NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.C1-40

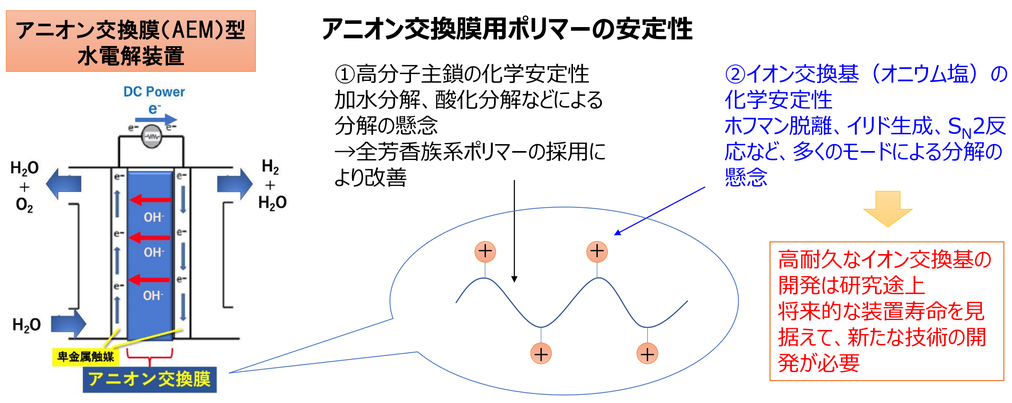
水素利用等先導研究開発事業/水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発/ 低コストＡＥＭ型水電解システムの実現に向けたアニオン交換膜材料の高ロバスト化

団体名：株式会社日本触媒、国立大学法人東京工業大学

発表日：2023年7月13日

背景

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



主要な成果

- ✓ 目標を大きく超える耐久性（ベンジルトリメチルアンモニウムの400倍）のホスホニウム官能基を構築
- ✓ ポリエーテル型ホスホニウム含有ポリマーの高分子量化、及びポリアリーレン型ポリマーの構築
- ✓ 電解試験可能なサイズの成膜物の取得
- ✓ 開発したポリマーを使用した膜（表面コート細孔フィリング膜）における電解性能を確認し、耐久性向上効果を確認
- ✓ 水素製造コスト削減の可能性を検証

→システムメーカーとの協業も視野に開発を継続
実使用条件における課題の抽出と克服を経て社会実装を目指す

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（東京工業大学）

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

【最終目標（2022年度末）】
ベンジルトリメチルアンモニウム塩（**BTMA**）の１００倍以上の耐アルカリ性を示すカチオン官能基の構築を達成。

ホスフィン類とアライン類の付加反応に基づくテトラアリールホスホニウムカチオンの構築

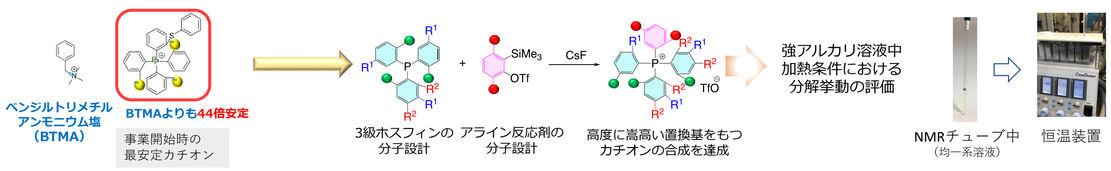
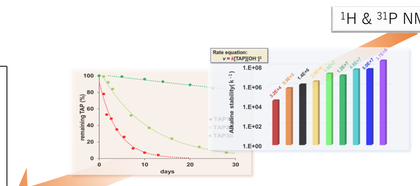
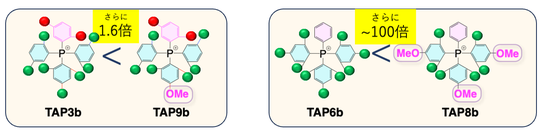


表. ホスホニウムカチオン（**TAP1b** – **TAP4b**）の合成と耐アルカリ特性

Phosphines	1	2	3	4
Cations	**TAP1b** 98% yield	**TAP2b** 93% yield	**TAP3b** 97% yield	**TAP4b** 97% yield
	230倍		> 400倍	> 400 ×7倍

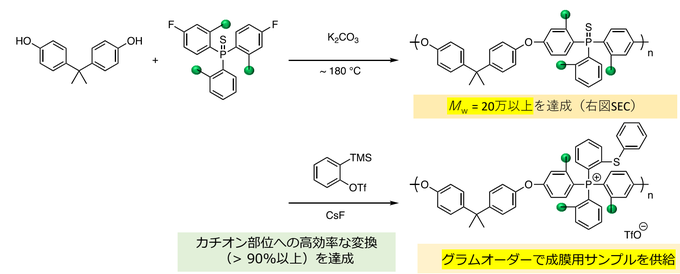


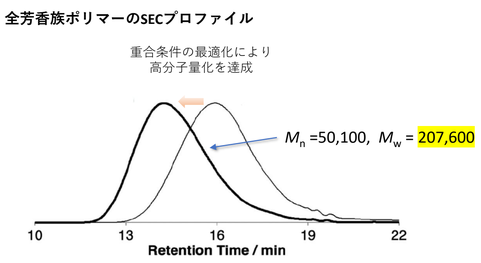
電子供与性置換基（メトキシ基）によるさらなる安定性向上の可能性



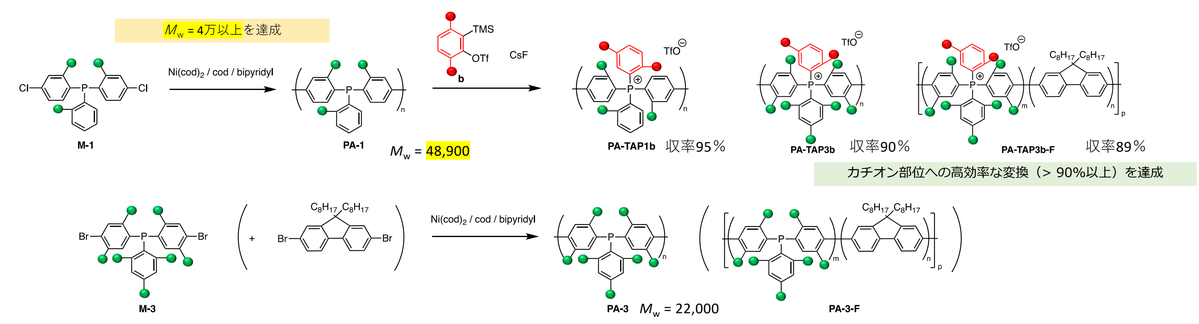
①-2.カチオン官能基をもつポリマーの設計・合成および高分子膜としての性能を加味した分子設計

BTMAの40倍の耐アルカリ性を示すカチオン官能基をもつポリマーの構造最適化と高分子量化（重量平均分子量3万以上）及びそのサンプル合成





ポリアリーレン型の主鎖骨格をもつ耐アルカリ性ホスホニウム官能基を有する高分子の合成

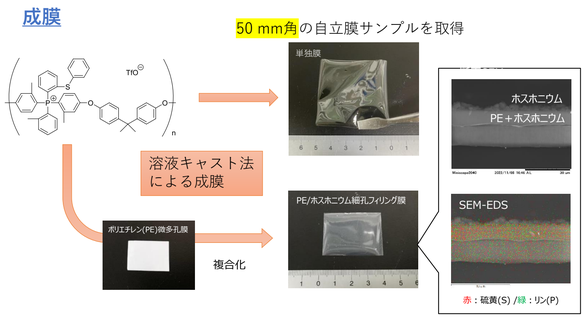


研究開発項目②　高ロバスト性アニオン交換膜の開発（日本触媒・東京工業大学）

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（日本触媒）

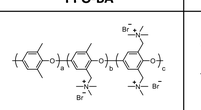
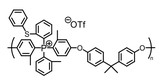
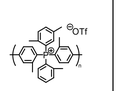
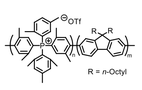
【最終目標（2022年度末）】
標準サイズの電解セルで評価可能なサイズ（50mm角）の成膜物の取得。

成膜



耐酸化性評価

＜評価法＞
各ポリマーを粉末状態でFenton反応⇒残存した固体の重量で主鎖の耐久性を評価
試験条件：3% H_2O_2、3ppm $FeSO_4$、80℃、2h

	アンモニウム系ポリフェニレンオキシド	ポリエーテル型ホスホニウム	ポリアリーレン型ホスホニウム		
	PPO-BA	**PTAPS1a**	**PA-TAP1b**	**PA-TAP3b**	**PA-TAP3b-F**
構造					
重量減少率	>90%	66%	<10%	<10%	<10%

②-2. 新規アニオン交換膜の基礎物性評価（日本触媒・東京工業大学）

【最終目標（2022年度末）】
80℃ 4M KOH中で100時間の耐久性試験後、イオン伝導性10^{-2} S/cm以上の性能を維持すること。

イオン伝導度評価（アルカリ耐久試験前後）



✓ アルカリ耐久試験後も同オーダーで伝導度を維持

	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}

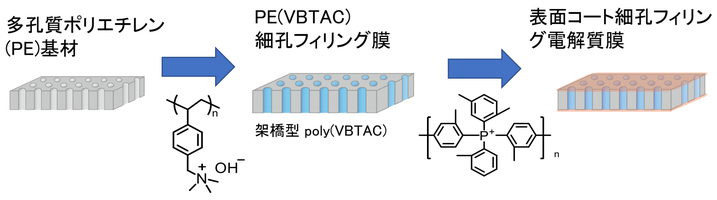
➢ イオン伝導度の向上に向けてポリマー設計をブラッシュアップ

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（東京工業大学）

③-1. 非貴金属系アニオン交換膜型水電解セルの開発（東京工業大学・日本触媒）

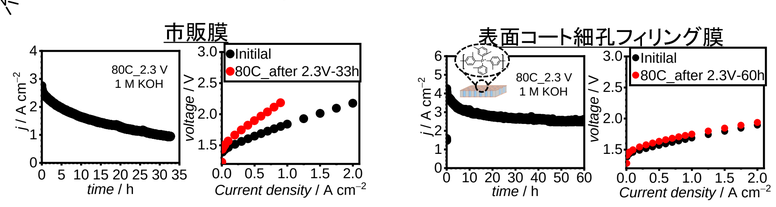
【最終目標（2022年度末）】
開発した高ロバスト性カチオン含有ポリマーを含有する膜および市販貴金属系触媒を用い、水電解性能として1.75 V@1.0A/cm² 以下を目指す。80℃、KOH 4M水溶液供給で、0.1V-2.0V サイクル試験1000 回後に、1.80 V@1.0 A/cm² 以下を目指す。また、膜中の官能基劣化率について、適宜外挿法または加速試験法を用いて、1000時間相当の評価を行い、市販対照サンプルに対する優位性を示す。最後に非貴金属系触媒での性能を確認する。

高ロバストアニオン交換膜作製



劣化加速定電圧保持試験

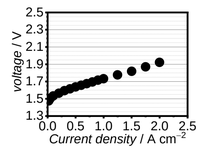
- 触媒･･･アノード: 酸化イリジウム 1.20 mg/cm²
  カソード: PtRu/C 0.30 mg_{Pt}/cm²
- アイオノマー･･･ プロトン伝導性樹脂



✓ 2.3Vの高電圧で保持でもIV性能維持　✓ 市販膜と比較し、高い化学的耐久性

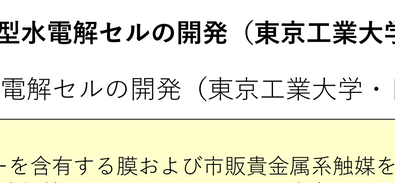
非貴金属触媒を使用した1 M KOHでの電解性能

- 触媒･･･アノード: 非貴金属触媒
  カソード: PtRu/C 0.30 mg_{Pt}/cm²
- アイオノマー･･･ なし



✓ 1.73 V @ 1 A/cm²を達成　✓ 高い電解性能を発揮

非貴金属触媒を使用した劣化加速起動停止模擬試験



✓ サイクル試験1000 回後に、1.80 V@1.0 A/cm² 以下を達成
✓ 優れた機械的耐久性

研究開発項目④新規アニオン交換膜型水電解システムの経済性評価（日本触媒）

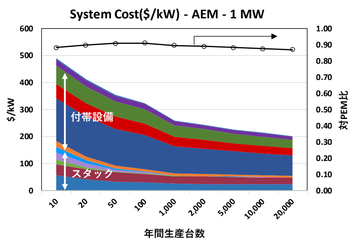
④-1. 新規アニオン交換膜型水電解システムの経済性評価（日本触媒）

【最終目標（2022年度末）】
研究開発項目①～③の成果を用いて水電解を実施した場合の水素製造コストを推算し、既存製法と比較する。また、推算の過程で感度分析を実施し、コスト支配要因を特定する

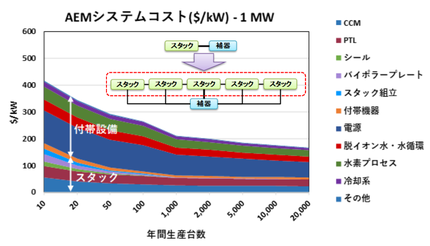
＜AEMシステムコスト＞
PEMの先行例*を参考に、積上げ方式で試算

セルの前提条件

単セル有効面積 (cm²)	約680
電流密度(A/cm²)	1.70
基準電圧(V)	1.70
電力密度(W/cm²)	2.89
単セル電力(W)	1,960
セル枚数(枚)	約500



1 MW システムの生産台数依存性

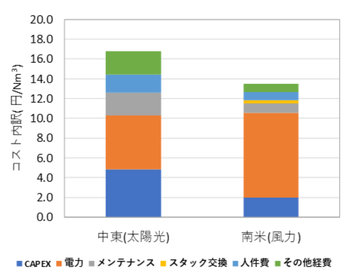


1 MW システムのBOP共通化の効果

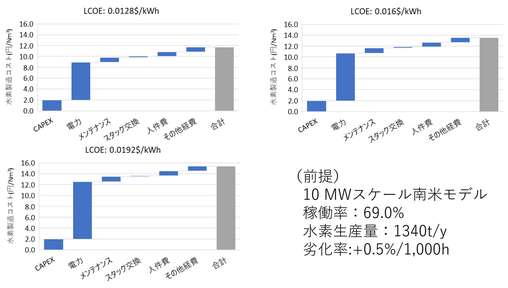
* A. Mayyas, M. Ruth, B. Pivovar, G. Bender, and K. Wipke, Technical Report, NREL/TP-6A20-72740, August 2019.

＜水素製造コスト試算＞
設備、電力、稼働率、劣化率、割引率、人件費、税率等の種々のパラメータを組込んだDCF法による試算モデルを構築。
再エネ適地で電源直結で水電解を実施するシナリオで現地製造価格を試算。
ドルベースで試算（事業開始時レート1$=110円)

立地	中東（サウジアラビア）	南米（チリ）
再エネ源	太陽光	風力
稼働率(%)	27.0	69.0
LCOE (USD/kWh)	0.0104	0.016



10 MWスケールの現地水素製造コスト



（前提）
10 MWスケール南米モデル
稼働率：69.0%
水素生産量：1340t/y
劣化率:+0.5%/1,000h

各LCOEでの水素製造コスト

連絡先：株式会社日本触媒
https://www.shokubai.co.jp/ja/