

発表No.A-16

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/共通課題解決型基盤技術開発/高耐久性を目指したラジカルクエンチャーの研究開発

陸川 政弘

上智大学

2022年7月28日

連絡先：陸川政弘  
上智大学  
m-rikuka@sophia.ac.jp

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : 2020年7月

終了 (予定) : 2025年3月

## 2. 最終目標

本研究では、第5次エネルギー基本計画や水素・燃料電池戦略ロードマップ等で定めるシナリオに基づき、2030年以降の自立的普及拡大に資する高効率、高耐久、低コストの燃料電池システムを実現するために、劣化抑制技術、特に電解質膜のラジカル分解を抑制する技術確立することを目的としている。具体的には、燃料電池作動時にラジカルクエンチャーの移動がなく、かつその使用量を従来の使用量に対して25%削減可能にする。

## 3. 成果・進捗概要

セリウムイオンの移動抑制剤としてリン酸ジルコニウム誘導体を用いることで、膜面方向のセリウムイオン移動速度を50%低減することができた。そのクエンチ効果をOCV耐久性試験で評価し、酸化セリウムとの比較により耐久性の向上を確認した。

有機低分子のラジカルクエンチャーとして、フラレン系ラジカルクエンチャーの合成を行った。フラレン系ラジカルクエンチャーを用いた多層化電解質膜を作成し、そのガス透過性と電気化学特性を評価した。初期的な評価では、ラジカルクエンチ能があることを明らかにした。さらに、これらの知見を高分子系に展開するために、ラジカルクエンチ能が期待できる高分子の合成に着手した。

# 1. 事業の位置付け・必要性

## • 本事業を実施する背景や目的

カソードからクロスオーバーした酸素分子が、アノードで還元する際に過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を副生し、不純物等によりその $\text{H}_2\text{O}_2$ が分解してOHラジカルが生成する。OHラジカルは、活性酸素と呼ばれる分子種の中で最も反応性が高く、最も酸化力が強い。そのために燃料電池自動車に用いられている電解質膜の一部には、OHラジカルに対する電解質膜の耐久性を高めるために、セリウムイオンがラジカルクエンチャーとして添加されている。(アノード触媒層側に酸化セリウムを導入している場合もある) これにより数十万kmの走行が可能になっているが、発電中の水の移動に伴うセリウムイオンの移動が併発し、アノード付近のラジカルクエンチャー濃度が減少し、結果的に電解質膜の劣化を誘発している。現在では、ラジカルクエンチャーの添加量を増加させることでこの問題に対処しているが、根本的な解決になっておらず、コストと耐久性の両面で重要な課題となっている。

本研究はこの課題を解決するために立案されたものであり、現行のラジカルクエンチャーの移動機構とラジカルクエンチ機構を解明するとともに、移動抑制技術を構築することを目的としている。また、新たな低分子、高分子ラジカルクエンチャー、及び低燃料ガス透過性技術を開発することでさらなる電解質材料の高耐久性化を図る。アウトプットとしては、

- 現行のラジカルクエンチャーであるセリウムイオンの移動を抑制する移動抑制剤の開発
- MEAと電解質膜組成の最適化技術の提案
- 新規ラジカルクエンチャーの開発

と考えている。

# 1. 事業の位置付け・必要性

## • 本事業の位置づけや意義、必要性

現行のラジカルクエンチャーの移動機構とラジカルクエンチ機構を解明するとともに、移動抑制技術を構築することが本研究の目的である。提案のもとになっているのが2018-2019年に行われた自動車メーカーと燃料電池関連研究機関との課題共有拡大会議であるので産業界や市場のニーズに即したものである。また、関心表明企業（トヨタ自動車株式会社、本田技研工業株式会社）と情報共有を行っているため、現在でも最新のニーズを捉えた内容になっていると考える。

移動抑制技術や新規ラジカルクエンチャーとして提案している材料群は、炭化水素系電解質材料の保水剤として十数年前より当研究室が開発してきた材料であり、その独自性は高い。また、将来的には高分子電解質材料にその技術を導入することになるので、炭化水素系電解質材料の開発で培われたホスホン酸基やホスホニウム基の導入技術が可能であり優位性を維持することができる。

本研究の目的は、ラジカル分解による電解質材料等の劣化を抑制し、耐久性向上を達成するためのものであるが、本研究の延長線上には高温無加湿運転とその条件下での劣化抑制があるので、その新規性は高く、競争力においても優位にあると考えている。

## 2. 研究開発マネジメントについて

### • 研究開発の目標と目標設定の考え方（根拠）

従来用いられているセリウム系のラジカルクエンチャーの多くは水溶性であるため、FC起動時の水輸送にともないカソード側に移動する。これにより電解質材料の劣化が加速され、かつセリウムカチオンによる触媒被毒により、高出力化を妨げている可能性がある。

そこで本研究では、基礎的なラジカル劣化機構解明から劣化抑制の新技术の確立により、未だ未成熟なラジカルクエンチャー技術を構築する。そのために以下の3つのステップによる研究を計画している。

第一段階は**現行のラジカルクエンチャーの移動機構の解析とその抑制技術の構築**である。リン酸ジルコニウム等の包接化合物に、ラジカルクエンチャーとして用いられているセリウムイオンを包接することでラジカルクエンチャーの移動を抑制し、結果として耐久性の向上を図る。第二段階では、電解質膜への相溶性が高い新規な**有機低分子ラジカルクエンチャー**を開発することで、ラジカルクエンチ効果の向上とFC作動時の移動抑制の両立を図る。第三段階では、第二段階で得られた新規ラジカルクエンチャーを高分子量化し、これを電解質材料に相溶させることで、FC作動時にラジカルクエンチャーの移動のないシステムを構築する。さらには、直接電解質材料に上述の**新規ラジカルクエンチャーの部位を導入した新規電解質材料**を開発することで、さらなる劣化抑制技術を構築することを目的としている。

## 2. 研究開発マネジメントについて

### 研究開発のスケジュール

研究開発テーマ	2020年度			2021年度				2022年度				2023年度				2024年度							
	第2 四半 期	第3 四半 期	第4 四半 期	第1 四半 期	第2 四半 期	第3 四半 期	第4 四半 期	第1 四半 期	第2 四半 期	第3 四半 期	第4 四半 期	第1 四半 期	第2 四半 期	第3 四半 期	第4 四半 期	第1 四半 期	第2 四半 期	第3 四半 期	第4 四半 期				
高耐久性を目指したラジカルクエンチャーの研究開発（上智大学）																							
1. セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築																							
In-situ測定と定量化																							
ラジカルクエンチャーの移動抑制技術																							
2. 新規な低分子ラジカルクエンチャーと酸素透過抑制技術の開発																							
新規な低分子ラジカルクエンチャーの開発																							
酸素透過抑制技術の開発																							
3. ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発																							

中間目標：FC起動時にセリウムイオンの移動速度を50%低減する技術を開発する。達成予定

22年度中間目標：FC起動時にセリウムイオンの移動速度を75%低減する技術を開発する。

フィードバック

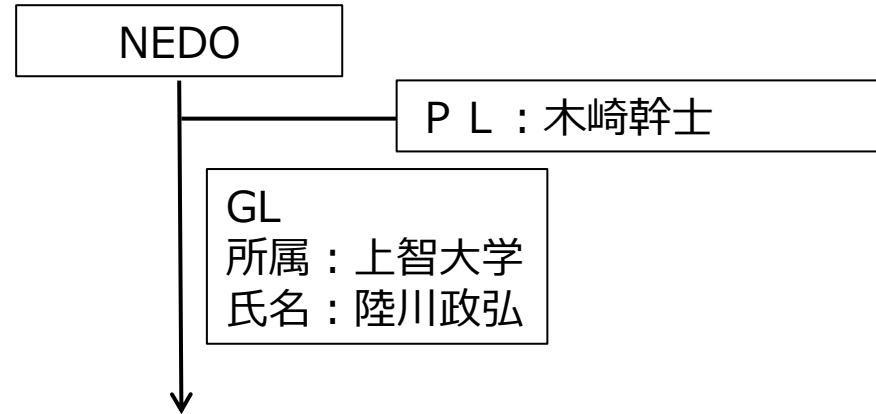
23年度中間目標：FC起動時に移動のないラジカルクエンチャーを開発する。

フィードバック

最終目標：燃料電池作動時にラジカルクエンチャーの移動がなく、かつの使用量を従来の使用量に対して25%削減可能にする。

## 2. 研究開発マネジメントについて

- 研究開発の実施体制



### 上智大学

・研究実施場所：上智大学理工学部物質生命理工学科

○陸川研究室

・研究項目： 1. セリウム系ラジカルエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築  
2. 新規な低分子ラジカルエンチャーと酸素透過抑制技術の開発  
3. ラジカルエンチ能を有する高分子電解質の開発

○竹岡研究室

・研究項目： 1. セリウム系ラジカルエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築  
2. 新規な低分子ラジカルエンチャーと酸素透過抑制技術の開発

○藤田研究室

・研究項目： 1. セリウム系ラジカルエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築  
3. ラジカルエンチ能を有する高分子電解質の開発

### 3. 研究開発成果について

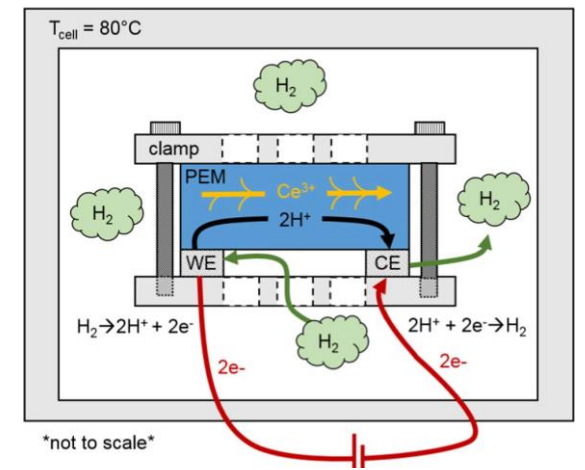
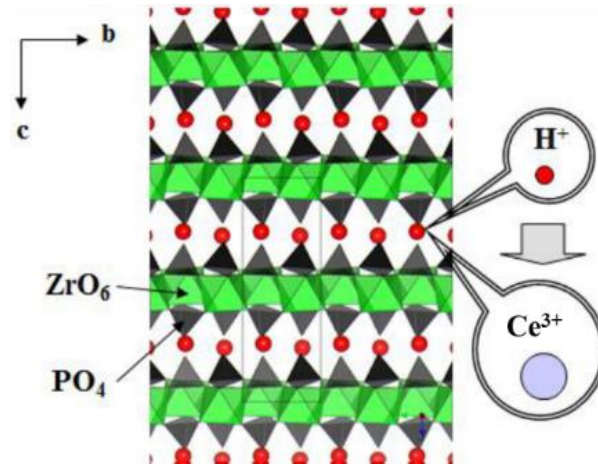
#### セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築

水素ポンプ方式によるクエンチャーの移動速度の測定の結果は、以下のようになった。

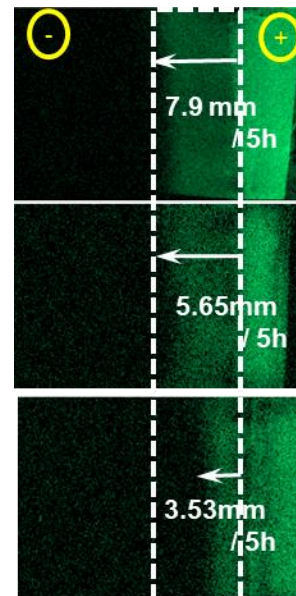
- CeO<sub>2</sub>      1.58 mm/h
- ZP-Ce      1.13 mm/h
- NZP-Ce    0.71 mm/h

酸化セリウムと比較しても、NZP-Ceで中間目標値である移動速度50%低減を達成した。

セリウムイオン濃度(6 mg/cm<sup>2</sup>)が同じになるようにアノード触媒層に各ラジカルクエンチャーを含有したMEAを作成し、そのOCV耐久性試験を行った。リン酸ジルコニウム系の移動抑制剤を用いたMEAでは、劣化抑制効果が確認された。



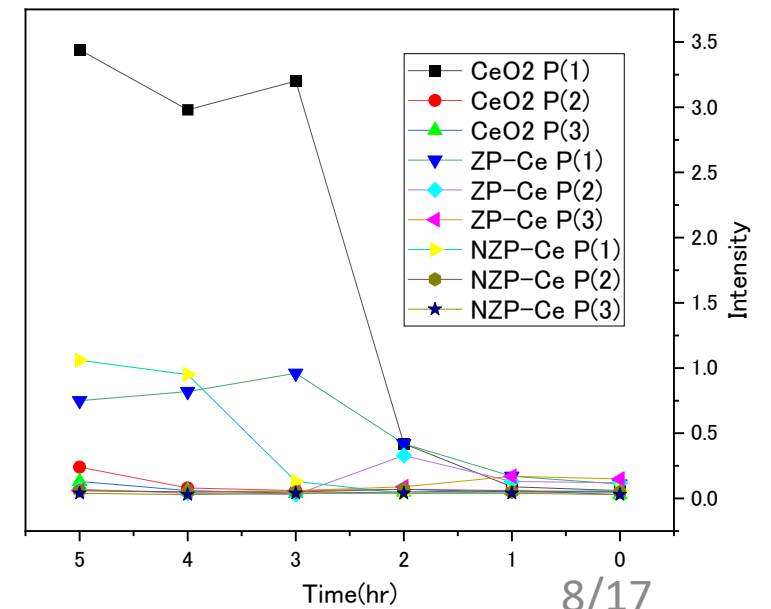
80°C、100%RHのH<sub>2</sub>雰囲気下1.0V



CeO<sub>2</sub>

ZP-Ce

NZP-Ce

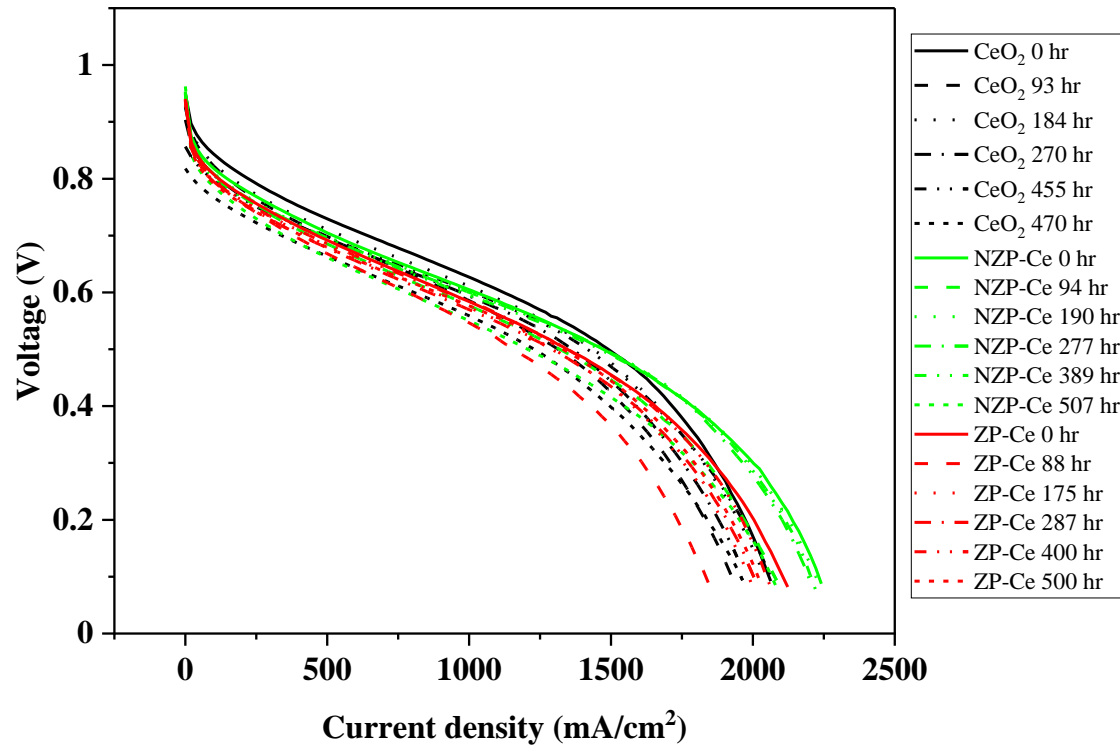




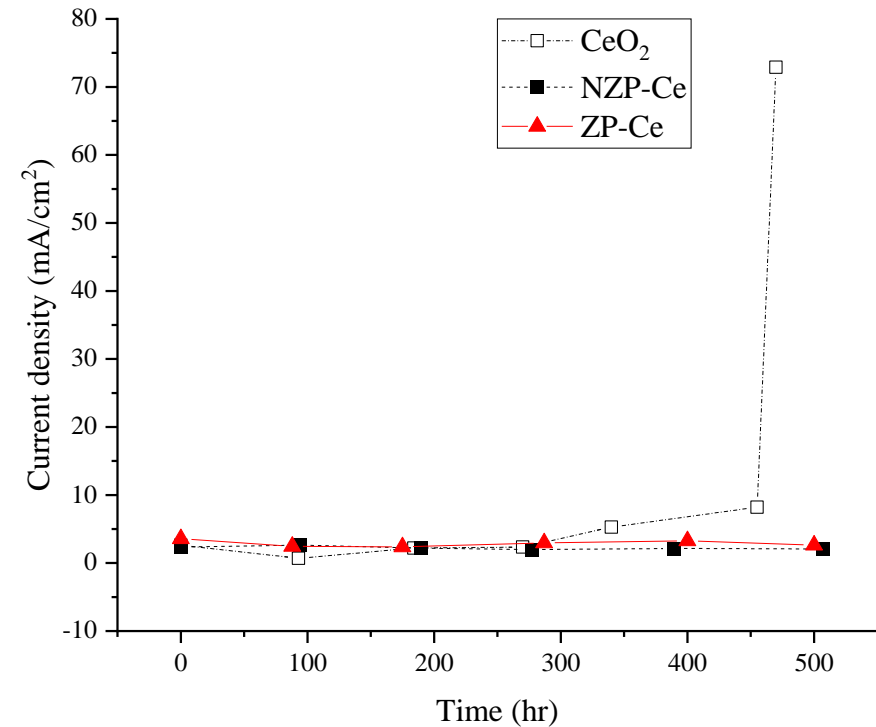
### 3. 研究開発成果について

- セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築

OCV耐久性試験中のI-Vと水素クロスオーバー電流密度の測定を行った。



連続スキャン法によるI-V曲線



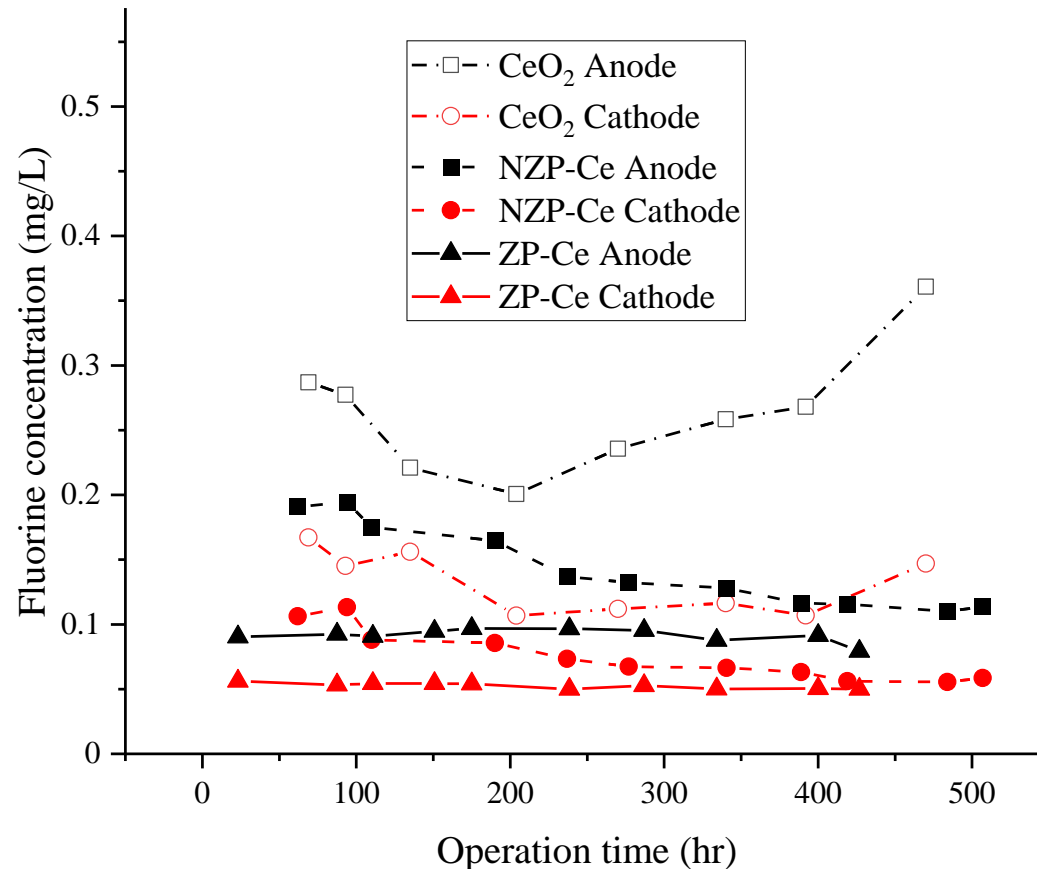
水素クロスオーバー電流密度の経時変化

I-Vにおいて、時間経過とともに若干の電圧低下が観察されたが、MEA作製条件による誤差範囲内のため、顕著な優位差は認められない。CeO<sub>2</sub>では340 hで急激な電流値の増加があり、リン酸ジルコニウムの系では500 hまで膜劣化の兆候は観察されない。

### 3. 研究開発成果について

- セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築

OCV耐久性試験中のフッ素イオン濃度を測定し、電解質膜の劣化状況を把握した。



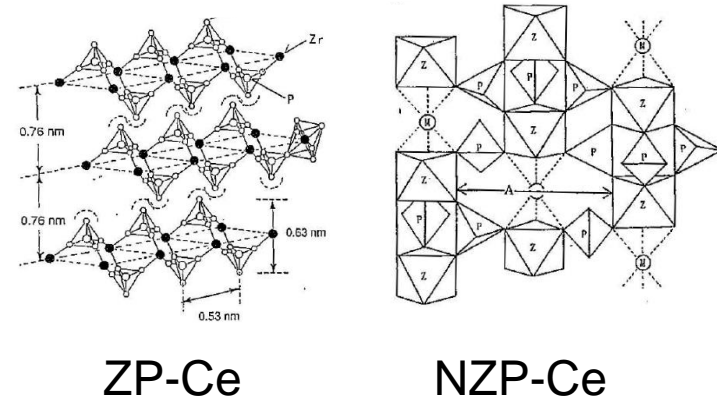
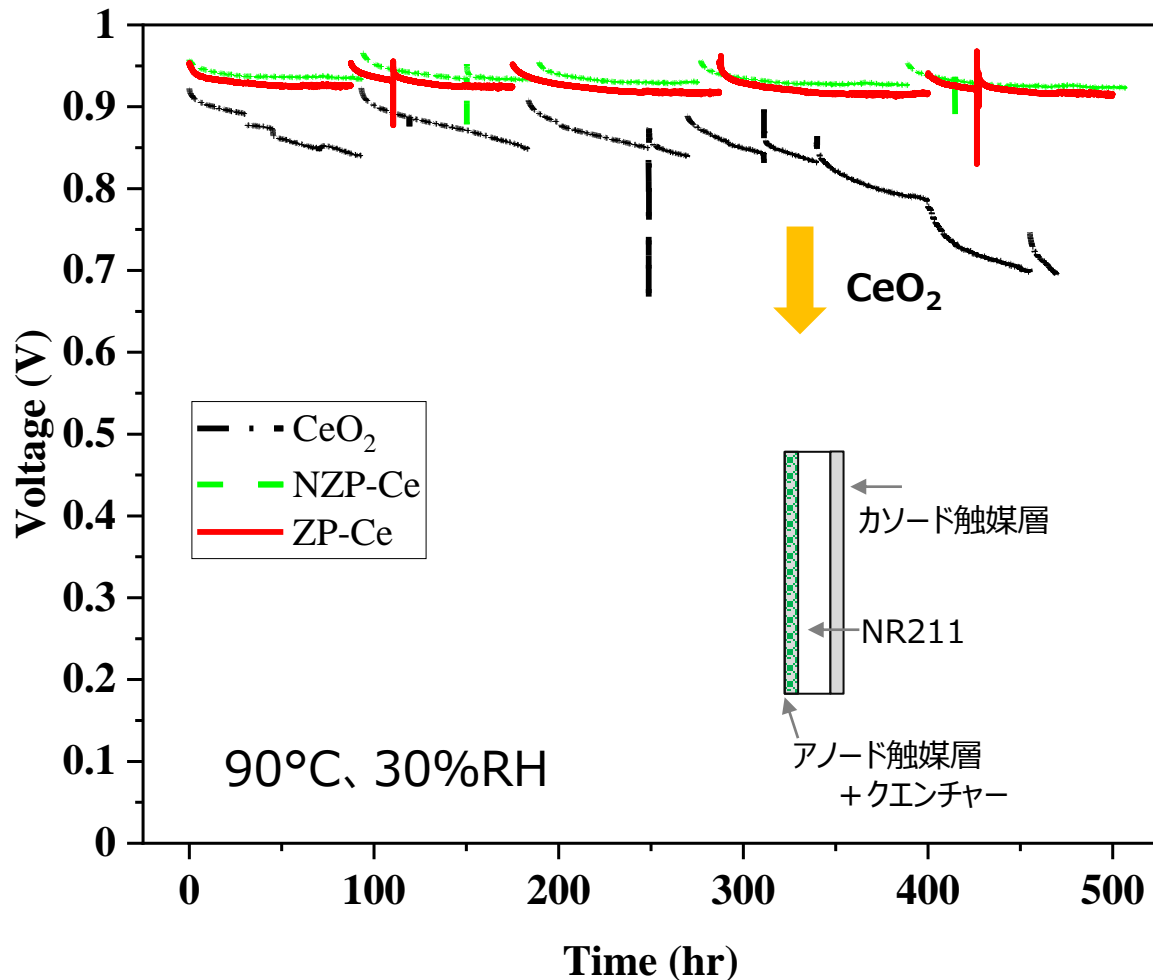
・いずれの系でもアノード側の電解質膜の分解が、カソード側より大きい。

・CeO<sub>2</sub>をクエンチャーとして作成したMEAと比較して、リン酸ジルコニウムの系ではフッ素イオンの流出、膜分解の抑制がされている。

### 3. 研究開発成果について

#### セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築

セリウムイオン濃度(6 mg/cm<sup>2</sup>)が同じになるようにアノード触媒層に各ラジカルクエンチャーを含有したMEAを作成し、そのOCV耐久性試験を行った。



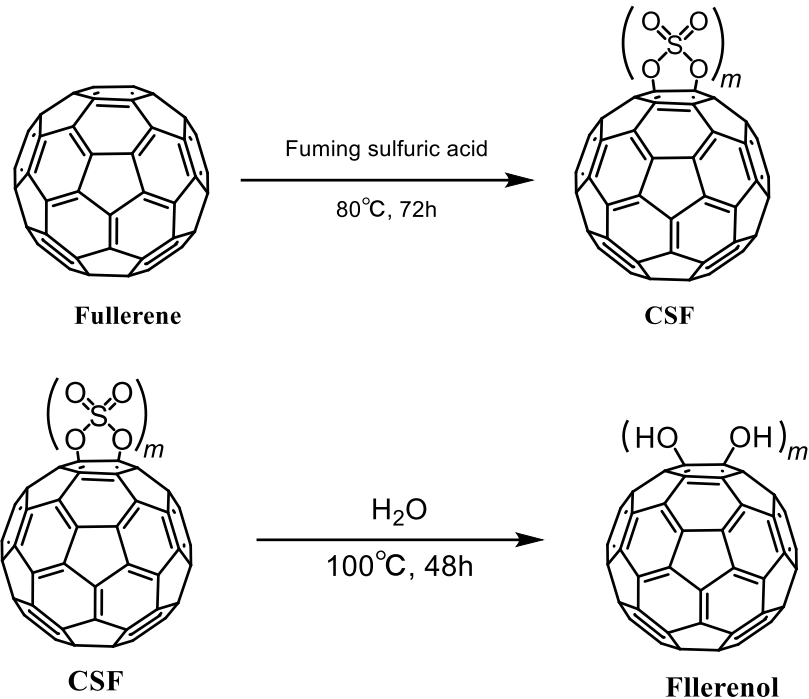
リン酸ジルコニウム系の移動抑制剤を用いたMEAでは、劣化抑制効果が確認された。

ZP-CeとNZP-Ceは、酸化セリウムより劣化抑制効果が高いことが分かった。

### 3. 研究開発成果について

- 新規な低分子ラジカルエンチャーと酸素透過抑制技術の開発

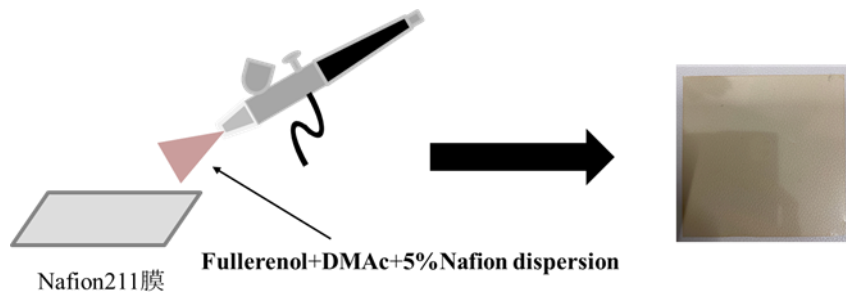
フェノール系クエンチャーの機能評価のためにフラレノール系化合物の合成と初期評価を行った。



Fenton試験(8 h, 3% $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  4ppm、室温) 後の質量減少

Fullerenol / wt. %	Weight loss / %
0	7.1
1	1.6
2	1.4
5	2.0
10	1.8

1/3程度に減少

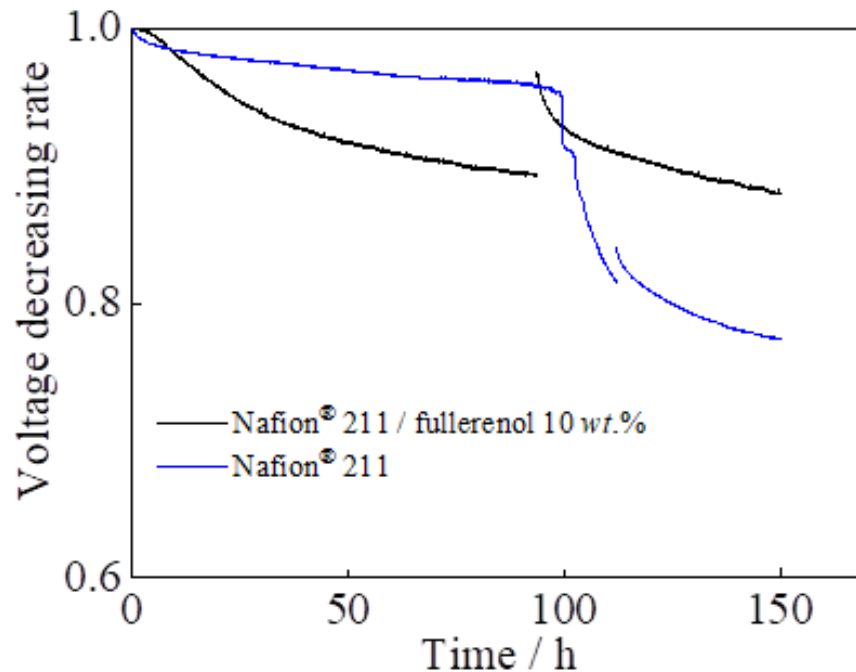
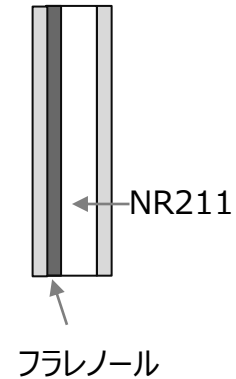
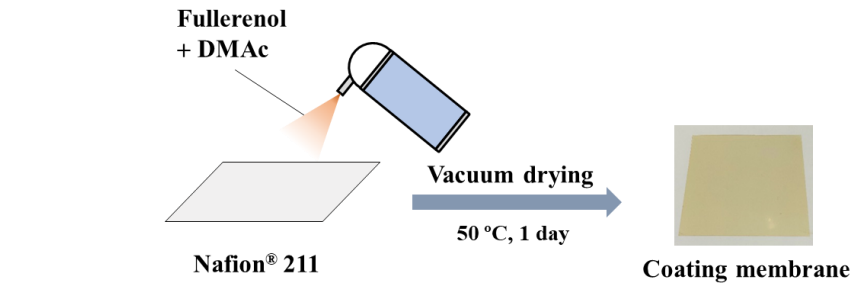


- ・スプレー法でNafion膜にフラレノールを塗布することができた。
- ・フラレノールを塗布したNafion膜はOHラジカル耐性を示した。

### 3. 研究開発成果について

- 新規な低分子ラジカルクエンチャーと酸素透過抑制技術の開発

フラレノール系化合物を用いたラジカルクエンチャー能の初期評価を行った。(膜塗り)



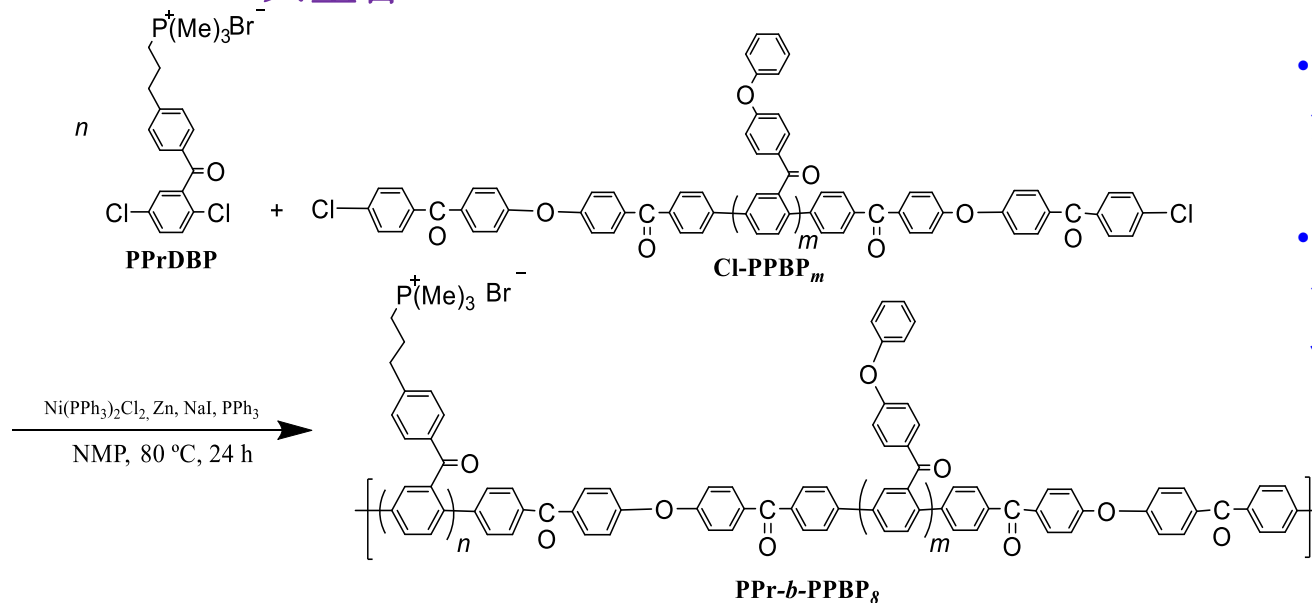
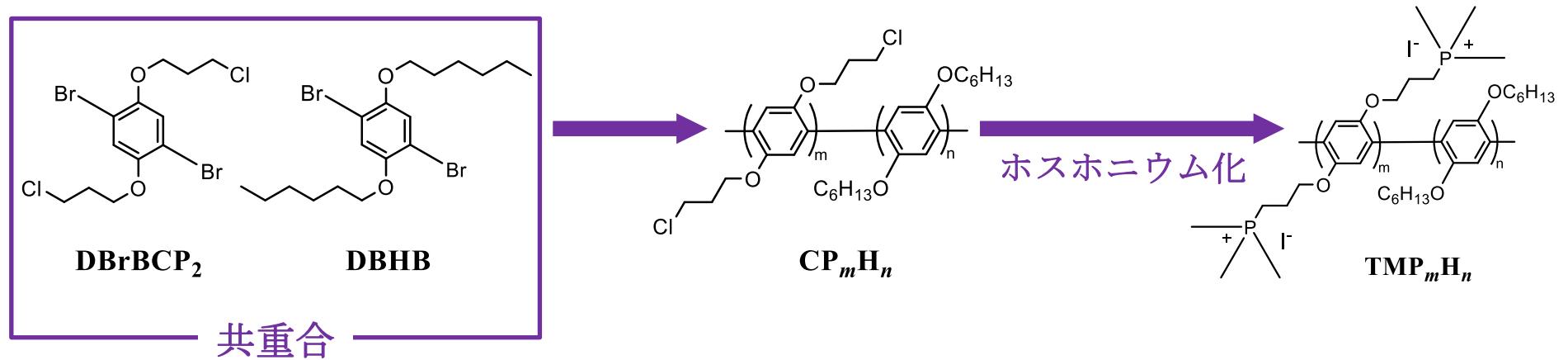
- フラレノールをアノード側に塗布した電解質膜において、ラジカルクエンチャー能があることがわかった。

- クエンチ剤の位置及び量の最適化等の検討が必要。

### 3. 研究開発成果について

- ラジカルエンチ能を有する高分子電解質の開発

ラジカルエンチ効果が期待できるホスホニウム基を有する電解質材料の合成に着手した。



・ホスホニウム基を有する電解質材料の合成に成功した。

・ホスホニウム基を有する電解質材料にはイオン液体の混合が可能であった。

## 4. 今後の見通しについて

### ・ 実用化・事業化のイメージ（成果がどのように使われるか）

本研究開発は、

- ①セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築
- ②新規な低分子ラジカルクエンチャーと酸素透過抑制技術の開発
- ③ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発

の3つのステップで計画しているため、それぞれの段階で実用化・事業化が可能と考えている。いずれの段階でも、現行の燃料電池をもとに計画されているため、MEA全体や各部材を再検討する必要がない。ラジカルクエンチャー、移動防止剤等の添加剤、多層膜剤などの製品、または電解質膜の製造プロセス技術が実用化の対象となる。現在までは、関心表明企業との連携のみであったが、今後は定置用燃料電池を扱う企業とも議論を進める。

現状のペースで研究が推進し、かつ連携企業や関心表明企業と密に連携を続ければ、次項のスケジュールどおりに実用化が進むと考えている。

## 4. 今後の見通しについて

- 実用化・事業化に向けた具体的な取り組み（計画や戦略等）

年度	2024年度	2025年度	2026年度	2027年度	2028年度
1. セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築	<p>→ 2023年度末までに連携企業への技術共有と確認作業を終了</p> <p>→ 連携企業から材料メーカー等への技術移管、実用化の検討</p>		<p>→ 材料メーカー等における製品開発、事業化の検討</p>		▲ サンプル出荷開始
2. 新規な低分子ラジカルクエンチャーと酸素透過抑制技術の開発	<p>→ 2024年度末までに連携企業への技術共有と確認作業を終了</p>				
3. ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発		<p>→ 連携企業から材料メーカー等への技術移管、実用化の検討</p>		<p>→ 材料メーカー等における製品開発、事業化の検討</p>	



## 4. 今後の見通しについて

---

- **その他、顕著な経済・技術・社会的な効果、人材育成の取り組み等**

関心表明企業との連携

定期的に連携企業と情報交換をしている段階であり、今後もこれを継続していく。

企業により現行のラジカルクエンチ手法が異なるため、今後も各企業の条件に応じて対応をしていく。特に、ラジカルクエンチャーの位置と添加方法が異なるため、それに応じた研究計画の追加と連携を図る。