

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。アイオノマーと側鎖モデル化合物のいずれも分解は空気飽和より N₂O 飽和で促進され、エーテルを含まない側鎖モデル化合物でも進行した。OH ラジカルのスルホ基への攻撃から分解が起こると示唆された。

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、OH ラジカル

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運転中に発生する OH ラジカルが側鎖を攻撃し主鎖切断を引き起こすことで加速されるが、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 OH ラジカル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 (CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃K, PFEEKS) とノナフルオロブタンスルホン酸カリウム (C₄F₉SO₃K, NFBSK) 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キ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 照射室で線量率 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マトで F 濃度を定量し、分解生成物の同定には 19F-NMR を測定した。

3. 結果及び考察、今後の展開等

ガンマ試験後の試料は吸収線量とともに F 濃度が上昇し、空気飽和よりも N₂O 飽和で濃度が高くなった。エーテルを含まない NFBSK の分解も進行したことから、OH はスルホ基を攻撃し分解を開始すると推測される。照射後の PFEEKS の 19F-NMR スペクトルはトリフルオロアセテート (TFA, CF₃CO₂⁻) とテトラフルオロエチレンオキシド (TFEO, C₂F₄O) のピークが検出されたが、NFBSK ではフッ素化合物の分解生成物は検出されなかった。TFEO はナフィオンとアキヴィオンの照射後にも検出され、さらにナフィオンでは TFA とヘキサフルオロアセトン水和物 ((CF₃)₂C(OH)₂) のピークも検出された。これらの分解生成物に帰属されたピークは、燃料電池の OCV 試験後の MEA 浸漬液などにも現れており¹⁾、電離放射線照射下での分解は運転中の電解質膜劣化と同じ機構で進行しているものと推測される。

スルホ基の電子脱離エネルギーは約 5eV なので、ガンマ線照射による電子脱離で生じた中性ラジカルから SO₃ が脱離し CF₂ 末端ラジカルが生成する。これが OH と反応し CF₂OH となれば、主鎖と同様に Unzipping 機構での分解が進行するが、エーテル結合の解離も進行し一部が分解生成物として検出されているものと思われる。想定される反応経路の中間体および遷移状態の最適化構造を Gaussian16 で ωB97XD 汎関数と 6-31+G* 基底で計算したところ、CF₂OH 生成が著しく発熱的なために後続反応の障壁は反応物の全エネルギーよりも低くなり、分解反応が進行しうることがわかった。

4. 引用(参照)文献等

1) Healy et al., Fuel Cells 5, 302 (2005).