されるようになった。また多数枚のポリイミドフィルムを用いて、昇温速度を調整し、加圧下で高温処理することで高配向性黒鉛プレートが製造され、X線回折装置のモノクロメーターや中性子線の波長フィルターとして製品化されている<sup>9)</sup>。

### 1-3 ポリイミドの熱処理に伴う構造と物性の変化

高分子材料は高温に曝されると、高分子主鎖や側鎖のラジカル開裂による熱分解や熱酸化分解などが起こり、分子量の低下、低分子揮発性物質の飛散（重量減少）や架橋、さらには炭化を伴い、諸物性が低下し、機能を失う。化学的耐熱性とは、このような高温での化学反応による熱劣化によって物性値が限界値以下になる場合の耐熱性である<sup>7)</sup>。逆に言えば、化学的耐熱性を上回る高温を与えることにより熱分解が行われる。化学反応は高温ほど早く起こるので、この耐熱性は温度と時間の因子に支配される。酸素が存在すると熱酸化反応も起こるので、雰囲気にも支配される<sup>7)</sup>。

高分子の熱分解反応の活性化エネルギーは、基本的に、結合解離エネルギーに比例する。一般的に、結合解離エネルギーは一重結合では 60～100 kcal/mol、多重結合では 140～215 kcal/mol であり、二重結合や三重結合の方が単結合より大きい。さらに、芳香族、複素環は共鳴による結合の安定化が、ベンゼン環で 37 kcal/mol、ピリジン環で 43 kcal/mol である<sup>7)</sup>。

典型的なポリイミドは全芳香族高分子であり、芳香族含有量が多く、熱分解しやすい基がないので、熱安定度が高い。ポリイミドの熱安定性の評価は簡便な方法として、熱重量分析装置（TGA）を用い、一定の昇温条件下で不活性雰囲気あるいは空気中での重量減少で評価される。5 %や 10 %の重量減少温度、あるいは不活性雰囲気中での残炭率などが比較の目安となる。典型的なポリイミドの場合、アルゴンやヘリウムなどの不活性雰囲気中や真空中では 500 °C まではほとんど重量減少がなく、500～700 °C の間で CO や CO<sub>2</sub> を放出して急激に重量の 30～40 % を失うが、700 °C 以上では重量はあまり減らなくて炭素化収率が高くなる<sup>7)</sup>。

芳香族ポリイミドが液相を経ずに炭素化することから、1975 年には芳香族ポリイミドフィルム（厚さ 125 μm のカプトンフィルム、デュポン製；Kapton-H）を不活性ガス雰囲気で熱処理すると、形状を維持したまま炭素化し（1000 °C 処

理で質量減少率約 45 %、線収縮率約 20 %)、さらに不活性ガス流中で高温処理 (2800 °C) すると黒鉛フィルムが得られることが報告された。しかし、結晶性の高い黒鉛フィルムを調製する研究が行われるようになったのは 1980 年代後半であり、原料としてポリオキサジアゾールなどの耐熱性芳香族高分子フィルムが用いられ、芳香族ポリイミドフィルムも高配向性黒鉛フィルムを与える高分子フィルムとして研究が進められるようになった<sup>9)</sup>。

カプトンは代表的な芳香族ポリイミドであり、様々な厚さで幅広い分野で利用されている。そのためカプトンや同じイミド分子 (PMDA/ODA) で構成されたフィルムの炭素化・黒鉛化の研究は 1975 年頃から数多く行われてきた<sup>7)</sup>。

厚さ 25  $\mu\text{m}$  のカプトンフィルムの熱処理温度に伴う重量減少と収縮量をグラフにまとめた資料を Fig. 1-2 に示す<sup>10)</sup>。

また、熱処理温度に伴うカプトンの分解によるガスの流出をガスクロマトグラフィーによって測定した資料を Fig. 1-3 に示す<sup>6)</sup>。

これらの結果から、カプトンの炭素化過程には大きく分けて 2 段階存在することが確認されている。1 段階目は 500~650 °C の狭い温度範囲で起こり、この範囲では急激な重量減少と大量の一酸化炭素の脱離、顕著なフィルムの縮小が生じている。2 段階目は 700~1000 °C 程度の温度範囲で起き、重量やフィルムの縮小は小さく少量のメタンや水素や窒素の脱離が観測された。1 段階目の熱分解では主に、イミド基のカルボニル基が破壊される。また、エーテルの酸素もこの段階で放出される。2 段階目の炭素化過程で放出される窒素はイミド分子の分解によるものである。2 段階目での構造変化がカプトンの電気特性に大きく反映されることになる。

#### 1-4 本研究の目的

本研究では第一段階としてポリイミドフィルムを異なる熱処理（昇温過程や熱処理雰囲気）を行い、炭素化フィルムを作製し、得られた炭素化フィルムの窒素吸着等温線測定と熱重量分析（TGA）を用いて細孔構造について調べた。熱分解による細孔構造の制御と分子の吸着について検討を行った。

第二段階として炭素化に伴う分子吸着による電気的物性変化に着目し、アセトンの吸脱着に伴う抵抗変化に及ぼすアセトン蒸気圧や試料温度の効果およびアセトン以外の蒸気（濃アンモニア水、濃硝酸）の吸脱着に伴う電気抵抗変化について検討を行った。

第三段階としてポリイミドフィルムを炭素化し、層間化合物としての電気的特性について検討を行った。さまざまな化学種がグラファイトの層間を押し拡げながら侵入して黒鉛層間化合物が生成される。アルカリ金属-黒鉛層間化合物は軽量で高い電導性、大きなゼーベック係数、ナノスペースへの分子吸着といった興味ある特性を示す。グラファイトシートより調整されたアルカリ金属-黒鉛層間化合物、具体的カリウムの黒鉛層間化合物を作製し、そのキャラクターゼーションと電子輸送特性（電気抵抗率、ホール電圧、磁気抵抗）について検討を行い、軽量かつ電気特性の良い新材料としての機能を見出すことにある。

## 参考文献

- 1) “ニューカーボン材料 - 構造の構築と機能の発現 - ”、稲垣道夫、菱山幸宥著、技報堂出版 (1994).
- 2) Y. Sato, Y. Akikawa and K. Kobayakawa, *Denki Kagaku*, **57**, 527 (1990).
- 3) T. Takeichi, Y. Yamazaki, T. Fukui, A. Matsumoto and M. Inagaki, *TANSO*, **195**, 388-394 (2000).
- 4) T. Takeichi, M. Zuo, and M. Hasegawa, *Journal of Polymer Science*, **39**(2001), 3011-3019.
- 5) T. Takeichi, Y. Yamazaki, M. Zuo, A. Ito, A. Matsumoto, M. Inagaki, *Carbon*, **39**(2001), 257-265.
- 6) M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama and A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon* **26** (P. A. Thrower, L. R. Radovic, ed.) (1999) 245-333, Marcel Dekker, New York.
- 7) “新訂 最新ポリイミド - 基礎と応用 - ”, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, 横田力男編著, エヌ・ティー・エス(2010).
- 8) “耐熱性高分子電子材料” 柿本雅明, 江坂明監修, 21-40, シーエムシー出版 (2003).
- 9) Y. Kaburagi, *TANSO*, **258**, 216-229 (2013).
- 10) M. Inagaki, S. Harada, T. Sato, T. Nakajima, Y. Horino, K. Morita, *Carbon* **27** (1989) 253-257.



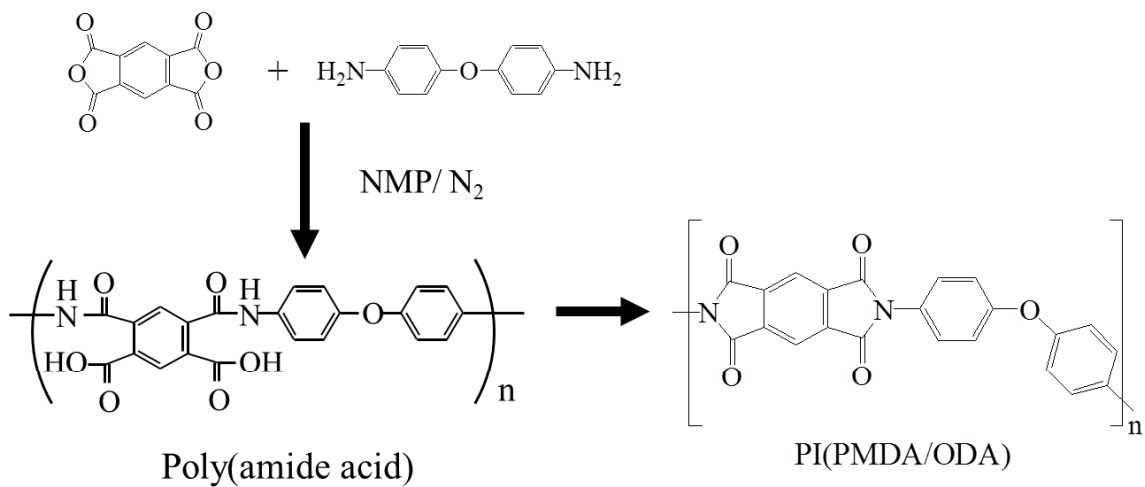


Fig. 1-1 Scheme of Polyimide ; PI(PMDA/ODA).

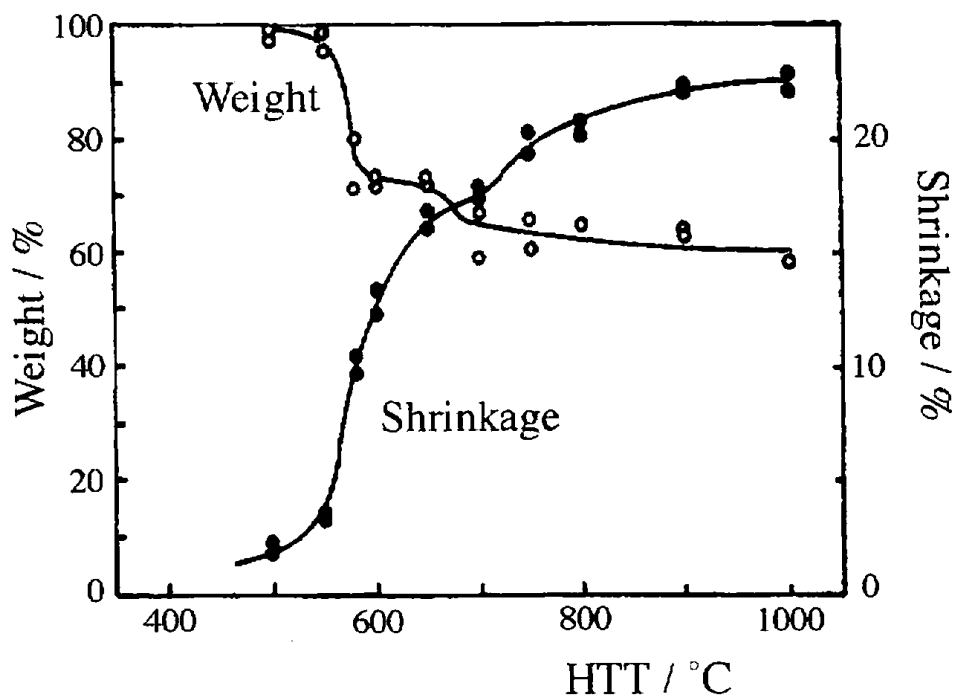


Fig. 1-2 Change in weight and shrinkage along the film surface during the carbonization of Kapton film with thickness of 25  $\mu\text{m}$  <sup>10)</sup>.

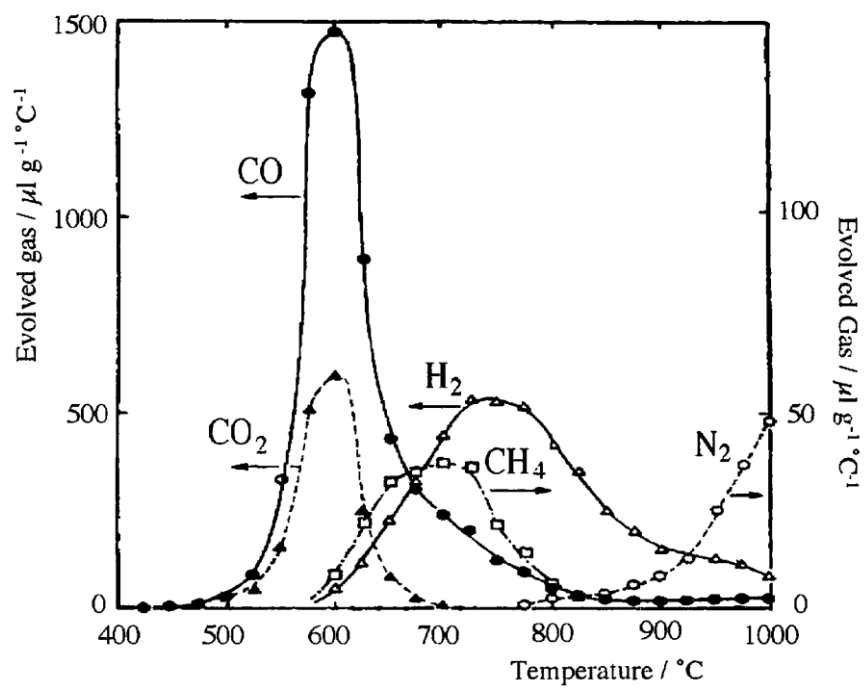


Fig. 1-3 Evolved gas during carbonization of Kapton film with thickness of 25  $\mu\text{m}$  plotted as a function of temperature <sup>6)</sup>.

## 第二章 ポリイミドフィルムの熱分解と炭素化に伴う細孔構造変化

### 2-1 序論

活性炭に代表される多孔性炭素材料は、その細孔構造に由来する吸着作用を利用して、各種溶液や気体の分離や精製、触媒担体など幅広く使用されている<sup>1)</sup>。しかし、形状の制御が容易ではないため、一般に微粉末、または粒状品として使用されている<sup>2)</sup>。

ポリイミド (polyimide, 以下 PI と略) は、高分子の中でも耐熱性が著しく高く、カプトンタイプの PI であれば約 500 °C 付近まで安定であるだけでなく、機械的及び電気的特性にも優れた高分子材料の一種である。PI は前駆体であるポリアミド酸の脱水閉環により得られるが、ポリアミド酸は各種溶媒に可溶であるため、溶液状でフィルムに成形することが容易である。このため、現代では特に、電気産業において幅広く使用されている<sup>3),4)</sup>。PI フィルムはこうした用途のほかに、高温で熱処理することによりフィルムの形状や分子の面内配向を維持したまま炭素化及び黒鉛化が可能であることから、良好な炭素及び黒鉛前駆体として利用されている<sup>2),5)-17)</sup>。

これまではポリウレタン (PU) と PI 前駆体であるポリアミド酸との反応を利用して新規なポリ (ウレタン-イミド) フィルム (PUI フィルム) を作製した<sup>18)-20)</sup>。このフィルム内では、PI と PU が相分離し、PU の割合が 80 % 以下で PI 連続相内に PU がドメインを形成するが、この PUI フィルムを 400 °C で熱処理すると、耐熱性に劣る PU 成分が選択的に熱分解され、PU 相部分が細孔となる多孔性 PI フィルムが得られることが分かっている<sup>21)-22)</sup>。また、この多孔性 PI フィルムを 900 °C まで熱処理した後に炭素化すると、PU 成分の熱分解に由来するマクロ孔と共に、PI の熱分解に由来すると考えられるマイクロ孔がフィルム内に生成することを確認した<sup>23)</sup>。

第二章では、PI フィルムの熱分解と炭素化に伴う細孔構造変化の調査を目的として、窒素雰囲気下および大気雰囲気下における PI フィルムの炭素化に伴う細孔特性について検討を行った。窒素雰囲気下における PI フィルムの熱分解で得られる炭素化フィルム中のマイクロ孔の生成と細孔特性の解析を目的として、PI フィルムを 400~900 °C まで系統的に 2 つの手法による熱処理することにより炭素化フィルムを作製した。また同様の目的で大気雰囲気下においても PI フィルムを熱処理としては低温である 500~560 °C で熱分解フィルムを作製した。得られた熱分解フィルムについて、窒素吸着等温線測定と熱重量分析 (TGA) を用いて細孔を特性化した結果とについて述べる。

## 2-2 実験

### 2-2-1 ポリイミドフィルムの作製

ポリイミドフィルムを作製するために次の試薬を用いた。Pyromellitic dianhydride (PMDA ; キシダ化学株式会社) は無水酢酸を用いて再結晶を行った後、昇華・精製したものを使用した。4,4'-Oxydianiline (ODA ; キシダ化学株式会社) は昇華・精製してから使用した。N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP ; キシダ化学株式会社) は、脱水剤として水素化カルシウムを適量加え減圧下において還流した後、減圧蒸留を行ったものを使用した。

Fig. 2-1 に示すように窒素雰囲気、室温下において ODA (4.63 g、23.0 mmol) を NMP (86.4 g) に溶解させた後、等モルの PMDA (5.02 g、23.0 mmol) を加えて約 2 時間攪拌し、淡黄色で透明な粘性のあるポリアミド酸溶液(10 wt%)を得た。ポリアミド酸の還元粘度は 1.7 dL /g [NMP 中、濃度 0.5 g/dL]であった。

得られたポリアミド酸溶液をガラス板上にキャストした後、減圧下において 50 °C で 16 時間乾燥させた。ポリアミド酸はガラス板に固定したまま 100 °C、200 °C で各 1 時間ずつ熱処理を行い、ついで空气中 300 °C、400 °C でそれぞれ 1 時間ずつ熱処理を行うことで PI フィルムを得た。

## 2-2-2 ポリイミドの熱処理

### 2-2-2-1 窒素雰囲気下における熱処理

炭素化フィルムはPIフィルム(5 mm×30 mm)をアルミナ板に挟み、Fig. 2-2、及び Fig. 2-3 に示すように、目的の熱処理温度まで昇温した後にその温度で1時間熱処理する方法(one-step method)、あるいは100 °C毎に1時間保持しながら段階的に目的温度まで昇温し、その温度で1時間熱処理する方法(step-wise method)によりそれぞれ熱処理温度の異なる試料を作製した。One-step method、step-wise method 何れの場合も窒素気流下、400 °Cから目的温度まで昇温速度1 °Cmin<sup>-1</sup>で昇温した。

### 2-2-2-2 大気雰囲気下における熱処理

得られたPIフィルムを5 mm×20 mm程度の大きさに切ってアルミナ板で挟み、大気雰囲気下において電気炉を用いて2 °C/minの昇温速度で500 °Cから560 °Cまでの所定温度まで昇温し、各10分間その温度で保持して炭素化試料を得た。

### 2-2-3 特性化

ポリアミド酸溶液の粘度は、ウベローデ型粘度計(柴田科学機器工業株式会社)を用い30 °Cで測定した。IRスペクトルは、KBr錠剤法によりIR 810(日本分光株式会社)を用いて測定した。熱重量分析(TGA)は、TG-DTA 8120(理学電機株式会社)を用い、アルゴン気流中(100 ml/min)、昇温速度5 °Cmin<sup>-1</sup>で行った。窒素吸着等温線は自作の自動吸着装置を用い、-196 °C、容量法で測定した。吸着等温線の測定に先立ち、試料は150 °C、10<sup>-5</sup> Torrで8時間前処理を行った。得られた窒素吸着等温線からtプロット法により比表面積、マイクロ孔内比表面積、外表面積および細孔容量を求めた。

炭素化フィルムの分子構造を確認するためにX線回折測定(以下XRDと略す)を行った。装置はRigaku製RINT2000を使用し、CuK $\alpha$ 線を用いて測定した。また四端子法を用いて炭素化フィルム表面の直流電気伝導度を測定した。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 ポリイミドフィルムの作製

ポリアミド酸のキャストフィルムを 400 °Cまで段階的に熱処理することにより褐色透明な PI フィルムを得た。イミド化の進行は IR スペクトルにより追跡した。Fig. 2-4 に示すように、50 °Cで乾燥した段階では、1680 及び 3300  $\text{cm}^{-1}$  にそれぞれポリアミド酸のカルボン酸のカルボニル基および水酸基の対称伸縮運動に帰属される吸収が、1550  $\text{cm}^{-1}$ にはポリアミド酸のアミドに帰属される吸収が現れた。しかし、400 °Cまで熱処理を行うことにより、ポリアミド酸のカルボキシル基ならびにアミド基に帰属される吸収は消失し、新たに 720 及び 1780  $\text{cm}^{-1}$ にイミド基に帰属される吸収が現れた。これは、400 °Cまでの熱処理でイミド化が完了することを示している。

PI の熱分解挙動を TGA により検討した。Fig. 2-5 に示すように 500 °C付近まで重量減少がなく、500~600 °Cの範囲で約 40 %の急激な重量減少が起きた後、850 °Cまで漸次減少した。500~600 °Cの急激な重量減少は PI の熱分解、並びに炭化によるものと考えられる。

## 2-3-2 炭素化フィルムおよび熱分解フィルムの作製と細孔構造

### 2-3-2-1 窒素雰囲気下における炭素化フィルム

PI フィルムを 400～900 °C の各温度で熱処理して試料を作製した。500 °C 以上で熱処理することにより、one-step method、step-wise method、何れの場合も黒色、光沢のあるフィルムが得られた。

作製した各炭素化フィルムの細孔構造を検討するために、窒素吸着等温線測定 (-196 °C) を行った。One-step method で作製したフィルムの場合、Fig. 2-6 に示すように、700 °C 以下で熱処理して得られたフィルムは、相対圧 ( $P/P_0$ ) の増加に比例して吸着量も増加する Henry 型の等温線となり、多孔化していない、あるいは窒素分子が拡散できないウルトラマイクロ孔が生成していることを示唆している。しかし、800 °C あるいは 900 °C で熱処理したフィルムでは、 $P/P_0$  が  $10^{-3}$  程度で窒素吸着量が急激に増加し、その後  $P/P_0$  の増加に伴い吸着量が緩やかに増加する IUPAC Ia 型になり、マイクロ孔が生成していることを示している。800 °C および 900 °C で熱処理した試料の吸着等温線について  $\alpha_s$ -プロットによる解析を行い、全比表面積とマイクロ孔比表面積を見積もった。その結果、熱処理温度が 800 °C から 900 °C に高くなるにつれて、マイクロ孔の比表面積が  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  から  $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  へと増大した。熱処理温度、重量減少、そしてマイクロ孔比表面積の関係を Fig. 2-7 に示す。熱処理温度が 500 °C 以上になると重量減少率が增大することから、PI の熱分解が進行すると考えられる。700 °C で熱処理すると重量減少率は 48 % 程度になることから、PI の熱分解が進行しているとみられる。

しかし、700 °C で熱処理した試料の吸着等温線は Henry 型であり (Fig. 2-5)、Fig. 2-7 に示すようにマイクロ孔の生成が観察されなかった。これは 700 °C では PI の分解生成物の一部がフィルム内の細孔に残り、細孔を閉塞したためと考えられる。しかし、800 °C、900 °C で熱処理した試料では Fig. 2-5 に示すように吸着等温線が Ia 型になることから、この温度領域では PI の熱分解が進行する



と共に分解生成物の脱離が進行する結果、マイクロ孔が開孔すると考えられる。

これに対して Fig. 2-8 に示すように step-wise method で作製した試料の場合、400~600 °C で熱処理したフィルムにはマイクロ孔が存在しない。しかし、700~900 °C で熱処理したフィルムは、one-step method で作製した試料の場合と同様に吸着等温線は Ia 型になり、マイクロ孔の形成が確認された。Step-wise method で作製した試料の吸着等温線を  $\alpha_s$ -プロットを用いて解析した結果、Table 2-1 に示すように熱処理温度が 700 °C から 800 °C になるとマイクロ孔の比表面積が 340 mg<sup>-1</sup> から 440 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> へ増大したが、900 °C で熱処理することにより 230 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> まで減少した。熱処理温度、重量減少、そしてマイクロ孔比表面積の関係を Fig. 2-9 に示す。熱処理温度が高くなるにつれて PI の重量減少率が増大し、700 °C 以上でマイクロ孔の生成が観測された。Step-wise method は one-step method と比較して高温で熱処理される時間が長い。このため Fig. 2-9 の TGA 曲線より明らかなように温度一定条件下で重量が減少する。Step-wise method では、熱処理時間が one-step method と比較して長いために、PI の熱分解がより進行し、分解生成物がより脱離する環境にある。このため、700 °C でのマイクロ孔の生成が観察されたと考えられる。比表面積は 800 °C の熱処理で最大値を示し、それ以上の熱処理で減少した。

PI フィルムを作製する際にポリアミド酸をフィルム状にキャストする。その際にせん断応力がかかりポリアミド酸の分子鎖が配向するために、それを加熱脱水処理して得られる PI フィルム中の PI 鎖も分子が配向していると考えられる。このため、PI を熱処理して得られる炭素は炭素六員環が比較的配向した易黒鉛化炭素であろう。このため、step-wise method では、900 °C の熱処理によってフィルム内の炭素構造が無定形炭素から炭素六員環の網平面構造に成長し、微黒鉛層の形成が起り始めるため、PI の熱分解により形成された未黒鉛化部分に生成したマイクロ孔が徐々に消失してゆき、比表面積が減少したと考えられる<sup>24)</sup>。これらの結果は、炭素化過程の熱履歴が炭素化物の細孔性に影響を及ぼ

すことを示唆している。

### 2-3-2-2 大気雰囲気下における熱分解フィルム

PI フィルムを窒素雰囲気下 800 °C 以上の高温で熱処理することにより、ミクロ孔のある多孔性炭素化フィルムの生成が可能<sup>25)</sup>であるが、調整に多くのエネルギーがかかる。そこで、低温熱処理で細孔構造を有する炭素化物を作製することを目的として、PI(PMDA/ODA) フィルムを大気雰囲気下において炭素化した。

PI(PMDA/ODA) フィルムは窒素雰囲気下の熱処理の場合と同様に Fig. 2-1 に従って合成した。PI(PMDA/ODA) の不活性雰囲気(アルゴン中)および空気中での熱分解挙動を熱重量減少測定 (TGA) で検討した。Fig. 2-10 に示すとおり、不活性雰囲気中では 5 % および 10 % 重量減少温度がそれぞれ 517 °C と 542 °C であり、650 °C 付近まで急激に重量減少が観察された後、それ以上 850 °C まで温度の増加に伴い、緩やかに重量が減少した。一方、空気中では 5 % および 10 % 重量減少温度がそれぞれ 486 °C と 520 °C であり、それ以上の高温で急速に重量減少が起こり、600 °C でほぼ全量が分解消失した。これは、PI が加熱により分解するだけでなく、空気中の酸素と反応して燃焼していることを示唆する。従って、空気中での加熱によって、一定の収率を維持しつつ分解生成物を得るには、熱分解条件の詳細な検討が必要となる。

Table 2-2 に窒素雰囲気下 700 から 900 °C まで、および大気雰囲気下 500 から 560 °C までのそれぞれの温度で 10 分間熱処理・炭素化した後の PI フィルムの収率を示す。窒素雰囲気下で熱処理したフィルムは全て黒色で光沢のある炭素化フィルムになった。熱処理温度が上がることにより、分解生成物が増え収率が下がっていく傾向がみられる。一方、大気雰囲気中 500 °C および 510 °C で熱処理して得られたフィルムは褐色であったが、520 °C 以上では黒色フィルムが得られ、温度上昇と共にフィルムは収縮していった。550 °C で熱処理したものはフィルム状ではあったが、大変脆く、わずかな衝撃で壊れた。560 °C ではほとんど燃焼により消失した。大気雰囲気下で熱処理すると、大気中の酸素に

よって PI の熱酸化分解が促進されるため、熱分解が低温で起きることが確認された。また、空気中での熱分解フィルムは容易に粉碎でき、粉末としての利用が容易であることが明らかになった。

Fig. 2-11 に大気雰囲気下において熱処理して得られるフィルム（便宜的に C(PMDA/ODA)フィルムとする）の窒素吸着等温線を示す。比較のために窒素雰囲気下において得られた炭素化フィルムの窒素吸着等温線測定の結果も示す。窒素雰囲気下（図中△印）において 700 °C の熱処理で生成した C(PMDA/ODA)フィルムには、顕著な吸着が観察されず、多孔性が確認されなかった。しかし、800 °C および 900 °C で生成したフィルムは低相対圧 ( $P/P_0 < 0.02$ ) で急激に吸着量が増加してその後一定値に近づく IUPAC I 型の等温線を示した。低相対圧での急激な立ち上がりは細孔径 2 nm 以下のマイクロ孔への吸着を示している。すなわち、窒素雰囲気での炭素化では、ほぼマイクロ孔のみが生成する。

一方、大気雰囲気下（図中○印）において生成した C(PMDA/ODA)フィルムは、510 °C 以下の熱処理で得られた試料では顕著な吸着が観察されず、非細孔性であることが判った。520 °C 以上の熱処理では  $P/P_0 < 0.02$  で吸着量が急激に増大し、相対圧の増加に伴い吸着量が直線的に増加している等温線が得られた。低相対圧での急激な立ち上がりはマイクロ孔への吸着を示唆し、その後の吸着量の増加はマイクロ孔よりも細孔径の大きなメソ孔への吸着によるものと考えられる。また、メソ孔への毛管凝縮による明確なステップが観察されないことから、メソ孔の細孔径は一定ではなく、幅広い分布を持つことが示唆される。このように、大気中、比較的低温の熱処理で得られる熱分解フィルムはマイクロ孔に加え、メソ孔を有するというユニークで特徴的な構造を有している。

Table 2-3 に窒素および大気雰囲気下で熱処理したフィルムの比表面積およびマイクロ孔容量を示す。熱分解フィルムのマイクロ孔比表面積は、窒素中 800 °C あるいは 900 °C での熱処理で調製した炭素化フィルムが 300  $m^2/g$  あるいは 400  $m^2/g$  であるのに対して、大気中 510 °C から 540 °C の熱処理で得られる熱分解

フィルムは 210~250 m<sup>2</sup>/g であったが、メソ孔を含めた全表面積は窒素雰囲気  
中 900℃で炭素化した試料を除くと、いずれの試料もほぼ同程度であった。

熱処理して得られた C(PMDA/ODA)フィルムの細孔径分布を Fig. 2-12 に示  
す。窒素雰囲気下で炭素化した C(PMDA/ODA)フィルムでは、活性炭同様、細  
孔径のほとんどが 1 nm 以下のミクロ孔であることがわかる。一方、大気雰  
囲気下で熱処理した C(PMDA/ODA)フィルムではミクロ孔に加え、細孔径 1~6 nm  
のメソ孔の存在が確認できた。以上のように、大気雰囲気下の熱処理により、  
窒素雰囲気下・高温の熱処理で得られる炭素化フィルムと同等の細孔表面積を  
もつばかりか、メソ孔の割合が多いという特徴を有するフィルムが、低温・短  
時間で得られることが明らかになった。

熱処理した C(PMDA/ODA)フィルムの XRD 測定結果を Fig. 2-13 に示す。窒  
素雰囲気下で 800 °C および 900 °C で炭素化したフィルムではわずかではある  
が黒鉛層の 002 面の回折に帰属されるブロードなピークが 23° 付近に現れてい  
る。炭素化物として十分に黒鉛化が進行していないためと考えられる。その他  
のフィルムでは熱処理温度が低いので炭素化が進むものの、炭素化まで至って  
いないと考えられる。Table 2-4 に直流電気伝導度測定の結果を示す（計測器の  
分解能以下をゼロと表記）。窒素雰囲気下で炭素化した 800 °C および 900 °C の  
C(PMDA/ODA)フィルムでは電気伝導性を示した。これらのフィルムでは XRD  
測定の結果からも明らかのように、微黒鉛化構造が生成したため、sp<sup>2</sup> 混成軌道  
を持つ炭素が形成され、そのπ電子共役系によって電気伝導度が発現したと考  
えられる。一方、XRD で黒鉛層の 002 面の回折の観察されなかった試料は電気  
伝導が観察されなかった。

## 2-4 総括

PI フィルムを 400~900 °Cまで系統的に熱処理して炭素化フィルムを作製した。炭素化フィルムの窒素吸着等温線測定よりマイクロ孔が生成することがわかった。One-step method で作製した試料では、マイクロ孔比表面積が熱処理温度 800 °Cで 400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、900 °Cで 600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であった。Step-wise method で作製した試料のマイクロ孔比表面積は、700 °Cで 340 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、800 °Cで 440 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>と熱処理温度が高くなるにつれて増大したが、900 °Cでは 230 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>に減少した。熱処理法の違いによりマイクロ孔の生成に違いがみられたことから、熱履歴がマイクロ孔の生成と発達に大きな影響を及ぼしていることを示唆している。

熱処理雰囲気異なる熱処理においては、one-step method を用いての窒素雰囲気下、800~900°Cでの熱処理ではマイクロ孔のみを有する炭素化物が得られたのに対し、大気雰囲気下 520~540 °Cでの低温・短時間での熱処理ではマイクロ孔だけでなく、メソ孔も生成することが確認できた。XRD および電気伝導測定結果から分かるように大気雰囲気下における熱処理では結晶構造は炭素化しないものと考えられる。しかし、本方法により、PI フィルムを原料として、低エネルギーでマイクロ孔からメソ孔領域の幅広い細孔径分布をもつ多孔体を得ることができた。この多孔体は、主としてマイクロ孔を有する活性炭では吸着出来ない大きなサイズの分子の吸着に応用できると考えられる。本手法は、PI の再資源化方法として有効なばかりか、工業廃棄物の回収に今後利用できると期待される。

## 参考文献

- 1) “*Active Carbon*” Ed. By R. C. Bansal, J. -B. Donret, F. Stoeckli, Marcel Dekker, New York (1988).
- 2) M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama and A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon* **26** (P. A. Thrower, L. R. Radovic, ed.) (1999) pp.245-333, Marcel Dekker, New Yoek.
- 3) “*Polyimides: Fundamentals and Applications*”, Ed. by M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Marcel Dekker, Inc., New York (1996).
- 4) “*Polyimides: Trends in Materials and Applications*”, Ed. by C. Feger, M. M. Khojasteh and S. E. Molis, Society of Plastic Engineerings, Mid Hudson Section(1996).
- 5) T. Takeichi, Y. Eguchi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and M. Inagaki, *Carbon* **37** (1999) 569-575.
- 6) T. Takeichi, Y. Endo, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and M. Inagaki, *J. Appl. Polym. Sci.* **68** (1998) 1613-1620.
- 7) T. Takeichi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and M. Inagaki, *Carbon* **33** (1995) 1621-1625.
- 8) T. Takeichi, H. Takenoshita, S. Ogura and M. Inagaki, *J. Appl. Polym. Sci.* **54** (1994) 361-365.
- 9) T. Takeichi, H. Takenoshita, S. Ogura and M. Inagaki, *Chem. Lett.* **22** (1993) 657-658.
- 10)M. Inagaki, M. Sato, T. Takeichi, A. Yoshida and Y. Hishiyama, *Carbon* **30** (1992) 903-905.
- 11)Y. Hishiyama, A. Yoshida, Y. Kaburagi and M. Inagaki, *Carbon* **30** (1992) 333-357.
- 12)M. Inagaki and Y. Hishiyama, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1174-1177.

- 13)M. Inagak, T. Ibuki and T. Takeichi, *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1992) 521-525.
- 14)M. Inagaki, L-J. Meng, T. Ibuki, M. Sakai and Y. Hishiyama, *Carbon* **29** (1991) 1239-1243.
- 15)M. Inagaki, K. Sakamoto and Y. Hishiyama, *J. Mater. Res.* **6** (1991) 1108-1113.
- 16)Y. Hishiyama, S. Yasuda, A. Yoshida and M. Inagaki, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 3272-3277.
- 17)A. Buerger, E. Fitzer, M. Heym and B. Terwiesch, *Carbon* **13** (1975) 149-157.
- 18)M. Zuo and T. Takeichi. *J. Polym, Sci., Part A: Polym. Chem.* **35** (1997) 3745-3753.
- 19)M. Zuo, Q. Xian and T. Takeichi, *Polymer* **39** (1998) 6883-6889.
- 20)M. Zuo and T. Takeichi, *Polymer* **40** (1999) 5153-5160.
- 21)T. Takeichi, M. Zuo and A. Ito, *High Perform. Polym.* **11** (1999) 1-14.
- 22)T. Takeichi, Y. Yamazaki, A. Ito and M. Zuo, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **12** (1999) 203-208.
- 23)T. Takeichi, Y. Yamazki, M. Zuo, A. Ito, A. Matsumoto and M. Inagaki, *Carbon* **39** (2001) 257-265
- 24)I. A. S. Edwards, *Introduction to Carbon Science*, (1989) pp.1-36, Butterworth Co.
- 25)K. Tamada, K. Arimatsu, A. Matsumoto, T. Takeichi, *TANSO* **261** (2014) 14-18.



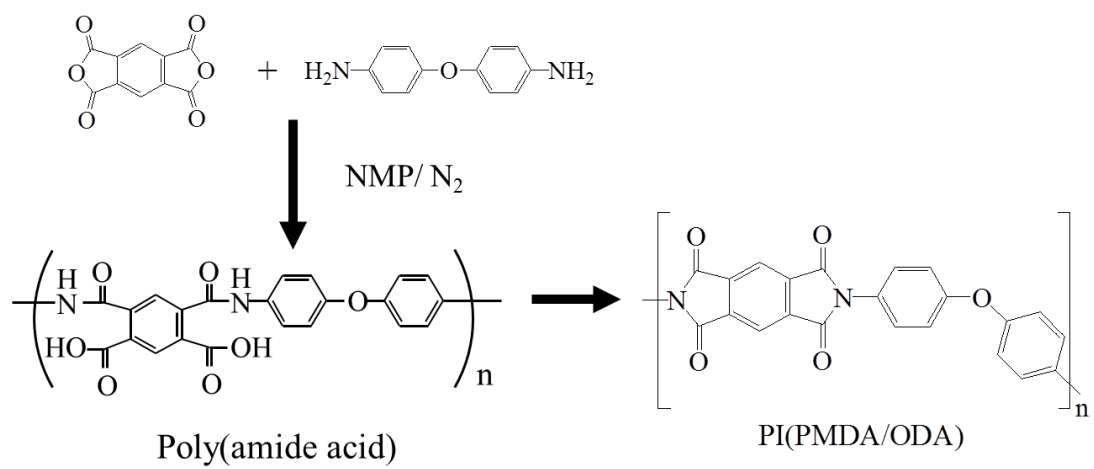


Fig. 2-1 Scheme of preparation of polyimide.

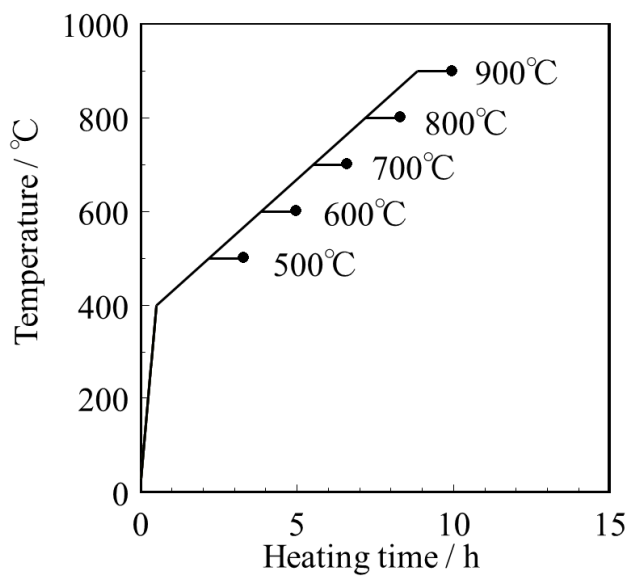


Fig. 2-2 Heating process in carbonization for porous carbon films (one-step method).

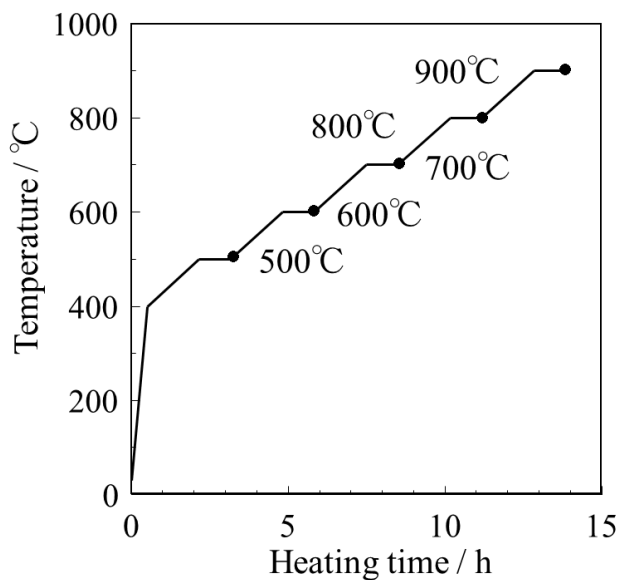


Fig. 2-3 Heating process in carbonization for porous carbon films (step-wise method).

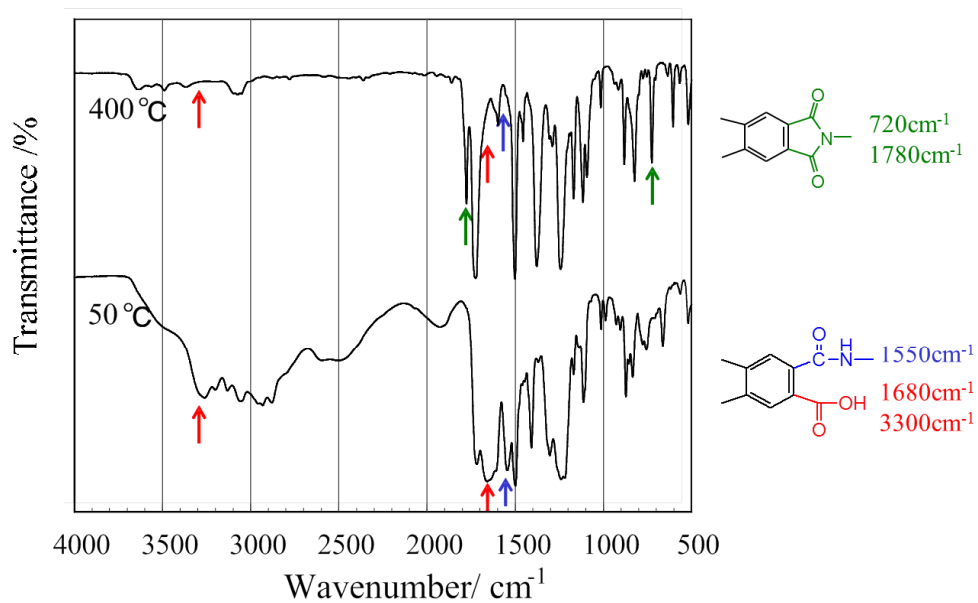


Fig. 2-4 IR spectra of polyimide films treated at 50 °C and 400 °C.

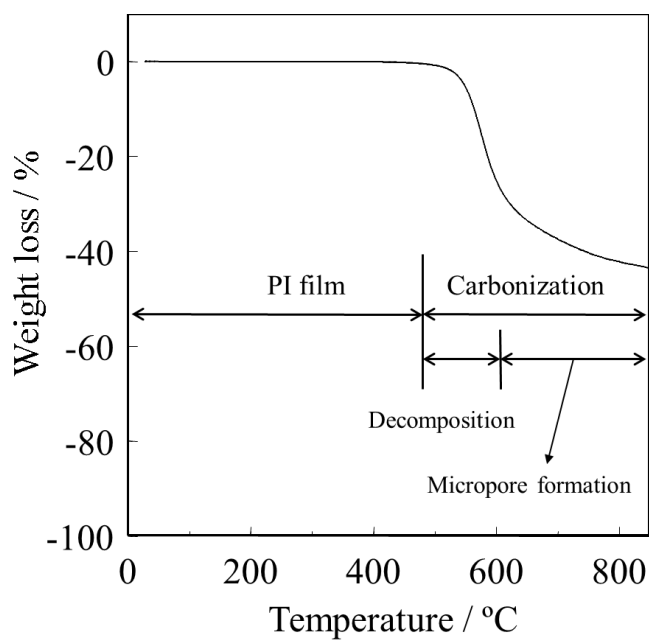


Fig. 2-5 TGA of polyimide film.

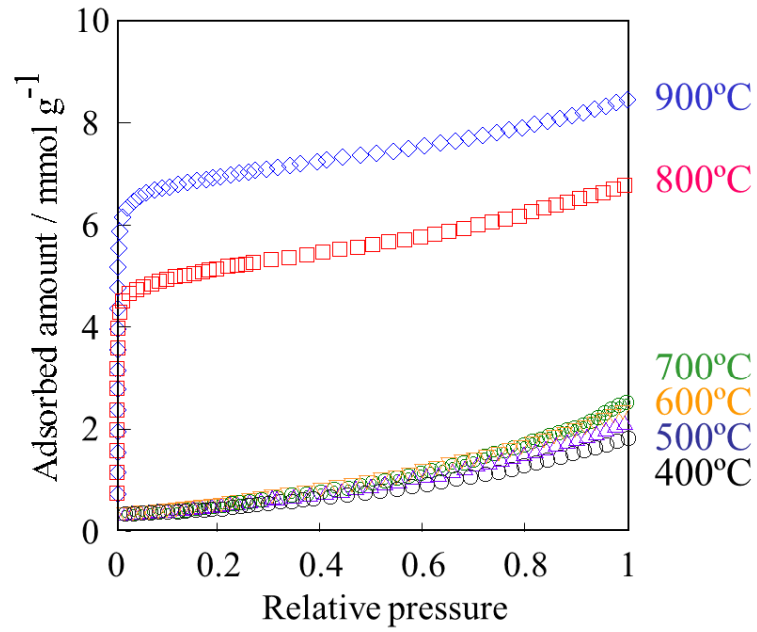


Fig. 2-6 Nitrogen adsorption isotherms of carbon films prepared by the one-step method.

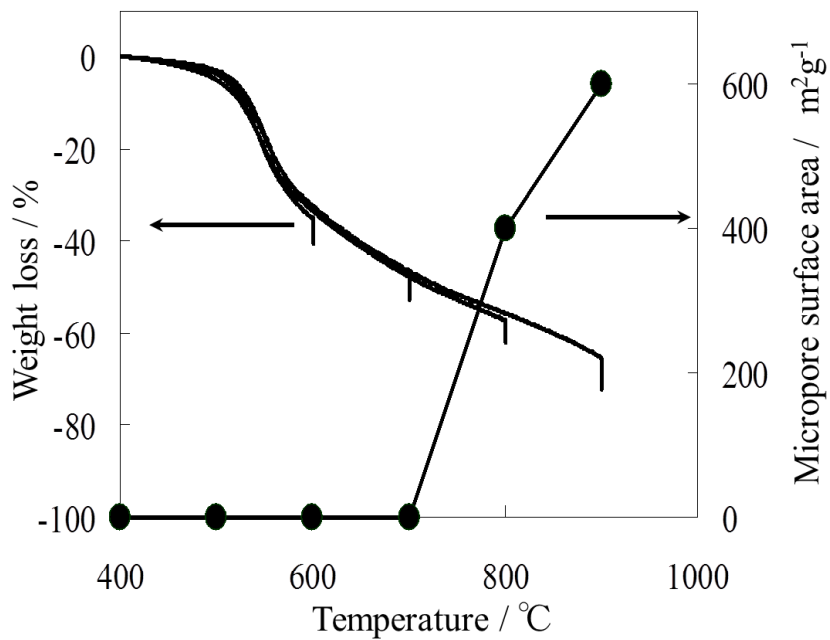


Fig. 2-7 Effect of temperature on weight loss and micropore surface area (one-step method).

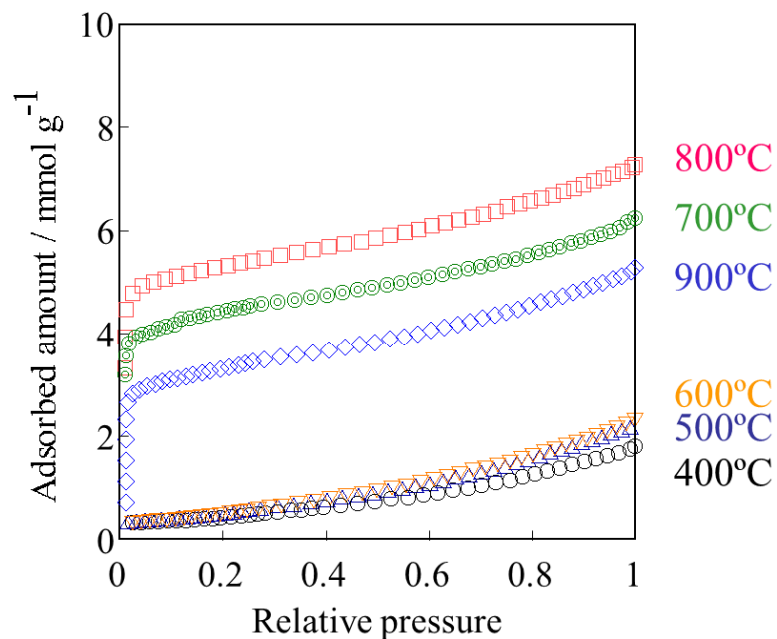


Fig. 2-8 Nitrogen adsorption isotherms of carbon films prepared by the step-wise method.

Table 2-1 Results of total surface area, micropore surface area and external surface area at the pyrolysis temperatures by one-step and step-wise methods.

Temperature / °C	One-step method			Step-wise method		
	Total surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Micropore surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	External surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Total surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Micropore surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	External surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
700	-	-	-	400	340	60
800	470	400	70	510	440	70
900	670	600	70	290	230	60

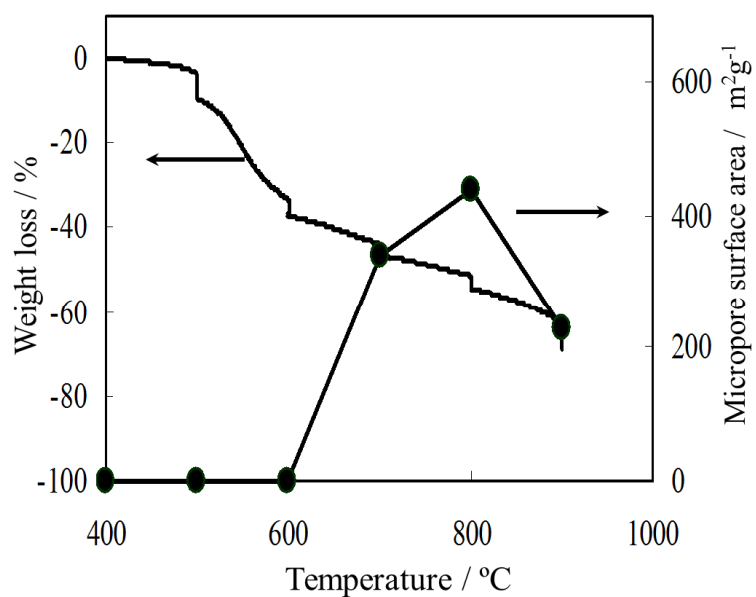


Fig. 2-9 Effect of temperature on weight loss and micropore surface area (step-wise method).

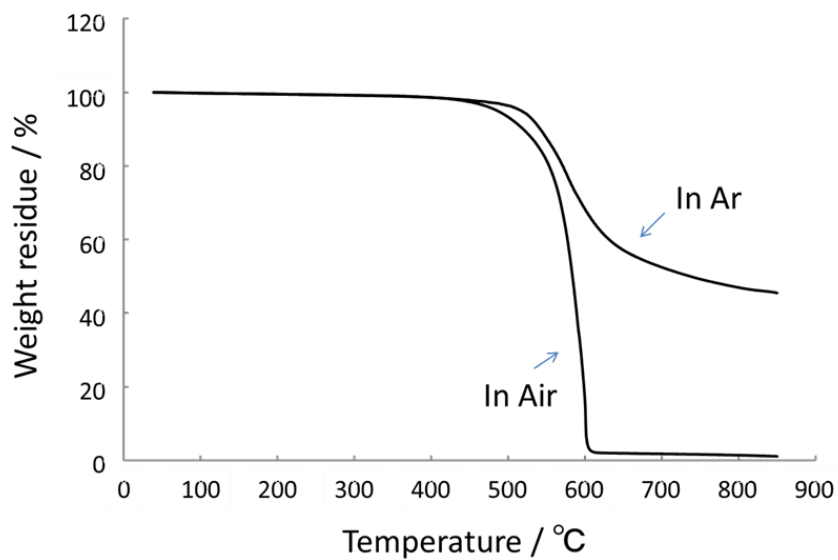


Fig. 2-10 Thermogravimetric analyses of PI(PMDA/ODA) in argon and in air.

Table 2-2 Carbonization yield (N<sub>2</sub> or air)

Carbonization conditions			Carbonization yield [%]
Temperature [°C]	Time [min]	Atmosphere	
550	10	N <sub>2</sub>	91
600	10	N <sub>2</sub>	76
700	10	N <sub>2</sub>	63
800	10	N <sub>2</sub>	52
900	10	N <sub>2</sub>	56
500	10	air	88
510	10	air	81
520	10	air	74
530	10	air	68
540	10	air	60
550	10	air	11
560	10	air	7

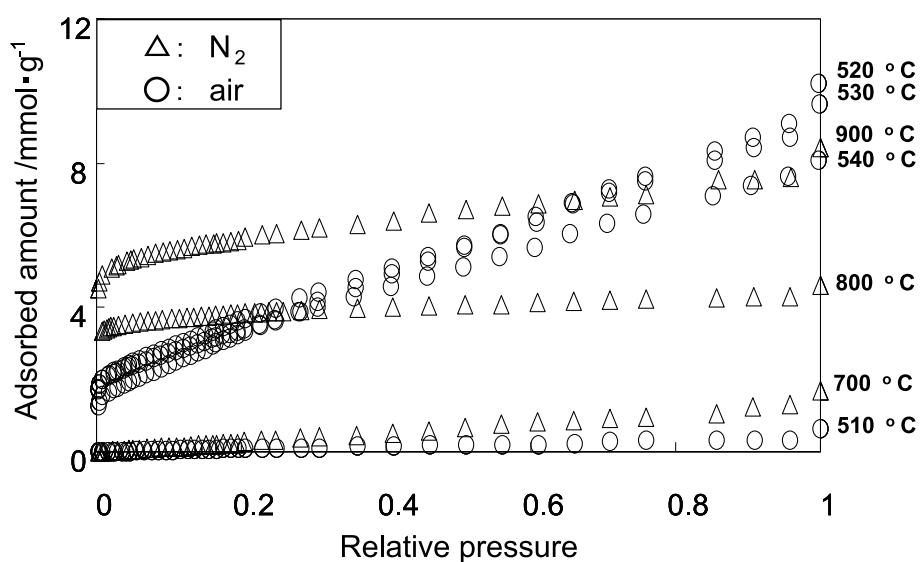


Fig. 2-11 Nitrogen adsorption isotherms of carbon films treated in the different temperature. Triangle and circle denote isotherms of carbon films treated in nitrogen and in air, respectively.

Table 2-3 Pore characteristics

Carbonization conditions			Surface area [m <sup>2</sup> /g]			Micropore volume [ml/g]
Temperature [°C]	Time [min]	Atmosphere	Total	Micropore	Mesopore + external	
700	10	N <sub>2</sub>	20	0	20	0.00
800	10	N <sub>2</sub>	330	300	30	0.14
900	10	N <sub>2</sub>	440	400	40	0.18
510	10	air	10	0	10	0.00
520	10	air	290	210	80	0.07
530	10	air	310	240	70	0.09
540	10	air	300	250	50	0.09

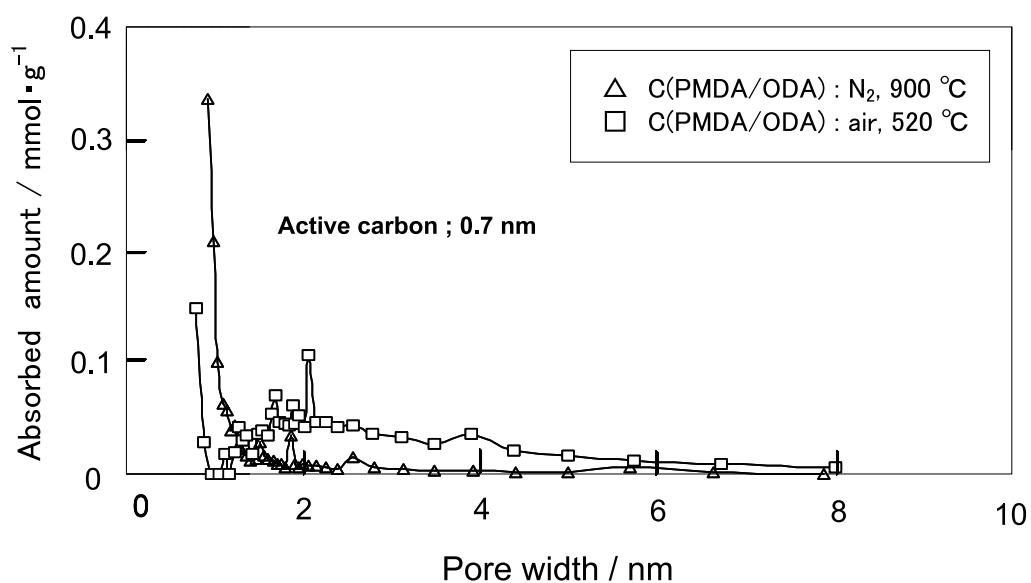


Fig. 2-12 Pore size distribution of carbon films treated in nitrogen (triangle) and in air (square).



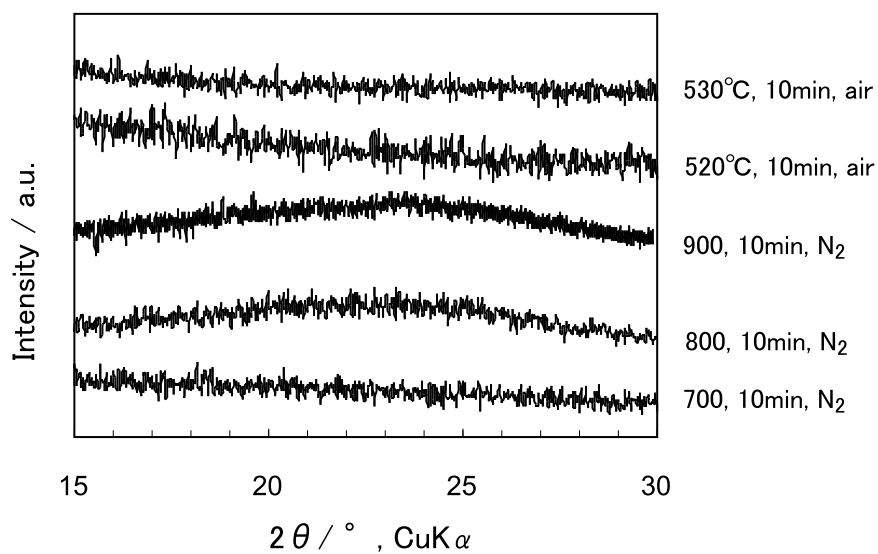


Fig. 2-13 XRD patterns of carbon films.

Table 2-4 Electrical conductivity of carbon films.

Carbonization conditions			Electrical conductivity (DC) [S / cm]
Temperature [°C]	Time [min]	Atmosphere	
700	10	N <sub>2</sub>	0.0
800	10	N <sub>2</sub>	18.1
900	10	N <sub>2</sub>	25.9
520	10	air	0.0
530	10	air	0.0

## 第三章 ポリイミドの炭素化と炭素化フィルムの分子吸着に伴う電気抵抗変化

### 3-1 序論

芳香族ポリイミドなどの高分子から作製されるグラファイト材料は、大面積フィルムや大型ブロックとして得ることができるという特徴があり、強度、圧縮率、復元率、熱伝導性、導電性などが従来の膨張化グラファイトシートに比べて優れた物性を有することから、さまざまな分野での応用が期待される<sup>1),2)</sup>。

これは原料高分子の平面性や面内配向性の良好なものを選択することで、炭素化・黒鉛化過程での六角網面の発達と積層規則が向上することによると考えられている<sup>3)</sup>。われわれは、芳香族ポリイミドを出発原料として用いることで、比較的低温で規則性の良好な炭素化フィルムの作製が容易であろうとの観点から、市販品ポリイミドフィルムを750℃程度の温度で熱処理して炭素化フィルムを作製し、その電気抵抗や熱起電力の測定を試みたが、その過程で炭素化フィルムにアセトン蒸気を接触させると電気抵抗が顕著に増加し、脱着によって減少することを見いだした<sup>4)</sup>。

この現象についてより詳細に検討するために、アセトンの吸脱着に伴う抵抗変化に及ぼすアセトン蒸気圧や試料温度の効果およびアセトン以外の蒸気（濃アンモニア水、濃硝酸）の吸脱着に伴う電気抵抗変化について検討した。これまで炭素化フィルム自体の電子物性については詳細な研究<sup>5),6)</sup>がなされているものの、分子吸着と電気的性質との関係について研究された例はきわめて少ない。

第一章にてカプトンフィルムの熱処理温度に伴う重量減少と収縮量の変化、その要因である熱処理温度に伴うカプトンの分解によるガスの流出をガスクロマトグラフィー結果について述べた。カプトンの炭素化過程には大きく分けて2

段階存在することが確認されていて、1段階では500～650℃の狭い温度範囲で起こり、この範囲で一酸化炭素の脱離、顕著なフィルムの縮小が生じる。2段階では700～1000℃の温度範囲で起き、重量やフィルムの縮小は小さく少量のメタンや水素や窒素の脱離が確認されている。Fig. 3-1はカプトンフィルムの熱処理温度に伴う電気伝導率の変化を室温で測定した資料である<sup>7)</sup>。2段階（700～1000℃）での熱分解において、熱処理温度の増加に伴って電気伝導率が指数関数的に増加することが観測されている。

第三章は上述の基礎的側面に焦点をあてて検討を行ったものを述べる。将来的には炭素化フィルムのガス吸着センサーとしての応用可能性も期待されると考えられる。

## 3-2 実験

### 3-2-1 ポリイミドフィルムの炭素化

使用した芳香族ポリイミドは市販品であるデュポン製カプトンと宇部興産製ユーピレックスのフィルムを用いた。それぞれの構造式を Fig. 3-2 および Fig. 3-3 に示す。

カプトンは PMDA (pyromellitic) と ODA (4,4'-oxydianiline) からなる芳香族ポリイミドなので PI(PMDA/ODA)と表示される。またユーピレックスも同様に BPDA (Biphenyltetracarboxylic Dianhydride) と ODA (4,4'-oxydianiline) からなる芳香族ポリイミドなので PI(BPDA/ODA)と表示される。

ポリイミドフィルム (デュポン製、カプトン: 厚さ 50  $\mu\text{m}$ , 宇部興産製、ユーピレックス: 厚さ 12.5  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ ) を 5×50 mm<sup>2</sup> のサイズにカットして黒鉛ブロックに挟み、それを針金で固定して 650 °C、700 °C、750 °C および 800 °C の各温度でアルゴン雰囲気下、1 時間電気炉にて熱処理を行った。その後電気炉を止め、反応管を 10 cm ずらし 30 分間静置した後、試料を反応管に入れたまま電気炉から取り出すことによって、アルゴン雰囲気下で時間をかけて冷却した。その装置図を Fig. 3-4 に示す。黒鉛ブロックを用いた理由は、熱収縮方向を制御するためと、電気炉内でアルゴンに飛ばされないようにするためである。グラファイトフィルムとして市販品 (PGS (EYGS 091203), Panasonic 製、厚さ 25  $\mu\text{m}$ : PGS はポリイミドフィルムを不活性ガス雰囲気下、2600 °C 以上の高温で熱処理して黒鉛化したもので、高結晶性黒鉛フィルムである) を用いた。

### 3-2-2 炭素化フィルムの電気抵抗測定および熱起電力測定

スライドガラスに 2 本の抵抗測定用銅リード線を巻きつけて固定し、ハンダで銅線の上に電極となる真鍮製ナットをとり付けた。固定したナットの上に銀ペーストを付着させ、炭素化フィルムを取り付けた。2 本の銅リード線には絶縁管をセットして直接接触しないようにした。試料部分をガラス容器に入れ、キャピラリー部を通して銅線を外部に取り出した。キャピラリー部はエポキシ樹脂で固めてガラス容器内を真空に保持できるようにした。その装置図を Fig. 3-5 に示す。

試料をヘリウムガス雰囲気下で封管し、恒温水槽中にセットして 5~50 °C の間でデジタルマルチメータ（ケースレー製 2100 型）を用いて電気抵抗を測定することにより、次式を用いて電気伝導率を決定した。

$$\rho = R \frac{S}{l} (\Omega \cdot cm) \quad (3-1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} (S \cdot cm^{-1}) \quad (3-2)$$

PGS グラファイトフィルムは高結晶性であるため抵抗率が非常に低い。そのため上記のような方法では PGS の正確な抵抗値が測定できない。そのため PGS については接触抵抗を含まない正確な抵抗が測定できる四端子法を用いて電気伝導率を決定した。四端子法の装置図を Fig. 3-6 に示す。

炭素化フィルムの両端をそれぞれ銅ブロックに銀ペーストで取りつけ、片方の銅ブロックにはマンガニン線を巻きつけて加熱し 2 つの銅ブロックに温度差ができるようにした。両端子にはそれぞれ銅・コンスタンタン熱電対と熱起電力測定用銅線を銀ペーストで取りつけて、温度と熱起電力を測定できるようにした。装置図を Fig. 3-7 に示す。サンプル全体を発泡スチロール製容器に入れて断熱し、室温のもとで銅ブロックの温度差が 10 °C 程度になるまで熱起電力をマルチメータで測定し、絶対熱電能を決定した。

### 3-2-3 炭素化フィルムへの分子吸着に伴う電気抵抗変化

上述のガラス容器を Fig. 3-8 に示すような真空ラインに接続し、恒温水槽を用いて試料温度 (23 °C) を一定とした。真空装置にとりつけてあるアセトンリザーバーを別の恒温水槽を用いて温度を 21 °C に保持することにより蒸気圧を 170 Torr 程度に調節した。炭素化フィルムの抵抗は空気中と真空下では数%程度異なることが観測されたので、実験開始に当たっては抵抗値が変化しなくなるまで十分に時間をかけて真空排気したのち、アセトン蒸気を導入すると共に抵抗の経時変化を測定した。アセトンを導入してから 50 分後に系内を真空排気し、脱着に伴う抵抗変化を測定した。また、アセトン以外にも塩酸、硝酸およびアンモニアの吸脱着に伴う抵抗変化の測定も行った。

アセトン吸着に伴う電気抵抗と重量の同時測定を行うにあたっては、Fig. 3-8 の装置に石英スプリングバランス (感度 : 6.9  $\mu\text{m}/\text{mg}$ ) を取り付けて測定した。装置図を Fig. 3-9 に示す。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 炭素化フィルムの電気抵抗および熱起電力

カプトン（厚さ 50  $\mu\text{m}$ ）、ユーピレックス（厚さ 12.5  $\mu\text{m}$ 、25  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$  および 125  $\mu\text{m}$ ）をアルゴン雰囲気下 750  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間熱処理を行ったときの炭素化前後の重量と、重量減少率を Table 3-1 にまとめた。

また、ユーピレックス（厚さ 25  $\mu\text{m}$ ）をアルゴン雰囲気下で 650  $^{\circ}\text{C}$ 、700  $^{\circ}\text{C}$ 、750  $^{\circ}\text{C}$  および 800  $^{\circ}\text{C}$  の各温度で 1 時間熱処理を行ったときの炭素化前後の重量と、重量減少率を Table 3-2 にまとめた。

カプトンとユーピレックスの重量減少率を比べると、約 8 % 程度異なることが確認された。しかし、前駆体に同じポリイミドフィルムを用いて炭素化フィルムを調製したときの重量減少率は、厚さ、熱処理温度 (650~800  $^{\circ}\text{C}$  の範囲では) によって大きな変化は認められなかった。

750  $^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行った炭素化フィルム（厚さ 12.5~125  $\mu\text{m}$ ）の 31  $^{\circ}\text{C}$  での電気伝導率を Table 3-3 に示す。

また、これらの炭素化フィルムの電気伝導率を 5~50  $^{\circ}\text{C}$  の間で測定した結果を、アレニウスプロットとして Fig. 3-10 に示す。

750  $^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行った炭素化フィルムの電気伝導率は厚さによって変化し、フィルムが厚くなるのに伴って減少する傾向が認められた。前駆体であるポリイミドフィルムは絶縁体であるが、Fig. 3-1 で示したように炭素化の進行とともに電気伝導率が上昇する。そのため、厚さの異なる炭素化フィルムの表面は同程度炭素化されているが、厚くなるほど中心まで炭素化が進行していないことが考えられる。

炭素化フィルムの電気伝導率の温度依存性は、すべての厚さの試料において温度上昇とともに電気伝導率が上昇し、半導体的温度依存性が観測された。また、Fig. 3-10 より算出された厚さ 12.5  $\mu\text{m}$ 、25  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$  および 125  $\mu\text{m}$  の試料の活性化エネルギーはそれぞれ 0.0204 eV、0.0259 eV、0.0270 eV、

0.0278 eV および 0.0256 eV であった。なお、活性化エネルギーは以下の式によって算出した。

$$\text{活性化エネルギー [eV]} = - (\text{傾き}) \times k_B / 1.6 \times 10^{-19} \quad (3-3)$$

$k_B$  ; ボルツマン定数

750 °Cで熱処理を行った炭素化フィルム (厚さ 12.5~125  $\mu\text{m}$ ) の両端に温度差  $\Delta T$  をつけると生じる開放起電力  $\Delta V$  (熱起電力) 測定したところ、Fig. 3-11 に示したようにすべての厚さのフィルムにおいて温度差に対して熱起電力の値が直線的に正方向に増加した。

高温側にあるキャリアの持つ運動エネルギーは低温側にあるキャリアの運動エネルギーよりも高いため、高温側にあるキャリアは低温側に向かって拡散していき、低温側に蓄積される。そのためキャリアが電子であれば低温側は負に帯電し、正孔であれば正に帯電する。熱起電力の電位基準は高温端にとり、 $\Delta V$  はキャリアが電子のとき負、正孔のとき正となるように決められている。試料の両端に 1 °Cの温度差をつけたときの熱起電力を絶対熱電能 (ゼーベック係数  $S$ ) といい、 $\Delta V = S \Delta T$  で表される。したがって絶対熱電能が負のときキャリアは電子で、正のとき正孔であるといえる<sup>8)</sup>。

Fig. 3-11 より算出された炭素化フィルムの絶対熱電能を Table 3-4 に示す。

ゼーベック係数の算出方法を以下に示す。本研究では温度測定に熱電対を用いたので温度は電圧として得られる。高温側 ( $V_{high}$ ) と低温側 ( $V_{low}$ ) の電圧の差から温度差を求める際の式は次式となる。

$$\Delta T = 0.0389(V_{high} - V_{low}) \quad (3-4)$$

温度差に対して絶対熱起電力をプロットした際の直線の傾きが絶対熱電能だが、実験で得られた絶対熱電能は試料と銅の絶対熱電能の和 ( $S_{sample+Cu}$ ) であるため、銅の絶対熱電能 ( $S_{Cu}$ ) の差をサンプルの絶対熱起電力 ( $S_{sample}$ ) とし、次式より求めた。



$$S_{sample} = S_{sample+Cu} - S_{Cu} \quad (3-5)$$

Table 3-4 より炭素化フィルムの主なキャリアはホールであると考えられる。また算出された絶対熱電能を厚さに対してプロットしたところ、Fig. 3-12 に示したように厚さの増加に伴って絶対熱電能が増加する傾向が認められた。

### 3-3-2 炭素化フィルムへの分子吸着に伴う電気抵抗変化

カプトン（厚さ 50  $\mu\text{m}$ ）の試料を 750  $^{\circ}\text{C}$ で熱処理して得られた炭素化フィルムに異なる蒸気圧（71, 95, 133, 177, 201 Torr）のアセトンを吸脱着させたところ、Fig. 3-13 に示したような結果が得られた。

すべての蒸気圧において吸脱着により抵抗は変化したが、アセトン蒸気圧が高いほど抵抗変化は顕著であることが確認された。吸着量は蒸気圧に対して単調に増加する<sup>10)</sup>。そのため蒸気圧が高ければ炭素化フィルムに吸着するアセトンも多いので、抵抗変化はアセトン吸着量に依存すると考えられる。したがって、アセトン蒸気圧が高い程炭素化フィルムの抵抗増加が大きくなったと考えられる。吸着過程では蒸気圧により抵抗変化に差が出たが脱着過程ではほとんど差が見られなかったことから、脱着過程では吸着しているアセトンの量にかかわらず速やかにアセトンの脱離が進行すると考えられる。

カプトン（厚さ 50  $\mu\text{m}$ ）の試料を 750  $^{\circ}\text{C}$ で熱処理して得られた炭素化フィルムのアセトン吸脱着に伴う抵抗変化を異なる温度（23, 26, 29 および 32  $^{\circ}\text{C}$ ）で測定したところ、Fig. 3-14 に示したような結果が得られた。

すべての温度において吸脱着により抵抗は変化したが、吸着時の温度が低いほど抵抗増加が顕著であることが確認された。

ガスの固体吸着は自発過程であり、したがって系のエネルギー減少を伴う。自由ガスが吸着膜になる際にガス分子の自由度が減るため。エントロピーも減少する。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-6)$$

上記の式より、吸着は常に発熱過程になる。なお、G はギブスの自由エネルギー、H はエンタルピー、S はエントロピーである<sup>10)</sup>。したがって、吸着量は温度上昇に伴って減少する。そのため温度が高くなるほど吸着量が少なくなり、炭素化フィルムの抵抗変化が小さくなったと考えられる。

上記の蒸気圧効果と温度効果より、アセトン吸着と電気抵抗は密接に関係し

ていることが考えられる。そこで炭素化フィルムのアセトン吸着に伴う抵抗と吸着量の関係を定量的に測定するため、抵抗と質量の同時測定を行ったところ Fig. 3-15 に示したような結果が得られた。

アセトン蒸気が炭素化フィルムに接触すると同時に抵抗が増加し、抵抗増加率 ( $R/R_0$ ) は重量増加率 ( $W/W_0$ ) に対してほぼ直線的に増加することが観測された。これらのことから、炭素化フィルムの抵抗増加はアセトン吸着によるものだと言える。

カプトン、ユーピレックス (共に厚さ 50  $\mu\text{m}$  のフィルムを 750  $^{\circ}\text{C}$  で熱処理したもの) を同様の条件 (23  $^{\circ}\text{C}$ , 170 Torr) でアセトンと接触させたところ、Fig. 3-16 に示したような結果が得られた。なお Fig. 3-16 には比較対象としてグラフォイル (GrafTech International 社製 GTA 級の膨張化黒鉛シート) のデータも載せてある。

ユーピレックス由来の炭素化フィルムが、他の試料に比べて抵抗増加率が最も顕著に変化した。

前駆体のカプトンとユーピレックスの構造を比べると (Fig. 3-2, Fig. 3-3)、ユーピレックスは 2 つのイミドがビフェニル結合を介してつながっており、ベンゼン環の立体障害のためビフェニル結合にねじれが生じてカプトンと比べると平面性が低い。一方カプトンフィルムは 2 つのイミドを 1 つのベンゼン環で結合させているため、ねじれが生じず平面性が高い。そのため炭素化後のフィルムの結晶性はカプトンのほうが良いと考えられる。しかし、これに関しては、抵抗増加率 ( $R/R_0$ ) の最大値  $(R/R_0)_{\text{max}}$  の決め方や細孔構造を明らかにするなどのより詳細な検討が必要と考える。

650 $^{\circ}\text{C}$ 、700  $^{\circ}\text{C}$  および 750  $^{\circ}\text{C}$  で熱処理したユーピレックス由来炭素化フィルム (すべて厚さ 50  $\mu\text{m}$ ) のアセトン吸脱着に伴う抵抗変化を測定したところ、Fig. 3-17 に示したような結果が得られた。また、Fig. 3-17 には比較対象として PGS グラファイトフィルムの結果も載せてある。

炭素化温度が 650～750 °C の範囲では、すべての温度において吸脱着により抵抗は変化した。炭素化温度が高いほど抵抗増加率は小さくなることが確認された。その最たるものとして、2600 °C 以上で熱処理して得られる PGS グラファイトフィルムでは、アセトン吸脱着による抵抗変化はほとんど観測されなかった。

650 °C、700 °C および 750 °C で炭素化したユーピレックス由来炭素化フィルムと PGS グラファイトフィルムの 23 °C における電気抵抗値を Table 3-5 にまとめた。

これらの結果から炭素化温度によってキャリア密度大きく異なることが確認された。表面形状に差がなかったことから炭素化フィルムへのアセトン吸着量が同程度だと仮定すると、炭素化温度が低いほどキャリア密度は小さいため、アセトン吸着によるキャリア密度減少の効果が大きいため Fig. 3-17 のような結果が得られたと考えられる。また、PGS グラファイトフィルムでは抵抗値が小さく電気伝導率が非常に大きいため、アセトン吸着による抵抗変化は観測されなかったと考えられる。

厚さ 25 μm、50 μm および 75 μm のユーピレックス由来炭素化フィルム（すべて熱処理温度 750 °C）のアセトン吸脱着に伴う抵抗変化を測定したところ、Fig. 3-18 に示したような結果が得られた。

厚さが 25～75 μm の範囲では、吸着過程ではほとんど同じ抵抗増加挙動を示したが、脱着過程では薄い試料ほど抵抗減少が顕著であった。脱着過程では細孔に吸着したアセトンの脱離速度が律速過程であると考えられる。

750 °C で熱処理したユーピレックス由来炭素化フィルム（厚さ 50 μm）に硝酸、アンモニア水、塩酸、アセトンの蒸気を吸脱着させたときの抵抗変化を測定したところ、Fig. 3-19 に示したような結果が得られた。

硝酸とアンモニアではアセトンと同様の顕著な抵抗変化が観測された。一方塩酸ではほとんど抵抗が変化しないことが確認された。炭素化フィルムのアセ

トン吸着による電気抵抗変化は、アセトンの局在化した電子が炭素化フィルムのキャリアであるホールをトラップしたために増加していると推論している。したがって、吸着分子がどの程度電子を局在化しているかが炭素化フィルムの抵抗変化に大きく影響していると考えられる。

塩酸の電子局在化の効果は他の 3 つに比べて小さい。したがって塩酸吸着による抵抗変化が小さくなったと考えられる。しかし、塩酸はまったく電子局在化していないわけではないため、これだけが抵抗が変化しない原因だとは考えにくい。今後詳細な研究が必要である。

800 °Cで熱処理したユーピレックス由来炭素化フィルム（厚さ 50 μm）に硝酸、アンモニア水、塩酸、アセトンの蒸気を吸脱着させたときの抵抗変化を測定したところ、Fig. 3-20 に示したような結果が得られた。

熱処理温度 750 °C結果と同様な抵抗変化挙動が観測されたが、全体的に抵抗変化の程度が小さい結果となった。これは上述の炭素化温度効果と同様の理由だと考えられ、炭素化温度の効果はアセトンだけではなく硝酸やアンモニアでも認められた。

### 3-4 総括

カプトン（デュポン製、厚さ 50  $\mu\text{m}$ ）とユーピレックス（宇部興産製、厚さ 12.5  $\mu\text{m}$ 、25  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$  および 125  $\mu\text{m}$ ）をアルゴン雰囲気下、750  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間熱処理を行うことにより炭素化フィルムを調製した。厚さ 12.5～125  $\mu\text{m}$  のユーピレックスを熱処理して得られる炭素化フィルムの重量減少率は、33.5～37.8 %であり厚さによる効果は認められなかった。カプトン由来炭素化フィルムの重量減少率は 43.4 %程度でありユーピレックス由来炭素化フィルムよりも高い値となった。また、ユーピレックス（厚さ 25  $\mu\text{m}$ ）をアルゴン雰囲気下で 650  $^{\circ}\text{C}$ 、700  $^{\circ}\text{C}$ 、750  $^{\circ}\text{C}$  および 800  $^{\circ}\text{C}$  の各温度で 1 時間炭素化を行ったときの重量減少率を算出したところ、それぞれ 32.9、36.6、35.8 および 30.1 %となった。

炭素化フィルムのキャラクタリゼーションとして電気伝導率測定と熱起電力測定を行ったところ、厚さ 12.5、25、50、75 および 125  $\mu\text{m}$  のユーピレックス由来炭素化フィルムの 31  $^{\circ}\text{C}$  における電気伝導率はそれぞれ 19.1、13.9、10.6、8.7 および 7.1  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり、絶対熱電能はそれぞれ +6.08、+8.26、+11.39、+12.37 および +13.55  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  と決定された。また、ポリイミドを出発原料とした黒鉛化フィルム（PGS）の電気伝導率は 14990  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、絶対熱電能は -10.7  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  と決定された。

炭素化フィルムの電気抵抗はアセトン蒸気の吸着に伴って増加し、脱着によって減少することが確認された。このとき抵抗変化は蒸気圧の増加、試料温度の減少および炭素化温度の減少と共に増大し、PGS グラファイトフィルムではほとんど変化しないことを見出した。アセトン吸着に伴う抵抗増加はカプトン由来炭素化フィルムよりユーピレックス由来炭素化フィルムの方が顕著に変化した。炭素化フィルムの厚さを変化させた際のアセトンによる抵抗変化は、吸着過程ではほぼ同じ様な抵抗増加挙動を示したが、脱着過程では薄い試料ほど速やかに抵抗が減少した。硝酸とアンモニアを吸着させた場合にもアセトンと

同様の抵抗増加が観測された。一方、塩酸の場合にはほとんど変化しなかった。

## 参考文献

- 1) M. Murakami and Y. Ohta, *TANSO* **2012** [No.251] 2-10 [in Japanese].
- 2) T. Takeichi, M. Zuo and M. Hasegawa, *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.* **39** (2001) 3011-3019.
- 3) N. Akuzawa, K. Yanagawa, S. Nakano and T. Takeichi, *TANSO* **2010** [No. 243] 125-129 [in Japanese].
- 4) M. Inagaki, S. Harada, T. Sato, T. Nakajima, Y. Horino, K. Morita, *Carbon* **27** (1989) 253-257.
- 5) M. Inagaki, K. Sakamoto, Y. Hishiyama, *J. Mater. Res.* **6** (1991) 1108-1113.
- 6) M. Inagaki, L.-J. Meng, T. Ibuki, M. Sakai, Y. Hishiyama, *Carbon* **29** (1991) 1239-1243.
- 7) M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama, and Agnes Oberlin, *Chemistry and Physics of Carbon* **26**, "High Quality Graphite Films Produced from Aromatic Polyimides", Marcel Dekker Inc., 256-263.
- 8) Y. Hishiyama, *TANSO* **1987** [No. 130] 124-135 [in Japanese].



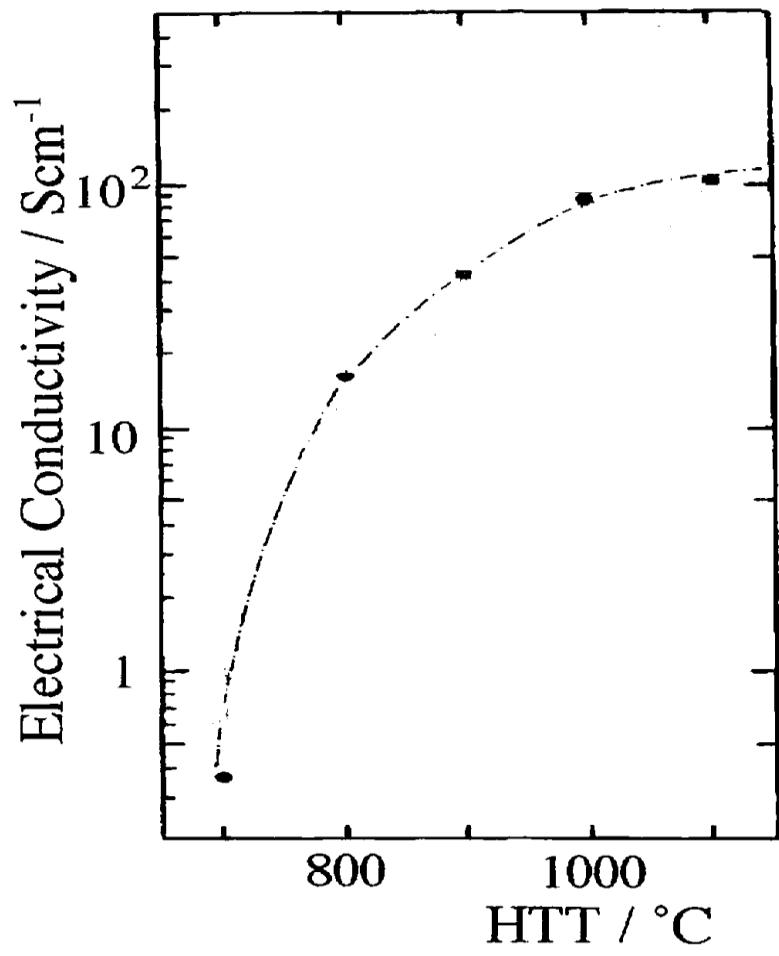


Fig. 3-1 Change of electrical conductivity of Kapton plotted versus heat treatment temperature <sup>7)</sup>.

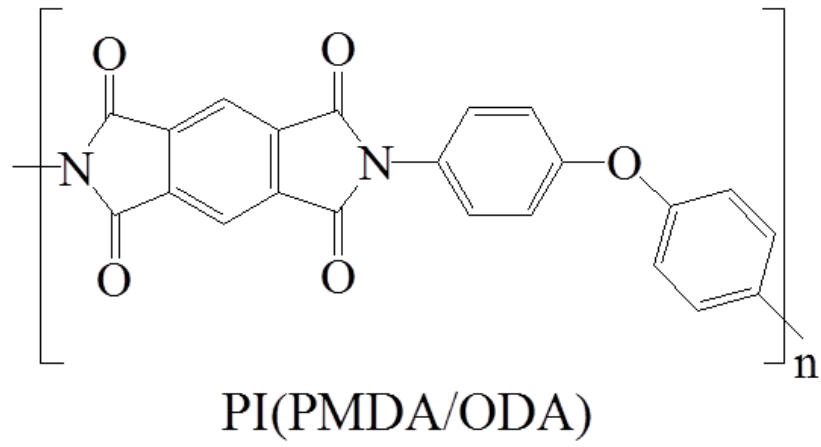


Fig. 3-2 The structural formula of Kapton.

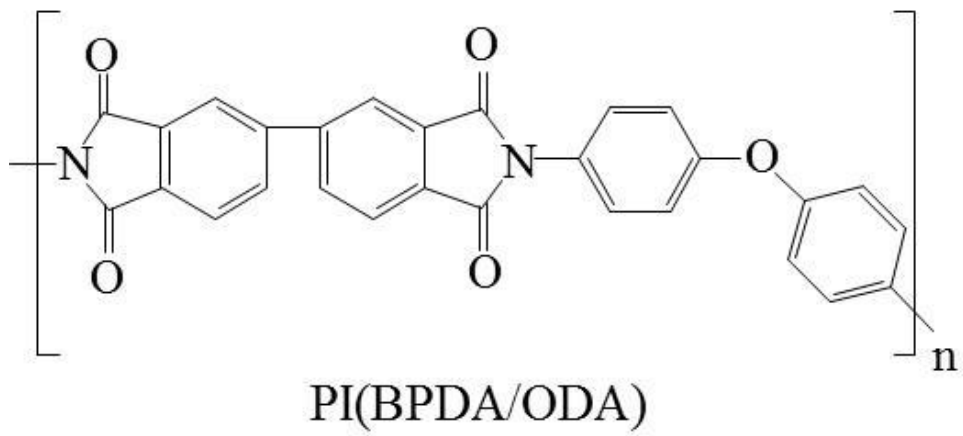


Fig. 3-3 The structural formula of Upilex.

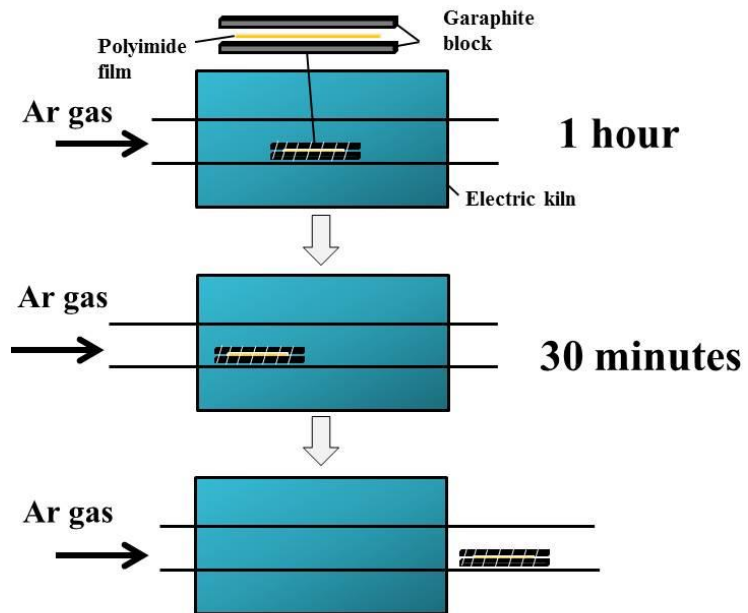


Fig. 3-4 Apparatus used for the carbonization of the polyimide film.

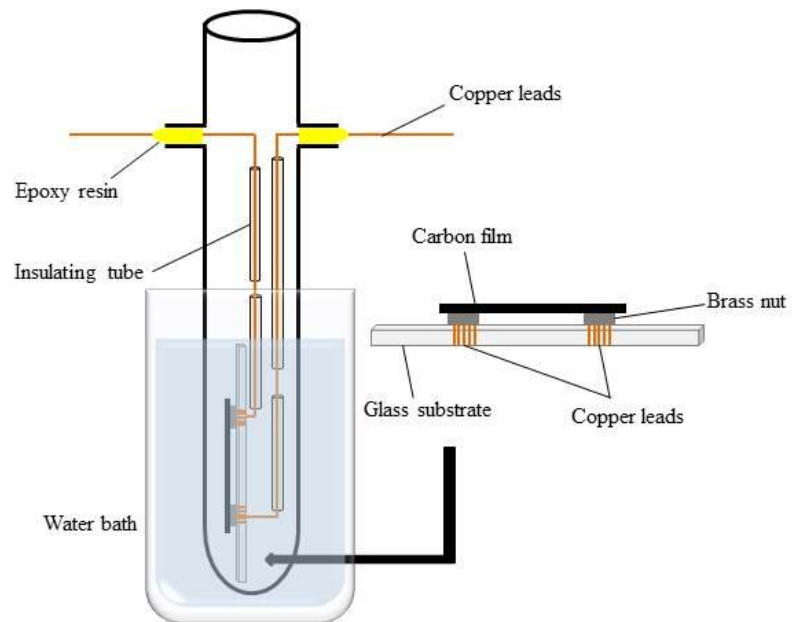


Fig. 3-5 Apparatus used for the measurement of the electrical conductivity of the carbon film.

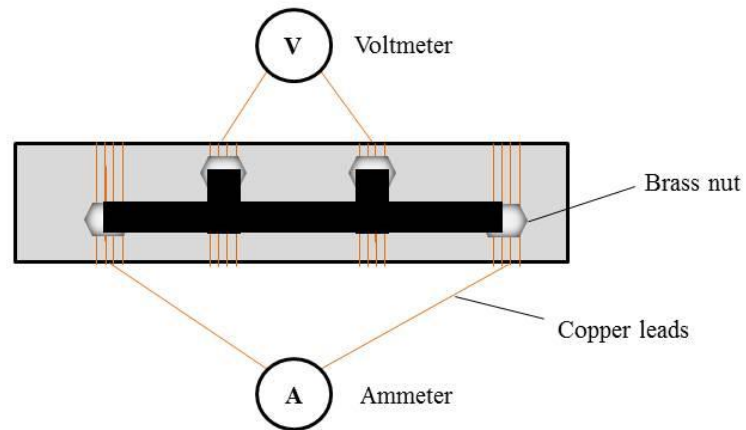


Fig. 3-6 Apparatus of four-terminal method.

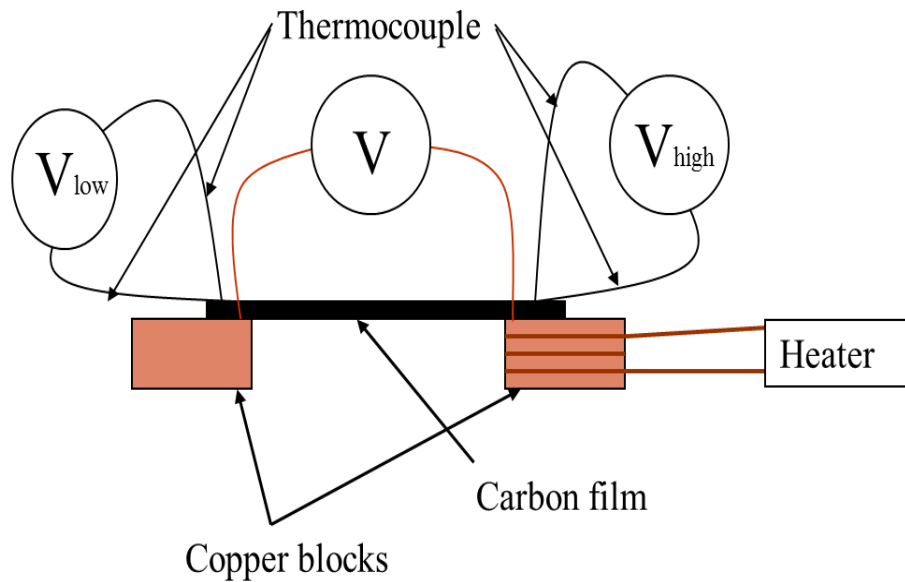


Fig. 3-7 Apparatus used for the measurement of the thermoelectromotive force of the carbon film.

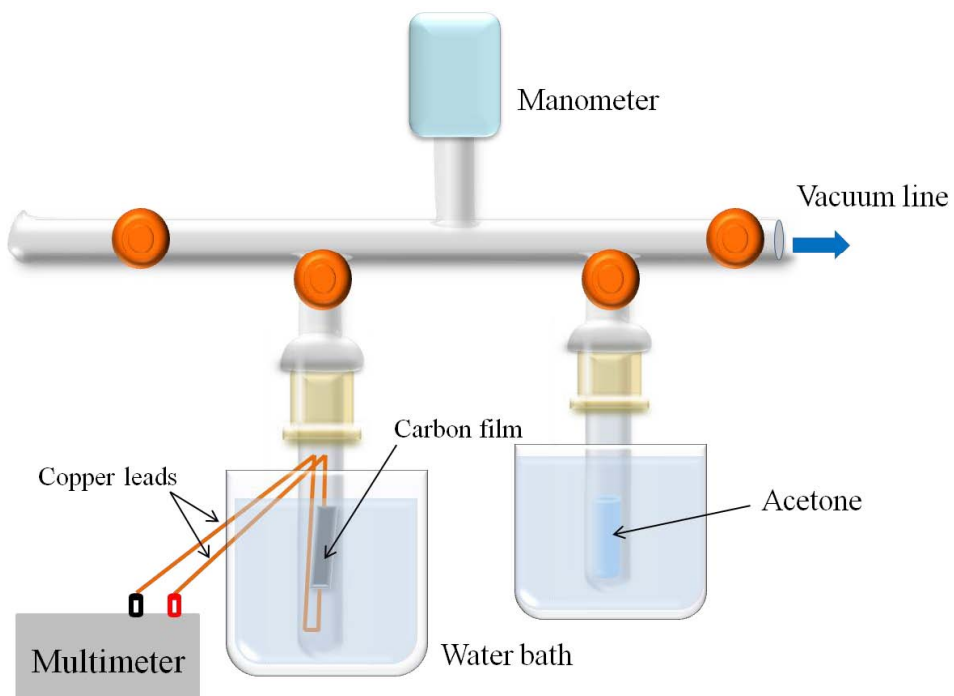


Fig. 3-8 Apparatus used for the measurement of electric resistance of the carbon film during adsorption and desorption of acetone.

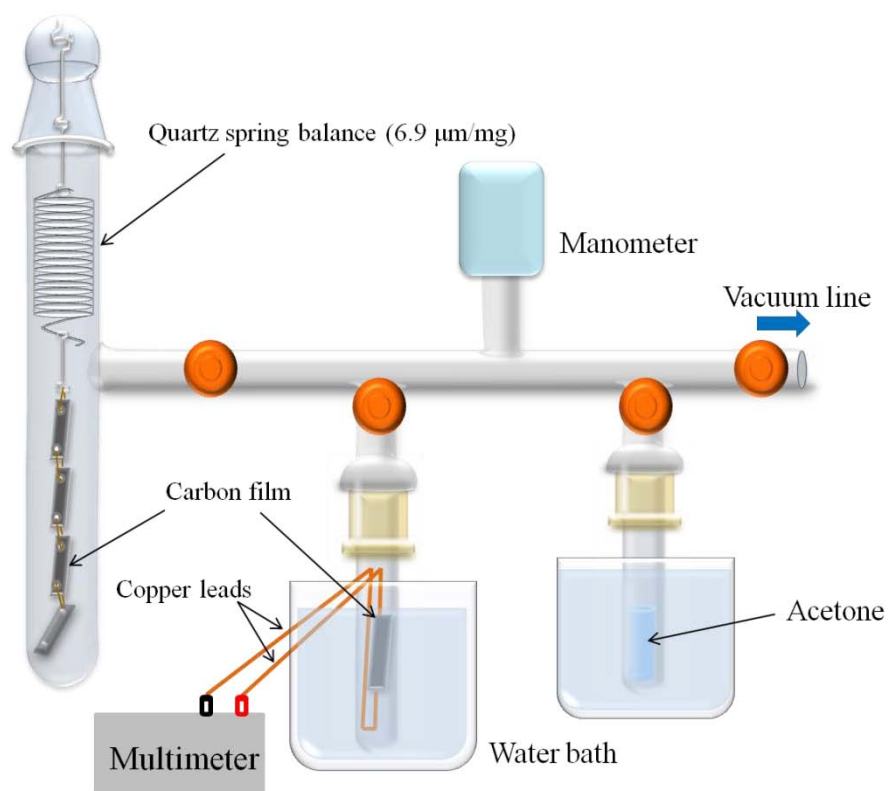


Fig. 3-9 Apparatus used for the simultaneous measurement of changes in weight and electric resistance of the carbon films.

Table 3-1 Weight loss of polyimide film along with carbonization at 750 °C.

	Weight of the polyimide film / g	Weight of the carbon film / g	Weight loss / %
Kapton (50 μm)	0.0184	0.0104	43.5
	0.0176	0.0100	43.2
Upilex (12.5 μm)	0.0045	0.0028	37.8
	0.0048	0.0030	37.5
Upilex (25 μm)	0.0103	0.0066	35.9
	0.0098	0.0063	35.7
Upilex (50 μm)	0.0195	0.0127	34.9
	0.0197	0.0129	34.5
Upilex (75 μm)	0.0273	0.0176	35.5
	0.0262	0.0170	35.1
Upilex (125 μm)	0.0453	0.0301	33.6
	0.0475	0.0316	33.5

Table 3-2 Weight loss of the polyimide films (Upilex) with thickness of 25 μm along with carbonization at 650 to 800 °C.

	Weight of the polyimide film / g	Weight of the carbon film / g	Weight loss / %
650°C	0.0094	0.0063	33.0
	0.0098	0.0066	32.7
700°C	0.0093	0.0059	36.6
	0.0093	0.0059	36.6
750°C	0.0103	0.0066	35.9
	0.0098	0.0063	35.7
800°C	0.0084	0.0060	28.6
	0.0095	0.0065	31.6



Table 3-3 Electric conductivity of the carbon films at 31 °C.

	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
Upilex 12.5 $\mu\text{m}$	19.1
Upilex 25 $\mu\text{m}$	13.9
Upilex 50 $\mu\text{m}$	10.6
Upilex 75 $\mu\text{m}$	8.7
Upilex 125 $\mu\text{m}$	7.1

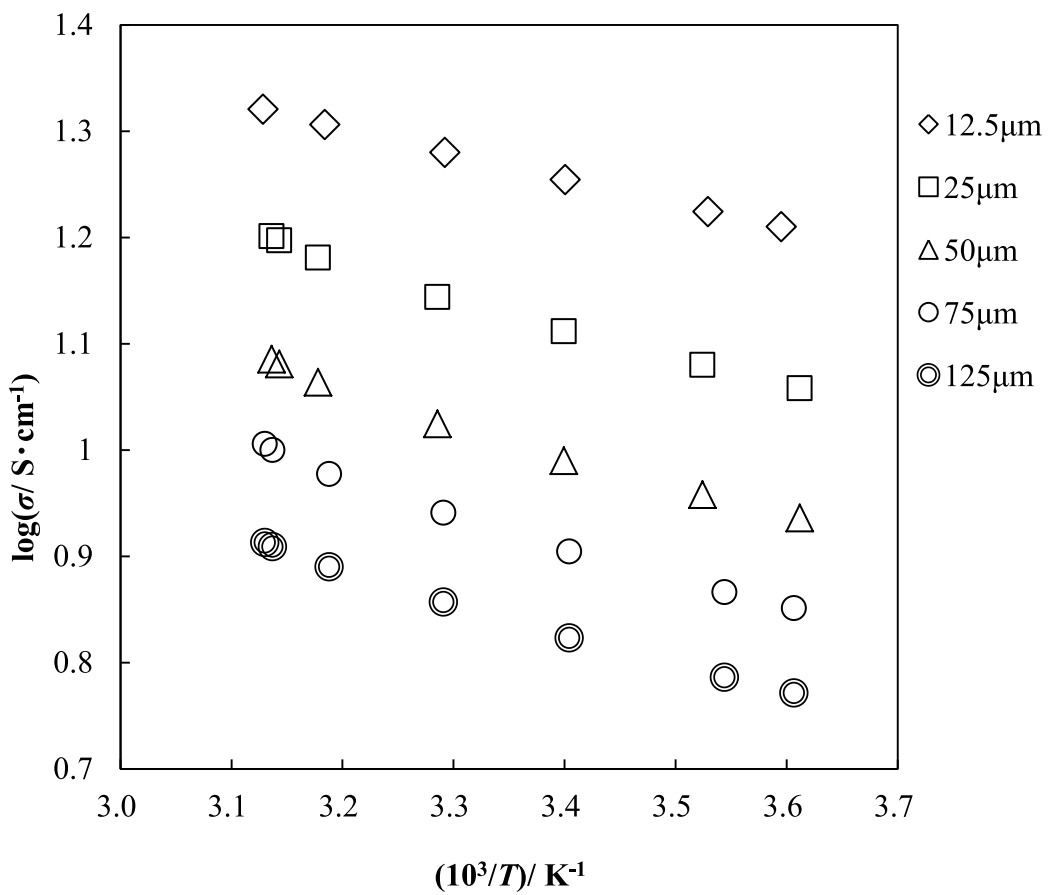


Fig. 3-10 Arrhenius plot of electrical conductivity of the carbon films derived from Upilex with different thicknesses of 12.5, 25, 50, 75 and 125  $\mu m$  carbonized at 750  $^{\circ}C$ .

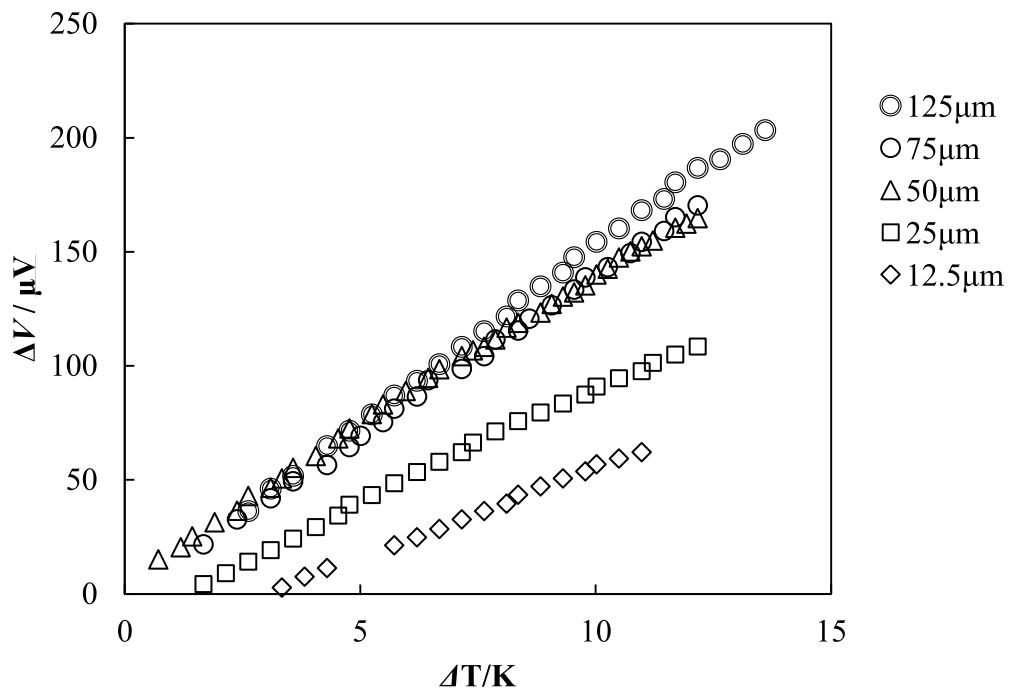


Fig. 3-11 Thermoelectromotive force ( $\Delta V$ ) plotted against temperature gradient ( $\Delta T$ ) for the carbon films with different thicknesses of 12.5, 25, 50, 75 and 125  $\mu\text{m}$  carbonized at 750  $^{\circ}\text{C}$ .

Table 3-4 Seebeck coefficient values of the carbon films carbonized at 750 °C.

	$S / \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
Upilex 12.5 $\mu\text{m}$	+6.08
Upilex 25 $\mu\text{m}$	+8.26
Upilex 50 $\mu\text{m}$	+11.39
Upilex 75 $\mu\text{m}$	+12.37
Upilex 125 $\mu\text{m}$	+13.55

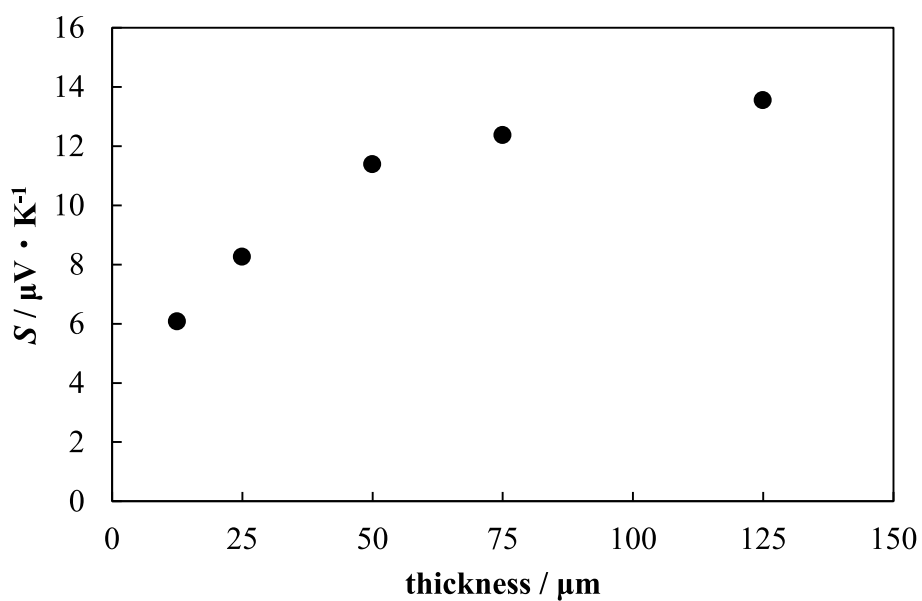


Fig. 3-12 Seebeck coefficient of the carbon films with different thicknesses of 12.5, 25, 50, 75 and 125  $\mu\text{m}$  carbonized at 750 °C.

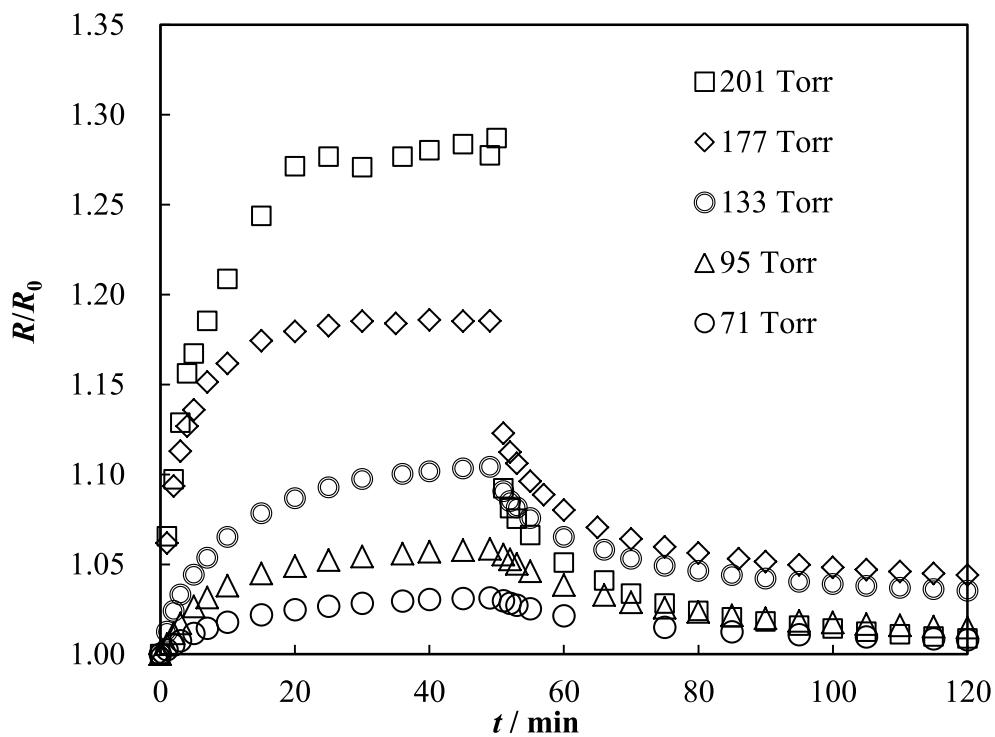


Fig. 3-13 Change of  $R/R_0$  of the carbon films (Kapton) with thicknesses of  $50 \mu\text{m}$  carbonized at  $750^\circ\text{C}$  during adsorption and desorption of acetone with various vapor pressures of 71, 95, 133, 177 and 201 Torr.

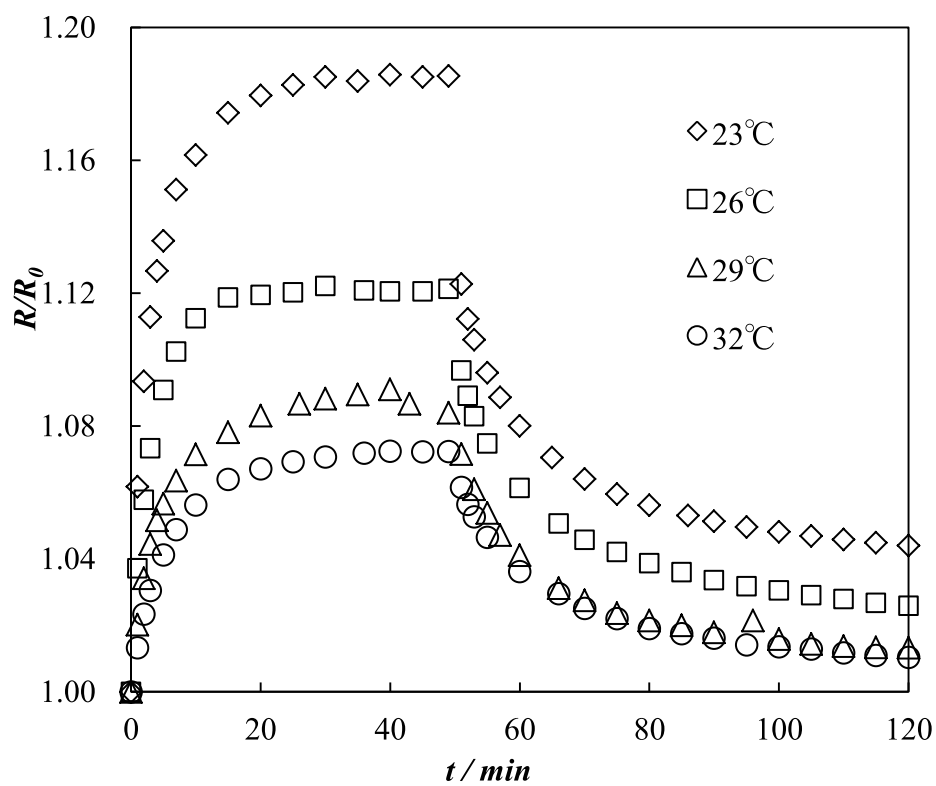


Fig. 3-14 Change of  $R/R_0$  of the carbon films (Kapton) with thickness of 50  $\mu\text{m}$  carbonized at 750  $^\circ\text{C}$  during adsorption and desorption of acetone at 23, 26, 29 and 32  $^\circ\text{C}$ .

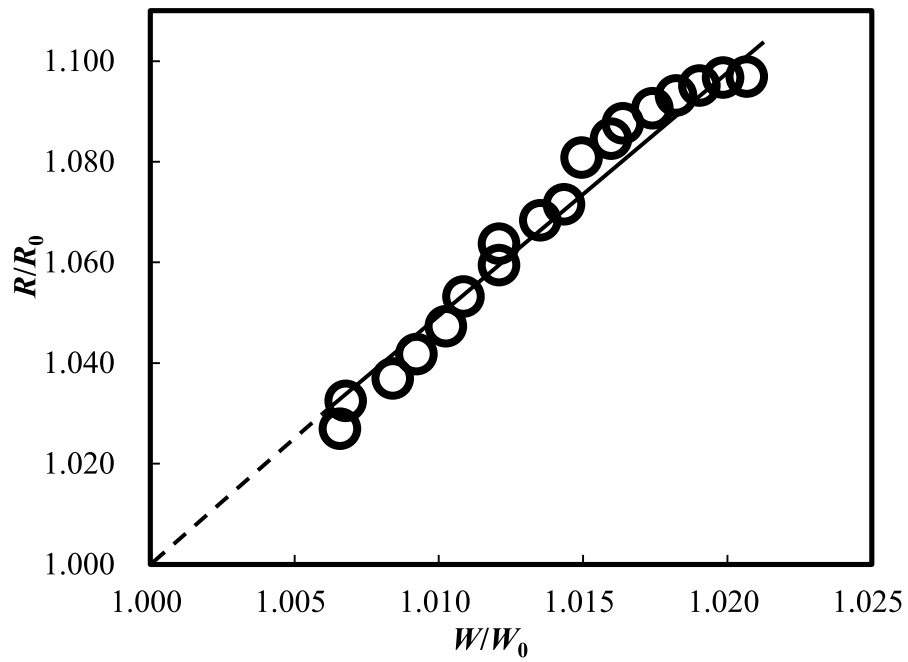


Fig. 3-15 Relationship between resistance change and weight uptake of the carbon film (Upilex) with thickness of 50  $\mu\text{m}$  carbonized at 750  $^{\circ}\text{C}$  in acetone vapor at 23  $^{\circ}\text{C}$ .

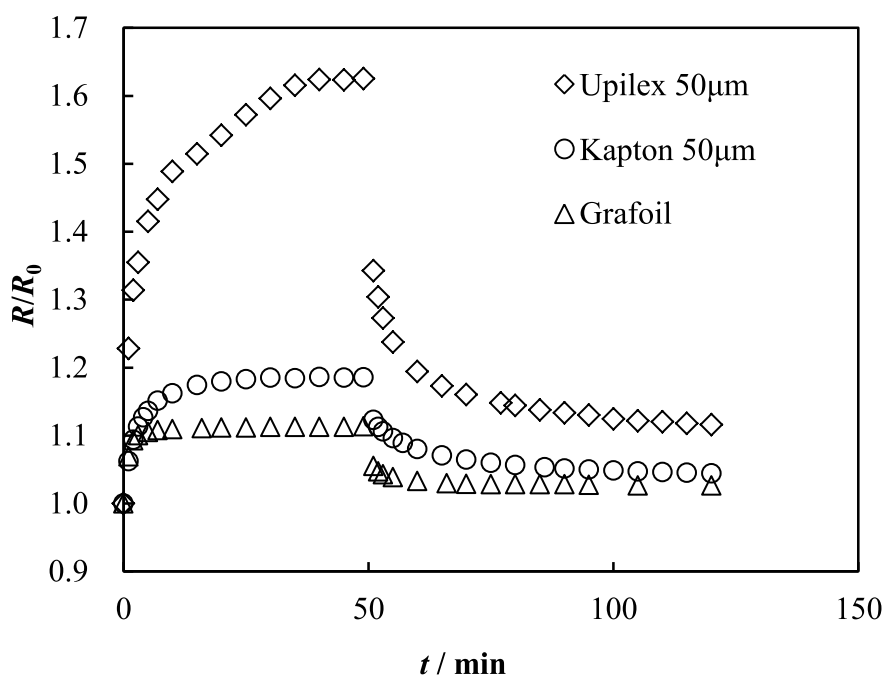


Fig. 3-16 Change of  $R/R_0$  of various carbon samples during adsorption and desorption of acetone at 23 °C.



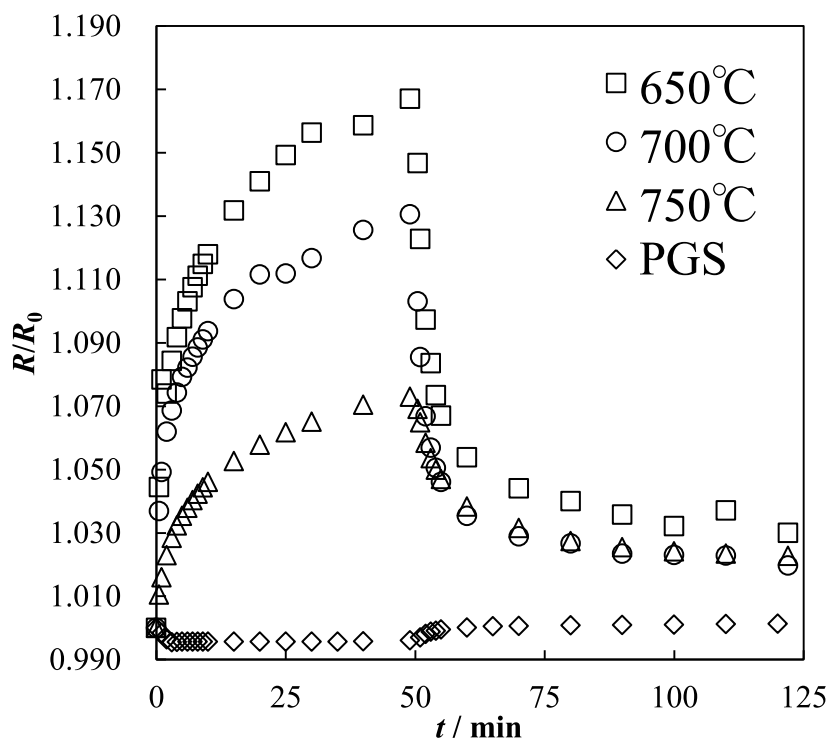


Fig. 3-17 Change of  $R/R_0$  of the PGS graphite film and the carbon films (Upilex) with thickness of  $50\ \mu\text{m}$  carbonized at different temperatures of 650, 700 and 750 °C during adsorption and desorption of acetone at 23 °C.

Table 3-5 The electric resistance and resistivity values of carbon films and PGS at 23 °C

炭素化温度/ °C	抵抗値 / Ω	抵抗率 / S <sup>-1</sup> ·cm
650	1.721×10 <sup>7</sup>	1.741×10 <sup>4</sup>
700	8.333×10 <sup>3</sup>	8.429
750	2.008×10 <sup>2</sup>	0.2031
PGS	0.1257	6.671×10 <sup>-5</sup>

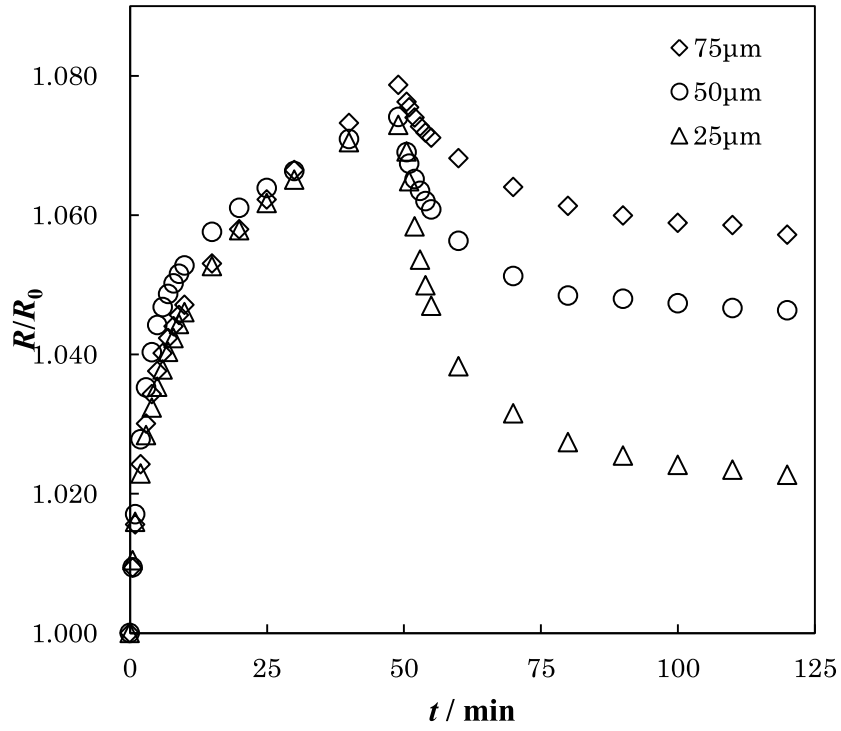


Fig. 3-18 Change of  $R/R_0$  of the carbon films (Upilex) with different thicknesses of 25, 50 and 75  $\mu\text{m}$  carbonized at 750  $^{\circ}\text{C}$  during adsorption and desorption of acetone at 23  $^{\circ}\text{C}$ .

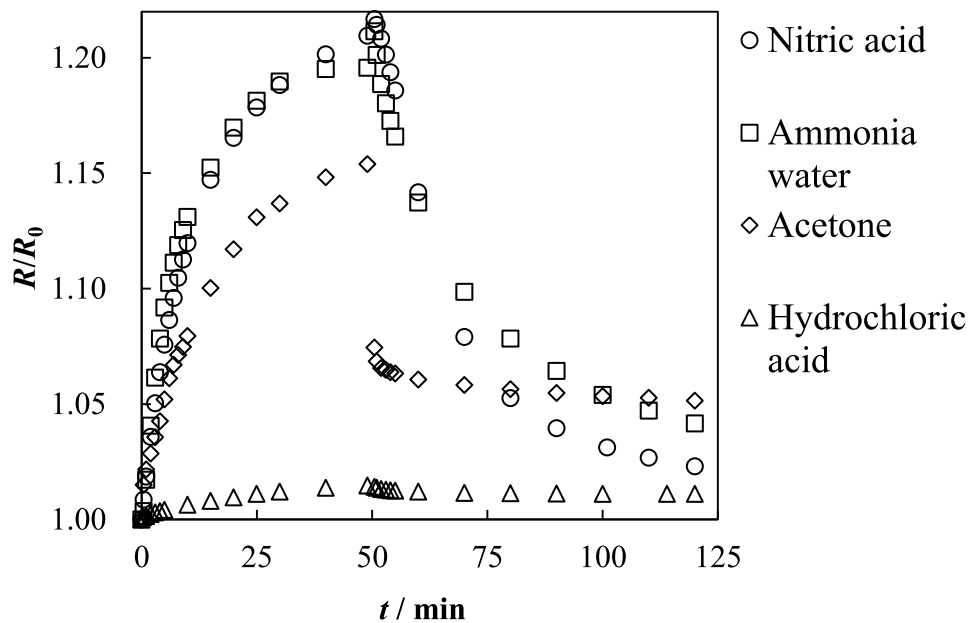


Fig. 3-19 Change of  $R/R_0$  of the carbon film (Upilex) with thickness of 50  $\mu\text{m}$  carbonized at 750  $^{\circ}\text{C}$  during adsorption and desorption of nitric acid, ammonia, hydrochloric acid and acetone at 23  $^{\circ}\text{C}$

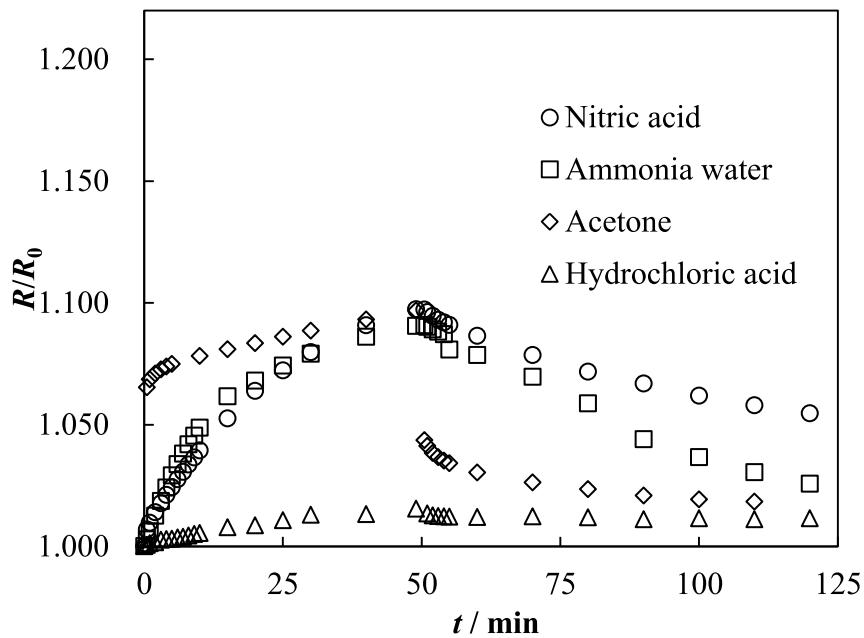


Fig. 3-20 Change of  $R/R_0$  of the carbon film (Upilex) with thickness of 50  $\mu\text{m}$  carbonized at 800  $^\circ\text{C}$  during adsorption and desorption of nitric acid, ammonia, hydrochloric acid and acetone at 23  $^\circ\text{C}$ .

## 第四章 ポリイミドから調製したグラファイトシートの化学修飾と電子輸送特性

### 4-1 序論

さまざまな化学種がグラファイトの層間を押し広げながら侵入して黒鉛層間化合物が生成される。アルカリ金属-黒鉛層間化合物 (Alkali metal-graphite intercalation compounds, 以下 AM-GIC と略) は軽量で高い電導性<sup>1),2)</sup>、大きなゼーベック係数<sup>3)-5)</sup>、ナノスペースへの分子吸着<sup>6)-11)</sup>といった興味ある特性を示す。AM-GIC の最大の問題は空気中での不安定性で、不活性雰囲気から空気に曝した途端に激しい酸化反応が生じ、粉末試料などでは発火することもある。最近になってグラファイトシート (PGS) から調製されたアルカリ金属-黒鉛層間化合物は空気中で安定であることが確認され、特にエチレンを含む三元系層間化合物 ( $\text{Cs}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1.4}\text{C}_{24}$ ) は 10 年間空気中に放置した後でも青色の概観を保つことが確認された<sup>12)</sup>。軽量高導電材としての実用化を考えた場合、アルカリ金属種としてはより廉価なカリウム、ナトリウム、リチウムを利用することが望まれるところである。しかしながら、エチレンの三元化においてはアルカリ金属のイオン半径が小さくなるとエチレン吸着量が大きく減少するので、エチレンによる安定化は難しい。そこでここでは AM-GIC 特に K-GIC を塩酸中に投入して安定化することを検討した。また、比較としてアクセプター型の IBr-GIC についてもチオ硫酸ナトリウム水溶液中に投入して安定化することも試みた。以下に K-GIC の安定化処理によって得られた試料を中心として、そのキャラクターゼーションと電子輸送特性 (電気抵抗率、ホール電圧、磁気抵抗) について報告する。

## 4-2 実験

### 4-2-1 試料

黒鉛層間化合物のホストとして用いられる黒鉛材料としては、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)に代表されるような高配向熱分解黒鉛、人造黒鉛および膨張化黒鉛などがある。物性測定には結晶性に優れた HOPG がよく用いられるが、本研究ではグラファイトシート PGS(Pyrolytic Graphite Sheet, Panasonic 製, 厚さ 25  $\mu\text{m}$ )を用いてカリウムをインターカレーションした層間化合物の電気的特性について検討を行った。PGS は高分子フィルム (ポリイミドフィルム) を熱分解することによって黒鉛化したグラファイトシート<sup>4)</sup>のことである。Table 4-1 に本研究において使用した PGS の特性を示す。

#### 4-2-2 グラファイトシートへのカリウムのインターカレーション

ホスト炭素材料（リン片状天然黒鉛）とカリウムの質量比が目的の組成( $KC_8$ )となるように秤量した。ガラス製反応管内に秤量した試料を投入し、真空排気後、ガラス製反応管を封じ切った。カリウムのブレーカブルシールを割り、箱型電気炉（230 °C）内に 3 日間放置した。その後リン片状天然黒鉛にカリウム蒸気を接触・反応させ、試料全体の組成を均一にした。本実験ではさらに組成の異なる試料を調整するため、合成した  $KC_8$  の試料と必要量秤量したリン片状天然黒鉛を箱型電気炉内で熱処理し、 $KC_{36}$ ,  $KC_{48}$  および  $KC_{84}$  を合成した。

リン片状天然黒鉛から合成した  $KC_{36}$ ,  $KC_{48}$  および  $KC_{84}$  細粒中に PGS 試片を埋め込み、真空化 420 °C で数日間熱処理を行った。試料の形状を Fig. 4-1 に、またガラス製反応管内で  $KC_x$  中に PGS 試片を埋め込む様子を Fig. 4-2 に示す。



#### 4-2-3 カリウムをドープしたグラファイトシートのキャラクタリゼーション

本章で示している組成 ( $KC_x$ -PGS) は HCl に浸漬する前の組成である。以下 4-3-1 では HCl 浸漬後の試料のステージ構造について推定を行うが、HCl 浸漬後の組成については蛍光 X 線回折装置 (Rigaku 製, ZSX Primus II) を用いて測定した。調製した試料 ( $KC_x$ -PGS) のうち、 $KC_8$ -PGS,  $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS および  $KC_{84}$ -PGS について蛍光 X 線回折測定 (XRF) を行った。本論文中にて使用している試料名の組成は調製時のものであり、真空から大気中へと暴露した直後に 6M-HCl 中へと浸漬させているため調製時の組成に比べ測定試料の K 濃度は減少している。本研究目的は  $KC_x$ -PGS の K 濃度と電子輸送特性との関係性を決定することにより電子密度のコントロールされた材料を創製するというものであるため、6M-HCl 浸漬後の  $KC_x$ -PGS の組成がどのように変化するかをあらかじめ予測できる必要がある。従って HCl 浸漬前後での組成変化の決定を行った。

$KC_x$ -PGS として 4-2-2 で  $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS および  $KC_{84}$ -PGS の調製を行った。 $KC_{36}$  の場合はステージ 3 の試料であることは既存である。しかし本実験で調製した  $KC_{36}$ -PGS においては、調製後 HCl に浸漬させているため K 濃度は  $KC_{36}$  と比較して減少していると考えられる。 $KC_x$ -PGS の K 濃度と電子輸送特性の関係を明らかにする上で試料それぞれのステージ構造の推定を行うことは必要不可欠であると思われる。本実験ではステージ構造の推定を行うにあたりラマンスペクトルおよび X 線回折を用いた。

調製した試料 (PGS および  $KC_x$ -PGS) についてレーザーラマン分光光度計 (日本分光製, NRS-3100) を用いてそれぞれ測定を行った。ラマンスペクトルの測定条件を Table 4-2 に示す。

調製した試料 (PGS および  $KC_x$ -PGS) について X 線回折装置 (Rigaku 製, SmartLab) を用いてそれぞれ測定を行った。X 線の波長は  $CuK\alpha$ , 0.15405 nm を用いた。

それぞれの試料の実測値における繰り返し周期と理想的なステージ構造における繰り返し周期を比較した。KC<sub>x</sub>-PGSにおけるK濃度とステージ構造の推定を行った。

#### 4-2-4 カリウムをドーブしたグラファイトシートの電磁気物性測定

調製した試料の電気抵抗率の温度依存性を決定するため電気抵抗測定用装置を作成した。基板を 60 mm×13 mm にカットし、試料の形状に合わせてドリル（直径 2.0 mm）で穴を 6 箇所空けた。Cu 板（厚さ 1.0 mm）をおよそ 5 mm×10 mm にカットし、はんだごてで基板状の穴 6 箇所に合わせ Cu 板を取り付けた。Cu 板を取り付けた面を表とし、その裏から穴を通して導線（Cu 線）と Cu 板をはんだごてで取り付けた。これを電気抵抗測定用基板とし、Ag ペーストで試料を取り付けた。また、パイレックスガラスを用いて試料管を作製した後、試料管の下部および取り出し口から Cu リード線を取り出した。取り出し口はエポキシ樹脂でシールした。Cu リード線および測定用基板の導線には絶縁管を通すことで 6 本の線の接触を防いだ後、基板と試料管をはんだごてを用いて取り付け、電気抵抗測定用装置とした。装置の模式図を Fig. 4-3 および Fig. 4-4 に示す。Fig. 4-3 は電気抵抗測定用基板、Fig. 4-4 は装置全体の模式図である。

電気抵抗測定用装置内は真空排気後 He ガス雰囲気下とした。電気抵抗率の温度依存性は四端子法により測定した。装置側面に熱電対温度計を固定した後、液体窒素の入ったデュワー瓶に装置を入れ温度が安定するまで放置した。デュワー瓶には発泡スチロール製の蓋をかぶせた。電流を 0.1A 流し液体窒素温度における電気抵抗率の測定を行った後、液体窒素をデュワー瓶から出しすばやく装置を元に戻した。そこから室温までの電気抵抗率を測定し、電気抵抗率の温度依存性を決定した。電気抵抗率測定の装置模式図を Fig. 4-5 に示す。実際の測定時には Fig. 4-5 に発泡スチロール製の蓋をデュワー瓶にかぶせた。

磁気抵抗・ホール電圧測定は電気抵抗率測定用装置を使用し調製試料に電流を 1 A 流して室温における磁気抵抗およびホール電圧を最大 0.644 T までの磁場強度の下で測定した。磁場は成瀬科学器械製小型ワイス型電磁石 WN-4 を用い、得られる磁場空間（ $\phi 50 \times 50$  mm）は試料サイズに対し十分均一であると考えられる。測定にはケスレー製 2000 型デジタルマルチメータを使用した。

### 4-3 結果および考察

#### 4-3-1 カリウムをドーブしたグラファイトシートの構造

調製した試料 ( $KC_x$ -PGS) のうち、 $KC_8$ -PGS,  $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS および  $KC_{84}$ -PGS について蛍光 X 線回折測定(XRF)を行った。本論文中にて使用している試料名の組成は調製時のものであり、真空から大気中へと暴露した直後に 6M-HCl 中へと浸漬させているため調製時の組成に比べ測定試料の K 濃度は減少している。本研究目的は  $KC_x$ -PGS の K 濃度と電子輸送特性との関係性を決定することにより電子密度のコントロールされた材料を創製するというものであるため、6M-HCl 浸漬後の  $KC_x$ -PGS の組成がどのように変化するのかをあらかじめ予測できる必要がある。従って HCl 浸漬前後での組成変化の決定を行った。

蛍光 X 線回折測定により調製した試料に含まれている原子の質量パーセント濃度を求めることができた。それぞれの試料における質量パーセント濃度を Table 4-3 に示す。

Table 4-3 より調製時の  $KC_x$ -PGS における K 濃度が増加するに従って HCl 浸漬後の C の割合は減少し K の割合は増加するといった傾向が確認された。

Table 4-3 に示した蛍光 X 線回折の測定結果より HCl 浸漬前の C と K の組成比( $n_K/n_C$ )と HCl 浸漬後の C と K の組成比の関係を Fig. 4-6 に示す。Fig. 4-6 において  $n_K/n_C$  (before)は HCl 浸漬前組成、 $n_K/n_C$  (after)は HCl 浸漬後の組成である。

Fig. 4-6 より 6M-HCl に  $KC_x$ -PGS を浸漬する前後における濃度関係を求めることができた。濃度関係は  $n_K/n_C$  (before)を  $x$ 、 $n_K/n_C$  (after) を  $y$  とすると(4-1)式で表すことができる。

$$y=0.407 x \quad (4-1)$$

(4-1)式より HCl に浸漬することによる K 濃度の減少は調製時の組成に比例することが確認できた。この関係を考慮することで必要な組成の材料の作製する

ために調製すべき試料の組成をあらかじめ予想することが可能となった。

炭素材料のラマンスペクトルには、Gバンド(1580 cm<sup>-1</sup>付近)とDバンド(1360 cm<sup>-1</sup>付近)といったスペクトルが存在するという特徴がある。Gバンドはグラファイトの面間の擦れ合いによって、Dバンドは結晶局部での対称性が崩れることに由来して現れるピークである。さらに黒鉛層間化合物のラマンスペクトルの場合は、Gバンドが interior layer と binding layer に分裂するという特徴がある。interior layer と binding layer の比によって KC<sub>x</sub>-PGS のステージ構造の推定を行うことが可能である。例として Fig. 4-7 にステージ 6 のイメージ構造を示す。

Fig. 4-7 のような構造の場合、interior layer と binding layer の比は(4-2)式のように計算できる。

$$(\text{interior layer の数}) : (\text{binding layer の数}) = 4 : 2 = 2 : 1 \quad (4-2)$$

(4-2)式では比を算出するに当たりそれぞれの層の数を用いたが、実際にラマン分光光度計による実測値から比を算出する際には interior layer および binding layer 由来の強度を用いてステージ構造を推定する。つまり interior layer と binding layer の強度比が 2 となれば Fig. 4-7 に示したようなステージ 6 の構造であると推定される。interior layer と binding layer の強度比とステージ数の関係を Table 4-4 に示す。

KC<sub>x</sub>-PGS のステージ数が高いほど interior layer と binding layer の比 ( $I(E^0)/I(E^1)$ ) は大きくなる。Table 4-4 の関係性を利用して KC<sub>x</sub>-PGS における K 濃度とステージ構造の関係の推定を行った。

調製した試料(KC<sub>x</sub>-PGS および PGS)のラマンスペクトル測定結果を Fig. 4-8 に示す。Fig. 4-8 において (a)KC<sub>8</sub>-PGS, (b)KC<sub>36</sub>-PGS, (c)KC<sub>48</sub>-PGS, (d)KC<sub>84</sub>-PGS, (e)PGS である。

Fig. 4-8 より  $KC_x$ -PGS はどの試料においても G バンドが interior layer と binding layer に分かれることが確認できた。また K 濃度の低下に伴って interior layer と binding layer の強度比も大きくなるということが確認できた。これより K 濃度の低下に伴い  $KC_x$ -PGS のステージ数は大きくなると推定される。

Fig. 4-8 より読み取った  $KC_x$ -PGS における  $E^0$  (interior layer) と  $E^A$  (binding layer) が観測されたピーク波長と強度比 ( $I(E^0)/I(E^A)$ ) を Table 4-5 に示す。Table 4-5 において (a) $KC_8$ -PGS, (b) $KC_{36}$ -PGS, (c) $KC_{48}$ -PGS, (d) $KC_{84}$ -PGS である。

Table 4-5 より interior layer と binding layer の強度比は K 濃度が減少するに伴い大きくなることが確認できた。ゆえに K 濃度が減少するに伴い  $KC_x$ -PGS のステージ数は増加するといえる。Table 4-4 および Table 4-5 より  $KC_x$ -PGS の K 濃度が減少するに伴って強度比は増加、ステージ数は増加することが確認できた。 $KC_8$ -PGS,  $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS および  $KC_{84}$ -PGS についてはステージ 4-5, 5-6, 6-7 および 7-8 と変化すると観測された。

また、高波数側のピーク波数 ( $E^A/cm^{-1}$ ) はステージ数に依存し、ステージ数が大きな層間化合物ほどより高波数へとシフトする<sup>13)</sup>。試料それぞれのピーク波数よりステージ数を推定したところ  $KC_8$ -PGS のみステージ 4、 $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS,  $KC_{84}$ -PGS はステージ 6 となった。波長によりステージ構造を正確に推定することは難しいが、ステージ構造が高次になることで波長が高波数側に現れることが確認できた。

X 線回折測定結果に関して述べる。カリウム-黒鉛層間化合物におけるステージ構造それぞれの繰り返し周期を Table 4-6 に示す。

調製した試料(PGS および  $KC_x$ -PGS)の X 線回折測定結果を Fig. 4-9 に示す。Fig. 4-9 において (a) $KC_8$ -PGS, (b) $KC_{36}$ -PGS, (c) $KC_{48}$ -PGS, (d) $KC_{84}$ -PGS, (e)PGS である。

Fig. 4-9 より得られた X 線回折ピークより  $KC_x$ -PGS 試料それぞれにおいてステージ数をいくつか仮定して繰り返し周期を算出した結果を Table 4-7 に示す。Table 4-7 において(a) $KC_{36}$ -PGS, (b) $KC_{48}$ -PGS, (c) $KC_{84}$ -PGS である。

Table 4-7 より  $KC_x$ -PGS は K 濃度が減少するに伴ってステージ数が大きくなり繰り返し周期は増加すると観測された。各ステージ数を仮定して算出した繰り返し周期と理想的なカリウム-黒鉛層間化合物における繰り返し周期とを比較することにより、 $KC_{36}$ -PGS はステージ 5 および 6、 $KC_{48}$ -PGS はステージ 6 およびステージ 5、 $KC_{84}$ -PGS はステージ 10 の構造を示すことが確認できた。 $KC_{36}$ -PGS および  $KC_{84}$ -PGS についてはステージ 5 とステージ 6 の構造が混在した構造であると推定される。とくに  $KC_{48}$ -PGS は各 001 面における繰り返し周期との差よりステージ 6 が主な構造であると推定される。

得られたラマンスペクトルおよび X 線回折測定結果より  $KC_x$ -PGS ( $KC_8$ -PGS,  $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS,  $KC_{84}$ -PGS) のステージ構造の推定を行った。Table 4-8 に  $KC_x$ -PGS の組成とそれぞれの方法におけるステージ構造の推定結果を合わせて示す。

Table 4-8 より  $KC_x$ -PGS の K 濃度の増加に伴ってラマンスペクトル、X 線回折強度いずれにおいてもステージ数は増加すると観測された。K 濃度が比較的高い  $KC_x$ -PGS ( $KC_8$ -PGS,  $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS) ではラマンスペクトルと X 線回折強度のステージ構造推定結果が類似している結果が確認できた。しかし K 濃度が比較的低い  $KC_{84}$ -PGS における測定結果を比較すると、ラマンスペクトルによるステージ構造の推定は K 濃度がある程度高いものでないと難しいと思われる。

#### 4-3-2 カリウムをドーブしたグラファイトシートの電磁気物性

調製した試料 ( $KC_x$ -PGS および PGS) の電気抵抗率の温度依存性を Fig. 4-10 に示す。 $KC_x$ -PGS は K 濃度の増加に伴い抵抗率の値は減少することが確認できた。ホスト材料 (PGS) に比べ K 濃度の比較的高い試料の抵抗率はおよそ 1 桁低下した。PGS に K をインターカレーションすることによって電気抵抗率が減少した主な要因としては層間物質層からの電荷移動による電子密度の増加が考えられる。一方、電子移動度の減少は逆に抵抗率増加に寄与すると考えられるので、移動度の減少の効果に比べて電子密度増加の効果が大きく寄与していると考えられる。 $KC_x$ -PGS において K 濃度が増加するに伴って電子密度のみが変化すると仮定した場合であれば、今回の測定値に比べ K 濃度の比較的高い試料毎の電気抵抗率の値の差は大きく、組成と抵抗率の値は比例関係になると予想される。これは K が 1 つインターカレーションされることにより黒鉛層間へ受容される電子もまた 1 つであるためである。しかしながら電気抵抗率の逆数(電気伝導率)の値は電子密度と電子移動度の積にて表されるため電子移動度が組成に比例して減少する場合でなければ電気抵抗率の値は組成に比例することはない。これにより電子密度の変化に比べ電子移動度の変化は K 濃度が高くなるほど小さくなると考えられる。従って  $KC_x$ -PGS の K 濃度と電気抵抗率との値との関係性を決定することができた。

比較的高い K 濃度の高い  $KC_{36}$ -PGS,  $KC_{48}$ -PGS および  $KC_{84}$ -PGS の電気抵抗率の温度依存性を Fig. 4-11 に示す。

Fig. 4-11 より  $KC_x$ -PGS のうち比較的高い K 濃度の高い試料においては 3 種全てにおいて温度の増加に伴って抵抗率も増加するという傾向が確認できた。従って Fig. 4-11 より PGS の抵抗率は半導体的な温度依存を示すことが確認できたが、K 濃度を高く設定して K をインターカレーションすることにより  $KC_x$ -PGS は金属的な温度依存を示すと考えられる。これは温度が上昇したことによりフォノン、つまり格子の熱振動が増大し、相互作用が増加するためであるといえ



る<sup>14)</sup>。電子は格子との相互作用のもとに移動しているため格子の熱振動が増加すれば電子と格子との衝突が多くなり伝導率は減少する。従って KC<sub>x</sub>-PGS は金属と同様に温度に伴って抵抗率が増加したと考えられる。

また、215~245 K 付近にそれぞれ 2 箇所電気抵抗率の異常が観測された。これはステージ 5 (KC<sub>60</sub>) の試料における結果と類似している<sup>15)</sup>。電気抵抗率異常の原因としては面内カリウムの構造変化が考えられる。K の融点は 336.53 K であるが、温度の上昇に伴って段階的に秩序構造から無秩序な構造へと相転移したと考えられる。KC<sub>36</sub>-PGS, KC<sub>48</sub>-PGS および KC<sub>84</sub>-PGS のステージ構造はそれぞれステージ 5-6, ステージ 6-7 およびステージ 10 であると推定されているため、電気抵抗率はステージ 10 のように希薄な K 濃度においても面内の構造変化に敏感に反映すると考えられる。

Fig. 4-11 には温度と抵抗率の関係性を示したが、温度と抵抗率の平方根値の関係性を Fig. 4-12 に示す。

Fig. 4-12 より温度の上昇に伴って抵抗率の平方根の値は増加することがわかった。特に面内カリウムの構造変化により電気抵抗率異常が観測される 2 箇所以外のプロットにおいては抵抗率の平方根の値は温度が上昇すると直線的に変化することが確認できた。つまり抵抗率は温度の 2 乗の関数で表される。

$$\rho = aT^2 + bT + c \quad (4-3)$$

(4-3)式において a は電子-電子散乱, b は電子-フォノン散乱に関する係数であり、c は結晶性を評価する値である<sup>16)</sup>。結晶性の悪い試料であれば c の値は大きくなる。それぞれの試料について(4-3)式に基づいて関係性を式で表した結果を以下に示す。(4-4)式は KC<sub>36</sub>-PGS, (4-5)式は KC<sub>48</sub>-PGS, (4-6)式は KC<sub>84</sub>-PGS について示した式である。

$$\rho = 4.72 \times 10^{-11} T^2 + 1.53 \times 10^{-9} T + 2.07 \times 10^{-6} \quad (4-4)$$

$$\rho = 3.84 \times 10^{-11} T^2 + 5.66 \times 10^{-9} T + 2.22 \times 10^{-6} \quad (4-5)$$

$$\rho = 2.62 \times 10^{-11} T^2 + 1.20 \times 10^{-8} T + 2.82 \times 10^{-6} \quad (4-6)$$

(4-4), (4-5)および(4-6)式より  $K$  濃度の増加に伴って電子-電子散乱に関する係数の値が大きくなるといった傾向が確認できた。 $K$  濃度が増加すると電荷移動相互作用による電子密度増加が顕著となるために、電子-電子散乱に関する係数の値は大きくなると考えられる。また  $K$  濃度の増加に伴って電子-フォノン散乱に関する係数の値が小さくなるといった傾向が確認された。この要因については  $K$  濃度が増加することで電子-電子散乱に関する係数の値が大きくなっているために、相対的に電子-フォノン散乱の寄与が減少した可能性が考えられるが、はっきりとした要因についてはいまだ説明するに至っていない。

また(4-4), (4-5)および(4-6)式より 100 K から 200 K における電子-電子散乱による影響と電子-フォノン散乱による影響とを比較すると、 $KC_{36}$ -PGS および  $KC_{48}$ -PGS の場合は電子-電子散乱による影響が強く、 $KC_{84}$ -PGS の場合は電子-フォノン散乱による影響が大きいことが確認された。これは  $K$  濃度の増加に伴って電子-電子散乱に関する係数の値が大きくなることに由来すると考えられる。電子-フォノン散乱における項は温度の 1 乗の関数であるのに対し電子-電子散乱における項は温度の 2 乗の関数である。従って抵抗率変化は電子-電子散乱の影響が大きく作用すると考えられる。

ところで第 3 項の係数を見るとやはりカリウム濃度増加と共にわずかに減少するという傾向がみられる。通常はこの項は結晶性に関するものとされ、結晶性が悪くなると大きくなる傾向がある。しかしながら、この例では電子密度増加による抵抗率の絶対値が減少する効果も含まれていると考えられる。

Fig. 4-12 より面内カリウムの秩序-無秩序相転移の起こった温度をそれぞれの試料について読み取った値を Table 4-9 に示す。低温側を  $T_L$ 、高温側を  $T_H$  として示した。 $K$  濃度が増加するに伴って  $T_L$ 、 $T_H$  共に低温になることが確認できた。従って  $KC_x$ -PGS の  $K$  濃度増加に伴い面内カリウムの秩序-無秩序相転移は低温で起こるといえる。これは  $K$  濃度が増加するという事は  $KC_x$ -PGS のグラファイト 1 層中に存在する  $K$  の数が増加しているため、面内の  $K$  が固相から

液相へと相転移したことによる影響をより受けやすくなっているためであると考えられる。

続いて磁気抵抗・ホール電圧測定に関して述べる。調製した試料 ( $KC_x$ -PGS および PGS) に最大磁場 0.644 T までかけたときの磁場の大きさと磁気抵抗の関係を Fig. 4-13 に示す。PGS および  $KC_x$ -PGS は磁場の増加に伴って磁気抵抗も増加することが確認できた。また K 濃度の増加に伴いプロットの傾きは小さくなることが確認できた。黒鉛結晶はその電子物性から半金属に分類され、電流の担い手であるキャリアの数は少なく電子とホールがおよそ同数存在している。磁気抵抗の値は磁場の大きさが増加するに伴い単調に増加する<sup>16)</sup>。PGS はポリイミドフィルムをおよそ 3200 °C という高温で熱処理することによって製造したグラファイトシートであり、結晶性はきわめて高い。従って PGS も例外なく半金属的な電子物性を示し、電子とホールはおよそ同数存在しているといえる。一方  $KC_x$ -PGS は黒鉛層間へ K をインターカレーションすることで K から電子を受容されているため電子とホールとの数に差が表れ、それは K の濃度が増加するに伴ってより大きな差として起因することとなる。従って Fig. 4-13 のように K 濃度が増加に伴った磁気抵抗が増加する傾きの減少がみられたと考えられる。言い換えるならば  $KC_x$ -PGS は K のインターカレーションにより電子密度が増加し、ホール密度が減少しているといえる。つまり試料の K 濃度を増加させることにより電子密度は増加すると考えられる。

調製した試料 ( $KC_x$ -PGS および PGS) に最大磁場 0.644 T までかけたときの磁場の大きさとホール電圧の関係を Fig. 4-14 に示す。PGS および  $KC_x$ -PGS は磁場の増加に伴ってホール電圧のプロットの傾きは減少することが確認できた。ホール電圧が正の値である場合の主なキャリアは電子、負の値である場合の主なキャリアはホールであることがわかる。従って本実験で使用した試料のホール電圧の値は負であったことより、主なキャリアは電子であるといえる。また、K 濃度の増加に伴ってプロットの傾きは小さくなることが確認できた。この要

困としては磁気抵抗の測定結果と同様に **K** を黒鉛層間へとインターカレーションしたことによる電子の受容が考えられる。ゆえに **KC<sub>x</sub>-PGS** は **K** の濃度が増加するに伴って電子密度が増加し、ホール密度が減少しているといえる。

ホール電圧の測定値より算出したホール係数と磁場の大きさの関係を **Fig. 4-15** に示す。**PGS** および **KC<sub>x</sub>-PGS** のホール係数の値は磁場の大きさに依存しないことがわかった。ホール係数はホール電圧のプロットの傾き具合を表しているため、**PGS** および **KC<sub>x</sub>-PGS** のホール電圧がおよそ磁場に比例していることが確認できた。ホール係数の絶対値が **KC<sub>x</sub>-PGS** の **K** 濃度の増加に伴って増加していることについてはホール電圧の値が変化した要因と同様のことが言える。

続いて電子・ホールの密度および移動度について検討を行う。調製した試料 (**KC<sub>x</sub>-PGS** および **PGS**) の電子輸送特性 (電気抵抗率の温度依存, 磁気抵抗, ホール電圧) より、得られた **KC<sub>x</sub>-PGS** および **PGS** の電気伝導率  $\sigma$  およびホール係数  $R_H$  を **Table 4-10** に示す。**KC<sub>x</sub>-PGS** および **PGS** の電気伝導率、磁気抵抗およびホール係数は **K** 濃度が増加するに伴いそれぞれ増加、減少、増加する傾向があると確認することができた。これらの要因としては先に述べたように **PGS** に **K** をインターカレーションすることによる黒鉛層間への電子の受容がいえる。**HOPG** を宿主材料として調製した **KC<sub>48</sub>** は真空下で電子物性の測定を行ったところ電気伝導率は  $1.6 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ 、ホール係数は  $-8.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$  となる<sup>15)</sup>。これを理想的なカリウム-黒鉛層間化合物の電子物性として比較すると、本研究における **KC<sub>48</sub>-PGS** は空気中において、さらに **HCl** に浸漬させて測定を行っているにもかかわらず電気伝導率の値はおよそ 8 割の値を示した。これより本研究で調製した試料の空気中における安定性の確認を行うことができた。

得られた **KC<sub>x</sub>-PGS** における **K** 濃度と電子輸送特性 (電気伝導率、磁気抵抗およびホール係数) を用いて電子・ホールの密度および移動度を算出した。算出には **Newton 法**<sup>17)</sup>を用いた。結果を **Table 4-11** に示す。**KC<sub>x</sub>-PGS** および **PGS**

の K 濃度が増加するに伴い電子密度とホール移動度は増加し、それに反してホール密度と電子移動度は減少する傾向があると確認することができた。Fig. 4-14 および Fig. 4-15 において K 濃度の増加に伴い傾きが小さくなることより PGS へ K をインターカレーションすることで電子密度が増加しホール密度が減少したと考察したが、Newton 法を用いることによって K 濃度と電子密度およびホール密度の関係が明らかとなった。電子移動度の減少については K 濃度の増加に伴う電子密度の増加の観点からも確認を行うことができた。HOPG をホスト材料として調製した  $\text{KC}_{48}$  では電子密度は  $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度は  $2300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となる<sup>15)</sup>。本研究において測定を行った  $\text{KC}_{48}$ -PGS の電子密度はおよそ 7 割の値を示し遜色の無い結果を示した。また本研究において調製したカリウム-黒鉛層間化合物は空気中において安定であることが確認できている。これによりホスト材料に HOPG を用いずに、より安価な軽量高導電材料の開発の期待が高まる。

#### 4-4 総括

PGS グラファイトシートから  $\text{KC}_x\text{-PGS}$  ( $\text{KC}_{36}$ ,  $\text{KC}_{48}$ ,  $\text{KC}_{84}$ ) を調製し、6M-HCl に投入した後水洗・乾燥して空气中で安定化した。これらの試料について電気抵抗率の温度依存を 77 K から室温の範囲で決定した。また室温での磁気抵抗とホール電圧を決定した。電気抵抗率の絶対値は K 濃度が増加するに伴って減少し、 $\text{KC}_{36}$ ,  $\text{KC}_{48}$ ,  $\text{KC}_{84}\text{-PGS}$  については 215~245 K 付近で秩序-無秩序相転移によると思われる抵抗率異常が観測された。

室温における電気伝導率、磁気抵抗、ホール係数の値からキャリア密度と移動度を試算したところ、 $\text{KC}_{48}\text{-PGS}$  では電子密度が  $5.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  で移動度が  $1400 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。HOPG 由来の  $\text{KC}_{48}$  に比べて電子密度は 70 %程度であることが確認された。カリウム濃度の増加と共に電気伝導率は増加した。 $\text{PGS}$  と  $\text{KC}_{36}\text{-PGS}$  の電気伝導率を比較すると  $\text{KC}_{36}\text{-PGS}$  の値は 9.4 倍に向上したと言える。この値はアルミニウムの値 ( $3.7 \sim 3.8 \times 10^5 / \text{S cm}^{-1}$ ) の約 3 分の 1 程度ではあるが、オーダーとしては同じであるので、近づいていると考えられる。またカリウム濃度の増加と共に電子密度が増加し、ホール密度は減少することが確認された。移動度に関して言えば、カリウム濃度の増加と共に電子移動度、ホール移動度ともに減少している。

今後は移動度を減少させずに、キャリア密度を上げることにより、アルミニウムより軽く、同程度の電気伝導率をもつ新規材料になり得ると期待される。

## 参考文献

- 1) M. Inagaki, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1560-1568.
- 2) R. Matsumoto, N. Akuzawa, in: H. Miyagawa (Ed.), *Recent Research Activities of Micro- and Nano-scale Carbon Related Materials*, Transworld Research Network **2008**, pp.145-161.
- 3) R. Matsumoto, N. Akuzawa, Y. Takahashi, *Mater. Trans.* **47** (2006) 1458-1463.
- 4) R. Matsumoto, Y. Hoshina, N. Akuzawa, *Mater. Trans.* **50** (2009) 1607-1611.
- 5) R. Matsumoto, M. Nakajima, N. Akuzawa, *Solid State Commun.* **150** (2010) 2253-2256.
- 6) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Proc. Roy. Soc. A.* **333** (1973) 51-67.
- 7) N. Akuzawa, K. Yamamoto, Y. Takahashi, *Carbon* **39** (2001) 300-303.
- 8) N. Akuzawa, Y. Hane, E. Toyama, T. Abe, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 191-194.
- 9) N. Akuzawa, T. Kamoshita, K. Tsuchiya, R. Matsumoto, *TANSO* **222** (2006) 107-110.
- 10) N. Akuzawa, Y. Kunihashi, Y. Sato, K. Tsuchiya, R. Matsumoto, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 894-901.
- 11) N. Akuzawa, Y. Okano, T. Iwashita, R. Matsumoto, Y. Soneda, *J. Nanoscience and Nanotechnology* **11** (2011) 9046-9049.
- 12) R. Matsumoto, M. Arakawa, H. Yoshida, N. Akuzawa, *Synth. Met.* **162** (2012) 2149-2154.
- 13) M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Advances in Physics*, **Vol.30**, No.2 (1981) 297.

- 14) 戒能俊邦, 菅野了次, 材料科学-基礎と応用, 株式会社東京化学同人 (2008) pp.117.
- 15) J.E. Fischer, et al., *Phys. Today* **31** (1978) 36-45.
- 16) 炭素材料学会, 黒鉛層間化合物, 株式会社リアライズ社 (1990) pp.5, 45-46, 62-63, 113, 161.
- 17) 松本里香, アルカリ金属-不飽和有機分子-三元系黒鉛層間化合物のキャラクターゼーション (2001) pp.1-2, 27-30, 76.



Table 4-1 Characteristics of PGS.

厚さ / $\mu\text{m}$		25 ( $25 \pm 1.0$ )
密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$		1.90
熱伝導率 / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	面方向	1600
電気伝導度 / $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$		20000
引っ張り強度 / MPa		30
耐熱性 / $^{\circ}\text{C}$		400
耐屈曲性 / cycle		10000
線膨張率 / $\text{K}^{-1}$	面方向	$9.3 \times 10^{-7}$
	厚さ方向	$3.2 \times 10^{-5}$

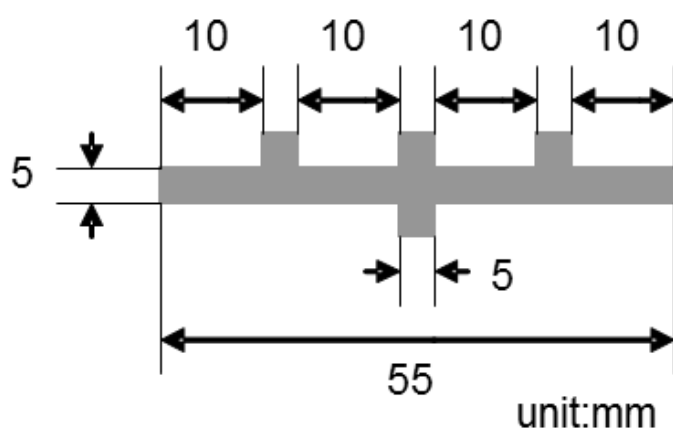


Fig. 4-1 Shape and size of specimen.

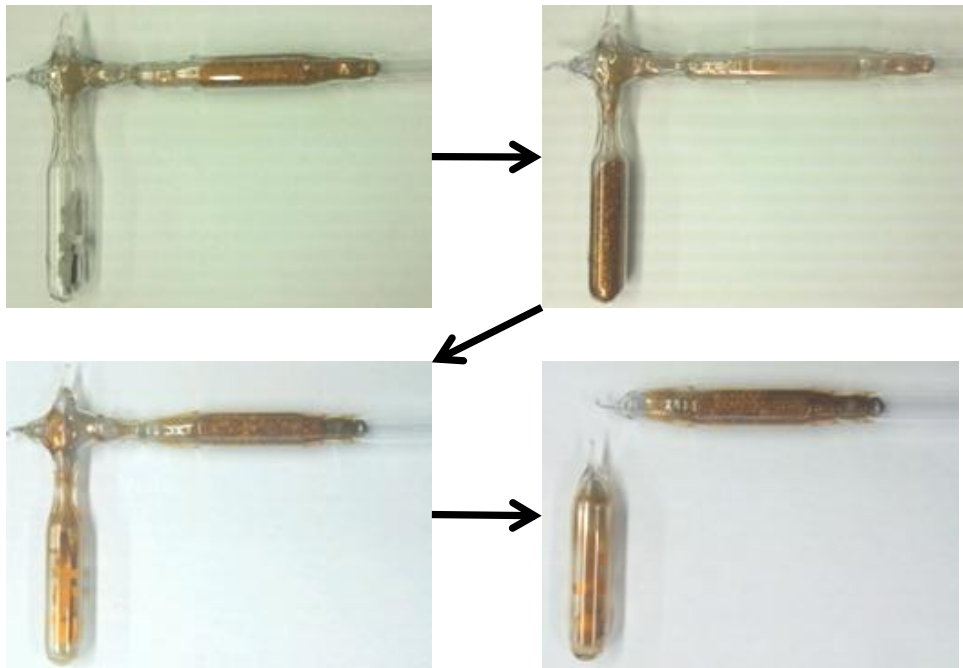


Fig. 4-2 Appearance the synthesis of sample.

Table 4-2 Measurement condition of Raman spectra.

レーザー波長	532 nm
レーザーパワー	100 mW
照射レーザー径	$\phi 1 \mu\text{m}$
回折格子	1800 本/mm
スリット幅	0.1×6 mm
対物レンズ	×20
分解能	$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$
分光器	シングル
減光器	OD : 0.6
中心波数	$1500 \text{ cm}^{-1}$
測定時間	60 秒×10 回
データ間隔	$0.1 \text{ cm}^{-1}$

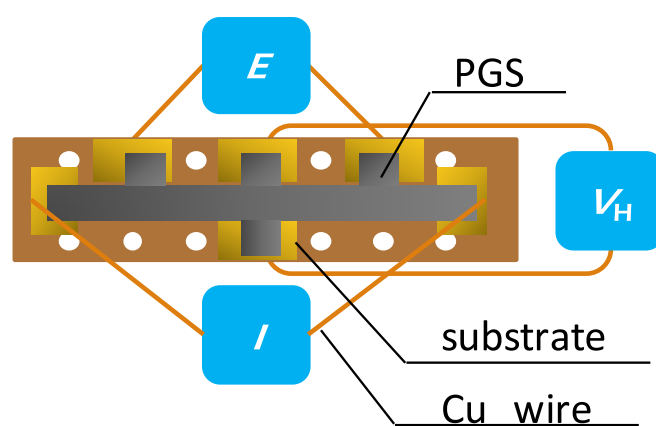


Fig. 4-3 Substrate to measure electrical resistance.

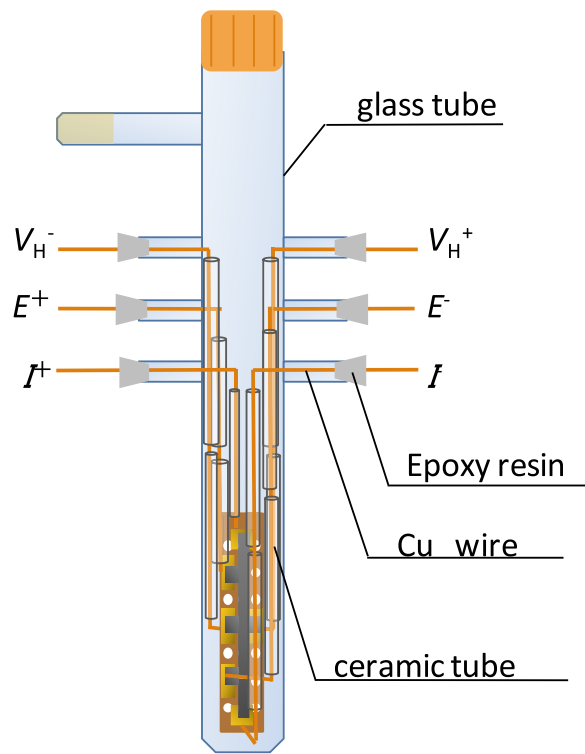


Fig. 4-4 Equipment to measure electrical resistance.

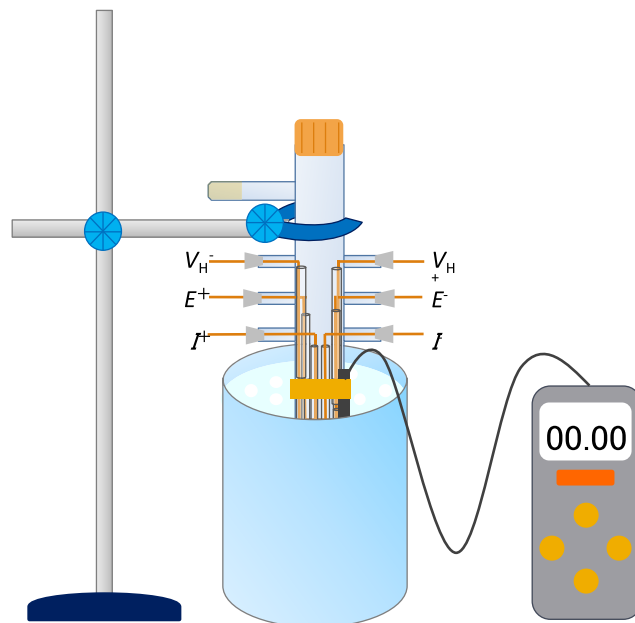


Fig. 4-5 Equipment to measure temperature dependence of the resistivity.

Table 4-3 Results of elemental analysis of potassium intercalated PGS determined by XRF, where numerals are content expressed in mass%.

Elements	PGS	KC <sub>84</sub> -PGS*	KC <sub>48</sub> -PGS	KC <sub>36</sub> -PGS	KC <sub>8</sub> -PGS
C	99.9	97.4	94.7	88.6	84.8
O	-	-	2.2	7.0	9.0
K	-	1.6	2.6	3.3	5.0

\* Sample name is given by the composition of starting K-GICs.

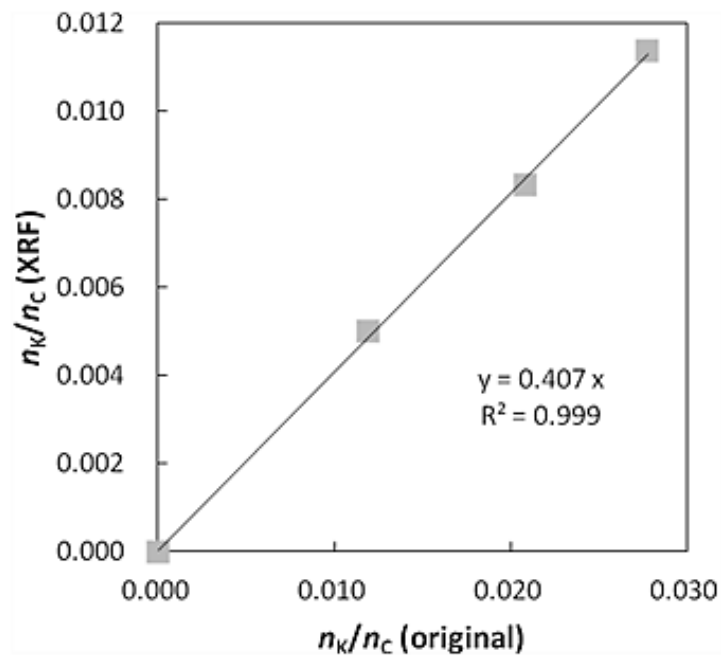


Fig. 4-6 Potassium content of air-stable potassium intercalated PGS,  $n_K/n_C$ (XRF), plotted against potassium content of original potassium-graphite intercalation compounds.

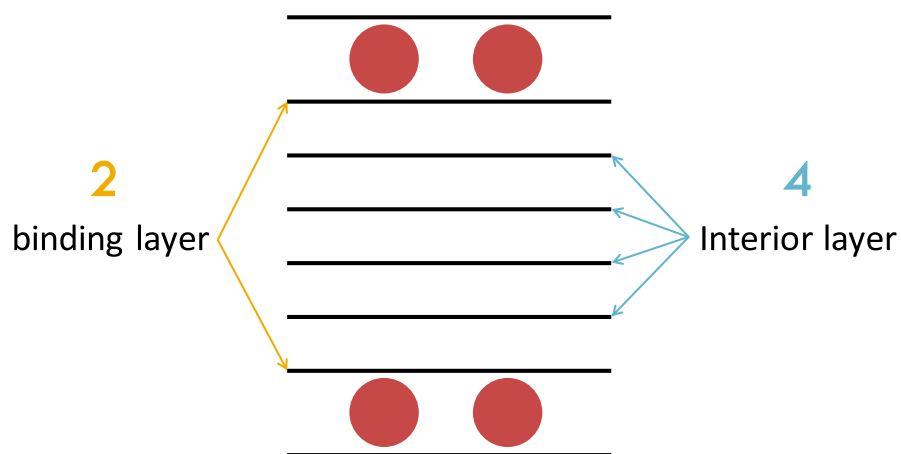


Fig. 4-7 Schematic diagram of stage6 structure of graphite intercalation compounds.

Table 4-4 Predicted intensity ratio of Raman signals of binding and interior layers of potassium-graphite intercalation compounds with different stage numbers.

stage	$I(E^0) / I(E^1)$
3	0.5
4	1
5	1.5
6	2
7	2.5
8	3
9	3.5
10	4
11	4.5

(a)  $KC_8$ -PGS

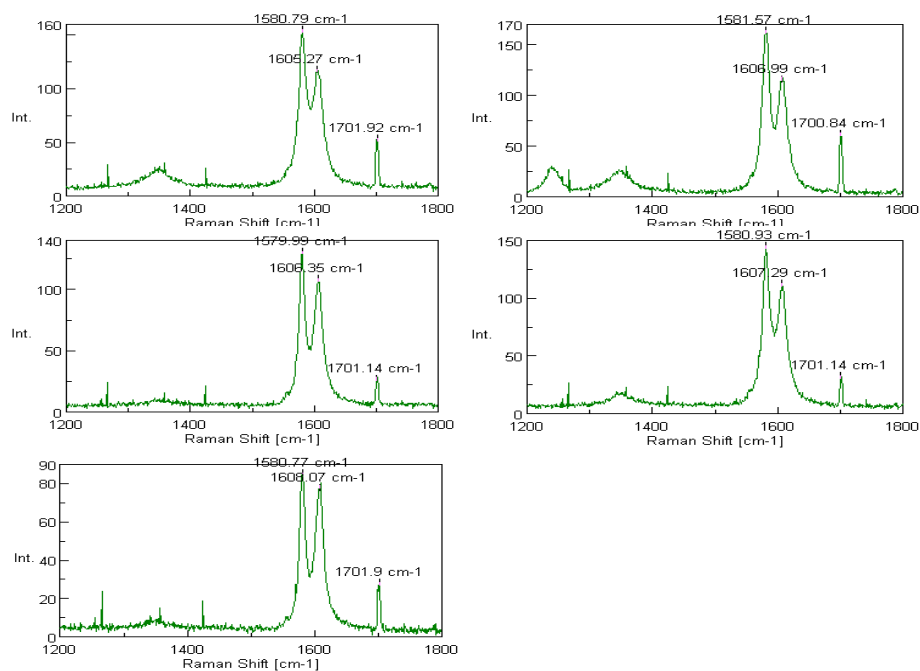


Fig. 4-8 Raman spectra of PGS and potassium intercalated PGS. (a)  $KC_8$ -PGS

(b)  $KC_{36}$ -PGS

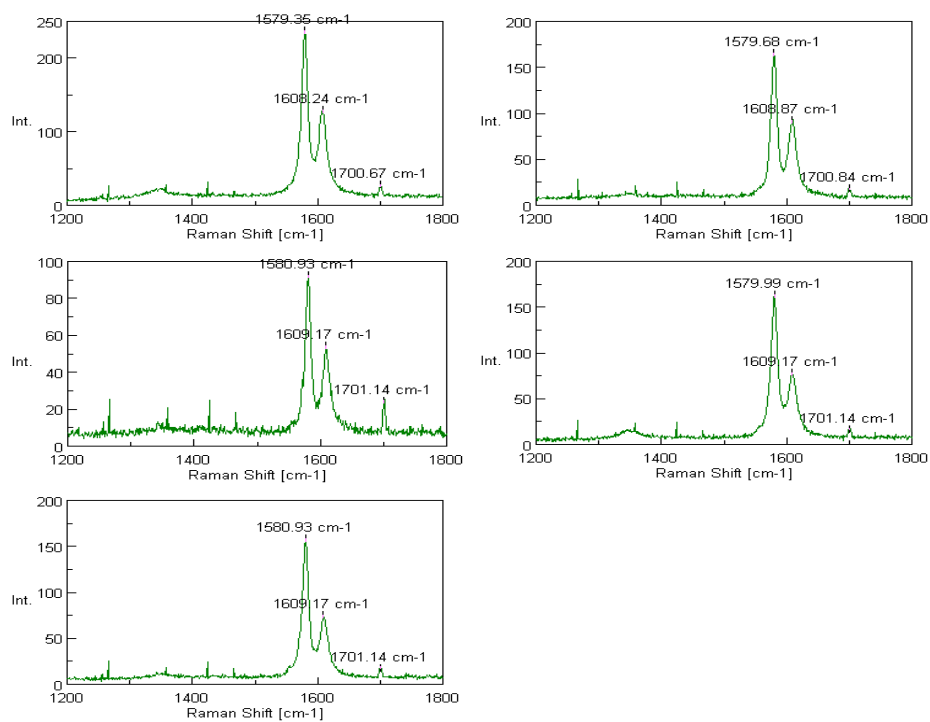


Fig. 4-8 Raman spectra of PGS and potassium intercalated PGS. (b)  $KC_{36}$ -PGS

(c) KC<sub>48</sub>-PGS

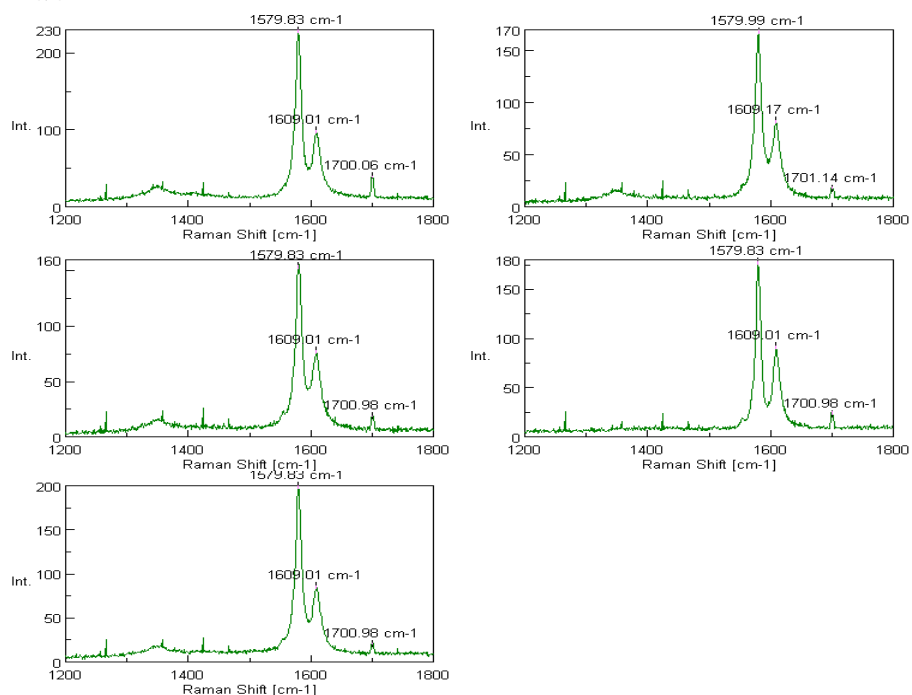


Fig. 4-8 Raman spectra of PGS and potassium intercalated PGS. (c) KC<sub>48</sub>-PGS

(d) KC<sub>84</sub>-PGS

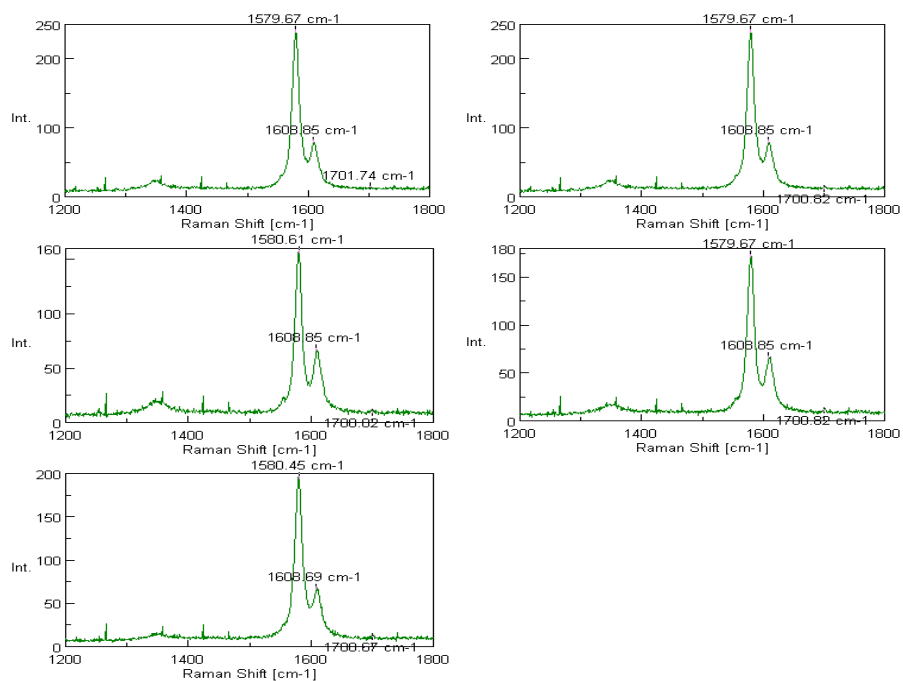


Fig. 4-8 Raman spectra of PGS and potassium intercalated PGS. (d) KC<sub>84</sub>-PGS



(e)PGS

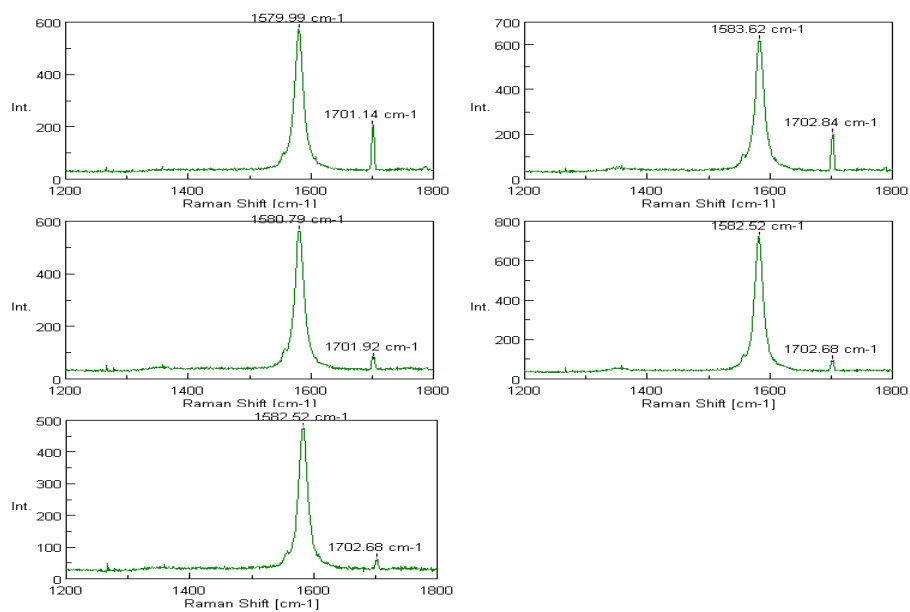


Fig. 4-8 Raman spectra of PGS and potassium intercalated PGS. (e) PGS

Table 4-5 Raman frequencies of the binding and interior layers, their intensities and intensity ration of PGS and potassium intercalated PGS.

; (a) KC<sub>36</sub>-PGS, (b) KC<sub>48</sub>-PGS, (c) KC<sub>84</sub>-PGS.

(a)KC<sub>8</sub>-PGS

Ne/cm <sup>-1</sup>	E <sup>^</sup> /cm <sup>-1</sup>	E <sup>0</sup> /cm <sup>-1</sup>	I(E <sup>^</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )
1701.92	1605.78	1581.3	145	115	1.26
1701.76	1607.34	1582.87	170	100	1.70
1701.14	1606.08	1579.72	130	100	1.30
1701.14	1607.96	1581.61	150	105	1.43
1700.98	1607.64	1581.29	80	70	1.14
I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )平均值					1.37

(b)KC<sub>36</sub>-PGS

Ne/cm <sup>-1</sup>	E <sup>^</sup> /cm <sup>-1</sup>	E <sup>0</sup> /cm <sup>-1</sup>	I(E <sup>^</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )
1701.14	1607.96	1577.83	220	120	1.83
1699.92	1607.38	1577.25	140	70	2.00
1701.14	1608.9	1581.61	80	45	1.78
1701.14	1608.9	1579.72	150	70	2.14
1701.14	1608.9	1581.61	150	80	1.88
I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )平均值					1.93

(c)KC<sub>48</sub>-PGS

Ne/cm <sup>-1</sup>	E <sup>^</sup> /cm <sup>-1</sup>	E <sup>0</sup> /cm <sup>-1</sup>	I(E <sup>^</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )
1701.14	1609.17	1579.99	165	75	2.20
1700.98	1609.01	1579.83	140	60	2.33
1700.98	1609.01	1579.83	175	80	2.19
1700.98	1609.01	1579.83	195	85	2.29
1700.98	1609.01	1579.83	220	90	2.44
I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )平均值					2.29

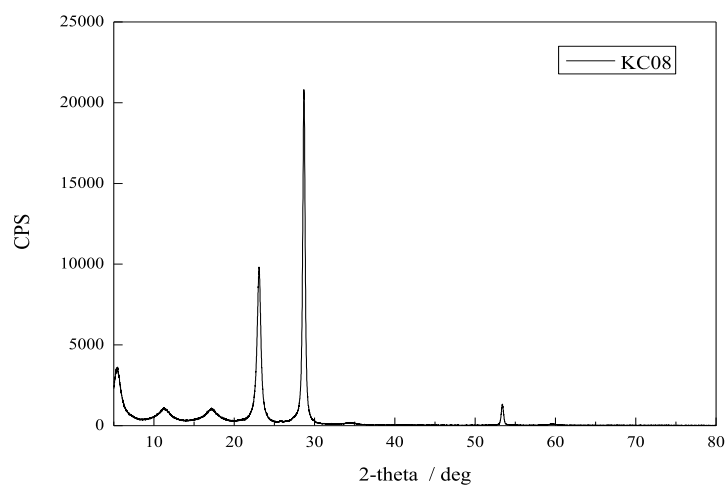
(d)KC<sub>84</sub>-PGS

Ne/cm <sup>-1</sup>	E <sup>^</sup> /cm <sup>-1</sup>	E <sup>0</sup> /cm <sup>-1</sup>	I(E <sup>^</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> )/-	I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )
1700.82	1608.85	1579.67	240	75	3.20
1700.82	1608.85	1579.67	175	80	2.19
1700.82	1610.73	1579.67	150	60	2.50
1700.82	1610.73	1579.67	160	60	2.67
1700.67	1608.69	1579.51	190	65	2.92
I(E <sup>0</sup> ) / I(E <sup>^</sup> )平均值					2.70

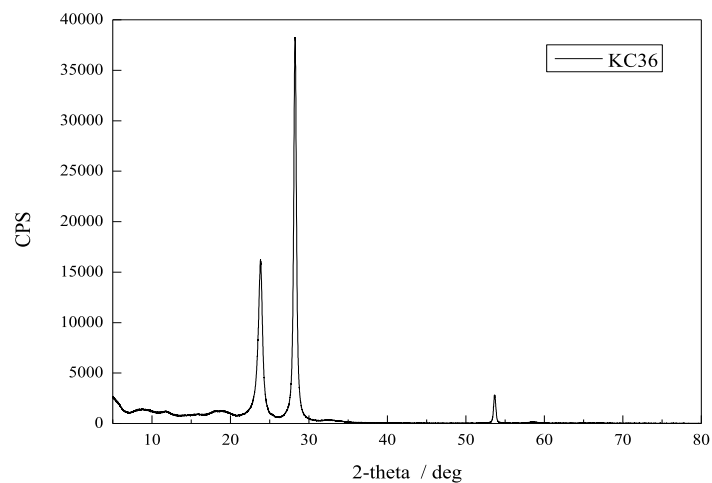
Table 4-6 Repetition periods of potassium intercalated PGS.

stage	<i>l<sub>c</sub></i> / nm
3	1.21
4	1.54
5	1.88
6	2.21
7	2.55
8	2.88
9	3.22
10	3.55
11	3.89

(a)  $\text{KC}_8$ -PGS



(b)  $\text{KC}_{36}$ -PGS



(c)  $\text{KC}_{48}$ -PGS

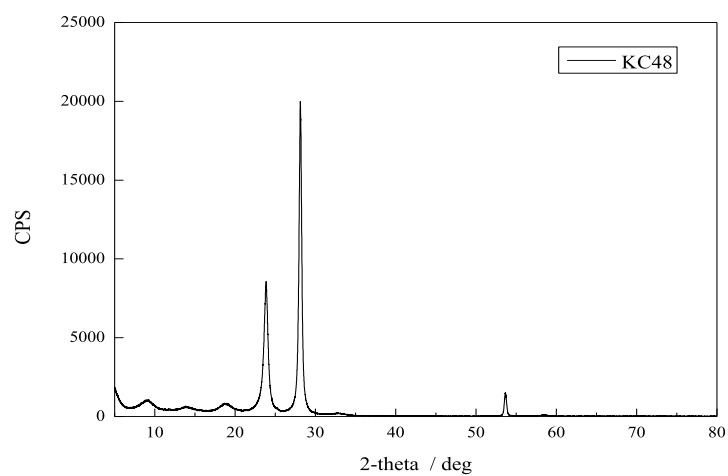
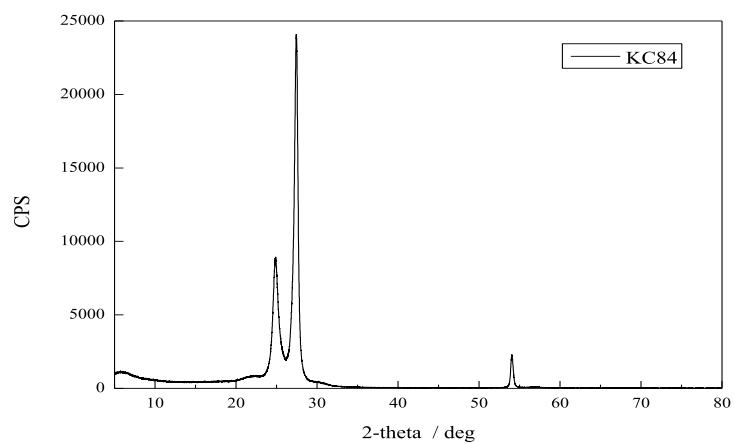


Fig. 4-9 X-ray diffraction pattern of PGS and potassium intercalated PGS.  
; (a) $\text{KC}_8$ -PGS, (b) $\text{KC}_{36}$ -PGS, (c) $\text{KC}_{48}$ -PGS

(d)KC<sub>84</sub>-PGS



(e)PGS

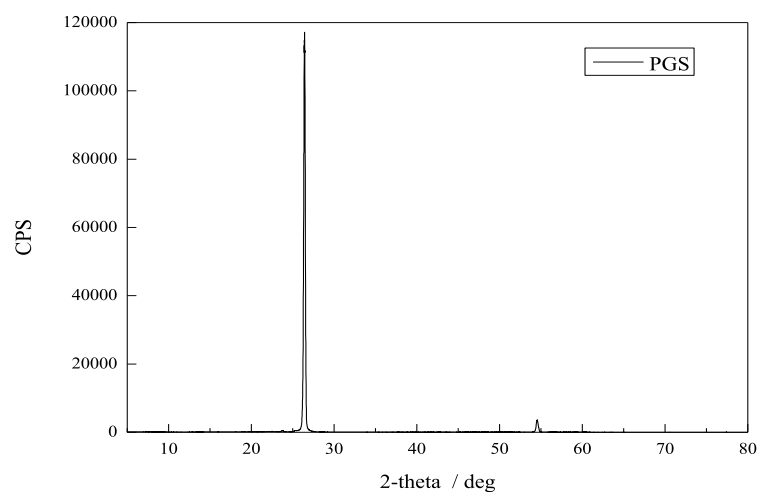


Fig. 4-9 X-ray diffraction pattern of PGS and potassium intercalated PGS.

; (d)KC<sub>84</sub>-PGS, (e)PGS

Table 4-7 Comparison of theoretical and observed identity periods of potassium intercalated PGS. ; (a)KC<sub>36</sub>-PGS, (b)KC<sub>48</sub>-PGS, (c)KC<sub>84</sub>-PGS

(a)KC<sub>36</sub>-PGS

stage4		stage5		stage6		stage7	
00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm
4	1.492	5	1.866	6	2.239	7	2.612
5	1.579	6	1.855	7	2.211	8	2.527
9	1.536	11	1.877	13	2.218	15	2.56
10	1.574	12	1.889	14	2.204	16	2.519
$l_c$ 平均值	1.55±0.06	$l_c$ 平均值	1.88±0.02	$l_c$ 平均值	2.22±0.02	$l_c$ 平均值	2.56±0.05

(b) KC<sub>48</sub>-PGS

stage4		stage5		stage6		stage7	
00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm
4	1.491	5	1.863	6	2.236	7	2.608
5	1.585	6	1.902	7	2.219	8	2.536
9	1.536	11	1.877	13	2.219	15	2.56
$l_c$ 平均值	1.55±0.06	$l_c$ 平均值	1.88±0.02	$l_c$ 平均值	2.22±0.02	$l_c$ 平均值	2.56±0.05

(c)KC<sub>84</sub>-PGS

stage8		stage9		stage10		stage11	
00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm	00/	$l_c$ / nm
8	2.862	9	3.219	10	3.577	11	3.935
9	2.922	10	3.247	11	3.571	12	3.896
17	2.882	19	3.221	21	3.56	23	3.839
$l_c$ 平均值	2.89±0.03	$l_c$ 平均值	3.23±0.02	$l_c$ 平均值	3.57±0.01	$l_c$ 平均值	3.89±0.05

Table 4-8 Stage numbers of potassium intercalated PGS deduced from X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy.

K-GICs	Raman		XRD	
	$I(E^0)/I(E^A)$	$E^A / \text{cm}^{-1}$	stage	stage
KC <sub>8</sub> -PGS	1.37±0.33	1607±1	4-5	4
KC <sub>36</sub> -PGS	1.93±0.21	1609±1	5-6	5,6
KC <sub>48</sub> -PGS	2.25±0.19	1609±1	6-7	6(+5)
KC <sub>84</sub> -PGS	2.70±0.50	1609±1	7-8	10

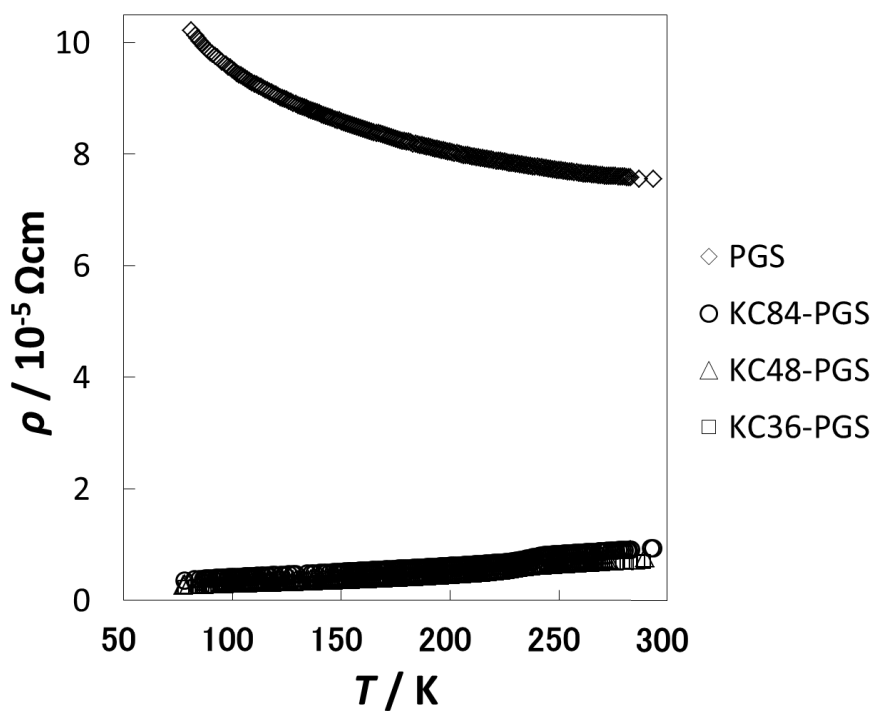


Fig. 4-10 Temperature dependence of resistivity of PGS and potassium intercalated PGS, where the compositions correspond to those of the original potassium-graphite intercalation compounds.

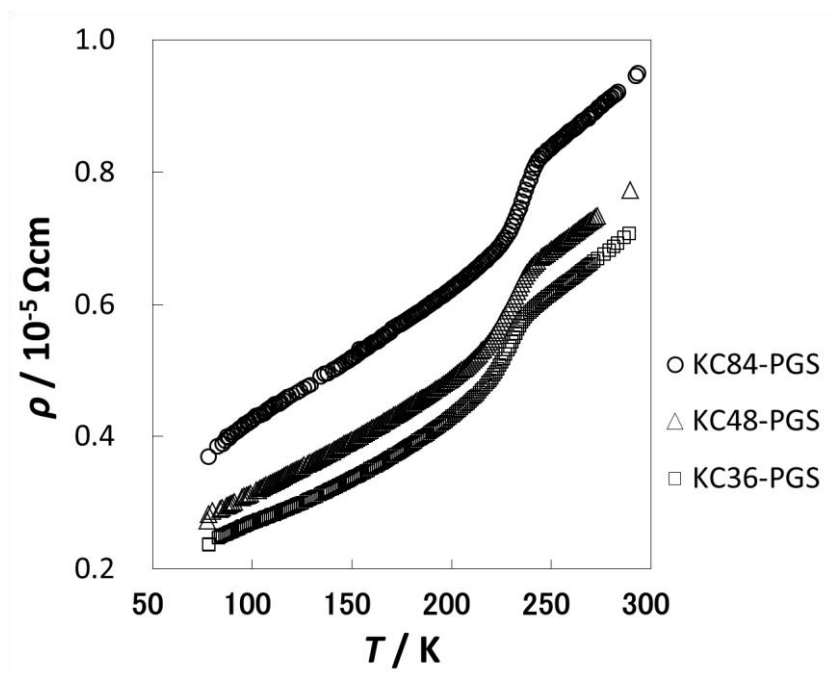


Fig. 4-11 Temperature dependence of resistivity of potassium intercalated PGS.

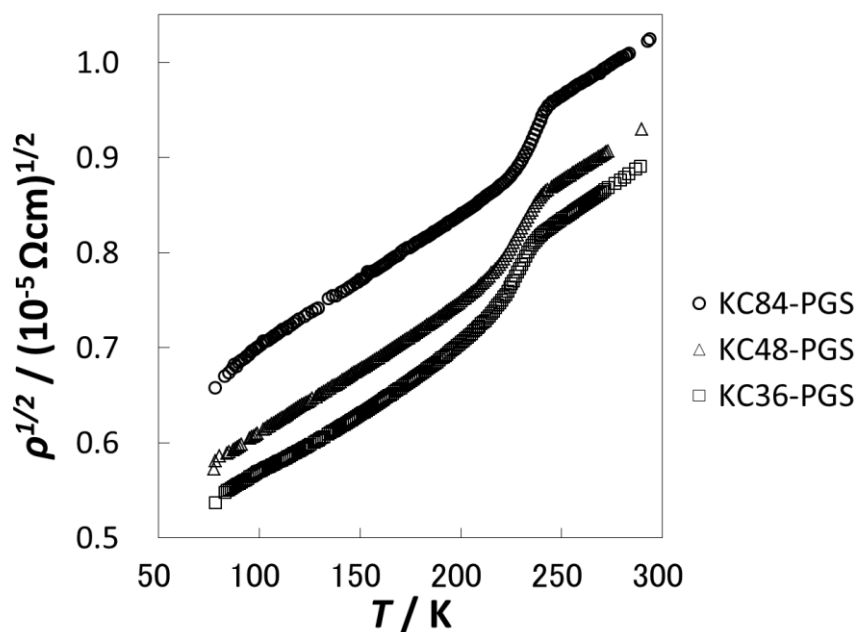


Fig. 4-12 Square root of resistivity of potassium intercalated PGS plotted as a function of temperature.



Table 4-9 Observed phase transition temperature of potassium intercalated

PGS.			
	KC <sub>36</sub> -PGS	KC <sub>48</sub> -PGS	KC <sub>84</sub> -PGS
$T_L / K$	220	222	230
$T_H / K$	235	238	243

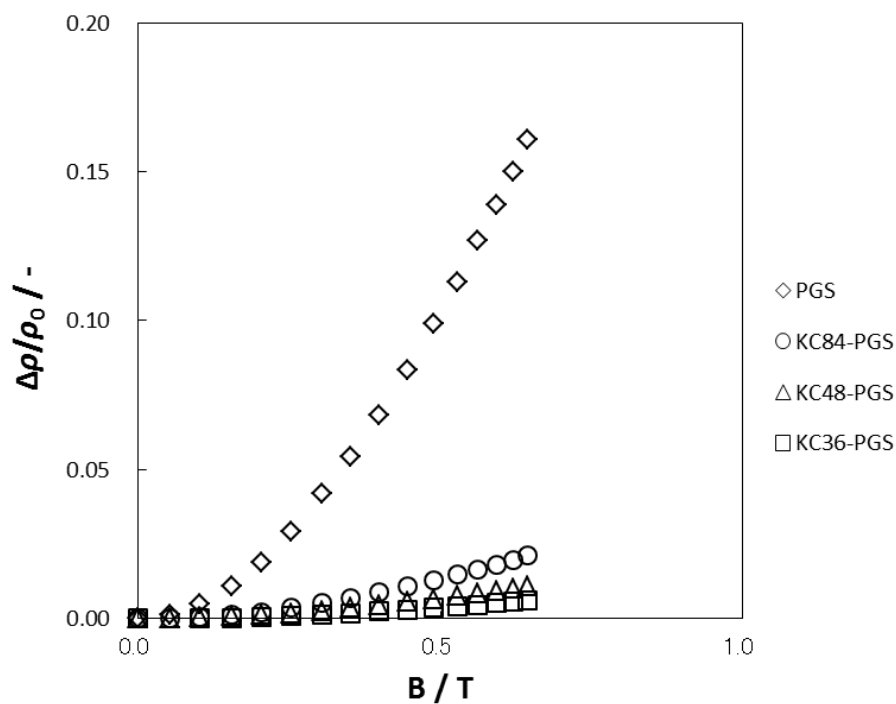


Fig. 4-13 Magnetoresistance of PGS and potassium intercalated PGS plotted as a function of magnetic field strength.

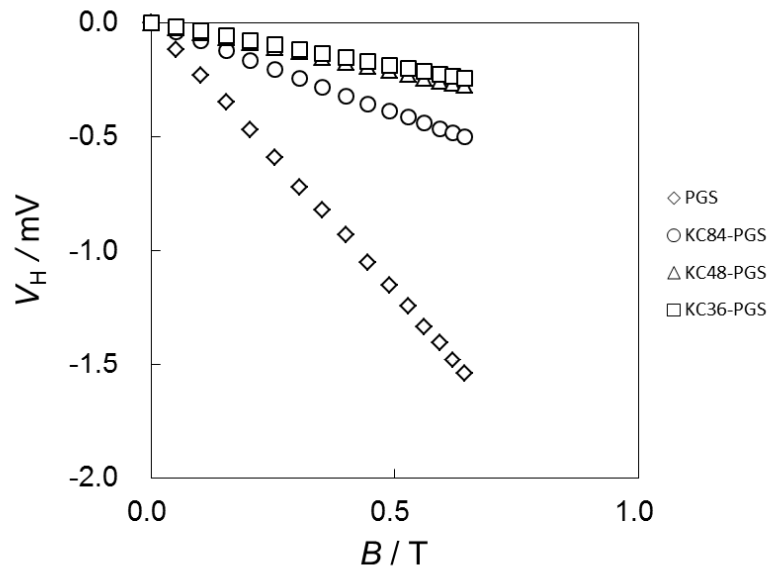


Fig. 4-14 Hall voltage of PGS and potassium intercalated PGS plotted as a function of magnetic field strength.

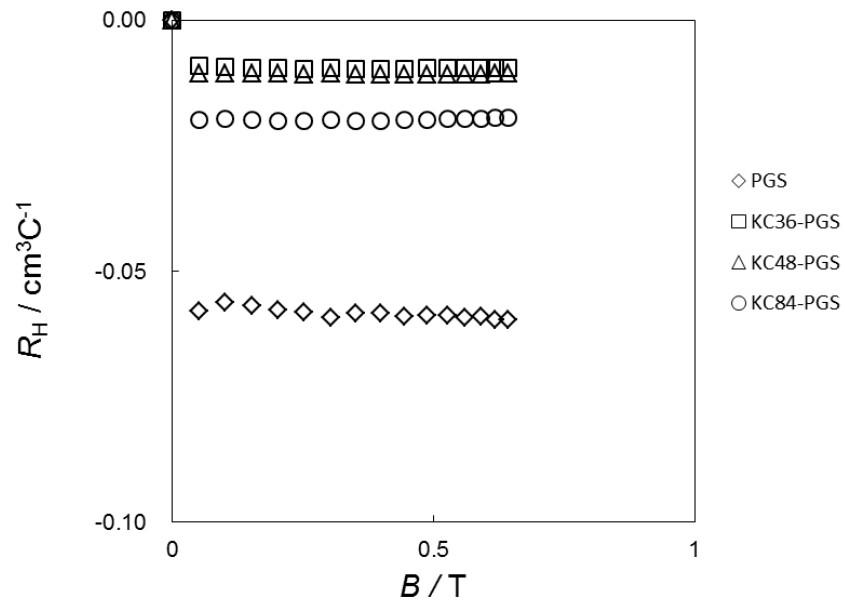


Fig. 4-15 Hall coefficient of PGS and potassium intercalated PGS plotted as a function of magnetic field strength.

Table 4-10 Electric conductivity, magnetoresistance and Hall coefficient of PGS and potassium intercalated PGS.

	PGS	KC <sub>84</sub> -PGS	KC <sub>48</sub> -PGS	KC <sub>36</sub> -PGS
$\sigma / \text{Scm}^{-1}$	$1.45 \times 10^4$	$1.04 \times 10^5$	$1.29 \times 10^5$	$1.37 \times 10^5$
$\Delta\rho / \rho_0 (0.64\text{T})$	$1.61 \times 10^{-1}$	$2.11 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-2}$	$6.12 \times 10^{-3}$
$R_H / \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$	$-5.98 \times 10^{-2}$	$-1.94 \times 10^{-2}$	$-1.07 \times 10^{-2}$	$-9.55 \times 10^{-3}$

Table 4-11 Carrier densities and mobilities of electron and hole of PGS and potassium intercalated PGS (KC<sub>36</sub>-PGS, KC<sub>48</sub>-PGS, KC<sub>84</sub>-PGS, and PGS).

	PGS	KC <sub>84</sub> -PGS	KC <sub>48</sub> -PGS	KC <sub>36</sub> -PGS
$n_e / \text{cm}^{-3}$	$8.19 \times 10^{18}$	$3.07 \times 10^{20}$	$5.67 \times 10^{20}$	$6.40 \times 10^{20}$
$n_h / \text{cm}^{-3}$	$6.21 \times 10^{18}$	$1.65 \times 10^{16}$	$8.97 \times 10^{15}$	$7.95 \times 10^{15}$
$\mu_e / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$6.28 \times 10^3$	$2.11 \times 10^3$	$1.42 \times 10^3$	$1.34 \times 10^3$
$\mu_h / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$		$5.71 \times 10^4$	$6.06 \times 10^4$	$5.33 \times 10^4$

## 第五章 結輪

芳香族ポリイミドフィルムを加熱処理することにより、炭素化フィルムおよび多孔性フィルムを作製し、その吸着現象より細孔構造を検討した。さらに芳香族ポリイミドフィルムの炭素化に伴う分子吸着による電氣的性質の変化、層間化合物としての電子輸送特性の変化について検討を行った。芳香族ポリイミドフィルムの加熱制御に伴う機能変化について以下にまとめる。

1. カプトン型ポリイミドフィルムを窒素雰囲気下にて、異なる熱処理過程 (one-step method, step-wise method) において 400~900 °C まで系統的に熱処理を行った。One-step method で作製した試料では、マイクロ孔比表面積が熱処理温度 800 °C で 400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、900 °C で 600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> であった。Step-wise method で作製した試料のマイクロ孔比表面積は、700 °C で 340 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、800 °C で 440 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> と熱処理温度が高くなるにつれて増大したが、900 °C では 230 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> に減少した。熱処理法の違いによりマイクロ孔の生成に違いがみられたことから、熱履歴がマイクロ孔の生成と発達に影響を及ぼす可能性があることが確認された。

また熱処理過程を one-step method で熱処理雰囲気を窒素雰囲気下と大気雰囲気下でポリイミドフィルムを熱処理すると窒素雰囲気下ではマイクロ孔のみの炭素化フィルムの生成であったが、大気雰囲気下での熱処理では、マイクロ孔のみならず、細孔サイズの大きなメソ孔も生成される多孔体フィルムであることが確認出来た。熱処理温度に関しては窒素雰囲気下では 700 °C 以上で炭素化されたが、大気雰囲気下で 520~540 °C の範囲で熱処理することにより、炭素化に向かう途中の多孔体フィルムを作製出来た。低エネルギーでマイクロ孔からメソ孔領域の幅広い細孔径分布をもつ多孔体を得ることができた。

この多孔体は、主としてマイクロ孔を有する活性炭では吸着出来ない大

きなサイズの分子の吸着に応用できると考えられる。ポリイミドの再資源化方法として有効なばかりか、工業廃棄物の回収に今後利用できると期待される。

2. カプトン（デュポン製ポリイミド）とユーピレックス（宇部興産製ポリイミド）をアルゴン雰囲気下、750 °Cで1時間熱処理を行うことにより炭素化フィルムを作製した。得られた炭素化フィルムの電気伝導率測定と熱起電力測定を行ったところ、厚さ12.5~125 μmのユーピレックス由来炭素化フィルムの室温における電気伝導率は19.1~7.1 / S cm<sup>-1</sup>であり、絶対熱電能は+6.08~+13.55 μV K<sup>-1</sup>と決定された。

カプトン由来、ユーピレックス由来、ともに得られた炭素化フィルムの電気抵抗はアセトン蒸気の吸着に伴って増加し、脱着によって減少することが確認された。アセトンの蒸気圧が高いほど、アセトン吸着に伴う抵抗変化率が大きかった。しかし、アセトン吸着に伴う抵抗増加はカプトン由来炭素化フィルムよりユーピレックス由来炭素化フィルムの方が顕著に変化した。前駆体のポリイミドの構造が影響しているものと考えられるが、より詳細な検討が必要である。

硝酸とアンモニアを吸着させた場合にもアセトンと同様の抵抗増加が観測された。

3. PGSグラファイトシートからKC<sub>x</sub>-PGS(KC<sub>36</sub>, KC<sub>48</sub>, KC<sub>84</sub>)を調製し、6M-HClに投入した後水洗・乾燥して空气中で安定化させた。これらの試料について電気抵抗率の温度依存を77 Kから室温の範囲で決定した。また室温での磁気抵抗とホール電圧を決定した。

カリウム濃度の増加と共に電気伝導率は増加した。PGSとKC<sub>36</sub>-PGSの電気伝導率を比較するとKC<sub>36</sub>-PGSの値は9.4倍に向上したと言える。この値はアルミニウムの値(3.7~3.8×10<sup>5</sup> / S cm<sup>-1</sup>)の約3分の1程度ではあるが、オーダーとしては同じであるので、近づいていると考えら

れる。またカリウム濃度の増加と共に電子密度が増加し、ホール密度は減少することが確認された。移動度に関して言えば、カリウム濃度の増加と共に電子移動度、ホール移動度ともに減少している。

今後は移動度を減少させずに、キャリア密度を上げることにより、アルミニウムより軽く、同程度の電気伝導率をもつ新規材料になり得ると期待される。

以上よりポリイミドフィルムを加熱処理し炭素化フィルムを作製することにより、細孔構造の異なる炭素化、多孔体化されたフィルムを作製することが可能になり、ガス吸着センサーとしての利用やアルミニウムよりも軽量でかつ同程度の電気伝導率をもつ新規材料としての可能性を示唆しているが分かった。

以上

## 謝辞

本研究をまとめるにあたり、懇切なるご指導と励ましを頂きました豊橋技術科学大学 環境生命工学専攻・竹市 力教授に感謝の意を表します。定年退職の最後の年にも拘わらず、時間を割いてご指導頂きました。作業を進めるにあたり、半ば断念し掛かった私を励まし、ここまで導いて頂きました。深く感謝申し上げます。また論文投稿や本論をまとめるにあたり、同大同専攻・松本明彦教授、伊津野真一教授より多大なるご助言を頂きました。心より御礼申し上げます。

この研究は、公私ともにお世話になっている同じ職場の東京工業高等専門学校物質工学科・阿久沢 昇教授のアイデアに拠るところが大きいです。常日頃より学問の素晴らしさ、高専教員として研究に取り組む姿勢を教えて頂きました。また同研究室の歴代の卒業生に実験でお世話になりました。一人一人にお礼を申し述べたい心境です。

多くの皆様にご迷惑をお掛けしながら、また助けを頂きながら、ここまでたどり着くことが出来ました。ありがとうございました。

最後に、平成 25 年 2 月 15 日に母・せいが、その 4 日後の 19 日に父・實が永眠しました。不治の病でしたので、覚悟を決めた別れではありましたが、やはり精神的には辛かったです。その私の傍にて精神面でサポートしてくれた妻・京子に心より感謝致します。支えてくれて、ありがとう。

## 発表論文リスト

- 1) 丸山和音, 塩野杏奈, 玉田耕治, 阿久沢 昇, 竹市 力  
カーボンフィルムへの分子吸着と電気抵抗変化  
炭素, No. 257, p.141-144, 2013
  
- 2) Yumemi Gotoh, Koji Tamada, Noboru Akuzawa, Masatsugu Fujishige,  
Kenji Takeuchi, Morinobu Endo, Rika Matsumoto, Yasushi Soneda,  
Tsutomu Takeichi  
Preparation of air-stable and highly conductive potassium-intercalated  
graphite sheet  
Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 74, p.1482–1486, 2013
  
- 3) Yumemi Gotoh, Koji Tamada, Noboru Akuzawa, Rika Matsumoto,  
Masatsugu Fujishige, Kenji Takeuchi, Morinobu Endo, Yasushi Soneda,  
Tsutomu Takeichi  
Galvanomagnetic properties of air-stable and highly conductive  
potassium-intercalated graphite sheet  
Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 74, p.1875–1878, 2013
  
- 4) 玉田耕治, 有松和人, 松本明彦, 竹市 力  
ポリイミドフィルムの炭素化によるミクロ孔の生成に及ぼす熱処理条件の  
影響  
炭素, No. 261, p.14-18, 2014
  
- 5) 玉田耕治, 小林 崇, 松本明彦, 竹市 力, 横田力男, 林 正添  
ポリイミドフィルムの大気雰囲気下での熱分解挙動  
炭素, No. 262, p.63-66, 2014 (印刷中)