

発表No.A2-11

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

学校法人 上智学院（再委託先：日清紡ケミカル株式会社）

2025年7月16日

連絡先：陸川 政弘
学校法人 上智学院
m-rikuka@sophia.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始 ： 2020年7月

終了 ： 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を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により、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。

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により、迅速スクリーニング法を開発し、それにより新規な有機低分子ラジカルクエンチャーを見出し、かつ**25%の使用量削減**を達成した。ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発により、発電時に移動のないラジカルクエンチャーの開発に成功した。

1. 事業の位置付け・必要性

・ 本事業を実施する背景や目的

カソードからクロソ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(H_2O_2)を副生し、不純物等によりその H_2O_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）

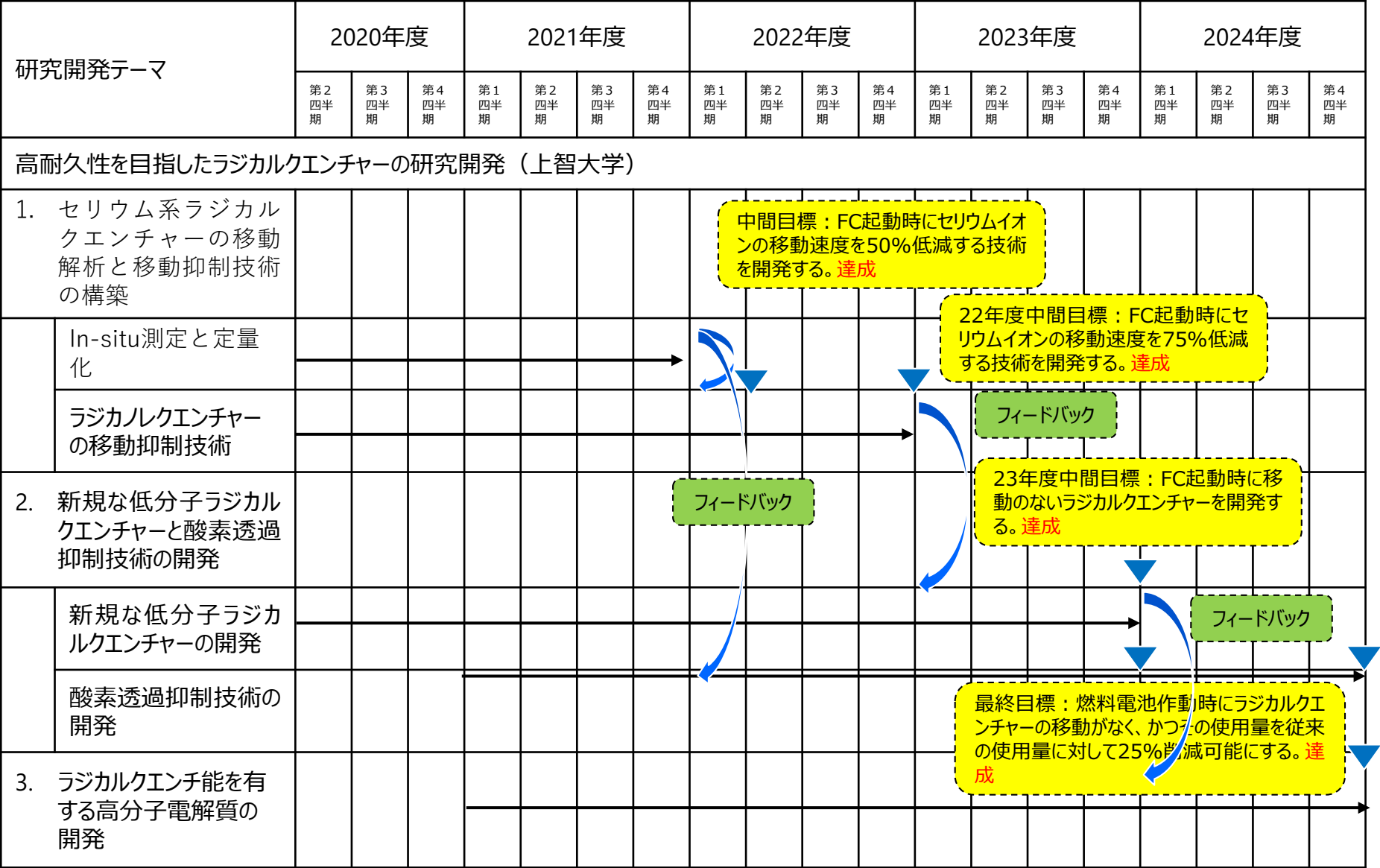
従来用いられているセリウム系のラジカルクエンチャーの多くは水溶性であるため、FC起動時の水輸送にともないカソード側に移動する。これにより電解質材料の劣化が加速され、かつセリウムカチオンによる触媒被毒により、高出力化を妨げている可能性がある。

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。

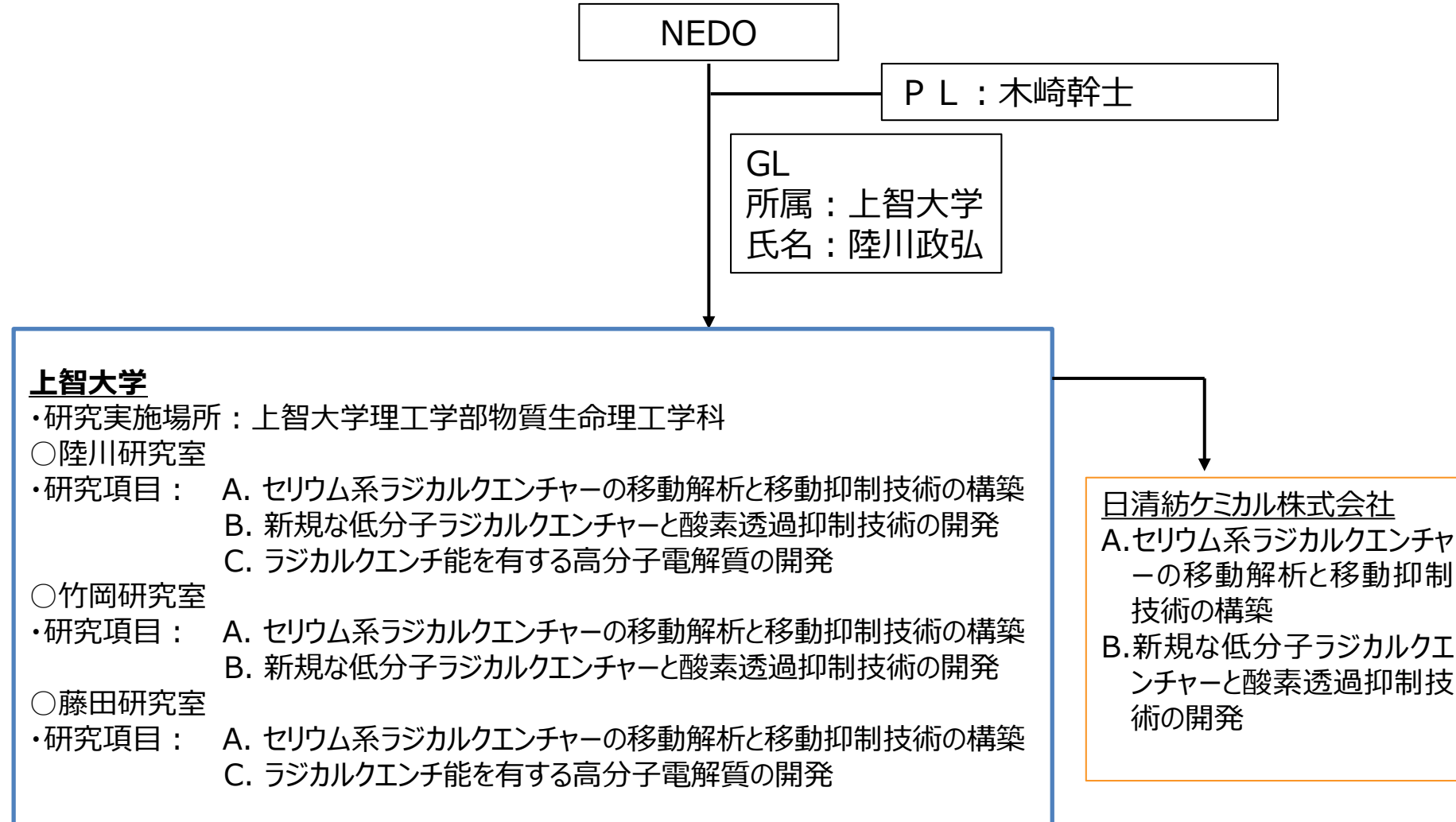
2. 研究開発マネジメントについて

研究開発のスケジュール



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

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、以下ようになった。

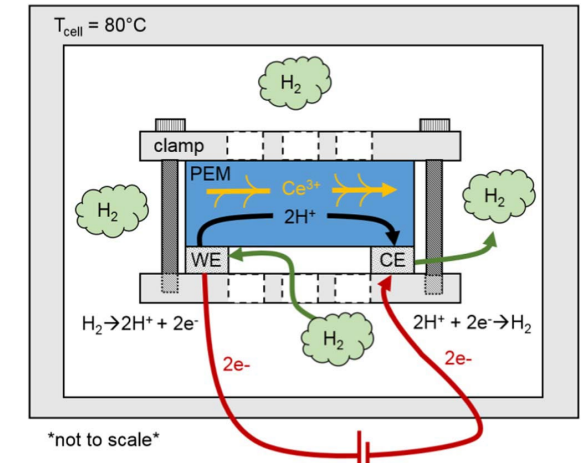
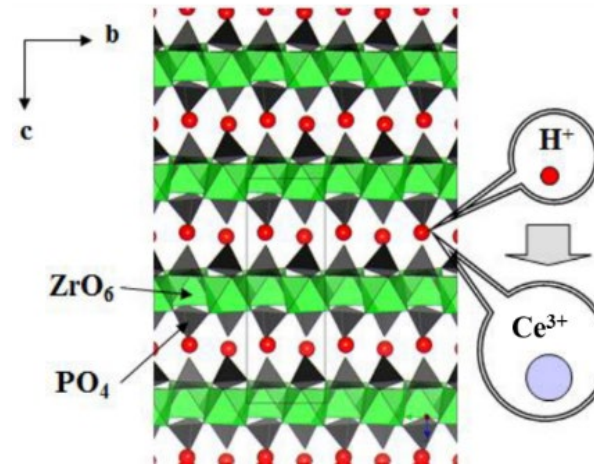
CeO_2 1.58 mm/h

ZP-Ce 1.13 mm/h

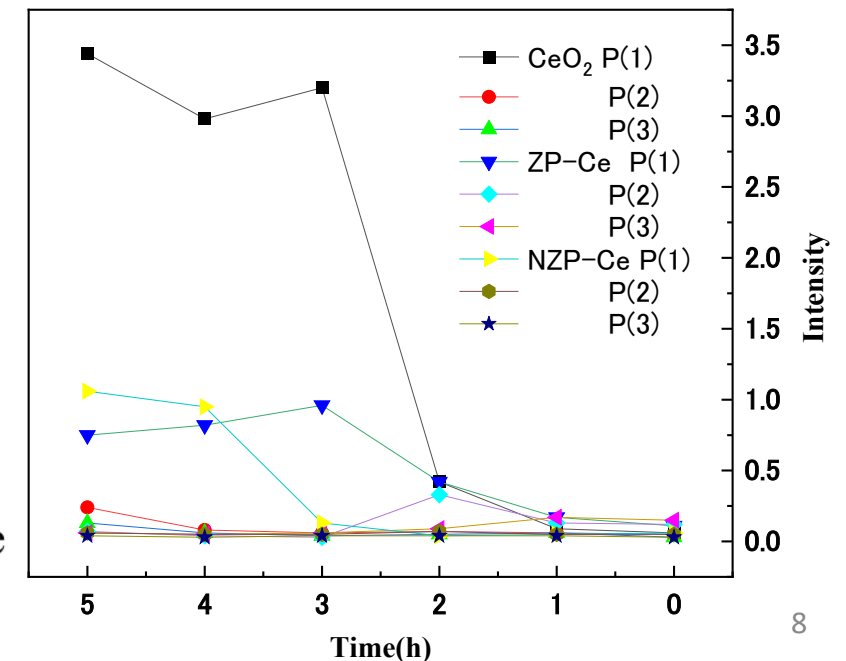
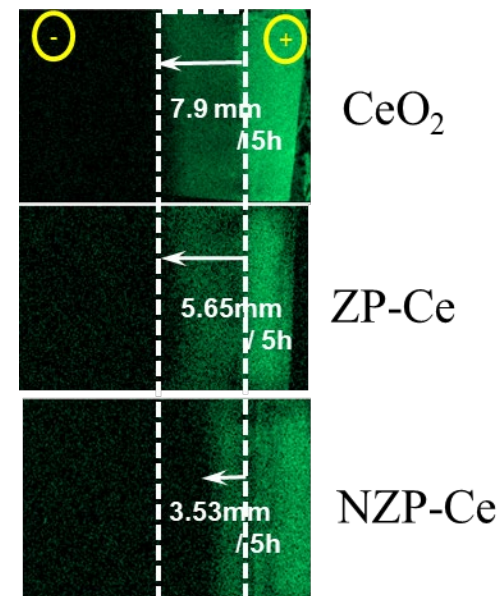
NZP-Ce 0.71 mm/h

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^2)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。



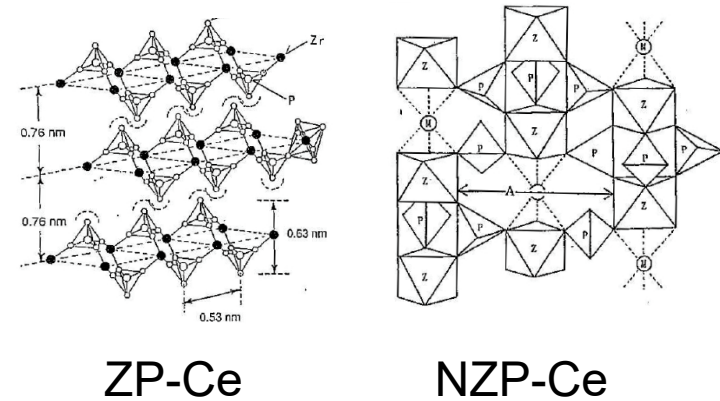
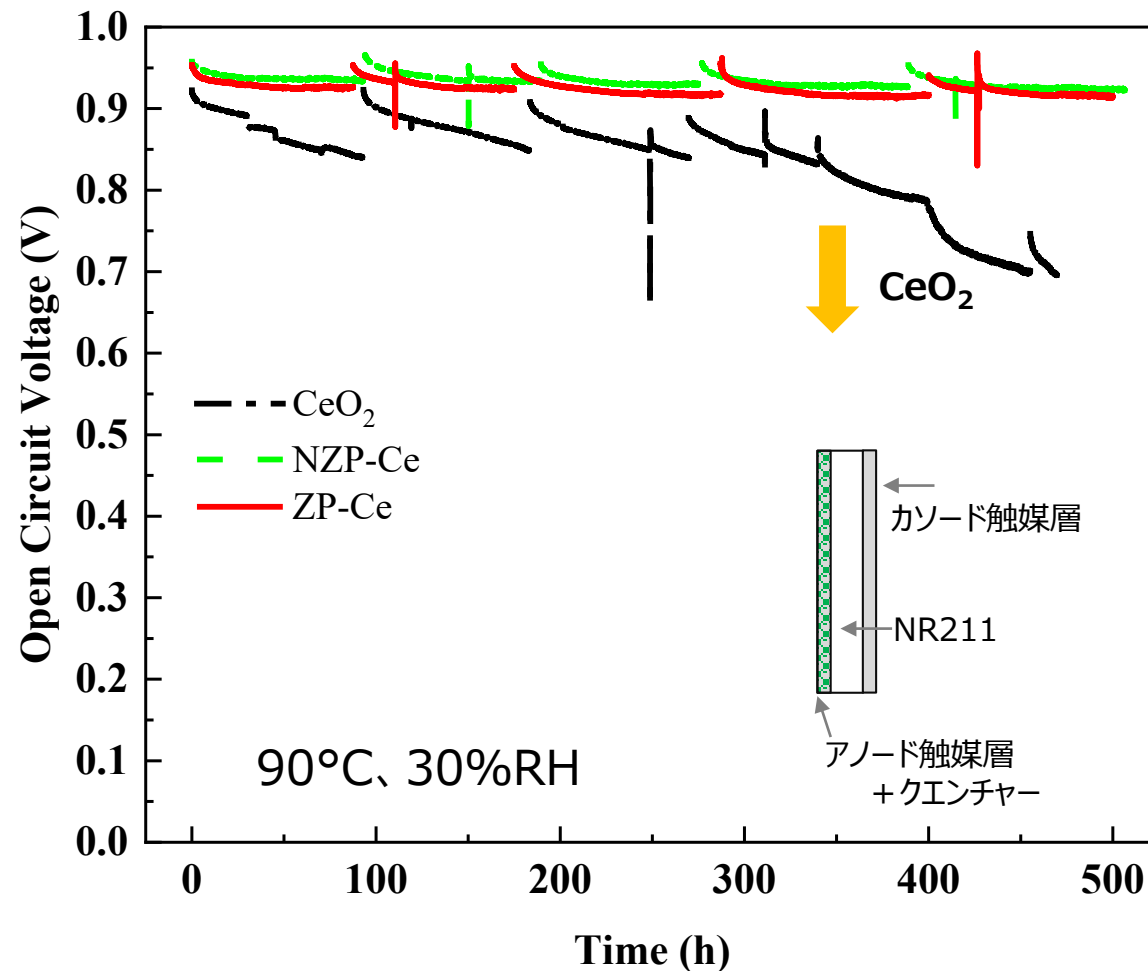
80℃、100%RHの H_2 雰囲気下1.0V



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/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。



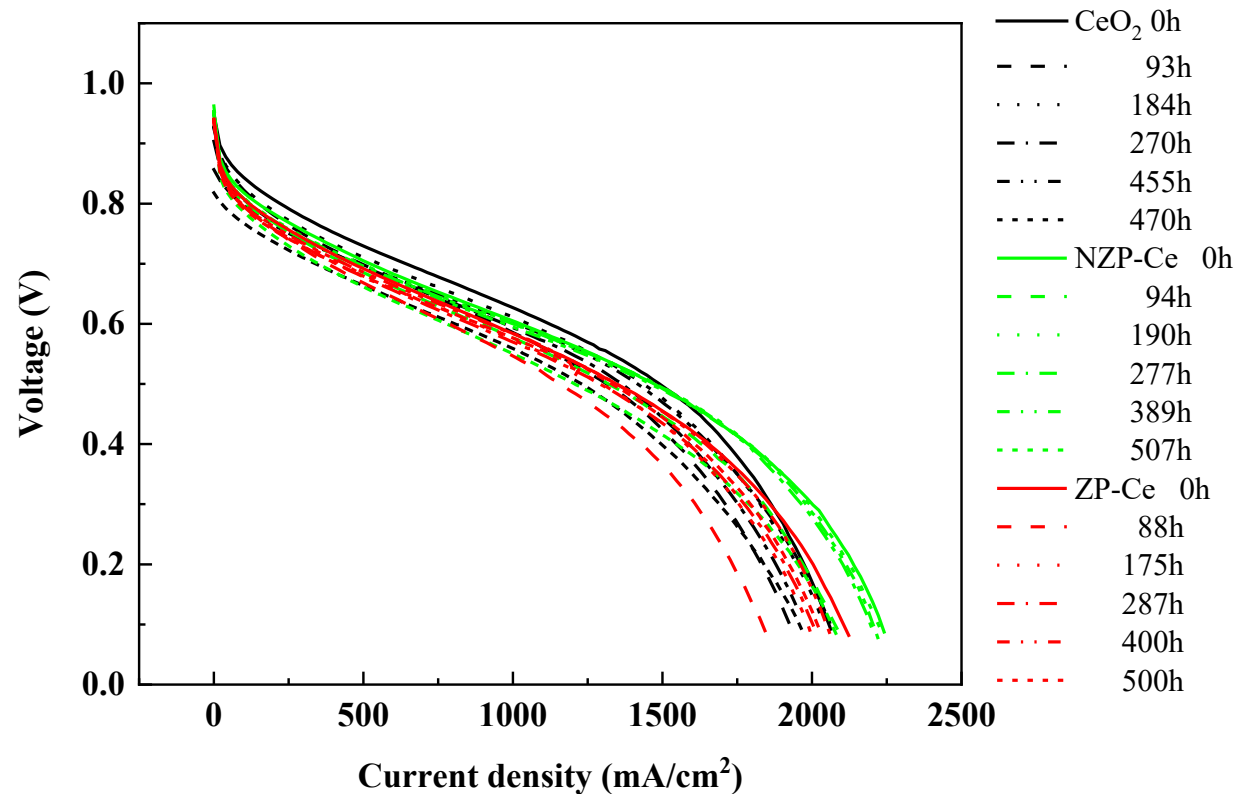
・リン酸ジルコニウム系の移動抑制剤を用いたMEAでは、劣化抑制効果が確認された。

・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。

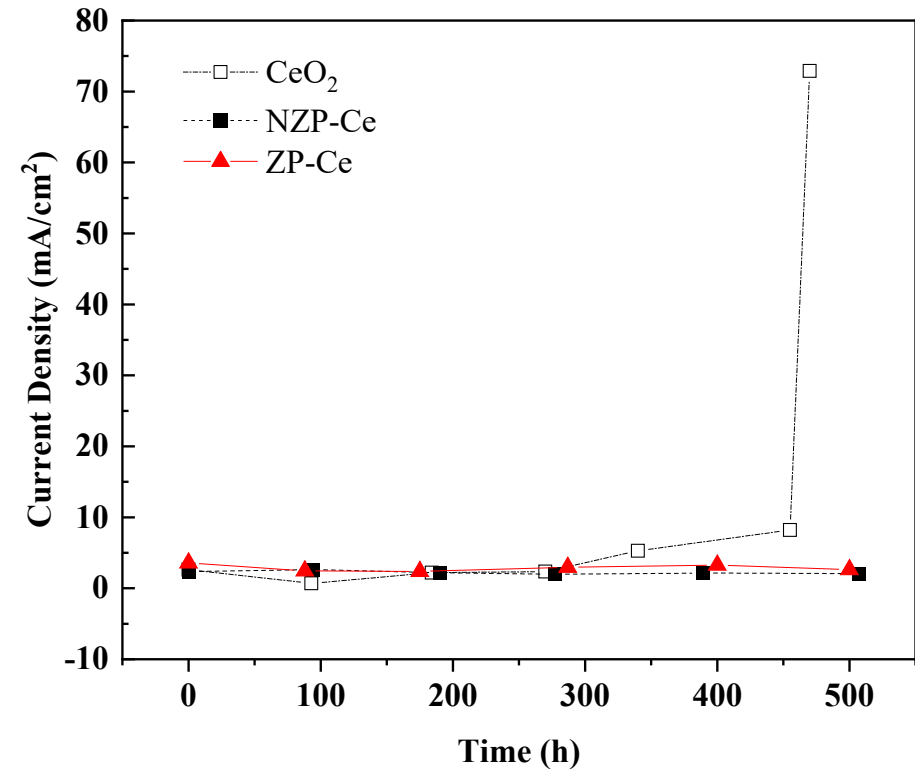
3. 研究開発成果について

- 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



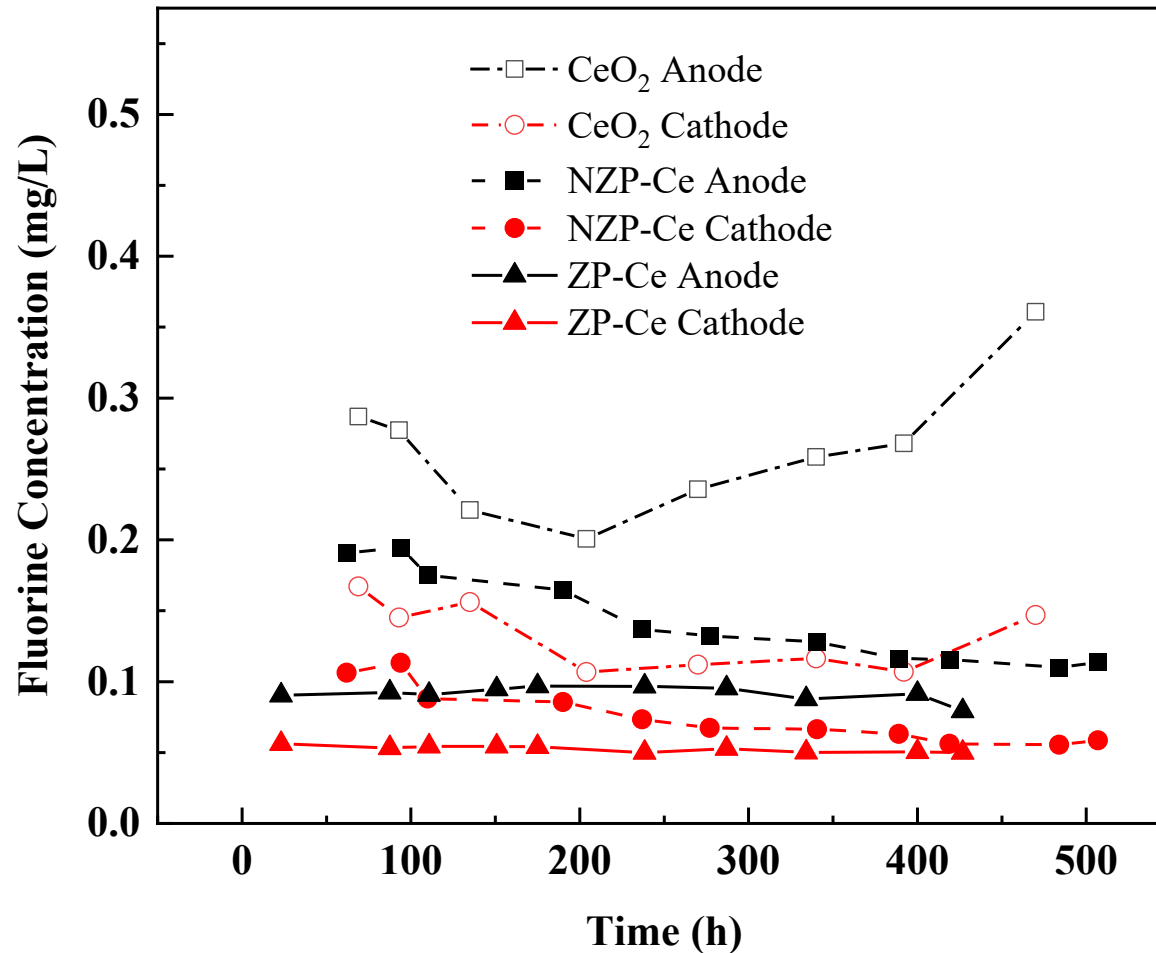
水素クロスオーバー電流密度の経時変化

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、顕著な優位差は認められない。
CeO₂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。



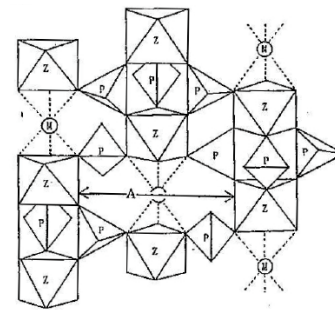
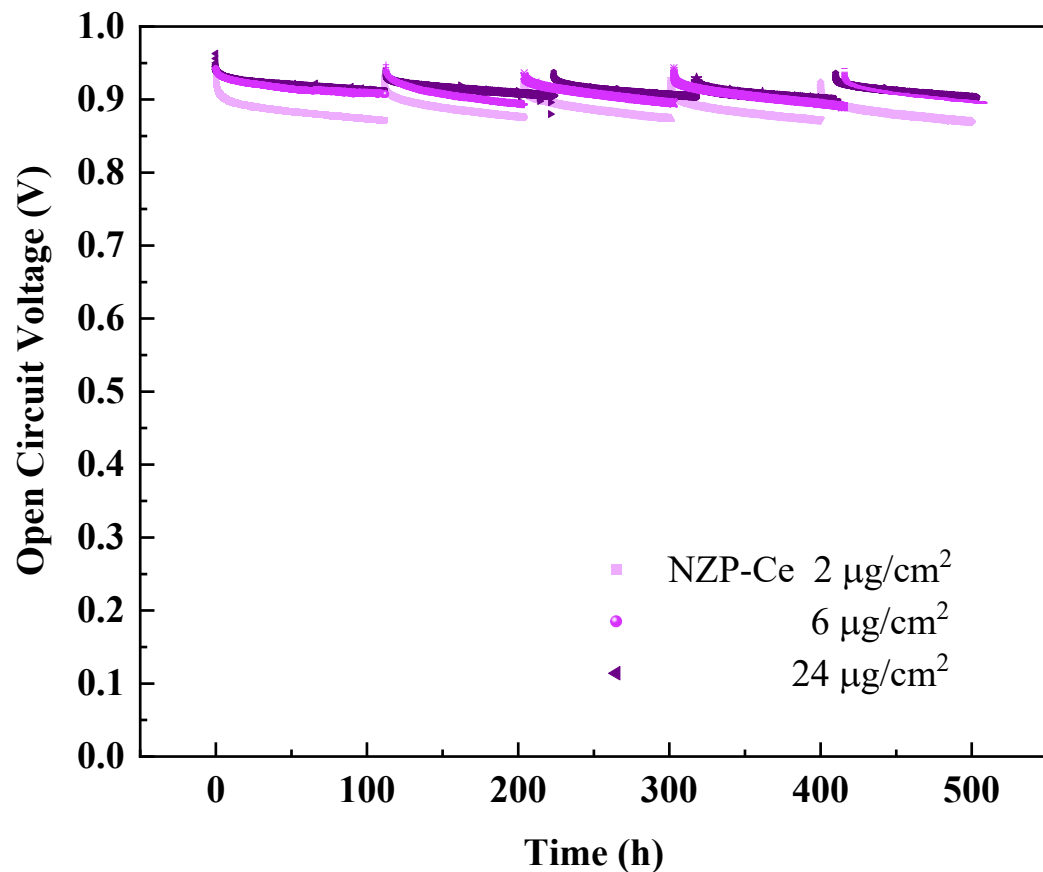
・いずれの系でもアノード側の電解質膜の分解が、カソード側より大きい。

・ CeO_2 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

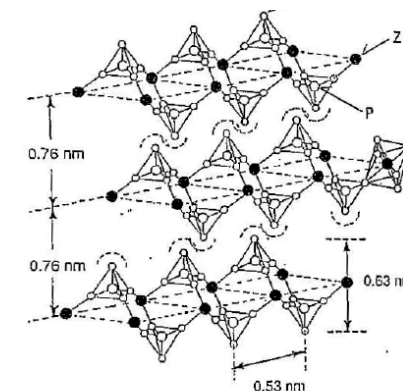
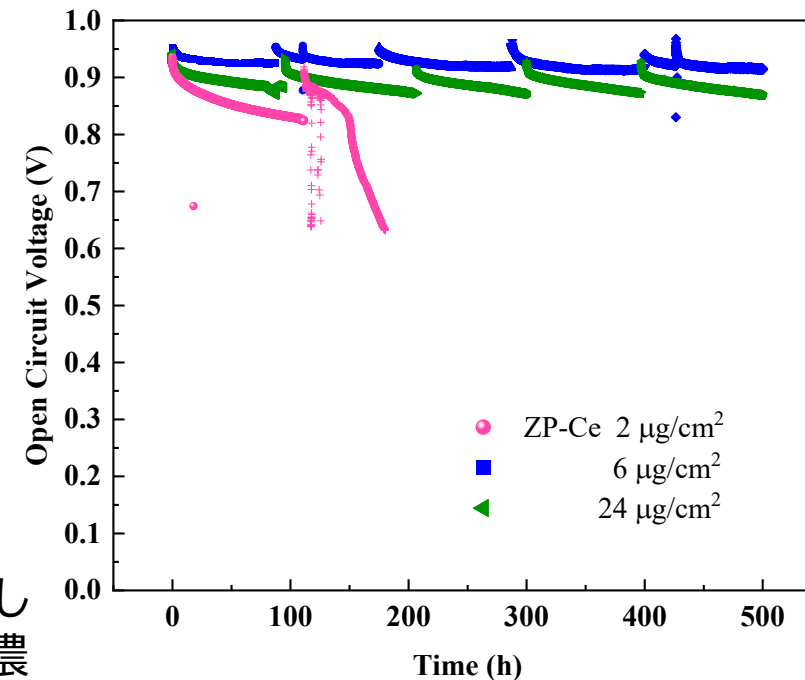
セリウム系ラジカルクエンチャーの移動解析と移動抑制技術の構築

Ce濃度の依存性検討 (NZP-Ce)



NZP-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。

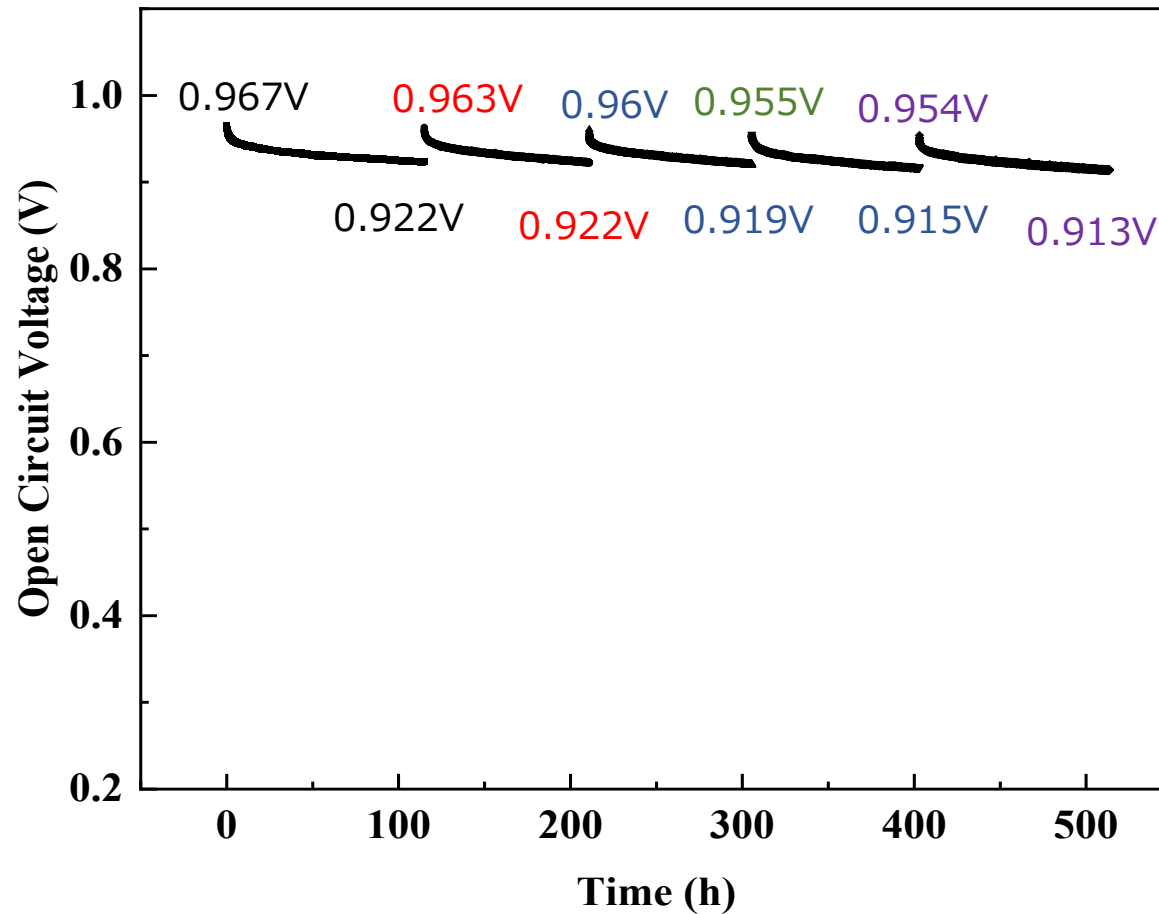


ZP-Ce

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

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



Anode GDE 面積 : 5.04 cm^2
Pt 0.31mgcm^{-2}
Ce $2.08\mu\text{gcm}^{-2}$

Cathode GDE 面積 : 5.04 cm^2
Pt 0.31mgcm^{-2}
Ce $2.08\mu\text{gcm}^{-2}$

温度条件	ガス流量 (AN)	ガス流量 (CA)	湿度
90°C	0.139	0.332	30%RH

両極 : ZP-Ce $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (合計 $4\mu\text{g}/\text{cm}^2$)でも500時間以上の耐久性

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

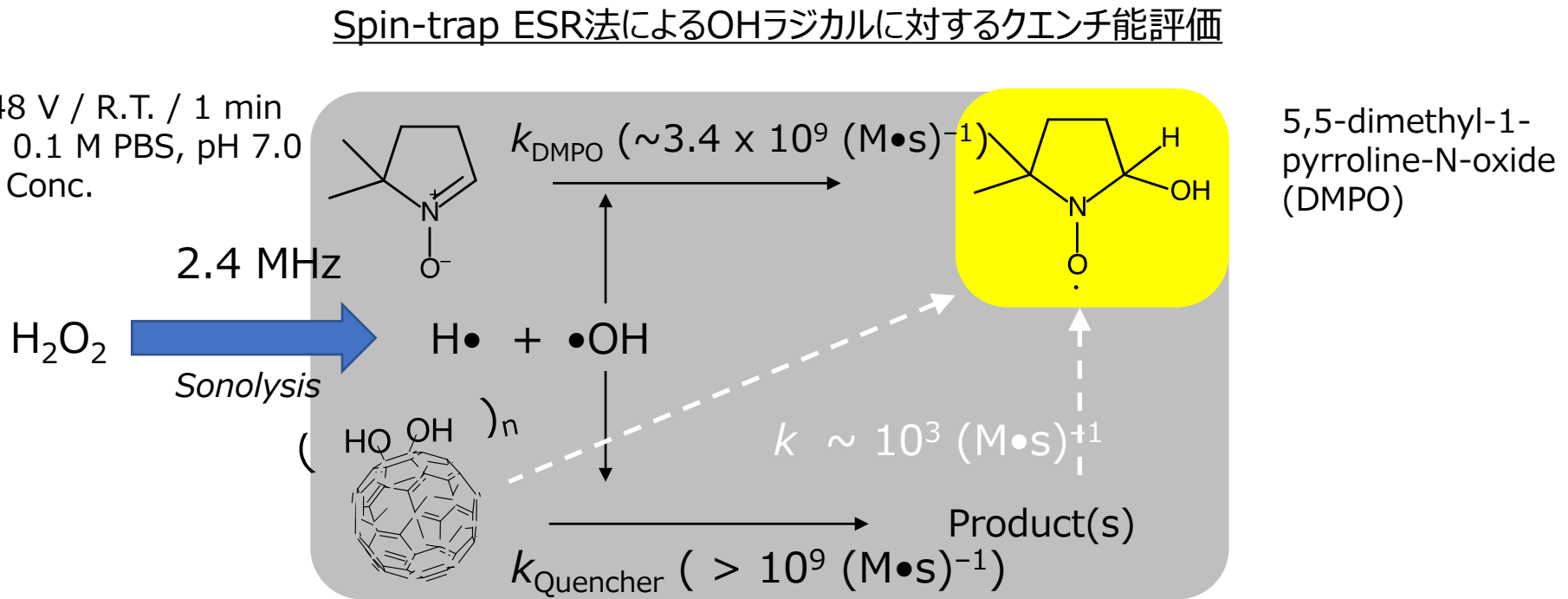
迅速スクリーニング法

Conditions :

- Ultrasonic : DC 48 V / R.T. / 1 min
- Solvent : 0.1 M PBS, pH 7.0
- Quencher : Arb. Conc.

Stern-Volmer eq.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_Q[Q]}{k_{ST}[ST]}$$



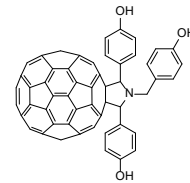
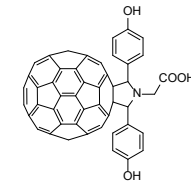
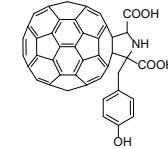
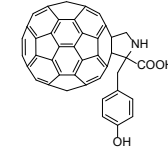
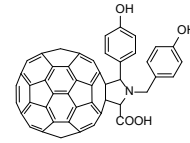
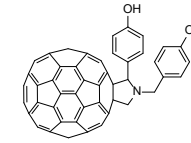
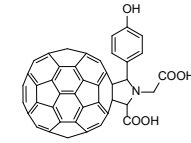
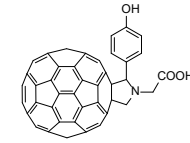
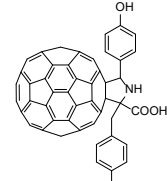
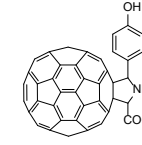
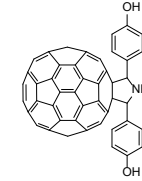
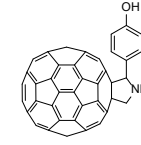
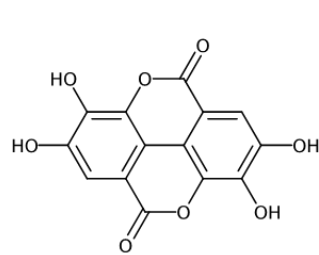
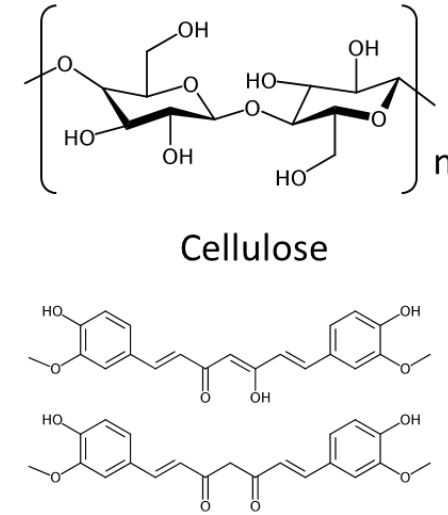
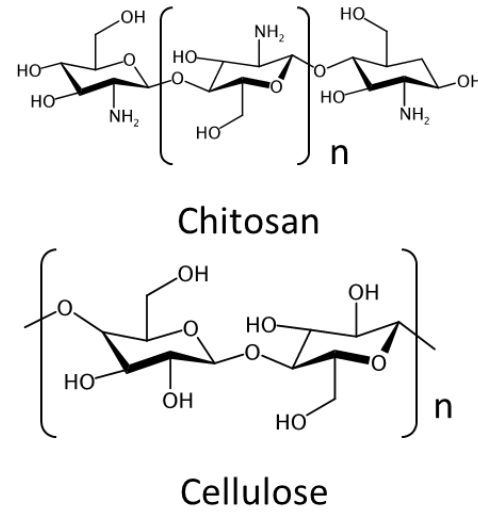
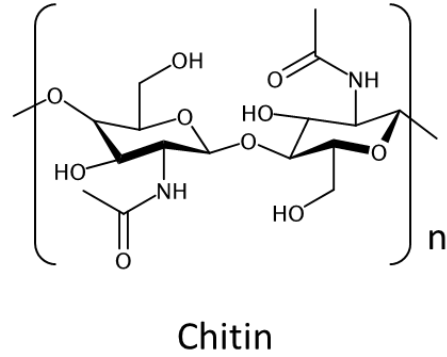
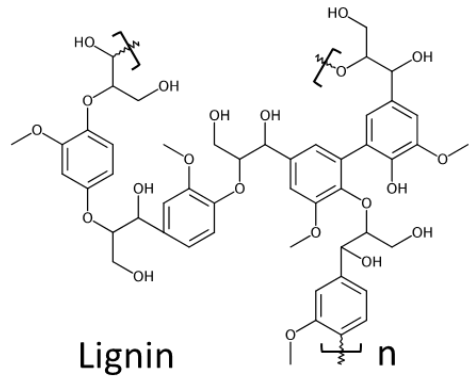
Scheme 1 Outline of competition reaction and DMPO-OH generation

I_0 : Signal intensity of DMPO-OH (Control)
 k_Q : second-order rate constant of Quencher reagent
[Q]: Concentration of Quencher

I : Signal intensity of DMPO-OH (after sonolysis)
 k_{ST} : second-order rate constant of Spin-trap
[ST]: Concentration of Spin-trap reagent

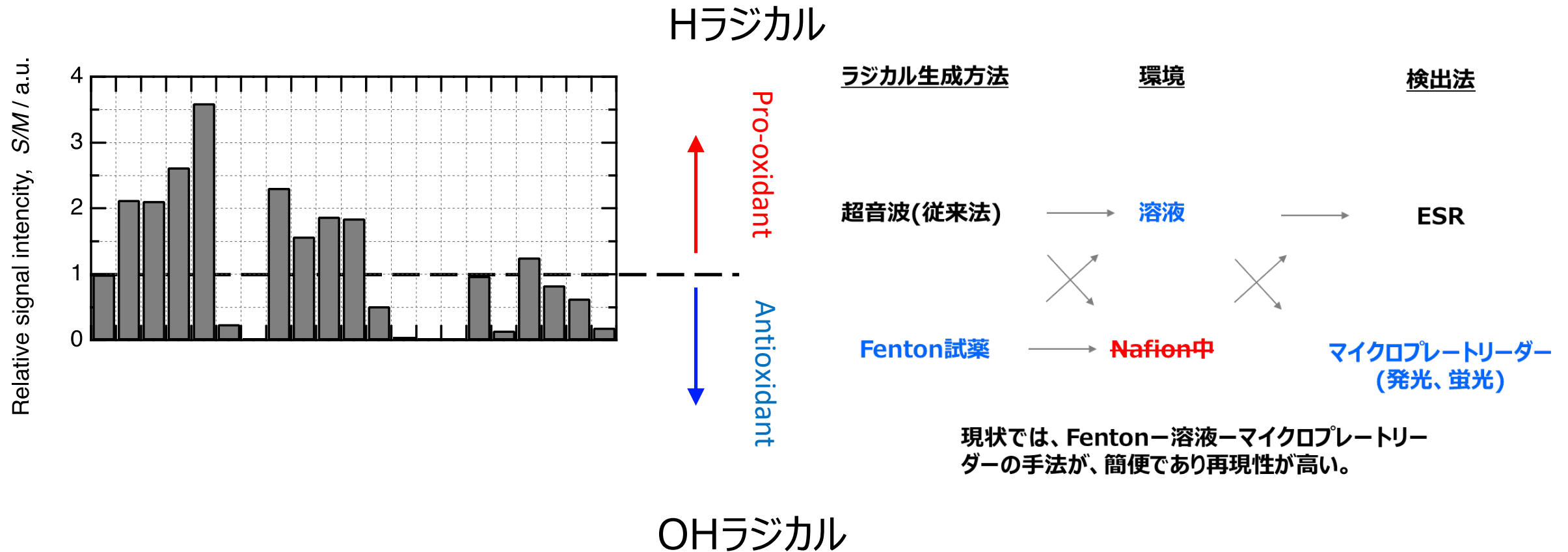
3. 研究開発成果について

- 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
迅速スクリーニング法



3. 研究開発成果について

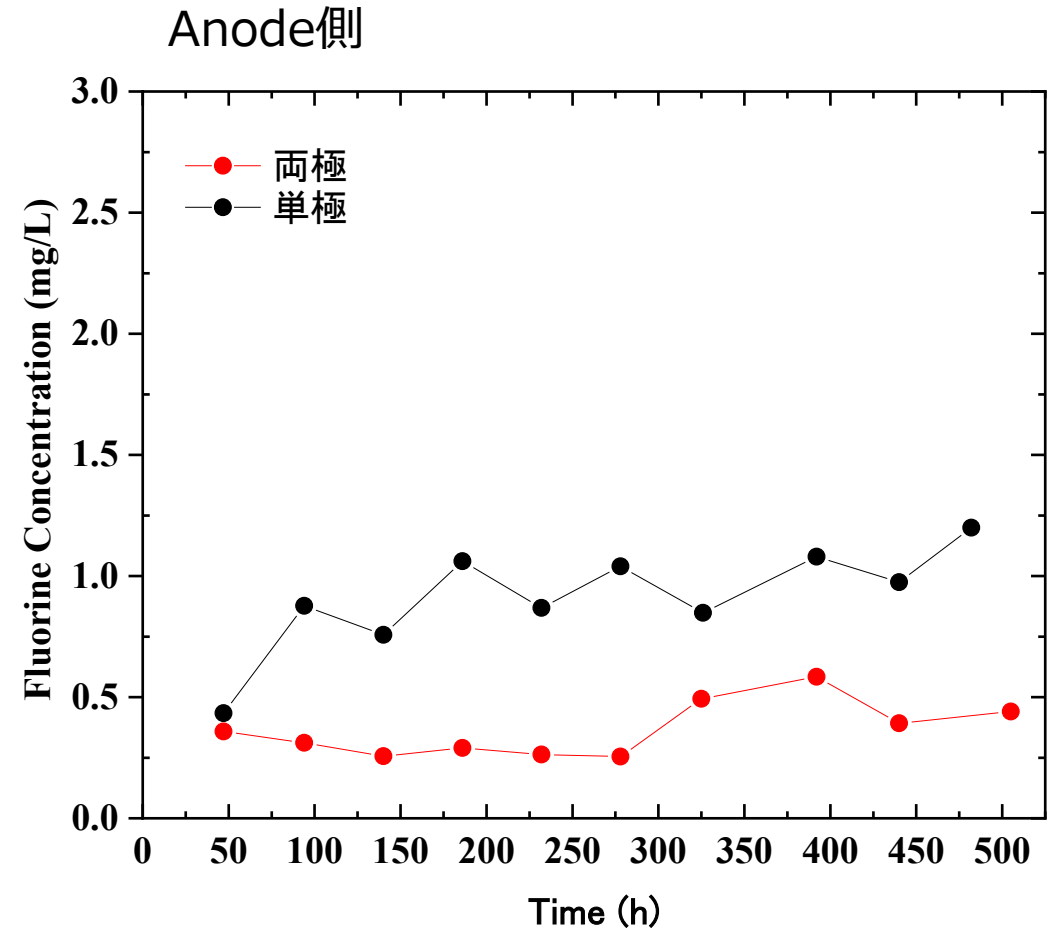
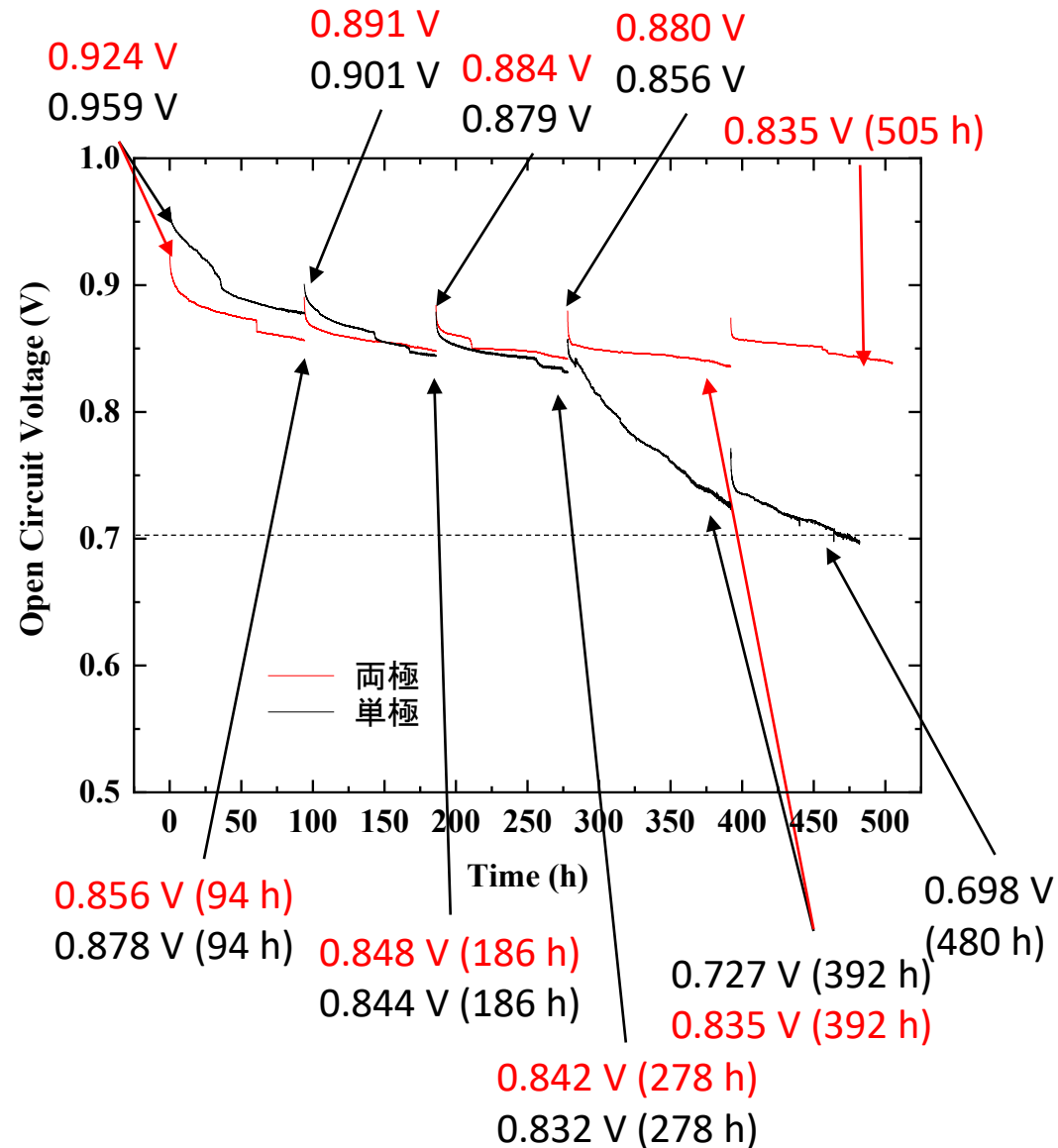
- 新規な低分子ラジカルエンチャーと酸素透過抑制技術の開発
迅速スクリーニング法



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

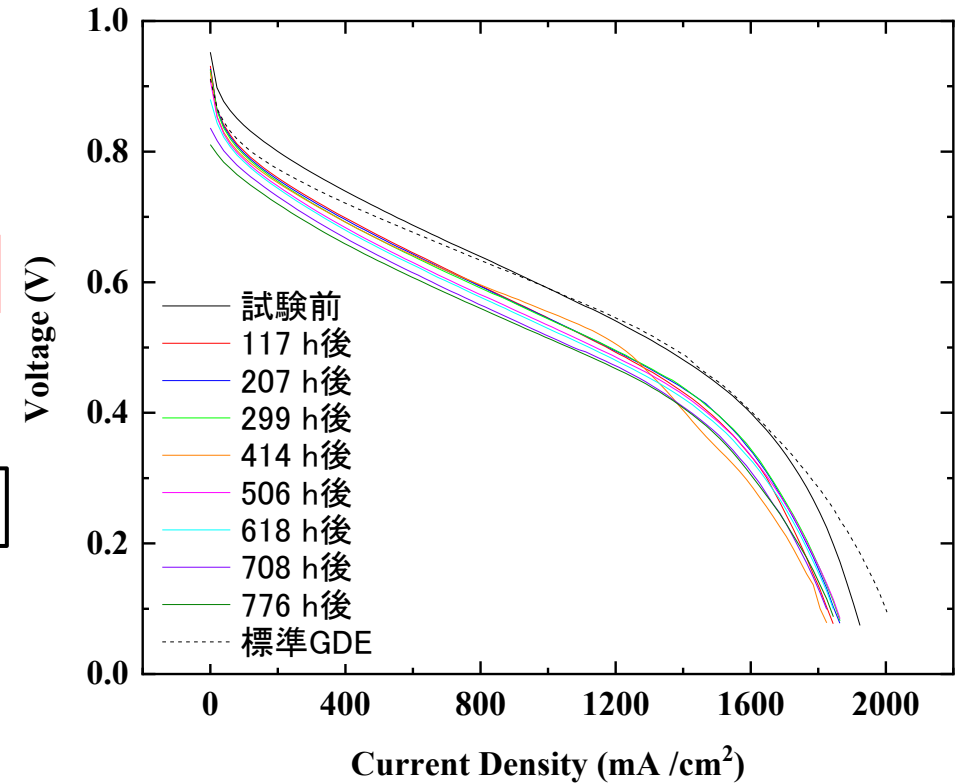
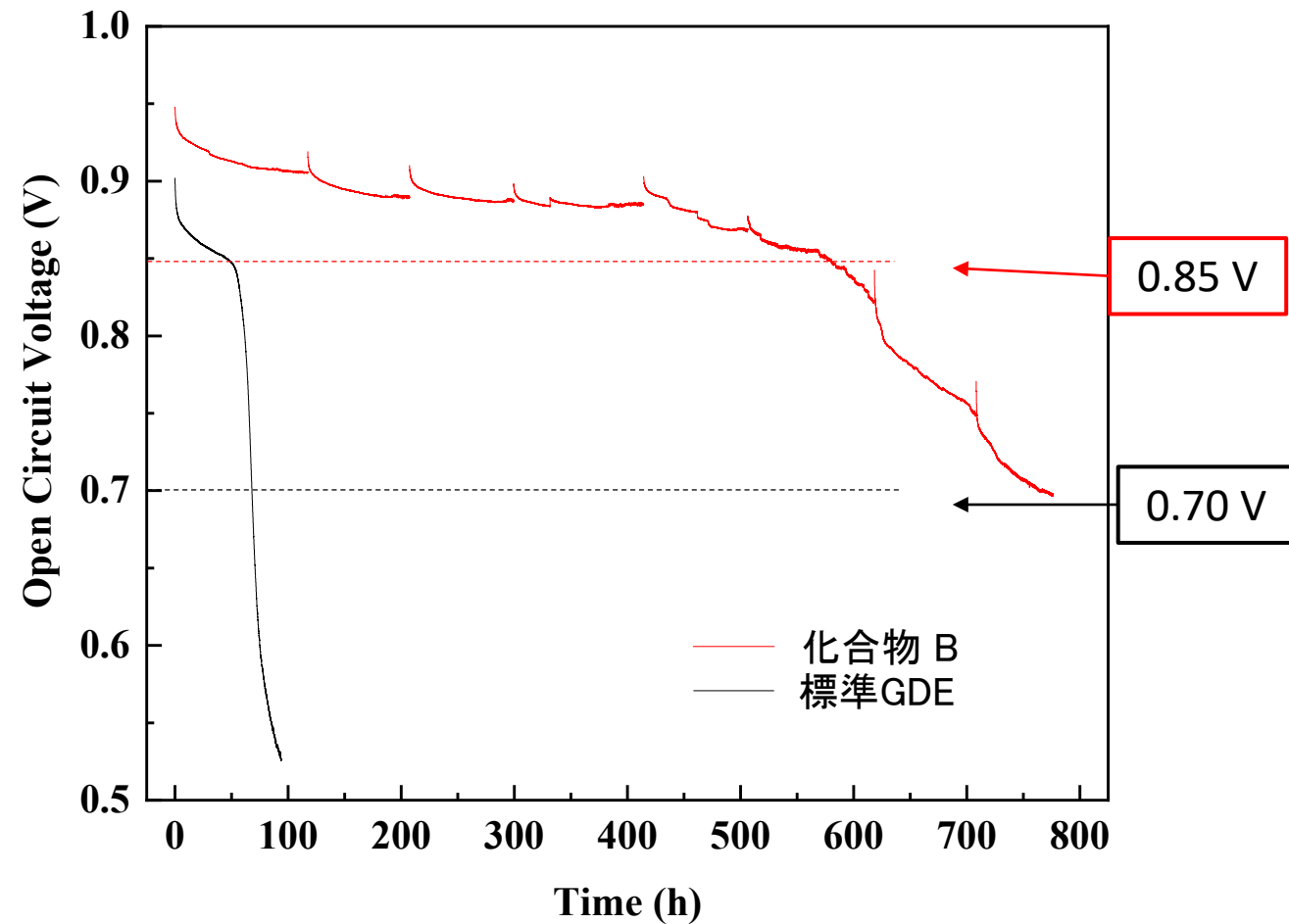
化合物A



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

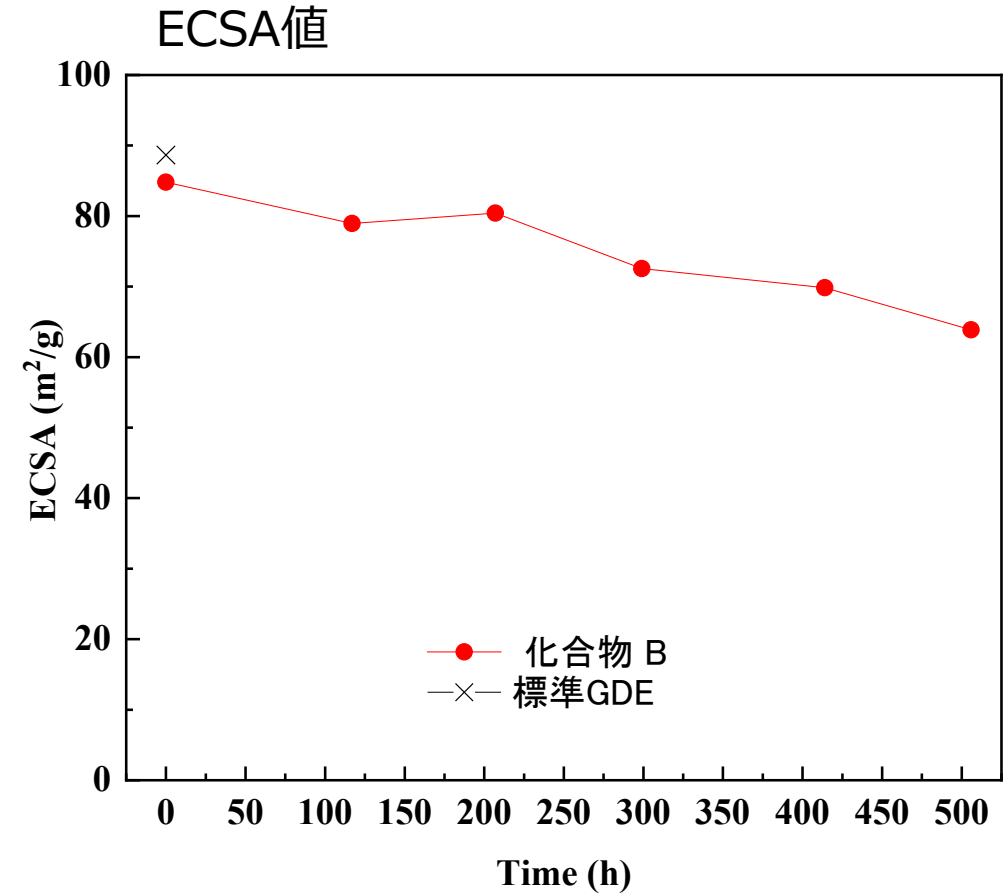
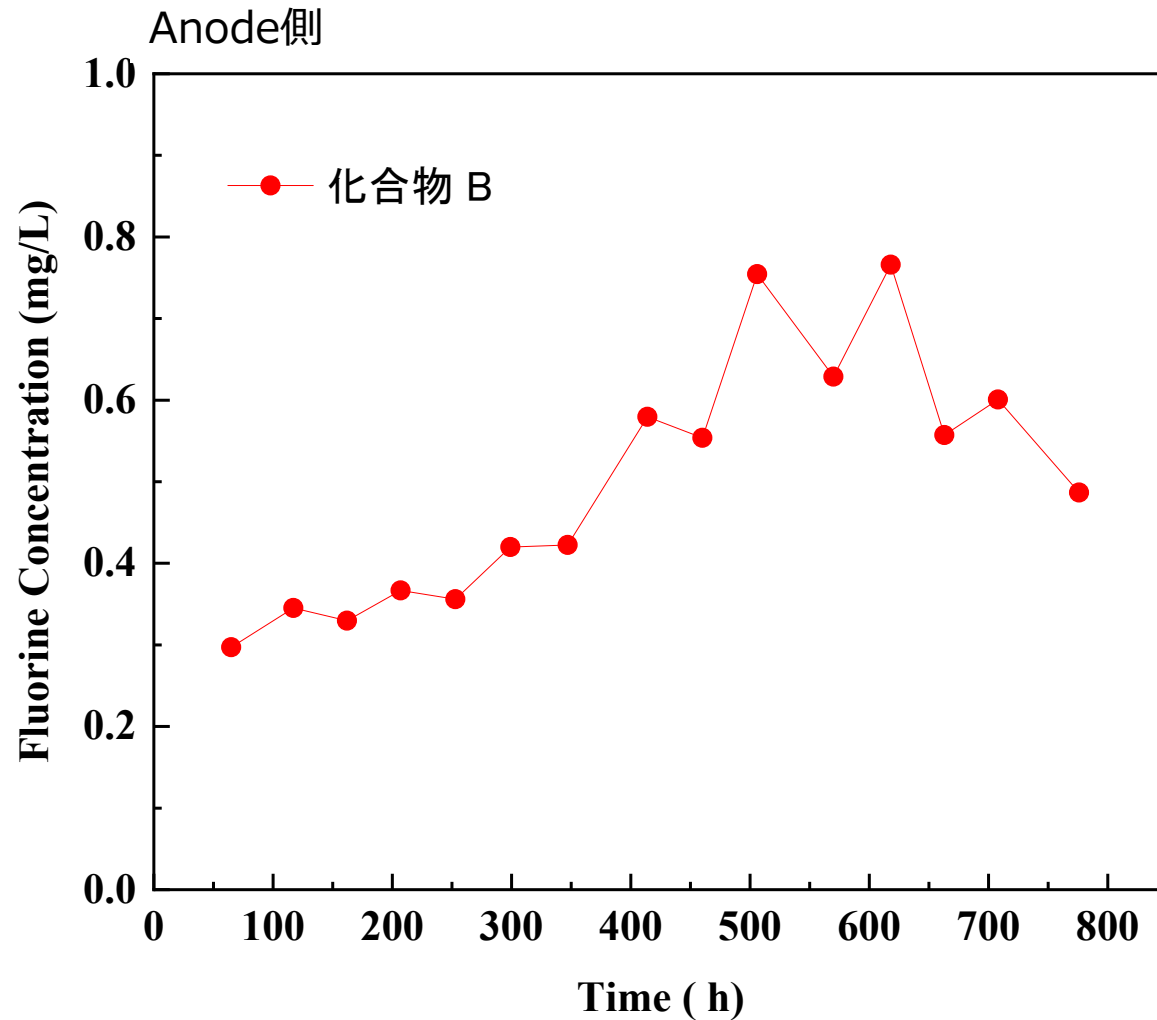
化合物 B



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

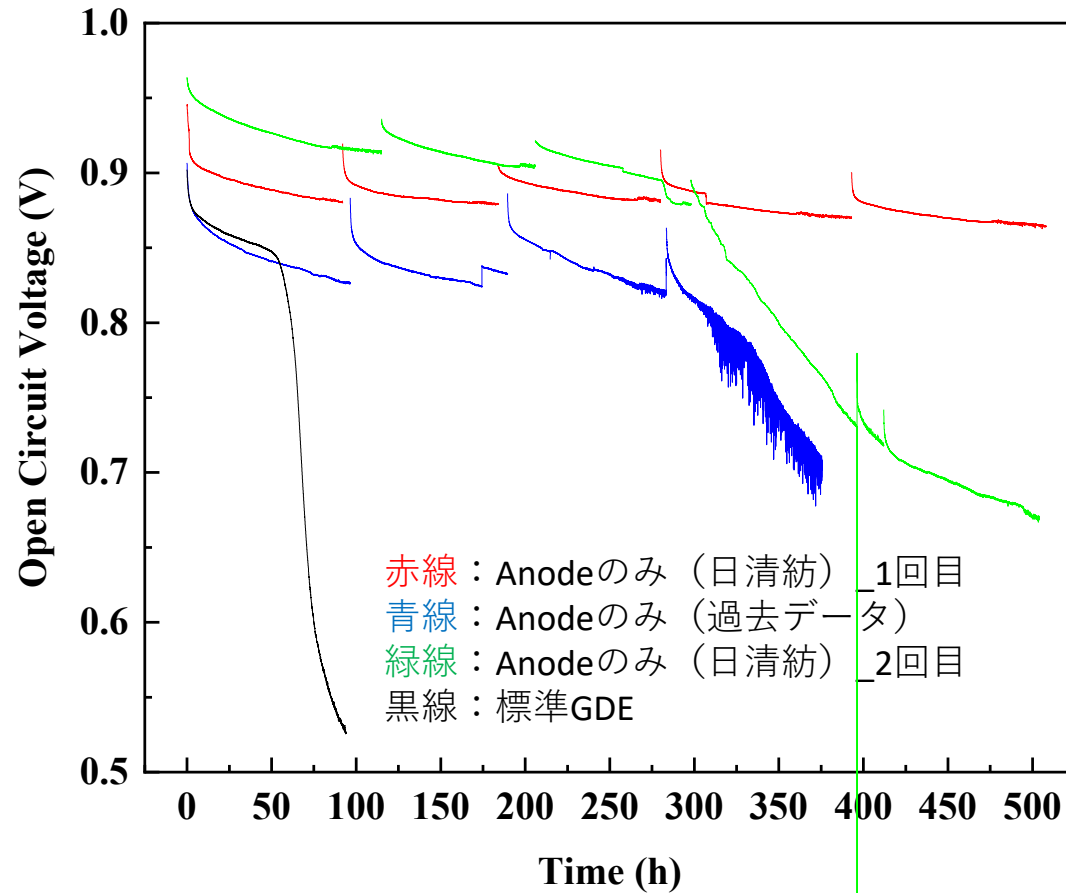
化合物 B



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

高分子 A



温度	ガス流量 (AN)	ガス流量 (CA)	湿度
90°C	0.139 L / min	0.332 L / min	30 %-RH

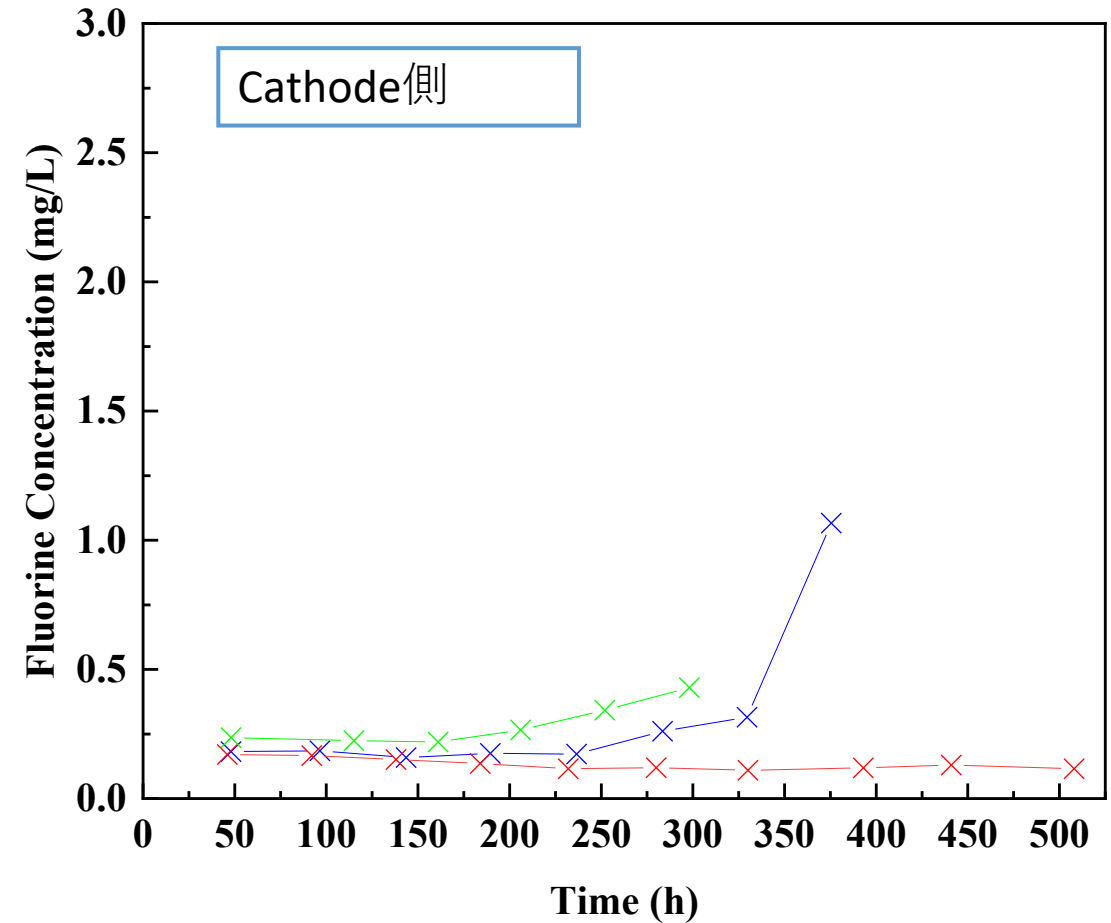
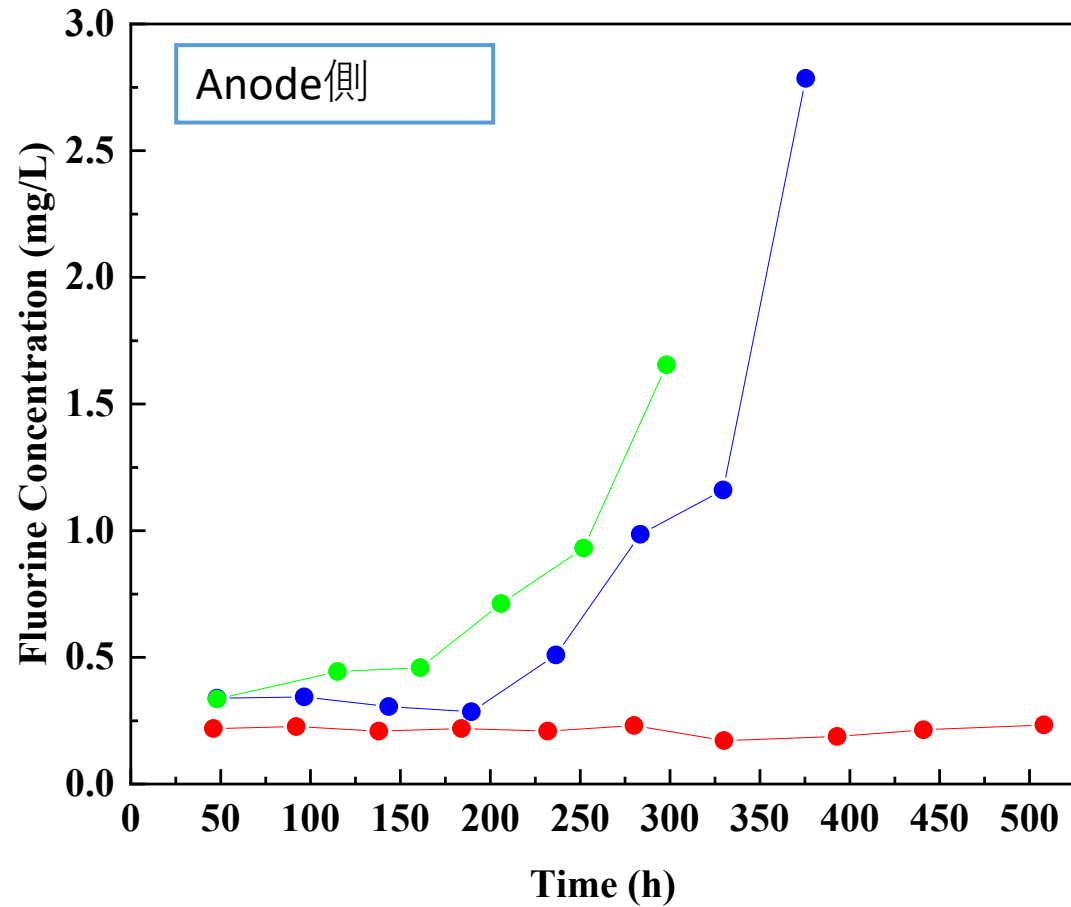
Anode GDE 面積 : 5.04 cm²
Pt : 0.309 mg / cm²
PTMA : 0.04 mg / cm²

Cathode GDE 面積 : 5.04 cm²
Pt : 0.292 mg / cm²
PTMA : なし

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

高分子 A



3. 研究開発成果について

・ 研究開発の成果と意義

研究開発テーマ (研究機関)	最終目標	成果・状況	達成度
A.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 上智大・日清紡C	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。	リン酸ジルコニウム系において75%の移動速度の低減と、耐久性向上を確認した。 使用量に関しては、クエンチ効果の濃度依存性の検討から25%低減を実証した。	○
B.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 上智大・日清紡C		迅速スクリーニング法を開発、実証した。 セリウム系に匹敵するクエンチ効果が得られた。	○
C.ラジカルクエンチ能を有する高分子電解質の開発 上智大・日清紡C		高分子系のクエンチャー候補を見出した。 非イオン性かつ高分子量のクエンチャーであることから、燃料電池作動時にラジカルクエンチャーの移動がない材料を開発した。	○

・ 特許や論文、学会発表、広報等の取り組み

成果発表		件数
特許		2
論文		1
学会発表		30

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

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。いずれの段階も、現行の燃料電池をもとに計画されているため、MEA全体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。

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