

固体高分子形燃料電池の電解質材料の劣化機構解明への 電離放射線照射の適用可能性検討

Application of ionizing radiation for studies on degradation mechanism
of polymer electrolytes in proton exchange membrane fuel cells

山口 真¹⁾

Makoto YAMAGUCHI

¹⁾技術研究組合 FC-Cubic

(概要) 固体高分子形燃料電池のフッ素化スルホン酸型アイオノマーおよび側鎖モデル化合物の水溶液のガンマ線照射を実施した。側鎖モデル化合物はほとんど分解せず、アイオノマーでは側鎖脱離が進行し、直接作用によるものと推測された。

キーワード：固体高分子形燃料電池、ナフィオン、フッ素化スルホン酸、エーテル結合、過酸化水素

1. 目的

ナフィオンなどのフッ素化スルホン酸型プロトン伝導膜を用いた固体高分子形燃料電池の一層の普及に向けた課題のひとつは膜および触媒層のアイオノマーの耐久性向上である。電解質膜の化学的劣化は過酸化水素の側鎖への攻撃で開始されと考えられているが、その反応機構の詳細は未だ確定していないことから、本課題では電離放射線照射による活性化学種生成を利用して側鎖分解反応機構を検討した。

2. 実施方法

側鎖モデル化合物はパーフルオロエトキシエタンスルホン酸カリウム ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$, PFEESK) とトリフルオロメタンスルホン酸カリウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$, TFMSK) を濃度 5mM で用いた。アイオノマーは長側鎖型のナフィオンと短側鎖型のアクイヴィオンの水分散液を濃度 1wt% で用いた。水溶液 2.5ml をポリプロピレン試験管に入れガンマ線照射を第6照射室にて線量率 10kGy/h で行った。一部の試料は照射前に亜酸化窒素ガスをバブリングした。照射後はイオンクロで F および SO_4^{2-} 濃度を定量し、分解生成物の同定には 19F-NMR および ESI-LC-MS を測定した。

3. 結果及び考察、今後の展開等

TFMSK の γ 線照射での分解生成物の G 値は非常に小さく、 N_2O 飽和の効果もないことから、直接効果によるものと推測された。対照的に PFEESK からの F および SO_4^{2-} の生成は N_2O 飽和により著しく促進されたが、照射前後の 19F-NMR および LC-MS を詳細に検討したところ、水素を含む試料中の不純物 ($\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$) 由来のピークが吸収線量の増加に伴い減少しており、PFEESK の分解はほとんど促進されていないことがわかった。ナフィオンの水分散液の γ 線照射では、側鎖脱離によるカルボン酸化合物 ($\text{HOCCF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $m/z=341$) が生成したが、これはナフィオン膜の過酸化水素曝露試験や、燃料電池の MEA 耐久試験後に主な分解生成物として検出されたものであり^{1,2)}、類似の反応機構で側鎖脱離が進行したことが示唆された。 N_2O 飽和による影響が小さいことから、側鎖の脱離は水溶液中の活性化学種との反応ではなく直接効果により起きたと推測した。

4. 引用(参照)文献等

- 1) Healy et al., Fuel Cells **5**, 302 (2005).
- 2) Takasaki et al., J. Electrochem. Soc. **160**, F413 (2013).