

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) 水素原子によるフッ素化合物のフッ素引き抜き反応を検討するためのモデル系として、トリフルオロエタノール水溶液のガンマ線照射を試みた。フッ化物イオン濃度は吸収線量に比例して増加し、放射線分解が定量的に進行しており、モデル実験系として用いることを確認したが、溶液の雰囲気の影響から中性溶液では解離的電子付加の進行が推測され、水素原子によるフッ素引き抜き反応の当否を確認するための試験条件は引き続き検討が必要である。

キーワード：

電解質膜、フッ素引き抜き反応、トリフルオロエタノール

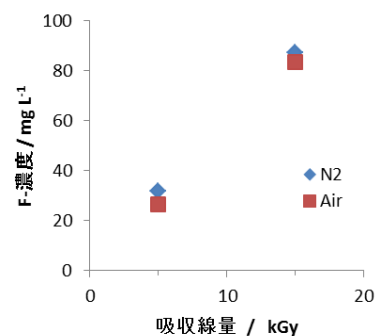
1. 目的

固体高分子形燃料電池のプロトン伝導膜を含む高分子電解質材料の劣化抑制は広範な普及に向けた重要課題である。化学的劣化の原因は運転時に発生する過酸化水素が原因と考えられるが、その微視的な機構の詳細は未解明である。Nafionなどのフッ素系電解質膜の場合、最近の研究では水素原子によるフッ素引き抜きが分解の開始反応として重要である可能性が指摘されているが¹⁾、フッ素系化合物の水素原子によるフッ素引き抜き反応を明瞭に示す実験結果は実際にはほとんど見当たらない。そこで本研究では、単純なフッ素化合物の水溶液の電離放射線照射を用いて、水素原子によるフッ素引き抜き反応が起こりうることを示すための試験条件の予備的検討を行った。

2. 方法

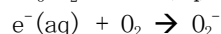
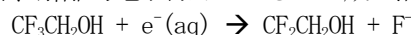
CF₃CH₂OH 水溶液のガンマ線分解の既報²⁾を参照した。濃度(1/10vol%)、pH(調整なし/pH1)、雰囲気(空気/窒素/水素)を変えたポリプロピレン容器中の試料のガンマ線照射を第6照射室で線量率10kGy/hで最長2時間、常温で

行った。照射後はイオンクロによるF濃度測定およびNMR測定を行った。



3. 結果及び考察

右の図のように、pH調整なしの水溶液の照射後のF濃度は吸収線量に対してよい直線性を示し、照射試験条件の妥当性を確認できた。F濃度は空気雰囲気の方がわずかに低く、解離的電子付加によるF生成が溶存酸素の影響でわずかに低下しているものと推測した。



F⁻の生成は19F-NMRスペクトルでも確認できたが定量は困難であった。

今後はOH捕捉剤または水素を溶解した酸性水溶液などを用い、水素原子によるフッ素引き抜き反応の検討を進める。また、水素原子を含まないモデル化合物としてCF₃SO₃塩等の適用も検討する。

4. 引用(参照)文献等

- 1) L. Gassezadeh et al., J. Am. Chem. Soc., 135, 15923 (2013).
- 2) J.C. Russell et al., Can. J. Chem. 44, 243 (1966).