ポリマーの炭化によって得られる 高導電性グラファイトフィルム

大西 敏博*

Highly Conducting Graphite Film Prepared by Pyrolysis of Polymers

Toshihiro Ohnishi*

The Research Association for Basic Polymer Technology
2-5-21 Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105, Japan

*) Mailing address: Takatsuki Research Laboratory, Sumitomo
Chemical Co., Ltd., 2-10-1 Tsukahara Takatsuki, Osaka 569, Japan

Highly conducting graphite film has been prepared by pyrolysis of aromatic polymers up to 3000°C. Graphitization and the orientation of ab-plane in the pyrolyzed polymers are discussed in relation to the molecular orientation in pristine films, especially that of Poly (p-phenylene vinylene), PPV. Biaxially stretched PPV film was pyrolyzed to give highly oriented graphite in keeping the form. Conductivities of the graphite film reached 10^4 S/cm and 10^5 S/cm by intercalation, which are comparable to those of the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). Raman spectrum analyses indicate that the film is converted into pure graphite above 2750°C. X-ray diffraction analyses and scanning electron micrographs for the stretched PPV and the pyrolyzed products suggest that the biaxial stretching induces planer orientation in PPV film and facilitates its graphitization and the orientation of the ab-plane.

Aromatic polyimide film was also converted into highly oriented graphite and showed 10^4 S/cm after pyrolysis at 3000°C, while aromatic polyamideimide and polyamide showed 10^3 S/cm at most after pyrolysis at the temperature.

KEYWORDS: Graphite film, pyrolysis, aromatic polymer

1. はじめに

1.1 高導電性材料

金属を合成しようとする試みは錬金術師が金の合成を目指した時代より夢見られていたことであるが、最近、炭素を主成分とするグラファイトや共役系高分子が金属並の電導度を示すことが報告され、これらの材料を合成金属と称している。特にポリアセチレンの金属導電性¹⁾

及び 10^6 S/cmの電導度を示すグラファイト層間化合物²⁾の発見以来、多くの導電性材料が見い出されている³⁾。これらの導電性材料は金属の電気的特性という偏った性質のみを実現しているにすぎないが、折からの新素材ブームや低次元化合物の興味から最近特に注目されている。

高配向性グラファイト素材として知られている高配向熱分解グラファイト(HOPG)や気相成長炭素繊維(VGCF)が高導電性を示し、その層間化合物は銅の 6×10^5 S/cmを越える電導度に達している⁴⁾。グラファイトは分子構造の剛直性のために不溶不融であるので、高配向・高導電性のグラファイトを得るには合成時に高配向状態の薄膜や繊維に加工するなどの手法が必要となる。

高分子基盤技術研究組合：〒105 東京都港区虎ノ門2-5-21

*) 連絡先：住友化学工業(株)高槻研究所：〒569 高槻市塚原2-10-1

この様な事情は通常の高分子が比較的自由に配向など高次構造の制御や加工できるのとは大いに異なっている。合成金属の名称はグラファイト層間化合物について最初に提案されたものである⁵⁾が、HOPGやVGCFなどの限られたグラファイト母材について金属並の高導電性が実証されたのみに留まっている。フィルム状のグラファイトについては膨張グラファイトより製造されるグラファイトシート(グラフォイル®)以外に知られておらず、 10^4 S/cm以上の高導電性を有するグラファイトフィルムは知られていなかった。

1.2 高分子の炭化・グラファイト化

高分子の特徴である賦形性を生かして有用なグラファイト材料を合成するために高分子を炭化・グラファイト化する試みが数多く報告されている。ポリアクリロニリル(PAN)の焼成により炭素繊維が工業的に生産されていることは周知のことである。しかし、PANでは難グラファイト化性炭素を与えることが知られている^{6),7)}。また、ポリ塩化ビニルでは炭化・グラファイト化の過程で分子鎖の切断が生じ、低分子量化、熔融する。そのうち分子間の縮合により、配向状態の多環芳香族化合物が生成し、グラファイト化が進行することが大谷らにより明らかにされた⁷⁾。耐熱性の芳香族ポリイミドについては 1000°C 以下での炭化により 10^2 S/cm程度の電導度を示すことが報告されている^{8),9)}。さらに、X線回折の測定から 2800°C の焼成によりグラファイト化率が高いフィルムが得られることが報告されている¹⁰⁾が、その電導度は未検討であった。吉村らは耐熱性の芳香族ポリアミド、ポリアミドイミドなどの高分子は熔融軟化することなく炭化できることを報告している¹¹⁾。一般的に熔融・軟化することなく、形態を保持したまま炭化できる高分子は固相経由することになり、そのグラファイト化は困難であった。この理由として固相経由ではグラファイト化に有利な配向状態を賦与するのが困難であることが挙げられる。

我々は金属導電性は従来絶縁体の代表として知られている高分子の概念を破るものと期待し、共役系高分子とグラファイトに注目して研究してきた。導電性高分子は共役系構造を母体とするが、不溶不融であり、加工性には極めて乏しい物であった。我々は加工性を改良する観点より導電性高分子の合成法として可溶性の中間体を利用する方法を提案し、高導電性の共役系高分子、ポリ-p-フェニレンビニレン(PPV)を見いだした¹²⁾。この可溶性中間体を経由する方法の特徴は中間体を共役化する段階で容易に延伸配向が行え、共役系高分子の高次構造を制御できることである。高分子を焼成して炭素繊維を製造する研究の一環として高分子の一軸配向状態を制

御した例はセルロースなどにあり、一軸配向性がグラファイト化後も残ることが報告されている¹³⁾。この様に原料高分子の配向性が炭化・グラファイト化後も残ることが一般的であれば、中間体の延伸によりPPV分子を平面上に配向することによりFig.1に示すようなスキームで容易にグラファイト化出来るのではと考えた。そこで面配向を実現させる方法としてPPVの二軸延伸フィルムの作製を試みた。得られたフィルムを焼成グラファイト化する検討を行ったところ、PPVはフィルム形状を保持したまま炭化でき、しかも高次構造(モルホロジー)、特に二軸延伸配向度と焼成物の導電性について興味ある知見を得、高導電性のグラファイトフィルムを作成することに成功した¹⁴⁾。その後、我々に続き、村上らによりポリオキサジアゾールフィルムも固相状態を経由し、焼成によりグラファイトフィルムとなることが報告された¹⁵⁾。この例に見られる様に固相を経由してもグラファイト化できることが相次いで示されたことにより、高分子の固相炭化・グラファイト化を見直すことが必要になったと思われる。ここではPPVを経由グラファイトフィルムのほか、既に炭化挙動について検討されているポリイミドを始めとする芳香族系高分子より得られた焼成物についても合わせて概説する。

Fig. 1 Simplified graphitization scheme of PPV.

2. 面配向 PPV フィルムの合成と構造

2.1 PPV の合成とフィルム化

Fig.2に示すようにp-キシリレン-ビス(ジエチルスルホニウムブロミド)をアルカリ存在下で重合して得られる高分子スルホニウム塩(I)を水溶液から透析、精製したのち、製膜し、(I)の高分子スルホニウム塩中間体フィルムを得た。この中間体は 300°C から 400°C の熱処理により、スルホニウム塩基が脱離し、全トランス構造の共役系高分子のPPV(II)となる¹²⁾。この中間体を経由する方法では(I)から(II)への熱による変換過程で延伸配向させたPPVフィルムを得ることができる¹²⁾。

中間体フィルム (I) を熱処理と二軸延伸処理とを同時に行い、二軸延伸倍率の異なる以下の三種類の PPV フィルムを調製した。約 3 倍に二軸延伸を施したもの (S3-PPV)、熱処理時にフィルムの周囲を枠で固定し、脱スルホニウム塩反応時に起こるフィルムの収縮を抑えたもの (S1-PPV)、及び未延伸で約 0.8 倍に収縮したもの

Fig. 2 Preparation of stretched PPV films.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of biaxially stretched PPV film.
 $\leftrightarrow$: stretching directions.

(N-PPV)である。S1-PPVはフィルムの収縮を考慮すれば一倍の二軸延伸物と見なすことができる。

2.2 二軸延伸 PPV の高次構造

二軸延伸 PPV の配向性を調べるために撮影した S3-PPV の X 線回折写真を Fig. 3 に示す。写真は Cu $K\alpha$ 線を線源として平板カメラで撮影した。THROUGH 方向ではデバイ環が見られ、フィルム面内では等方的であることがわかった。EDGE, END 方向 (二軸延伸方向に平行な直交する 2 方向) ではほぼ同様な回折パターンを示し、赤道上に強い回折を示した。これらの結果は二軸延伸処理により PPV 分子は面配向していることを強く示唆している。

3. PPV の炭化・グラファイト化過程

3.1 PPV の炭化過程

300°C で熱処理して得た未延伸の PPV の窒素中での熱重量分析による重量変化を Fig. 4 に示した。熱重量分析の測定には真空理工製 TGD 5000 RH を用いた。PPV の分解は 500°C から 600°C の間で急激に起こり、その後徐々に 1000°C まで重量減少があった。試料は熔融、軟化することなく、寸法の変化を除けば形状を保持したまま炭化されることがわかった。すなわち、PPV は耐熱性が高いので分子鎖切断による低分子量化と分子鎖間の縮合が同じ温度領域で生じ、熔融、軟化しないと考えられる。しかし、PPV の炭化率は 950°C で 56% であり、ポリ-*p*-フェニレンの 85% に比べるとかなり低い¹⁶⁾。

400 から 950°C までの各温度で焼成した PPV の元素分析結果を Table 1 に示す。焼成はニクロム線加熱の横型環状炉を用いて 10°C/分の昇温速度で窒素雰囲気下で行った。400°C 処理 PPV は PPV の分子構造から期待される炭素 (C)、水素 (H) 量を示しており、400°C までは PPV の構造を維持している。500°C から H 量の減少が始まり 950°C ではほぼ H は検出されなくなった。炭化は 950°C までに終了していることが示唆される。H/C 比は 600°C 以上で急激に減少することより急速に分子鎖間の縮合が進み、多環縮合芳香族化合物が生じていることが示された。縮合反応が二分子間で生じる場合と多分子鎖の

Fig. 4 Thermogravimetric analysis curve of PPV in nitrogen gas.

Table 1 Elementary analysis of the pyrolyzed PPV at various temperatures.

HHT (°C)	C (%)	H (%)	H/C
400	94.3	6.1	0.78
500	94.1	4.6	0.59
600	95.3	2.6	0.33
700	95.0	1.0	0.13
950	95.9	<0.3	<0.04
PPV calc.	94.1	5.9	0.75

HHT : Heat treatment temperature

H/C : atomic ratio

縮合が生ずる場合を考えると Fig. 5 (a)に示す様に二分子間の場合では H/C 比は 0.38 と計算され、多分子間では H/C 比は縮合の大きさや縮合の過程により異なるが、Fig. 5 (b~d) のように等方的に成長するとすれば縮合環 7, 19, 37個でそれぞれ 0.5, 0.33, 0.25 と計算される。実測の H/C 比では 600°C で 0.33 となり二分子間あるいは縮合環 19 個程度の多分子間の縮合が生じていることが推測される。さらに高温では急速に H/C 比が減少することより縮合環の急激な成長が生じていると考えられる。

次に、焼成時の PPV の構造変化を赤外吸収スペクトルより調べた。焼成物の赤外吸収スペクトルはフーリエ

Fig. 5 Model compounds for pyrolyzed PPV.

変換赤外分光光度計(デジラブ社, FTS-15C/D)を用い、拡散反射法で測定した。Fig. 6 に示す様に赤外吸収スペクトルでは分解開始の 500°C で 960 cm^{-1} のトランスビニレンの吸収が大きく減少しているが、 3080 cm^{-1} の $\nu_{\text{C-H}}$ や 1600 cm^{-1} の $\nu_{\text{C=C}}$ などの不飽和の炭素に関する吸収は残っており、分子鎖間の縮合が起きていることがわかった。600°C で得られた PPV 焼成物の赤外吸収スペクトルでも $\nu_{\text{C-H}}$ の吸収は残っており、分子間の縮合が進んでいることが示された。このスペクトルは Fig. 6 に示している様に別途 580°C で焼成したポリ塩化ビニルの焼成物のものに殆ど一致している。これは両者が類似の構造の炭化の前駆体を経由することを示している。ポリ塩化ビニルではピッチを経由し、炭素前駆体となると報告されている^{7), 17)}ので PPV で二分子間の縮合以外にも大きな縮合環も存在していると考えられる。700°C 以上の高温では縮合が進み、特徴のある吸収ピークが見られなくなった。

Fig. 6 i.r. spectra of Pyrolyzed PPV and PVC at various temperatures.

Fig. 7 に Ar^+ イオンレーザーを励起光源として日本分光 R800 で測定したラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルでは 400°C から 500°C の間の変化が大きく、500°C 以上の変化は比較的少ないように見られる。500°C ではフェニレン基による散乱と帰属される 1178 cm^{-1} のピーク¹⁸⁾が見られなくなったことより、もはや PPV 構造ではなくなったことがわかった。500°C 以上 950°C 以下の焼成物は 1600 cm^{-1} と 1350 cm^{-1} にブロードな散乱を示し、その強度が変化している。これは縮合環の成長に関連した変化と考えられる。これらラマンスペクト

ルには二つのブロードな散乱を示すことより、950°C以下ではグラファイト化は余り進んでいない¹⁹⁾ことがわかった。

Fig. 7 Raman spectra of non-stretched PPV pyrolyzed at various temperatures.

3.2 PPVのグラファイト化過程

3.2.1 ラマンスペクトル

二軸延伸のグラファイト化への影響を調べる為にN-, S1-, S3-PPVを950°C~3000°Cの各温度で焼成したものについてラマンスペクトルを測定した。結果をFig. 8に示す。2000~3000°Cでのグラファイト化はア

ルゴン雰囲気、無緊張下でグラファイトを発熱体とするタンマン炉(倉田技研製)を使用した。約90分間で室温より所定温度まで昇温し、その温度で20分間処理した後、室温まで約3時間で冷却してグラファイト化を行った。また、必要に応じて950°C以下で前焼成を行った。得られたいずれの試料とも2500°C以下の焼成温度では二つのラマン散乱ピークが見られた。1580 cm^{-1} のピークはグラファイト構造によるものであり、1360 cm^{-1} のピークは結晶の不規則な部分によるものであると報告されている¹⁹⁾ので、2500°C以下ではいずれも両者が混在すると言える。S3, S1-PPVでは2750°C以上で1360 cm^{-1} のピークは消失しており、グラファイト構造となっていることがわかった。一方、N-PPVの3000°C焼成物では僅かに1360 cm^{-1} のピークが残っており、グラファイト化が不十分であることがわかった。二つのラマンピーク強度よりLaの大きさを見積ることが出来る²⁰⁾。3000°C焼成したS3-, S1-PPVでは1360 cm^{-1} のピークが見られないことより、1000Å以上であるが、N-PPVでは約620Åであった。すなわち、二軸延伸処理によりグラファイト化が促進されていると考えられる。

3.2.2 X線回折

3000°Cで焼成した各PPVフィルムのX線回折写真を撮影した。Fig. 9に示すようにS1-PPV, S3-PPVの焼成物はTHROUGHでは $2\theta=42^\circ\sim 43^\circ$ の101回折線のみが観測され、またEDGEではフィルムを垂直にした場合002回折線が赤道上に小さな弧で現われ、101の格子面による回折がスポット状に赤道の上下に現われていることより面配向していることがわかった。これら

Fig. 8 Raman spectra of N-, S1 and S3-PPVs pyrolyzed at various temperatures.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of pyrolyzed N-, S1- and S3-PPVs at 3000°C.

の写真は002回折線の赤道上的広がり若干大きいことを除けば HOPG で報告されている回折パターン²¹⁾とよく一致している。一方、N-PPVでは THROUGH では002と101のデバイ環が見られ、また僅かな偏りがあるが EDGEでもデバイ環が観測されたことより配向性は小さいと考えられる。以上のように PPVは二軸延伸処理によりグラファイト化が促進されるばかりでなく、グラファイトのab面がフィルム面に平行に配向するようになることが明らかになった。

3.2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

X線回折写真により高配向性が示されたが、これを直接観測すべく、3000°C焼成物について断面のSEM写真を撮影した。Fig.10に示す様に S1-, S3-PPVグ

ラファイトフィルムの断面はフィルム面に平行に配向している層状構造が観察された。これはab面がフィルム面に平行に配向していることを反映していると考えられ、X線回折の高配向の結果と一致している。一方、N-PPVでは層状構造はかなり乱れており、配向性は低いとのX線回折の結果と一致している。

3.3 芳香族系高分子のグラファイト化

フィルム状のポリイミドは2800°Cの焼成によりグラファイト化していることがX線回折の測定より示されている¹⁰⁾。得られたグラファイトの配向性と導電性については報告されていなかった。そこでポリイミドを始めとする芳香族系高分子について炭化・グラファイト化過程をPPVと比較検討した。これら耐熱性芳香族高分子

Fig. 10 Scanning electron micrographs of N-, S1-, and S3-PPVs pyrolyzed at 3000°C.

は Fig. 11 に示す市販のものをそのまま使用した。Fig. 12 に各温度で焼成したポリイミド、ポリアミドイミドのラマンスペクトルを示した。各温度での焼成後、いずれの試料とも形状を保持していた。ポリイミドは二軸延伸 PPV と同様に焼成温度とともにグラファイト化が進行するが、ポリアミドイミドでは 3000°C で処理しても 1360cm^{-1} のピークが見られ、グラファイト化が充分でないことがわかった。次に、 3000°C で処理したポリイミドフィルムの配向性を調べるために X 線回折写真や断面の SEM 写真を撮影した。Fig. 13 に示すように二軸延伸 PPV と同様にそれぞれ高配向構造の回折像や層状構造が見られ、ポリイミド焼成物も高配向性であることがわかった。この配向化への機構は現在のところ不明である。ポリイミドの焼成物中の大きな縮合環の存在⁸⁾や、ポリオキサジアゾールで考えられている縮合環の配向¹⁵⁾も関連していると推測される。

Fig. 12 Raman spectra of polyimide and polyamideimide pyrolyzed at various temperatures.

4. グラファイトフィルムの導電性

4.1 PPVより得られたグラファイトフィルム

PPVの炭化・グラファイト化に及ぼす二軸延伸効果を以上のラマンスペクトル、X線回折、SEM観察の結果より明らかにしてきた。グラファイト化、配向性をより明確に調べるのには輸送現象である導電性の測定がより有効であると考えられる。三種類のPPVを種々の温度で焼成したときの生成物について測定した電導度と焼成温度の関係を Fig. 14 に示す。電導度は常法に従い、四端子法で測定した。

Polyimide (Kapton H, Film)

Polyamideimide (Film)

Polyamide (Kevlar 49, Fiber)

Fig. 11 Chemical structures of other aromatic polymers.

EDGE THROUGH
X-ray diffraction patterns

SEM Picture

Fig. 13 X-ray diffraction patterns and a scanning electron micrograph of pyrolyzed polyimide at 3000°C .

S3-PPVは 2500°C 以上で急激な電導度の上昇が見られ、 3000°C では電導度は 10^4S/cm に達した。このような電導度の焼成温度依存性は易グラファイト化性炭素のものに一致する。S1-PPVも同様に 2500°C 以上で電導度は上昇するが、 3000°C で $5 \times 10^3\text{S/cm}$ であった。一方、N-PPVでは 2500°C 以上の電導度の上昇は見ら

Fig. 14 Electroconductivities of N-, S1- and S3-PPVs pyrolyzed at various temperatures.

れず、難グラファイト化性炭素の焼成温度依存性を示した。3000°C 焼成 S3-PPV で得られた 10^4 S/cm の電導度は天然グラファイトまたは HOPG の ab 面内の電導度にかかなり近く²²⁾、ラマンスペクトルや X 線回折の測定より得られた高グラファイト化率と ab 面の配向性の結果と一致する。S1-PPV では後述するインターカレーション時の電導度が 10^5 S/cm を示すことから S3-PPV に近いと考えられる。N-PPV では 3000°C 焼成後でも電導度は低く、低グラファイト化率、または低配向性の結果と一致する。二軸延伸倍率が高い程、電導度が高いことより PPV フィルムの面配向構造がグラファイト化に大きく影響することが結論される。

4.2 芳香族系高分子

ポリイミドとポリアミドイミドを種々の温度で焼成したときに生成物の電導度と焼成温度の関係を Fig. 15 に示す。ポリイミドは 2500°C 以上で急激な電導度の上昇が見られ、3000°C では電導度は 10^4 S/cm に達した。この結果は X 線回折や SEM 観察で得られた高配向である結果と一致する。しかし、ポリアミドイミドでは電導度の上昇は見られず、3000°C 焼成後でも 10^2 S/cm であった。その他の耐熱性高分子の 3000°C 焼成物の電導度を 3000°C で焼成した二軸延伸 PPV を含む各種高分子フィルムの電導度とインターカレーション時の電導度とともに Table 2 に示した。さらに、繊維状のポリアミドでは高分子鎖が一軸配向しているにもかかわらず、 10^3 S/cm 程度の低導電性であった。その化学構造の差もグラファイト化に大きく影響していることが示唆された。

4.3 層間化合物の電導度

層間化合物を形成することが知られている硝酸や

Fig. 15 Electroconductivities of polyimide and polyamideimide pyrolyzed at various temperatures.

Table 2 Electrical conductivities of various polymers pyrolyzed at 3000°C.

Polymer	Conductivity (S/cm)			
	—	SO ₃ -GIC	HNO ₃ -GIC	AsF ₅ -GIC
S3-PPV	1.6×10^4	1.1×10^5	1.0×10^5	4.5×10^5
S1-PPV	5.5×10^3	1.4×10^5	—	—
N-PPV	1.4×10^3	2.5×10^4	—	—
Polyimide (Kapton H)	1.6×10^4	1.9×10^5	2.8×10^5	3.4×10^5
Polyamideimide	1.9×10^2	2.2×10^2	—	—
Polyamide (Kevlar 49)	9.8×10^2	3.7×10^3	—	—

GIC: graphite intercalation compounds

AsF₅²³⁾ および、導電性高分子のドーパントである SO₃ を反応させてグラファイトフィルムの層間化合物の電導度を測定した。S3-PPV, S1-PPV, ポリイミドより得られたグラファイトフィルムでは反応後、電導度は Table 2 に示すように 1 桁上昇し、 10^5 S/cm 以上の電導度を示した。一方、ポリアミドイミドやポリアミドはインターカレーションによってもあまり電導度の上昇が見られないことがわかった。インターカラントはグラファイト化率の高いものと層間化合物を形成することが知られており、これらの結果はグラファイト化率と配向性の結果から理解できる。

4.4 電導度の温度依存性

クライオジェニックス社製のクライオスタットを用いて、室温から約 10K までの電導度の温度依存性を測定した。三種類の延伸 PPV とポリイミドの 3000°C 焼成物の電導度の温度依存性をグラファイトフィルムと硝酸のインターカレーション物について測定した結果を Fig. 16, 17 にそれぞれ示した。延伸倍率の低い N-PPV や S1-PPV では電導度は半導体的であり、グラファイトの成長が充分でないことが窺える。S3-PPV やポリイ

ミドでは低温域で僅かな電導度の減少のあと増加する温度依存性を示した。これらフィルムにおいては高温処理を行った VGCF や単結晶グラファイトに比較して低温域での温度変化が小さいことより高配向・高グラファイトフィルムと言ってもまだまだ結晶欠陥の多いものであることを示している²⁴⁾。

硝酸の層間化合物では何れの試料とも金属的な依存性を示した。興味あることに比較的欠陥の多いと思われる S1-PPV 焼成物がインターカレーションにより S3-PPV と同程度の温度依存性を示すようになった。これは結晶欠陥によるキャリアの散乱がインターカレントにより抑えられていると見られるが、この現象は導電性高分子で提案されているドーパントを介して生ずる分子鎖間のキャリアのホッピング機構²⁵⁾と類似のものではないかと思われる。

Fig. 16 Temperature dependence of conductivity for N-, S1-, and S3-PPVs and polyimide pyrolyzed at 3000°C.

Fig. 17 Temperature dependence of conductivity for HNO₃-intercalated graphite films obtained by pyrolysis of S1-, and S3-PPVs and polyimide at 3000°C.

4.5 層間化合物の安定性

空気中での安定性は応用を考えた場合、重要な要因となる。そこでグラファイト化の高い二軸延伸PPVとポリイミド焼成物についてインターカレーション後の電導度の経時変化を調べた。SO₃をインターカレーションしたものでは数時間で電導度は一桁以上の低下を示した。硝酸や AsF₅ は気相成長グラファイト繊維では安定な層間化合物を形成すると報告されている^{4), 26)}。グラファイトフィルムでも硝酸や AsF₅ について安定性を検討した。Fig. 18 に示すようにこれらの層間化合物は空気中で比較的安定であり、一年以上 10⁵ S/cm の電導度を保った。

Fig. 18 Stability of conductivity for intercalated graphite films obtained by pyrolysis of S1-, and S3-PPVs and polyimide at 3000°C.

5. おわりに

我々は高分子を面配向させれば固相を経由してもグラファイト化が可能であることを明らかにし、高配向、高導電性のグラファイトフィルムが得られる事を見いだした。しかし、炭素前駆体への構造や配向性の変化、グラファイト化の機構、層間化合物の特性などまだまだ不明なことが多く、研究を積み上げていかななくてはならない。我々の浅学な成果が最近活発になっている種々の新炭素材料の研究の発展の一助になれば幸いである。また、本解説はグラファイトフィルムについて導電性という狭い

観点からの研究の一端を紹介したが、誤解、見落としがあると思われる。有益なご助言を賜りたい。

本研究は通産省次世代産業基盤技術開発制度の基に行なわれたものである。また、 AsF_5 のインターカレーション実験についてご協力を頂いた住友電気工業(株)松原宏長氏に感謝する。

文 献

- 1) H. Shirakawa, E.J. Lois, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977)
- 2) F.L. Vogel, Proc. of Sumposium on "Design of Inorganic and Organic Materials of Technological Importance" (1980)
- 3) 白川英樹, 山辺時雄共編, "合成金属" 化学増刊 87, 化学同人 (1980)
- 4) J. Shioya, H. Matsubara, and S. Murakami, *Synthetic Metals* **14**, 113 (1986)
- 5) A.R. Ubbelohde, *Carbon* **14**, 1 (1976)
- 6) T. Yamaguchi, *Carbon* **2**, 95 (1964)
- 7) 大谷杉郎, 真田雄三著, "炭素化学の基礎", オーム社 (1980)
- 8) S.D. Bruck, *J. Polymer Sci.* **C17**, 169 (1967)
- 9) H.B. Brom, Y. Tomkiewicz, A. Aviram, A. Broers and B. Sunners, *Solid State Commun.* **35**, 135 (1980)
- 10) A. Burger, E. Fitzed, M. Heym and B. Terwiesch, *Carbon* **13**, 149 (1975)
- 11) M. Murakami, Y. Yumoto, H. Yasujima, S. Mizogami and S. Yoshimura, *Polymer Preprints Japan* **32**, 2665 (1983)
- 12) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka, *Polymer Commun.* **25**, 327 (1984)
- I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 333 (1985)
- 13) M.M. Tang and R. Bacon, *Carbon* **2**, 211 (1964)
- 14) 大西敏博, 村瀬一基, 弘岡正明, 日化, 第50春季年会, 3Z37 (1985)
- T. Ohnishi, I. Murase, T. Noguchi and M. Hirooka, *Synthetic Metals* **14**, 207 (1986)
- 15) 村上睦明, 安島廣行, 吉村 進, *Polymer Preprints Jpn.* **34**, 2929 (1985)
- 村上睦明, 渡辺和廣, 吉村 進, 炭素材料学会第12回年会, 1A14 (1985)
- 16) E. Fitzer and J. Kalbe, *High Temp. High Pressure* **3**, 53 (1971)
- 17) 大谷杉郎, 工化 **61**, 447 (1958)
- 18) J.B. Lambert, "有機化合物の構造解析 上", 務台, 小林訳, 東京化学同人, p262 (1979)
- 19) 稲垣道夫, 白石 稔, 中溝 実, 菱山幸寿, 炭素 **1984** [No. 118] 165
- 20) F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970)
- 21) 奥山直樹, 炭素 **1978** [No. 92] 28
- 22) A.W. Moore, *Chem. Phys. Carbon* **11**, 69 (1973)
- 23) 稲垣道夫, "炭素材料工学" 日刊工業新聞社, p185 (1985)
- 24) T. Koyama, M. Endo and Y. Hishiyama, *Japan. J. Appl. Phys.* **13**, 1933 (1974)
- 25) S. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1344 (1981)
- 26) 遠藤守信, 森 健人, 小山恒夫, 稲垣道夫, 電気学会論文誌 **A98**, 249 (1978)