

## 高プロトン伝導性ポリイミド薄膜の配向構造解析

利用者：<sup>a</sup>北陸先端大学 長尾祐樹<sup>a</sup>  
 研究支援者：名古屋大学 永野修作, 原 光生

## 【研究目的】

燃料電池に用いられるプロトン伝導性高分子膜は、高い伝導性と化学的安定性が必要であるため、新たな材料開発が求められています。これまでの研究対象は、Nafion®をはじめとするアモルファスポリマーが主流でしたが、近年、分子の組織構造制御がプロトン伝導度の向上に大きく寄与することが明らかになってきています。本研究では、規則性の高い平面構造を持つプロトン伝導性ポリイミド化合物を分子設計し、プロトン伝導性と分子組織構造の相関を解明することを目指しました。

## 【成果】

アルキルスルホン化ポリイミド(図1挿入図, ポリイミド-1)のバルクペレットと薄膜面内方向のプロトン伝導特性を交流インピーダンス法を用いて測定し、薄膜面内方向のプロトン伝導性がバルクに比較して高い値となり、Nafion®に匹敵する伝導性となることを見いだしました(図1)。この高い伝導性のメカニズムを明らかにするため、ナノテクプラットフォームの支援を受け、湿度制御下の *in-situ* 斜入射X線散乱測定(GI-SAXS)を遂行しました(図2)。その結果、薄膜では、基板に平行なラメラ構造が形成され、その規則性および層間隔が吸湿とともに増加することを突きとめました。よって、薄膜の高いプロトン伝導性は、高湿度下のラメラ層間隔の増大と配向秩序の向上によるプロトン伝導パスの拡張に起因し、分子組織構造が高プロトン伝導材料設計に重要であることを明らかにしました。本成果は、イギリス王立化学会誌 *J. Mater. Chem. A* および電気化学会誌 *Electrochemistry* に発表されました。

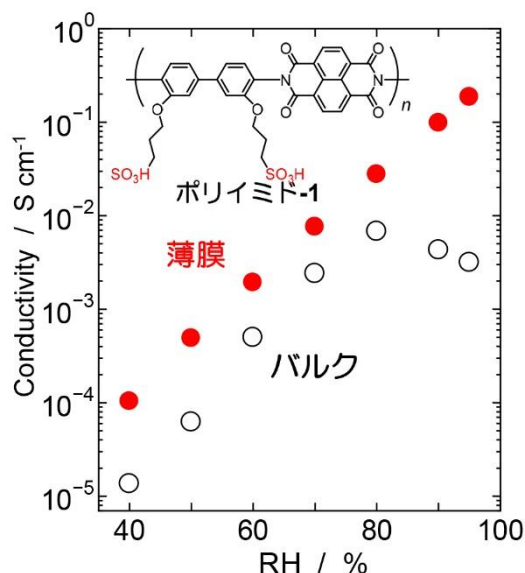


図1 アルキルスルホン化ポリイミドのバルクと薄膜のプロトン伝導度

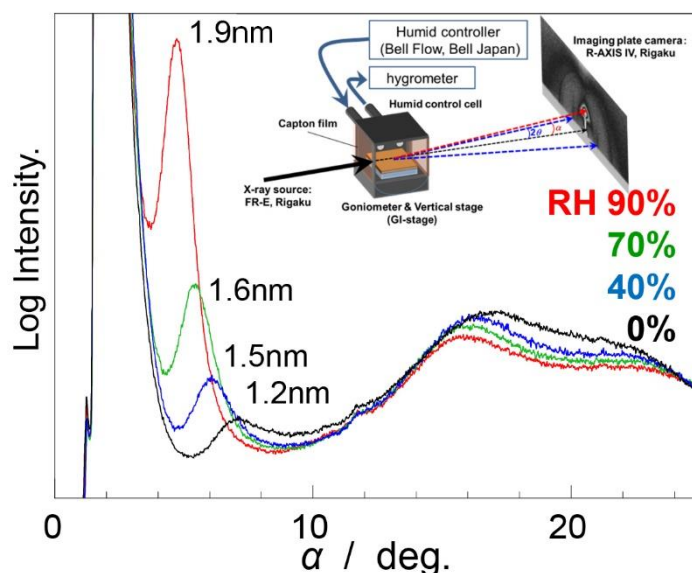


図2 ポリイミド-1薄膜の面外方向の散乱プロファイル (挿入図：湿度制御 *in-situ* GI-SAXS測定)

## 【支援実施機関からのコメント】

競争の激しい分野で鍵となる薄膜構造解析の速やかな支援を行うことができました。利用者との本測定や高分子物性に関するノウハウの共有が円滑に行えたことが、幸いしたと考えております。

## 【参考文献】

- [1] K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao, Proton conductivity enhancement in oriented, sulfonated polyimide thin films, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6895 - 6903 (2014).
- [2] K. Krishnan, T. Yamada, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, K. Otsubo, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, Y. Nagao, Influence of Confined Polymer Structure on Proton Transport Property in Sulfonated Polyimide Thin Films, *Electrochemistry*, **82(10)**, 865 - 869 (2014).