

Title	高プロトン伝導性スルホン化ポリイミド薄膜におけるリオトロピック液晶性、組織構造と圧力応答性
Author(s)	姚, 禹
Citation	
Issue Date	2023-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18441
Rights	
Description	Supervisor:長尾 祐樹, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	Yuze YAO		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 565 号		
学位授与年月日	令和 5 年 3 月 24 日		
論文題目	Lyotropic Liquid Crystalline Property, Organized Structure and Pressure Response in Highly Proton-Conductive Sulfonated Polyimide Thin Films		
論文審査委員	長尾祐樹	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	松見紀佳	同	教授
	松村和明	同	教授
	都英次郎	同	准教授
	一川尚広	東京農工大学	准教授

論文の内容の要旨

The catalyst layer (LC) is an important part of the polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), where the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions (ORR) take place. Therefore, the efficiency of the LC has a profound effect on the performance of PEMFCs. The CL is a multi-scale composite structure composed of platinum group metal catalysts, carbon supports, ionomer materials and pores. The ionomers are used as binder and proton conduction network, carbon supports are applied to electron conduction, and pores provide mass transport channels for reactants and products. Studies have shown that the ionomer coverage on the catalyst particles decreases the ORR activity and increases the difficulty of oxygen diffusion to Pt surface, which seriously affects cell performance. Although reducing the thickness of the ionomer coating layer can effectively solve this problem, it will cause inhomogeneous distribution of ionomers and low proton transport efficiency. Hence, it is necessary to develop ionomer thin film materials with high proton conductivity.

After decades of research, designing polymers with efficient proton transport channels based on well-defined phase segregation is a basic principle for development of high-performance proton-conducting materials. The alkyl-sulfonated polyimides (ASPIs) are a kind of high proton-conducting materials that can form ordered structure under humidified conditions driven by lyotropic liquid crystalline (LC) properties. Previous studies have systematically explored the lyotropic LC properties of fully aromatic ASPIs. However, the reports on sulfonated semi-alicyclic polyimides are still

rare. Therefore, this study mainly focused on exploring the influence of semi-alicyclic structure on the ordered structure driven by lyotropic LC properties and proton conductivity of ASPI thin films. In addition, the potential of ASPIs as pressure-sensitive materials was explored.

Firstly, a sulfonated semi-alicyclic polyimide (BSPA-BOEDA) with a dienophile structure in backbone was newly synthesized. A facile cross-linking reaction was carried out via Fe³⁺-catalyzed Diels–Alder (D-A) reaction between BSPA-BOEDA and silica nanoparticles modified by (3-cyclopentadienylpropyl) triethoxysilane (CPTS). Compared with BSPA-BOEDA, the cross-linked BSPA-BPEDA-NPs membrane and thin film showed better stability in water. Because of the nonlinear molecular conformation of neither BSPA-BOEDA nor BSPA-BPEDA-NPs can form well-defined ordered structures but only form phase separation. The proton conductivity of BSPA-BPEDA-NPs thin film is lower than that of BSPA-BOEDA thin film due to the cross-linking, reaching maxima value of 0.01 and 0.04 S cm⁻¹ at 25 °C and 95% RH, respectively.

Secondly, a sulfonated semi-alicyclic oligoimide (BSPA-CPDA) with a linear molecular conformation was newly synthesized. Benefiting from this conformation, the BSPA-CPDA thin film forms a lamellar structure similar to that of fully aromatic alkyl sulfonated polyimides driven by lyotropic liquid crystal properties, even the molecular weight is significantly lower. The BSPA-CPDA thin film exhibits a high proton conductivity of 0.2 S cm⁻¹ at 25 °C and 95% RH, which is the highest value among reported alkyl sulfonated polyimides with comparable molecular weight.

Finally, the basic pressure sensitivity of three ASPIs (ASPI-1, ASPI-2 and APOS-PMDA) was investigated. The results show that ASPI-1 has no pressure sensitivity, while ASPI-2 and APOS-PMDA show reproducible pressure sensitivity under humidified conditions. Particularly, the resistance of ASPI-2 thin film increases linearly with increasing the pressure between 0.1 and 0.2 MPa and the calculated sensitivity is 24 MPa⁻¹.

Keyword: Sulfonated imide ionomer, Proton-conductive thin film, Lyotropic liquid crystal, Pressure sensor

論文審査の結果の要旨

本論文では、新規スルホン化ポリイミド高分子電解質の合成および組織構造とプロトン伝導性の相関を明らかにし、課題であった高分子の耐水化および、組織構造を形成する分子デザインのコンセプトを拡張し、さらにプロトン伝導性の圧力応答を新たに見出した。これらの発見は、組織構造を有する高分子電解質におけるマテリアルデザインの高度化や新しい応用分野を切り拓いたと言える。

第2章では、高分子合成後にクロスリンク可能なスルホン化ポリイミドを合成し、 0.04 S cm^{-1} と比較的高いプロトン伝導度を明らかにした。得られた高分子を組織化させながら機能性シリカナノ粒子とクロスリンクする方法を開発し、課題であった燃料電池のアイオノマー材料に必要な耐水性を獲得した。

第3章では、半脂環式主鎖を有するスルホン化ポリイミドにおいて、組織構造と高いプロトン伝導性を両立する新たな分子デザインを見出した。これまでに、平面性が弱い脂環式主鎖を導入すると、特に高分子の分子量が数万と低い場合、組織構造を得ることができていなかった。本章では DFT 計算を用いて脂環式主鎖で平面性が先行研究よりも高い分子デザインを検討し、その脂環式主鎖を有するスルホン化ポリイミドを新規に合成し、湿度制御下におけるプロトン伝導度測定、斜入射 X 線散乱 (GI-XRD)、水晶振動子マイクロバランス (QCM) および赤外分光測定等から、組織構造や水分子およびプロトン伝導性に関する評価を行った。その結果、平均分子量が 1 万に満たない条件においても組織構造を形成し、 0.2 S cm^{-1} と高いプロトン伝導性を示す材料を得ることができ、組織構造と高プロトン伝導性を両立する新たな分子デザインを見出すことができた。

第4章では、スルホン化ポリイミドにおいて、プロトン伝導性の圧力応答を新たに見出した。ヒトの触覚のように外場刺激を受けることで組織構造が変化し、その構造変化によってイオン伝導性が制御されるメカニズムを合成材料に応用することは、課題が多い。本章では含水によりラメラ構造を示すスルホン化ポリイミドに圧力を加えることでナノ構造を変化させ、その構造変化によりイオン伝導性を制御する仮説を立てた。インピーダンス用セルを 5 度にわたり改良し、温湿度制御下でイオン伝導度の圧力依存性を再現性良く測定可能にした。スルホン化ポリイミドの構造によってイオン伝導度の圧力応答性が全く異なること、 0.1 MPa レンジでの感度が従来の材料と比べて 1 桁高い 24 MPa^{-1} を示す特徴を明らかにした。この発見は、人工的に合成した組織構造による触力覚センシングへの道を切り開いたと言える。

以上、本論文は高分子電解質について新しい知見を与えたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値のあるものとして認めた。