

機能材料工学専攻			
申請者 氏名	玉田 耕 治	紹介教員	竹 市 力

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	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
------	---------------------------------------

(要旨 1,200字程度)

芳香族ポリイミドは耐熱性高分子の代表的な存在で、フィルム状に容易に成形でき、電子機器分野や宇宙航空分野で広く用いられている。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俟する。本研究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、その吸着現象より細孔構造を検討している。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ている。

先ず合成したカプトン型ポリイミドを窒素雰囲気下、種々の熱処理条件で炭素化フィルムを作製し、窒素吸着等温線測定と熱重量分析を用いて細孔構造について検討を行っている。その結果、マイクロ孔を有する炭素化フィルムが得られること、さらにマイクロ孔の比表面積は熱処理条件に依存することが分かった。異なる熱処理過程を経ることにより、炭素化過程の熱履歴が炭素化物の細孔性に影響を及ぼしているが分かった。また大気雰囲気下の熱処理では低い温度において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。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。

次に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。アセトン蒸気に炭素化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ている。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。

最後に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ている。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。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。本研究においてはカリウムを用いた層間化合物を作製し、電気的特性（電気抵抗率、ホール電圧、磁気抵抗）について検討を行っている。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。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可能性を示唆している。

以上の研究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、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。

year month day
2013 12 26

Department	Functional Materials Engineering
Name	Koji Tamada

Supervisor	Tsutomu Takeichi
------------	---------------------

A b s t r a c t

Title	The Electrical Characteristics of Porous Carbon Films Prepared from Polyimide Films
-------	---

(800 words)

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 $1.3 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$. 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.