

固体高分子形燃料電池酸素還元カソード触媒への応用を指向した

長鎖アルキル末端修飾ポリイミド微粒子の作製

(東工大物質) ○堀和滋・難波江裕太・早川晃鏡

【要旨】

本研究では、テトラカルボン酸二無水物モノマーとトリアミンモノマーを使用して、沈殿重合法によってポリイミド微粒子を作製した。また、反応系に長鎖アルキルアミンをポリマー末端封止剤として加えることで、ポリイミド微粒子の粒径制御を検討した。電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察から、約 30~100 nm のポリイミド微粒子が得られたことが分かった。末端封止剤として加えた長鎖アルキルアミンの効果によって、ポリイミド微粒子の粒径が小さくなることが分かった。また、得られたポリイミド微粒子は 900 °C まで融着することなく、微粒子炭素へ変換できることが明らかとなった。

1. 緒言

固体高分子燃料電池(PEFCs)は理想的には高い発電効率を示し、水のみを排出することから、次世代のクリーンなエネルギー変換デバイスとして注目されている。PEFCsの白金代替カソード触媒として Fe, N, C を含む前駆体を熱処理して得る非白金酸素還元触媒^[1]の研究が盛んに行われている。我々の研究グループは、テトラカルボン酸二無水物モノマーとトリアミンモノマーを使用して、沈殿重合法によって得られるポリイミド微粒子を熱処理することにより、極めて高い活性を示す非白金触媒が作製可能であることを報告している^[2]。これまで得られたポリイミド微粒子の直径は 60~100 nm 程度であるが、より粒径の小さいポリイミド微粒子から作製した非白金触媒の方が優れた触媒活性を示す傾向があることが分かっている。すなわち、粒径 60 nm からさらに微粒子化することにより、発電特性の改善が期待される。

本研究では、我々が過去に報告した沈殿重合法系に長鎖アルキルアミンをポリマー末端封止剤として加えることで、Fig. 1 に示すような溶媒/ポリマー界面の安定化とポリマーの重合度抑制効果を狙い、より微細なポリイミド微粒子の作製を試みた。また、沈殿重合法系に加える長鎖アルキルアミンの量と、得られるポリイミド微粒子の粒径の関係を検討した。

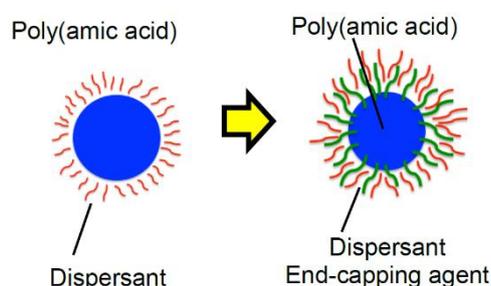


Fig. 1. Schematic illustration for poly(amic acid) droplet dispersed in a polymerization solvent.

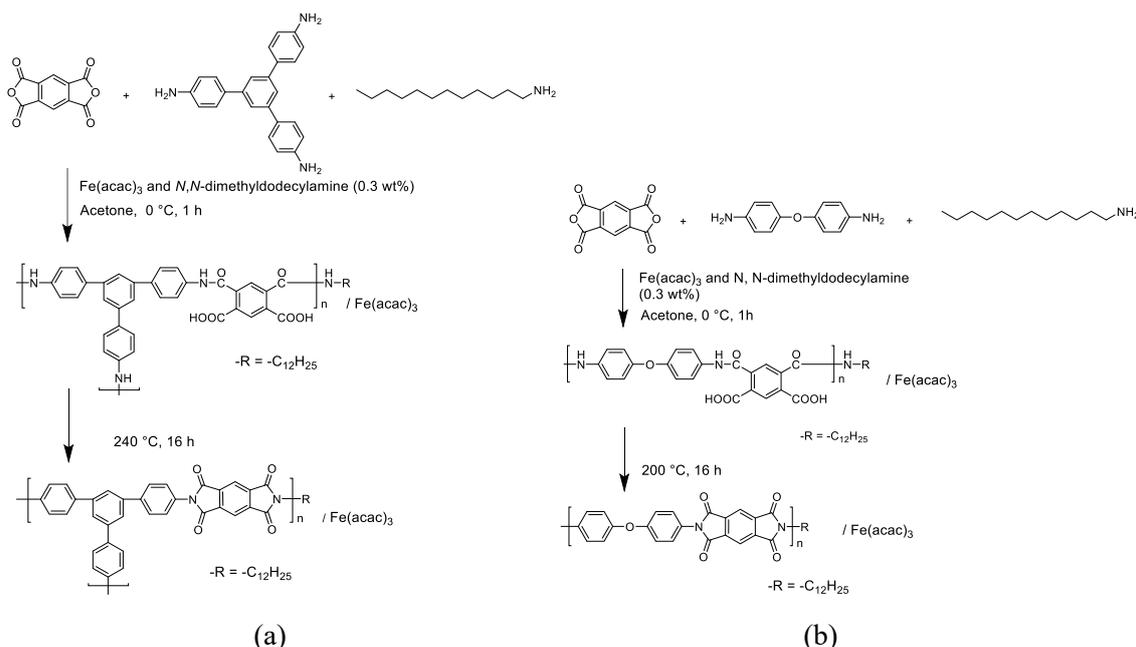
2. 実験

2.1. PI-TAPB(x)の合成

目的のポリイミド微粒子の合成スキームを Scheme 1. (a)に示す. ピロメリット酸二無水物(PMDA), $\text{Fe}(\text{acac})_3$, *N,N*-ジメチルドデシルアミンのアセトン溶液に 1,3,5-(トリス-4-アミノフェニル)ベンゼン (TAPB), ドデシルアミンのアセトン溶液を一気に加えて氷浴中で1時間攪拌した. PMDA 6 mmol に対して TAPB (4-x) mmol, ドデシルアミン 3x mmol ($x = 0 \sim 0.8$)を反応させた. 混合物をエバポレーターで蒸発乾固し, ポリアミド酸を回収した. 回収したポリアミド酸を減圧下 240°Cで16時間熱処理してポリイミド微粒子を得た. 得られたポリイミド微粒子を PI-TAPB(x)と呼称する.

2.2. PI-ODA(y)の合成

目的のポリイミド微粒子の合成スキームを Scheme 1. (b)に示す. ピロメリット酸二無水物(PMDA), $\text{Fe}(\text{acac})_3$, *N,N*-ジメチルドデシルアミンのアセトン溶液に 4,4'-オキシジアニリン (ODA), ドデシルアミンのアセトン溶液を一気に加えて氷浴中で1時間攪拌した. PMDA 6 mmol に対して ODA 6 mmol, ドデシルアミン y mmol ($y = 0, 0.84$)を反応させた. 混合物をエバポレーターで蒸発乾固し, ポリアミド酸を回収した. 回収したポリアミド酸を減圧下 200°Cで16時間熱処理してポリイミド微粒子を得た. 得られたポリイミド微粒子を PI-ODA(y)と呼称する.



Scheme 1. (a) Synthesis of PI-TAPB(x). (b) Synthesis of PI-TAPB(y).

3. 結果と考察

3.1. フーリエ変換赤外分光測定(FT-IR)による PI-TAPB(x)と PI-ODA(y)の評価

PI-TAPB(x)と PI-ODA(y) を FT-IR で評価した. その結果をそれぞれ Fig 2., 3 に示す. 1725 cm^{-1} と 1776 cm^{-1} にイミド基に特徴的なピークが観察され, ポリアミド酸が十分にイミド化されていることが示唆された. また, 2850 cm^{-1} と 2920 cm^{-1} に C-H 振動に特徴的なピークが観察された. これはアルキル鎖に特徴的な吸収ピークであり, この吸収強度は x および y の値の増加に伴って大きくなった. したがって, PI-TAPB(x)お

よび PI-ODA(y)へのアルキル鎖の導入に成功したことが示唆された。

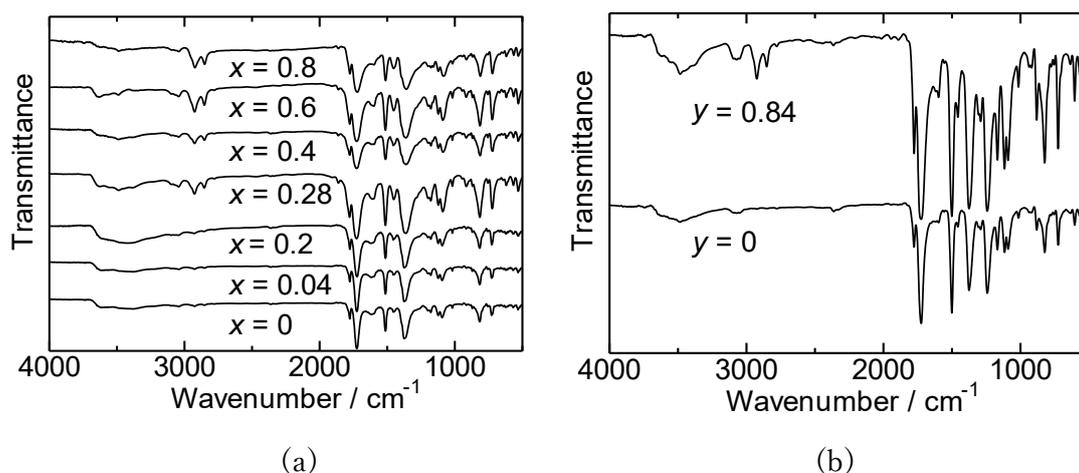


Fig. 2 (a) FT-IR spectra of PI-TAPB(x). (b) FT-IR spectra of PI-ODA(y).

3.2. ポリイミド微粒子の熱分解

PI-TAPB(x)と PI-ODA(y)の熱重量分析測定(TGA)および微分熱重量測定(DTG)を行った。10 °C / min で 900 °C まで昇温を行った。TGA 測定後のサンプルをそれぞれ C-TAPB(x)および C-ODA(y)と呼称する。今回は PI-TAPB(0)と PI-TAPB(0.28)の測定結果のみを Fig. 4, 5 に示す。Fig. 4 から、PI-TAPB(0)の分解は約 300 °C から起こったことが分かる。また、600 °C 付近において炭素化による著しい重量減少がみられた。900 °C までの熱処理における最終的な重量減少は 49 % だった。Fig.5 から、PI-TAPB(0.28)は DTG 曲線の 500 °C 付近における重量減少を除いて、PI-TAPB(0)とほとんど同様の結果を示したことが分かる。500 °C 付近における重量減少は、PI-TAPB(0)の結果には見られなかったことからアルキル鎖の分解によるものと示唆される。

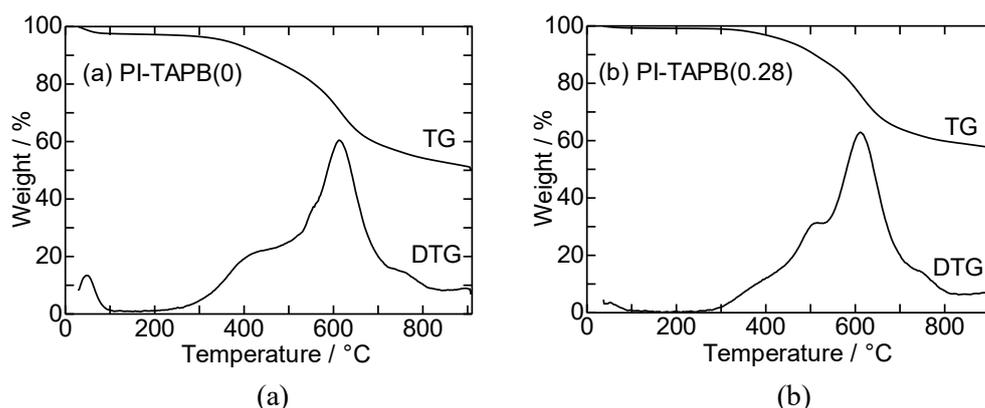


Fig. 3. TGA curves and their differentials for (a) PI-TAPB(0) and (b) PI-TAPB(0.28).

3.2. 電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)によるポリイミド微粒子および炭素微粒子の観察

得られたポリイミド微粒子 PI-TAPB(x)および PI-ODA(y)と、TGA 測定後のサンプル

ル C-TAPB(x)および C-ODA(y)を FE-SEM で観察した。観察像を Fig. 6 に示す。PI-TAPB(0)では粒径 100 nm 以上の均一な粒子が観察された。PI-TAPB(x)(x = 0.04~0.6)では 100 nm 以下の均一な粒子が観察された。しかし、PI-TAPB(0.8)は制御されたモルフォロジーを示さなかった。

また、PI-ODA(0)と PI-ODA(0.84)の観察像を比較すると、微粒子の粒径の差異がほとんど見られなかった。これは、末端封止剤であるドデシルアミンの影響が PI-TAPB(x)に対してのみ現れたことを示唆している。すなわち、トリアミンモノマー TAPB から合成されている PI-TAPB(x)は PI-ODA(y)と比較して末端の数が多いため、末端に導入されたドデシルアミンの効果が現れたのだと考えられる。したがって、Fig. 1 に示したように、ドデシルアミンは沈殿重合系においてポリマー/溶媒界面の安定化に貢献していることが示唆される。

PI-TAPB(x)と C-TAPB(x), PI-ODA(y)と C-ODA(y)の観察像をそれぞれ比較すると、TGA 測定後も微粒子は均一な球形を保っており、融着現象は見られなかった。すなわち、作製したポリイミド微粒子は 900 °C まで融着することなく微粒子状炭素へ変換できることが明らかとなった。

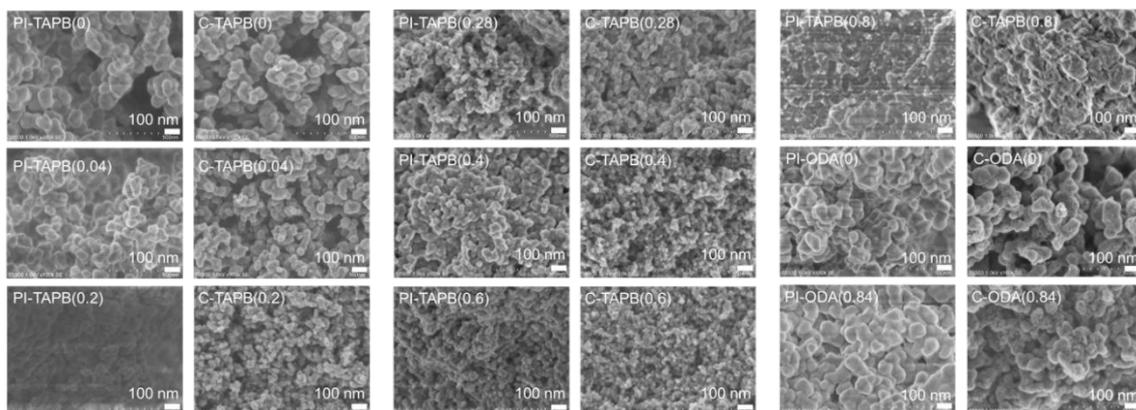


Fig. 4. FE-SEM images of PI-TAPB(x), C-TAPB(x), PI-ODA(y), and C-ODA(y) (x = 0~0.8, y = 0, 0.84).

4. 結論

沈殿重合法を用いて、最小で直径 30 nm 程度の粒径を有し、極めて高い耐熱性を有するポリイミド微粒子の作製に成功した。ポリイミド微粒子の粒径は、ポリマー末端にアルキル鎖を導入することで制御できることが判明した。

5. 参考文献

- [1] Y. Nabae *et al.*, *Sci. Rep.*, **6**, 23276 (2016)
- [2] Y. Nabae *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 1400 (2014).