

# ポリイミドの焼成による多孔性炭素の作製：炭素化条件の影響

(豊橋技科大工) 小林 崇・松本明彦・竹市 力 (宇宙開発機構) 横田力男

## 要旨

ポリイミドを空气中で炭素化することにより 550°C以下の低温で細孔を有する炭素フィルムを得ることができた。窒素中で炭素化したフィルムは主として 2nm 以下のマイクロ孔を有しているのに対し、空气中で炭素化したフィルムはマイクロ孔からメソ孔まで径の異なる種々の細孔を有していた。空气中で炭素化して得たフィルムは、電気伝導度測定や X線回折測定の結果、無定形であることが判った。

## 1. 緒言

活性炭に代表される多孔性炭素材料は、各種分離プロセス、精製、触媒、溶剤回収などに利用されているほか、地球環境汚染問題と関連した空気や水の浄化、さらに医療用吸着剤など多岐にわたる分野で使用されている。その最も大きな特徴は、構造中に存在する無数の細孔の存在に起因する大きな表面積である[1-3]。しかし、炭素材料の形状は一般に粉末状あるいは粒状であり、形状の制御が困難である。

芳香族ポリイミドは耐熱性がよく、合成およびフィルム成形が容易にできる。また、フィルム中で高分子鎖の芳香環が配向しているため、500°C以上で熱分解して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[4-6]。

最近ポリイミドフィルムを窒素中、900°Cで熱処理したところ、マイクロ多孔性炭素フィルムが生成することがわかった[7-8]。本研究では、空气中・低温で炭素フィルムを作製し、窒素中で得られる炭素フィルムとの細孔性の違いについて比較・検討した。

## 2. 実験

### 2-1. ポリイミド PI(PMDA/ODA)の作製

ジアミン (ODA) の *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液に酸無水物 (PMDA) を加えて、室温で約 3 時間攪拌しポリアミド酸を合成した。ポリアミド酸をガラス板にキャストし、50°Cで 16 時間、その後 100°C、200°Cで 1 時間ずつ真空乾燥機で熱処理を行い、その後常圧で 300°C・1 時間熱処理を行いポリイミドフィルムを作製した (図 1)。

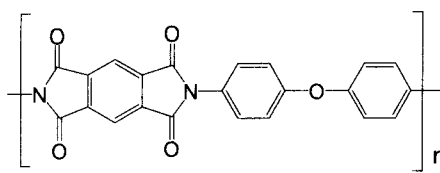


Fig. 1 Structure of PI(PMDA/ODA)

### 2-2. ポリイミドフィルムの炭素化

ポリイミドフィルムを適当な大きさに切り取り、アルミナ板あるいは金網で挟み、窒素雰囲気下あるいは空气中で目的温度 (500~900°C) まで昇温後、各設定温度で 10 分間保持することで炭素化フィルムを得た。

### 2-3. 測定

窒素吸着等温線は AUTOSORB-1 (Quantachrome) を用い、1 mPa の減圧下、150°C・12 時

間の前処理後、77 K で窒素吸着等温線測定を行った。表面積、ミクロ孔容量は Dubinin-Radushkevich (DR) 法により求め、細孔径分布は Density Functional Theory (DFT) 法により求めた。電気伝導度測定は電流  $1\ \mu\text{A}$  ~  $20\ \mu\text{A}$  の範囲で四端子法を用いて行い、得られた電圧、抵抗から、電気伝導度を求めた。X線回折 (XRD) 測定は RINT2000 (リガク) を用い、 $\text{CuK}\alpha$  線を用いて測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 炭素フィルムの作製

ポリイミドフィルムを窒素雰囲気下で熱処理すると、 $600^\circ\text{C}$  以下では褐色フィルムが得られた。 $700^\circ\text{C}$  以上では黒色の光沢のあるフィルムが得られた。表 1 に示すように炭素化温度が  $550^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  に上がるにつれて、収率が 91% から 53% に減少した。

一方、空气中  $500^\circ\text{C}$ 、 $510^\circ\text{C}$  で熱処理して得られたフィルムは褐色であった。 $520^\circ\text{C}$  以上では黒色のフィルムが得られたが、熱処理温度の上昇と共に収縮し、 $550^\circ\text{C}$  ではフィルム形状を保持せず、粉末状になった。これは空气中で熱処理すると、空气中の酸素によってポリイミドの酸化分解が促進されるためと考えられる。

Table 1 Carbonization condition and carbon yield

carbonization condition			yield
Atm.	Temp.	Time	%
$\text{N}_2$	$550^\circ\text{C}$	10min	91
$\text{N}_2$	$700^\circ\text{C}$	10min	63
$\text{N}_2$	$800^\circ\text{C}$	10min	52
$\text{N}_2$	$900^\circ\text{C}$	10min	53
Air	$510^\circ\text{C}$	10min	81
Air	$520^\circ\text{C}$	10min	74
Air	$530^\circ\text{C}$	10min	68
Air	$540^\circ\text{C}$	10min	60
Air	$550^\circ\text{C}$	10min	11
Air	$560^\circ\text{C}$	10min	7

#### 3-2. 窒素吸着等温線による細孔評価

得られた炭素フィルムの窒素吸着等温線を図 2 に示す。窒素雰囲気下  $700^\circ\text{C}$  以下の熱処理では細孔が確認できなかった。しかし、 $800^\circ\text{C}$  以上の熱処理で得られた炭素フィルムの等温線は、低相対圧で急激に吸着量が増加してその後一定値に近づく IUPAC I 型を示した。低相対圧での急激な立ち上がりは吸着ポテンシャルが強調されたミクロ細孔内への強い吸着による。その後のなだらかな吸着量の増加は外表面への吸着を示している [2]。

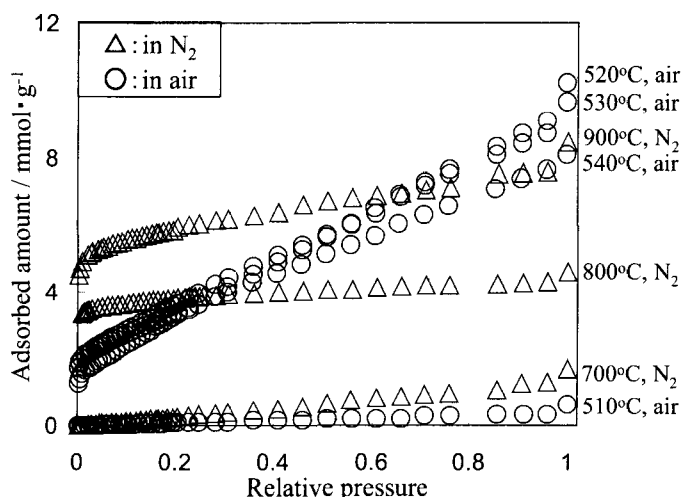


Fig.2 Nitrogen adsorption isotherms of the carbon films

空气中で得られた炭素フィルムの場合、510°C以下では吸着量が小さく細孔が確認されなかった。しかし、520°C以上では細孔が確認でき、低相対圧での急激な吸着量の増加と共に、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表し、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を表している。

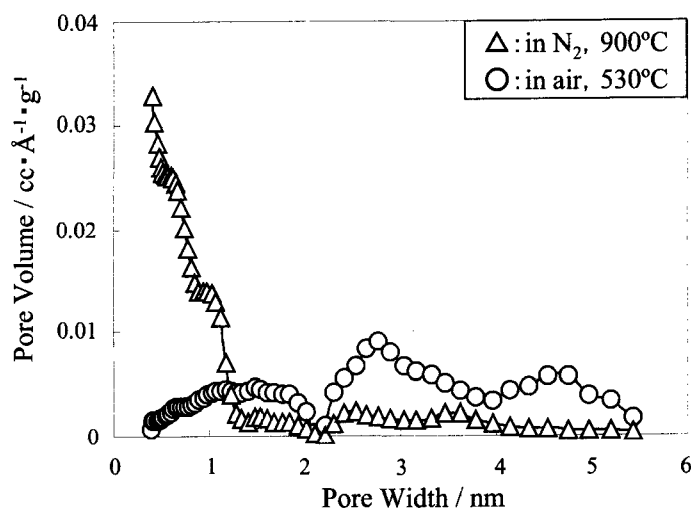


Fig.3 Pore size distribution curves of carbon films

図3に窒素中900°Cおよび空气中530°Cでの炭素フィルムの細孔径分布を示す。窒素雰囲気下で炭素化したフィルムでは細孔径のほとんどが2nm以下のマイクロ孔であることがわかる。一方、空气中で炭素化したフィルムではマイクロ孔の他に、2nm以上のメソ孔の存在が確認され、細孔径分布が広がっていることがわかる。表2に窒素雰囲気下および空气中で炭素化したフィルムの比表面積およびマイクロ孔容量を示す。窒素雰囲気下ではマイクロ孔表面積が大きく、空气中ではメソ孔表面積と外表面積の割合が大きくなっていることがわかる。

### 3-3. 電気伝導度およびXRD測定による結晶性の確認

炭素フィルムの電気伝導度を測定した結果を表3に示す。窒素雰囲気下800°C以上で炭素化したフィルムでは電気伝導性が確認された。図4に示すように各フィルムのXRDパターンでは、窒素雰囲気下800°C以上で炭素化したフィルムで23~24°付近にグラファイトの002面からの回折に帰属されるブロードなピークが観察されたことから、結晶化度の低い炭素フィルムであると考えられる[1,3]。

一方の空气中で炭素化したフィルムでは回折ピークが確認されず、また電気伝導性がみられないことから結晶性を持たない無定形の多孔性炭素フィルムであると考えられる。

Table 2 Pore characteristics

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

Table 3 Electrical conductivity of carbon films

carbonization conditions	electrical conductivity (DC) [S/cm]
N <sub>2</sub> 700°C / 10min	0.0
N <sub>2</sub> 800°C / 10min	25.9
N <sub>2</sub> 900°C / 10min	66.2
Air 520°C / 10min	0.0
Air 520°C / 10min	0.0

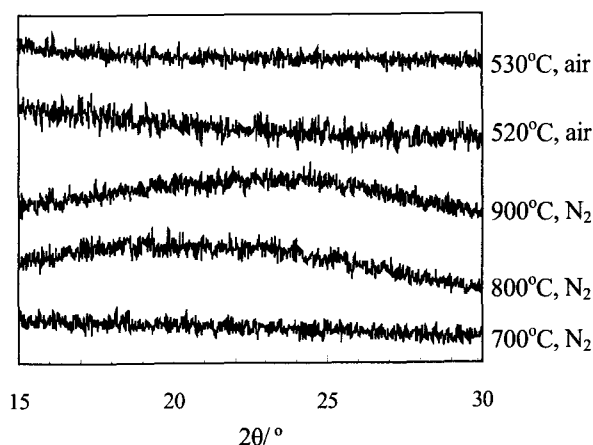


Fig. 4 XRD patterns of carbon films

#### 4. 結論

ポリイミドフィルムを空气中で炭素化する場合、520°C~540°Cの熱処理により多孔性炭素フィルムが得られた。窒素中で作製した炭素フィルムはマイクロ孔が多く存在し、空气中で作製した炭素フィルムはマイクロ孔からメソ孔まで幅広い細孔が存在している。窒素雰囲気下では結晶化度の低い微小なグラファイト構造を有する多孔性炭素フィルムが生成するが、空气中ではグラファイト構造が発達しない無定形の多孔性炭素フィルムが生成する。

#### 参考文献

- [1] 稲垣道夫 「炭素材料工学」 日刊工業 (1985)
- [2] 近藤精一、石川達雄、安倍郁夫 「吸着の科学」 丸善 (1991)
- [3] 稲垣道夫、菱山幸宥 「ニューカーボン材料」 技報堂出版 (1994)
- [4] T. Takeichi, M. Zuo, and M. Hasegawa, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 3011 (2001)
- [5] T. Takeichi, Y. Yamazaki, M. Zuo, A. Ito, A. Matsumoto, M. Inagaki, *Carbon*, **39**, 257 (2001)
- [6] M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama and A. Oberlin, *Chemistry and Physics of Carbon*, **26**, 245 (1999)
- [7] T. Takeichi, Y. Yamazaki, T. Fukui, A. Matsumoto and M. Inagaki, *TANSO 2000*, **195**, 388 (2000)
- [8] 江藤航児、松本明彦、竹市 力、*Polym. Prepr. Japan*, **52** (12)、3474 (2003)