

〈一般研究課題〉 分子認識技術を応用した燃料電池向け
新規高分子電解質膜の開発
助成研究者 豊橋技術科学大学 加藤 亮



分子認識技術を応用した燃料電池向け 新規高分子電解質膜の開発

加藤 亮
(豊橋技術科学大学)

Development of a novel polymer electrolyte membrane for
fuel cells based on molecular recognition technology

Kato Ryo
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

Phosphate-doped polybenzimidazole (PA-doped PBI) has been attracting attention as an electrolyte membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). However, PA-doped PBI has a problem with phosphate leaching. In this study, we tried to suppress phosphate leaching by adding a tripodal phosphate ionophore, which binds to phosphate via hydrogen bonds, to PA-doped PBI. Three hybrid membranes were prepared with each of the three ionophores added to PBI membranes and phosphoric acid leaching was investigated. Changes in phosphate leaching from the phosphate-doped PBI hybrid membranes over time were measured, and it was found that phosphate leaching was enhanced when ionophores were added. It was suggested that this was due to the ionophore also binding to and transferring the phosphoric acid bound to PBI.

1. はじめに

内燃機関に代わる次世代のクリーンな動力源の候補として、水素を燃料にして水素と酸素との反応から電気エネルギーを取り出す燃料電池がある。特に高分子電解質膜燃料電池(PEMFC)は小型で、低温で動作することから自動車や家庭用の小型動力源として需要が見込まれる。PEMFCの重要な構成要素である高分子電解質膜についてはナフィオンやスルホン化PEEKなど多くの研究例があるが、その中でリン酸をドープしたポリベンゾイミダゾール(PBI)に着目した。しかしながらリ

ン酸ドープPBIにはリン酸の溶出によるプロトン導電率低下の問題が指摘されている。この問題をフィラー添加により解決しようとする試みがある。

PBI電解質膜に用いられるフィラーとして、triposphonic-isocyanurate [1]、TiO₂ナノ粒子 [2]、metal-organic frameworks [3]等の無機化合物ないし有機一無機複合体が報告されているが、新たなフィラーとしてイオン認識試薬の利用を思いついた。分子認識技術の進展に伴い、現在種々のイオンに対し選択的に結合し発色、発光や電位応答を示す認識試薬やイオノフォアが合成され検出や分析に応用されている[4, 5]。リン酸イオンの認識・錯形成には、有機スズ化合物のようなリン酸基への配位を利用するもののほかにリン酸分子との水素結合を多点で形成することで認識するものがある。中性のリン酸分子は水素結合供与性の水素原子を3個有する正四面体構造であり、アンモニア、アンモニウムイオンと近い構造をしていることからアンモニウムイオノフォアが効果的にリン酸を補足、結合するのではないかと期待できる。本研究では分析用途に開発されたトリポーダル型のアンモニウムイオン認識試薬[6-10]をリン酸イオノフォアとしてリン酸ドープPBIに添加しリン酸溶出を抑える事を試みた。

2. 実験

2.1 試薬及び装置

イオノフォア合成に用いた水酸化ナトリウム、ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトニトリル、ジクロロメタン(以上は全て関東化学)イミダゾール(東京化成)、ベンゾイミダゾール(東京化成)、1,3,5-トリブロモメチル-2,4,6-トリエチルベンゼン(Aldrich)は一級ないし特級のグレードで、追加で精製されることなくそのまま使用した。イオノフォア合成において水は水道水を用いた。リン酸ドープPBI膜作製及びリン酸溶出試験に用いた10wt.%PBIジメチルアセトアミド溶液(佐藤ライト工業)、ジメチルアセトアミド、85wt%リン酸水溶液、モリブデン酸ナトリウム二水和物、硫酸、硫酸ヒドラジン(以上は全て富士フィルム和光純薬)は特級以上のグレードで、そのまま使用した。リン酸溶出試験において、水はMilli-Qシステム(メルクーミリポア)により精製したイオン交換水を用いた。

イオノフォア合成において、構造及び純度の確認のため核磁気共鳴(NMR)スペクトルはNMR分光計(Bruker社製AVANCEIII400)により測定、記録された。リン酸溶出試験において、吸光度測定のための吸収スペクトルは紫外可視分光光度計(日本分光社製V-750)により測定、記録された。

2.2 イオノフォアの合成

リン酸溶出試験には、図1で示す3種のトリポーダル型イオノフォア、1,3,5-Tris [(1*H*-imidazol-1-yl)methyl]-2,4,6-triethylbenzene(トリイミダゾール)、1,3,5-Tris [(1*H*-benzoimidazol-1-yl)methyl]-2,4,6-triethylbenzene(トリベンゾイミダゾール)、1,3,5-Tris [(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl]-2,4,6-triethylbenzene(トリピラゾール)を用いた。用いたイオノフォアは、文献[11]に従い以下の手順によって合成された。

2.1.1 1,3,5-Tris [(1*H*-imidazol-1-yl)methyl]-2,4,6-triethylbenzeneの合成

DMF5 mlに0.1634 gの水酸化ナトリウムを加えて室温で30分攪拌し、次に0.2769 gのイミダゾールを加えて室温で30分攪拌した。続いて0.442 gの1,3,5-トリス(プロモメチル)-2,4,6-トリエチルベンゼンを加え、70 °Cで24時間攪拌した。攪拌後、内容物を50 gの水に注ぎ、生じた沈殿をろ紙

でろ過して集め、減圧乾燥して目的の化合物を得た。

2.1.2 1,3,5-Tris [(1*H*-benzoimidazol-1-yl)methyl]-2,4,6-triethylbenzeneの合成

アセトニトリル5 mlに0.268 gの水素化ナトリウム及び0.5352 gのベンゾイミダゾールを加えて室温で30分攪拌した。その後0.4481 gの1,3,5-トリス(プロモメチル)-2,4,6-トリエチルベンゼンを加え、室温で5日間攪拌した。攪拌後、10 mlの水で反応を止めたのち、反応液を150 mlのジクロロメタン及び水を入れた分液漏斗に注ぎ、振とうして有機相に抽出する。抽出後、溶媒を除去して目的の化合物を得た。

2.1.3 1,3,5-Tris [(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl]-2,4,6-triethylbenzeneの合成

DMF 20 mlに水素化ナトリウム(50%鉱油含有)1.77 g、3,5-ジメチルピラゾール(0.577 g、6.0 mmol)、1,3,5-トリス(プロモメチル)-2,4,6-トリエチルベンゼン(0.441 g、1.0 mmol)を続いて投入した。この混合溶液を常温で24時間攪拌した。攪拌後、混合溶液をジクロロメタン150 mlに投入し、水150 mlで2回洗浄した。水洗後ジクロロメタン溶液の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて除去し、残る白色の固体をエタノールから再結晶して目的の化合物を得た。

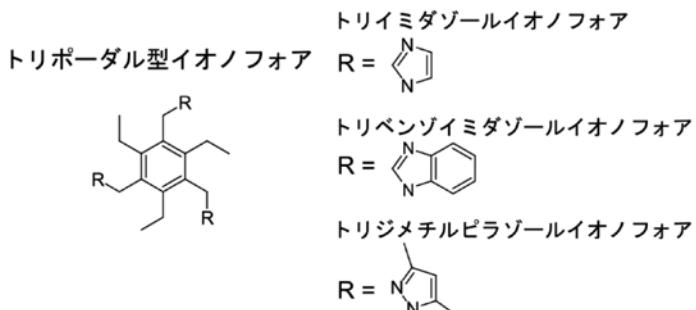


図1 本研究で使用した3種のイオノフォア

2.2 イオノフォア添加PBI膜の作製

2.1.1及び2.1.2で合成したトリイミダゾール、トリベンゾイミダゾール、トリピラゾールの3種のイオノフォアをフィラーとしてPBIの重量に対し10%導入した複合膜を製膜した。10wt.%PBI溶液を希釈して調整された3wt.% PBI溶液(PBI含有量は0.48 g)に、PBI重量に対して10wt.%のイオノフォアを添加した膜作製溶液を調整し、その溶液をシャーレにキャストした。キャスト後、溶液を120°Cで15時間常圧で加熱して溶媒であるジメチルアセトアミドを除去し目的の膜を得た。膜は各イオノフォアが添加された複合膜3種とイオノフォアが添加されていないPBI膜の計4種を作製した。

2.3 イオノフォア添加PBI膜へのリン酸ドープ

作製した膜を1 cm角に切り取り、110°Cに設定した電気炉で2時間乾燥した。この操作は電解質膜をリン酸に浸漬する前に、膜内部の水分を除くために行った。その後重量を計測し、この重量を浸漬前重量とした。スクリュー管にそれぞれ電解質膜と50wt.%リン酸水溶液を入れ、60°Cに設定した定温乾燥炉内で24時間リン酸ドープを行った。24時間経過後、電解質膜を取り出し、表面の溶液を拭き取り、110°Cに設定した電気炉で2時間乾燥した。乾燥後重量計測を行い、この重量を浸漬後重量とした。浸漬前後の重量変化からリン酸の取り込み重量、さらに(1)式に示すPBIの繰り返し単位当たりのリン酸の数をリン酸ドープレベル(PADL)として算出した。

$$PADL = \frac{0.85(W - W_0)/M_{PA}}{W_0/M_{PBI}} \quad (1)$$

W_0 : リン酸水溶液浸漬前重量

W : リン酸水溶液浸漬後重量

M_{PA} : リン酸の分子量(98 g mol⁻¹)

M_{PBI} : PBIの繰り返し単位分子量(308 g mol⁻¹)

2.4 リン酸ドープイオノフォア添加PBI膜からのリン酸溶出試験

ねじ口瓶に水を50ml入れ、そこにリン酸ドープしたPBI膜またはイオノフォア添加PBI膜を投入した。投入後5、10、15、20、25、30、40、50、60、120、180、240、300、1440分の時点で水を0.5 mlサンプリングした。サンプリングした試料水は各試験官に入れ、続いて試験管内の溶液の総量が12 mlとなるように水を加えた。

上記の手順でサンプリングおよび調整した試料水溶液中のリン酸イオン濃度をリンモリブデン法により定量した[9]。発色試薬として、モリブデン酸ナトリウム、硫酸ヒドラジン及び硫酸水溶液からなるモリブデン水溶液(Mo(V)-Mo(IV))を1 ml加え、100 °Cで1時間加熱し発色させた。発色試薬はリン酸と反応して青色に呈色する。加熱後水溶液の温度を25 °Cに冷却した後に試験管内の溶液を全量が25 mlとなるよう水で希釈した。この水溶液の吸収スペクトルを測定し、825 nmの吸光度から濃度を決定した。濃度の決定には、あらかじめ濃度が判明しているリン酸標準溶液を5点異なる濃度において測定し、これらの吸光度をもとに検量線を作製し、この検量線を基に決定した。

3. 結果と考察

3.1 有機フィラーの合成

有機フィラーは、文献に従って合成した結果、いずれも白色の固体として得られた。¹H NMR測定の結果、いずれも文献で報告されている位置とほぼ同じ位置にピークが現れていることから合成で得られた固体は目的の化合物であると考えられる。さらに、目的の化合物に相当するピークの他に目立ったピークは存在せず、純度の高い化合物が得られたことが確認された。

3.2 リン酸溶出試験

リン酸ドープPBI膜を水中に浸漬することにより膜からリン酸が滲出し、膜内のリン酸イオンの量およびPADLが減少して浸漬した水中のリン酸イオン濃度が上昇する。サンプリングした水中に含まれるリン酸イオン濃度を測ることで、サンプリング時点での膜のPADLを決定することができる。図2にPBIおよび各種イオノフォア添加PBI膜の時間経過に伴うPADLの変化を示す。いずれのイオノフォアにおいてもPBI膜よりもリン酸の溶出速度は増加した。PBIユニットに二つある窒素原子にリン酸の水素が水素結合を形成する為PBI1ユニット当たり2個のリン酸を保持するとされている[13]。しかし、図2から浸漬後の膜のPADLはPBI1ユニット当たりリン酸2個に相当する

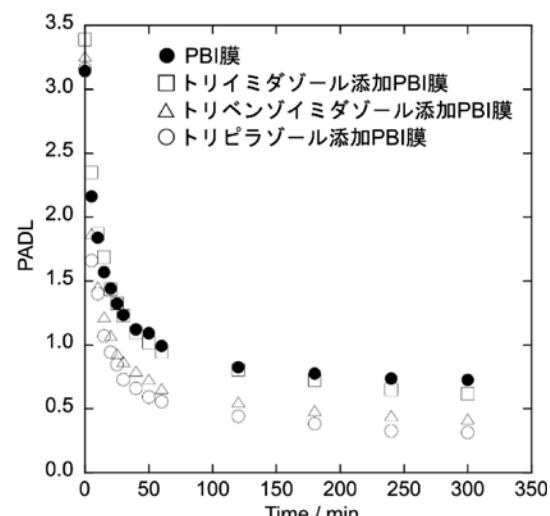


図2 リン酸をドープしたPBI膜、トライミダゾール添加膜、トリベンゾイミダゾール添加膜、トリピラゾール添加膜の水への浸漬時間経過に伴うPADLの変化。

PADL=2を大きく下回っている。これは、添加したイオノフォアが遊離リン酸だけではなくPBIと結合していたリン酸とも水素結合を介して競争的に錯形成し溶出させていると思われる。溶出速度はイオノフォアにより違いがあり、ピラゾール、ベンゾイミダゾールについては大きな溶出が認められた。この違いは各イオノフォアとリン酸イオンとの結合の強さがそれぞれ異なることに由来していると考えられる。また、ピラゾール、ベンゾイミダゾールはイミダゾールよりも極性が低く、そのため膜への水の侵入を防ぎ極性分子であるリン酸を排除する方向に働いた可能性がある。

4. おわりに

本研究では、リン酸ドープPBI膜からのリン酸の溶出抑制を目的として、リン酸と結合を形成すると予想される3種のイオノフォアを合成し、イオノフォアを添加したリン酸ドープPBI膜からのリン酸溶出挙動について解析・評価した。その結果、当初の目的とは反対にイオノフォア添加に伴いリン酸溶出が促進されるという事が判明した。PBIのみの膜とは溶出速度に差があり、更に添加したイオノフォア間で溶出挙動に差があったことから、今回使用したトリポーダル型イオノフォアはリン酸を補足していると考えられるが、補足したリン酸を膜内に保持できていないと考えられる。今後は各イオノフォアとリン酸との結合の強さをNMR測定などで解析しPBI膜からのリン酸溶出挙動をより詳細に解明するとともに、補足したリン酸を膜内で保持できるイオノフォアの設計を行う予定である。

参考文献

- [1] H. Guo, Z. Li, P. Sun, H. Pei, L. Zhang, W. Cui, X. Yin, H. Hui, *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, *168*, 024510.
- [2] S. Barati, M. Mehdipourghazi, M. Abdollahi, K. Hooshayari, B. Khoshandam, *Int. J. Energy Res.*, **2021**, *45*, 20057.
- [3] S. Mukhopadhyay, A. Das, T. Jana, S. K. Das, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, *3*, 7964–7977.
- [4] P. Molina, F. Zapata, A. Caballero, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 9907–9972.
- [5] R. Hein, P. D. Beer, J. J. Davis, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 1888–1935.
- [6] J. Chin, C. Walsdorff, B. Stranix, J. Oh, H. J. Chung, S.-M. Park, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2756–2759.
- [7] M. M. Schulze, N. Koch, W. Seichter, M. Mazik, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 4317–4330.
- [8] H.-K. Liu, W.-Y. Sun, D.-J. Ma, K.-B. Yu, W.-X. Tang, *Chem. Commun.*, **2000**, 591–592.
- [9] W.-Y. Sun, J. Xie, T. Okamura, C.-K. Huang, N. Ueyama, *Chem. Commun.*, **2000**, 1429–1430.
- [10] K. S. Oh, C.-W. Lee, H. S. Choi, S. J. Lee, K. S. Kim, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2679–2681.
- [11] N. Koch, M. Mazik, *Synthesis*, **2013**, *45*, 3341–3348.
- [12] 松本和子, 酒井健, *化学と教育*, **1987**, *35*, 420–423.
- [13] Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Solid State Ionics*, **2004**, *168*, 177–185.