

学位論文題名

ポリイミドを原料とする炭素の形態と細孔構造の制御

学位論文内容の要旨

炭素材料のほとんどは、平面的で異方性の強い六角網面の積層体を基本構造として構成される。炭素材料の特性は、この基本構造の大きさや積層の完全性に加え、この異方性のある基本構造の集まり方(微細組織)、さらにはその微細組織の集合の仕方(集合組織)によって決定される。近年、市販のカプトンに代表される各種ポリイミドならびにポリオキサジアゾール、ポリパラフェニレンビニレンなどの耐熱性高分子フィルムが、高温処理により高結晶性の黒鉛フィルムを与え、しかもその性質が高分子段階における分子の平面性や配向性などに起因したものであることが報告された。前駆体高分子と炭素とのこのような構造関連性は、試料形態や分子配向といった前駆体高分子の構造を設計することにより、炭素の基本構造や微細組織といった微小なレベルの構造までもが制御可能であることを期待させるものである。本研究の目的は、高分子の優れた成型性や分子の配列制御技術などを活かし、炭素材料の形態や細孔構造を制御する手法を開発することにある。そこで、カプトンと同一の化学構造を有するポリイミドフィルムを炭素前駆体高分子として選択し、その形態や分子配向あるいは細孔・空隙といった三次元的な構造が、得られる炭素材料の構造に対し、どのように反映されるかを明らかにするため検討を行った。併せて、炭素材料中のマイクロ孔からマクロ孔にわたる様々な大きさの細孔の構造を、炭素前駆体高分子の構造設計により制御する技術の確立を目指した。

まず、種々の方法によりポリイミドフィルムを調製して、ポリイミド分子を構成する芳香族セグメントのフィルム面に対する配向度(面内配向度)と、炭素化の挙動ならびに得られる炭素フィルムの微細構造との間の相関関係について検討した。その結果、ポリイミドフィルムから得られる炭素の高温挙動は、面内配向度により大きく異なり、良好な黒鉛化度を示すものから難黒鉛化性炭素まで様々な微細組織をもつ炭素が得られた。熱重量測定や熱分解生成物の分析により、炭素化反応機構についても検討を行ったが、前駆体高分子の面内配向度によってそれが顕著に変化することはなかった。

一方、フィルムの厚さは、熱分解過程において放出される成分の二次分解の原因となり、炭素化過程での重量減少や熱分解生成物の放出量にその影響が現れた。また、 $125\mu\text{m}$ の厚さのカプトンフィルムが 2400°C 以上で破裂する現象が見られ、その原因が炭素フィルム中に残留していた窒素の放出にあることが明らかとなった。前駆体高分子に含まれる窒素がこのような高温まで残留するという異常な現象、あるいは炭素化過程で起こる熱分解生成物の二次分解は、ポリイミドフィルムから得られる炭素の緻密な構造に起因したものと考えられる。すなわち、これらの現象は、炭素化の進行に伴い発生する窒素や熱分解生成物が、フィルムが厚い場合に特に放出されにくいと推察された。炭素化における形態の保持、あるいは炭素化挙動の解明という観点では、 $100\mu\text{m}$ 程度のフィ

ルムの厚さであっても、十分考慮すべき問題であることが示された。さらに、得られる炭素の高温挙動についても、フィルムが厚いと黒鉛化しにくいという傾向が見られた。

PAN系炭素繊維を基材として、その単繊維の周囲にポリイミド層をコーティングして焼成することにより、黒鉛構造が比較的良く発達した層をもつ複合炭素繊維を作製することができた。これは、ポリイミドフィルムの調製を基板上で行うことにより容易に面内配向が発現し、得られた面内配向フィルムが良好な黒鉛化性をもつという性質を利用したもので、炭素前駆体の形態設計による高温挙動の制御技術と言える。また、ケブラー繊維を基材とした複合繊維の場合、単独では黒鉛化しないケブラー繊維がポリイミドとの複合化によって黒鉛化するという特異な挙動を示した。この結果は、異種高分子の複合化により、炭素の微細組織を変化させることが可能であることを示唆している。

ポリイミド（非多孔）フィルムは、炭素化することにより、ほぼマイクロ孔のみが発達した分子篩炭素膜を与えた。この炭素膜のマイクロ細孔径は熱処理条件によって制御でき、ゼオライト4Aや5Aと同等の分子篩作用を示すものも作製できた。125 μm の厚さのフィルムでは、炭素化の際に放出される熱分解生成物の二次分解によって炭素が生成・沈積したためと考えられる、細孔径の縮小あるいは細孔容積の減少が見られた。ポリイミドフィルムの高温挙動を大きく左右する面内配向性を変えることによりマイクロ細孔構造の制御を試みたが、これは有効な手段とはならなかった。得られた分子篩炭素膜はマイクロ孔支配の選択透過性をもち、その透過機構はガス分子がマイクロ孔内に吸着してその中を拡散するというものであると考えられた。このような透過機構により、分子篩炭素膜は、ガス分離膜として一般に用いられている高分子膜では見られないようなガス分離特性を有し、二酸化炭素の分離膜として特に優れた性質を示した。

ミクロンならびにサブミクロンオーダーのマクロ孔については、高分子段階において相転換法により多孔質化し、これを炭素化することで発生させることができた。本手法により、膜容積に占めるマクロ孔の割合が70%を超えるようなマクロポーラスカーボン膜が得られた。この膜のマクロ孔は数 μm から十数 μm の大きさをもち、それぞれが壁の部分に開いたサブミクロンサイズの壁孔によって通じることで膜を貫通する細孔空間を形成していた。本手法の利点として、メソ孔、マイクロ孔領域の細孔構造が多孔質化処理の影響をほとんど受けない点が挙げられ、マクロポーラスカーボン膜も、ポリイミドから得られる炭素に特有の分子選択的なガス吸着特性を示した。

さらに、ポリイミド非多孔膜と多孔膜を複合化した後に炭素化することで、マイクロ孔のみが発達した緻密な分子篩炭素膜とマクロポーラスカーボン膜という2つの異なる組織をもつ複合膜を容易に調製することができた。同一組成の高分子前駆体を用いて異なる細孔構造をもつ多孔質炭素を作製するという手法は、炭素の形態あるいは集合組織の制御性にも優れたものであると言える。

最後に、より広範な大きさの細孔を制御することのできる方法として、ポリマーブレンドの相分離構造を利用して細孔を発生させる手法を開発した。これは、芳香族ポリイミドに、比較的低温で低分子量に分解し気化する他のポリマーを分散させて炭素化するもので、メソ孔あるいはマクロ孔の発達した多孔質炭素を作製することができた。特に、微小な相分離構造をもつポリマーブレンドフィルムが、比較的径の均一なメソ孔をもつ炭素を与えたことから、本手法は、現在あまり有効な方法のない炭素のメソ孔の制御技術として有望と言える。

以上、本論文における検討の結果、前駆体高分子であるポリイミドフィルムの三次元的な構造の設計により、得られる炭素の高温における形態や微細組織の制御、ならびにメソ孔からマクロ孔にわたる細孔構造の制御が可能であることが示された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫
副 査 教 授 高 井 光 男
副 査 教 授 嶋 田 志 郎
副 査 助 教 授 金 野 英 隆

学位論文題名

ポリイミドを原料とする炭素の形態と細孔構造の制御

炭素材料は工業材料として重要な位置を占め、最先端技術の進歩ならびに地球環境・生活環境の保持・改善に大きな貢献を果たしてきた。その特性は、その基本構造、微細組織などに強く依存し、前駆体有機物、その炭素化・黒鉛化などの調製条件に強く支配されることが明らかにされている。この炭素材料がさらに先端技術の発展と地球環境の改善に寄与していくためには、その構造、組織の制御を通して、その機能をさらに高度なものとするのが求められている。

本論文は、フィルム状芳香族ポリイミドを前駆体として選び、その形態や分子配向、さらに細孔の大きさや配置などが、得られる炭素材料の構造・組織にどのように反映されるかを検討している。

まず、芳香族イミド分子のフィルム面に対する配向度をイミド化の際のガラス基板の有無などによって制御するとともに、屈折率などによって評価した。そして、フィルム中での前駆体イミド分子の配向度が、得られる炭素フィルムの高温での構造変化に大きな影響を与え、高結晶性黒鉛から非晶質炭素までの広い範囲に渡ることを示した。このことは炭素フィルムの構造が前駆体イミド分子の配向によって制御できることを示している。また、加熱処理過程の 2400℃付近でフィルムが破裂する現象を見出し、それがフィルム中に残留している窒素の放出に起因することを示した。また、このフィルム内でのポリイミド分子の高配向性とその高黒鉛化性を利用する一方向として、PAN系炭素繊維表面にポリイミド層をコーティングし、炭素化・黒鉛化することによって、高結晶性の黒鉛層を持つ複合炭素繊維を調製できることを示した。

ポリイミドフィルムを炭素化することによってほぼマイクロ孔のみが発達した分子ふるい炭素フィルムが得られ、その細孔径は加熱処理条件によって制御できることを示した。この分子ふるい炭素フィルムはマイクロ孔支配の選択透過性を持ち、二酸化炭素の分離膜として特に優れた性質を示した。ポリイミドフィルムを相転換法により多孔質化したのち炭素化することによって、ミクロンならびにサブミクロンオーダーの細孔径を持つマクロ孔炭素フィルムが得られることを示した。このように調製された炭素フィルムのマクロ孔の容積割合は70%を超える。そして、マクロ孔は数 μm から十数 μm の大きさを持ち、それぞれが壁の部分に開いたサブミクロン孔によって貫通している。このフィルムは、そのマクロ孔の壁の部分にメソ孔およびマイクロ孔を合わせ持っていることが特徴で、特有の分子ふるい特性を保持している。また、同じポリイミドフィルムから相転換法を適用したもの

としないもの（多孔フィルムと非多孔フィルム）を接合し、炭素化することによって、分子ふるい炭素フィルムとマクロ孔炭素フィルムから成る複合炭素フィルムを調製した。

さらに広い範囲の細孔径を制御するために、ポリイミド中に低分子量分子に分解・気化するポリマーを分散して炭素化する手法を開発した。これによって、メソ孔およびマクロ孔の発達した多孔質炭素フィルムを作製することができ、特にメソ孔の制御を可能にすると考えられる。

以上のように本論文は、ポリイミドフィルムの分子配向や細孔状態の設計により、それから得られる炭素フィルムの形態や構造、さらにメソ孔からマクロ孔にわたる細孔構造の制御が可能であることを示したもので、材料科学に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。