

2P130

固体高分子形燃料電池の高性能化・高耐久化に向けた 計算化学的アプローチ

(九大稲盛セ)

○石元孝佳・小倉鉄平・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。PEFCを構成する膜/電極接合体(MEA: membrane electrode assembly)内部で見られる白金系電極触媒と電解質膜に対す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おり、大規模普及を見越したPEFCの耐久性向上に向けて多くの研究が行われている。

このうち電解質膜の劣化については、PEFCの電解質として用いられているパーフルオロスルホン酸(PFSA)系高分子が、発電過程で生じる活性酸素種 OH ラジカルとの化学反応によって攻撃される Unzipping 機構[1]は知られているが、Schiraldi[2]は主鎖末端カルボキシル基を除去してもPFSAの劣化は進行していることを示した。近年京都工芸繊維大・石原らは、PFSA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、OH ラジカルによる分解反応について検討した[3]。その結果、エーテル基を含んだ側鎖モデルでは分解することが認められたが劣化機構の詳細については不明なままである。こ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、側鎖からの劣化機構解明に向けて、PFSA系高分子に含まれるエーテル部位とOH ラジカルとの化学反応機構について、量子化学計算により解析した。さらに、PFSA系高分子の耐久性向上に向けた材料設計指針の提案を理論計算により試みた[4]。

【方法】

計算対象として、石原らがPFSA系高分子のモデル化合物として使用した $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ を取り上げた。スルホ基のプロトン未解離の $\text{Rf-SO}_3\text{H}$ を低加湿、プロトンの解離した Rf-SO_3^- を高加湿状態と仮定し、これらの化合物とOH ラジカルとの反応経路について量子化学計算を用いて解析した。全ての計算は密度汎関数プログラムである DMol³[5]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】

低加湿・高加湿状態におけるモデル化合物とOHラジカルの反応によるエネルギーダイアグラムを Fig.1 に示す。ここでは各反応のうち最も有利な反応経路のみを示した。高加湿状態では、OH ラジカルはエーテル部分との静電的な相互作用により反応中間体を形成した後、C-O 結合を切断する遷移状態

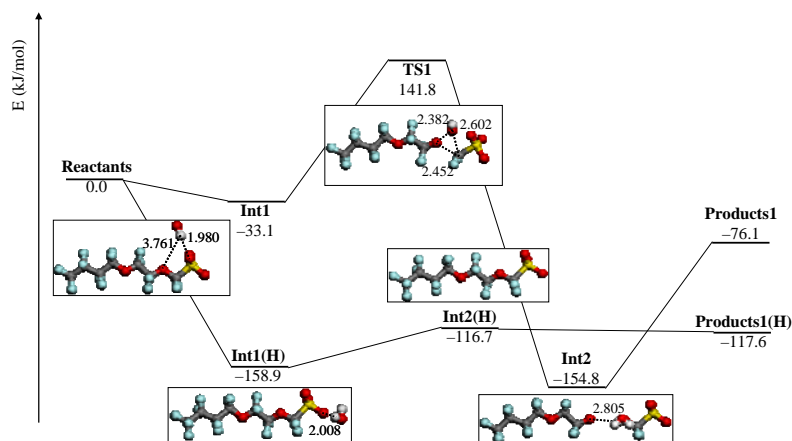


Fig. 1 Potential energy profile of protonated Rf-SO₃H and deprotonated Rf-SO₃⁻ with OH radical.

を経由し生成物へと至った。今回のモデル化合物ではスルホ基に近いエーテル基の方がOHラジカルとの反応性が高いことが分かった。これは石原らの実験結果と良い対応関係にあり、PFSA系高分子の側鎖劣化機構としてOHラジカルとエーテル基との反応が示唆された。一方、低加湿状態を模擬したプロトン未解離のモデル化合物では、OHラジカルによるスルホ基Hの引抜により劣化が進行する可能性が示唆された。

PFSA系高分子の劣化については、OHラジカルの攻撃部位であるエーテル基の取り扱いが重要である。PFSA系高分子の高性能化・高耐久化のためには、エーテル基の立体効果による保護、C-O結合の強化、代替基による置換などが考えられる。本研究では、C-O結合の強化、代替基による置換に注目し、量子化学計算を用いて電解質膜の設計指針を検討した。解析の詳細については当日報告する。また、白金系電極触媒の劣化機構に関する解析結果についても当日報告する。

謝辞

本研究は、(株)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託「セル劣化要因の基礎研究とMEA耐久性の解析」および京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, and M. E. Tisack, *J. Power Sources*, **131**, 41 (2004).
- [2] D. A. Schiraldi, *Polym. Rev.*, **46**, 315 (2006).
- [3] 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
- [4] T. Ishimoto, R. Nagumo, T. Ogura, T. Ishihara, B. Kim, A. Miyamoto, and M. Koyama, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1305 (2010).
- [5] 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).