

発表No.A2-10

14:50 15:10

燃料電池の耐久性向上に向けたフラーレン誘導体 ラジカルクエンチャーの研究開発

松尾 豊

国立大学法人東海国立大学機構

名古屋大学 大学院工学研究科

発表日 7/16 (水)

1. 期間

開始：（西暦）2022年9月

終了：（西暦）2025年3月

2. 最終目標

- ・ 電解質膜の耐久性を向上させるフラーレン誘導体ラジカルクエンチャーを開発する。

3. 成果・進捗概要

- ・ フラーレン誘導体 (0.5wt%) とCeイオンを Nafion 膜に添加することで、OCV試験での耐久時間が1050時間に (Nafion/Ce 膜では300時間程度)。
- ・ フッ化物イオン排出速度も 1 / 25以下に低減 (@OCV耐久100時間)
- ・ ToF-SIMS測定により、OCV試験後、フラーレン誘導体、セリウムの残存が確認された。
- ・ プロトン電導性，ガスバリア性，機械的特性がPure Nafionと同等（わずかに高性能になるケースもあり）。

1. 事業の位置付け・必要性

本事業を実施する背景や目的

・現在の開発目標が設定された背景

HDVへの実装やFCのさらなる利用に向けて、クエンチャーの高性能化が急務である。

特に、水に流れ出さないようにすることが重要である。フラーレンを高分子薄膜へ混練すると、その薄膜の耐候性・耐光性が向上することが知られていた。

これは、日光に含まれる紫外線により酸素から生成する活性酸素をフラーレンがクエンチするからである。燃料電池へフラーレンを用いる場合、ナフイオンが水/イソプロパノール混合溶液に分散しているため、水/アルコール系溶媒へ溶解する必要がある。また、溶液中でなるべくフラーレンが凝集せず、孤立分散していることが望ましい(動的な光散乱により確認可能)。そしてナフイオン膜中へ、可能な限り均一分散させて、良質な膜を作りたい。

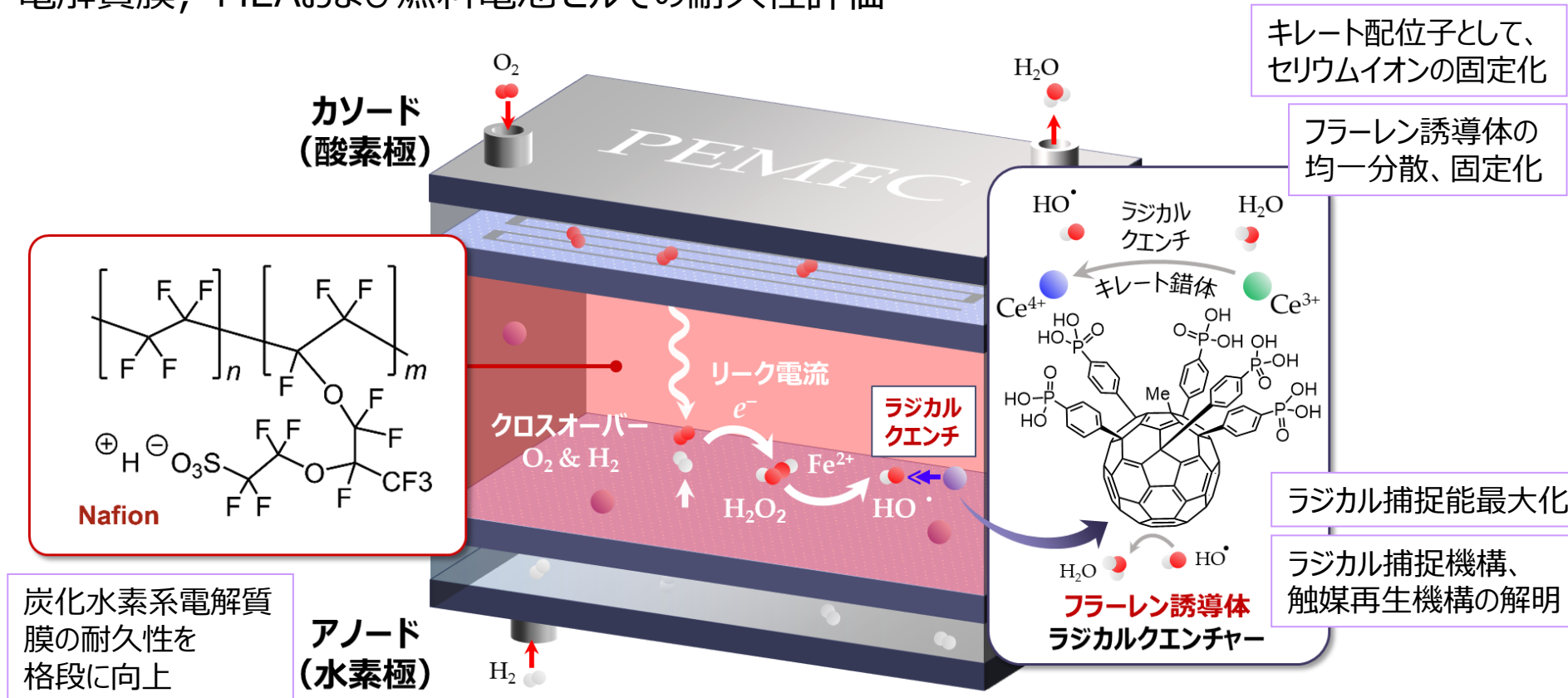
これらの背景から、安定な炭素-炭素結合をもち、2種類の水酸基をもつフラーレン誘導体を合目的的に設計した。フラーレン誘導体のラジカルクエンチ能を確認し、ナフイオン膜やMEAの耐久性や性能を評価するうえで、現行のセリア系と同等またはそれ以上のクエンチ能、そして水に流れ出さないことを目標として設定した。

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

HDVへの実装を目指した、フラーレン誘導体ラジカルクエンチャーの開発、電解質膜耐久性の向上。

- ・ナフイオン膜に均一分散し、溶出しないフラーレン誘導体ラジカルクエンチャーの開発
- ・セリウムイオン・フラーレン誘導体共存系ラジカルクエンチャーの開発
- ・ラジカルクエンチ反応機構の化学的解明
- ・電解質膜, MEAおよび燃料電池セルでの耐久性評価



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

研究開発テーマ (研究機関)	最終目標	成果・状況	達成 見込み
フラーレン誘導体の設計と合成 (名古屋大学)	水に溶ける（ナフィオン膜に分散する）フラーレン誘導体を、数十種類、大スケールで合成、供給する。	合成における諸問題を解決し、20種類以上のフラーレン誘導体を合成した。十分な量も供給できた。水に対する溶解性も十分であった。 PhOH10-OHは予想以上に非常に高い水に対する溶解度をもち、フラーレン医薬品、化粧品、シリコン研磨剤としても非常に意義深そう。	○
ラジカルクエンチ機構の解明 (名古屋大学)	反応機構を描く。各種測定により解析的な研究を実施。	フラーレン-OHがプロトンと反応して、フラーレンカチオンへ、それが水素やリーク電流により還元され、もとのフラーレンパイ共役系に戻るという反応機構を描けた。 PL測定、電気化学測定を駆使し、更なる検証を行う。	○

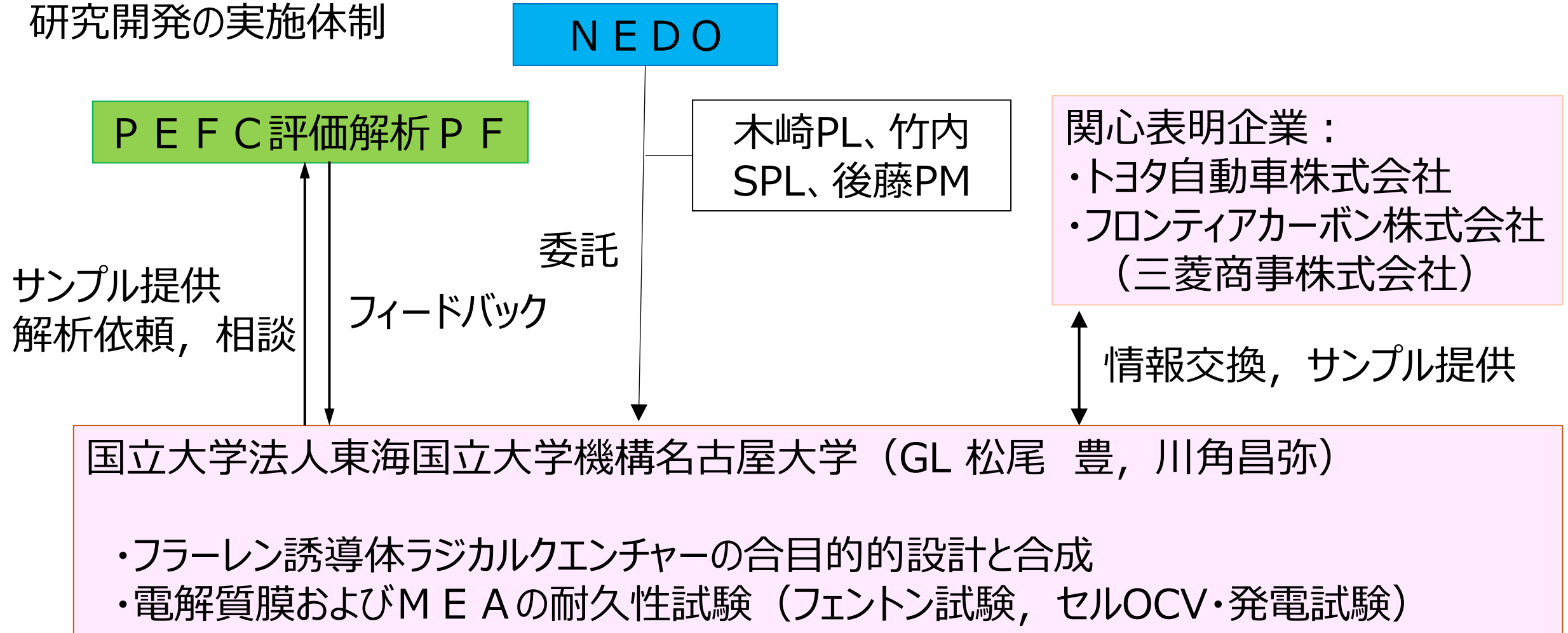
2. 研究開発マネジメントについて

研究開発の目標と目標設定の考え方

研究開発テーマ (研究機関)	最終目標	成果・状況	達成 見込み
ナフイオン膜, MEAの耐 久性, 性能評価 (名古屋大学)	・フッ素排出速度: クエンチャー未添加膜に対して1/5以下 (セルでのOCV耐久試験) ・電解質膜のプロトン伝導抵抗の増大無し ・機械的強度 ほとんど影響なし ・ガスバリア性 ほとんど影響なし	・ウェットフェントン試験では一定の分解しない時間が確認されている. ・OCV試験では, フッ化物イオンの排出速度1/8以下 ・むしろプロトン伝導性が向上する結果が得られている. ・破断試験による機械的強度はむしろ上昇, 目標を達成している. ・ガスバリア性, 残存性も問題無し.	○
HDVに用いられるかの明 確化 (名古屋大学)	・耐熱水性試験: ラジカルクエンチャーならびにセリア・フラーレン錯体の残存率: 90%以上 (120°C, 100時間) ・OCV耐久試験で顕著な安定化効果 (耐久時間5倍)	・フラーレン誘導体ラジカルクエンチャーは溶出・移動しない. それにキレート配位されたCeイオンが溶出・移動しないことを示す. 徹底的な熱水, 酸洗浄後にフラーレン誘導体にキレート配位されて少量存在するCeイオンで十分の効果が出ている. ・OCV耐久時間10倍以上.	○

2. 研究開発マネジメントについて

研究開発の実施体制



本研究開発は、フラレンを化学的に表面修飾して得られるフラレン誘導体の合成について、これまで20年の研究経験を有し、1000種類以上のフラレン誘導体を合成してきたグループリーダーの松尾と、豊田中研で燃料電池用電解質膜およびラジカルクエンチャーも含めて燃料電池の研究開発に携わってきた分担者の川角がタッグを組んで行うものである。

2. 研究開発マネジメントについて

その他、研究開発の進捗管理（マネジメント）や知的財産戦略に関する独自の取り組み等。

進捗管理：

毎月、研究進捗会を行った。

また、LOI企業と2,3ヶ月に1度の連絡会を行った。

知財戦略：

水溶性フラーレン誘導体の物質特許1件と、燃料電池電解質膜としての特許1件を出願。

両方とも、PCT出願を行った。

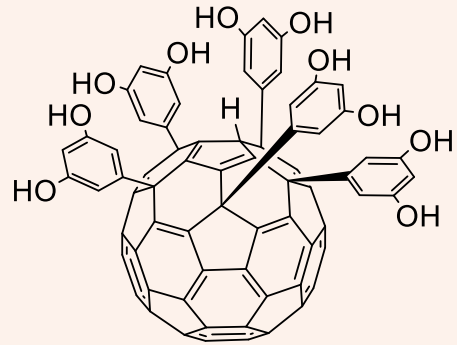
※水溶性フラーレン誘導体は、半導体研磨、化粧品、医薬品に用いられる可能性がある。

※燃料電池電解質膜の特許のPCT出願の際には、JSTの外国出願費用支援に応募し、高評価を得て採択された。

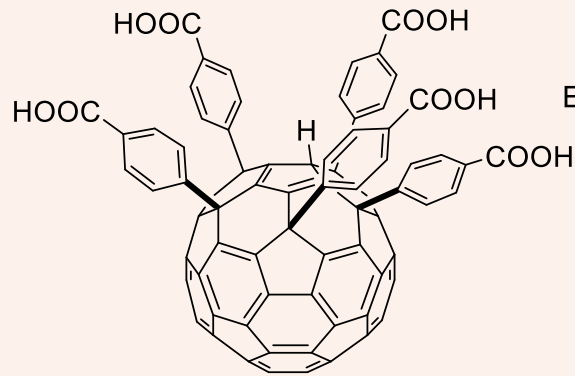
3. 研究開発成果について

研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

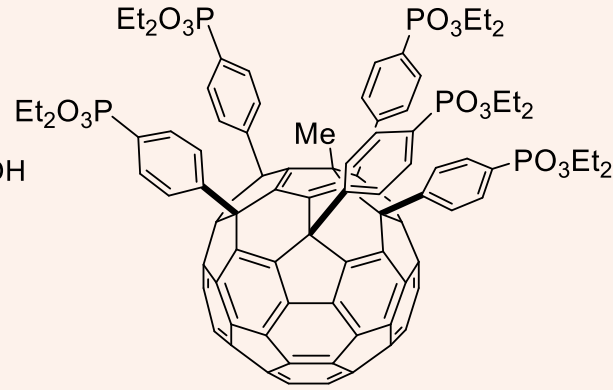
アルコール可溶性フラーレン誘導体



PhOH-10



PhCOOH-5



PhPO₃Et₂-5

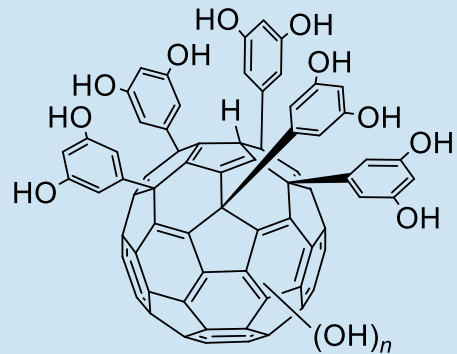


PhPO₃H₂-5

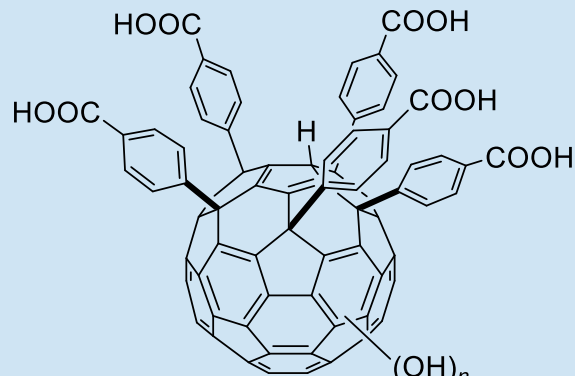


0.5 wt%
PhPO₃H₂-5 in H₂O

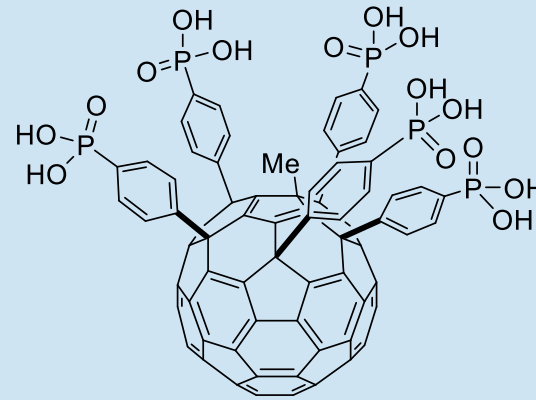
水溶性フラーレン誘導体



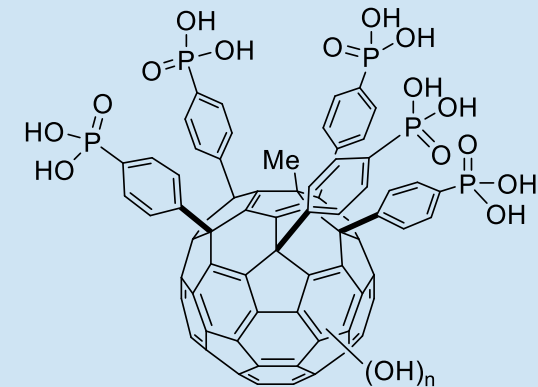
PhOH-10-OH



PhCOH-5-OH



PhPO₃H₂-5

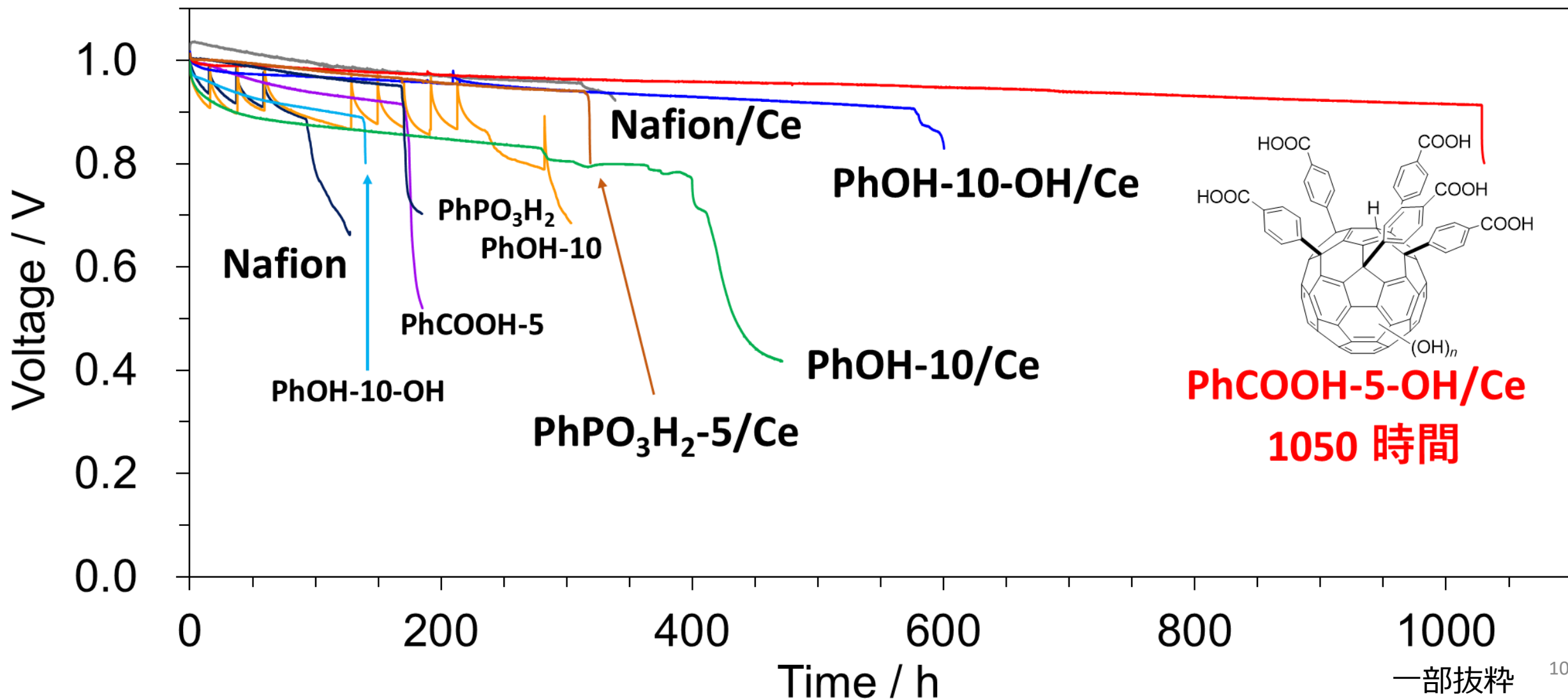


PhPO₃H₂-5-OH

3. 研究開発成果について

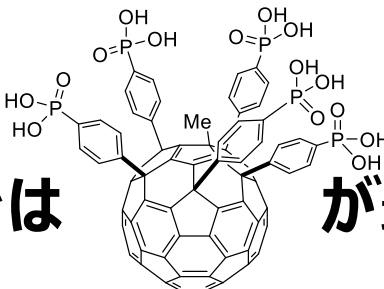
OCV 耐久時間 (0.5 wt% フラーレン誘導体、 Ce^{3+} はフラーレンに対して 0.5 eq., 膜厚 50 μm)

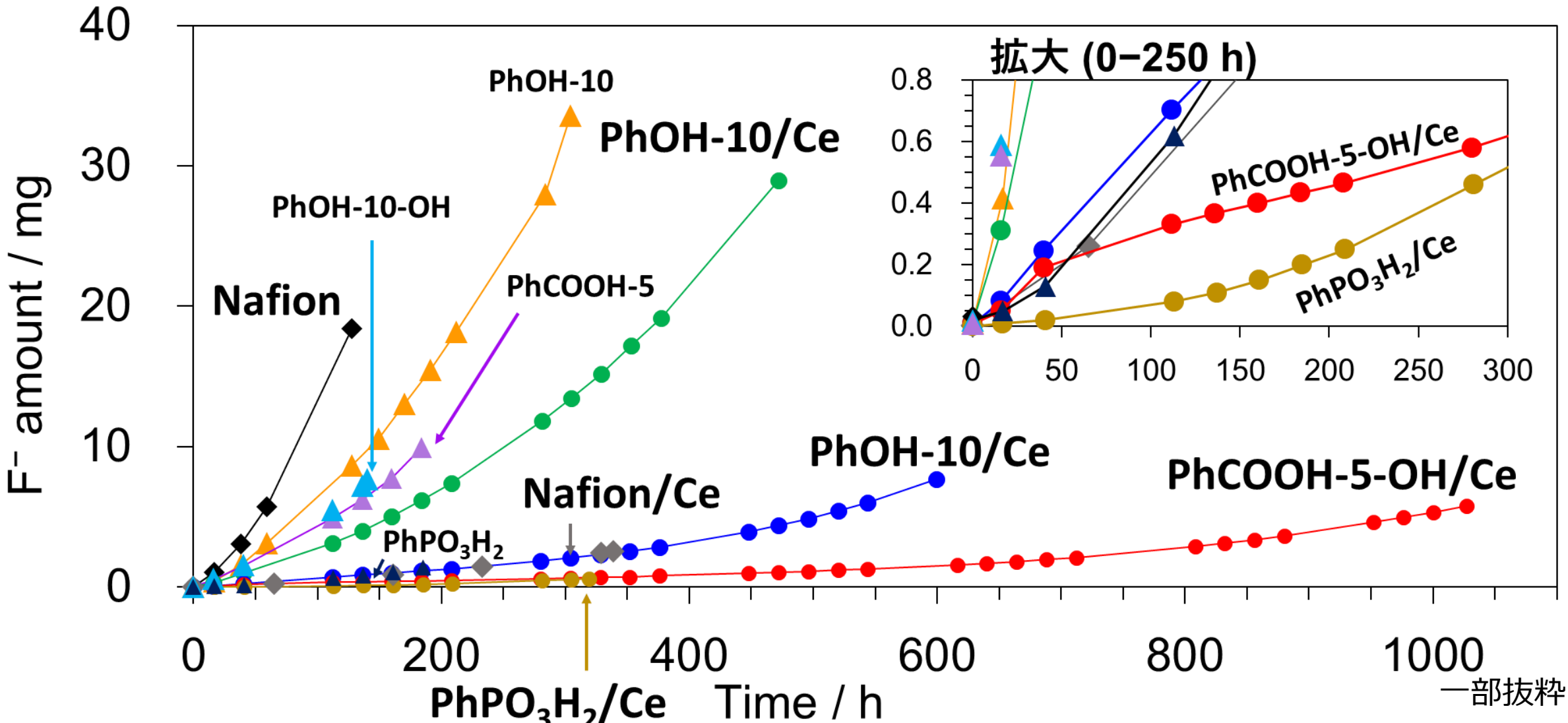
AST条件: セル温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 加湿温度30%RH (両極), カソード: 空気 0.829 L/min, アノード: 水素 0.829 NL/min.



3. 研究開発成果について

フッ化物イオン排出量

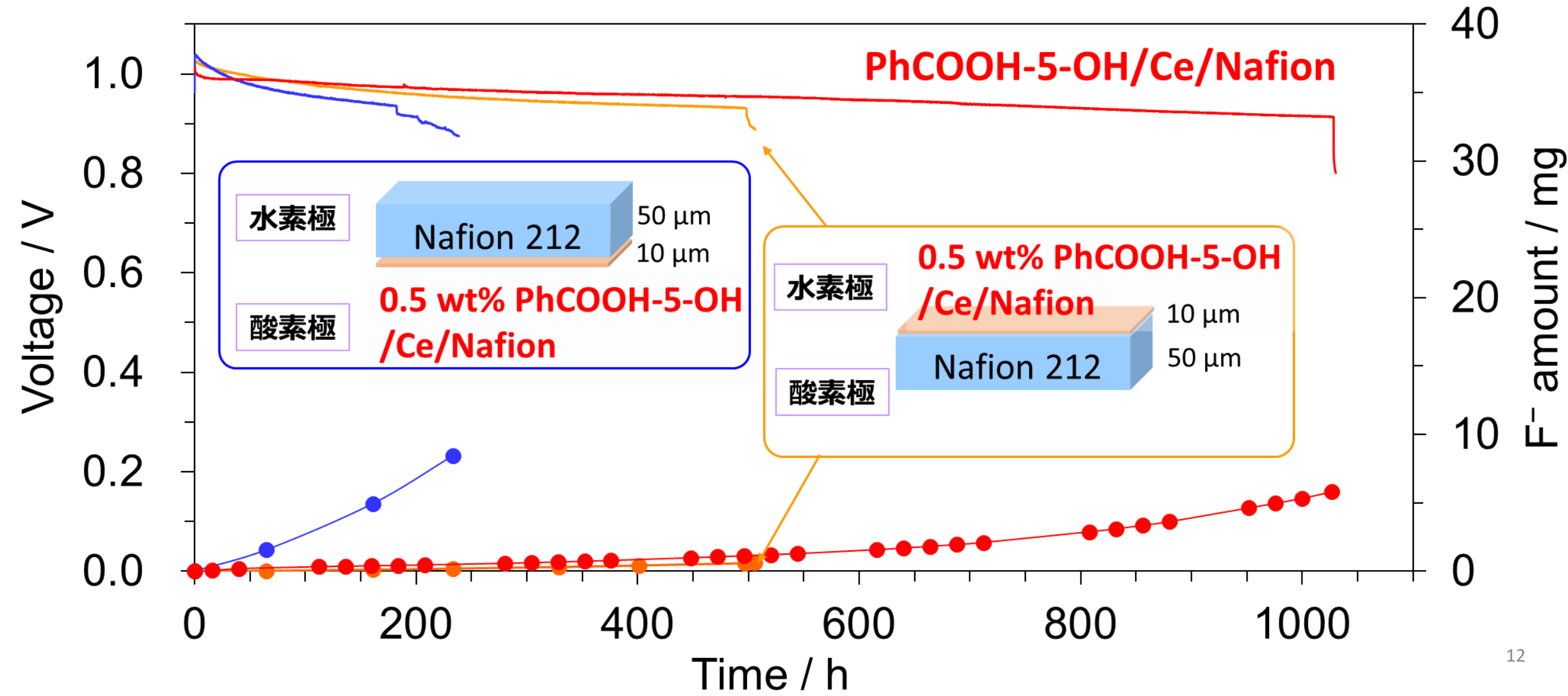
初期では  が最もフッ化物イオン排出量が少ない



3. 研究開発成果について

二層構造でのOCV試験

水素極側にフラーレンがあると顕著に寿命が向上
水素極側で過酸化水素が発生するためリーズナブルな結果



3. 研究開発成果について

まとめ

測定した膜	ECSA / m^2/gPt	OCV抵抗値 / mWcm^2	F^- 排出量 / $\mu\text{g/h@100h}$
Nafion	-	330	143.9
Nafion/Ce	70.5	450	7.50
PhOH-10-OH/Ce	61.2	450	0.65
PhCOOH-5-OH/Ce	60.2	456	0.32
PhPO ₃ H ₂ -5	62.1	410	0.72
PhPO ₃ H ₂ -5/Ce	62.5	400	0.08
二層構造:水素極 PhCOOH-5-OH/Ce	55.6	780	1.20
二層構造:酸素極 PhCOOH-5-OH/Ce	68.3	550	36.2

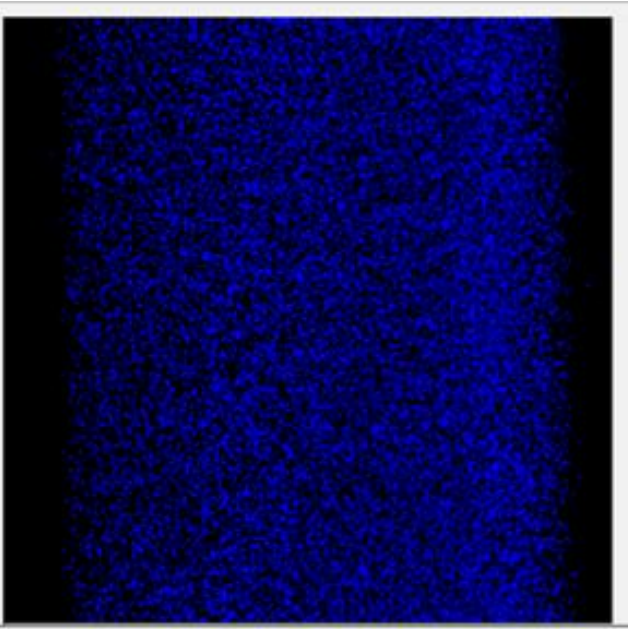
3. 研究開発成果について

TOF-SIMS測定:クエンチャー移動

Ceイオン：変化なし (**PhPO₃H₂-5のキレート効果**)

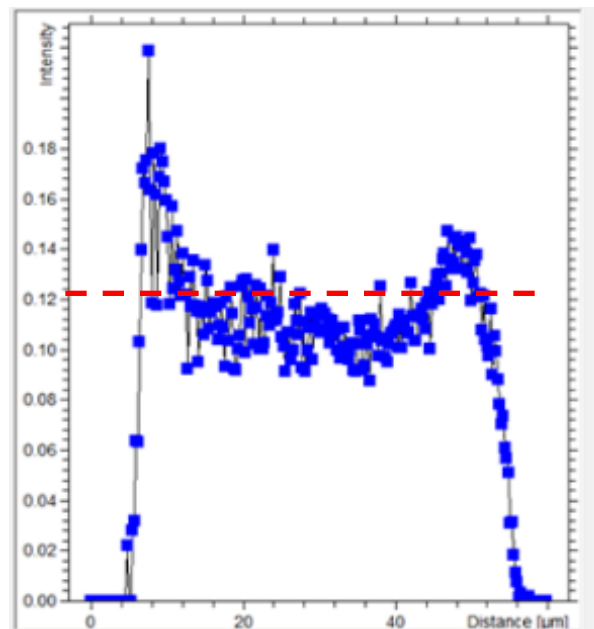
ocv耐久前

ocv耐久後



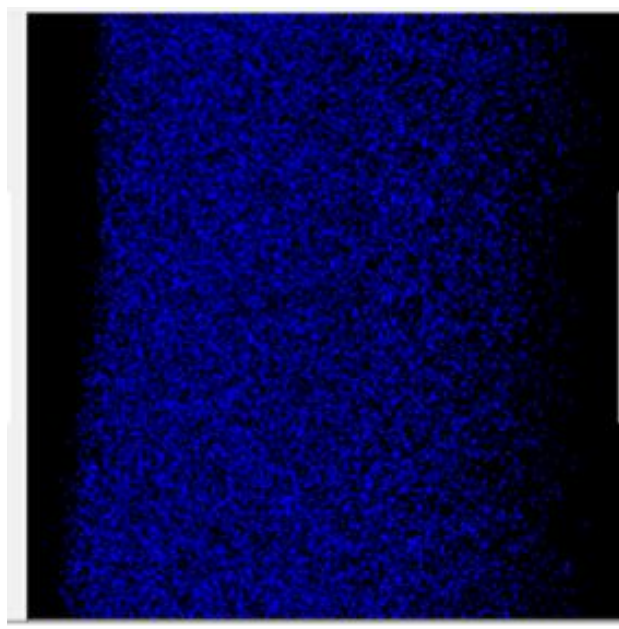
酸素極

水素極



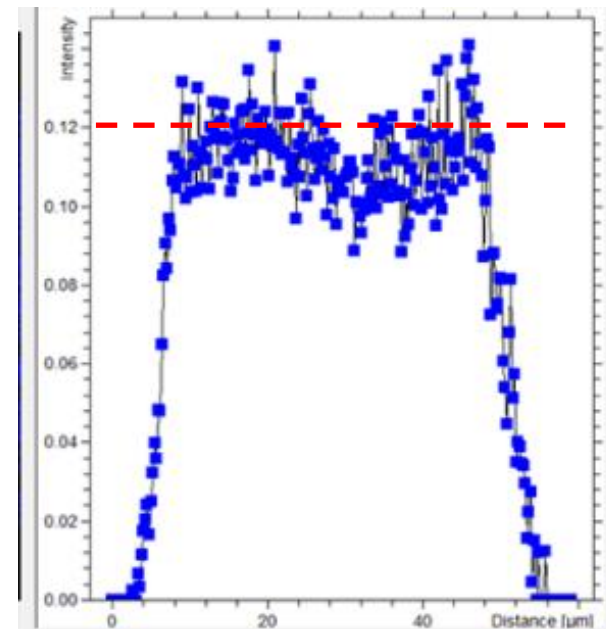
酸素極

水素極



酸素極

水素極



酸素極

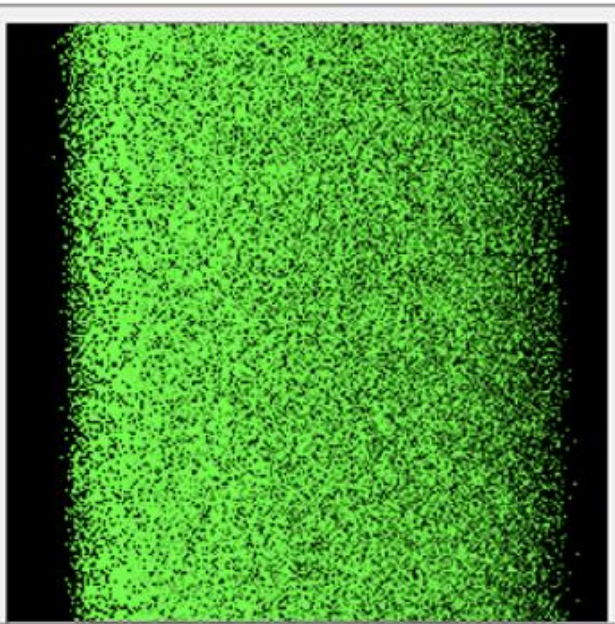
水素極

3. 研究開発成果について

TOF-SIMS測定:クエンチャー移動

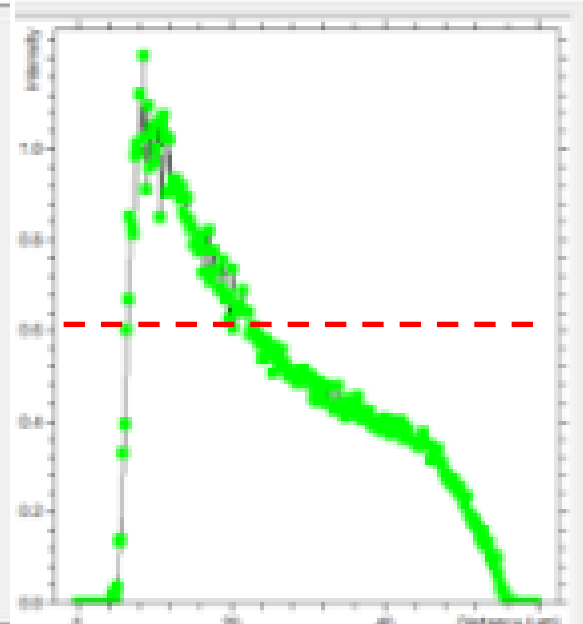
C_{60} フラグメントイオン：水素極側に残る, **再生機構と関連**

OCV耐久前



酸素極

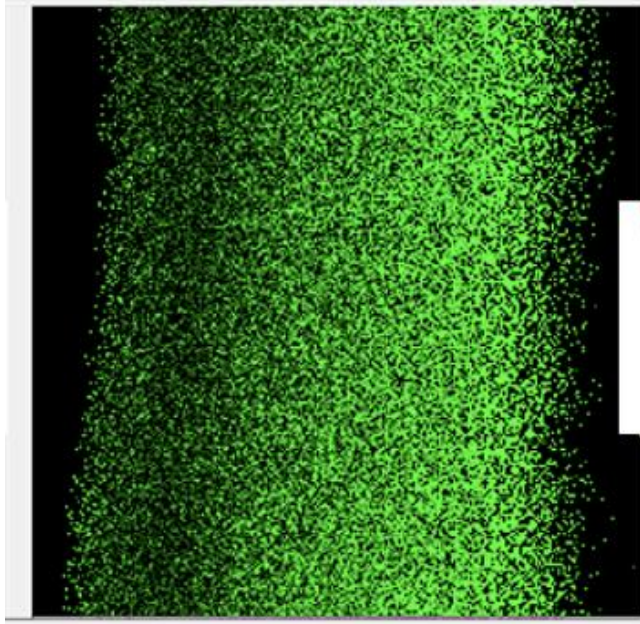
水素極



酸素極

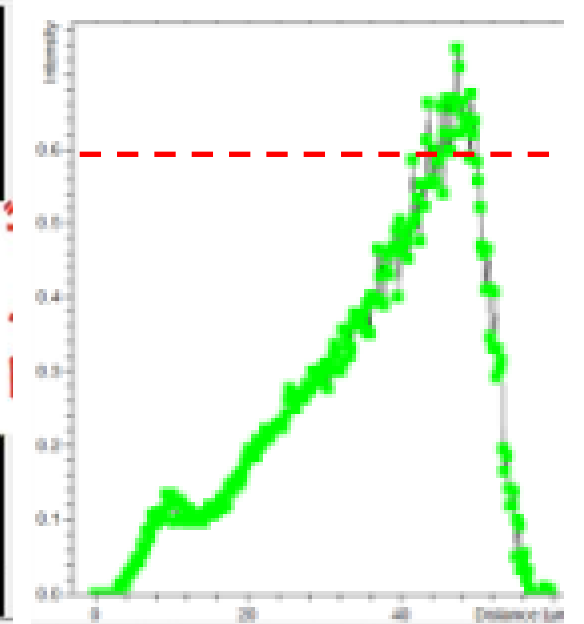
水素極

OCV耐久後



酸素極

水素極



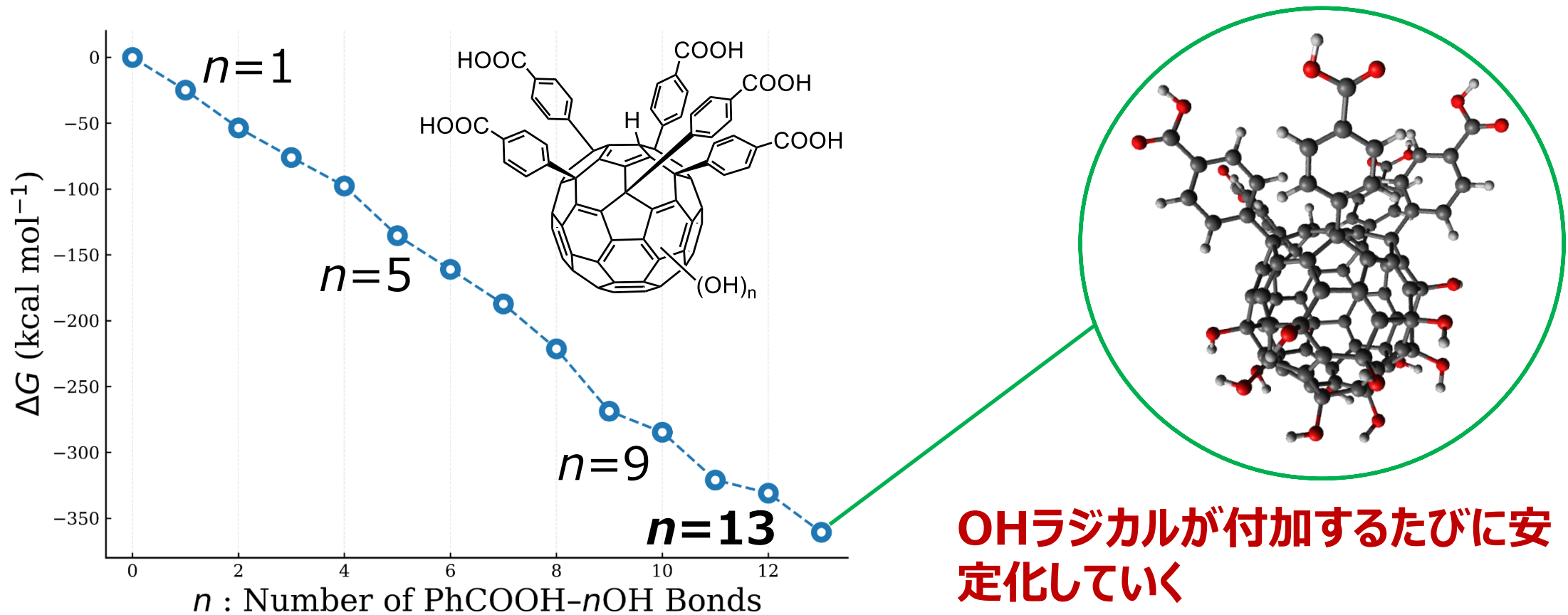
酸素極

水素極

3. 研究開発成果について

量子計算によるアプローチ

ΔG simulation for $n\text{OH} + (\text{PhCOOH-5}) \rightarrow (\text{PhCOOH-5})-n\text{OH}$

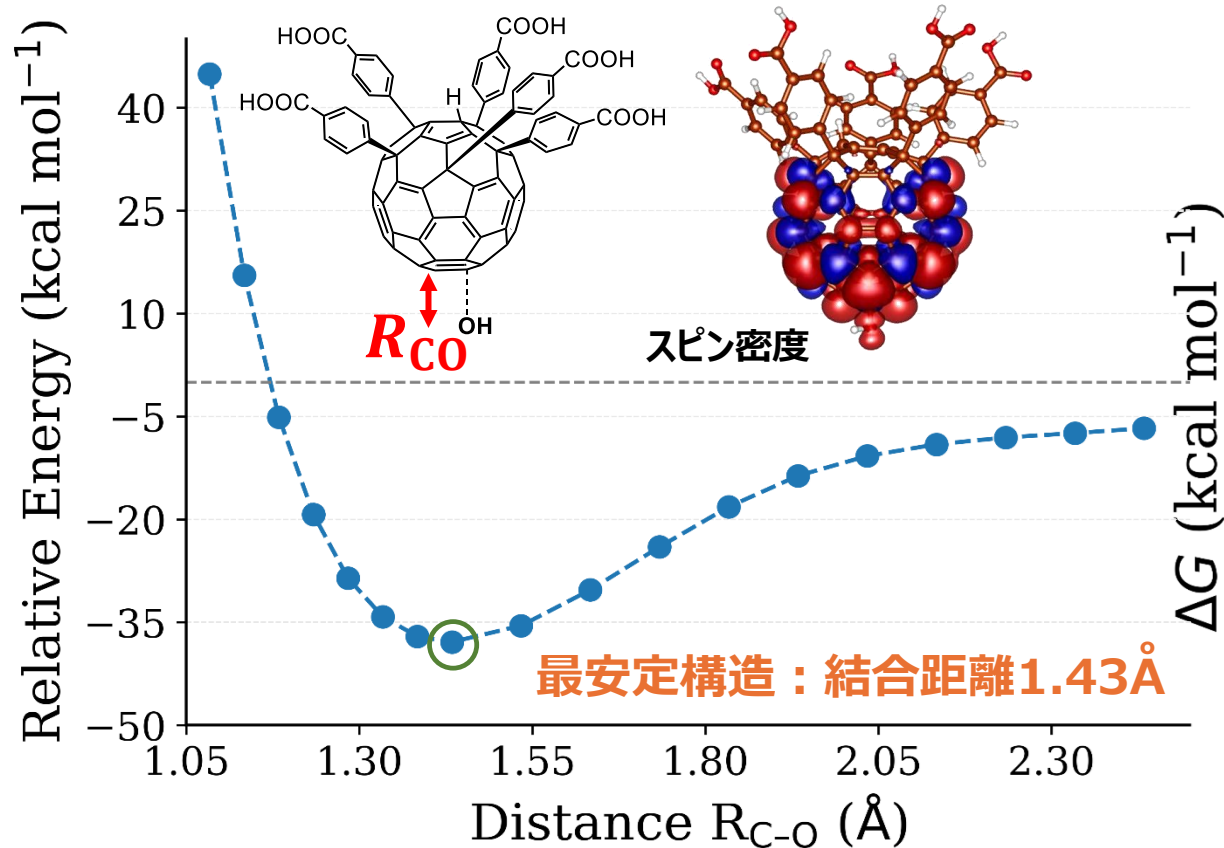


フラーレン誘導体は曲がった共役系をもち、ラジカルの付加により歪んだsp²炭素が歪んでいないsp³炭素に変わるため、歪みエネルギーが解放され、反応は発熱的であり活性化エネルギーおよび活性化エンタルピーは低く、大きな速度定数 k をもつと予測される。炭化水素系電解質ポリマーは平らな共役系をもち、通常速度定数 k をもつと考えられる。

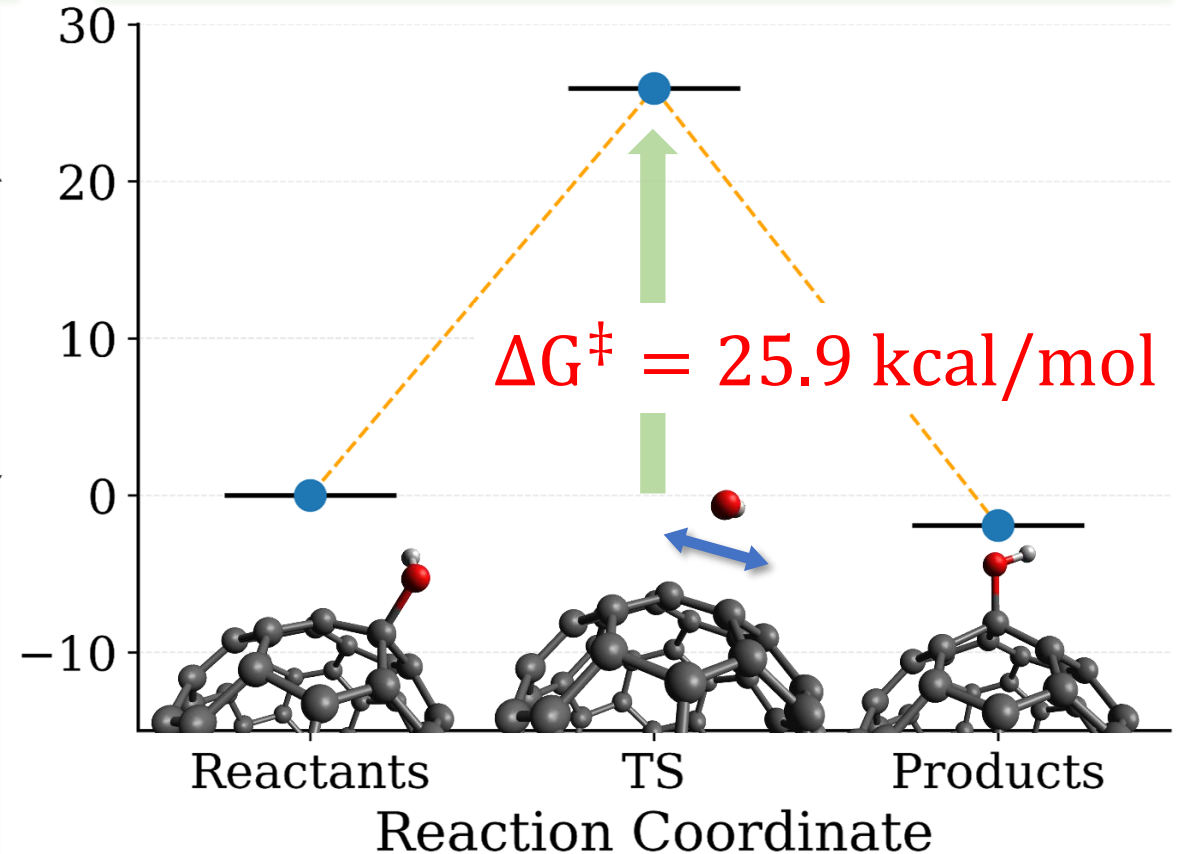
3. 研究開発成果について

量子計算によるアプローチ 計算条件：B3LYP-D3BJ/6-31G(d)

(a) Energy simulation for R_{C-O} distance



ΔG simulation for OH movement

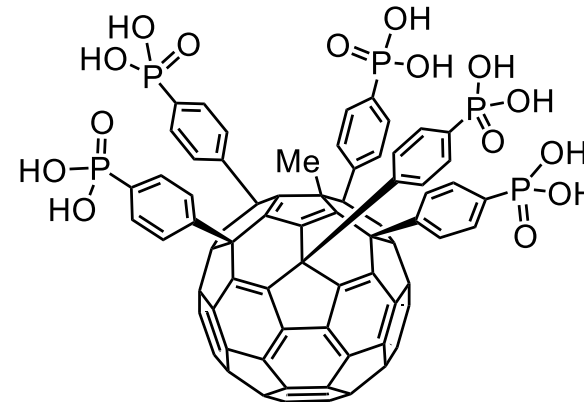
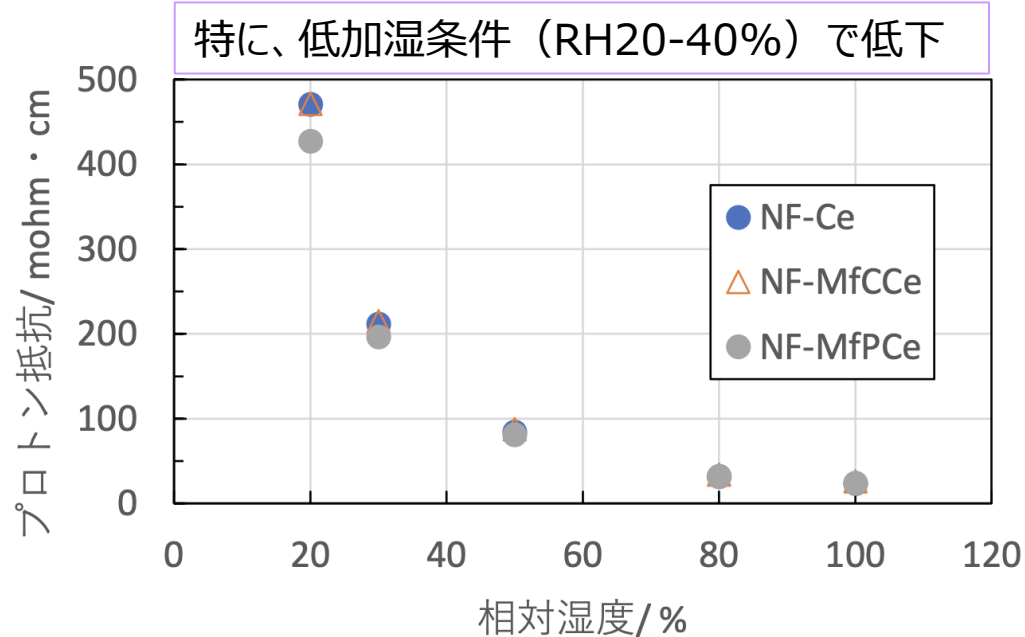


(a) フラーレン誘導体ラジカルクエンチャーが通常の有機抗酸化剤とは異なる独特の性質を示す。OHラジカルを2.4 Åの距離から近づけていき、1.4 Å付近で単結合が生成し最安定となるが、そのときラジカル（スピン密度）はフルーレン部位全体に非局在化される。(b) フルーレンの共役系についてのOH基は、26 kcal/molの活性化障壁をもって隣の炭素に移動し、異性化する。つまり、OH基の位置もフルーレン部位全体で非局在化できる。

LOIでの評価結果：



複合膜構成	Ce定量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	プロトン抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 80℃ RH30%)
Nafion/ フラーレンペンタホスホン酸 /Ce	0.005	196 プロトン抵抗が下がった
Nafion/Ce	0.011	212



フラーレンペンタホスホン酸

耐久性向上だけでなく、抵抗も下がった。ナフイオン膜は事業化を目指す研究開発へ、HC膜は次期PJへ。

3. 研究開発成果について

特許や論文、学会発表、広報等の取り組み

【特許】

- [1]「フラーレン誘導体及びフラーレン誘導体の製造方法」 特願2024-030036, 出願日：2024年2月29日
- [2]「電解質膜、電解質膜の製造方法、及び膜電極接合体」 特願2024-030037, 出願日：2024年2月29日
- [3] 上記[1]のPCT出願、PCT/JP2025/007327（出願日2025年02月28日）出願人：国立大学法人東海国立大学機構 権利持分100%
- [4] 上記[2]のPCT出願、PCT/JP2025/007326（出願日2025年02月28日）出願人：国立大学法人東海国立大学機構 権利持分100%

【ポスター発表】

- [2] Kazuhira Miwa, Ratna Balgis, Hibiki Ohashi, Masaya Kawasumi, Shinobu Aoyagi, Takahiro Sasamori, Hideki Yorimitsu, and Yutaka Matsuo, 第66回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学, 2024年3月.
- [3] Ratna Balgis, Kazuhira Miwa, Hibiki Ohashi, Yutaka Matsuo, Masaya Kawasumi, 第66回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学, 2024年3月.
- [4] Kazuhira Miwa, Ratna Balgis, Kazutoshi Yoshimura, Masaya Kawasumi, Shinobu Aoyagi, and Yutaka Matsuo, 第68回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名城大学, 2025年3月.
- [5] Kazutoshi Yoshimura, Kazuhira Miwa, Hiroshi Okada, Masaya Kawasumi, Shinobu Aoyagi, and Yutaka Matsuo, 第68回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 1P-13, 名城大学, 2025年3月.

【口頭発表】

- [6] Yutaka Matsuo, Kazuhira Miwa, Ratna Balgis, Masaya Kawasumi, 245th ECS Meeting , May 26–30, 2024, サンフランシスコ.
- [7] Hibiki Ohashi, Ratna Balgis, Kazuhira Miwa, Yoshiki Ono, Masaya Kawasumi, and Yutaka Matsuo, 第68回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名城大学, 2025年3月.

【査読付き論文】

- [8] Ratna Balgis, Hibiki Ohashi, Kazuhira Miwa, Yoshiki Ono, Shoei Suyama, Takeshi Yanai, Miftakhul Huda, Takashi Watanabe, Tsutomu Aoki, Toshikazu Ogino, Chunyan Li, Masaya Kawasumi*, Yutaka Matsuo*, *Communications Materials*, **2025**, accepted.

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）

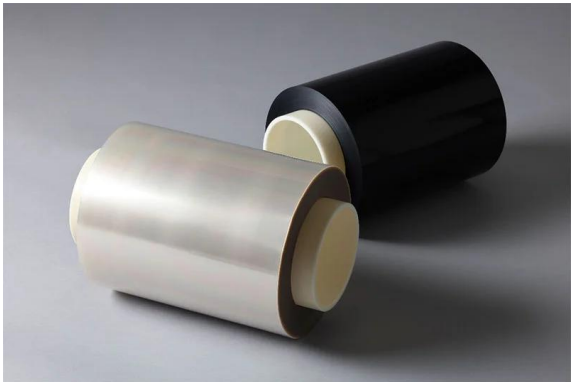
ラジカルクエンチャー 種類	ラジカル 捕捉能力	移動性し難さ／ 溶出し難さ	触媒的な再生 (検証予定)	プロトン伝導度
フラーレン誘導体 (本事業)	◎ (非常に高い)	○ (移動しない)	(○) (クロスオーバーH ₂ で還元可能)	○ スルホン酸／ホスホン酸フ ラーレンにより伝導度上昇 の可能性あり
フラーレン誘導体／Ce系 (本事業)	◎ 非常に高い	◎ (Ceとの錯体形 成により、Ceとも に移動しない)	(○) (クロスオーバーH ₂ 、 Ceで還元可能)	○ スルホン酸／ホスホン酸フ ラーレンにより伝導度上昇 の可能性あり
有機抗酸化剤	△ (中程度)	抗酸化剤の 種類による	× (消耗的)	抗酸化剤の 種類による
有機抗酸化剤 (エラグ酸、等)／Ce系	○～△ (高い／中 程度)	抗酸化剤の 種類による	× (消耗的)	抗酸化剤の 種類による
セリウム (Ce ³⁺ ／Ce ⁴⁺)	○ (高い)	× (移動し易い)	◎ 再生可能	△～× (伝導度低下傾向)

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）

補強膜に組み込んで、膜厚を薄くする。

ゴアセレクト® メンブレン 高出力と長期耐久性を両立



ゴアセレクト®メンブレンは、ゴアのePTFE補強複合メンブレン技術分野における専門知識に基づき、PEM燃料電池のイオン交換膜の中核部品として、高出力と最小限のエネルギー損失を同時に達成します。

◆ゴア®プライマア®膜／電極接合体（MEA）

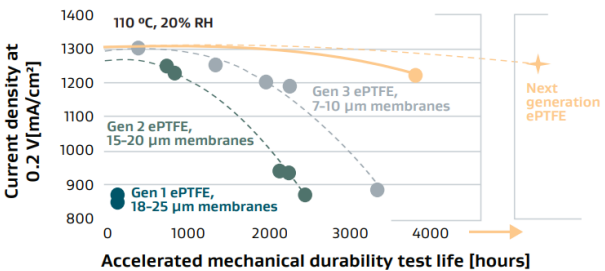


MEAは、ゴアセレクト®メンブレン両面にゴア製の電極が付加された構成で、燃料を電気エネルギーへと電気化学的に変換します。

メンブレン名称	M735.18	M740.18	M775.15	M788.12	M765.08
物理的特性					
メンブレンの色	黒	黒	黒	クリア	クリア
表裏 (保護シートの無い側(巻外側)をカソード面として使用)	有	有	有	無	無
公称厚さ (μm) ¹	18	18	15.5	12	8.5
プロトン抵抗 (mohm*cm ²) ² 80°C、相対湿度 (RH) 30%	< 150	< 150	< 80	< 120	< 80
水素クロスオーバー (mA/cm ² /MPa) ³ 80°C、相対湿度 (RH) 50%	20	20	30	30	40
引張強度 (MPa) ¹ 流れ方向 (MD)	51	50	38	71	91
引張強度 (MPa) ¹ 垂直方向 (TD)	54	52	39	76	96
膨潤率面積変化率 (%) ⁴	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
ゴアセレクト®メンブレンと 保護シート間の剥離強度 (mN/cm) ¹	50	50	60	50	70

性能と耐久性のバランス

High Performance and Mechanical Durability



ゴアセレクト®メンブレンは、世代を重ねながら電力密度と耐久性のバランスを追求し、進化を続けてきました。これにより、スタックのパワーと寿命の向上を実現しています。

<https://www.gore.co.jp/alt-energy>

https://www.gore.co.jp/system/files/2023-05/AES02-R1_Fuel_Cell_Portfolio_DSH_JP%20JUN22.pdf

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

水電解用電解質膜にも組み込み、グリーン水素供給拡大に貢献。



東レのHC系
水電解用電解質膜
(2024年5月)

人材育成：水素関連技術の次世代を担う人材を育成

- ・ 三輪 和平 特任助教（アカデミア人材）
- ・ 岡田 洋史 特任講師（アカデミア人材）
- ・ 学生2名（大橋 響：自動車関連メーカーに就職、吉村 一俊：航空宇宙関連メーカーに就職）