

発表No.A1-5

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

上智学院・日清紡ホールディングス

2023年7月13日

連絡先：陸川政弘
上智大学
m-rikuka@sophia.ac.jp

1. 期間

開始 : 2020年7月

終了（予定） : 2025年3月

2. 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：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、中間目標を達成した。リン酸ジルコニウム系ラジカルクエンチャーのクエンチ効果をOCV耐久性試験で評価し、耐久性の向上を実証した。

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：フラーレン系ラジカルクエンチャーの合成を行い、クエンチ能を実証した。クエンチャー迅速スクリーニング法の開発を行い、クエンチャー候補の選別が可能になった。

ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発：クエンチ能を有する可能性があるホスホニウム系高分子と新規ポリマーの合成を行い、クエンチ能の評価を行った。

1. 事業の位置付け・必要性

- 本事業を実施する背景や目的

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。これにより数十万kmの走行が可能になっているが、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。現状ではラジカルクエンチャーの添加量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のものであり、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。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。

- 本事業の位置づけや意義、必要性

米国を中心に、耐久性向上を目的としたラジカルクエンチャーの研究が加速しつつある。国内でも数件の検討例が出てきており、本研究も加速化が必要と思われる。最終的にはラジカルクエンチ機能を有する電解質材料を開発することで、それら研究開発との差別化を図る。

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、燃料電池（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、かつセリウムイオンによる電解質膜の性能低下、触媒被毒による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術の確立により、未だ未成熟なラジカルクエンチャー技術を構築する。中間目標値に関しては、関心表明を頂いた企業との相談上、以下のように決定した。

○中間目標（2022年度6月）

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。本研究では、最初の二年間で従来系であるセリウム系ラジカルクエンチャーの移動機構の解析と移動抑制技術を開発し、またイオン性ではない新規な有機低分子のラジカルクエンチャーの開発に着手する。

○最終目標（参考）（2024年度）

FC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。本研究におけるラジカルクエンチャーの研究開発単独ではなく、他の燃料電池材料の開発研究との協調により、2018年度に提示されたNEDO燃料電池・水素技術開発ロードマップの目標値に準拠すべきと考えた。

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。

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。

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、かつその使用量を従来の使用量に対して25%削減可能にする。

フィードバック

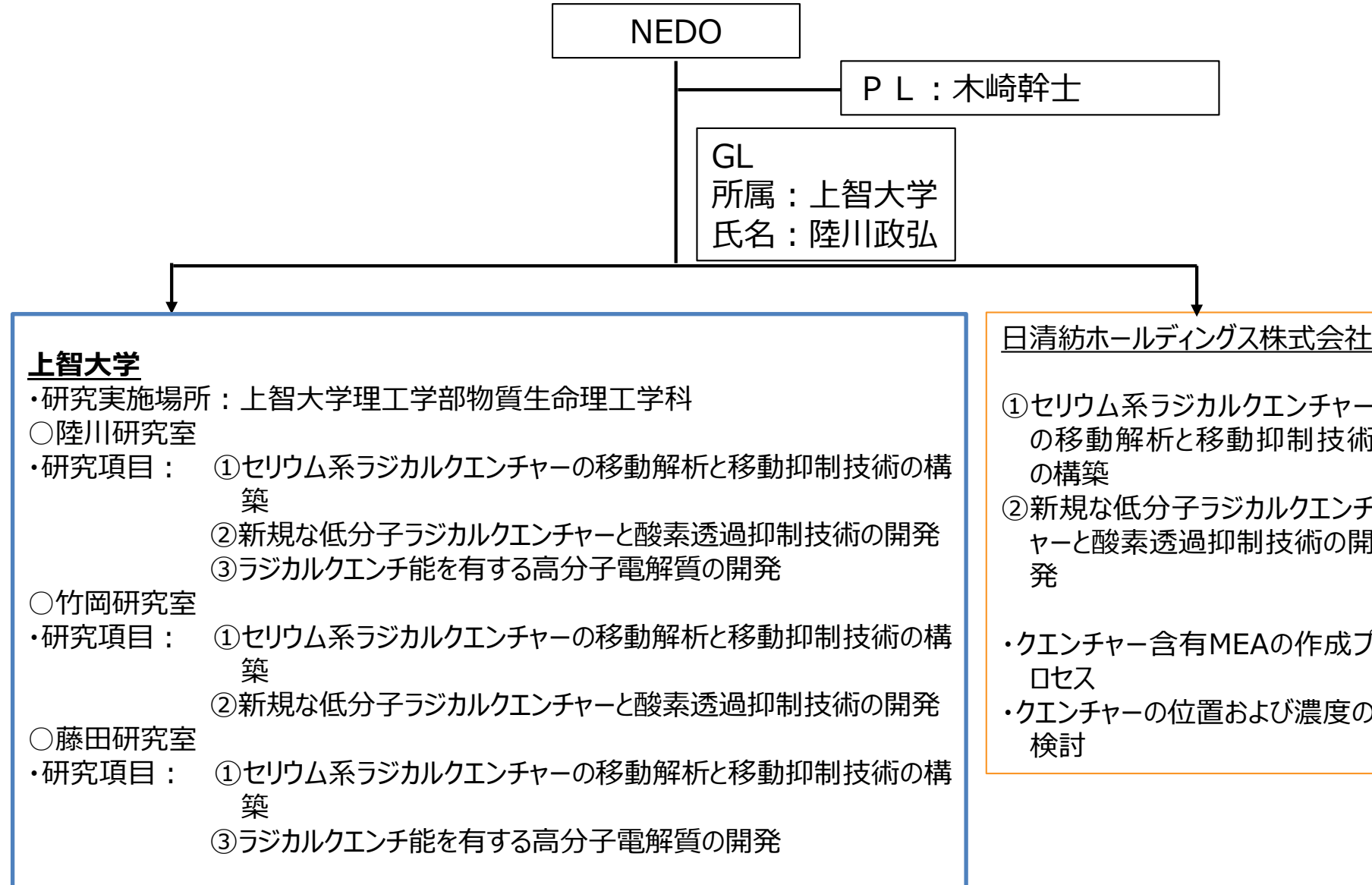
フィードバック

フィードバック

フィードバック

2. 研究開発マネジメントについて

- 研究開発の実施体制



3. 研究開発成果について

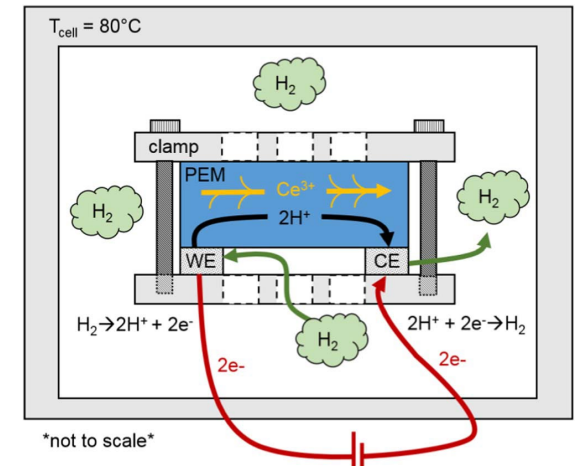
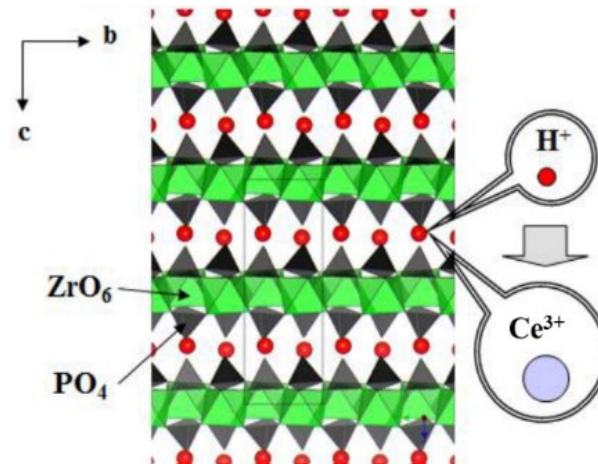
セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築（前年度のまとめ）

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。

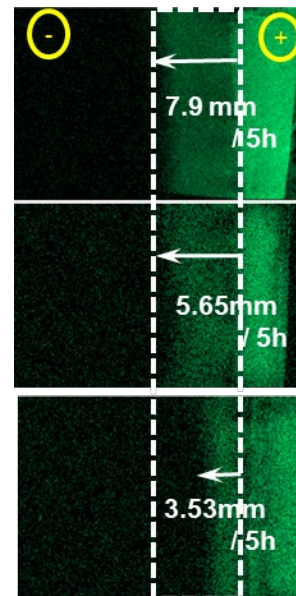
- CeO₂** **1.58 mm/h**
- ZP-Ce** **1.13 mm/h**
- NZP-Ce** **0.71 mm/h**

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 μg/cm²)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。



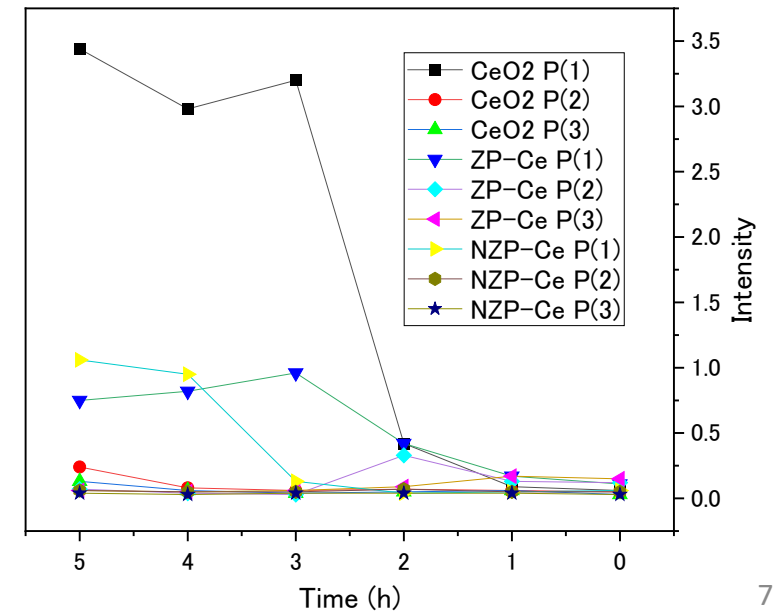
80°C、100%RHのH₂雰囲気下1.0V
A. M. Baker et al., J. Electrochem. Soc., 164, F1272 (2017)



CeO₂

ZP-Ce

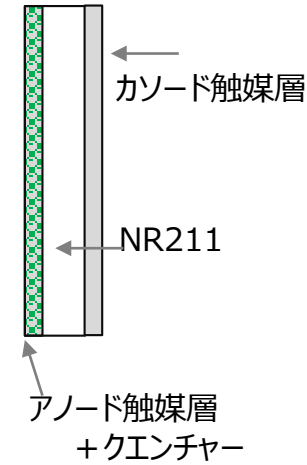
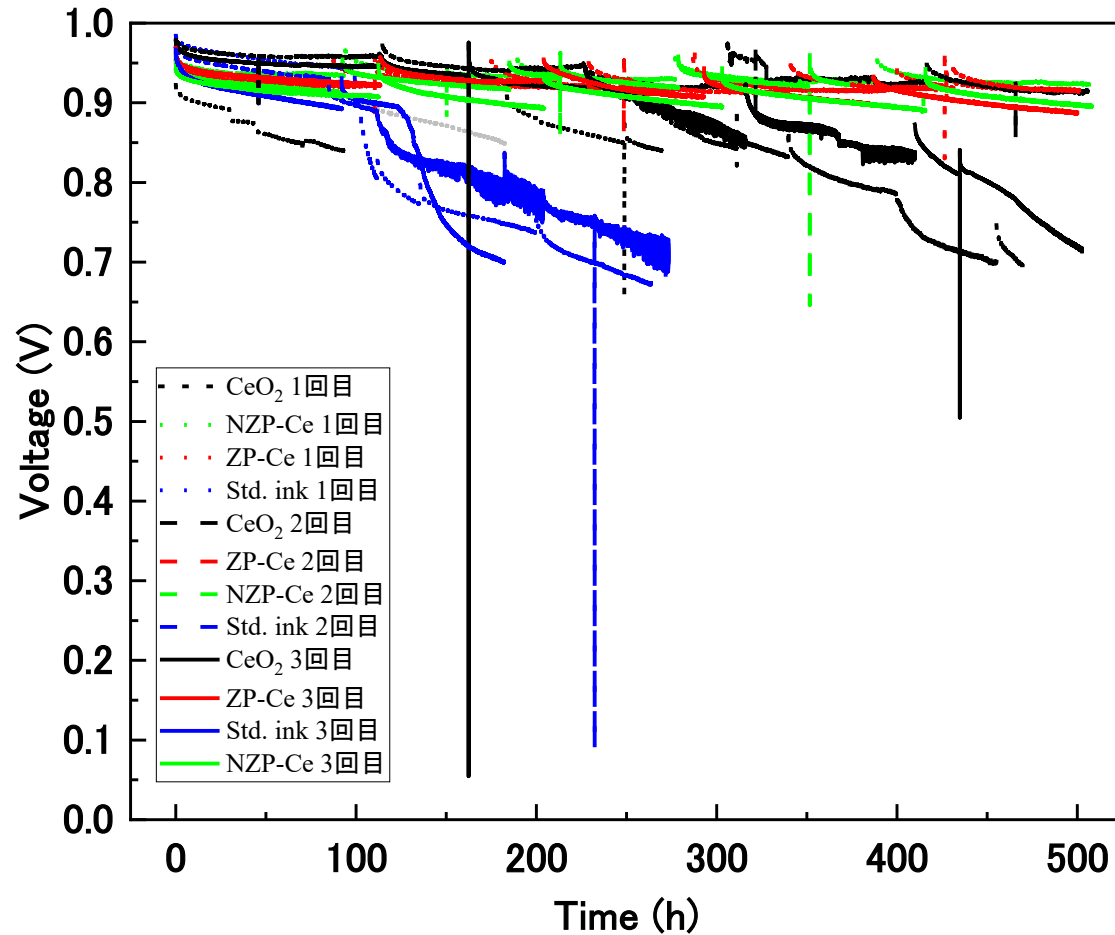
NZP-Ce



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

クエンチャーのOCV試験 (90°C、30%RH、6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)



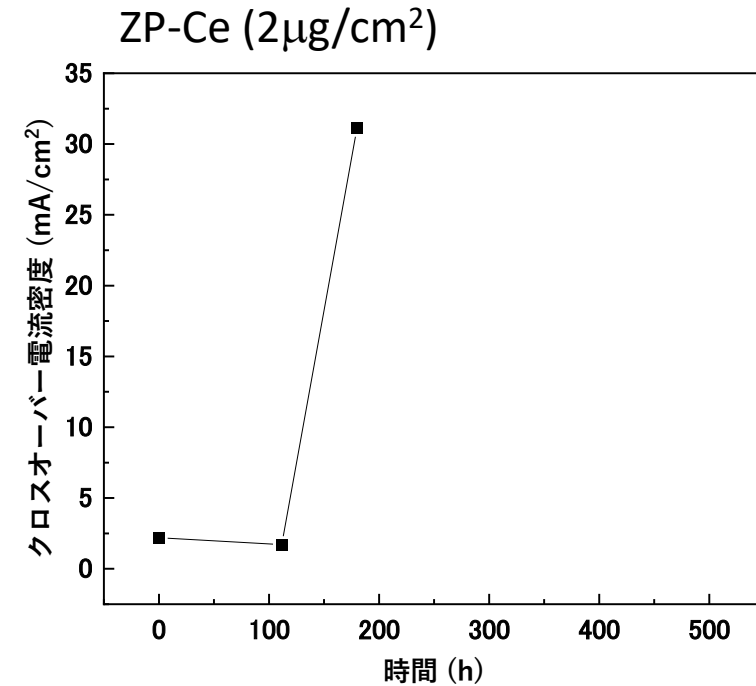
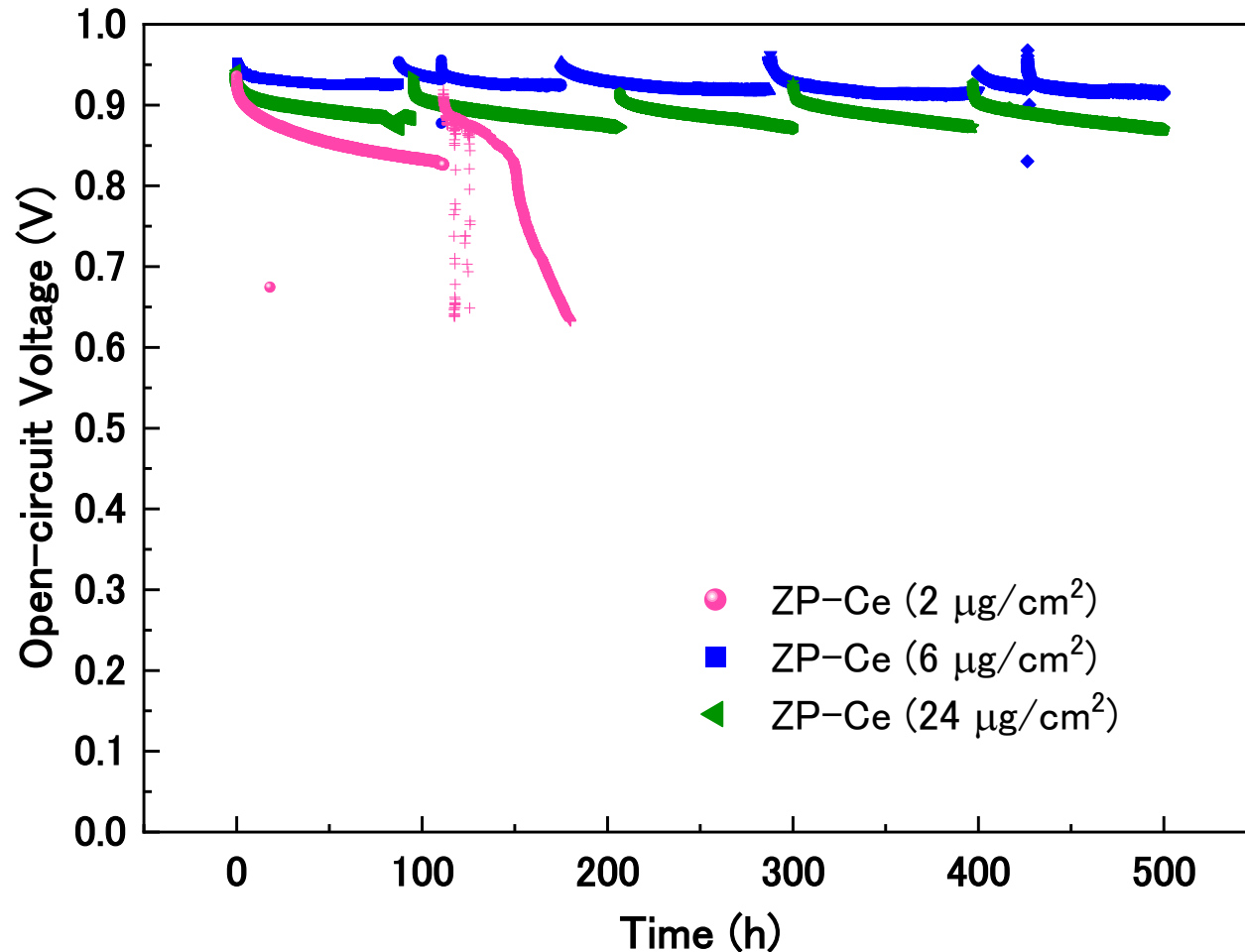
3-5回のOCV耐久性試験の結果、試験結果には再現性があることが分かった。

耐久性の順番は、
スタンダード < CeO₂ < ZP-Ce ≒ NZP-Ce
となった。

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

Ce濃度の依存性検討 (ZP-Ce)

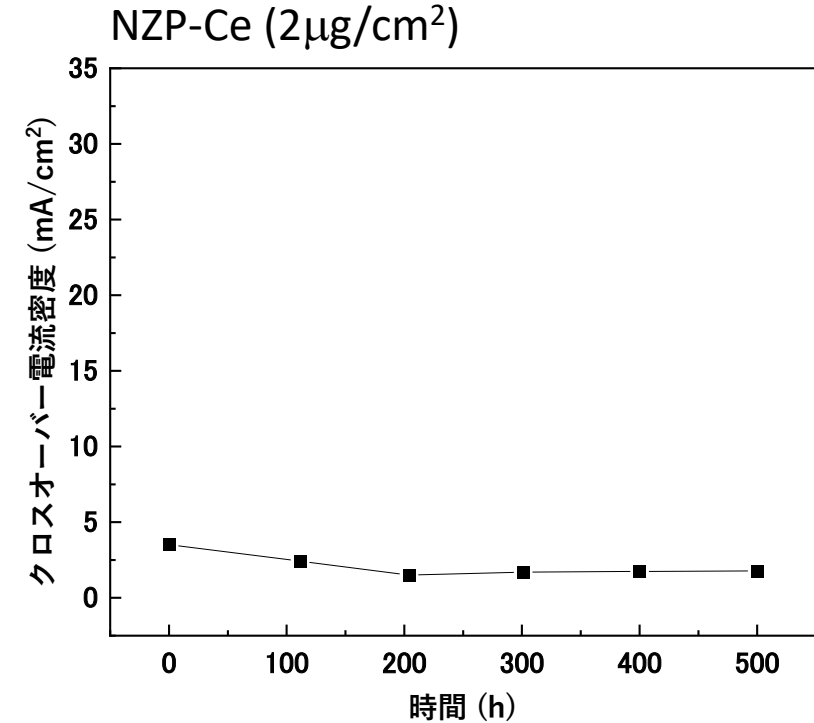
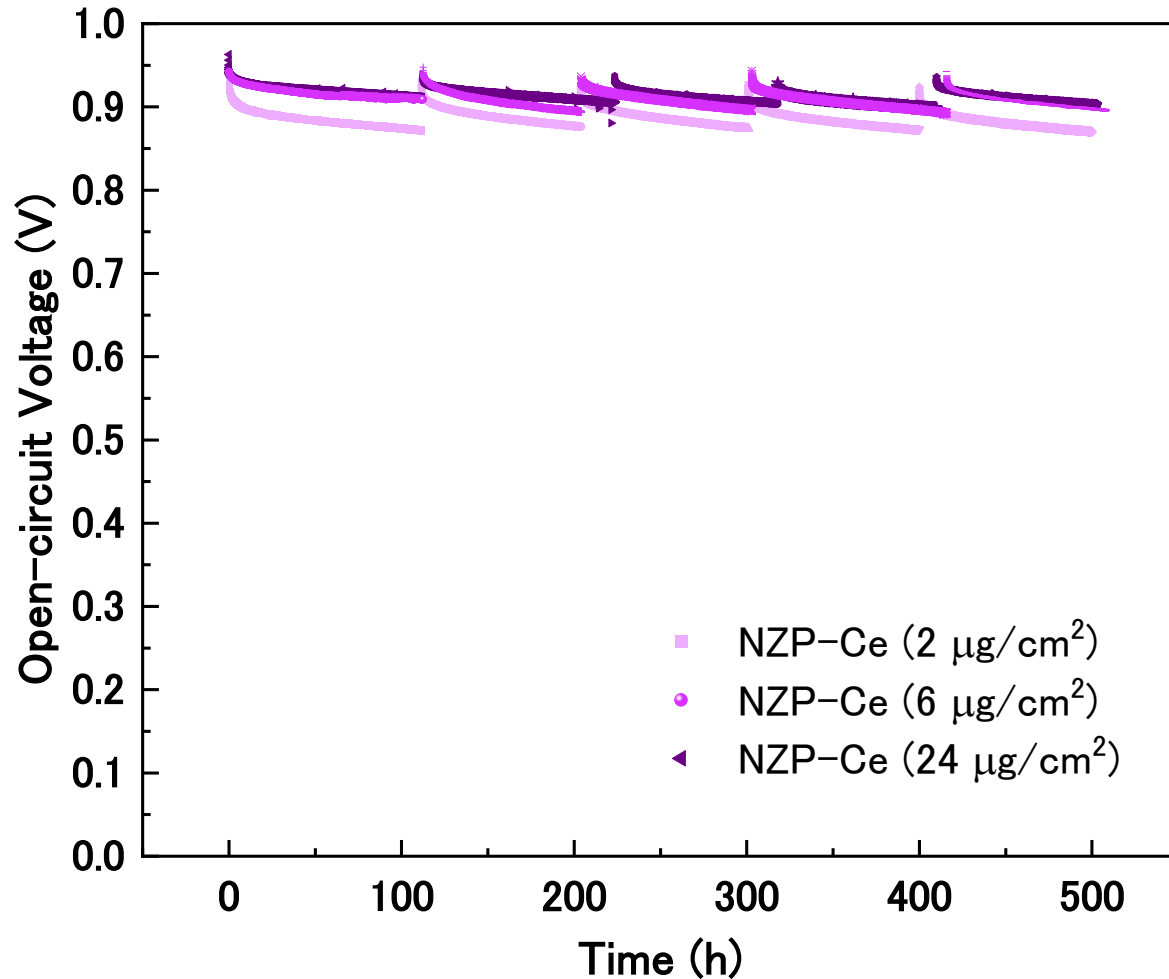


ZP-Ceにおいては、セリウムイオン濃度として**6 μg/cm²**程度の濃度が必要

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

Ce濃度の依存性検討 (ZP-Ce)

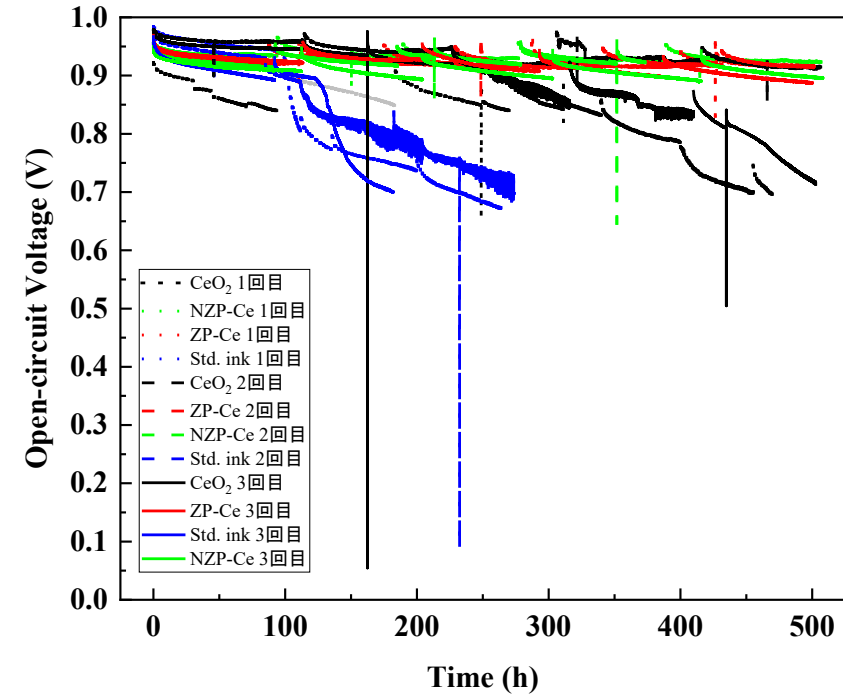
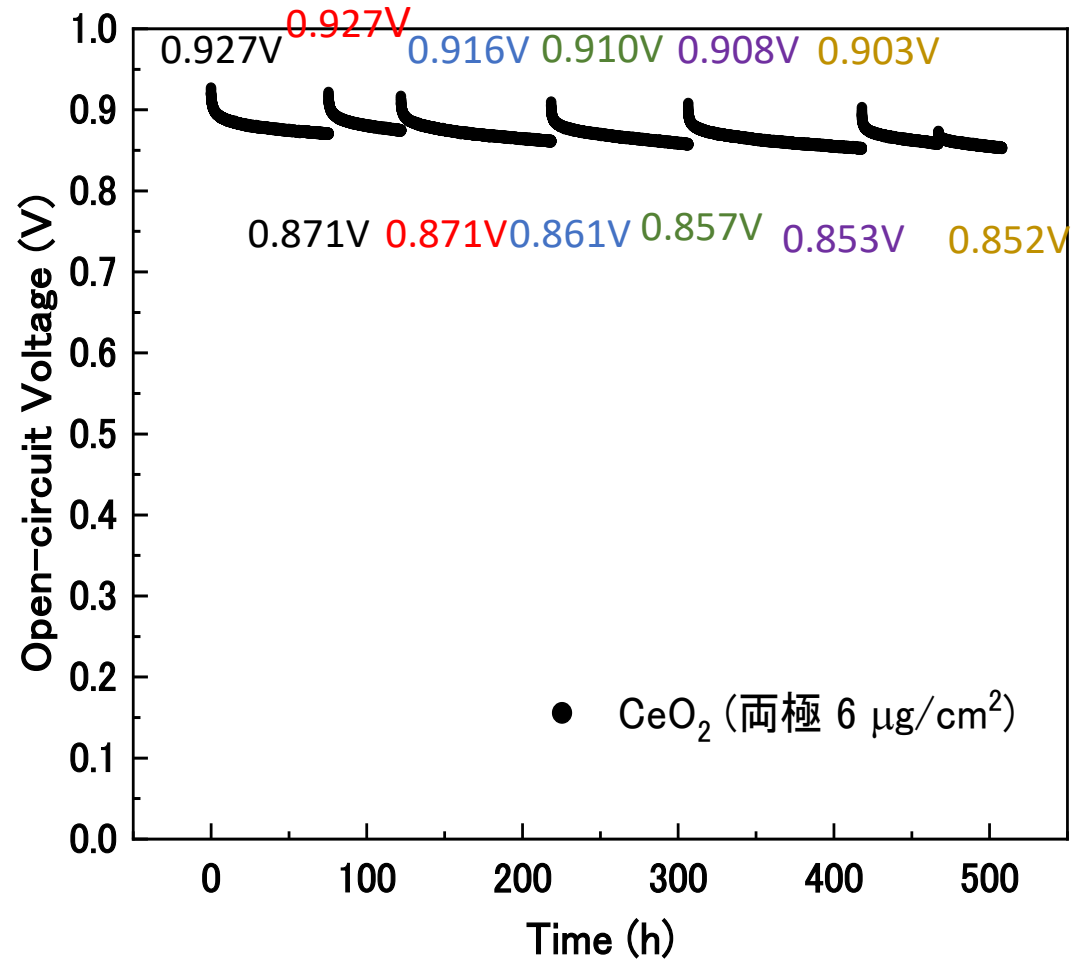


セリウムイオン濃度として $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の濃度が必要
ZP-Ceより少量で機能する。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: CeO_2 $6\text{mg}/\text{cm}^2$)

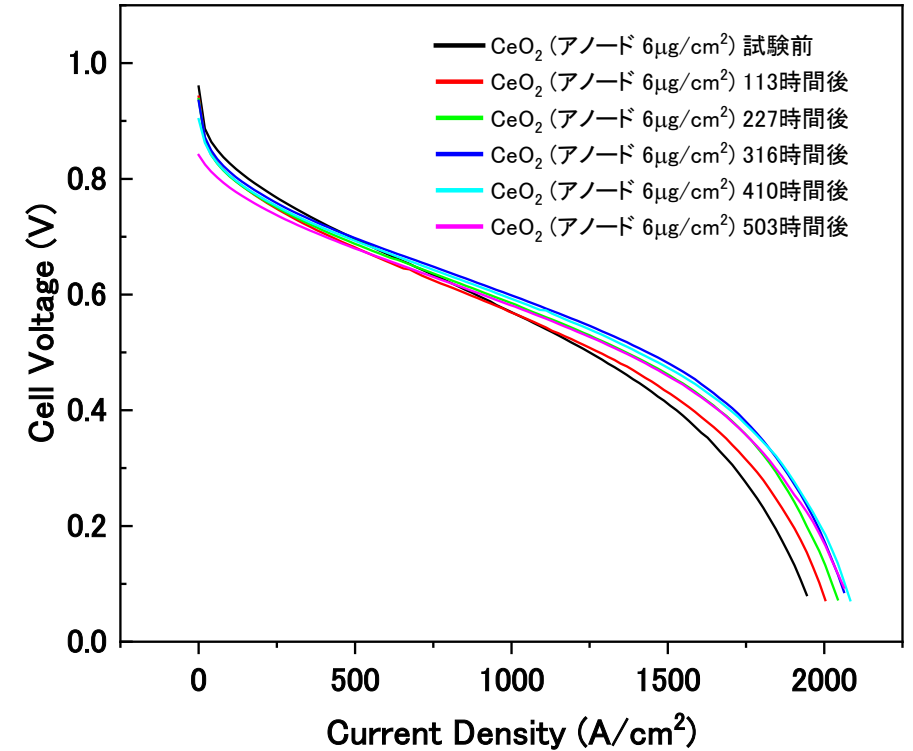
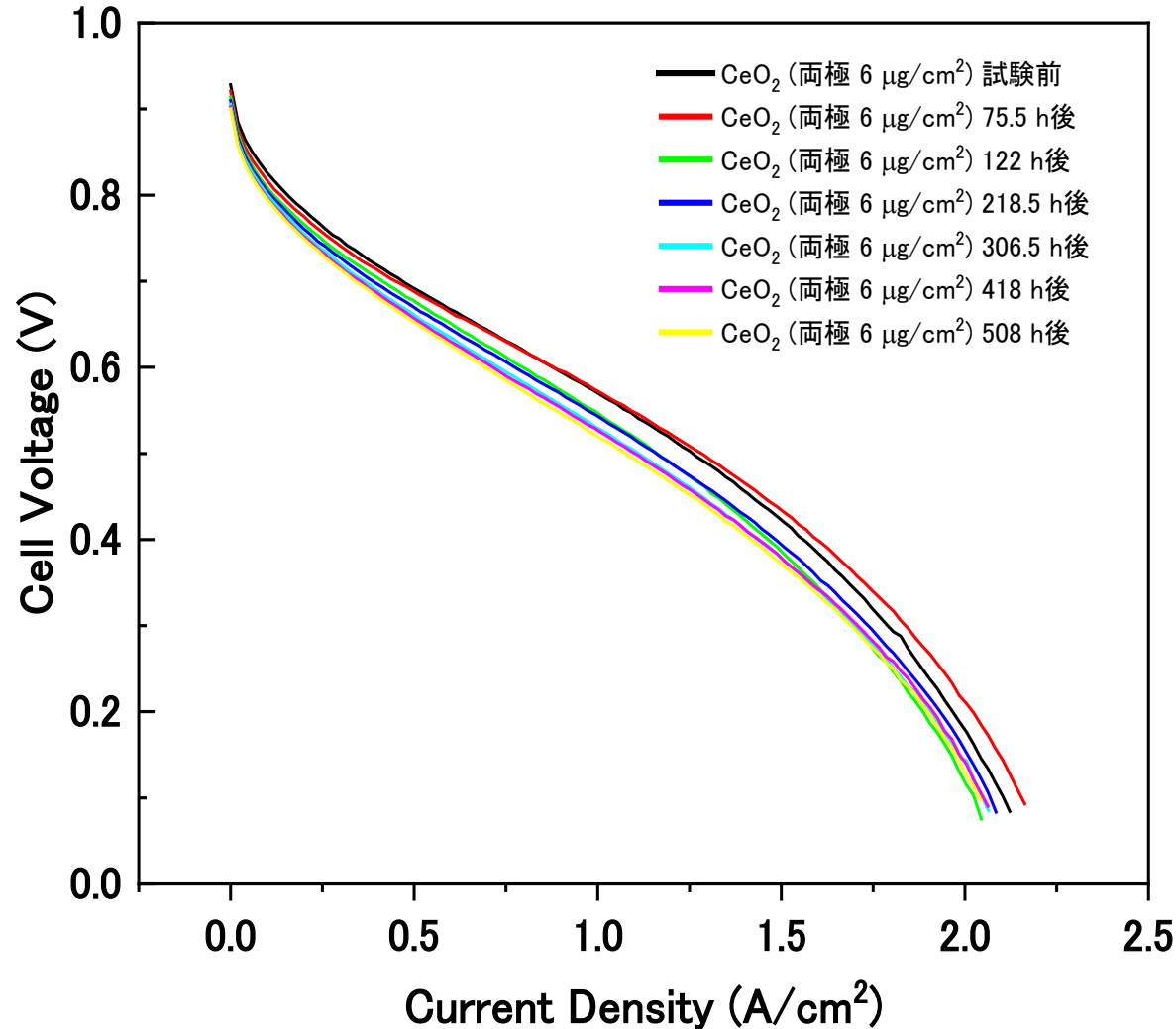


アノード添加のみに対して、**両極添加**はOCV値の減少量が低下し、明らかな優位性を示した。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: CeO_2 $6\text{mg}/\text{cm}^2$)

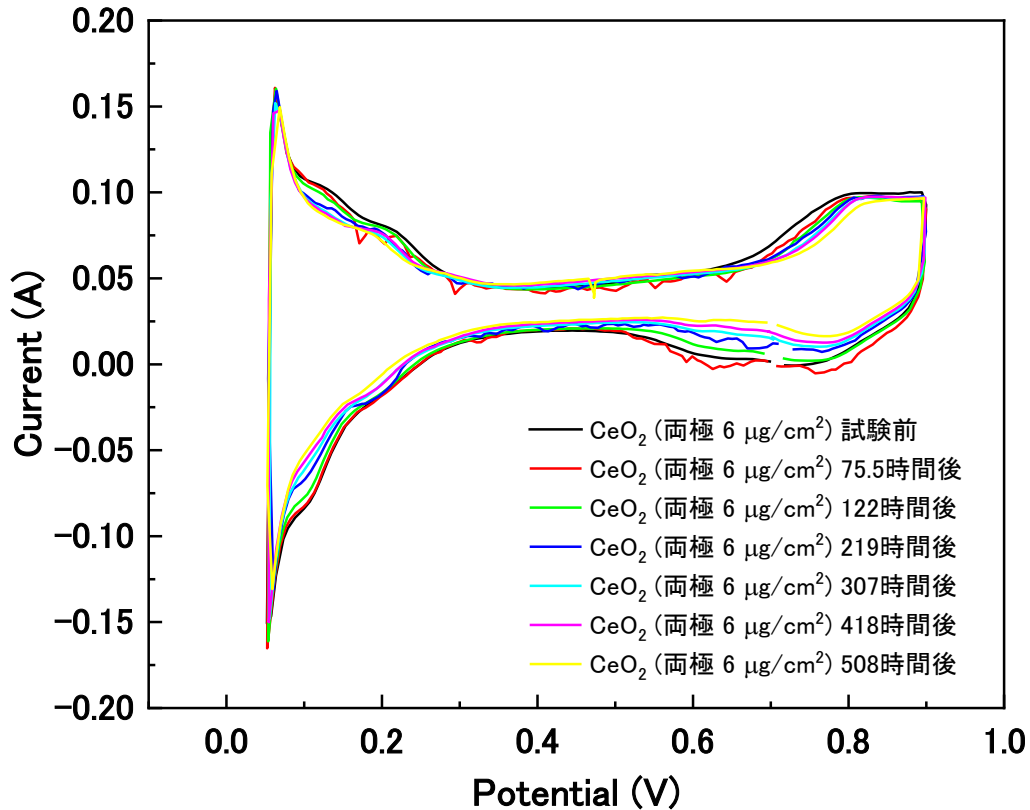


測定範囲において大きな劣化は観察されない。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: CeO_2 6mg/cm²)



ECSAの低下はかなり抑制された。

単極

OCV時間 (hr)	水素吸着電気量 (C)	ECSA (m ² /g-Pt)
0	0.202	65.81
113	0.196	63.86
227	0.171	55.71
316	0.161	52.45
410	計算不可	計算不可
502.6	計算不可	計算不可

両極

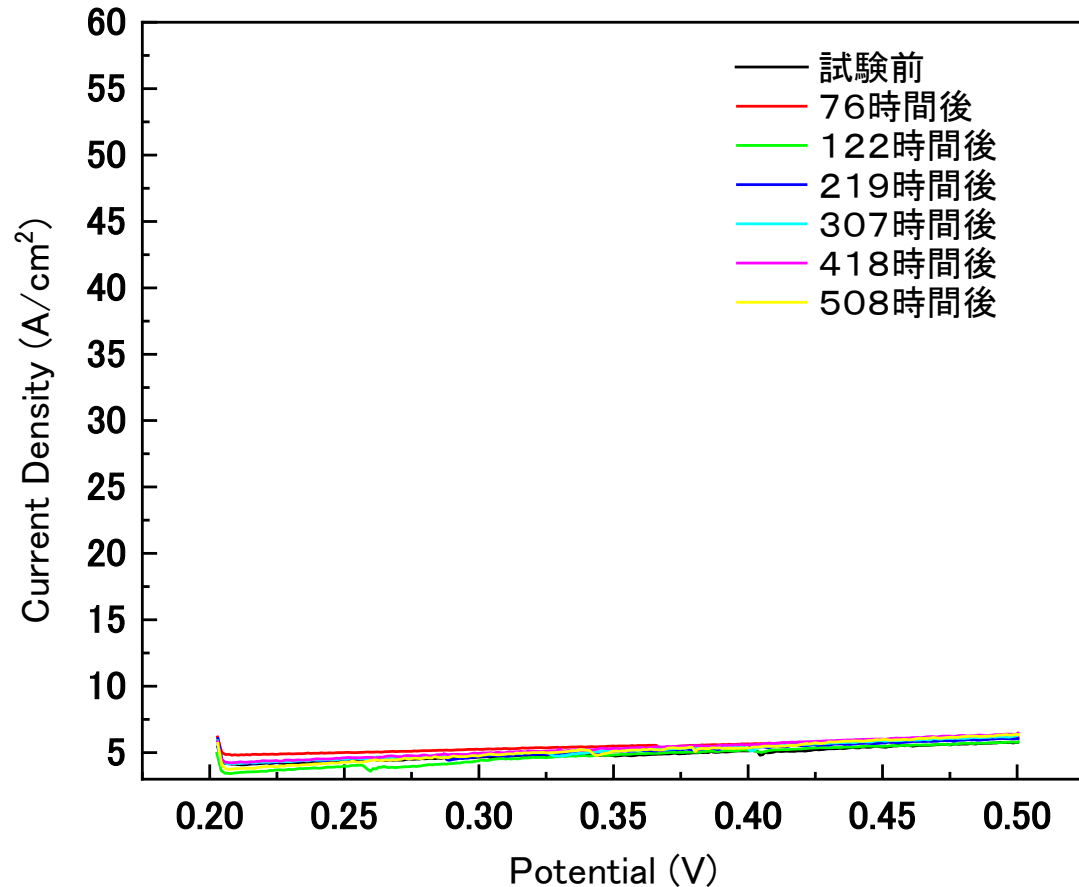
OCV時間 (hr)	水素吸着電気量 (C)	ECSA (m ² /g-Pt)
0	0.210	68
75.5	0.221	72
122	0.217	71
219	0.191	62
307	0.182	59
418	0.162	53
508	0.163	53

3. 研究開発成果について

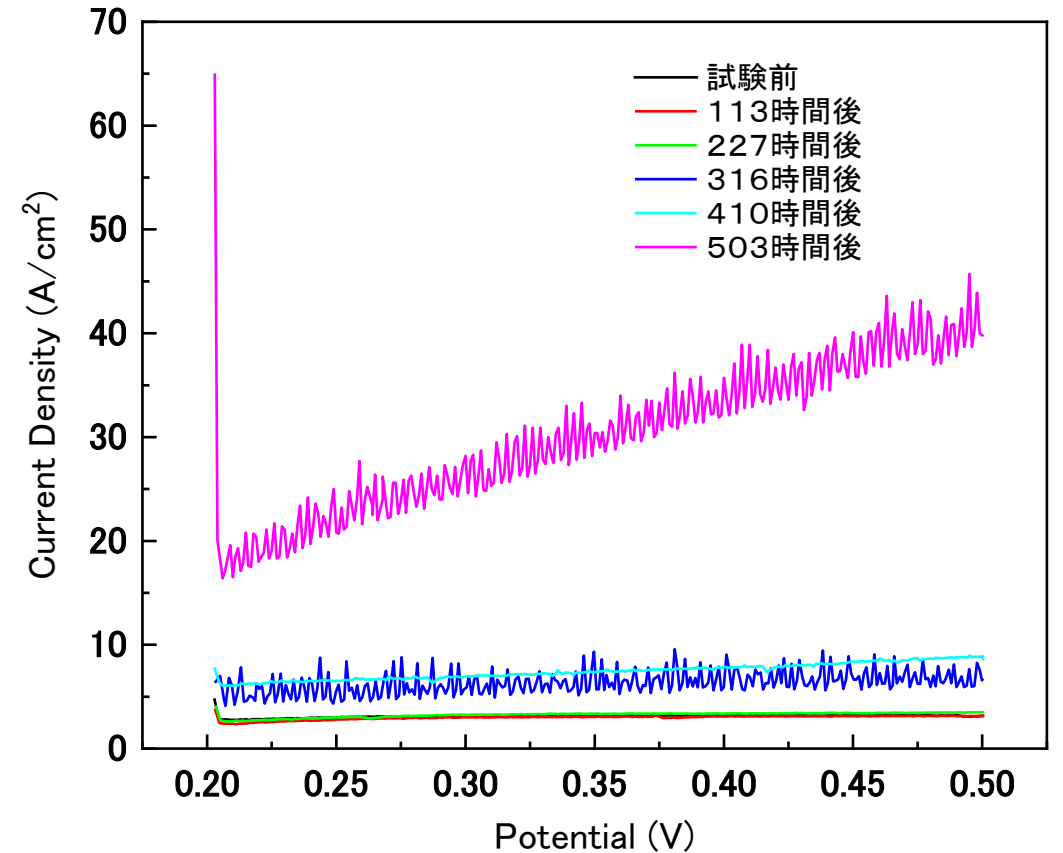
セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: CeO_2 $6\text{mg}/\text{cm}^2$)

両極



単極

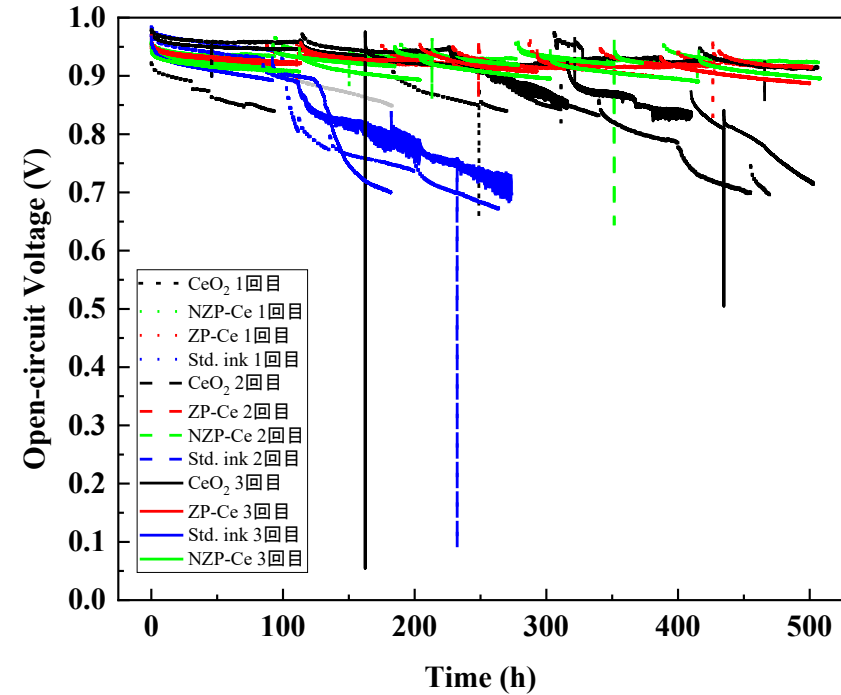
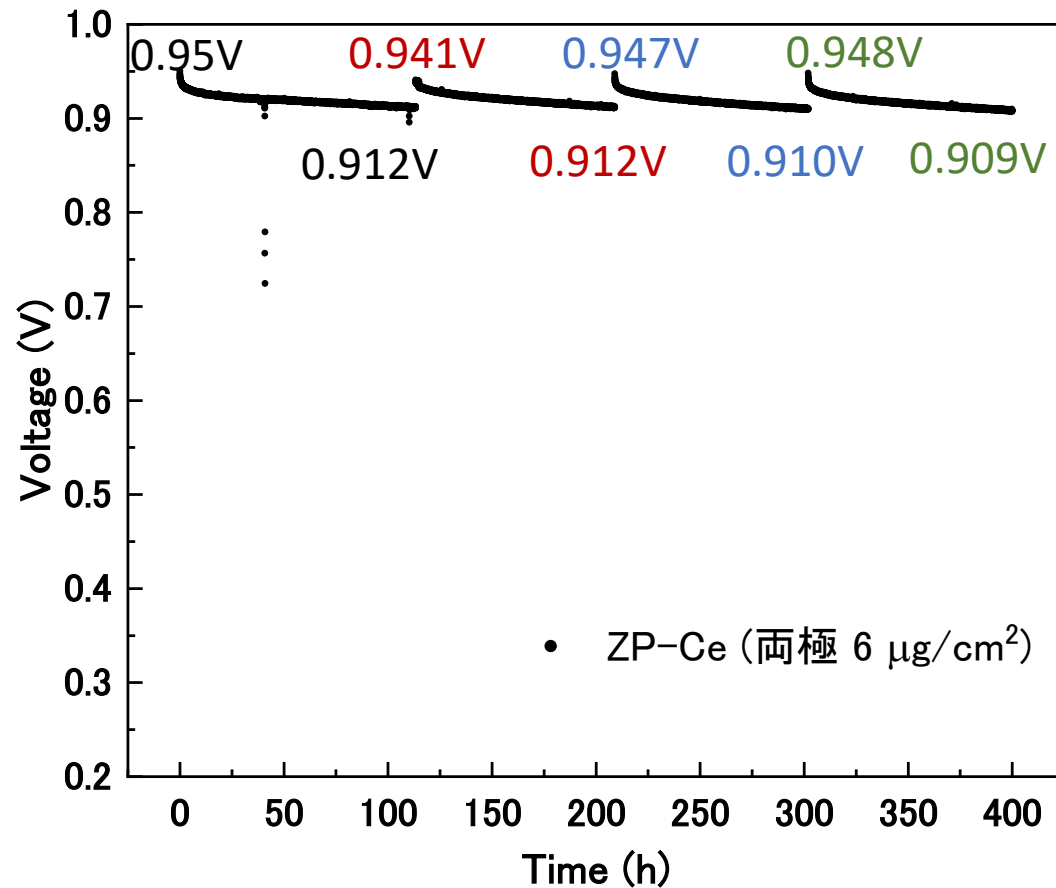


膜分解も両極添加で抑制された。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: ZP-Ce $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

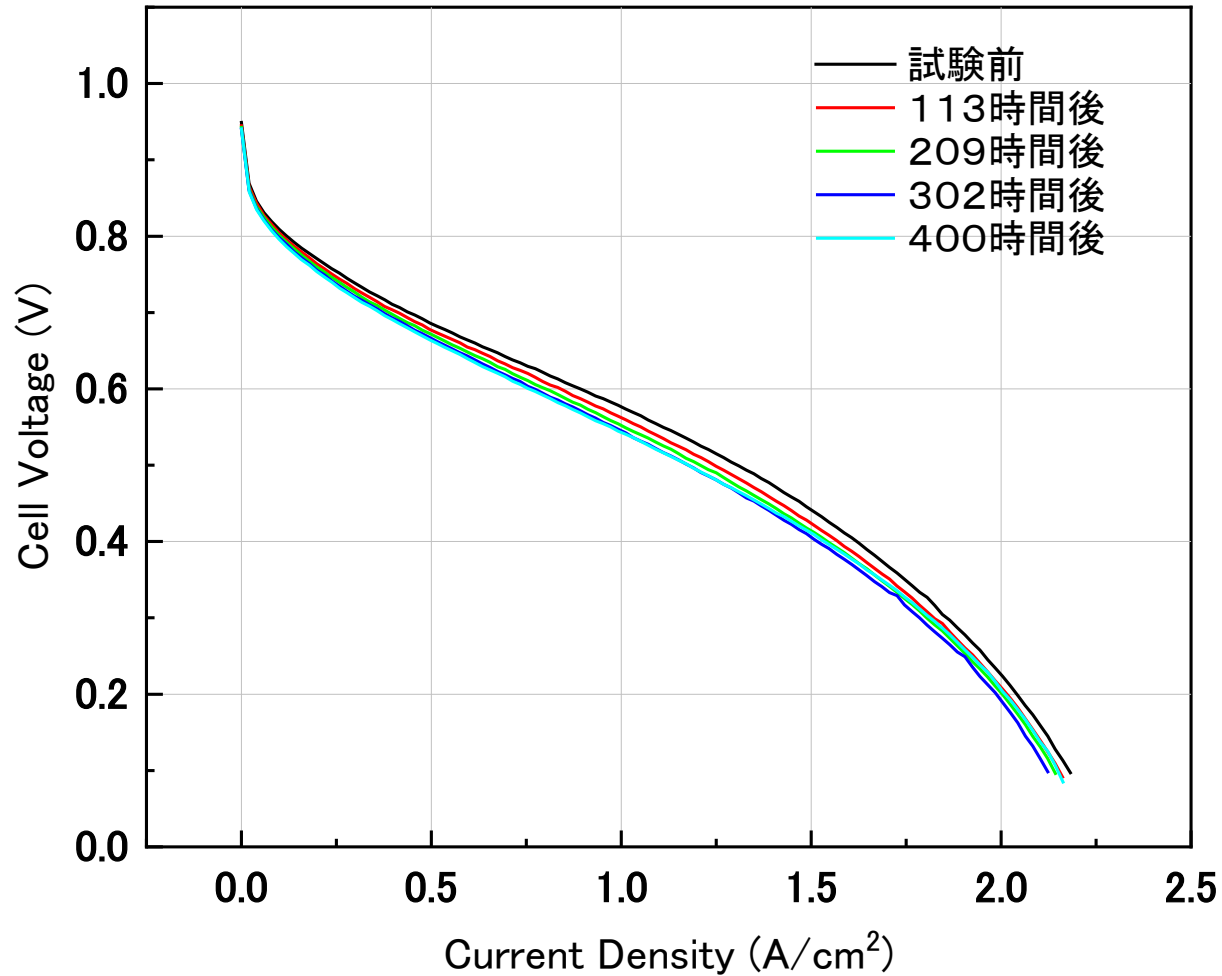


片側添付より若干優位性が観察される。

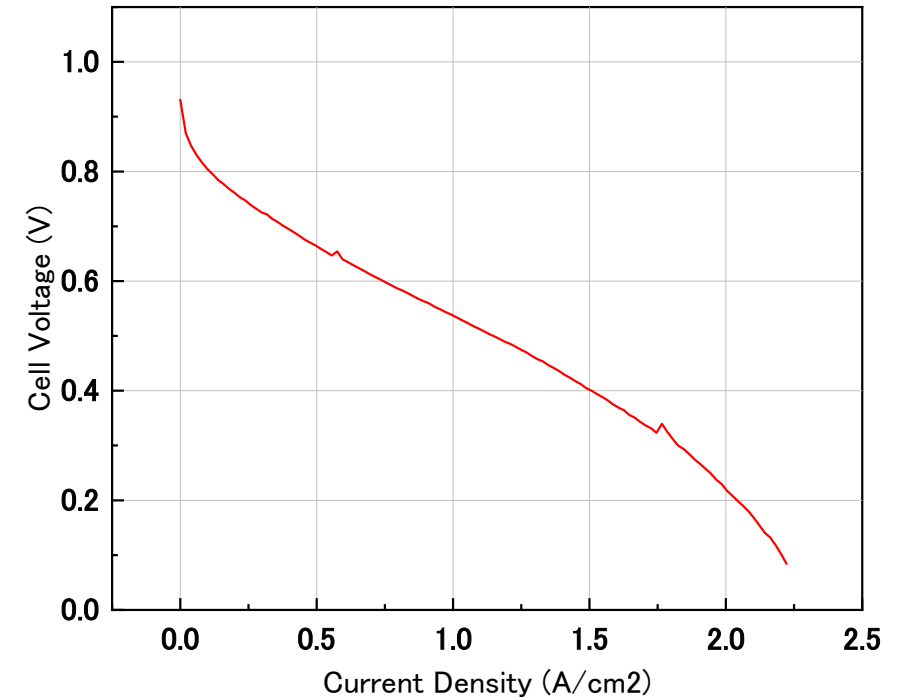
3. 研究開発成果について

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極：ZP-Ce $6\mu\text{g}/\text{cm}^2$)



標準インク

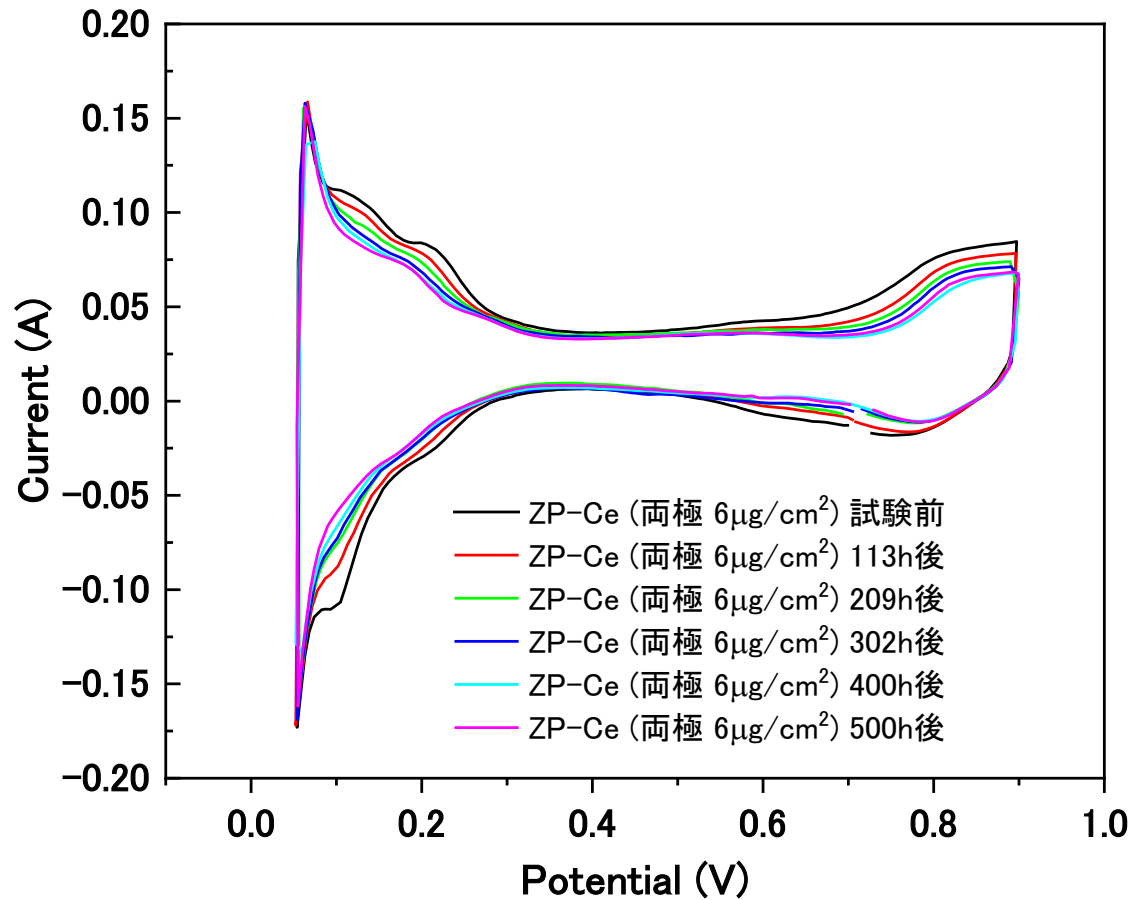


測定範囲において大きな劣化は観察されない。
標準インクと比較しても被毒の兆候はない。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: ZP-Ce $6\mu\text{g}/\text{cm}^2$)



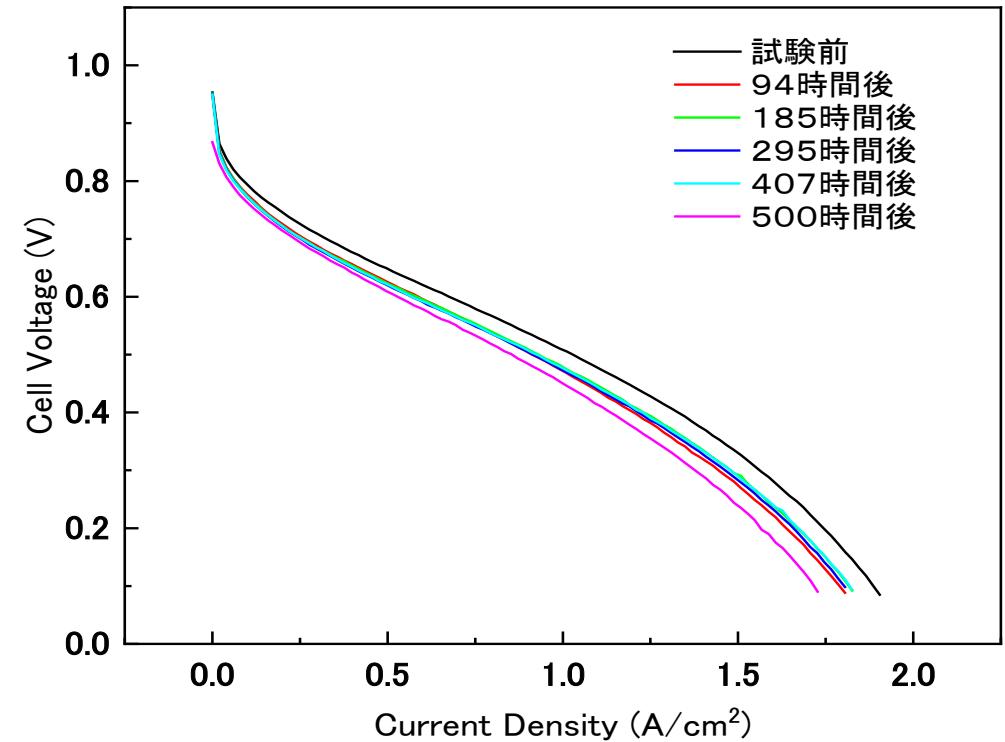
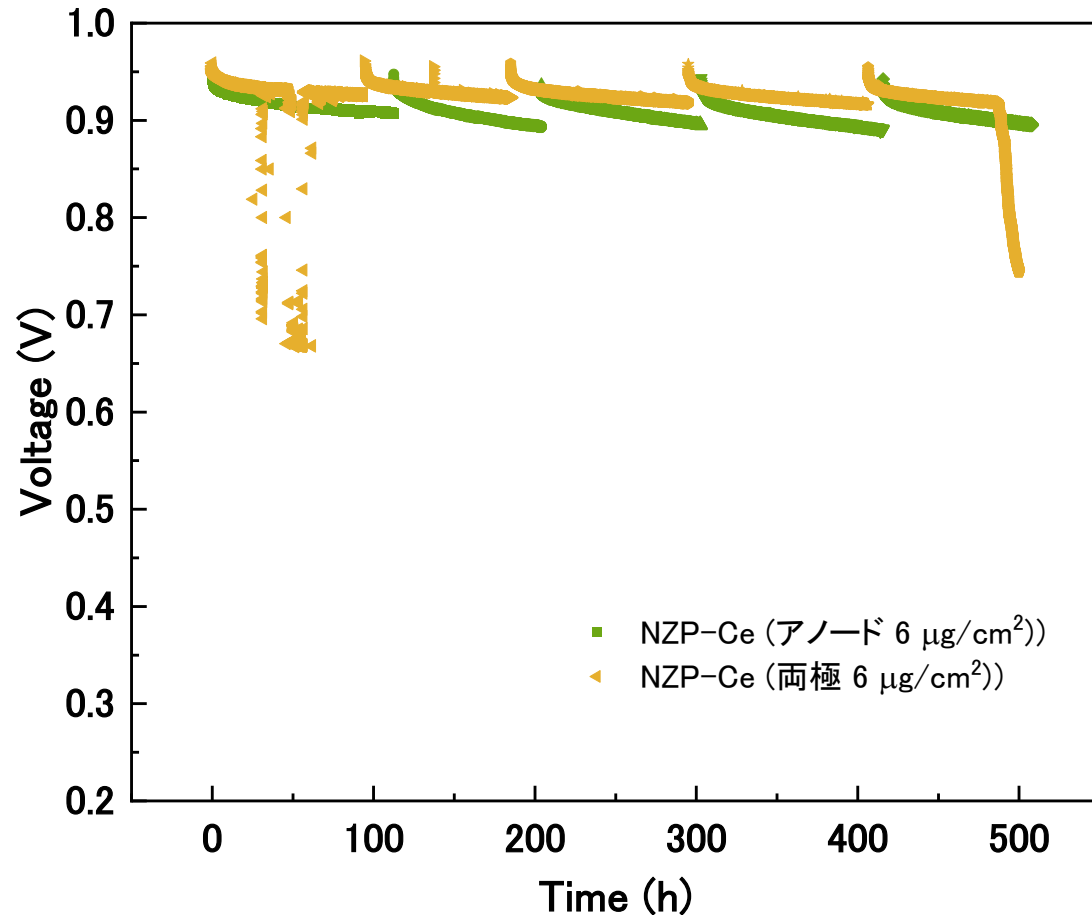
OCV時間 (hr)	水素吸着電 気量 (C)	ECSA ($\text{m}^2/\text{g-Pt}$)
0	0.238	78
114	0.184	60
209	0.173	57
302	0.164	54
400	0.132	43
500	0.139	45

ECSAの低下は若干抑制された。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: NZP-Ce $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

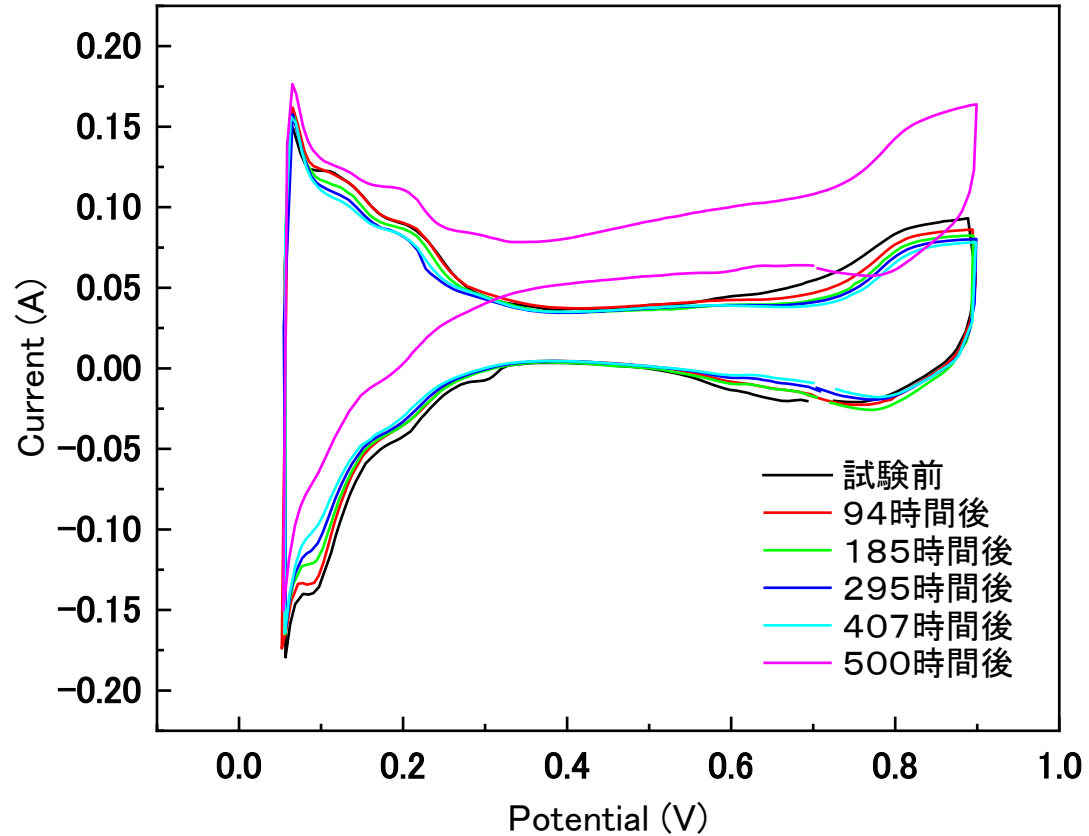


OCVの減少率は両極の方が抑制されているが、450時間後に急激な減少が見られた。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極: NZP-Ce $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)



OCV時間 (hr)	水素吸着電気量 (C)	ECSA ($\text{m}^2/\text{g-Pt}$)
0	0.263	77
94	0.229	67
185	0.246	72
295	0.206	60
406.5	0.192	56
500	計算不可	計算不可

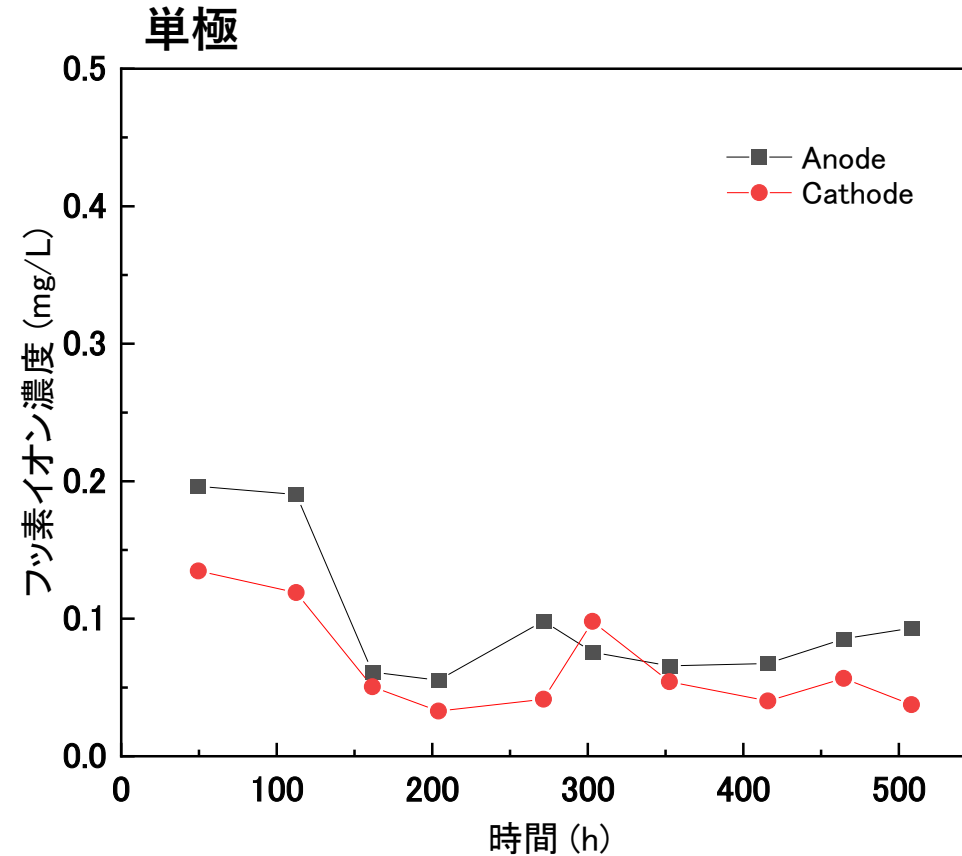
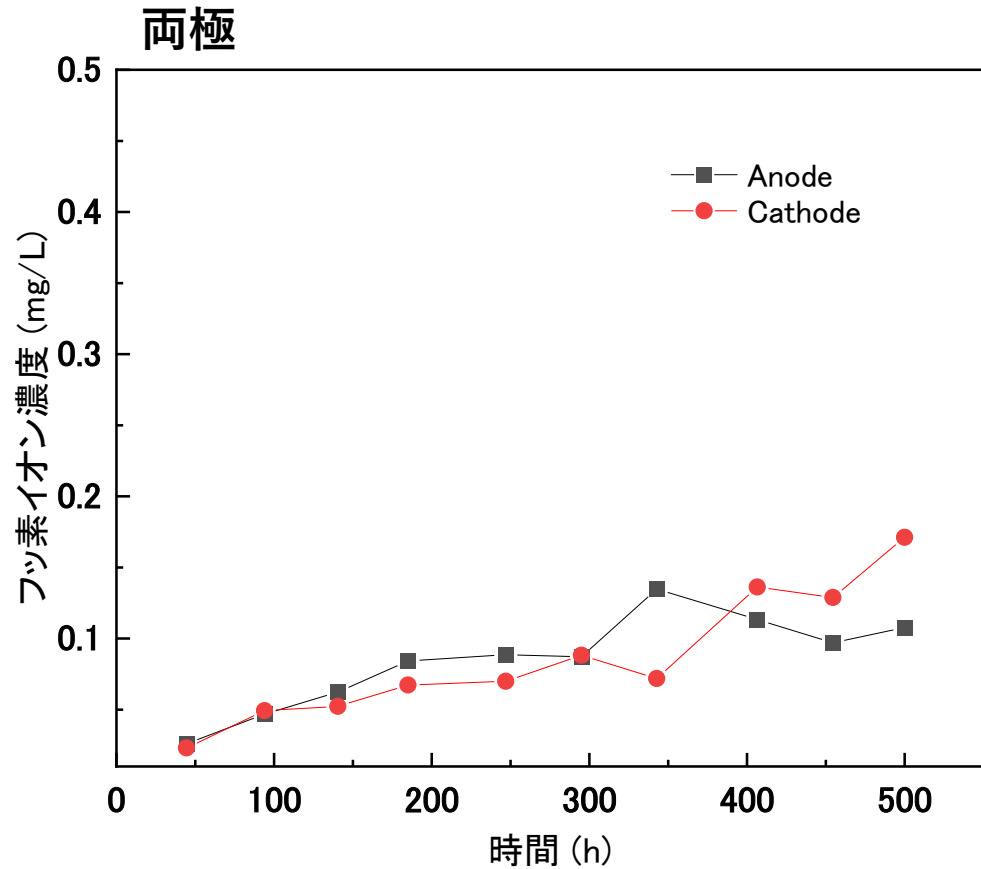
ECSAの減少率は両極の方が抑制されているが、450時間後に急激な減少が見られた。

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

クエンチャー位置の依存性検討 (両極：NZP-Ce $6\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

OCV試験における排水フッ素濃度の時間変化

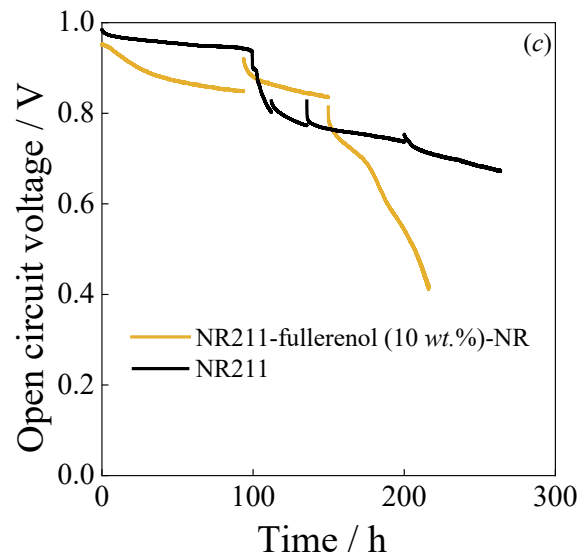
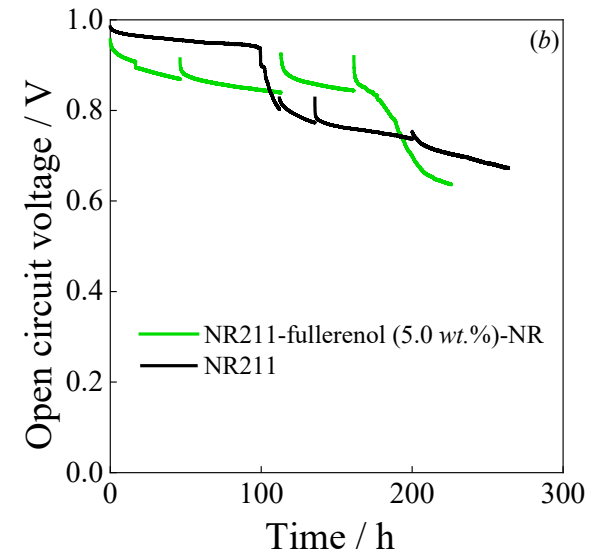
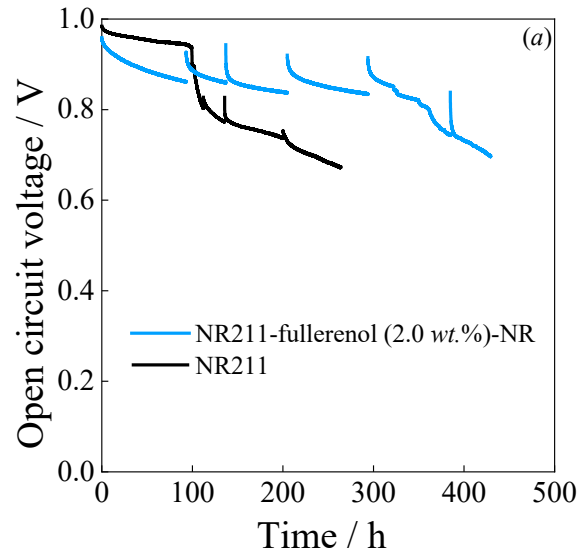
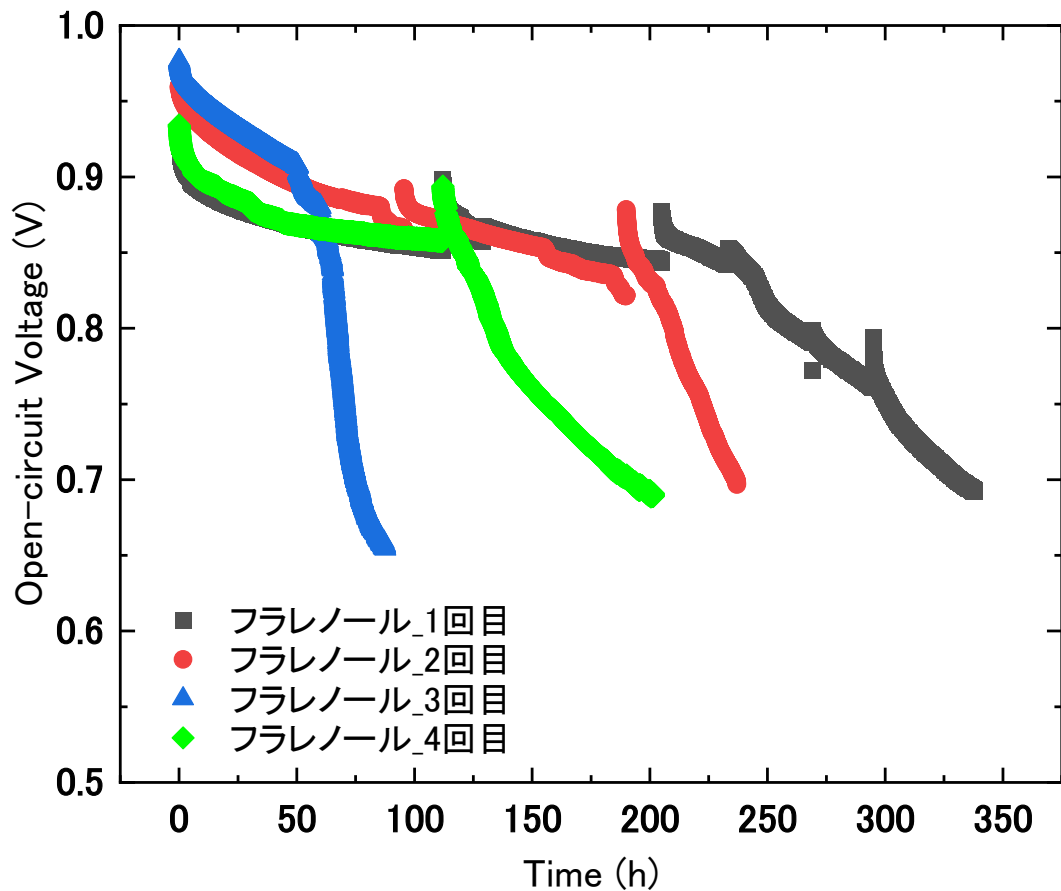


単極と両極では分解傾向が正反対であった。
単極：初期分解型
両極：分解蓄積型

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 (2wt%)

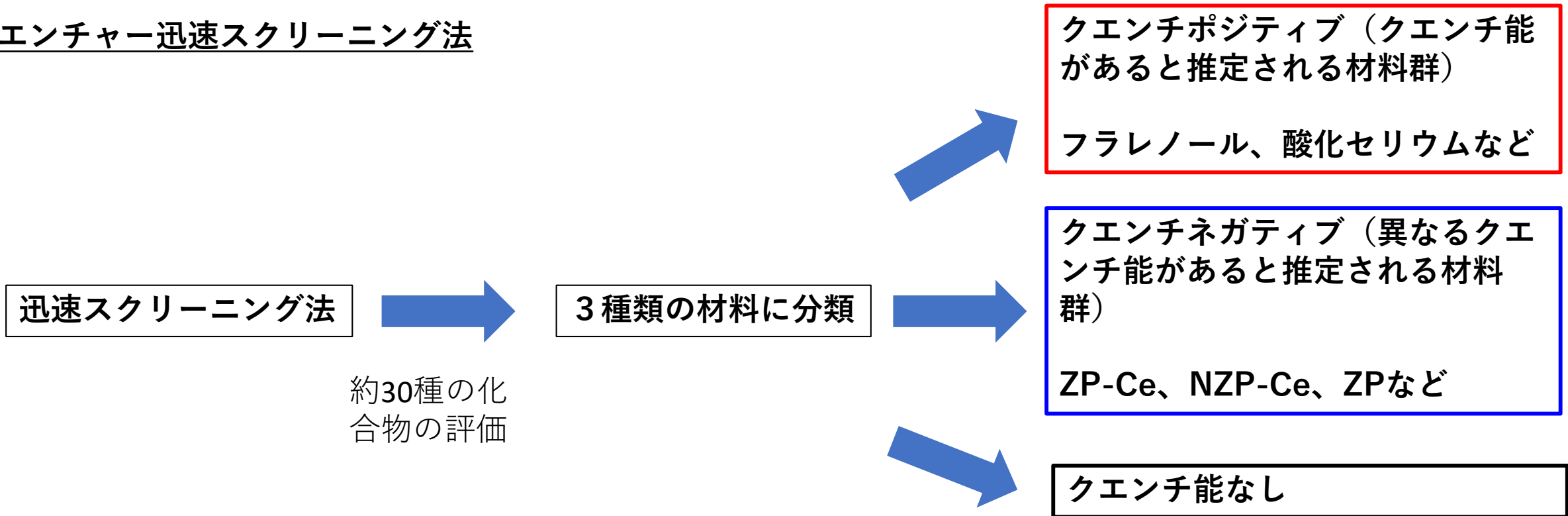


耐久性の向上が観測されるが、データのバラツキが大きく、濃度上昇とともに耐久性が低下した。

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

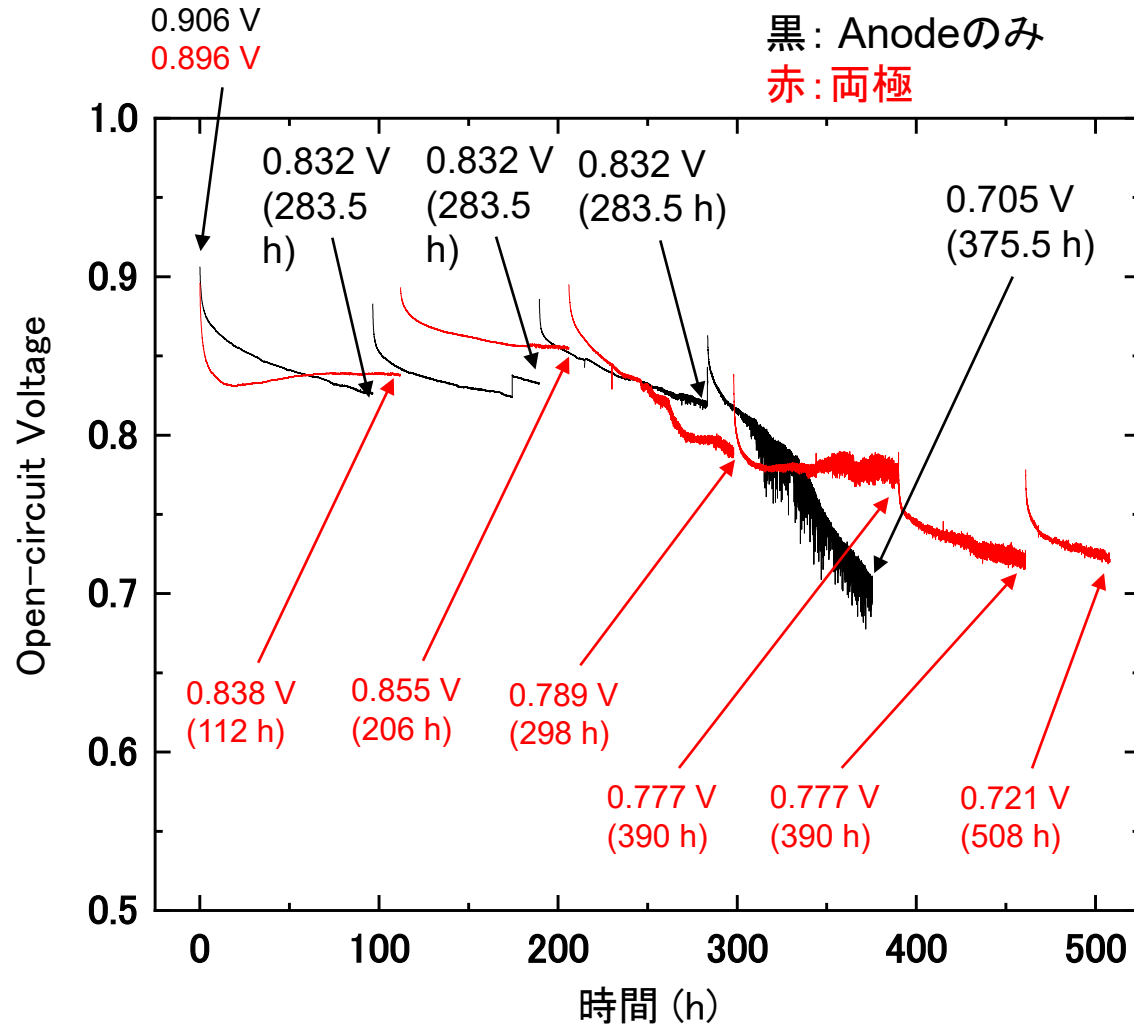
クエンチャー迅速スクリーニング法



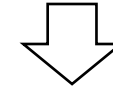
クエンチ能の有無以外に、新たな特性の検出も可能になった。

3. 研究開発成果について

ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発

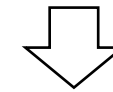


迅速スクリーニング法



クエンチポジティブ (クエンチ能があると推定される材料群)

新規ポリマー材料



クエンチ能を有するポリマーを見出した。両極配置(赤)の方が高い耐久性を示した。300時間を越えたところから、OCV値に変動が見られる。

3. 研究開発成果について

- 研究開発の成果と意義

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ので、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利用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

- 特許や論文、学会発表、広報等の取り組み

現在、特許3件の出願準備中

4. 今後の見通しについて

- 実用化・事業化に対する今後の課題と対応方針

技術課題1：移動速度の低減

この系における目標（移動速度75%低減）は達成できている。実用化に向けて、更なる向上が期待できるか検討する必要がある。

解決策：新規セリウム系クエンチャーの合成と迅速スクリーニング法による選別。

技術課題2：フェノール系クエンチャーのクエンチ能力の強化

セリウムイオン系と比較すると、現状では質量あたりのクエンチ能力が劣っているため、クエンチ能力の強化が必要と思われる。

解決策：迅速スクリーニング法を用いた新規材料の積極的な探索と添加位置と濃度の検証。

技術課題3：複合化方法

ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発と並行して、ラジカルクエンチ能を有する高分子と高分子電解質材料との複合化膜を作製する必要がある。

解決策：エレクトロスピンニング法によるラジカルクエンチ能を有する高分子の補強膜を作製。

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>		<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>		
3. ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発				<p>→ 材料メーカー等における製品開発、事業化の検討</p>	

関連企業における評価を準備中

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。

人材育成の取り組み

国の競争的研究費にて雇用された研究プロジェクト・ポストドクター（PJPD）が、自発的な研究活動と研究・マネジメント能力向上に資する活動（自発的な研究活動）を実施することが可能となる制度を本学は2021年4月1日から導入した。本プロジェクトのPJPD 2名がこの制度に申請し、採択を受けている。