

2P135

固体高分子形燃料電池 MEA の劣化機構に関する理論的研究

(九大稲盛セ・東北大流体研)

○石元孝佳・南雲亮・小倉鉄平・徳増崇・古山通久

【序論】

イオン伝導性を有する高分子膜を電解質として用いる固体高分子形燃料電池(PEFC: polymer electrolyte fuel cell)は、高出力密度、低温作動等の特徴を活かした家庭用・可搬型電源、自動車用電源としての普及が期待されている。PEFC の本格的普及のためには、性能の向上、長寿命化および低コスト化が求められており、基礎・基盤的な知見が重要である。燃料極(負極)、固体高分子膜(電解質)、空気極(正極)を貼り合わせて一体化した膜/電極接合体(MEA: membrane electrode assembly)と呼ばれる基本構造からなる PEFC の耐久性向上のため、MEA 劣化に関する多くの研究が行われている[1,2]。

特に、PEFC の白金系電極触媒と電解質膜における劣化現象は深刻な性能低下を引き起こすことが知られている。これらの詳細なメカニズムを解明するためには、実験だけでなく計算科学的手法を用いた原子・分子レベルでの解析が有効な手段となる。そこで本研究では、MEA の劣化現象の中でも特に、2 つの重要な(1)白金電極触媒と(2)電解質膜における劣化機構解明に向けて、量子化学計算を用いて解析した。

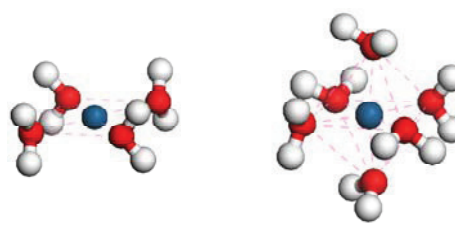
【方法】

すべての計算は密度汎関数プログラムである DMol³[3]により実行した。交換・相関汎関数には、Becke 交換+Lee-Yang-Parr 相関(BLYP)を用い、DNP 数値基底関数と有効内殻ポテンシャルを使用した。なお、周辺の水分子からの溶媒効果は COSMO 法により考慮した。

【結果】

(1) 白金系電極触媒

電極である白金の溶解は PEFC の白金系電極触媒の劣化につながる深刻な問題である。近年、長岡技科大・梅田らの PEFC の白金系電極触媒に関する研究により[4]、白金が溶解する条件については明らかになってきたが、溶解の機構、構造については未解明のままである。本研究では白金系電極触媒の溶解機構解明のため、四配位 Pt(II)と六配位 Pt(IV)を取り上げ、白金の溶解構造と安定性について解析した。Fig.1 には水分子が配位した場合の



[Pt(H₂O)₄]²⁺ [Pt(H₂O)₆]⁴⁺
Fig. 1 Optimized structures of Pt(II) and Pt(IV) complex with H₂O molecules.

最安定構造を示す。 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ と $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ の溶媒和自由エネルギーはそれぞれ-214.2、-756.8 kcal/mol だった。ここで四配位 Pt(II)に注目すると、 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ の配位子を OH に置換した $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ は、溶媒和自由エネルギーがおよそ 1/10 程度に減少し、水溶液中での不安定さが示唆された。 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ は実験から析出物として提案されている化合物であり、今回の計算結果とよい対応関係が見られた[5]。Pt(IV)の計算結果を含め、詳細な解析結果は当日報告する。

(2) 電解質膜

PEFC の電解質膜として用いられているパーフルオロスルホン酸系高分子の主な劣化要因として、発電過程で生じる活性酸素種 OH ラジカルとの化学反応が問題視されている。京都工繊大・石原らはパーフルオロスルホン酸系高分子の劣化部位を明らかにするため、パーフルオロスルホン酸系高分子の主鎖および側鎖を模擬したモデル化合物を合成し、過酸化酸素による酸化分解について検討した[6]。その結果、主鎖のモデル分子は過酸化酸素による分解を受けないのに対し、側鎖のモデル化合物では酸化分解を受けることが認められた。主鎖と側鎖の構造的な違いとしてエーテル基の存在があげられるが、劣化機構の詳細については不明なままである。本研究では、側鎖からの劣化機構解明に向けて、まず、パーフルオロスルホン酸系化合物の耐劣化強度の評価に取り組んだ。計算の結果、エーテル部分の C-O 結合エネルギーが他の結合に比べて小さいことが明らかになった(Fig.2)。つまり実験で得られた側鎖モデル分子の分解は、エーテル部分が引き金となっていることが示唆された。そこで、劣化反応種として OH ラジカルを想定して、パーフルオロスルホン酸系化合物と OH ラジカルとの反応経路について解析した。パーフルオロスルホン酸系化合物に含まれるエーテル部分と OH ラジカルが反応中間体を形成することが明らかになった。エーテル部分の劣化機構に関する詳細については当日報告する。

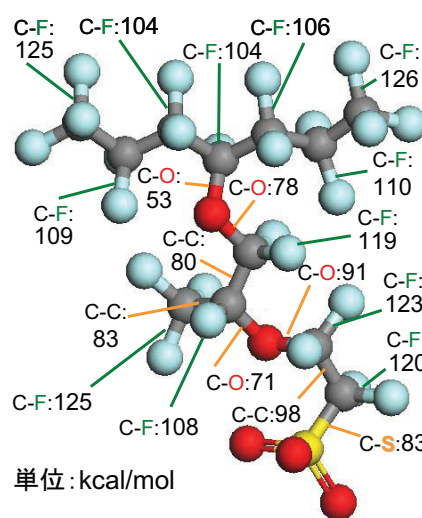


Fig. 2 Model structure of perfluorosulfonic acid.

【参考文献】

- [1] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, and Z. Siroma, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1599 (2006).
- [2] V. O. Mittal, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B652 (2007).
- [3] DMol³ is a density functional theory program distributed by Accelrys, Inc. B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000); B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).
- [4] M. Umeda, T. Maruta, M. Inoue, and A. Nakazawa, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18098 (2008).
- [5] T. Ishimoto, R. Nagumo, T. Ogura, and M. Koyama, *ECS Trans.*, in press.
- [6] NEDO 燃料電池・水素技術開発 平成 20 年度成果報告シンポジウム