

Title	アニオン交換薄膜における含水とアニオン伝導特性
Author(s)	王, 芳芳
Citation	
Issue Date	2022-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18144
Rights	
Description	Supervisor:長尾 祐樹, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	WANG, Fangfang
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 545 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 4 年 9 月 22 日
論 文 題 目	Hydration and Anion Conductive Properties of Anion Exchange Thin Films
論 文 審 査 委 員	主査 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
	宮武健治 山梨大学 教授

論文の内容の要旨

Anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) provides the advantages of lower cost due to the possible utilization of non-noble metal catalysts and faster oxygen reduction reaction kinetics under alkaline conditions. Anion exchange thin films serve as binders and ion conduction channels in the triple-phase interface, which is related to the electrochemical performance of AEMFC. Hence, the investigation of anion exchange thin film is important. This research is mainly focused on the hydration and anion conduction properties of anion exchange thin films, especially the properties of OH⁻ form thin films.

Firstly, in situ OH⁻ conductivity and quartz crystal microbalance (QCM) measurements were newly established to investigate the OH⁻ conductivity and water uptake of thin films under a CO₂-free atmosphere. Poly[(9,9-bis(6'-(N,N,N-trimethylammonium)-hexyl)fluorene)-alt-(1,4-benzene)] (PFB-TMA) was chosen as a model anion conductive polymer. At 25 °C under 95% relative humidity (RH), the OH⁻ conductivity of 273 nm-thick PFB-TMA-OH thin film was $5.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, which is similar to that of the membrane in the literature. Film thickness dependence of water uptake and OH⁻ conductivity were observed in PFB-TMA-OH thin films.

Secondly, to systematically observe OH⁻ conduction and hydration properties of thin films, fluorene-thiophene-based anion conductive polymers with different cations were synthesized and investigated as thin film form. Furthermore, in situ temperature dependence of OH⁻ conductivity measurement process was newly established to obtain the activation energy (E_a) of OH⁻ conduction in thin films. Similar E_a of OH⁻ conduction between the cationic groups of trimethylammonium (TMA) and N-methylpiperidinium (Pip), indicated that higher IEC, less hydrophobicity, and smaller size of TMA contributed to the higher OH⁻ conductivity of TMA-based thin films.

Finally, the effect of side chain length on the properties of anion exchange thin films was investigated. Poly[(9,9-bis(3'-(N,N,N-trimethylammonium)propyl)fluorene)-alt-(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophene)] (PFT3-TMA) was synthesized and investigated as thin film form. Under high hydration conditions, similar OH⁻ conductivity was observed in fluorene-thiophene-based thin films with n-propyl alkyl spacer and n-hexyl alkyl spacer. While higher OH⁻ conductivity was found in fluorene-thiophene-based thin film with n-propyl alkyl spacer than that of thin film with

n-hexyl alkyl spacer under the low number of water molecules which provided new insight into the OH⁻ conduction properties of anion conductive polymers with different side chain lengths under low number of water molecules.

Keywords: Anion exchange thin film, Fuel cell; OH⁻ conductivity, Water uptake, Activation energy

論文審査の結果の要旨

本論文では、貴金属触媒が不要とされる次世代燃料電池のアニオン交換膜（陰イオン交換膜）を用いた固体高分子形燃料電池において、電極触媒周りで界面の影響を受けながらイオンを輸送する役割を担うアイオノマーと呼ばれる薄い高分子材料において、初めて水酸化物イオン伝導の伝導度と活性化エネルギーを決定し、これまで研究されてきたハロゲン化物イオンの輸送特性との比較および検討の議論を行った。

アニオン交換膜を用いた燃料電池における、触媒層周りの界面の影響を受けた水酸化物イオン輸送の研究は、水酸化物イオンが空気中の二酸化炭素と反応するために、アニオンをハロゲン化物イオンに置換されて研究されており、ハロゲン化物イオンと水酸化物イオンの輸送特性の違いについては明らかにされていなかった。この背景を受け、本論文では主に、サンプルの作成から測定までをすべて窒素下で行うことで空気中の二酸化炭素を排除し、アニオンが水酸化物イオンの状態の含水量および水酸化物イオンの輸送特性を既報および新規高分子を合成して調べた。

第二章では、既報の poly[(9,9-bis(6'-(N,N,N-trimethylammonium)-hexyl)fluorene)-alt-(1,4-benzene)] (PFB-TMA) アニオン交換薄膜を合成し、アノードとカソードの間で用いられる既報の厚膜の状態と報告されていない電極触媒界面の影響を受けた薄膜の状態におけるアニオン交換膜の水酸化物イオン伝導度と含水量の検討を行った。予想に反して、厚膜も厚さ 273 nm の薄膜も、含水量および水酸化物イオン伝導度は同程度であることがわかった。この知見はプロトン伝導で知られている傾向と異なるものであり、アニオン交換膜を用いた燃料電池において、触媒層周りの界面デザインに重要な貢献を果たした。

第三章では、主鎖にフルオレンとチオフェン環、側鎖にアルキル鎖と四級アンモニウム (poly[(9,9-bis(6'-(N,N,N-trimethylammonium)hexyl)fluorene)-alt-(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophene)] (PFT6-TMA)) および四級ピペリジン環 (poly[(9,9-bis(6'-(N-methylpiperidinium) hexyl)fluorene)-alt-(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiophene)] (PFT6-Pip)) のカチオンを有する新規のアニオン交換膜を合成した。アニオンは臭化物イオン、水酸化物イオンおよび重炭酸イオンを検討した。水酸化物イオン伝導度はハロゲン化物イオン伝導度よりも高含水側で高くなる一方、低含水側では低くなることが明らかにされた。また高含水下の水酸化物イオン伝導の活性化エネルギーは臭化物イオン伝導のそれよりも低いことから、水酸化物イオンの高い伝導度を説明できた。

第四章では、第三章のアルキル側鎖長の検討を行った。本アニオン交換薄膜においては、イオン伝導度はほぼ同じ値を示すことがわかり、議論が残る側鎖長とイオン伝導度の関係について知見を得た。

以上、本論文は、アニオン交換薄膜の水酸化物イオン輸送特性に新しい知見を与えたものであり、学術的にも貢献が大きい。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あるものと認めた。