

B120

水素科学のための理論手法と水素・燃料電池への応用

(九大稲盛セ) (正) 古山通久*, (正) 小倉鉄平, (正) 南雲 亮, (正) 石元孝佳

1. 緒言

環境問題・エネルギー問題の深刻化に伴って、固体高分子形燃料電池 (PEFC) に近年多くの注目が集まっている。しかしその実用化に向けては、格段の効率向上、耐久性・信頼性の向上が必須である。そのため、PEFC 内の電気化学反応だけでなく熱および物質の輸送現象・劣化現象の理解が強く求められている。触媒層のイオノマーの不均一な空間分布などに由来する未利用白金の存在や、液水の白金利用率・ガス拡散への影響、白金の溶解と再析出、電解質材料の劣化に関する現象論的報告が多数存在する。しかし、これらの現象を十分な時間・空間分解能をもって解明可能な実験的手法が十分には存在せず、理論的なアプローチに大きな期待が寄せられている。理論的な現象解明の実現のためには、理論そのものの開発に加えて、現実の原子・分子相互作用構造や凝集多孔構造をどれだけ理論解析のモデル構造に反映できるのかが鍵となる。これらの観点からの我々の取り組みを紹介する。

2. 水素科学のための理論手法の開発

水素、重水素の違いは、古典的には質量の違いではなく、同位体効果は拡散特性の違いなどとして理解される。しかし、この理解で考慮されているのは、粒子としての原子の性質であり、波動としての性質は未考慮である。一般に、波動性は極めて質量の軽い電子にのみ考慮されるが、最も軽い元素である水素の原子核の波動性は重水素のそれと比して顕著に観測され、水素結合の形成、結果としてプロトンの伝導性などの違いにもつながる。この水素の波動性は従来の量子化学における、原子核の点電荷近似 (図 1 左) では全く考慮不可能であり、水素の波動性を考慮可能な MC-MO 法 (図 1 右) の材料科学分野への応用に向けた開発や予備的な応用例について紹介する。

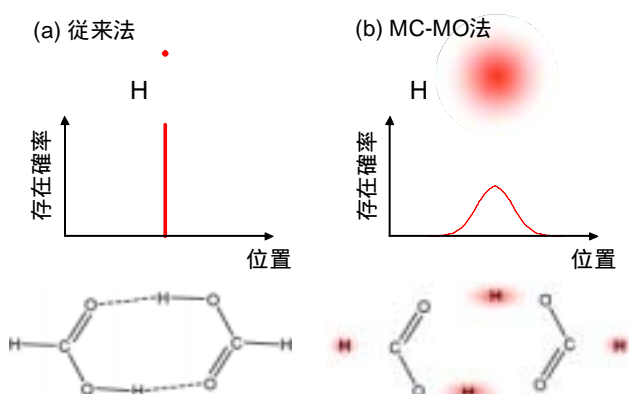
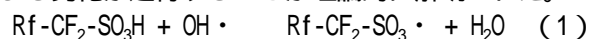


図 1 (a) 従来の量子化学における水素の原子核の取り扱い、および (b) MC-MO 法における取り扱い

2. 固体高分子形燃料電池電解質劣化機構の解明

PEFC の商用化を迎えた現在、今後の大規模普及に向けた革新的高耐久 MEA 開発のためには、劣化を現象論として捉え、作動条件をうまく制御するなどの対症療法的対応ではなく、劣化機構の本質を理解し、根本的な対策を講じることが重要である。

我々はこれまで、電解質高分子側鎖からの化学劣化機構の理論解明に取り組んできた。劣化化学種として $\text{OH}\cdot$ を想定したときの化学劣化機構を図 2 に示す。当初より予想された、F の引き抜き反応の進行し難さは理論的にも確認された。また、 $\text{OH}\cdot$ の H がエーテル基酸素と相互作用し、その後 $\text{OH}\cdot$ の O が C-O 結合を解離させるエーテル基開裂による劣化メカニズムが明らかにされた。しかし、このエーテル基からの劣化メカニズムは加湿条件の違いによる化学劣化挙動の違いを説明するものではない。そこで我々は、加湿条件の違いを、電解質からのプロトンの解離状態の違いとして着目して解析を行った。低含水率状態においては、未解離のスルホ基が存在しており、未解離のスルホ基は $\text{OH}\cdot$ と反応し、次式 (1) による Sulfo-Unzipping 機構による劣化が進行することが理論的に解明された。



一方、解離したスルホ基では $\text{OH}\cdot$ との反応が進行しないことが示唆された。

これらの解析の詳細および高耐久 MEA 設計のための理論解析の展望について紹介する。

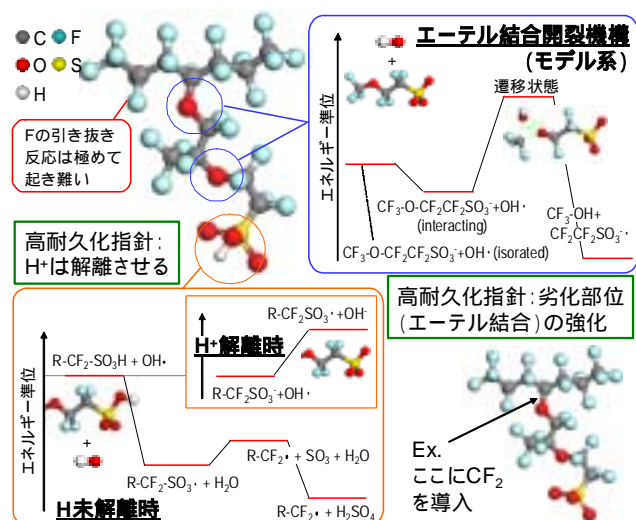


図 2 電解質高分子側鎖からの化学劣化機構と高耐久化のための指針