

発表No.D-9

水素利用等先導研究開発事業／水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発／低コストAEM型水電解システムの実現に向けたアニオン交換膜材料の高ロバスト化

発表者名 宮田佳典（日本触媒）

団体名 委託先 国立大学法人東京工業大学

委託先 株式会社日本触媒

発表日 2022年7月29日（金）

連絡先：

株式会社日本触媒

<https://www.shokubai.co.jp/ja/>

事業概要

1. 期間

開始 : 2021年4月
終了 (予定) : 2022年3月

2. 最終目標

- ・高耐久カチオン官能基の開発とポリマーへの組み込み
 - ・開発した材料を使用したアニオン交換膜の作成と物性把握
 - ・水電解評価、経済性評価を含めた実用性の検証
- を通してイオン交換膜の長寿命化の指針を得る。

3. 成果・進捗概要

項目	検討内容	進捗
①-1	高口バラストな新規カチオン官能基の開発	ベンジルトリメチルアンモニウム塩の400倍以上の耐アルカリ性を有する官能基構築を達成
①-2	高口バラストカチオン官能基のポリマーへの組み込み	・40倍の耐久性を有するカチオンを含有したポリマー（重量平均分子量5万～20万）を取得 ・ポリアリレン型ポリマーの合成を推進
②-1	各種評価が可能な膜サンプルの作成	溶液キャスト法により10 × 30 mmの膜を安定して作成
②-2	成膜物の物性評価	初期および耐久試験後のイオン伝導性 10^{-3} S/cmを確認

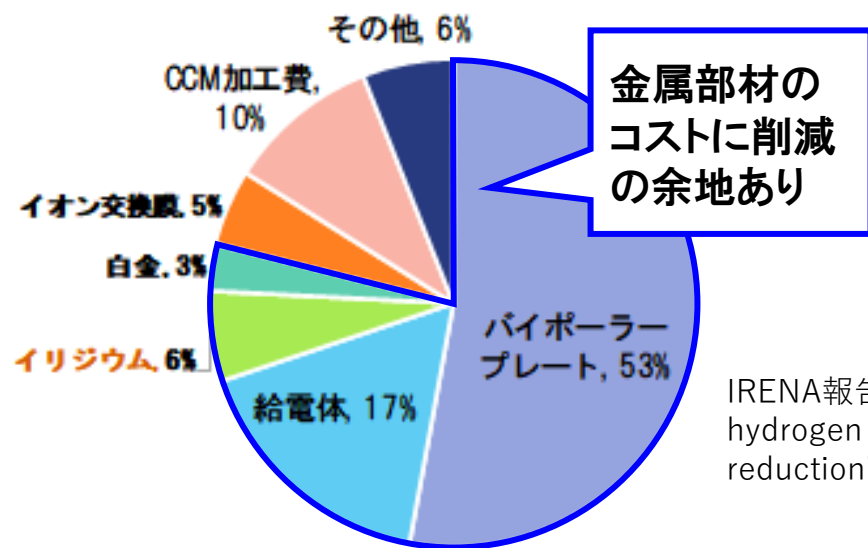
項目	検討内容	進捗
③	水電解評価	・市販膜が急速に劣化する水電解試験条件を明確化 ・官能基劣化を評価可能な各種分析手法を凡そ明確化
④	水素製造コスト推算と、コスト支配要因の特定	・電解装置コストの第1次試算モデルを構築し、先行例をほぼ再現。 ・水素製造コストの第1次試算モデルを構築。

1. 事業の位置付け・必要性 課題と本事業のターゲット

水素製造費の低コスト化に向けて固定費削減（装置コスト削減×装置寿命延長）が必要
現行PEM型：部材コスト・資源面で問題
現行AEM型：高温化（高効率化）・長寿命化が困難 → AEMの技術革新により解決
【本事業の検討内容】 従来材料の耐久性を大きく凌駕するカチオン官能基の構築と応用

装置コスト削減

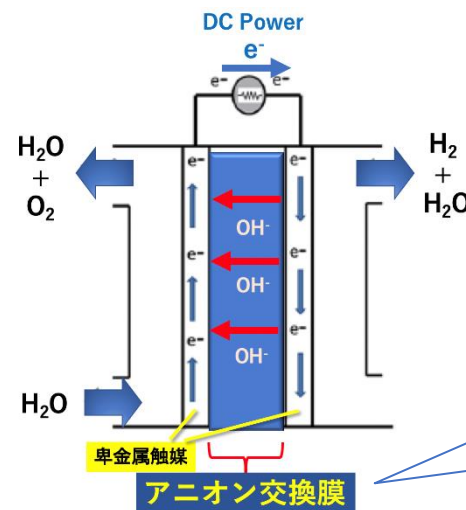
PEM型水電解スタックコスト構成



IRENA報告書 "Green hydrogen cost reduction" 2020より

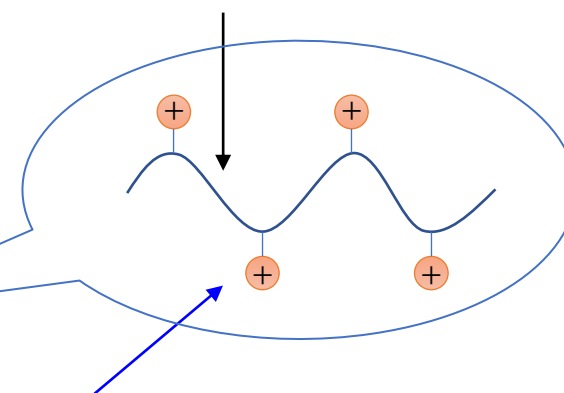
- AEM型水電解の実現により、大幅なコストダウン削減が可能
- 同時にPEM型で問題となる、イリジウムの資源的問題も解決

装置寿命延長



アニオン交換膜用ポリマーの安定性

- ①高分子主鎖の化学安定性
加水分解、酸化分解などによる分解の懸念
→全芳香族系ポリマーの採用により改善



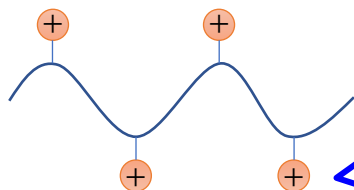
- ②イオン交換基（オニウム塩）の化学安定性
ホフマン脱離、イリド生成、S_N2反応など、多くのモードによる分解の懸念

高耐久なイオン交換基の開発は研究途上
将来的な装置寿命を見据えて、新たな技術の開発が必要

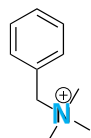
1. 事業の位置付け・必要性 従来技術に対する位置付け

新規に開発した高耐久ホスホニウムカチオンを使用したアニオン交換膜の開発を行うことにより、次世代水電解技術の基盤獲得を目指す

アニオン伝導性ポリマー

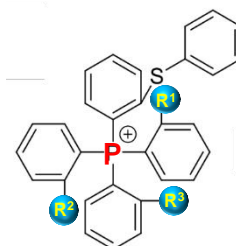


従来型
第4級アンモニウム
ベンジルトリメチル
アンモニウム塩



分解速度定数
8.30E-07

置換基の分子設計により事業開始前に開発済み



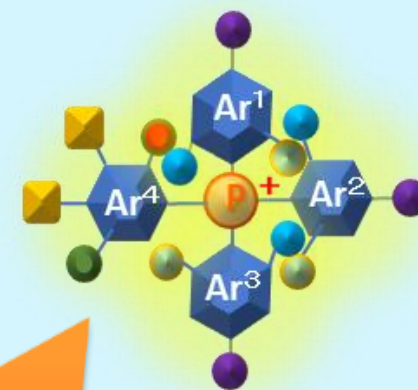
ホスホニウム塩

リン元素に着目

置換基	分解速度定数
H H H	2.05E-01
H H Me	8.04E-03
H Me Me	1.14E-04
Me Me Me	1.51E-08

カチオン官能基の構造最適化

高度に置換したホスホニウム塩



44倍安定化

飛躍的に(100倍以上)
安定なカチオン部位の開発

	目標とする耐久性	加速試験条件
濃度	1M KOH/H ₂ O (IEC 1.0の膜中と同等の環境)	6M KOH/メタノール
温度	80°C	80°C
時間	10年間安定 (90%保持)	約600時間安定 (90%保持)

従来型アンモニウムの約100倍の安定性

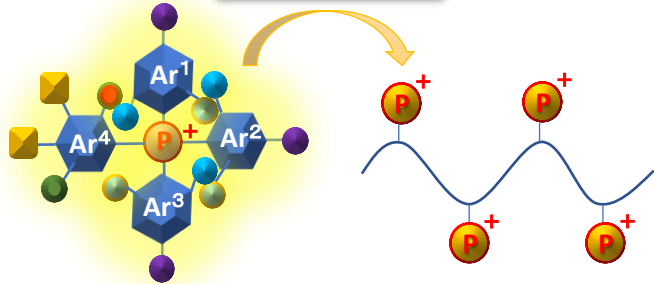
一方で、実際の水電解条件での劣化挙動は未解明

本事業で開発したカチオンを有するポリマー化するとともに、膜化・セル化して電解試験評価し、基礎的な知見を獲得する

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

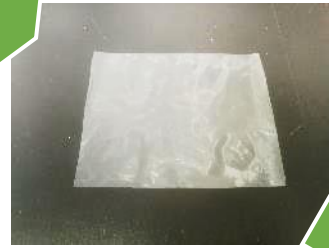
カチオン官能基・ポリマーの設計と合成

ポリマー化



テトラアリアル
ホスホニウム塩

フィルム化 物性評価



目標②-1

50mm角以上の膜の取得

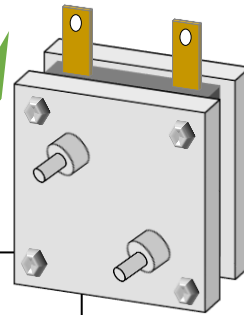
- 各種物性評価、及び水電解評価に必要な膜サイズの確保

目標②-2

80°C 4M KOH中で100時間の耐久性試験後、イオン伝導性 10^{-2} S/cm以上

- 高濃度アルカリ条件(加速条件)中でもイオン伝導性の維持を確認

電気化学試験



目標③-1

- 水電解性能として $1.75\text{ V}@1.0\text{ A/cm}^2$ 以下
- 80°C、KOH 4M水溶液供給で、0.1V-2.0V サイクル試験1000回後に、 $1.80\text{ V}@1.0\text{ A/cm}^2$ 以下
- 加速試験にて、1000時間相当の評価を行い、市販対照サンプルに対する優位性を確認
- 他プロジェクトの非貴金属触媒系での性能を確認

経済性 評価

- 高濃度アルカリ条件、起動・停止を想定した条件での性能維持
- 加速試験における官能基耐久性の優位性確認
- 低コスト化可能性の検証

目標①-1

飛躍的に(6M KOH/MeOH中で100倍以上)安定なカチオン部位の開発

- 1M KOH(H₂O)中で10年の耐久性が達成可能な性能を試算し設定

目標①-2

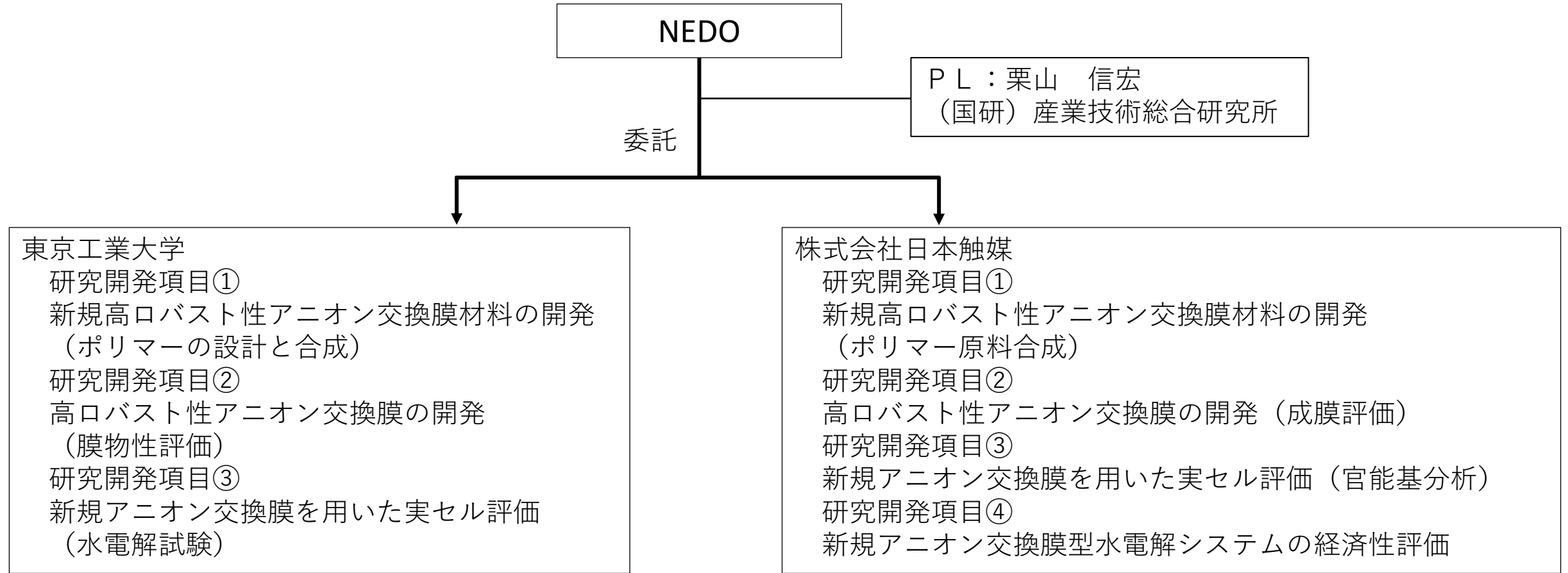
耐アルカリ加水分解・耐酸化分解特性を加味したポリマーの設計と合成

- 水電解における高電圧条件での耐久性を達成するため耐酸化性の付与が必要

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

事業項目	2021年度				2022年度			
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
①-1. カチオン官能基の構造最適化による耐アルカリ性能の向上	ホスホニム塩の系統的な合成				ホスホニム塩の構造最適化			
①-2. カチオン官能基をもつポリマーの設計・合成および高分子膜としての性能を加味した分子設計	ポリマーの設計と合成				ポリマーの改良			
②-1. 高ロバスト性カチオン含有ポリマーを使用した成膜方法の開発検討	成膜方法の開発 (小型膜)				成膜方法の開発 (電解用膜サンプル)			
②-2. 新規アニオン交換膜の基礎物性評価	市販品の物性評価				開発膜の物性評価 (イオン伝導度、官能基評価、強度)			
③-1. 新規アニオン交換膜型水電解セルの開発	官能基劣化率の評価方法確立 市販品の電解評価				開発膜の電解評価			
④-1. 新規アニオン交換膜型水電解システムの経済性評価	評価モデルの構築				経済性評価の実施			

2. 研究開発マネジメントについて 研究開発の実施体制、進捗管理など

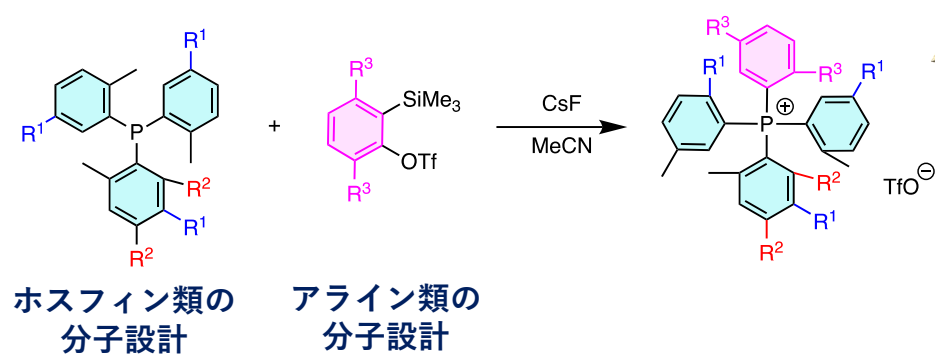
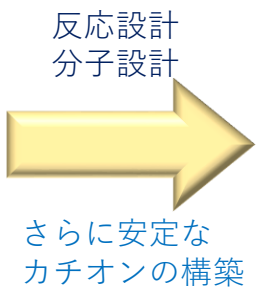
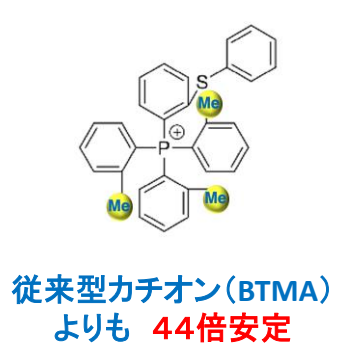


- ✓ 相互に知見をフィードバックし、研究開発を推進
- ✓ 月1回以上の定期的な進捗報告会(web)を実施
- ✓ PLフォローへの対応
- ✓ 知財運営委員会による知財マネジメント

3. 研究開発成果について

研究開発項目①新規高ロバスト性アニオン交換膜材料の開発

①-1. カチオン官能基の構造最適化による耐アルカリ性能の向上



本研究開発で合成したカチオンの例

TAP1b
98% yield

TAP2b
66% yield

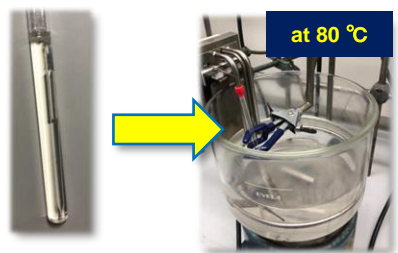
TAP3b
62% yield

230倍安定

400倍以上安定

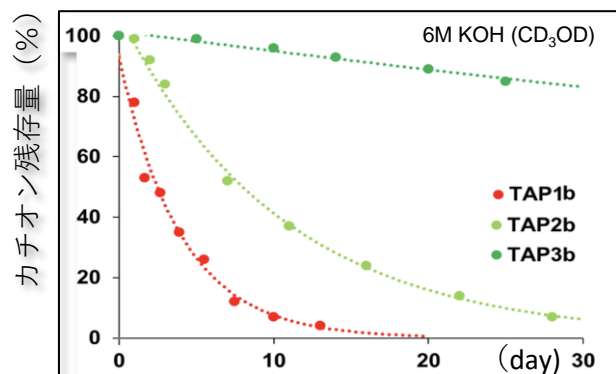
耐アルカリ性能の評価 (加速試験)

TAPの1M~6M KOH溶液
(CD₃OD/H₂OもしくはCD₃OD)

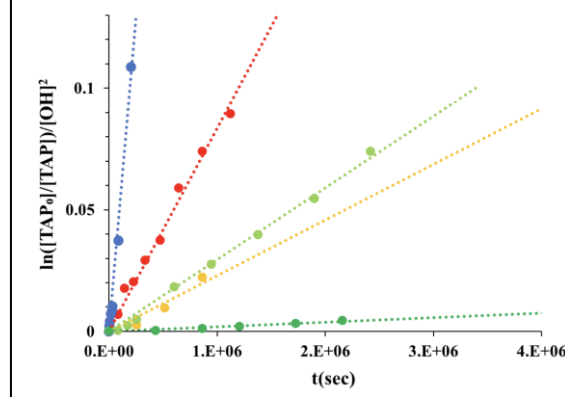


高感度核磁気共鳴装置により
高効率評価

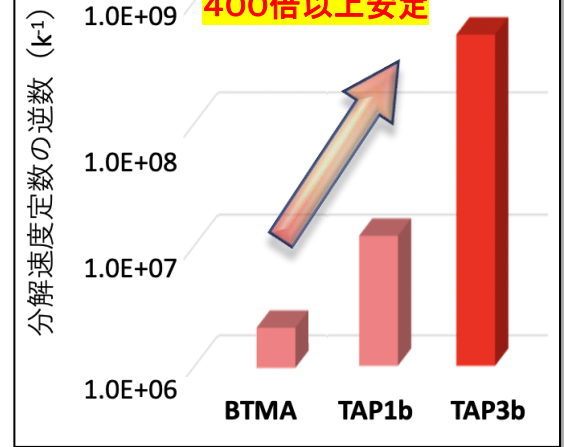
分解速度定数 k を算出



速度式: $v = k[\text{TAP}][\text{OH}]^2$



従来型アンモニウムよりも
400倍以上安定

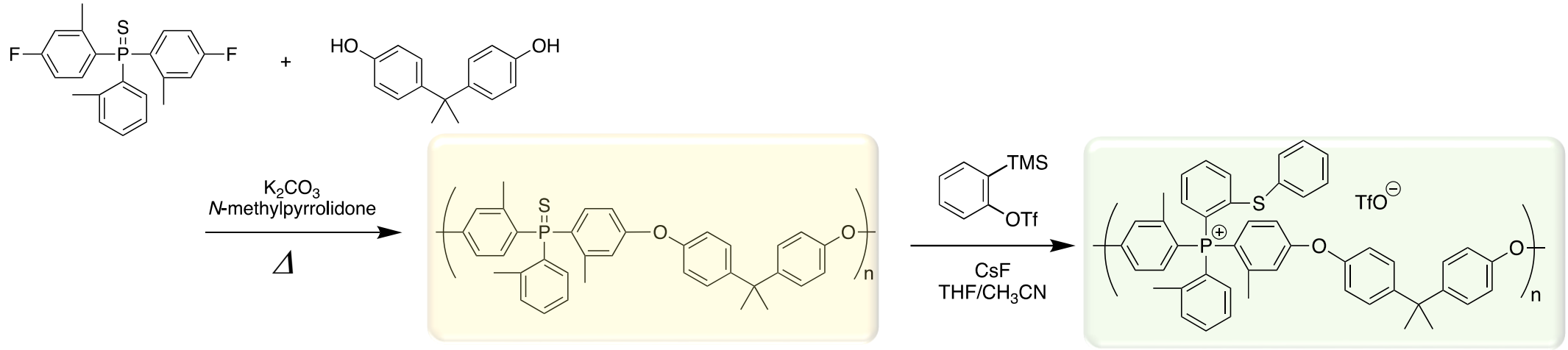


1M KOH水溶液中、80°Cにおける耐久時間 (90%保持時間の概算値) : **数十年以上**

3. 研究開発成果について 研究開発項目①新規高ロバスト性アニオン交換膜材料の開発

①-2.カチオン官能基をもつポリマーの設計・合成および高分子膜としての性能を加味した分子設計

✓ 成膜用高分子量ポリアリーレンエーテル型高分子サンプルの合成



$M_n = 50,100, M_w = 207,600$

P=S基含有ポリマーの段階で初年度の目標 ($M_w > 30,000$) を達成

カチオン部位への変換率はほぼ定量的 (> 90%)

優れた成膜性を確認

グラムオーダーの成膜用サンプルを供給済

✓ 改良型高分子の合成

従来型アンモニウムよりも230倍安定なTAP1b型のカチオン部位をもつ高分子についても合成を達成済

3. 研究開発成果について

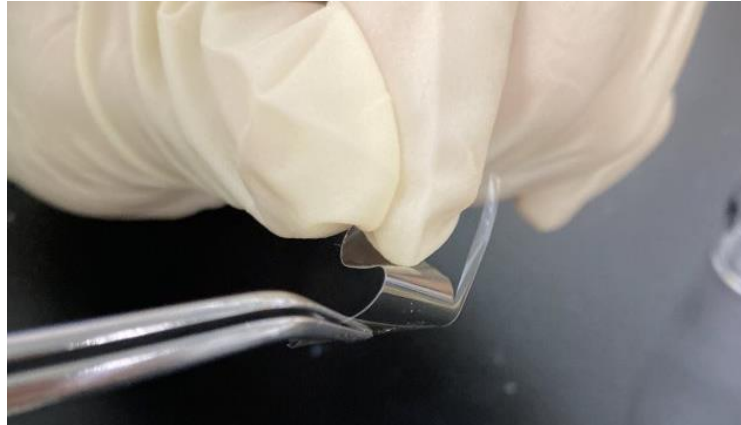
研究開発項目②高ロバスト性アニオン交換膜の開発

②-1. 高ロバスト性カチオン含有ポリマーを使用した成膜方法の開発検討

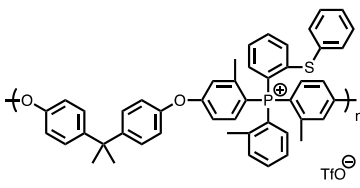
開発したポリマーを使用して溶液キャスト法による成膜を検討

→柔軟な自立膜

(10mm×30mm)を作成



膜物性一覧

ポリマー		
面積		10mm×30mm
膜厚	um	40
IEC	mmol/g	1.18 (¹ H NMR)* 1.16 (理論値)**
含水率	%	8 (25°C in water)
膨潤率	%	< 5%

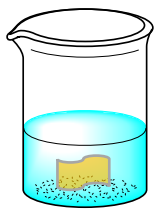
*トリフェニルメタンを用いた内標法にて算出

**カウンターアニオン：OTf、ホスホニウム化率100%として算出

②-2. 新規アニオン交換膜の基礎物性評価

膜サンプルを80°C、1M KOH中で100時間処理

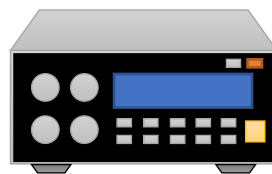
↓
NaCl水溶液浸漬



→ 純水洗浄

温度：25°C
湿度：濡れ状態

伝導度測定



イオン伝導度測定結果

	伝導度 (S/cm)
アルカリ耐久試験前	6.7×10^{-3}
アルカリ耐久試験後	3.0×10^{-3}

- ✓ イオン伝導度は前後でオーダーを維持
- ✓ 伝導度向上に向けて、各種膜解析を実施しポリマー設計にフィードバック

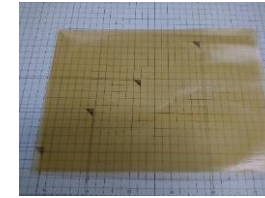
3. 研究開発成果について

研究開発項目③新規アニオン交換膜型水電解セルの開発

③-1. 新規アニオン交換膜型水電解セルの開発

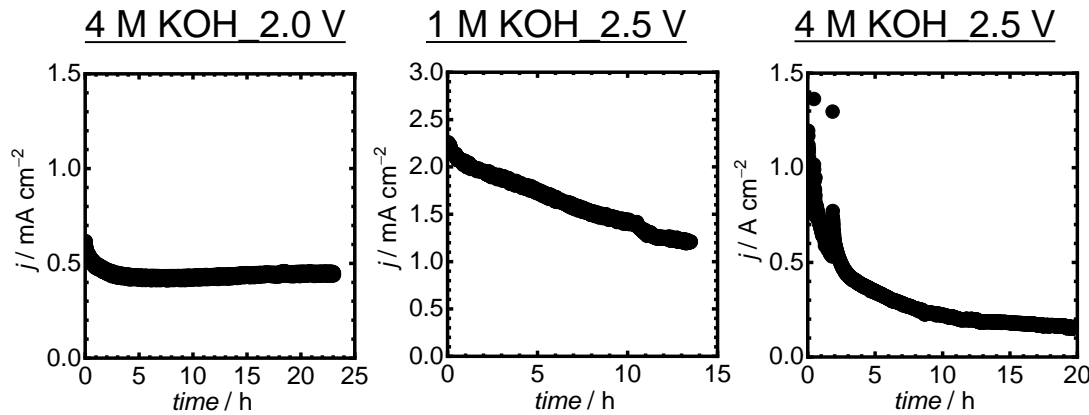
使用した市販膜：従来型アンモニウム系AEM

適切な劣化加速試験条件を確立するため、市販膜を用いて水電解試験を実施



触媒: アノード: IrO_2 1.20 mg/cm^2
 カソード: Pt/C 0.30 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$

高電圧保持試験



I-V試験

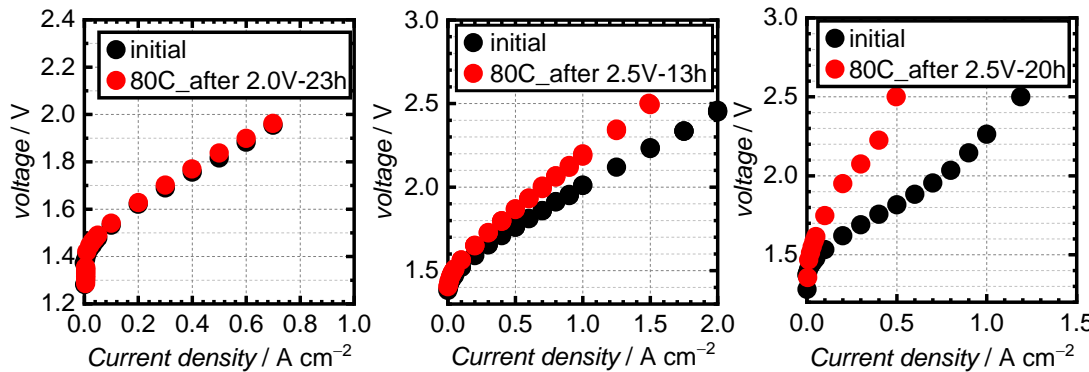


表 高電圧保持試験前後の市販膜評価結果

Sample	IEC (meq/g)	Cl^- 伝導度 (mS/cm)
高電圧保持試験 前	1.8	15
高電圧保持試験 後 4M KOH_2.0 V-23 h	1.7	4.3
高電圧保持試験 後 1M KOH_2.5 V-13 h	1.6	4.9
高電圧保持試験 後 4M KOH_2.5 V-20 h	1.5	1.2

電解試験運転温度80 °C IEC: 逆滴定で測定、伝導度: 25 °C-RH 95%

- ✓ 高電圧保持試験で膜伝導度が低下
- ✓ 劣化加速試験に適した条件を明確化

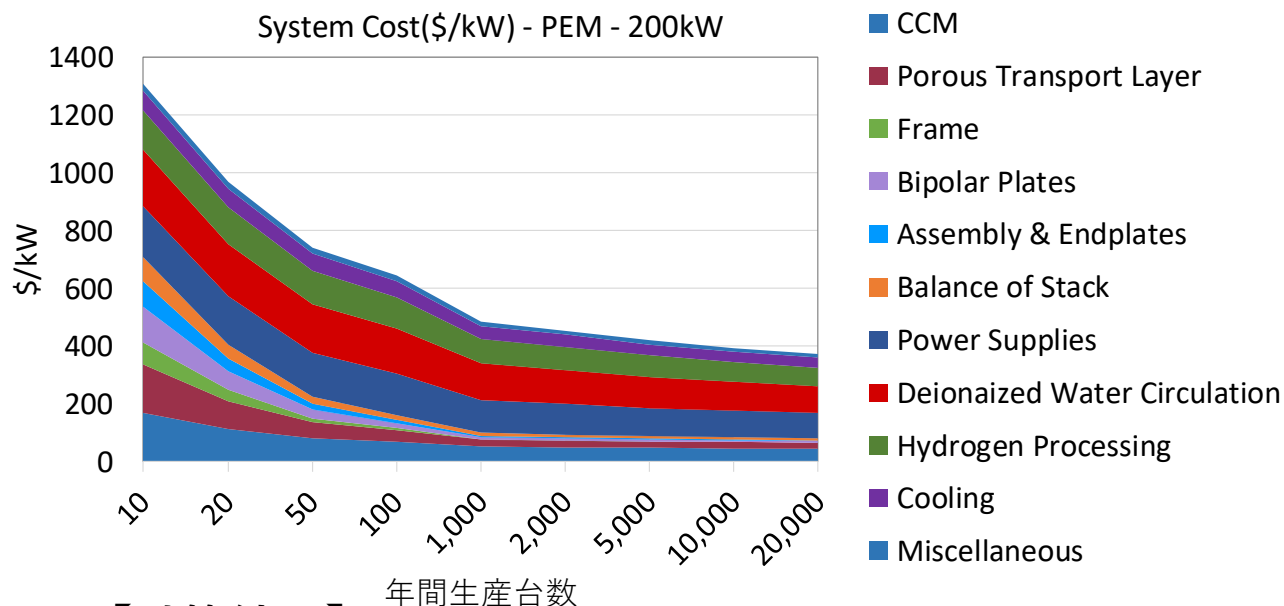
➤ 保持電圧、アルカリ濃度に依存し劣化速度が変化

④-1 新規アニオン交換膜型水電解システムの経済性評価

➤ CAPEX(システムコスト)の試算モデル構築

PEMベース、積上げ方式で試算

前提：200kWスタック(単セル2kW)



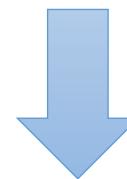
【試算結果】

- コストレベルは先行例※をほぼ再現。
- **BOPは量産によるコスト低減効果が低い**
⇒大規模化、モジュール化が有効か

➤ DCF法による水素製造コスト試算モデルを構築

下記パラメータを組み込み

- 水素単価
- 電解性能
- 水素製造量
- CAPEX
- OPEX
- 耐用年数
- メンテナンス費用
- その他費用等



今後、CAPEXを含めてコスト試算モデルのブラッシュアップを行い、シナリオを明示した最適コストの試算、コスト支配要因の特定などを進める。

※ A. Mayyas et al., NREL/TP-6A20-72740, August 2019

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

	2021年度	2022年度	計
特許出願	0	0	0
論文	0	0	0
学会発表	1	2	3

事業終了までに特許出願、論文発表、学会発表を検討中

4. 今後の見通しについて

実用化・事業化のイメージ

