

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プロトン伝導膜の側鎖モデル化合物水溶液のガンマ線照射を実施した。トリフルオロメタンスルホン酸はほとんど分解しなかったが、エーテル結合を含むパーフルオロエトキシエタンスルホン酸の分解は tert-ブチルアルコールおよび亜酸化窒素の添加で抑制および促進され、OH ラジカルがエーテル結合での分解反応を起こしている可能性が示唆された。

キーワード：

固体高分子形燃料電池、フッ素化スルホン酸、エーテル結合、OH ラジカル

1. 目的

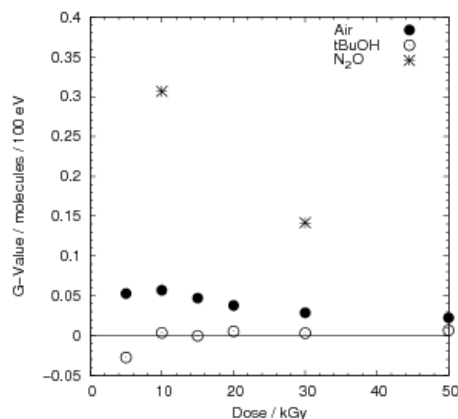
ナフィオンなどのフッ素化スルホン酸型プロトン伝導膜を用いた固体高分子形燃料電池の一層の普及に向けた課題のひとつは膜および触媒層のアイオノマーの耐久性向上である。電解質膜の化学的劣化は主に OH ラジカルの攻撃による主鎖の末端からの分解で進行することから、主鎖末端の保護および主鎖切断の抑制が耐久性向上に有効と期待される。主鎖切断はラジカル種の側鎖への攻撃が開始反応と想定され、ラジカル捕捉剤の添加が有効と報告されているが、その反応機構の詳細は未だ確定していないことから、本課題では電離放射線照射を利用して側鎖モデル化合物の分解反応機構を検討した。

2. 実施方法

試料はトリフルオロメタンスルホン酸カリウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$, TFSK)、パーフルオロエトキシエタンスルホン酸カリウム ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$, PFEEKS) を用いた。濃度 5mM の水溶液 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。またラジカル捕捉剤として tert-ブチルアルコール添加（濃度 0.5M）および亜酸化窒素ガスをバブリングした試料の照射も行った。照射後はイオンクロマトグラフィで F 濃度を定量し、分解生成物の同定には ^{19}F -NMR を測定した。

3. 結果及び考察、今後の展開等

TFSK 水溶液のガンマ線照射による F の G 値は 0.01 程度で、ラジカル捕捉剤による影響をほとんど受けなかったが、PFEEKS では空気飽和で 0.05 に達し、吸収線量とともにわずかに減少した。tert-ブチルアルコール添加で G 値はほぼ 0 になり、亜酸化窒素添加では 0.3 にまで大幅に上昇し、トリフルオロアセテート (CF_3CO_2^-) が NMR で検出されたことから、ガンマ線照射で生成した OH ラジカルが、それに関連した活性化学種がエーテル結合と反応していると推測される。この結果は過酸化水素の光分解で生成した OH ラジカルとこれらの化合物の反応速度の測定結果¹⁾と整合的であるが、想定されるエーテル結合の反応の活性化エネルギーの計算値²⁾がスルホン酸の反応の計算値³⁾よりも高いという問題があり、反応機構の詳細を実験および計算の両面から引き続き検討する必要がある。



PFEEKS からの F 生成の G 値

4. 引用(参照)文献等

1) Dreizler et al., Fuel Cells 12, 132 (2012). 2) Ishimoto et al., J. Electrochem. Soc. 157, B1305

(2010). 3)Yu et al., JACS, 133, 19857 (2011).