

○石元孝佳¹、南雲亮¹、小倉鉄平¹、徳増崇²、古山通久¹

¹九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

²東北大学流体科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

【緒言】

固体高分子形燃料電池(PEFC)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、長寿命化及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。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、白金電極触媒と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 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

白金系電極触媒の溶解構造解明のため、四配位 Pt(II) と六配位 Pt(IV) を取り上げ、白金錯体の構造と安定性について解析した。水分子が配位した $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ と $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ の溶媒和エネルギーはそれぞれ -214.2、-756.8 kcal/mol だった。Fig.1 には H_2O と OH^- が配位した場合の最安定構造を示す。これらの Pt 錯体の溶媒和エネルギーはおおよそ 1/10 程度に減少し、水溶液中での不安定さが示唆された。 $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2$ と $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4$ は共に実験から難溶性の化合物として提案されており、今回の計算結果と良い対応関係が見られた。白金溶解機構を含めた詳細な解析結果は当日報告する。

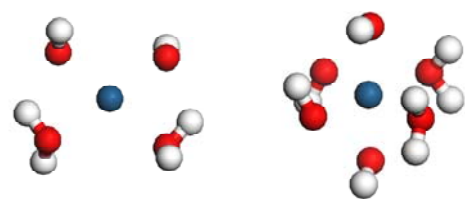


Fig.1. Optimized structures of Pt(II) and Pt(IV) with H_2O and OH^- molecules.

(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劣化要因の一つ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は不明なままである。そこでモデル化合物と劣化反応種として OH^- ラジカルを想定し、反応経路を解析した。Fig.2 には、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ と OH^- ラジカルエネルギーダイアグラムを示す。 OH^- ラジカルはエーテル部分の酸素と静電的な相互作用により、反応中間体を形成した。その後 C-O 結合が OH^- ラジカルによって切断される遷移状態を経由し、生成物へと至った。一方、F の脱離反応は生成物のエネルギーが高く、不利な反応であることが示唆された。側鎖末端のスルホ基の影響など劣化機構の詳細な解析について当日報告する。

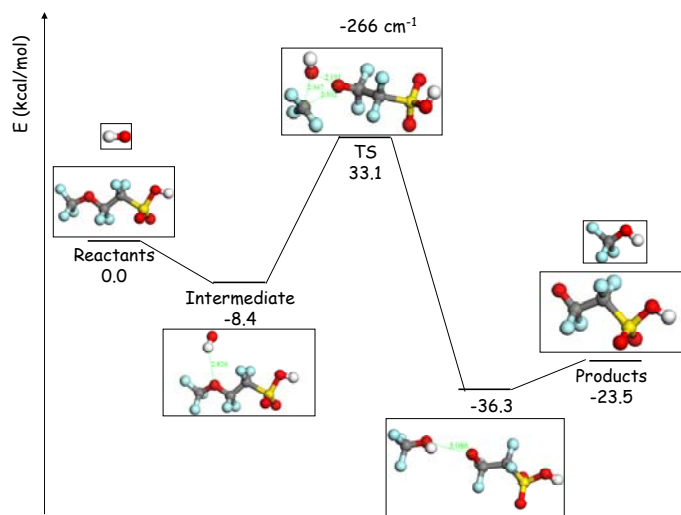


Fig.2. Potential energy profile of $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OH} + \text{OH}^-$ radical.