



名古屋大学
NAGOYA UNIVERSITY

配布先: 文部科学記者会、科学記者会、
名古屋教育記者会

報道の解禁日(日本時間)

(テレビ, ラジオ, インターネット) : 2025 年 7 月 14 日(月) 18 時
(新聞) : 2025 年 7 月 15 日(火) 付朝刊

2025 年 7 月 9 日

報道機関 各位

水に溶けるフラーレン誘導体で電解質膜寿命を 10 倍 燃料電池の革新的耐久性向上技術を開発

【本研究のポイント】

- ・独自に開発した水溶性フラーレン^{注 1)}誘導体を燃料電池用電解質膜中に分散し、活性酸素による膜の劣化を大幅に抑制。
- ・フラーレンのラジカル捕捉能とセリウム(Ce)イオン^{注 2)}の相乗効果で耐久性を約 10 倍に向上。フッ化物イオン排出量も 90%以上低減。
- ・水素社会の中核を担う燃料電池の耐久性を大幅に引き上げ、その用途を大型トラック、船舶、鉄道、建機などへの多用途展開に貢献する成果。

【研究概要】

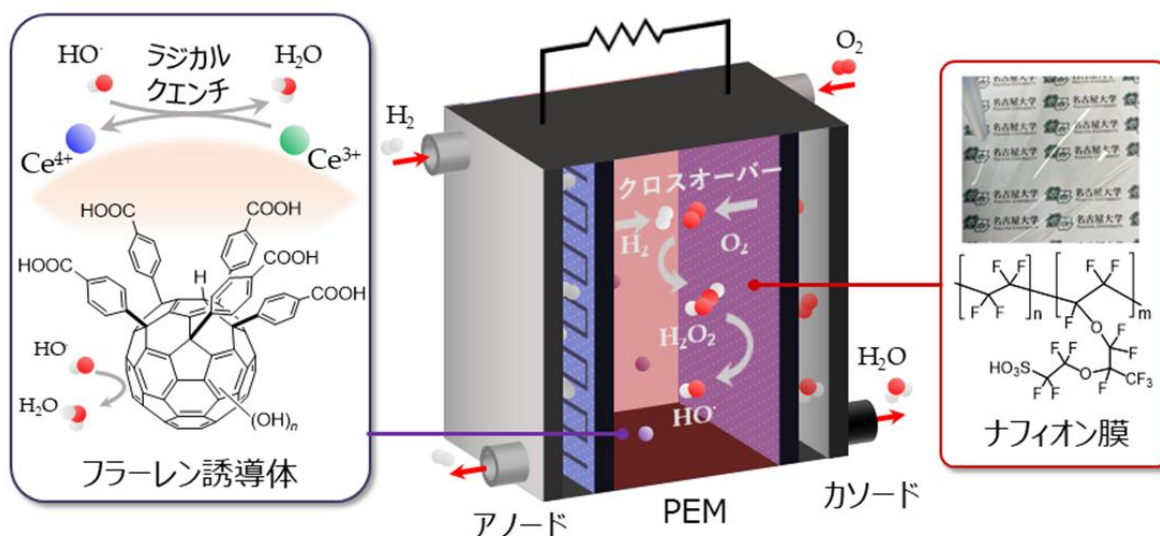
名古屋大学大学院工学研究科および未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所の松尾 豊 教授、川角 昌弥 特任教授らの研究グループは、独自に開発した水に溶けるフラーレン誘導体を用い、プロトン交換膜型燃料電池(PEMFC)^{注 3)}の心臓部である高分子電解質膜の耐久性を劇的に改善する技術を開発しました。

フラーレンは強力なラジカル消去能を持ちますが、水や電解質膜との相性が悪く膜中で凝集してしまい、実用化には課題がありました。本研究では、ヒドロキシ基やカルボキシ基を特定の位置に導入した新規フラーレン誘導体を合成し、ナフィオン^{注 4)}電解質膜中に均一分散させることに成功しました。

これらのフラーレン誘導体はラジカルクエンチ能により単独でも電解質膜の分解を抑制しますが、さらに微量のセリウムイオンをキレート^{注 5)}配位させることで、耐久性が飛躍的に向上しました。膜の分解指標であるフッ化物イオンの放出量は、フェントン試験^{注 6)}において従来膜の 10 分の 1 以下となりました。高温・高電位保持条件下での加速的な耐久試験において、燃料電池の動作寿命は 100 時間から最大 1050 時間へと 10 倍以上に延伸され、排出水中のフッ化物イオンの排出速度は、フラーレン誘導体未添加膜と比較して 1/50 になりました。

本研究の成果は、水素エネルギー社会の実現に向けて鍵となる燃料電池の耐久性向上と、より長期間の耐久性が要求される大型トラック、船舶、鉄道、建機などへの多用途展開に貢献するものです。さらに、水に溶けるフラーレン誘導体を用いたラジカル制御技術は、燃料電池材料に限らず、膜分離、触媒、医療材料など広範な分野への応用も期待されます。

本研究成果は、2025 年 7 月 14 日 18 時(日本時間)付の英国 Nature グループの材料科学専門誌『Communications Materials』オンライン版に掲載されました。



【研究背景と内容】

水素を燃料として発電を行うプロトン交換膜型燃料電池(PEMFC)は、二酸化炭素を排出しないクリーンな電源として、自動車や定置型電源など多様な分野での利用が期待されています。こうした燃料電池の心臓部である高分子電解質膜(PEM)には、優れたプロトン伝導性と機械的・化学的安定性が求められますが、長時間の運転により発生する活性酸素種、特にヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)や過酸化ラジカル($\cdot\text{OOH}$)^{注7)}によって分解が進行し、膜が薄くなったり、ピンホールが形成されたりするなどの劣化が問題でした。このような化学的劣化を抑える方法として、酸化防止剤の一つであるセリウム(Ce)イオンを膜に添加する手法が知られており、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ の可逆反応によってラジカルを水へと変換することで、膜の分解を抑制する効果が確認されています。しかし、Ceイオンは水溶性が高いため、含水した膜内で移動してその分布に偏りが生じたり、長時間の運転中に膜外へと流出したりと、その効果が長時間持続しないという問題がありました。

本研究では、このような従来技術の限界を克服すべく、水やアルコールに溶解可能な新規のフルーレン誘導体(図1)を合成し、ナフィオン膜に均一に分散させるというアプローチを採用しました。フルーレン C₆₀の球状炭素構造に対して、フェノール基やカルボン酸基などの官能基を位置選択的に導入することで、従来の水酸化フルーレン(フルーレノール)と比べて π 共役構造^{注8)}を保ちつつ高い水溶性を実現し、ナフィオンとの親和性も向上させました。これにより、フルーレン誘導体はナフィオンのイオンクラスター中に安定に保持され、膜全体に均一に分散した状態で製膜することが可能となりました(図2)。

さらに、これらのフルーレン誘導体にはセリウムイオンを強固にキレートする性質があり、膜中に導入した Ce は洗浄や運転中にも流出せず、長期間にわたってそのラジカル捕捉能を維持することが確認されました。実際に、フェントン試験を用いた化学的耐久性評価では、従来のナフィオン膜が急速に分解しフッ素イオンを多量に放出したのに対し、フルーレン誘導体と Ce を含むハイブリッド膜では、フッ素イオンの放出量が約 90%も低減されました。

加えて、電解質膜電極接合体(MEA)^{注9)}を用いた燃料電池動作下での耐久性試験においても、顕著な改善が見られました。高温、低湿度、高電圧の加速試験条件下、従来のナフィオン膜では約100時間で性能劣化が始まるのに対し、本研究で開発した PhCOOH-5-OH/Ce/Nafion ハイブリッド膜では、1050 時間を超えても開回路電圧(OCV)^{注10)}が安定に維持され、従来比で10倍以上の長寿命化が達成されました(図3a)。また、排出水中におけるフッ化物イオンの排出速度は、フラーレン誘導体未添加膜と比較して1/50になりました(図3b)。このとき、生成したフラーレンカチオン種が水素分子やわずかなリーク電流によって還元され、ラジカルを再び捕捉するという触媒サイクルが繰り返されることで、長期にわたり膜の安定性が保たれるメカニズムも示唆されています。

さらに、作製したハイブリッド膜は、プロトン伝導性や機械的特性においても従来膜と同等あるいはそれ以上の性能を示しました。フラーレン誘導体中の水酸基やカルボン酸基は水分保持性を高め、プロトン伝導を促進するとともに、ナフィオン分子鎖との相互作用により膜の引張強度や弾性率を向上させることが明らかとなりました。具体的には、PhCOOH-5-OH/Nafion 膜では引張強度 25.5 MPa、プロトン伝導率 0.12 S/cm を記録しており、実用材料としても十分な性能を備えています。

このように、本研究は新規に設計されたフラーレン誘導体を通じて、PEMFC 用電解質膜の課題であった化学的耐久性の抜本的な改善を実現し、将来的な燃料電池の商用化と多用途展開による水素社会の実現に向けた重要なマイルストーンとなる成果といえます。

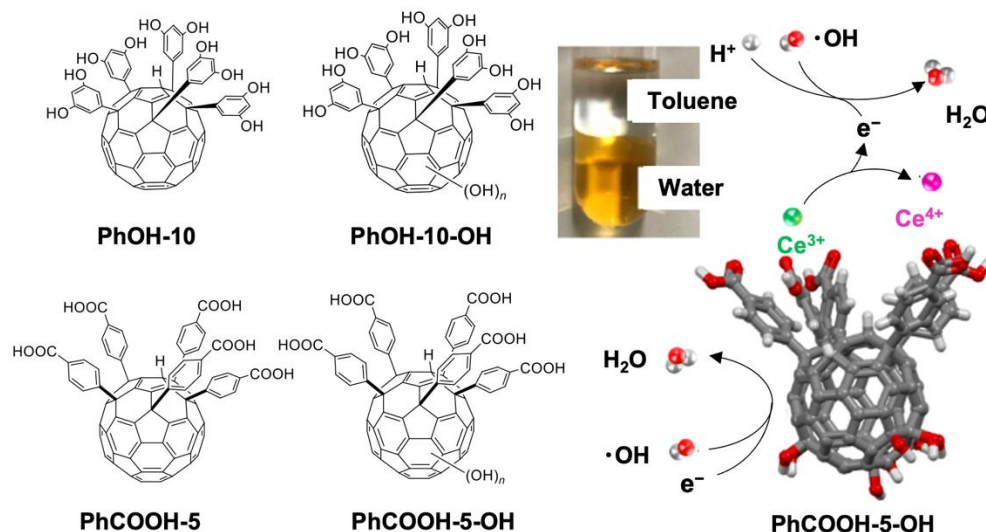


図1. 水に溶けるフラーレン誘導体

水に溶けるフラーレン誘導体とラジカルクエンチ機構。ヒドロキシルラジカル(·OH)がフラーレン上で電子を受け取り、無害な水酸化物イオン(OH⁻)に変換される。フラーレン誘導体にキレート配位されたセリウムイオンも同様のはたらきをする。

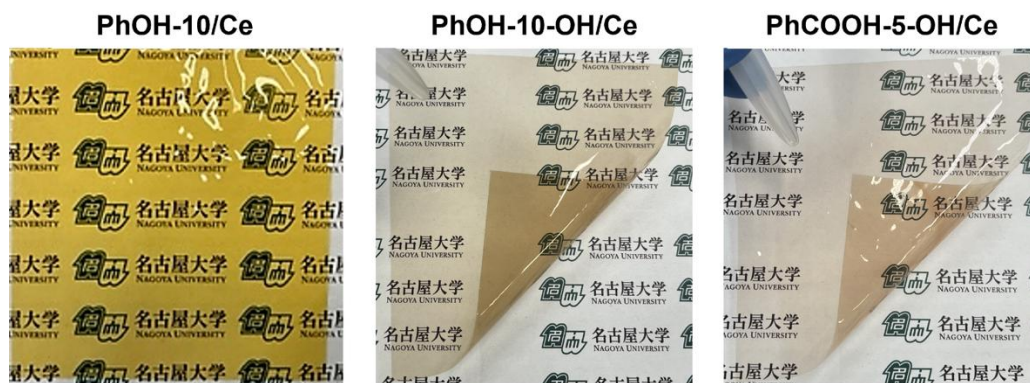


図2. フラーレン誘導体を含むナフィオン電解質膜

フラーレン誘導体を含むナフィオン膜。水に溶けるフラーレン誘導体はナフィオン膜中に分散され、曇りのない膜ができる。

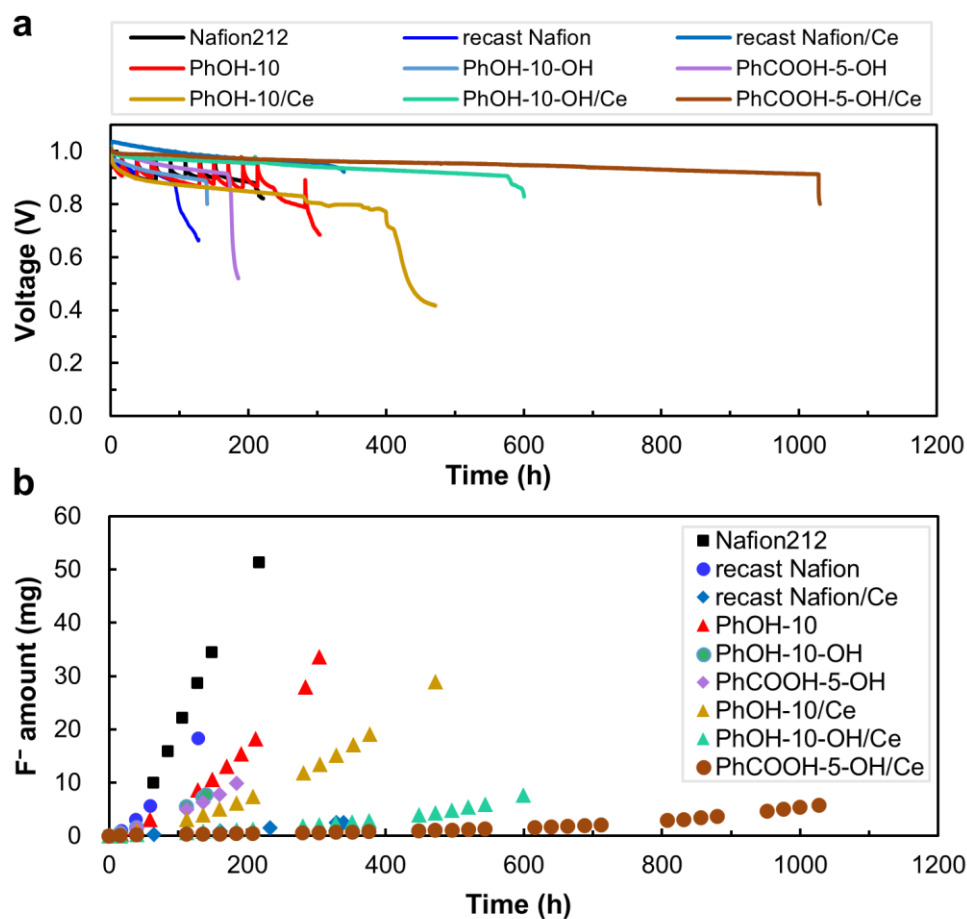


図3. MEA の耐久性評価結果。(a) 水素／空気をを用いた条件(相対湿度 30%、セル温度 90℃)における開回路電圧(OCV)の経時変化。(b) 長時間の開回路運転後に採取した排出水中のフッ化物イオン(F⁻)量(mg)の測定結果。

【本研究の意義】

本研究は、ラジカルによる劣化が不可避であった従来の高分子電解質膜に対し、フラーレン誘導体と金属イオンの協奏的な作用を活用することで、化学的耐久性と電気化学的性能の両立を実現した点に大きな意義があります。特に、フラーレン誘導体によってセリウムイオンを安定に膜中へ保持しながら、長期間にわたりラジカル消去活性を持続させるという発想は、従来の抗酸化剤設計とは一線を画すアプローチです。また、これらのフラーレン誘導体は水やアルコールに溶解可能なため、膜製造プロセスにも容易に適用でき、スケラビリティにも優れています。

電解質膜の耐久性と導電性、機械特性を同時に満たす本材料は、燃料電池の長寿命化・低コスト化、さらには大型トラック、船舶といった EV 化が困難な用途への多用途展開への促進という社会的課題の解決に直結するものであり、カーボンニュートラルに向けた水素社会の実現に不可欠な材料技術として高く評価されることが期待されます。加えて、本手法はフラーレンの高機能化によるラジカル制御技術の新たな展開を示すものであり、今後、電池材料、触媒、センサー、半導体研磨、生体・医療材料といった他分野への応用にも波及する可能性を秘めています。従って、本研究成果は、単なる材料開発にとどまらず、分子設計とエネルギーデバイス技術の融合によるイノベーションの端緒となるものであると言えます。

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の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／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(JPNP20003)により行われました。

【用語説明】

注 1) フラーレン(Fullerene):

炭素原子のみで構成されるサッカーボール状の球状分子。代表的な C_{60} は高い電子受容能やラジカル捕捉能力を持ち、エネルギー材料・医薬・ナノ材料分野で応用が期待されている。

注 2) セリウム(Ce)イオン:

酸化還元反応によりラジカルを除去する能力を持つ希土類元素。 Ce^{3+} と Ce^{4+} の間で可逆的に電子授受することで、酸化防止剤として機能する。

注 3) プロトン交換膜型燃料電池(PEMFC):

高分子電解質膜を電解質として用いる燃料電池。水素を燃料、酸素を酸化剤として発電し、排出物は水のみ。自動車や家庭用コージェネレーションに利用されている。

注 4) ナフィオン(Nafion):

デュポン社が開発したフッ素系高分子電解質膜。高いプロトン伝導性と化学的安定性を持ち、燃料電池の標準材料として広く使用されている。

注 5) キレート:

ある分子が複数の結合部位で金属イオンを取り囲んで安定な錯体を形成すること。本研究ではフラーレン誘導体が Ce イオンをキレートし、膜内に安定に保持している。

注 6) フェントン試験:

過酸化水素(H_2O_2)と鉄イオン(Fe^{2+})を使って強力なヒドロキシルラジカルを発生させ、材料の酸化劣化耐性を評価する試験方法。膜の耐久性評価に広く用いられる。

注 7)ラジカル($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ など):

不対電子を持つ非常に反応性の高い化学種。燃料電池中では酸素2電子還元反応により生成する過酸化水素のフェントン反応により生成され、膜材料の分解を引き起こす原因となる。

注 8) π 共役構造:

分子内で複数の二重結合が交互に並び、電子が分子全体に広がっている構造。フラーレンの π 共役はラジカル捕捉や電気伝導に関与しており、機能性材料としての特性に寄与する。

注 9) 膜電極接合体(MEA):

電解質膜と、両面に接した電極(触媒層)からなる構造体。燃料電池の中核部品で、水素と酸素の反応による発電が行われる。

注 10) 開回路電圧(OCV):

燃料電池に電流を流さない状態での電圧。OCV の低下は、膜の劣化やガス遮断性の低下を示す重要な指標である。

【論文情報】

雑誌名: Communications Materials (Nature Publishing Group)

論文タイトル: Water-soluble fullerene derivatives as radical scavengers for highly durable proton exchange membrane fuel cells

著者: Ratna Balgis (i-MI), Hibiki Ohashi (工学), Kazuhira Miwa (工学), Yoshiki Ono (工学), Shoei Suyama (理学), Takeshi Yanai (理学、ITbM), Miftakhul Huda (工学), Takashi Watanabe (i-MI), Tsutomu Aoki (FC), Toshikazu Ogino (FC), Chunyan Li (FC), Masaya Kawasumi* (i-MI), Yutaka Matsuo* (工学、i-MI)

(*責任著者、下線は本学関係者、i-MI = マテリアルイノベーション研究所、工学 = 工学研究科、理学 = 理学研究科、ITbM = トランスフォーメティブ生命分子研究所、FC = FC-Cubic)

DOI: 10.1038/s43246-025-00845-9

URL: <https://doi.org/10.1038/s43246-025-00845-9>



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

