

芳香族ポリマーの触媒材料への展開

難波江裕太

東京工業大学物質理工学院材料系

要旨

ポリイミドやポリエーテルスルホンなどの芳香族高分子は、化学的・熱的安定性、機械的強度などに優れており、スーパーエンジニアリングプラスチックとして様々な工業分野で利用されているが、触媒材料としてはこれまであまり利用されていない。我々は、芳香族高分子の普遍的な特性が、触媒材料ないしはその前駆体としても好適であると着想し、様々な新規触媒材料を開発している。以下に最近の進捗を紹介する。

1. 緒言

図1に、本研究の概念図を示す。ポリイミドの窒素含有量、および不融性は、窒素を含有する炭素材料を作製する前駆体として有利な特性である。我々は、固体高分子形燃料電池燃料電池の非白金カソード触媒の前駆体として、ポリイミド微粒子を研究している。またハイパーブランched構造を導入し、その末端を触媒活性点としたポリマーを設計・合成することによって、分離・回収が容易な不均一系触媒でありながら、均一系触媒に匹敵するような触媒活性を発現できると着想し、新規触媒材料の開発に取り組んでいる。

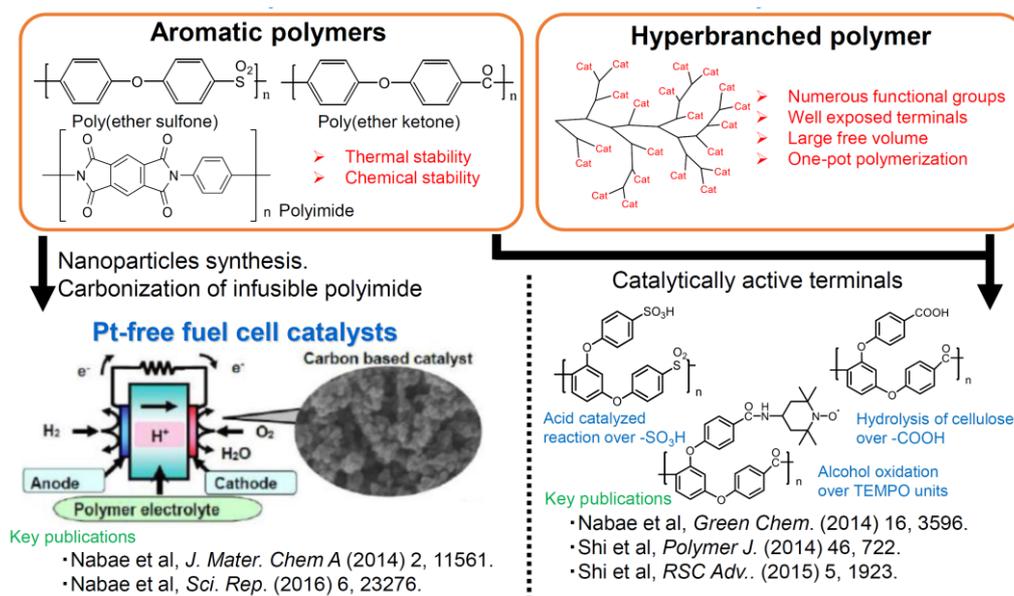


図1. 研究概要

2. ポリイミド微粒子の炭素化による非白金カソード触媒の合成

固体高分子形燃料電池の白金代替触媒として、鉄源、窒素源、炭素源を含む前駆体を熱処理して得る、カーボン系カソード触媒が注目を集めている。我々は、ポリイミドの窒素含有量と不融性に着目し、熱処理過程において微粒子形状を保持したままポリイミドを含窒素カーボンに変換することにより、高活性なカソード触媒が作製できることを見出した¹。例えば図2 aに示すように、PMDAとODAから沈殿重合によって作製した粒子径100 nm程度のポリイミド微粒子(図2 b)は、その形状を維持したまま炭素化することが可能である(図2 c)。続いて、分散剤の添加や、三官能アミンの利用によって、世界最小のポリイミド微粒子(粒子径60 nm程度)の合成とその炭素化に成功した(図2 a-c)。この触媒を固体高分子形燃料電池のカソードに適用したところ、非白金触媒として世界最高レベルの性能を示している(図3)²。

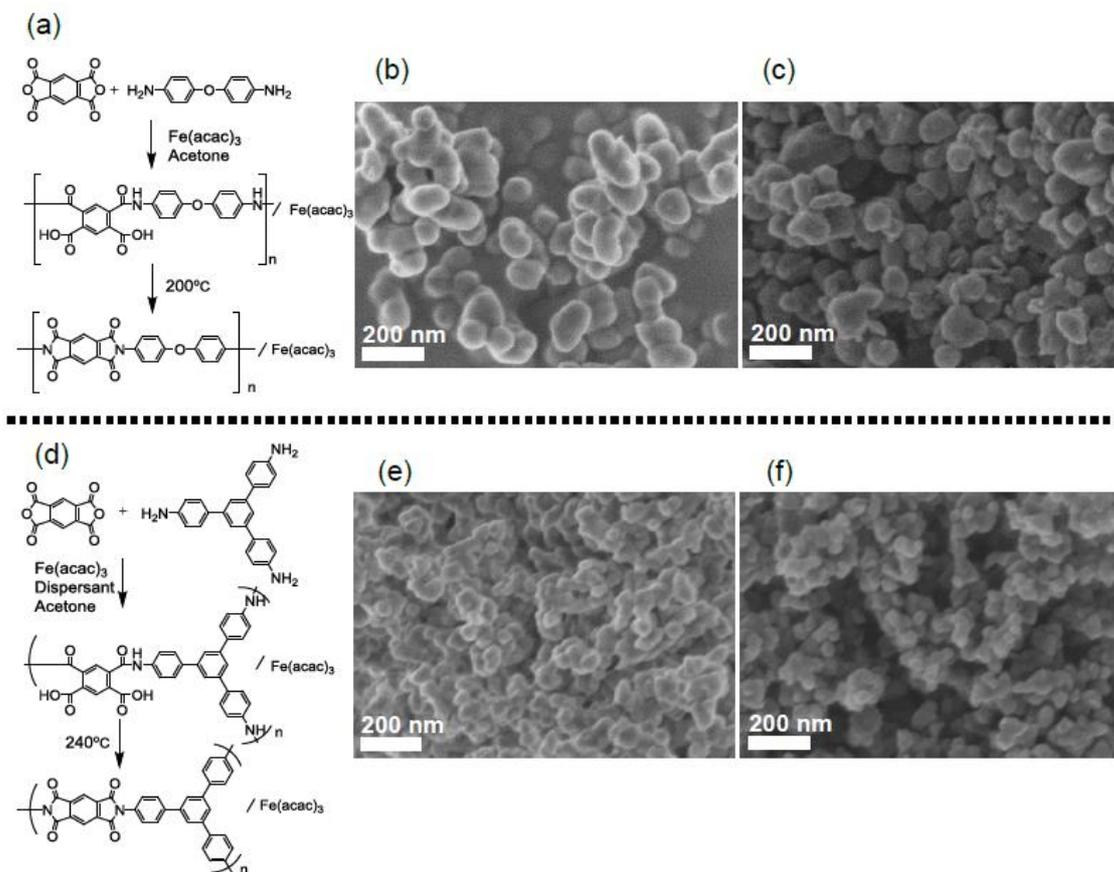


図2. PMDAとODAを前駆体としたポリイミド微粒子の(a)合成スキーム、(b)炭素化前のSEM像、(c)炭素化後のSEM像、およびPMDAと三官能アミンTAPBを前駆体としたポリイミド微粒子の(d)合成スキーム、(e)炭素化前のSEM像、(f)炭素化後のSEM像

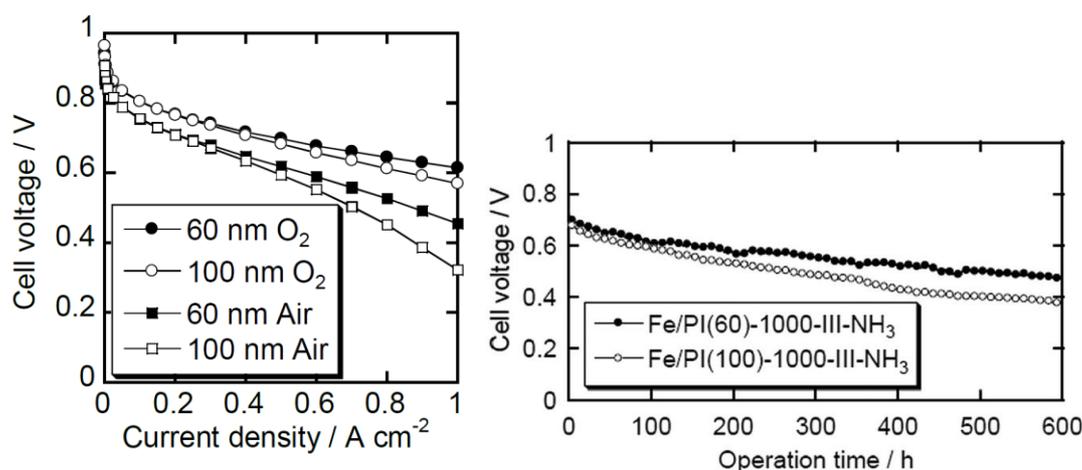


図3. ポリイミド微粒子から作製したカーボン系カソード触媒による発電試験 Anode: PtRu/C catalyst with 0.4 mg-PtRu cm⁻² loading, humidified H₂ at 80 °C. Cathode: polyimide derived catalyst with 4 mg cm⁻² loading, pure or balanced O₂ humidified at 80 °C. Electrolyte: Nafion NR211. T: 80 °C.

3. 芳香族ハイパーブランチポリマーの合成と触媒材料への展開

我々は、熱的・化学的に安定な芳香族高分子に、多数の末端を導入できかつ反応系との高い親和性を期待できるハイパーブランチ構造を導入し、その末端を活性点とした様々な不均一系触媒反応に取り組んでいる（図1）。ハイパーブランチポリマーは、a) 末端官能基は主鎖に埋もれず露出しやすいので、末端を触媒活性点とすることで高い反応性が期待できる。b) 溶媒等との親和性が高く、触媒活性点と反応基質が相互作用しやすい、などの性質が期待できるので、触媒材料に適していると考えている。既に、ハイパーブランチ構造を有するポリエーテルスルホンやポリエーテルケトン合成し、有機化合物のエステル化反応やフリーデルクラフツアルキル化反応³、セルロースの加水分解反応⁴、アルコールの部分酸化反応^{5,6}などを発表した。これらのポリマーは、図4に示すように、カーボンやポリイミド微粒子にグラフトすることによって、分離・回収が容易な不均一系触媒として利用可能である。またアンバーリストなどの典型的な高分子固定化触媒よりも耐熱性が高いことも実証している。この材料設計のコンセプトは、様々な活性点・反応に展開できると考えられ、今後の発展が大いに期待できる。

A Novel Solid Acid Catalyst

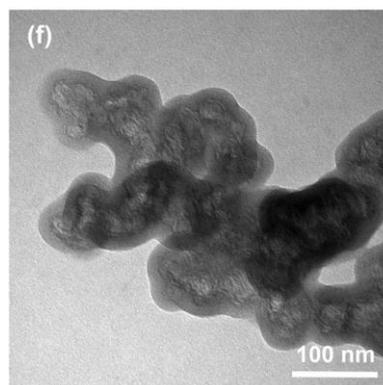
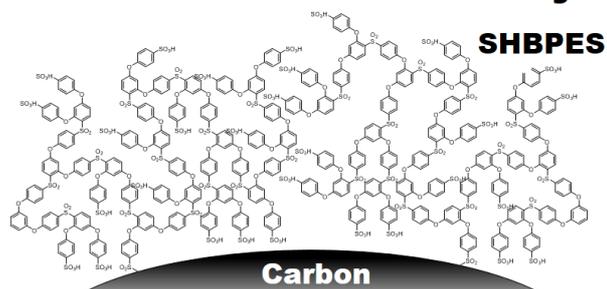


図4. カーボン上に固定化したハイパーブランチポリエーテルスルホンの概念図と TEM 画像

謝辞：本研究は NEDO の委託、および科研費(26870183)の補助金を受けて実施した。

参考文献

- 1) Y. Nabae, Y. Kuang, M. Chokai, T. Ichihara, A. Isoda, T. Hayakawa and T. Aoki, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 11561–11564.
- 2) Y. Nabae, S. Nagata, T. Hayakawa, H. Niwa, Y. Harada, M. Oshima, A. Isoda, A. Matsunaga, K. Tanaka and T. Aoki, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 23276.
- 3) Y. Nabae, J. Liang, X. Huang, T. Hayakawa and M. Kakimoto, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3596–3602.
- 4) Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa, H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka and M. Kakimoto, *Polym. J.*, 2014, **46**, 722–727.
- 5) Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa and M. Kakimoto, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 1923–1928.
- 6) Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa and M. Kakimoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2015, **28**, 187–190.