

トリフルオロメチル基を有するポリイミドを炭素の原料とした 新規電極材料の開発

(久留米高専)

○宮崎大季・片山修嘉・我部篤

(久留米工業大学)

津田祐輔

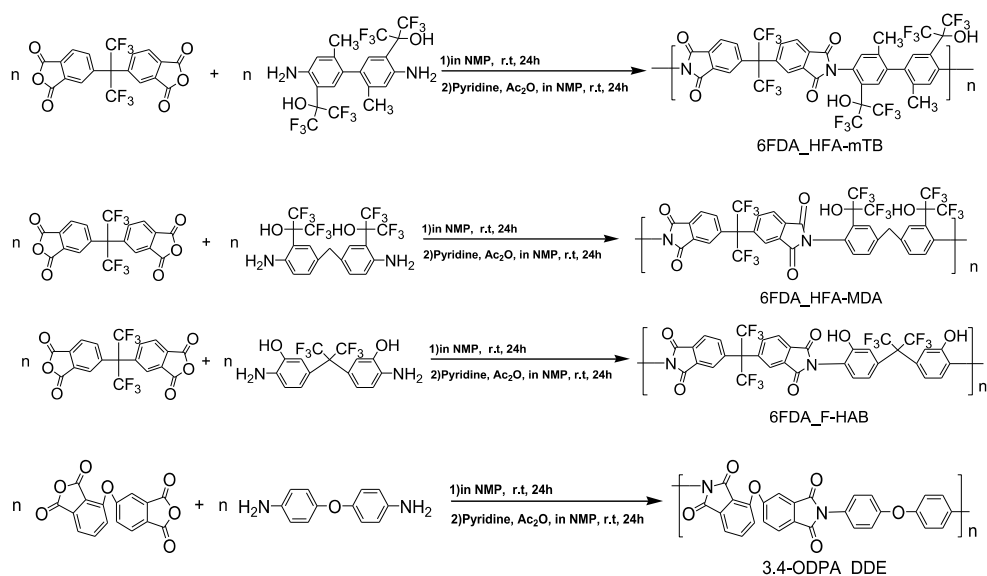
Abstract: Four types of polyimide containing different amount of trifluoromethyl group are synthesized and heat treated in N₂ at different temperatures to obtain polyimide derived carbons. The prepared carbons are characterized in terms of surface chemistry, porous textures and electrochemical properties. The carbons obtained from the polyimide with large amount of trifluoromethyl group demonstrate the high capacitance value of 112.7 F/g. The amount and locations of trifluoromethyl group on polyimide are key factors developing the porous textures of polyimide derived carbons.

1, 緒言

充電・放電を繰り返して使う蓄電デバイスとして、リチウムイオン電池や高速な充放電に特化した用途で利用される電気二重層キャパシタがあげられる。電気二重層キャパシタは、電極表面上でのイオンあるいは溶媒和イオンの電気化学吸脱着現象を利用したデバイスである。そのため高い静電容量を得るためには、導電性も有する活性炭等の比表面積の大きな多孔質炭素が一般的に用いられている [1]。本研究では、炭素前駆体として平面性や配向性に優れ短時間に合成が可能であり、電気化学性能を向上させると考えられている窒素やフッ素をはじめとした異元素の含有率も高いポリイミドを選択し炭素化を行った。得られた炭素の静電容量を測定することで、各種電気化学触媒に応用が期待される炭素の前駆体としてのポリイミドの評価を行った。

2, 実験

芳香族テトラカルボン酸二無水物として 6FDA と 3,4-ODPA_DDE, 芳香族ジアミンに HFA-mTB, HFA-MDA, F-HAB と DDE を選択しポリイミドの合成を行った。最初に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを、非プロトン性のアミド系極性溶媒である NMP に入れ 24 時間攪拌を行った。攪拌後にイミド化剤として無水酢酸とピリジンを追加し再度 24 時間攪拌した。得られた溶液をメタノール沈澱させ、沈殿物を吸引濾過で採取し真空乾燥にてポリイミドを得た [2]。トリフルオロメチル基を有しているポリイミドとして 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_FHAB, 更にトリフルオロメチル基を有していないポリイミドとして 3,4-ODPA_DDE を調製した (Scheme 1)。合成したポリイミドは窒素雰囲気下にて熱重量分析 (TGA) 及び微分熱重量 (DTG) 解析することで熱分解挙動を評価した。ポリイミドは窒素雰囲気下において 550 °C~1000 °Cにて 1 h 熱処理を行うことで炭素化した。炭素化温度 X °Cの条件の時、調製ポリイミド名_X °Cとして試料名は決定した。炭素化に伴う細孔構造の発達は X 線回折 (XRD) とラマン分光法にて評価した。6FDA_F-HAB_1000 °Cは-196 °Cでの窒素吸脱着測定により BET 比表面積を算出した。得られた炭素の静電容量は 3 極式電気化学装置にて評価した。乳鉢ですり潰した炭素粉末試料 1.5 mg に蒸留水 1200 µl, イソプロピルアルコール 300 µl とナフィオン 6.4 µl を混合させた後に 5 分間超音波攪拌することでインクを調製した。得られたインク 10 µl を作用電極であるグラッシーカーボン上にデポジットして風乾させ、0.5 M の H₂SO₄ を電解液としてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。比表面積が既知の活性炭 MSC30 (3000 m²/g) と Shirasagi (1000 m²/g), 及び炭化処理をしていないポリイミドもリファレンスとして CV 測定を行った。



Scheme 1. Synthesis of 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_HAB and 3,4-ODPA_DDE.

3. 結果と考察

6FDA_HFA-mTB、6FDA_HFA-MDA、6FDA_F-HAB 及び 3,4-ODPA_DDE の TGA と DTG 結果を Figure 1(a)に、6FDA_HFA-MDA から得られた炭素試料の XRD 測定結果を Figure 1(b)示す。トリフルオロメチル基を有するポリイミドは 400 °C付近と 550 °C付近で急激な重量減少がみられた。これらはトリフルオロメチル基や、イミド環の切断に起因した熱分解による重量減少であると推察される [3]。調製したポリイミドの 1000 °Cでの炭素化収率は約 40 %であり高い収率であった。Figure 1(b)より炭素化温度を高くするにつれて、炭素の(002)面と(10)面の発達も確認された。その他のポリイミドより得られた炭素についても同様の結果が得られている。

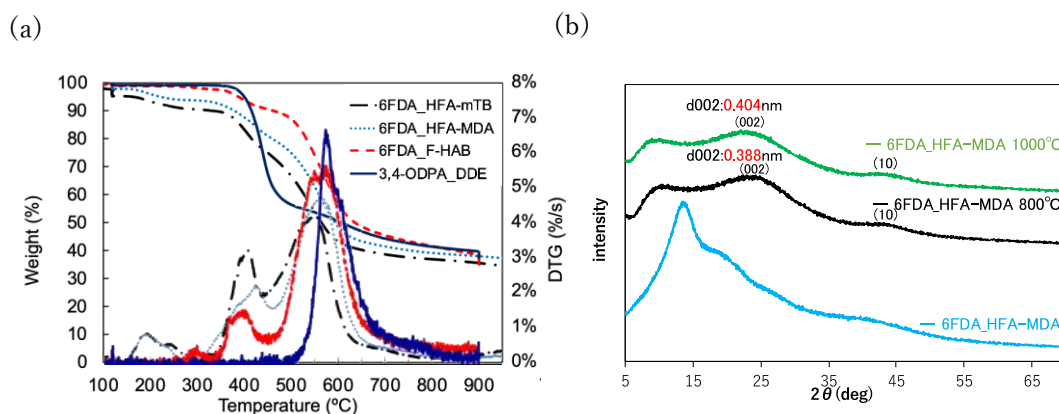


Figure 1. Thermogravimetric analysis and DTG curves for 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_F-HAB and 3,4-ODPA_DDE under nitrogen (a) and XRD patterns of 6FDA_HFA-MDA based carbons (b).

Figure 2 に 6FDA/F-HAB_1000°C の窒素吸着等温線を示す。窒素単層吸着は、低相対圧($p/p_0 < 0.1$)でマイクロポア内にて起こり、吸着等温線は鋭い傾きを示す。その後、マイクロポアが吸着物で満たされると等温線に平坦な領域が出現する。Figure 2 の吸着等温線は低相対圧域での傾きが非常に大きく、その後、吸着量がほぼ一定になることから、6FDA_F-HAB_1000°C は細孔径が均一で極めてマイクロポーラスな炭素であると考えられる。算出した BET 比表面積は 987.4 m²/g であり

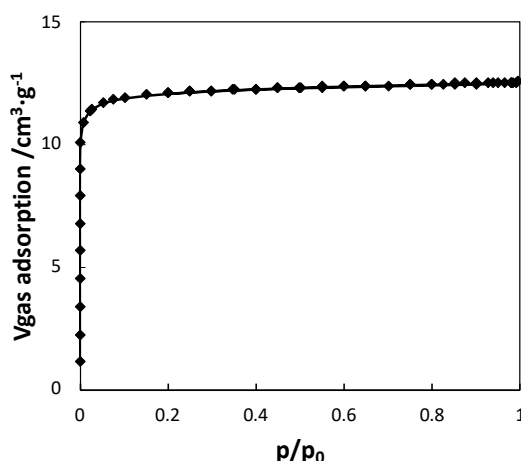


Figure 2. N₂ adsorption/desorption isotherm at -196 °C for 6FDA_F-HAB_1000 °C.

等温線の概形による IUPAC の分類では I 型に分類される。トリフルオロメチル基を有するポリイミドから得られる炭素は細孔構造の発達が良好であるため [3], トリフルオロメチル基を有している 6FDA/F-HAB は比表面積や細孔容積が大きい炭素となったと考えられる。

Figure 3 に調製した炭素試料のボルタモグラムを示す。また Table 1 に得られたボルタモグラムから算出した静電容量の値をまとめた。6FDA_HFA-mTB と 6FDA_HFA-MDA 及び 6FDA_FHAB については炭化温度が上がるごとに静電容量も大きくなっており、炭化温度が 1000 °C において 3 試料とも 60 F/g 以上と非常に高い静電容量を示した。6FDA_HFA-MDA_1000°C に関しては MSC30 と匹敵する静電容量を示している。

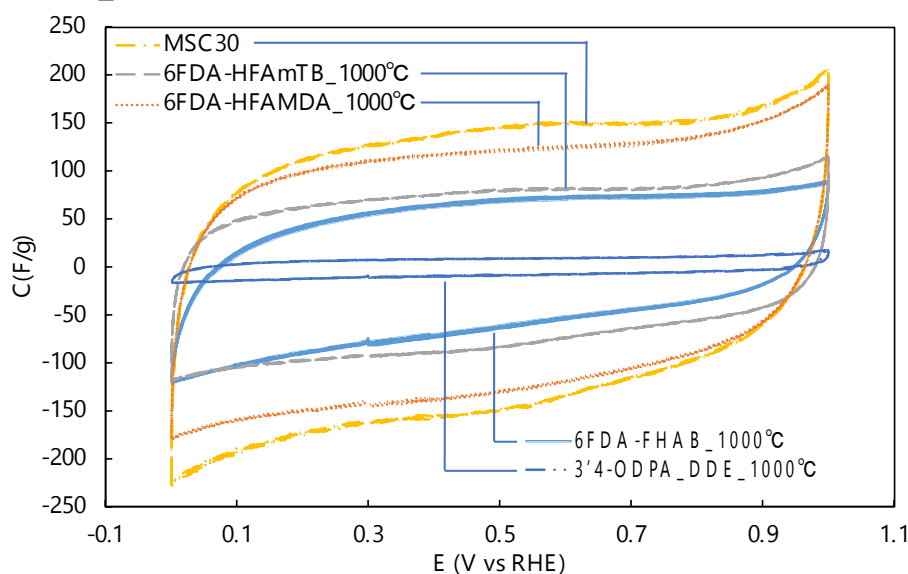


Figure 3. Steady state cyclic voltammograms for 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_F-HAB, 3,4-ODPA_DDE and MSC30 in deoxygenated, 0.5 M H₂SO₄ solution at 50 mV/sec respectively.

一方, 3,4-ODPA_DDE_1000°Cについては8 F/g と非常に小さい値である。炭素化していない 6FDA_HFA-mTB については導電性や多孔質な構造を有していないため, 得られた静電容量は0 F/g となったと考えられる。XRD 回折および Raman 分光解析より炭化試料の結晶, 欠陥構造には大きな違いは観察されなかった。静電容量は比表面積をはじめとした細孔特性によって大きく変化するため, これらの結果はトリフルオロメチル基が細孔の発達に関わっていることを示唆している。6FDA_HFA-mTB と 6FDA_HFA-MDA は 6FDA_FHAB に比べて有しているトリフルオロメチル基も多く静電容量も大きい値を示した。更に 6FDA_HFA-mTB と 6FDA_HFA-MDA は有しているトリフルオロメチル基の数は同じであるが静電容量には大きな違いがあったことから, トリフルオロメチル基の結合位置の違いも炭素の細孔構造の発達に影響を与えていることを示唆している。

Table 1. Double layer capacitance values of the prepared carbons, MSC 30 and shirasagi.

Sample	Temperature(°C)	Cg(F/g)			
		not HT	550°C	800°C	1000°C
6FDA_HFA-mTB		0	32.4	45.2	74.2
6FDA_HFA-MDA		nd	48.6	56.2	112.7
6FDA_F-HAB		nd	9.9	61.3	62.6
3,4-ODPA_DDE		nd	nd	nd	8.0
MSC30		131	nd	nd	nd
shirasagi		58.6	nd	nd	nd

nd = not determined

4, 結論

トリフルオロメチル基の含有量及び結合位置が異なるポリイミドである 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_FHAB の合成に成功し, 不活性ガス雰囲気下で熱処理することで高い収率で炭素を得ることに成功した。トリフルオロメチル基を有するポリイミドは非常に高い静電容量を示した。6FDA_HFA-MDA_1000°Cは MSC30 の静電容量と匹敵する値を示した。静電容量は比表面積をはじめとした細孔特性によって大きく変化するため, 炭素前駆体であるポリイミドに含有しているトリフルオロメチル基の量と結合位置が炭素の細孔発達に大きく関与していることを見出した。

5, 参考文献

- [1] Atsushi Gabe et al., *In Hybrid Polymer Composite Materials*, (2017), 173-209.
- [2] Yusuke Tsuda et al., *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 31 (2019), 587-592.
- [3] Naoto Ohta et al., *Carbon*, **46** (2008), 1350-1357.

謝辞

ジアミンモノマー : HFA-mTB 及び HFA-MDA をご提供頂きましたセントラル硝子(株)に深く感謝いたします。本研究の一部はマツダ財団及び宇流麻学術研究助成基金からの助成金によって遂行されました。