カーボンフィルムへの分子吸着と電気抵抗変化

Change of electrical resistance of carbon films during the adsorption of acetone and other molecules

丸山和音^{a)}, 塩野杏奈^{a)}, 玉田耕治^{b)}, 阿久沢 昇^{a),*}, 竹市 力^{c)}

Kazune Maruyama^{a)}, Anna Shiono^{a)}, Koji Tamada^{b)}, Noboru Akuzawa^{a),*} and Tsutomu Takeichi^{c)}

Carbon films were prepared from polyimide films (Kapton and Upilex-s with thickness of 50 μm) by heat treatment at 750 $^{\circ}\text{C}$ 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 increasing vapor pressure of acetone and with 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.

KEYWORDS: Electrical resistance, Polyimide film, Carbon film, Adsorption

1. 緒 言

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^{1),2)}。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って考えられている³⁾。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カーボンフィルムの作製が容易であろうとの観点から、市販品(カプトン)を750 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で熱処理してカーボンフィルムを作製し、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⁴⁾。

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。これまでカーボンフィルム自体の電子物性については詳細な研究^{5),6)}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。本研究はその基礎的側面に焦点をあてて検討を行ったものであるが、将来的にはカーボンフィルムの分子センサとしての応用可能性も期待される。

2. 実 験

2.1 試料

カプトン(デュボン(株)製、厚さ50 μm)およびユーピレックス-S(宇部興産(株)製、厚さ50 μm)を5×50 mm²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アルゴン雰囲気下750 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間熱処理を行ってカーボンフィルムを調製した。得られたカーボンフィルムのラマン分光測定結果については前報⁴⁾に記載した。

また、カーボンフィルムとの比較実験のためにポリイミドを原料として黒鉛化したPGSグラファイトシート(Panasonic(株)製EYGS-091203、厚さ25 μm)を用いた。

2.2 アセトン吸脱着に伴う電気抵抗測定

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取りつけ、その上に銀ペーストを用いてカーボンフィルムを取りつけた。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、試料部分をガラス容器にセットした後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中に保持できるようにした。

* Corresponding Author, E-mail: noboru@tokyo-ct.ac.jp

(平成24年8月31日受理, 平成24年12月12日採択)

a) 東京工業高等専門学校物質工学科: 〒193-0997 東京都八王子市桐田町1220-2

Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology: 1220-2 Kunugida, Hachioji-shi, Tokyo 193-0997, Japan

b) 東京工業高等専門学校電気工学科: 〒193-0997 東京都八王子市桐田町1220-2

Department of Electrical Engineering, Tokyo National College of Technology: 1220-2 Kunugida, Hachioji-shi, Tokyo 193-0997, Japan

c) 豊橋技術科学大学環境・生命工学系: 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

Department of Environmental and Life Science, Toyohashi University of Technology: 1-1 Hibiyaoka, Tenpakuchō, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580, Japan

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2013.141>

Fig. 1 Change of relative resistance, R/R_0 , of the carbon film (Kapton) with thickness of 50 μm carbonized at 750 $^{\circ}\text{C}$ during adsorption and desorption of acetone with various vapor pressures: $\circ$, 201 Torr; $\diamond$, 177 Torr; $\square$, 133 Torr; $\triangle$, 95 Torr; $\times$, 71 Torr.

抵抗測定にはマルチメータ（ケースレー 2000）を用いた。

このガラス容器を真空ラインに接続し、恒温水槽を用いて試料温度を調節できるようにした。また、別の恒温水槽を用いて真空装置に取りつけてあるアセトンリザーバーの温度を調節することにより蒸気圧を調節し、実際の蒸気圧は系に取りつけてある水銀マンオメータで測定した。カーボン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、実験開始にあ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して抵抗の経時変化を測定した。アセトン導入から50分後に系内を真空排気し、脱着に伴う抵抗の経時変化を測定した。

アセトン吸着に伴う重量と抵抗の同時測定実験では、上述の装置にスプリングバランス（感度：6.9 $\mu\text{m}/\text{mg}$ ）を備えた重量測定ユニットを接続し、装置全体を真空排気したのちアセトン蒸気を導入して重量と抵抗の経時変化を同時に測定した。

PGS グラファイトシートの場合には4端子法を用いて電気抵抗を測定した。四つの端子および銅リード線は上述と同様に試料に取り付け、電流電源にはケブコプログラマブルパワーサプライ（ABC 125-1DM）を用い、電圧はマルチメータ（ケースレー 2000）で測定した。

3. 結果および考察

3.1 アセトン蒸気圧と試料温度が抵抗変化に及ぼす効果

カプトンを750 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理して作製したカーボンフィルムを296 Kにセットし、異なる蒸気圧（71, 95, 133, 177, 201 Torr）のアセトン蒸気を吸脱着させながら電気抵抗の経時変化を測定したところ、**Fig. 1**に示すような結果が得られた。抵抗値はアセトン蒸気導入前の値（ R_0 ）で規格化した値 R/R_0 で示している。アセトンと接触させてから50分後の R/R_0 の値を最大抵抗変化率、 $(R/R_0)_{\text{max}}$ 、として定義し、 $(R/R_0)_{\text{max}}$ をアセトン蒸気圧に対してプロットした結果を**Fig. 2(a)**に示した。アセトン蒸気圧が高くなるにつれて $(R/R_0)_{\text{max}}$ は単調に増加している。また、ア

Fig. 2 (a) R/R_0 plotted as a function of vapor pressure of acetone. (b) R/R_0 plotted as a function of temperature of carbon film.

Fig. 3 R/R_0 plotted as a function of weight uptake, W/W_0 , during contact with acetone vapor.

セトン蒸気圧一定（177 Torr）の条件下で、カーボンフィルムの温度を変化させた場合、**Fig. 2(b)**に示すように $(R/R_0)_{\text{max}}$ は試料温度が増加するにつれて単調に減少することが確認された。

以上の結果から $(R/R_0)_{\text{max}}$ の大きさはアセトン吸着量に依存すると推定された。このことを確かめるために、アセトン吸着に伴う重量増加と抵抗増加の同時測定を行った。**Fig. 3**に見られるように抵抗増加率（ R/R_0 ）と重量増加率（ W/W_0 ）の間には直線的な関係が認められた。前報⁴⁾で述べたように、熱起電力測定によってカーボンフィルムの電荷担体はホールであることが確認されている。アセトン吸着によってホールの移動度が減少するために抵抗増加が生じると考えられるが、ここで得られた結果はその推論を支持している。これについては磁気抵抗やホール係数の測定によってホール移動度の減少を定量的に示す

ことが重要であると考えられる。しかしながら、カーボンフィルムの抵抗率が高いことから測定は非常に難しく、信頼できるデータを得るまでには至っていないのが現状である。

一方、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見られなかった。カーボンフィルムに比べてキャリア密度が大きく、表面に吸着したアセトンの効果が抵抗値に反映されないことによるものと推定される。

ポリイミドの炭素化過程は500℃から1000℃付近の温度域で2段階にわたって生じることが明らかにされている⁷⁻⁹⁾。たとえばカプトンの場合⁷⁾、酸素含有量は550～650℃の温度範囲で12%から3%に急激に減少したあと700℃以上で徐々に減少していくが、窒素含有量は700℃以上の温度で徐々に減少する。熱重量分析を用いた炭素化に伴う発生ガスの詳細な解析結果も報告されている¹⁰⁾。たとえば、カプトンの場合には、CO、CO₂が550～650℃（発生ピーク温度：～550℃）、H₂が600～1200℃（発生ピーク温度：～750℃）、N₂が800～1200℃（発生ピーク温度：～1050℃）の温度範囲でそれぞれ観測されている。本研究の炭素化温度（750℃）では酸素、水素、窒素のいずれもが残留していると推定されるが、PGSグラファイトシートではほとんど抵抗変化が観測されなかったことから、1000℃以上の温度で炭素化した場合にはアセトン吸着による抵抗変化は小さくなることが予想され、炭素化温度効果を検討することは興味深いと思われる。

アセトン吸着が電気抵抗変化の要因であるとする、カーボンフィルムの細孔構造が重要であると考えられる。ポリイミドを出発物質として1000℃で炭素化したカーボンフィルムは、主として0.4～0.6 nm程度のミクロ孔を有しており、その容量は原料の化学構造に大きく依存すること、および特にフッ素を含む場合には比表面積が非常に大きくなる（～1400 m² g⁻¹）ことが報告されている¹¹⁾。本研究においてカプトンを750℃で炭素化したカーボンフィルムの見かけの表面積はカーボンフィルム1 gあたり0.24 m²であり、アセトン吸着量（37 mg/g）からアセトンを単分子層で並べたときの投影面積を試算した結果（150 m² g⁻¹）と比べてかなり小さく、アセトンはミクロ孔に吸着している可能性が大きいと考えられる。この点については今後の検討が必要である。

3.2 アンモニア、硝酸、塩酸の吸脱着に伴うカーボンフィルムの抵抗変化

750℃で熱処理して得られたユープレックス-S由来カーボンフィルムについて、飽和アンモニア水や濃硝酸の蒸気を接触させたときのカーボンフィルムの抵抗変化を測定し、Fig. 4にこれらの結果をまとめて示した。図にはアセトンの結果も示してある。水は抵抗変化にほとんど影響を及ぼさないことが確認されているので⁴⁾、観測結果はこれらの分子吸着の効果であると考えられる。アンモニアと硝酸ではアセトンと同様に大きな抵抗変化が見られ、窒素や酸素の非共有電子対の効果によるものと推定される。また、これらの結果とは対照的に塩酸では抵抗変化は非常に小さかった。塩酸の場合には非共有電子対が存

Fig. 4 R/R_0 plotted as a function of time during adsorption and desorption of various molecules for the carbon film prepared from Upilex at 750℃: $\triangle$, nitric acid; $\square$, ammonia water; $\circ$, acetone.

在せず、ホールとの相互作用が弱いことによるものと推測される。

アセトン吸着において $(R/R_0)_{\max}$ の値はアセトン蒸気圧 177 Torr, 試料温度 296 K の条件下で 1.15 であったが、同じ条件下でのカプトン由来カーボンフィルムの 1.19 に比べて小さい値となった。 $(R/R_0)_{\max}$ の値はアセトン蒸気と接触してから 50 分経過後の R/R_0 の値としていることから、吸着速度が遅い場合には小さい値となる可能性がある。Fig. 1 のカプトン由来カーボンフィルムでは 50 分経過後には R/R_0 はほぼ定常値を示しているが、Fig. 4 のユープレックス-S 由来カーボンフィルムの場合には定常値に達しておらず、さらに増加するものと考えられる。原料ポリイミドの効果を明らかにするには $(R/R_0)_{\max}$ の値の決め方や細孔構造を明らかにするなど、より詳細な検討が必要となる。

4. 結 論

ポリイミドフィルムを 750℃ で炭素化してカーボンフィルムを調製し、アセトンなどの分子を接触させたときの抵抗変化挙動を観測した結果、以下のことが確認された。

- 1) アセトンの蒸気圧が高いほど、またカーボンフィルムの温度が低いほど、アセトン吸着に伴う抵抗変化率が大きいことが確認された。
- 2) 量測定と抵抗測定を同時に行って、抵抗変化率とアセトン吸着量との間に直線関係が成り立つことを明らかにした。
- 3) アセトンのほかにアンモニアや硝酸の蒸気の吸着によってもカーボンフィルムの抵抗が増加することが見いだされた。

謝 辞

本研究の一部は平成 23 年度豊橋技術科学大学高専連携教育研究プロジェクトとして実施されました。関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama and A. Oberlin, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 26 (P. A. Thrower, ed.) (1999) pp. 245-333, Marcel Dekker, Inc.
- 2) M. Murakami and Y. Ohta, *TANSO* **2012** [No.251] 2-10 [in Japanese].
- 3) T. Takeichi, M. Zuo and M. Hasegawa, *J. Polym. Sci., B, Polym. Phys.* **39** (2001) 3011-3019.
- 4) N. Akuzawa, K. Yanagawa, S. Nakano and T. Takeichi, *TANSO* **2010** [No.243] 125-129 [in Japanese].
- 5) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi and A. Ono, *Carbon* **17** (1979) 265-276.
- 6) P. Delhaes and F. Carmona, *Chemistry and Physics of Carbon* **17** (1981) 39-174.
- 7) M. Inagaki, S. Harada, T. Sato, T. Nakajima, Y. Horino and K. Morita, *Carbon* **27** (1989) 253-257.
- 8) M. Inagaki, K. Sakamoto and Y. Hishiyama, *J. Mater. Res.* **6** (1991) 1108-1113.
- 9) M. Inagaki, L.-J. Meng, T. Ibuki, M. Sakai and Y. Hishiyama, *Carbon* **29** (1991) 1239-1243.
- 10) H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, M. Yoshihara and T. Kimura, *Carbon* **34** (1996) 201-208.
- 11) N. Ohta, Y. Nishi, T. Morishita, T. Tojo and M. Inagaki, *TANSO* **2008** [No.243] 174-180.