

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04828

研究課題名（和文）ミクロ相分離構造を内包したポリイミド微粒子の創生、炭素化、および電極触媒への展開

研究課題名（英文）Design, Synthesis, Carbonization and Use in Electrocatalysis of Polyimide Nano-Particles Involving Microphase Separated Structures

研究代表者

難波江 裕太（Nabae, Yuta）

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：40514881

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、「物質移動を伴う多孔質材料の応用では、形状が丸いことの意義がこれまで軽視されていたのではないか、そして丸い粒子形状を志向した多孔質材料の研究をもっと推進するべきではないか？」と考え、ミクロ相分離構造を内包したポリイミド微粒子の作製法を確立することを目指し、モノマーの設計と微粒子化法の検討に取り組んだ。その結果、芳香族ユニットと脂肪族ユニットから成るマルチブロックポリイミドを沈殿重合法によって合成すると、ミクロ相分離構造を内包したポリイミド微粒子が作製できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、「物質移動を伴う多孔質材料の応用では、形状が丸いことの意義がこれまで軽視されていたのではないか、そして丸い粒子形状を志向した多孔質材料の研究をもっと推進するべきではないか？」との仮説に基づき、丸い形状を有し、かつ物質移動に有利なメソ細孔を多く有する多孔質材料の創生を目指した。本研究により係る材料の合成法が確立されたので、今後様々な機能性材料の開発が促進されると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study hypothesized that the importance of spherical porous materials had been underestimated. Therefore, it focused on the development of methodology for fabricating spherical and porous polyimides and their carbonized products. We have clarified that some multi-block polyimides consisting of aliphatic and aromatic units are good precursors for the targeted carbon materials.

研究分野：触媒化学、電気化学、高分子合成

キーワード：ミクロ相分離構造 微粒子 メソポーラスカーボン 電極触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリイミドは、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応用されてきたが、ポリイミドによるマイクロ相分離構造の発現に関する研究は極めて少なかった。それはポリイミドが逐次重合によって合成され、分子量が精密に制御されたジブロック共重合体などを得ることが難しいからである。一方、剛直なオリゴマーを、柔軟なシロキサン骨格などで連結した、マルチブロック型のポリイミドの合成や相分離挙動は過去に研究されていた。

本研究の開始時点までに申請者は、非白金触媒による酸素還元反応を研究してきた。沈殿重合法によって得たポリイミド微粒子を炭素化し、燃料電池用非白金触媒として世界最高レベルの触媒活性を達成した。一方メソポーラス構造を導入した炭素材料の作製と触媒評価も検討したが、こちらは期待したほどの触媒活性を見いだせなかった。前者ではおそらく微粒子形状が奏功し、反応気質の移動が促進されているのではないかと考えた。一方後者では、大きかったり角ばったりした粒子は反応気質が大きく回り込む必要があり、物質移動に適していなかったのだと考えた。そこで本研究では、「物質移動を伴う多孔質材料の応用では、形状が丸いことの意義がこれまで軽視されていたのではないかと、そして丸い粒子形状を志向した多孔質材料の研究をもっと推進するべきではないか？」と考えた。

2. 研究の目的

本研究では以下の3点を目的とした。

- ・剛直鎖と柔軟鎖からなるマルチブロック型ポリイミドのバルクサンプルについて、マイクロ相分離挙動を明らかにする。
- ・上記ポリマーに対して沈殿重合法や再沈殿法を適用し、ミク相分離構造を内包したポリイミド微粒子を作製する。
- ・上記微粒子を熱処理によって炭素化し、含窒素メソポーラスカーボンとし、細孔構造と粒子形状が電極触媒作用の及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

種々のテトラカルボン酸二無水物とジアミンを設計・合成し、これを均一系重合反応に供した。得られたポリマー溶液を適切な環境下で乾燥し、バルクサンプルとした。このバルクサンプルを小角X線散乱(SAXS)、広角X線回折(WAXS)、および各種電子顕微鏡(TEM, FE-SEM)で観察し、バルクサンプルが形成するマイクロ相分離構造を調べた。

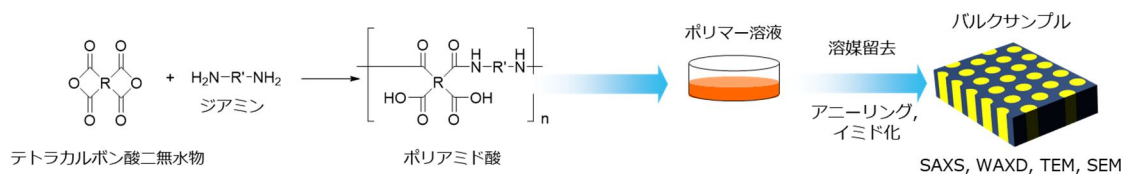


図1. バルクサンプルの作製と評価

次に、ポリマーの微粒子化法を検討した(図2)。微粒子化には再沈殿法と沈殿重合法の2種類を用いた。再沈殿法の条件検討では、マルチブロックポリイミドに先立ち、ポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)を方成分として含む、ジブロック共重合体の微粒子化も検討した。

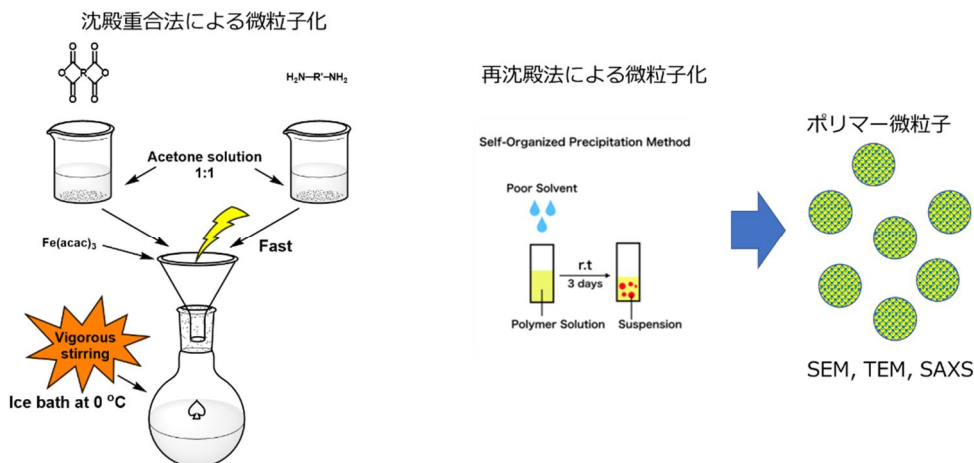


図2. 微粒子化法の概念図

4. 研究成果

図1に示す要領で、種々のテトラカルボン酸二無水物とジアミンからバルクサンプルを作製し、形成されるミクロ相分離構造を調べたところ、いくつかのバルクサンプルで、分子鎖間の相互作用に起因した高次構造の形成が確認された。

次に微粒化法を検討した。まず再沈殿法を検討した。P2VP を方成分として含むジブロック共重合体の微粒化を検討したところ、図3に示すようなゴルフボールに似た形状のポリマー微粒子を得ることに成功した。しかし同様の方法をマルチブロックポリイミドに適用することを試みたところ、適切な再沈殿溶媒を見出すには至らなかった。

次に沈殿重合法による微粒化を検討した。まず、一般的なポリイミド前駆体を用いて、重合条件を検討したところ、図4に示すように粒子径が制御されたポリイミド微粒子を得ることに成功した。この検討で得られた知見を活かし、マルチブロックポリイミドの沈殿重合を検討したところ、フラワー状の形状を有するポリイミド微粒子の作製に成功した。

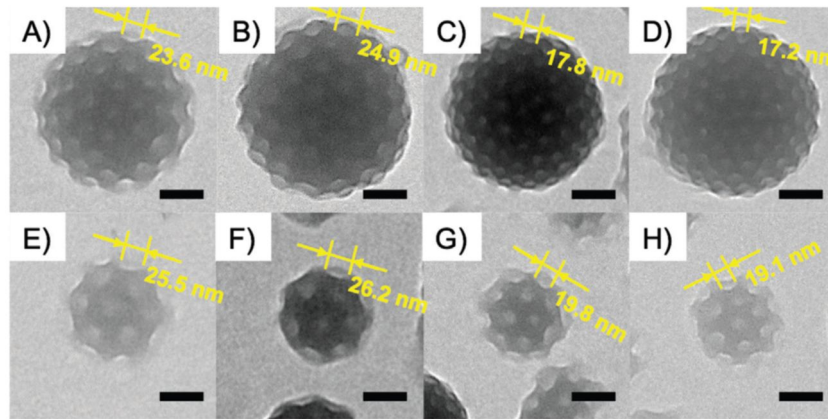


図3. 再沈殿法によって作製したミクロ相分離構造を内包したポリマー微粒子¹

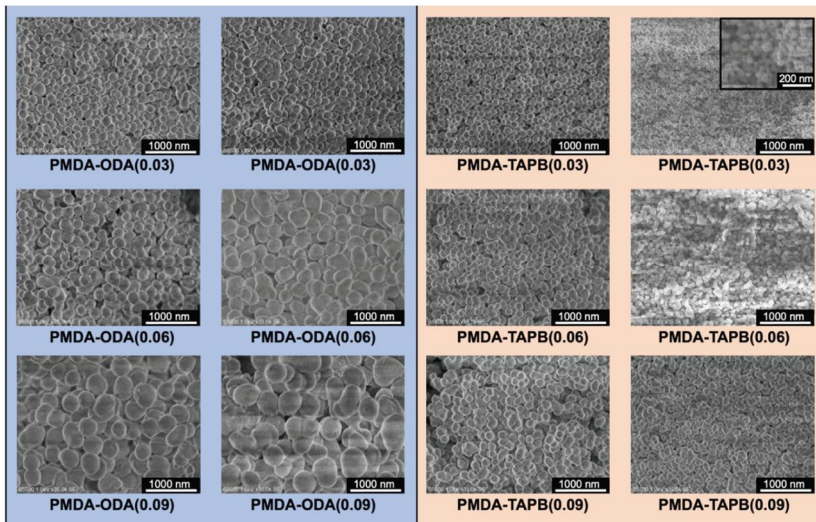


図4. 沈殿重合法によって作製したポリイミド微粒子²

上記の手法で作製したフラワー状のポリイミド微粒子について、熱処理による炭素化を試みたところ、900 °Cでの熱処理により、フラワー状の形状を保持したまま炭素化可能であることが分かった。

このようにしてミクロ相分離構造を内包した前駆体を用いて作製したメソポーラスカーボンについて、いくつかの試料で電極触媒活性を評価した。その結果一部の含素メソポーラスカーボンが、酸素の2電子還元に対する触媒活性を示すことが明らかとなった。

文献

1 L. Tong, Y. Nabae, T. Hirai, H. Yabu and T. Hayakawa, *Macromol. Chem. Phys.*, 2023, **224**, 2370019.

2 S. Kuretani, Y. Nabae and T. Hayakawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2022, **35**, 271–276.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tong Liang, Nabae Yuta, Hirai Tomoyasu, Yabu Hiroshi, Hayakawa Teruaki	4. 巻 224
2. 論文標題 Creation of Thermal Response Ordered Mesostructure Polymer Particles Using Diblock Copolymers via 3D Confined Self Assembly	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2200402
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/macp.202200402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kuretani Satoshi, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 35
2. 論文標題 Fabrication of Polyimide Nano-Particles by Precipitation Polymerization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 271 ~ 276
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.35.271	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Erina, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 35
2. 論文標題 Synthesis and Higher-order Structural Characterization of Polyimides Containing Chain-length-controlled Polysiloxanes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 265 ~ 270
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.35.265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 前田颯, 難波江裕太, 早川晃鏡
2. 発表標題 ブロック鎖長に分布をもたないブロック共重合型ポリイミドの創成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Maeda, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Synthesis of Block-Copolymerized Polyimide with No Distribution of Block-Chain Lengths
3. 学会等名 Polycondensation 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田颯, 難波江裕太, 早川晃鏡
2. 発表標題 ブロック鎖長に分布をもたない剛直・柔軟マルチブロックポリイミドの創成
3. 学会等名 第30回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田絵里菜・難波江裕太・早川晃鏡
2. 発表標題 Synthesis and Higher-order Structural Characterization of Polyimides Containing Chain-length-controlled Polysiloxanes
3. 学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田絵里菜・前田颯・難波江裕太・早川晃鏡
2. 発表標題 鎖長制御されたポリシロキサン含有ポリイミドの合成および高次構造解析
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田絵里菜・前田颯・難波江裕太・早川晃鏡
2. 発表標題 Synthesis and Higher-order Structural Characterization of Polyimides Containing Polysiloxane with Controlled Chain Lengths
3. 学会等名 Polycondensation 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田絵里菜・前田颯・難波江裕太・早川晃鏡
2. 発表標題 鎖長を制御したポリシロキサン含有ポリイミドの合成と高次構造解析
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第12回 CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田絵里菜・前田颯・難波江裕太・早川晃鏡
2. 発表標題 鎖長を制御したポリシロキサンを含むポリイミドの合成および高次構造解析
3. 学会等名 第30回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田絵里菜 難波江裕太 早川晃鏡
2. 発表標題 鎖長制御されたポリシロキサンを含むポリイミドの合成
3. 学会等名 日本ポリイミド・芳香族系高分子会議
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 難波江裕太、早川晃鏡	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 566
3. 書名 ポリイミドの高機能設計と応用技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

難波江研究室ホームページ http://www.hayakawa.op.titech.ac.jp/nabae/index.html

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------