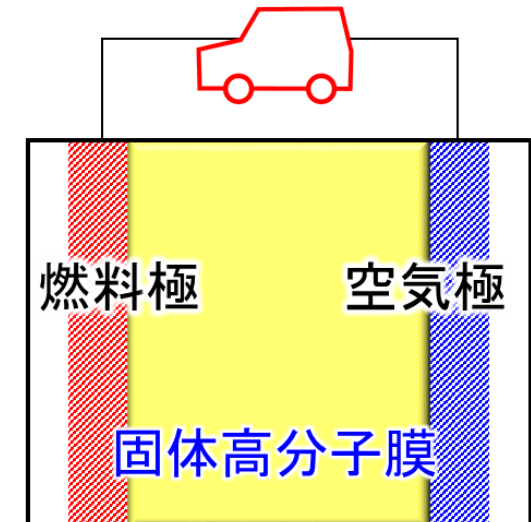


拡張π系芳香族カチオンの集積による高アニオン伝導性とアルカリ安定性の両立がもたらすアニオン交換膜型燃料電池の発展

○本石 祐輝¹, 田中 直樹¹, 藤ヶ谷 剛彦^{1,2,3}
九大院工¹・WPI-I²CNER²・九大CMS³

Introduction

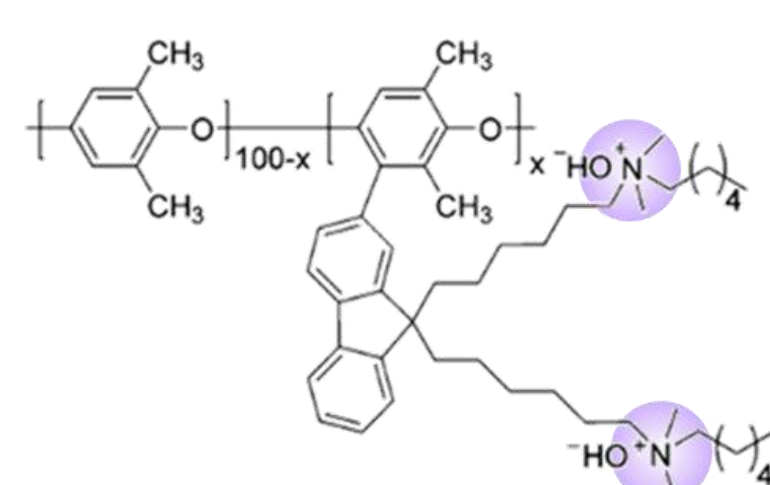
固体高分子型燃料電池 (PEFC)



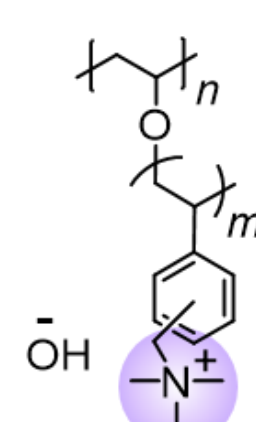
- ✓ 高効率
- ✓ 小型デバイス
- ⇒ 燃料電池車, 家庭用発電

種類	プロトン型	アニオン型 (本研究)
イオン	H ⁺	OH ⁻
イオン伝導体	SO ₃ ⁻ , PO ₄ ⁻	
特徴	商業利用されている 高コスト	低コスト (非白金触媒可)

開発されているアニオン交換膜 (AEM)

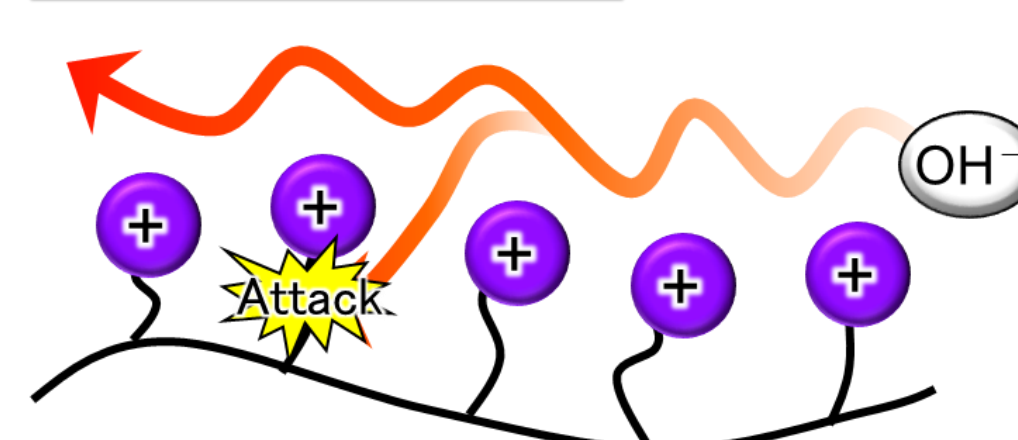


σ: 176 mS/cm
(in water, 80 °C)
J. Zhu et al., *Macromolecules*,
2016, 49, 3300.



σ: 202 mS/cm
(RH: 100%, 80 °C)
L. Wang et al., *J. Mater. Chem. A*,
2018, 6, 15404.

AEMの問題点

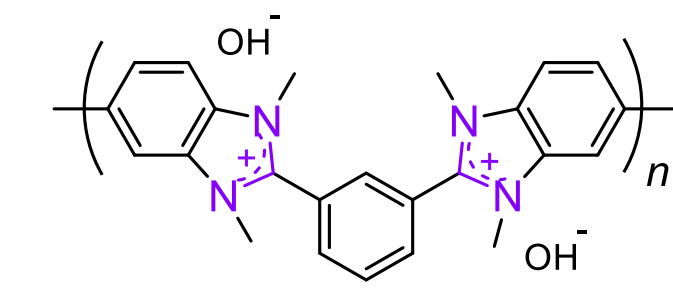


- ✓ 低アニオン伝導性
- ✓ 低アルカリ安定性

H. W. Zhang et al. *Fuel cells*, 2015, 6, 761.

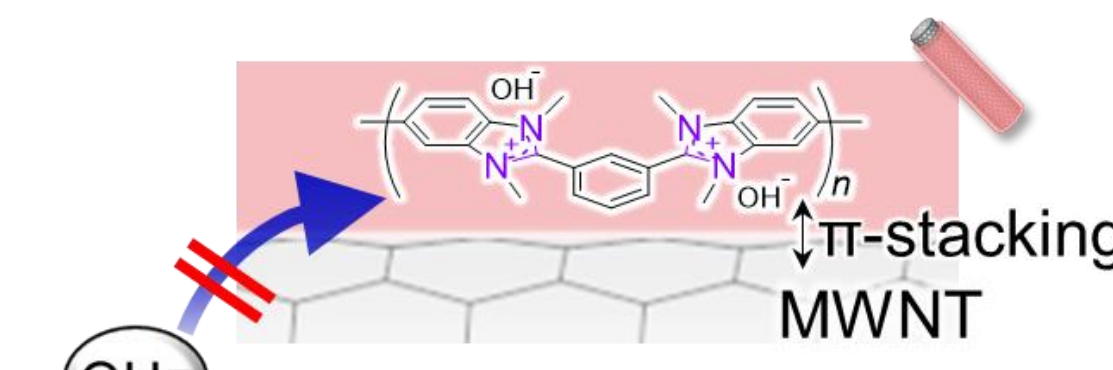
立体障害によるアルカリ高安定化へのアプローチ

N-メチル化 polybenzimidazole (mPBI)



- ✓ 高OH⁻伝導度
- ✓ 低アルカリ安定性

mPBI 被覆多層カーボンナノチューブ (MWNT)

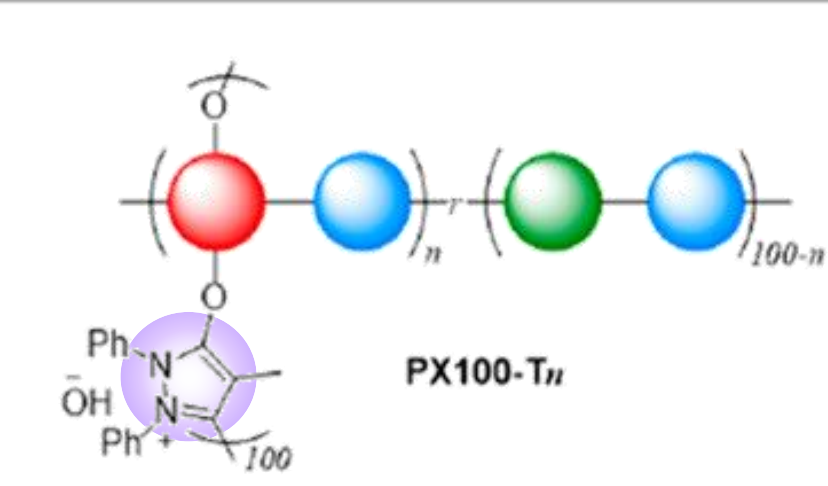
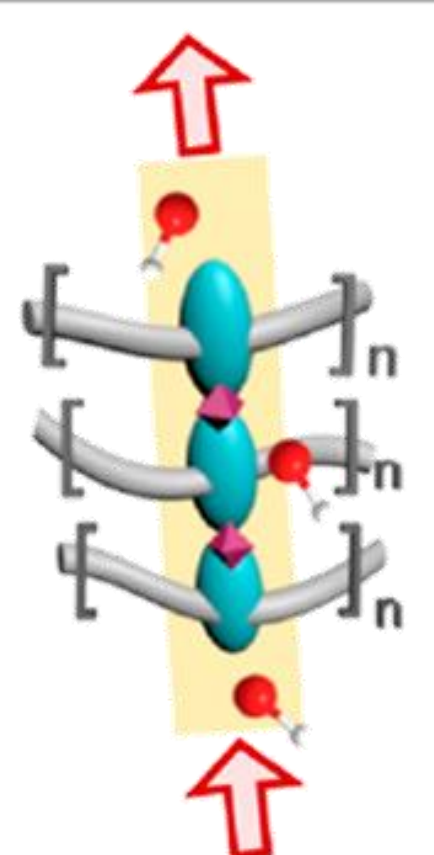


πスタッキングにより
高安定化

立体障害により、
アルカリ安定性向上

Z. Han et al., *ACS Omega*,
2019, 4, 17134.

化学架橋による高速イオン伝導パスの形成



架橋可能なpyrazoliumイオン

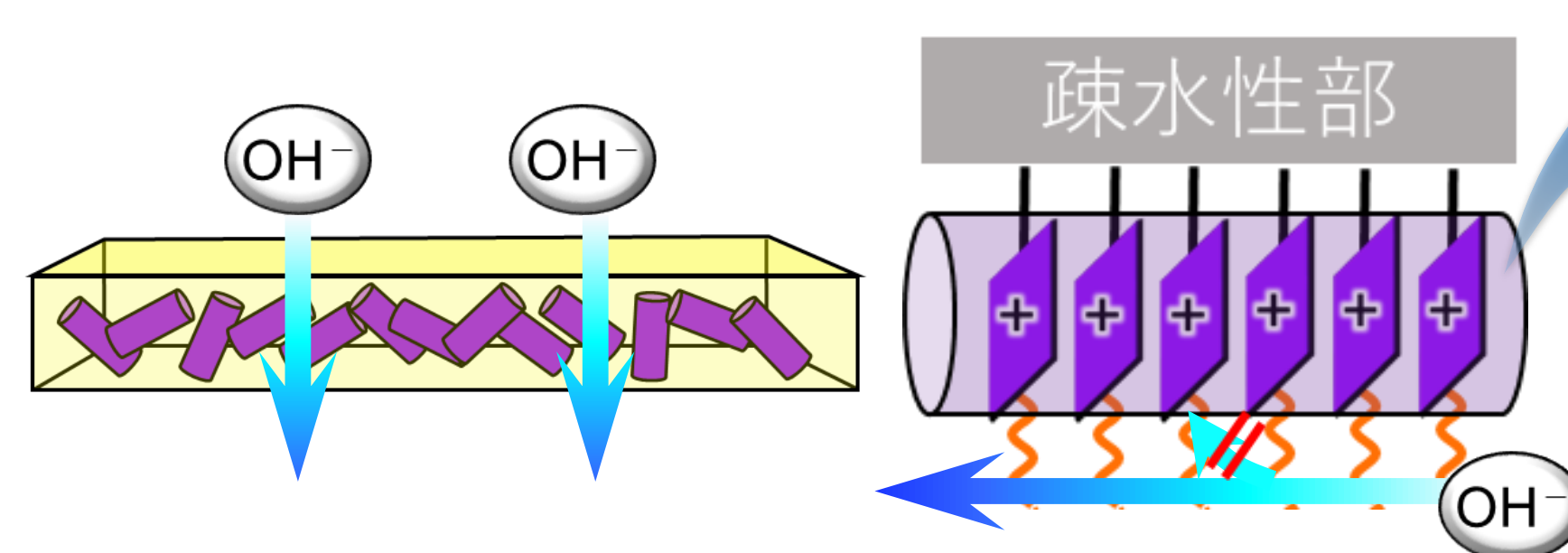
Y. Kim et al. *J. Am. Chem. Soc.*,
2019, 141, 18152.

IEC: 0.91 meq/g,
112 mS/cm

カチオンの高密度化により
高いイオン伝導性を示す

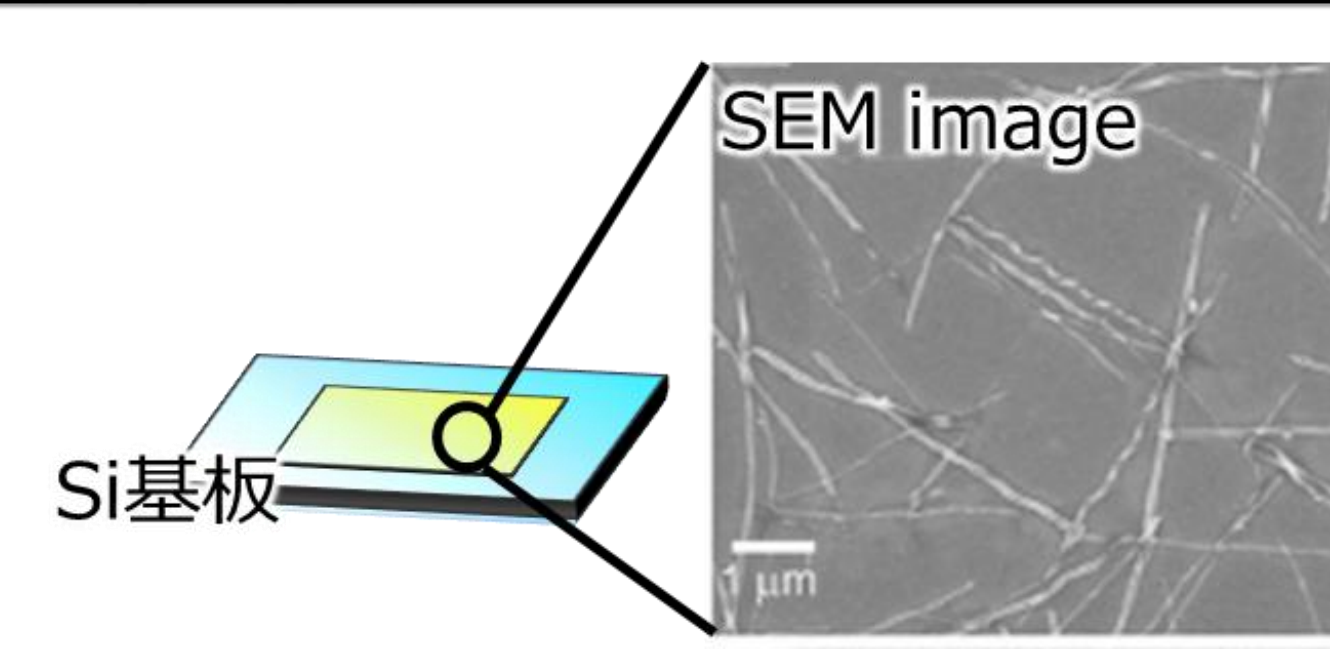
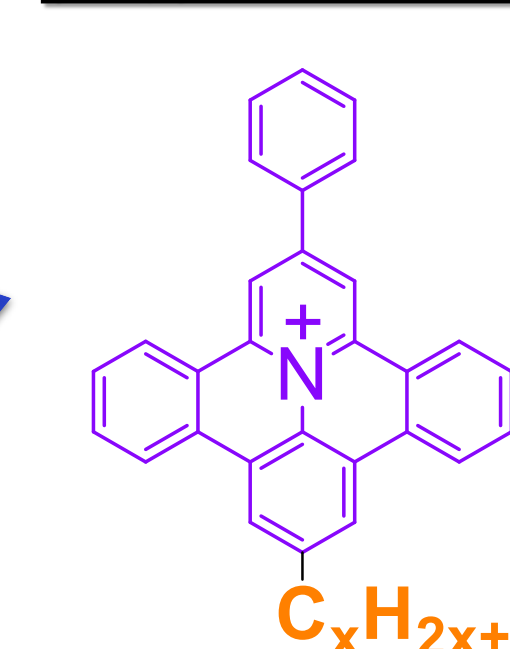
This work

カチオン部位の集積によって
高いアニオン伝導性とアルカリ安定性を得る



- ✓ カチオン同士による立体障害 ⇒ 高安定化
- ✓ 集積による高密度化 ⇒ 高伝導性

長鎖アルキル縮環形拡張ピリジニウム塩 (CxFEP)

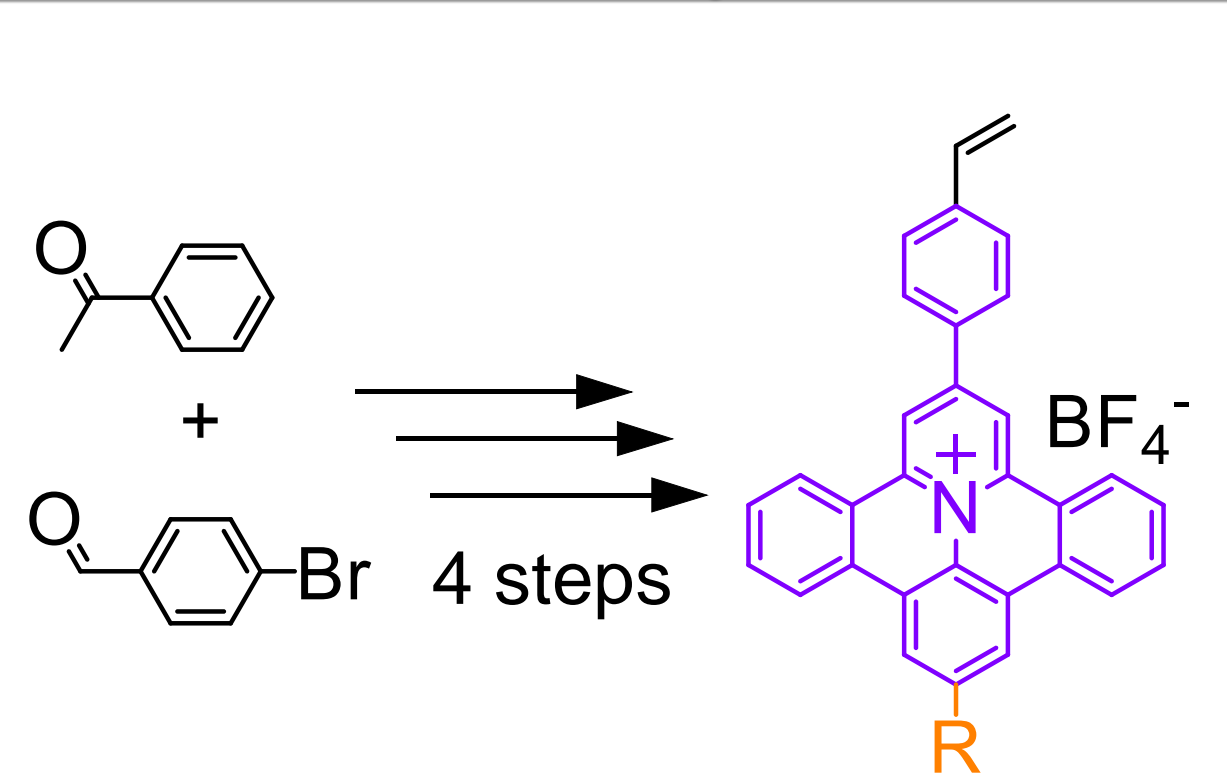


π-π相互作用 + ファンデルワールス力 = 強い分子間力による集積
D. Wu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 5417.

CxH2x+1を初めてポリマー側鎖に導入し、
分子間力によって集積させ、高性能化を目指す

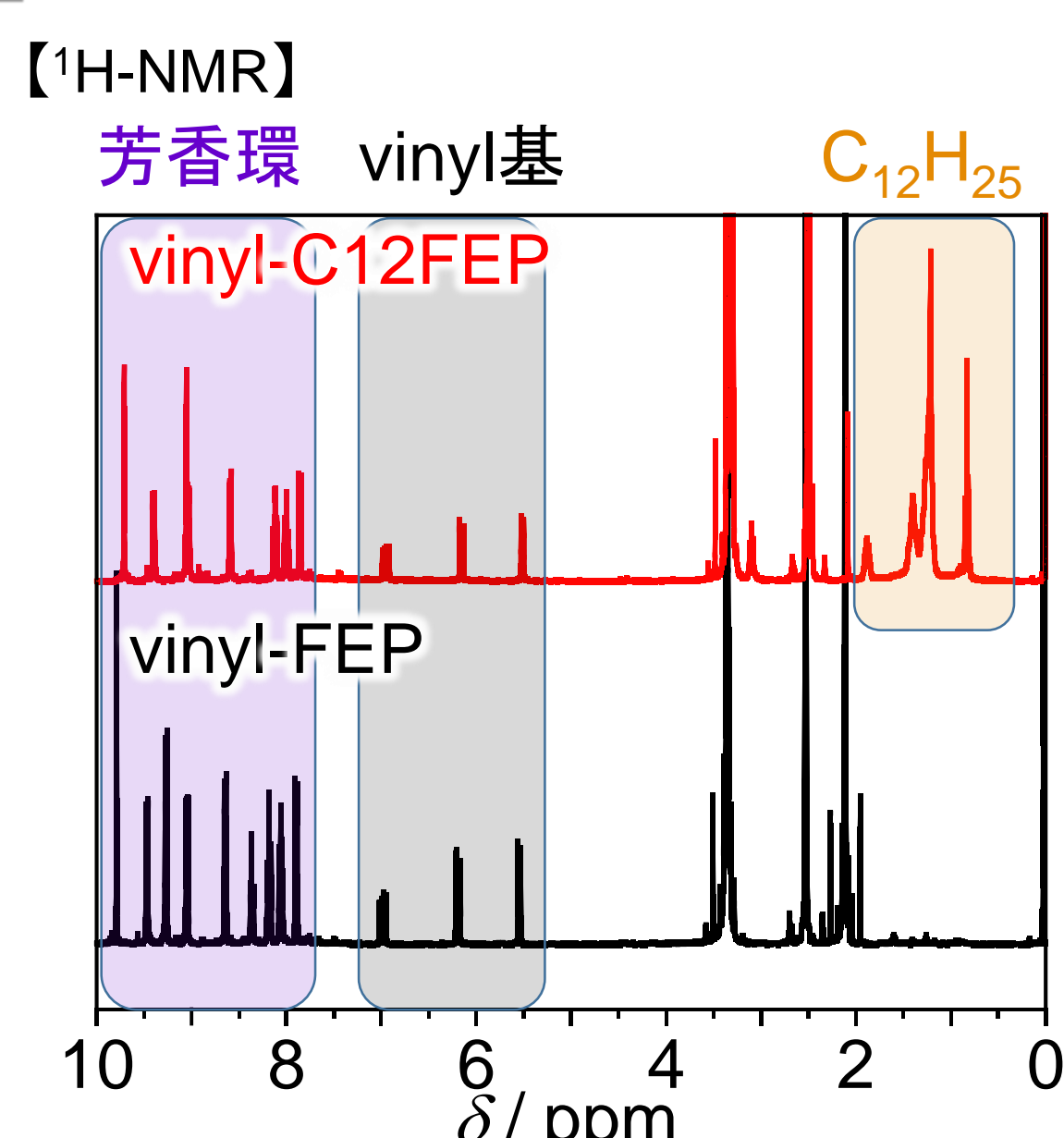
Experimental and results

ビニルモノマー (vinyl-CxH2x+1) 合成



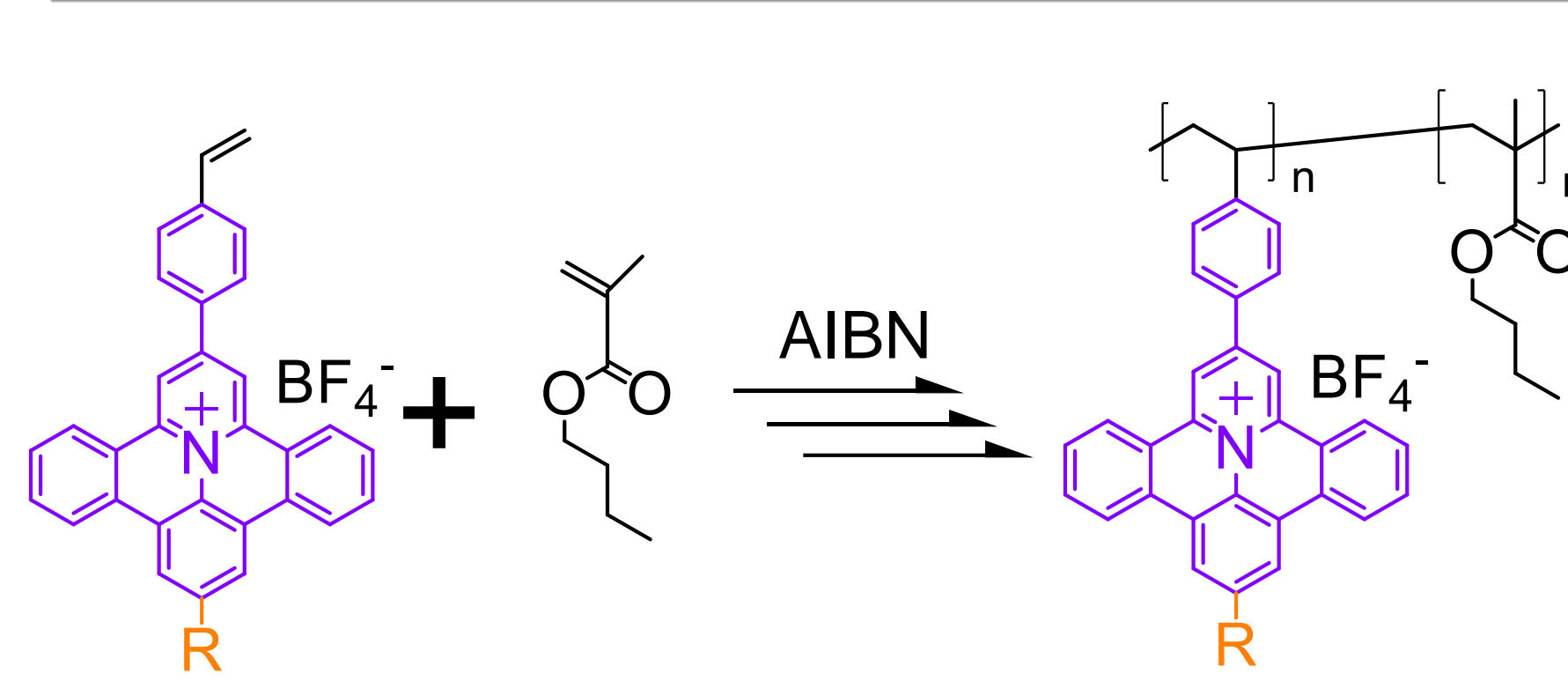
R = H : vinyl-FEP
R = C₁₂H₂₅ : vinyl-C12FEP

A. R. Katritzky et al., *Chem. Commun.*, 1979, 6, 268.
R. Wizinger et al., *Helv. Chim. Acta.*, 1956, 39, 5.

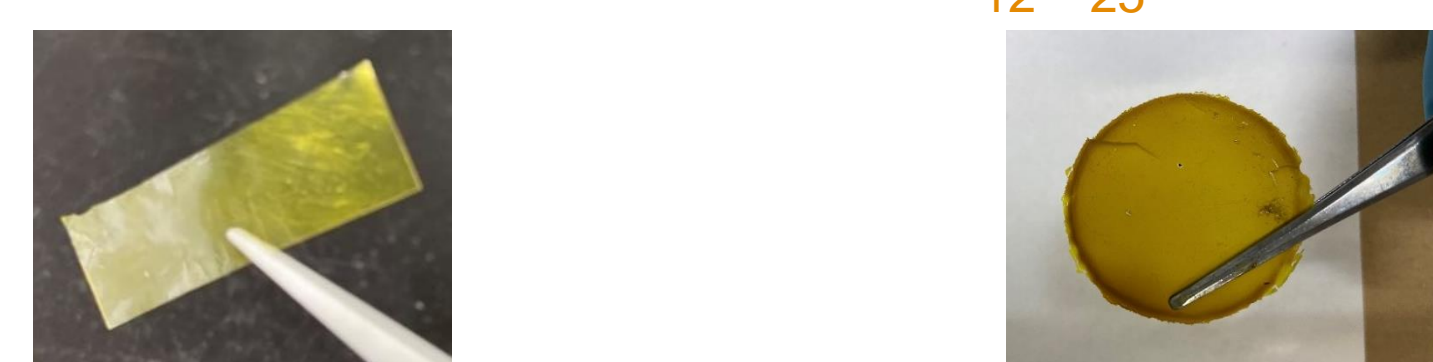


ビニルモノマー (vinyl-CxH2x+1) が得られた

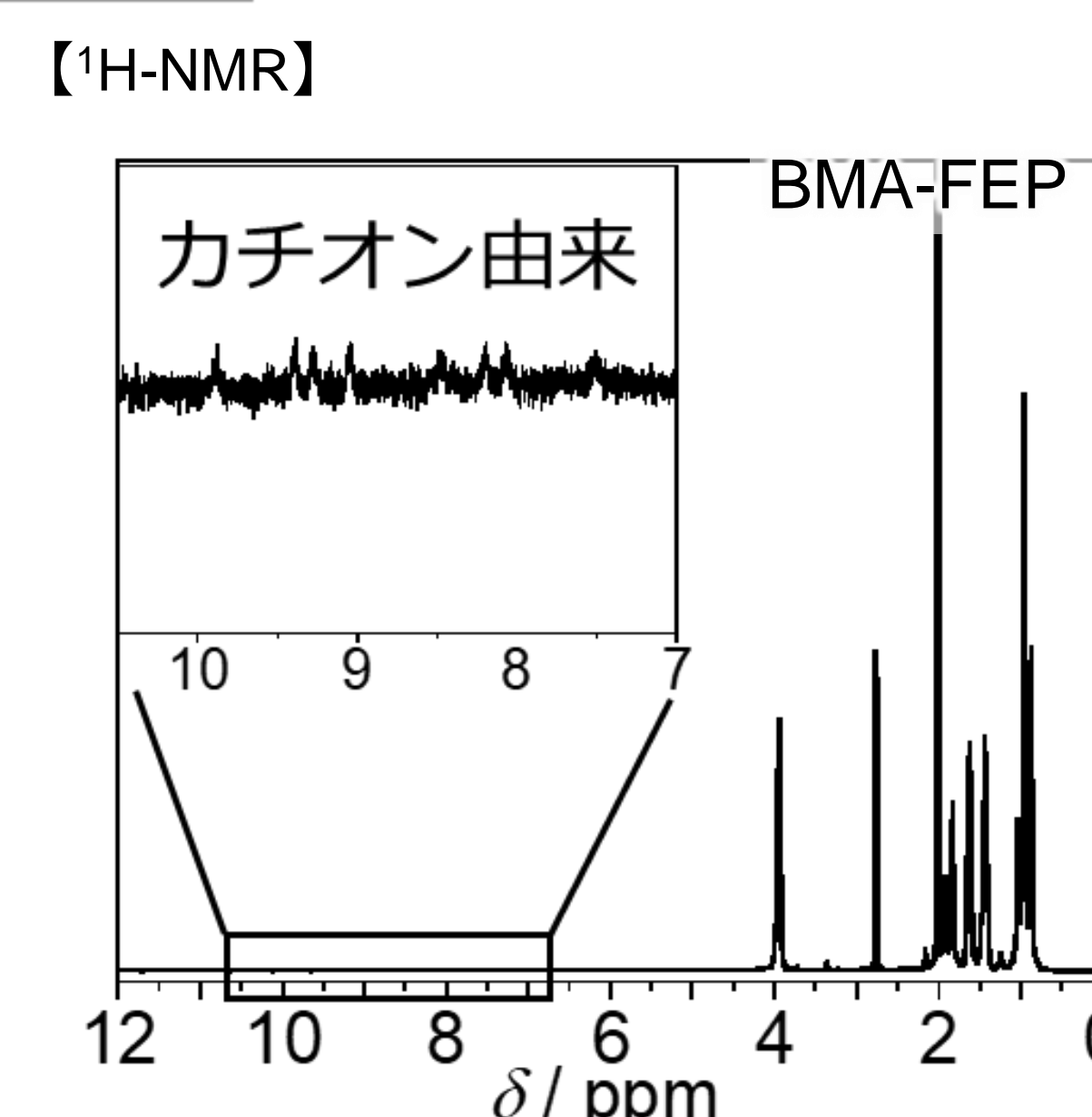
ブチルメタクリレートとの共重合体 (BMA-CxH2x+1) 合成



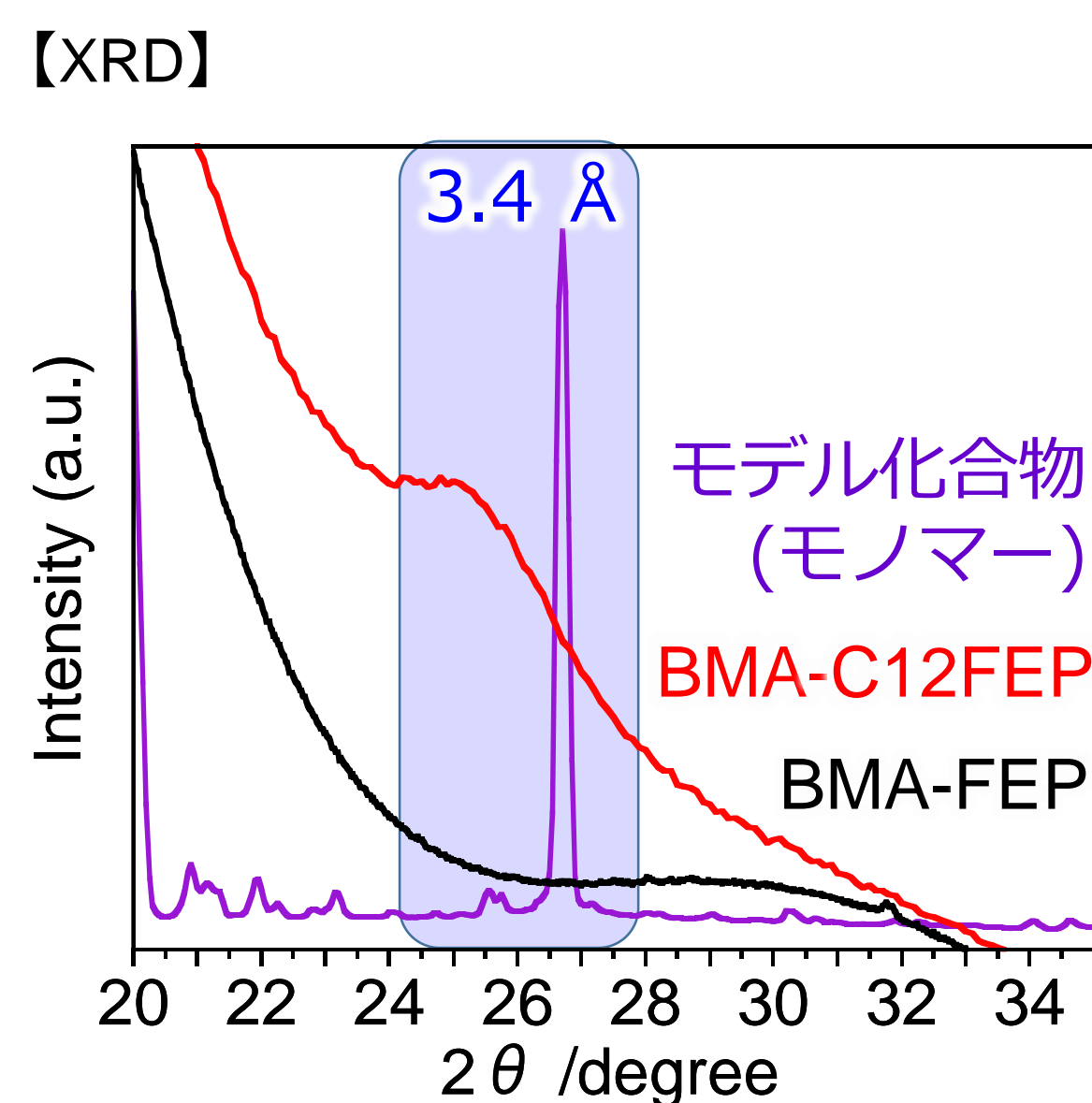
R = H : BMA-FEP
R = C₁₂H₂₅ : BMA-C12FEP



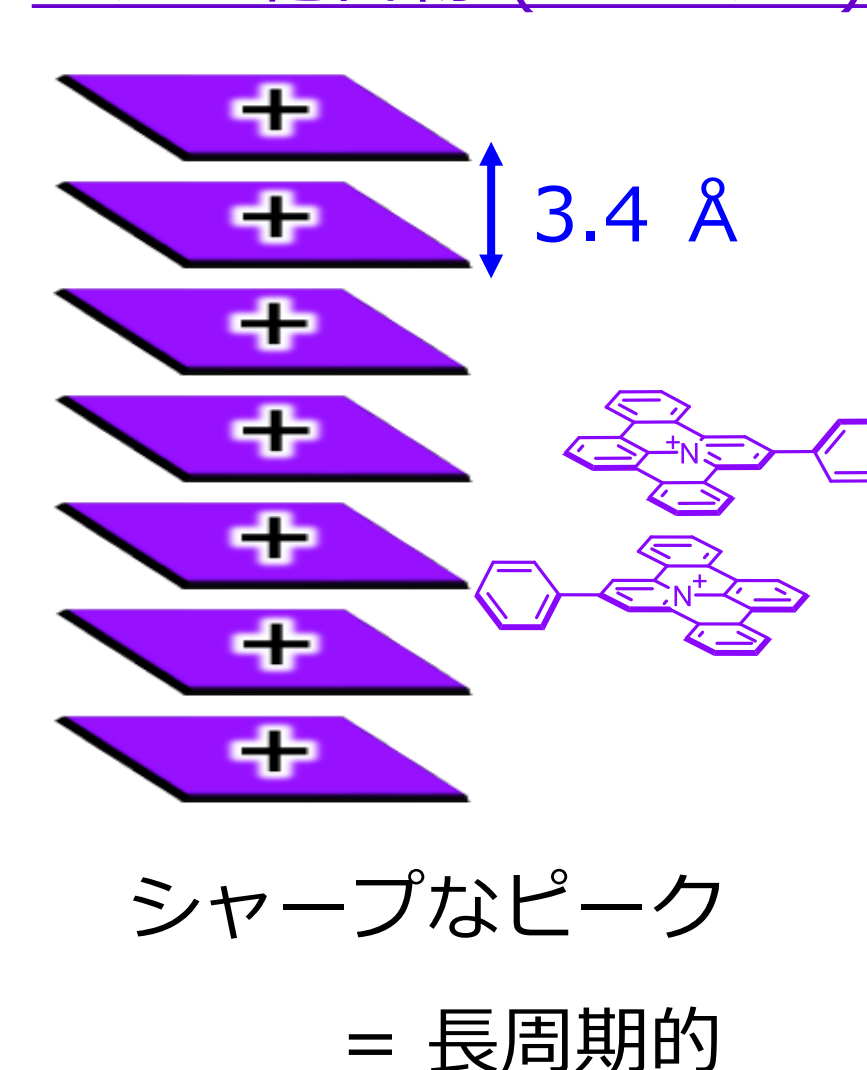
BMA-C12FEPは分子間力が強く、30 nm程度のナノ粒子を形成していたため観測されなかった



集積状態の測定

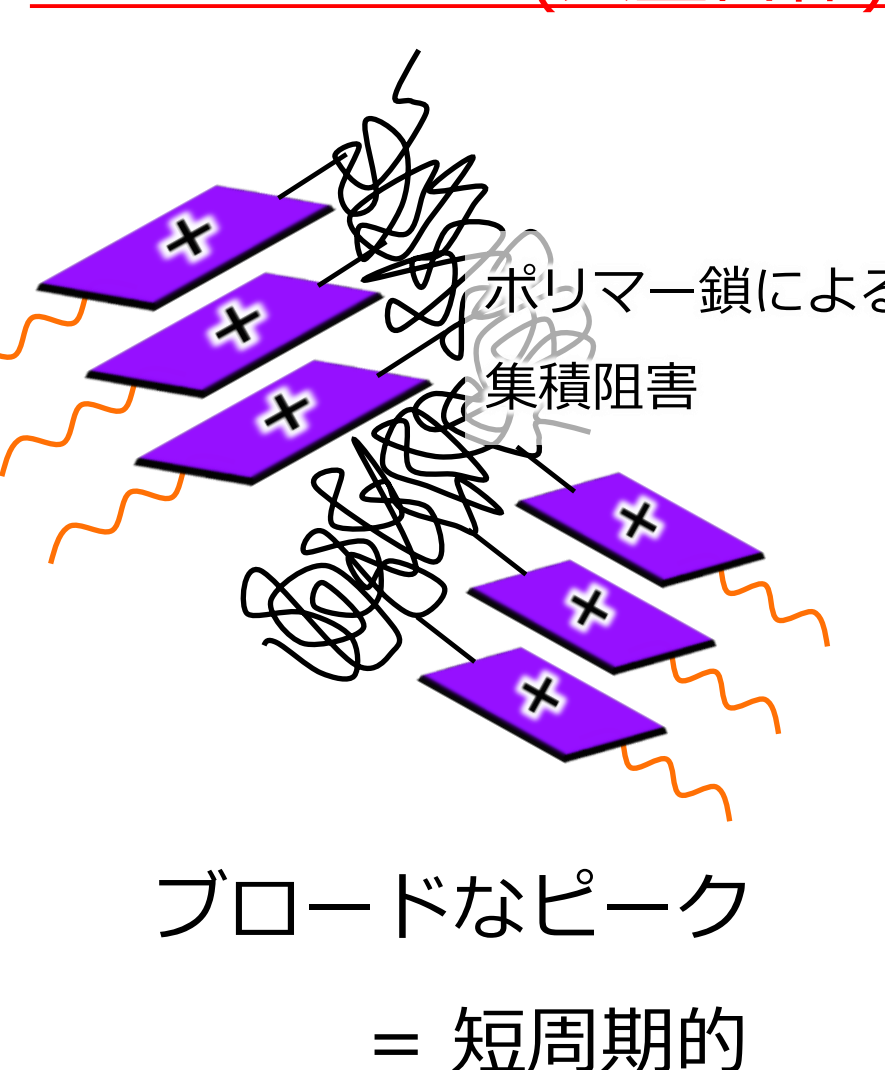


モデル化合物 (モノマー)



シャープなピーク
= 長周期的

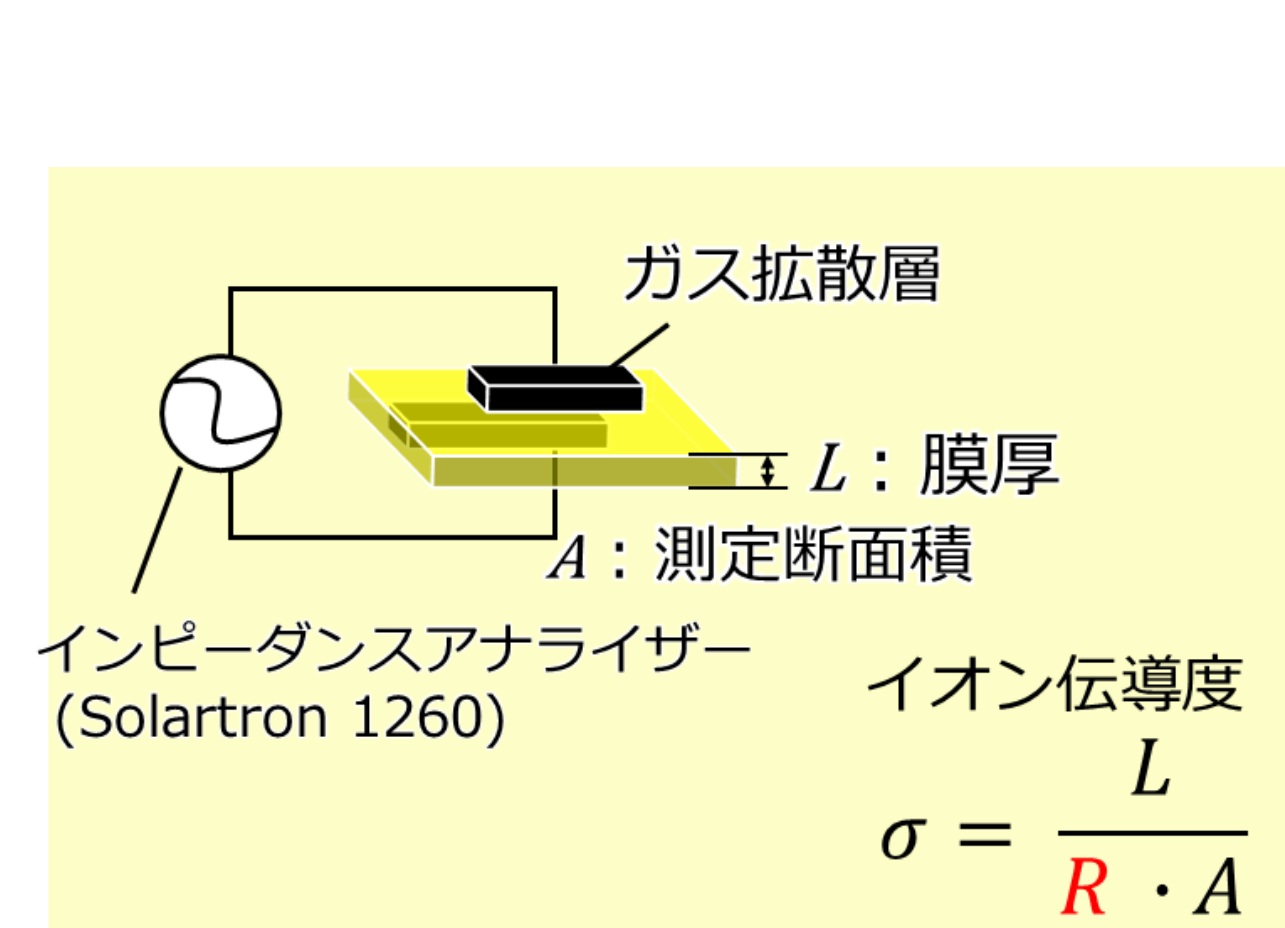
BMA-C12FEP (共重合体)



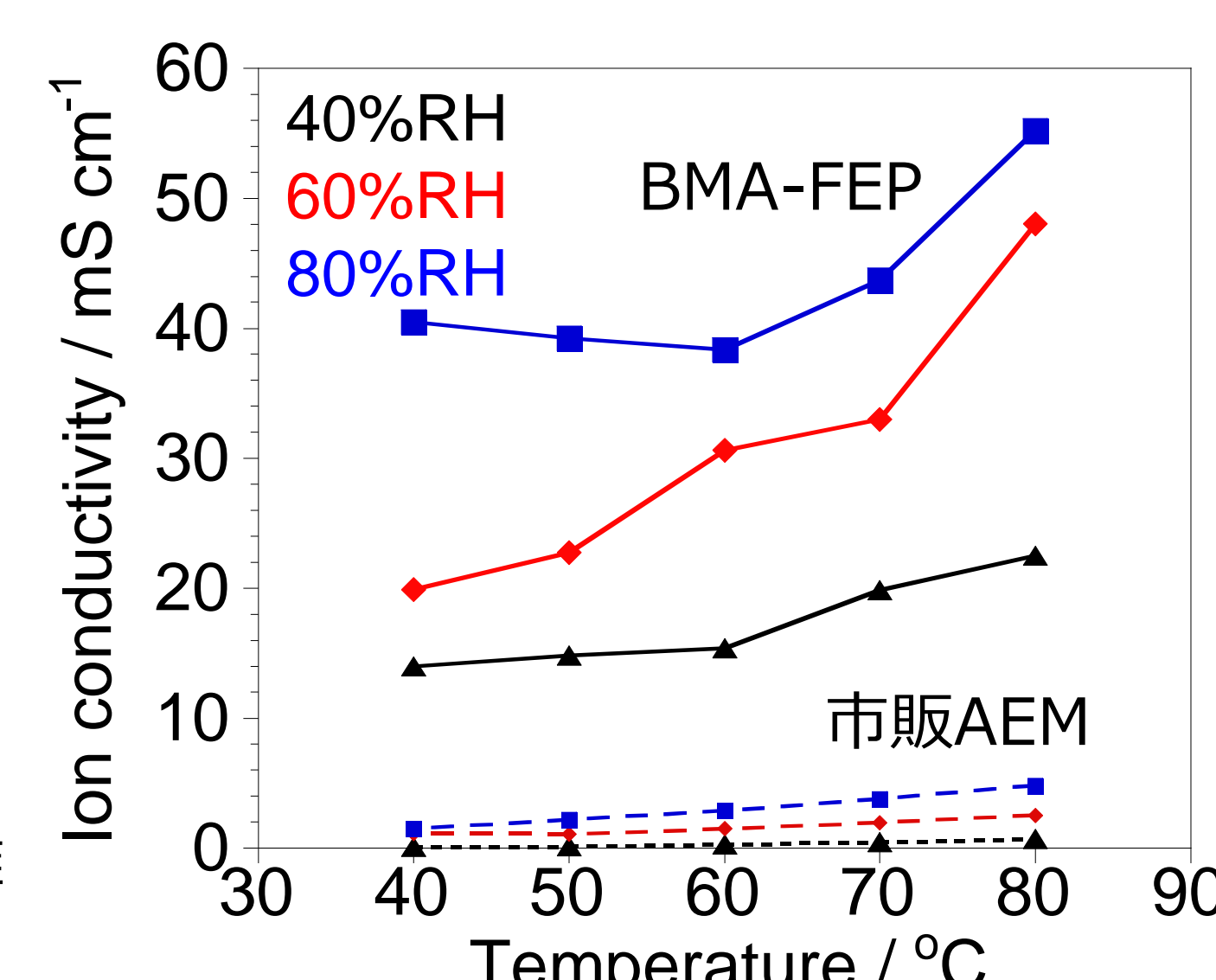
ブロードなピーク
= 短周期的

アルキル鎖の導入により、ポリマーフィルムにおいても集積構造の形成が示唆された

イオン伝導度評価



BMA-C12FEPは再現性が低く解析困難



高イオン伝導性 ⇒ 広いπ平面により、正電荷が非局在 (軟らかい酸)

Conclusion

- ・新規長鎖アルキル拡張ピリジニウムモノマーおよびポリマーフィルムが得られた
- ・アルキル鎖の導入により集積構造の形成が示唆された
- ・市販のアニオン交換膜より高いイオン伝導性が示された

Future work

- ・走査型電子顕微鏡による集積構造の観測
- ・BMA-C12FEPのイオン伝導度の再評価
- ・アルカリ安定性評価および単セル評価