



Title	微量のニッケロセンおよびフェロセンを含むポリイミドフィルムの炭素化挙動
Author(s)	金野, 英隆; 米田, 淳夫; 幅崎, 浩樹 他
Citation	炭素, 2002(204), 159-165 https://doi.org/10.7209/tanso.2002.159
Issue Date	2002-10-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/72924
Rights	著作権は炭素材料学会にある。利用は著作権の範囲内に限られる
Type	journal article
File Information	tanso204-159.pdf





微量のニッケロセンおよびフェロセンを含む ポリイミドフィルムの炭素化挙動

金野英隆*, 米田淳夫*, 幅崎浩樹*, 稲垣道夫**

(2002年7月4日受理, 2002年9月17日採択)

Carbonization of Polyimide Films Containing a Trace Amount of Nickelocene and Ferrocene

Hidetaka Konno*, Atsuo Yoneda*, Hiroki Habazaki* and Michio Inagaki**

Kapton-type polyimide films containing 0.1 at% Ni (PI-0.1Ni) and 0.5 at% Fe (PI-0.5Fe) were prepared from polyamic acid and each metallocene, and carbonized at a heat treatment temperature (HTT) of 400-1600°C in flowing argon. Nickelocene was reduced to Ni metal particles of less than 20 nm in diameter at 450°C by 1 h treatment. The PI-0.1Ni started to decompose by about 200 K lower than the film without additives (PI), while with PI-0.5Fe such effect was not observed. Further, with PI-0.1Ni a sharp carbon 002 peak around $2\theta=26^\circ$ was developed markedly with raising HTT from 1000 to 1600°C. With PI-0.5Fe, the 002 peak became sharp at HTT=1050°C, but the peak intensity and profile changed only slightly in a range of 1100-1600°C. In the 1600°C treated PI-0.1Ni, fairly large areas with oriented hexagonal carbon layers and those with entangled ribbon-like structure were observed in the lattice images by TEM. A small number of tunnel-like holes (1-2 μm in diameter) were observed by SEM in the cross-section of the film, which suggested the movement of Ni metal particles during the heat treatment. The 1000°C treated PI-0.1Ni was not graphitized by 1 h treatment at 3000°C, suggesting the formation of so-called "TS carbon." The present results showed that very small amounts of Ni are effective to the initial thermal decomposition of the polyimide and subsequent formation of turbostratic carbon, whereas Fe seemed to enhance the development of turbostratic carbon less effectively.

KEYWORDS : Polyimide film, Catalytic carbonization, Metallocene, Transmission XRD, TEM

1. 緒言

金属による触媒黒鉛化反応に関しては, Oyaらにより系統的な研究がなされているが^{1), 2)}, より低温における炭素化反応に対する金属添加物の影響に関する系統的研究は, それほど多くはなく, 羽鳥らによるニッケル塩の効果に関する報告がある程度である³⁾. 活性炭や活性炭繊維の製造に金属化合物を利用する研究も行われているが, それらは特有の細孔構造を作りだすことが目的で, 炭素化挙動に関しては, ほとんど議論されていない. 金属イオンを担持したイオン交換樹脂やキレート樹脂の炭素化については最近多くの報告があるが, 炭素化に対する金属の触媒作用に注目したものではない. いずれにしても, これらの研究の大部分は少ない場合でも数%, 多い場合には原料の数倍の金属を混在させており, 触媒という観点からは, やや外れた組成を出発点としている. これに対し, Okaらはiron(III)acetylacetonate (Fe(III)(acac)₃と略)を

0.1~0.6at%Feになるように添加したKapton型ポリイミドフィルムを合成し, その炭素化挙動を報告した. それによると, 0.6at%Feのフィルムでは700°Cから, ブロードな002の回折ピーク上の 26° 付近に鋭い回折線が現れ始め, 熱処理温度とともにこのピークが鋭くなった⁴⁾. 800°Cで熱処理した0.6at%Feのフィルムには, 透過電子顕微鏡でおよそ70nmの金属鉄粒子が見出された⁵⁾. 0.1~0.3at%Feのフィルムでも800°Cで鋭く強い002回折ピークが現れた⁵⁾. このような炭素化挙動は鉄による触媒効果のためであると考えられ, 低濃度でもポリイミドフィルムの炭素化を促進することが示されているが, それ以上の詳細な検討は行われていない.

そこで, 本研究では同じ構造をもつニッケロセンとフェロセンを用い, 0.1~0.5at%という低濃度の金属イオンを含むKapton型ポリイミドフィルムを合成して, 微量の金属イオンがポリイミドフィルムの炭素化挙動にどのような影響を与えるかを検討した.

❖ Corresponding Author, E-mail: ko@eng.hokudai.ac.jp

* 北海道大学大学院 工学研究科: 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

* Graduate School of Engineering, Hokkaido University: Sapporo, 060-8628, Japan

** 愛知工業大学応用化学科: 〒470-0392 豊田市八草町八千草1247

** Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology: Yakusa, Toyota, 470-0392, Japan

2. 実験方法

2.1 試料の調製

ニッケルまたは鉄化合物を含んだKapton型ポリイミドフィルムは、常法に従い、等モルの4,4'-diaminodiphenyl ether (DDE) とpyromellitic dianhydride (PMDA) からpolyamic acid (PAA) を重合したのち、これにbis(η -cyclopentadienyl)nickel (II) (ニッケロセン) またはbis(η -cyclopentadienyl)iron (II) (フェロセン) を添加し、その混合溶液をガラス板上にキャストイングしたものを真空中200℃で3h保持して熱イミド化し、作製した。金属含有量はイミド化後の濃度が0.1at%Ni, 0.1at%Feまたは0.5at%Feとなるようにした。なお、ニッケロセンでは、0.1at%Ni以上の高濃度ではフィルムを作製することができなかった。イミド化後、各フィルムを真空中200℃で3h保持し、水および溶媒を除去した。以下、これらをPI-0.1Ni, PI-0.1Fe, PI-0.5Feのように表示する。比較のため同様な方法で金属を含まないフィルム (PI) も作製した。膜厚はいずれも約30 μ mである。

約10×10mm²に切り出したフィルムを、2枚の黒鉛板に挟み、管状電気炉を用いて、超高純度アルゴン気流中、400～1600℃の所定の温度 (HTT) で1または10h熱処理した。用いた電気炉の能力のため、昇温速度はHTT=500～1200℃では400K h⁻¹, HTT=1300～1600℃では300K h⁻¹とした。さらにPI-0.1Niについては、1000℃で1h処理したものを、黒鉛抵抗炉を用いて超高純度アルゴン気流中、3000℃で1h熱処理した。

2.2 評価方法

各フィルムを所定の温度で1h熱処理し、HTTの関数として収率を求めた。熱処理前後のフィルム中の炭素、窒素および水素含有量を燃焼法による元素分析により測定した。また、超高純度アルゴン気流中、400K h⁻¹で1000℃まで熱重量分析 (TG) を行った。

X線回折測定 (XRD) には薄膜用に作製した精密なホルダーを用い、Cu K α 線を照射して検出側にモノクロメーターを取り付けた理学電機製RAD-X RINT2000システムにより、反射モードと透過モードでX線回折を行った。正確な格子面間隔 (d_{002}) を決定する際は、HOPGを外部標準とし、学振法に準拠して反射モードで002回折線の精密測定を行った。得られた回折パターンから、ローレンツ偏光因子、吸収因子、および原子散乱因子の補正を行って平均面間隔 d_{002} を算出した。

熱処理後のフィルムの断面構造を、日本電子製JSM-6300F走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて加速電圧3.0kVで観察した。さらに、日本電子製JEM-2000ES透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて加速電圧200kVでフィルムの組織観察、制限視野電子線回折 (SAED) およびエネルギー分散X線分析 (EDX) を行った。

3. 結果および考察

3.1 炭素化過程における収率および組成の変化

PIは市販のものと同様の黄色で透明であった。これに対し、PI-0.1Niはやや赤みを帯びており、PI-0.1FeおよびPI-0.5Feはやや緑がかった。

PI, PI-0.1Ni, PI-0.1FeおよびPI-0.5FeのTG曲線をFig.1に示した。Kapton型ポリイミドは500～650℃と700℃以上の2段階で熱分解する^{6),7)}が、この段階に対しては、フェロセンは効果がない。PI-0.1FeおよびPI-0.5Feは300℃付近から質量減が見られるが、TG曲線の400～500℃の部分は平坦であり、質量減は添加量にだいたい比例しているうえ、550～650℃の熱分解挙動はPIと同じである。したがって、この質量減は熱分解を促進したためではなく、フェロセン自身の昇華によるものと推定される (フェロセンの昇華温度：常圧で100℃；ニッケロセンの融点：173～174℃、分解)。イミド化後のPI-0.1FeおよびPI-0.5Fe中のフェロセンの理論含有量は、2.0および9.5mass%であり、Fig.1の500℃におけるPIのTG曲線との質量差は、それぞれ1.4および4.8mass%なので、PI-0.1FeではFeが極めてわずかしかなかったと考えられる。上記の実験前に、各フィルムは真空中200℃で3h保持しているので、ポリイミド中に埋没していたとしても、実際のFe含量は上記の減少分よりさらに少なくなっているであろう。金属を含む添加物が揮発しないようにフィルムを分解することが困難なことから、金属含有量が少ないことの2点から、いずれのフィルムについても金属含有量の定量はできていない。ただ、フィルムを酸素気流中で燃焼した後の残差から見積もられる含有量は、PI-0.5Feでは熱処理前が約0.9mass%Fe、800℃、1h処理後が約0.8mass%Fe、PI-0.1Niでは熱処理前が約0.5mass%Ni、1000℃、1h処理後が約1mass%Niとなった。PI-0.1Ni中のNiの理論含有量は0.65mass%なので、Niは十分残存していると考えられる。

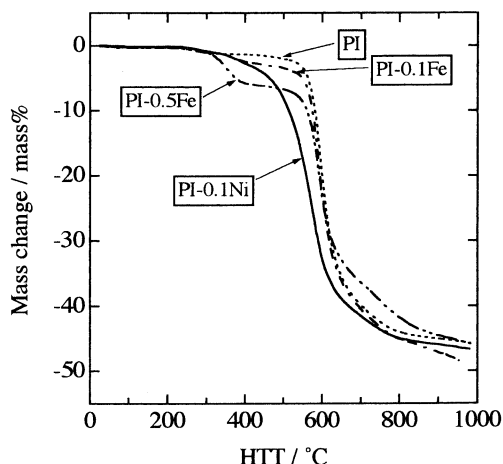


Fig.1 TG curves at 400 K h⁻¹ in flowing argon.

以上の結果から、これ以後はPI-0.1Feについては触れない。

PI-0.1Niの熱分解も300℃付近から始まっているが、最初の段階はPIよりも低い温度で終了しており、フェロセンとは違って約200K熱分解開始温度を下げる効果があると言える。報告例⁹⁾によれば、nickel (II) acetylacetonateを多量に加えた場合にも、ポリイミドの熱分解がより低温で起きているように見えるが、化合物自身の熱分解と重なっているため、実際にどの程度の効果があったのか比較できない。

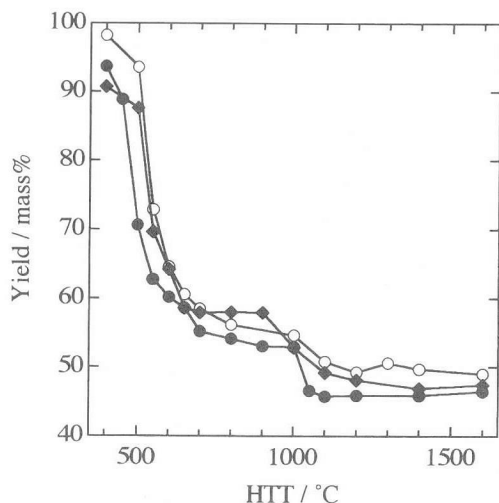


Fig. 2 Yield after 1 h treatment in flowing argon. ○ PI, ● PI-0.1Ni, ◆ PI-0.5Fe (see text for abbreviations).

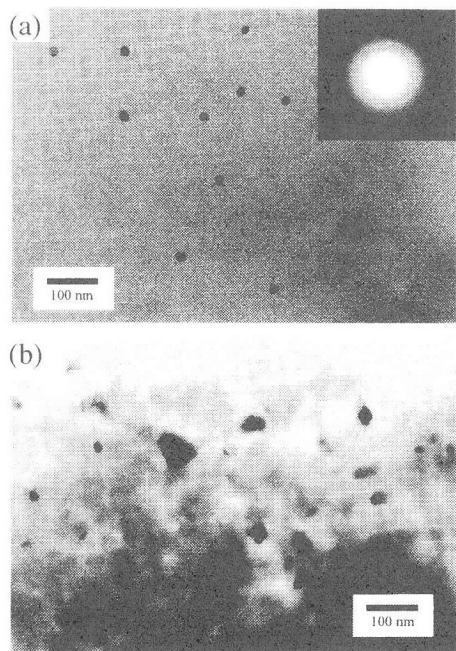


Fig. 3 TEM photographs of PI-0.1Ni treated at (a) 450°C and (b) 1000°C for 1 h. An insert in (a) is a selected area electron diffraction pattern of single particle.

1h炭素化処理後の収率の変化をFig.2に示した。なお、データは数回の測定の平均値であるが、高温側でバラつきがあり、これは炭素化したフィルムが空気中の水分を非常に吸収しやすいためと考えられる⁸⁾。同様の実験から、実験室で作製したKapton型ポリイミドフィルムは、市販のもの⁶⁾よりやや低い温度で分解が始まることが報告されており⁷⁾、本研究のPIも同様で500～550℃にかけて急激に収率が低下している。TG曲線から予測されたように、500℃におけるPI-0.1Niの収率はほかに比べて20%前後低くなった。すなわち、微量(0.1at%Ni)のニッケロセンがポリイミドの熱分解の開始に有効に働いていることがわかる。Fig.3に450および1000℃で1h熱処理したPI-0.1NiのTEM写真を示す。450℃処理試料に見える斑点は20nm以下であり、それらがEDX分析によりNi粒子であることが確かめられた。また、Oはまったく検出されなかった。この粒子についての制限視野電子線回折パターン(Fig.3(a)中の挿入図)から、立方晶の金属Niであることがわかった。1000℃試料ではやや大きな金属粒子も少数観察されたが100nmを超えるようなものは観察されなかった。ただし、このような粒子は非常にまばらであり、多数の視野の観察から発見されたものである。いずれにしても、ニッケロセンはかなり低い温度で分解して金属Ni粒子を形成し、これが触媒作用をしていること示している。1000℃で1h熱処理したPI-0.5Feについても同様に金属成分を探索したが発見できなかった。なお、後述するように、炭素化したすべてのフィルムについて、XRDパターンには金属あるいは金属化合物のピークは現れなかった。

収率からは、2段目の熱分解に対する添加物の効果はないと言える。また、いずれのフィルムについてもおよそ1000℃を超えると再び重量減を示し、それ以上では1600℃まで、あまり変化がなかった(Fig.2)。PIの熱分解開始後HTT=1200℃までの収率の変化は、数値が全体に10%弱低いこと以外は市販のKaptonフィルムについて報告されている挙動⁹⁾とほぼ一致している。これ以上のHTTにおける収率については、報告例が見当たらず、炭素化による膜厚の変化が報告されているが、1000℃～2000℃にかけて10%以下しか減少しないという報告¹⁰⁾と1200℃～2000℃にかけてほぼ直線的に30%以上減少するという報告¹¹⁾があり、いずれとも異なっている。同じ構造をもつ市販のKaptonフィルムと実験室調製フィルムとでは炭素化後の六角網平面の配向が異なるなど物性にも差があることから、用いたポリイミドフィルムの組織や物性が炭素化過程に対しても影響を及ぼしていると考えられる。

炭素化処理後のフィルム中のC、N、H含有量の変化をFig.4に示した。これは、元素分析の結果と収率から、元のフィルム100mgを基準にして、炭素化後に実際にフィルム中に含まれている元素重量に換算したものである。各破線は4種類の出発フィルムの元素分析値の平均値で、金属成分の影響はバラツキの範囲内のため無視している。上述のようにフィルムへ

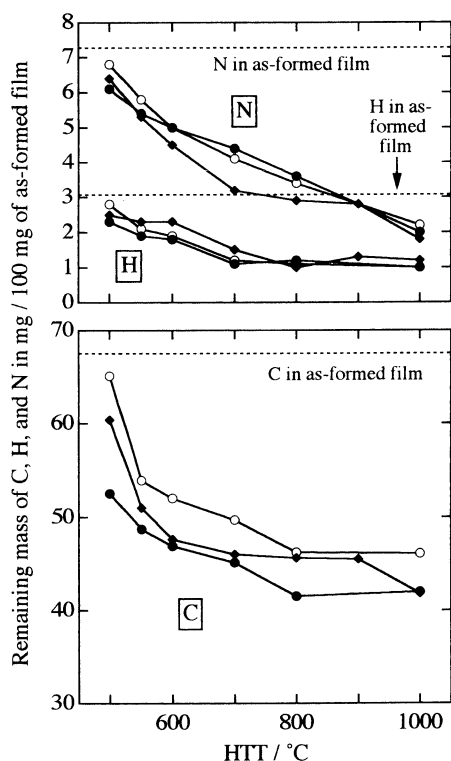


Fig.4 Film composition after 1 h treatment. Dotted lines are the composition of original films. ○PI, ●PI-0.1Ni, ◆PI-0.5Fe (see text for abbreviations).

の水分の吸着を排除できないため、この結果は厳密なものではないが、どのような分解挙動をとるかについての定性的な情報は得られる。この結果から、 $\text{HTT} < 600^\circ\text{C}$ では主にC含有量が減少しており、この温度領域の分解ガスが CO および CO_2 であるという分析結果^{3), 9)}と一致する。そして、 500°C におけるPI-0.1Ni中のCの減少量が著しく多く、金属Niがイミド環の開裂に触媒的に作用していることを裏付けしている。この結果でも、 500°C 付近までのフェロセンの昇華 (Fig.1およびFig.2) を考慮すると、その効果は現れていないと言える。PIおよびPI-0.1Ni中のN含有量はHTTとともにほぼ直線的に減少しており、これまでの、市販のKaptonフィルム¹²⁾およびPI¹³⁾に関する元素分析の結果と一致する。すなわち、金属Niにはイミド環のN原子を脱離させるような効果はないと言える。PI-0.5Feの $\text{HTT} = 700 \sim 800^\circ\text{C}$ におけるN含有量が低く出たため、窒素の脱離に対してフェロセンの効果があるようにも見えるが、これはおそらくデータのばらつきが原因であろう。C, N, H含有量の変化からも、ポリイミドの2段目の熱分解 ($600^\circ\text{C} \leq \text{HTT} \leq 1000^\circ\text{C}$) に対して、微量の金属化合物はほとんど効果がないと結論される。

3.2 炭素化過程における構造および組織の変化

上述の、フェロセンがポリイミドフィルムの1段目の熱分解に効果がないことは、XRDの結果からも明らかとなった。

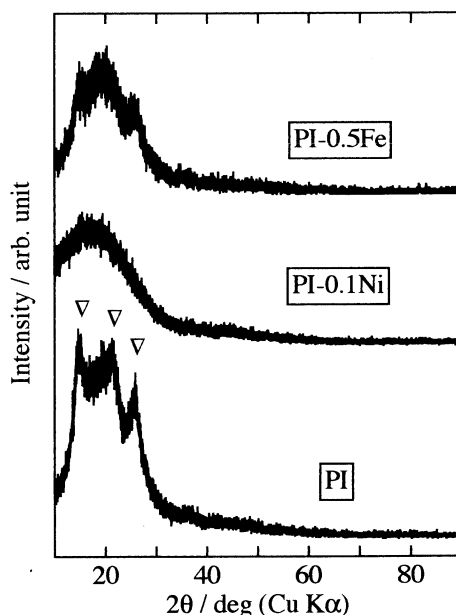


Fig.5 Reflection mode XRD patterns of films after 1 h treatment at 500°C . ∇ peaks were assigned to Kapton-type polyimide.

Fig.5に示したように、 500°C , 1hの炭素化処理のPI-0.1Niではポリイミドに由来する回折ピークが消失しているのに対し、PIおよびPI-0.5Feには、それらのピークが炭素の002ピークと共存して明瞭に観測される。

測定したどのフィルムのXRDパターンにも金属あるいは金属化合物の回折ピークは現れなかった。 Fe(III)(acac)_3 (昇華温度: 常圧で $66 \sim 85^\circ\text{C}$) を0.6at%Feになるように添加したKapton型ポリイミドフィルムでは、 $\text{HTT} = 600^\circ\text{C}$ から Fe_3O_4 , $\text{HTT} = 800 \sim 1200^\circ\text{C}$ では Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピークが現れたと報告されている⁴⁾。したがって、フェロセンとは異なり、 Fe(III)(acac)_3 が昇華しないような形でPAAに組み込まれている可能性がある。Bergmeisterらは、3~5mass%Feになるように Fe(III)(acac)_3 を添加して重合した各種のポリイミドでは 300°C での重合でもFeのロス仕込み分の5mass%程度であると報告している¹⁴⁾ (ただし、この報告では、実験の部分と結果の部分でFe量に食い違いがあり、また、DDEとPMDAの組み合わせについては分析データがない)。この理由として、 Fe(III)(acac)_3 の配位子が1つ取れてFeがPAAに配位するためではないかと考えているようであるが、実験的な証拠は示されていない。

収率および組成の点で、 $\text{HTT} = 600 \sim 1000^\circ\text{C}$ では添加物の効果がほとんどなく、XRDの結果も同様であった。しかし、 $\text{HTT} = 1000 \sim 1600^\circ\text{C}$ では添加物の効果が明瞭に現れた。1h炭素化処理後のPI-0.1NiおよびPI-0.5Feの反射および透過XRDパターンをFig.6およびFig.7に示す。どちらのフィルム

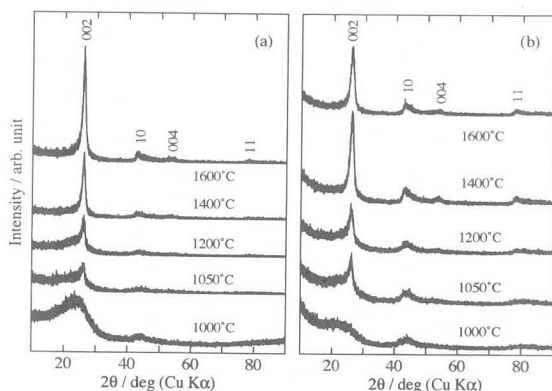


Fig.6 XRD patterns of PI-0.1Ni after 1 h treatment by (a) reflection mode and (b) transmission mode.

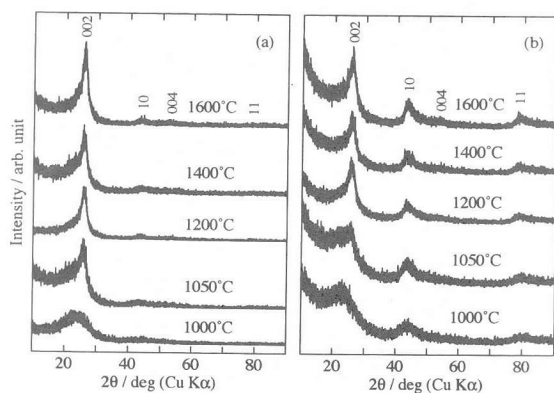


Fig.7 XRD patterns of PI-0.5Fe after 1 h treatment by (a) reflection mode and (b) transmission mode.

でもHTT=1000℃までは $2\theta=25^\circ$ 付近にブロードな回折ピークしか観測されなかったが、HTT=1050℃から、このブロードなピーク上に鋭い002回折ピークが重畳し、多相黒鉛化が起き始めていることがわかる。しかし、透過XRDパターンの002回折ピークはHTTの上昇に伴って減衰せず、PI-0.1Niでは反対にその強度が著しく増加している。したがって、この温度範囲ではPI-0.1NiおよびPI-0.5Feのいずれも乱層構造炭素を与え、フィルム面に沿った六角網面の発達を促進しない。どちらのフィルムもHTT=1050~1600℃において平均面間隔は変わらず、PI-0.1Niでは $d_{002}=0.340\text{nm}$ 、PI-0.5Feでは $d_{002}=0.343\text{nm}$ であった。反射および透過XRDパターンいずれについても、PI-0.5FeではHTT=1050~1600℃においてあまり大きな変化が見られなかった。Fe(III)(acac)₃を0.1~0.6at%Fe相当添加したポリイミドフィルムではHTT=800℃で $2\theta=26^\circ$ 付近に鋭いピークが現れており^{4),5)}、上記のように、フィルムの調製段階ですでに化合物の特性による違いが現れている可能性がある。

1h炭素化後のフィルムの組織をTEMで観察した例をFig.8に示す。800℃処理のPI-0.1Niでは積層構造を見出せなかつ

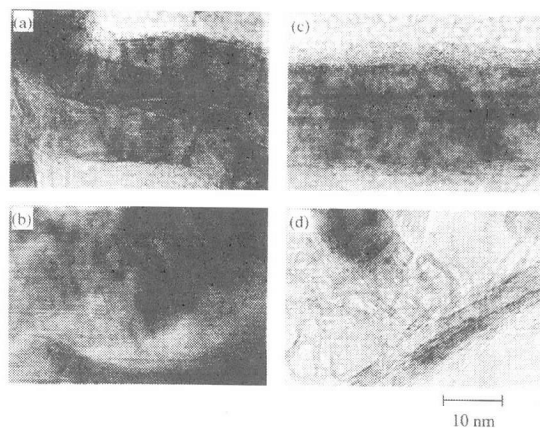


Fig.8 TEM photographs of (a) PI-0.1Ni treated at 1000℃, (b) PI-0.5Fe treated at 1600℃, and (c) and (d) PI-0.1Ni treated at 1600℃, each for 1 h.

た。HTT=1000℃では、XRDには明瞭な回折ピークは現れなかったものの、TEMでは積層の幅の狭い帯状組織が絡み合っている部分が観察され(Fig.8 (a))、積層構造が大きく成長した部分が生じていることを示している。HTT=1600℃では、PI-0.5Feはかなり大きな積層構造組織が密に絡み合っているように見える(Fig.8 (b))が、PI-0.1Niでは比較的長い層状の部分(Fig.8 (c))とものと断片的な層状組織が乱雑に絡み合った部分(Fig.8 (d))の両方が観察され、Fig.8 (d)のような部分のほうが多かった。

Otaniらはフェノール樹脂を1000℃で30min炭素化したものに3mass%Ni相当のニッケロセンを添加して黒鉛化に対するニッケルの影響について検討した結果を報告している²⁾。それによると、HTT=1200~1800℃において乱層構造炭素が生成し、 $d_{002}=0.342\sim0.343\text{nm}$ で002回折ピークの形状がHTTによってほとんど変化しなかった。このようにして生成した炭素はHTT=2800℃でも黒鉛化せず、TS carbonと呼んでいる。上述のように、PI-0.1Niの1000℃処理後のNi含有量は1mass%程度と推定され、このような低濃度でも乱層構造炭素の生成に触媒効果があることが明らかとなった。ただ、PI-0.1Niの場合にはHTTの上昇とともに明らかに002回折ピークの相対強度が増加しており(Fig.6)、ピークの幅から仮に $L_c(002)$ に相当する値を計算すると60nm(1100℃)~90nm(1600℃)となつて、1600℃の値がOtaniらの報告²⁾と一致する。HTTの影響が異なる原因として、

(1) Ni含有量の影響

(2) ポリマーそのものの炭素化挙動の違い

の両方が考えられる。そこで、長時間熱処理してみたところ、PIでは、例えば1600℃で10h炭素化してもXRDパターンは1hのものとなりがなかったが、PI-0.1Niを1000℃で10h炭素化したところ、 $2\theta=26^\circ$ 付近に鋭い002回折ピークが現れ、Fig.6に示したHTT=1050℃、1hの結果と同等のXRDパターンが得

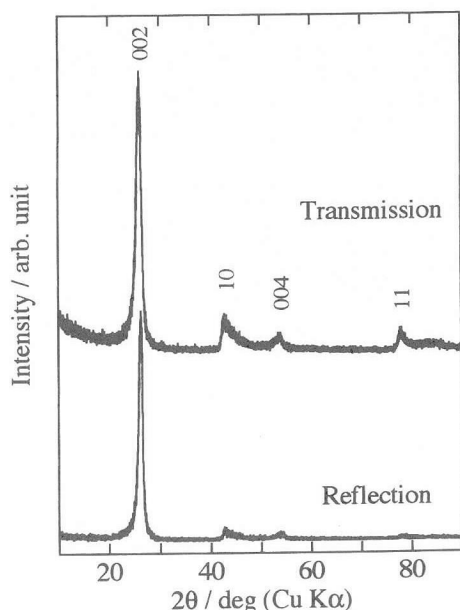


Fig.9 XRD patterns of PI-0.1Ni treated at 1000°C followed by the treatment at 3000°C, each for 1 h.

られた。10h処理による $2\theta=26^\circ$ ピークの相対強度の増加はHTT=1200°Cまで見られたが、それ以上の高温側では見られず、また、10などほかの回折ピークにも変化は現れなかった。したがって、上記(1)の可能性のほうが高いと推定される。

市販のKapton型フィルムはHTT=1700~2100°C程度で乱層構造となり、HTT=2300°C以上で黒鉛化する^{(10),(11)}。そこで、乱層構造をもつ1000°C処理のPI-0.1Ni (Fig.3 (b) および Fig.8 (a)) が黒鉛化するかどうか、3000°Cで1h熱処理してみた。その結果、Fig.9に示したように、XRDパターンは反射・透過両モードとも1600°C処理 (Fig.7) のものとまったく同じ特徴を示し、 $d_{002}=0.3392\text{nm}$ で、この炭素膜は乱層構造のままで黒鉛化しないことがわかった。微細構造についてはTEM観察によっても確認している。したがって、本研究のような低濃度のニッケル添加でも、ポリイミドフィルムがTS carbonに転換してしまうことが明らかとなった。

鉄やニッケルによる触媒黒鉛化は溶解-再析出機構によるため、触媒金属粒子が μm オーダーの大きになると黒鉛化を促進し、数十nm程度であれば乱層構造が発達するといわれている。1000°C処理のPI-0.1Ni中のNi粒子は、大きいものでも100nmを超えるものは観察されなかったので、上記の結果は当然かもしれない。ただ、本実験で用いた金属の添加量が少ない(出発状態のフィルムの理論含有量が0.65mass%Ni程度)ため、フィルム中の金属粒子の数密度は非常に低い。このような少量で触媒効果が生じるためには金属粒子がフィルム中を移動していなければならない。実際にそのような現象が起きているかどうかを調べるため、フィルム断面のSEM観察を

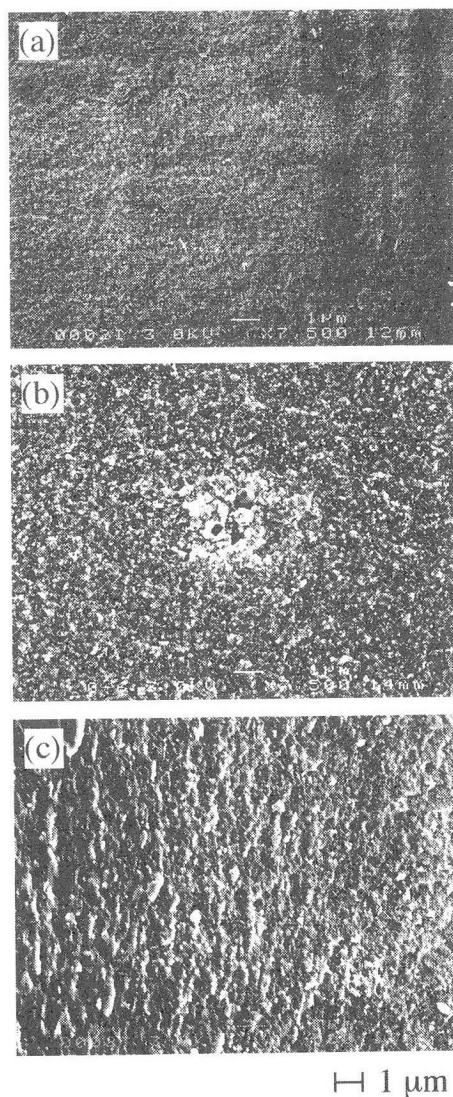


Fig.10 SEM photographs of the cross section of (a) PI, (b) PI-0.1Ni, and (c) PI-0.5Fe at 1600°C for 1 h.

行った。HTT=1600°Cのフィルムの観察結果をFig.10に示す。PIに比べて、PI-0.1NiおよびPI-0.5Feの断面は確かに粗くなっており、組織の緻密性が悪くなっているように見えるが、拡大しても微細な孔は見えにくく、粒子の移動によるトンネルの形跡があるとは断定できない。明確に言えることは、数は非常に少ないが、PI-0.1Niの断面に1~2 μm 程度の穴が存在した (Fig.10 (b)) ことである。しかし、この穴のサイズに見合う金属粒子は見出すことができなかった。1000°C処理フィルムでは、このような穴は見出せなかったので、HTTの上昇とともにNi粒子が成長したのかも知れないが、このサイズであればもっと黒鉛化を促進してもよいはずであり、TEM観察の結果 (Fig.8 (c) および (d)) とは必ずしも一致しない。

4. まとめ

同じ化学構造をもつニッケロセンとフェロセンを用いて、イミド化後の金属含有量が、0.1at%Niおよび0.5at%FeとなるようなKapton型ポリイミドフィルムを合成し(以下、これらをPI-0.1NiおよびPI-0.5Feと表示)、微量の金属イオンがポリイミドフィルムの炭素化挙動にどのような影響を与えるかを検討した。PI-0.5Feでは500℃までの加熱でフェロセンの半分以上が昇華し、PI-0.1Ni(理論含有量0.65mass%Ni)でもある程度は気散していると推定される。

- (1) ニッケロセンは450℃で粒径20nm以下の金属微粒子に還元され、HTT<600℃以下で完了する1段目の熱分解におけるイミド環の開裂と炭素の放出(おそらくCOおよびCO₂として)を促進した。しかし、600℃≤HTT≤1000℃の2段目の熱分解には効果がない。
- (2) PI-0.5Feでは1000℃までの熱分解挙動に対するフェロセンの効果は観測されなかった。
- (3) XRDおよびTEMにより、PI-0.1NiおよびPI-0.5FeではHTT=1050℃付近から乱層構造をもった積層体の発達が顕著になることがわかった。ただし、触媒効果としてはニッケルのほうが非常に大きく、フェロセンの場合はあまり変化がないのに対し、HTTの上昇とともに透過XRDパターンの002, 10, 11回折ピークが鋭く大きくなった。
- (4) PI-0.1Niの1600℃処理フィルムの断面には、熱処理中に金属粒子が移動したのではないかと推定される1~2μm程度の穴が観察されたが、そのような大きさの金属粒子は検出されなかった。
- (5) 1000℃処理のPI-0.1Niは3000℃, 1hの熱処理でも黒鉛化せず、TS carbonが生成したと考えられる。
- (6) ポリイミドに対する金属化合物の添加効果は、これまで

知られているよりもっと低濃度でも現れ、触媒という呼び方に相応しいものであると言える。

謝 辞

黒鉛化処理にご協力いただいた武蔵工業大学鍋木 裕教授、および元素分析をしていただいた北海道大学機器分析センター前田曉子技官に感謝いたします。

文 献

- 1) A. Oya and S. Otani, *Carbon* **17** (1979) 131-137.
- 2) S. Otani, A. Oya and J. Akagami, *Carbon* **13** (1975) 353-356.
- 3) H. Hatori, S. Hishiki, T. Kobayashi, Y. Yamada, T. Nishio and M. Shiraishi, *TANSO* **1999** [No.189] 165-170 [In Japanese].
- 4) H. Oka, M. Inagaki, Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *Solid State Ionics* **121** (1999) 157-163.
- 5) H. Oka, Master Thesis, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 1998 [In Japanese].
- 6) M. Inagaki, S. Harada, T. Sato, Y. Horino and K. Morita, *Carbon* **27** (1989) 253-257.
- 7) M. Inagaki, T. Ibuki and T. Takeichi, *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1992) 521-525.
- 8) M. Inagaki, M. Omura and O. Tanaike, submitted to *Carbon*.
- 9) M. Inagaki, T. Ishida, K. Yabe and Y. Hishiyama, *TANSO* **1992** [No.154] 244-250 [In Japanese].
- 10) C. Bourgerette, A. Oberkin and M. Inagaki, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1158-1173.
- 11) Y. Hishiyama, K. Igarashi, I. Kanaoka, H. Fujii, T. Kaneda, T. Koidesawa, Y. Shimazawa and A. Yoshida, *Carbon* **35** (1989) 657-668.
- 12) H. Konno, T. Nakahashi and M. Inagaki, *Carbon* **35** (1997) 669-674.
- 13) H. Konno, K. Shiba, H. Tachikawa, T. Nakahashi, H. Oka and M. Inagaki, *Syn. Met.* **125** (2002) 189-196.
- 14) J. J. Bergmeister and L. T. Taylor, *Chem. Mater.* **4** (1992) 729-737.