

## 新規アルカリ燃料電池の開発

稲本将史\* 栗原英紀\*

### Development of New Anion Exchange Membrane Fuel Cells

INAMOTO Masashi\*, KURIHARA Hideki\*

抄録

固体高分子形燃料電池 (PEFC) はクリーンエネルギーであり、CO<sub>2</sub>削減効果が高く、家庭用コージェネレーションシステムおよび燃料電池車で利用されている。アニオン交換型のPEFCは、アルカリ環境であるため白金担持カーボン触媒の代替材料として非貴金属触媒が利用でき、低コスト化が期待できる。しかし、電解質膜のアニオン伝導性が不十分である。本研究では、アニオン交換型PEFC用にキトサンとポリビニルアルコールを複合化した電解質膜の開発を行った。キトサン-PVA膜のアニオン伝導度は $1.25 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。出力特性は $2.5 \text{ mW/cm}^2$ が得られた。

キーワード：キトサン，アニオン交換膜，電解質膜

#### 1 はじめに

燃料電池は、燃料の水素と空気中の酸素が反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンな電源装置である。そのため、省エネ・CO<sub>2</sub>削減への貢献が期待される。燃料電池にはいくつかの種類があるが、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動するなどの特徴を有し、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。PEFCでは低価格化が望まれるが、白金担持カーボン (Pt/C) 触媒を用いるためにコスト高となることが課題の1つである。そこで非貴金属を利用した触媒の研究が広く行われている。これまでに産業技術総合センターでは、β-鉄フタロシアニンを用いた触媒を開発し、特許出願した (特開2018-29011)。この触媒はアルカリ環境下において、Pt/C触媒に劣らないポテンシャルを有し、また、高い耐久性を示した。

現在実用化されている PEFC はプロトン交換型である。これはスタック内部が pH 1以下という厳しい環境である。一方で、アニオン交換型 (アルカリ環境) では Pt 以外の金属を用いても耐久面で劣ることがなく、非貴金属触媒が数多く報告されている。そのため、アニオンを伝導体としたアニオン交換型 PEFC も実用化が望まれる。液体電解質を用いたアニオン交換型の燃料電池は40年以上も前に実用化されていた。近年では、液体電解質にかわる固体電解質の研究が進められている<sup>1)</sup>。しかし、現状の高分子電解質のアニオン伝導性が不十分であるため発電効率が低いことが課題となっている。

キトサンは、工業的にはカニやエビなどの甲殻類の外骨格から得られる<sup>2)</sup>ことから低コストであるが、その用途は限られている。図1にはキトサンの構造を示した。キトサンは水酸化物イオン伝導性を有する<sup>3, 4)</sup>ことからアニオン交換型の電解質膜として研究が進められている材料の1つである。これまでに SAITEC では、キトサン不織布や

\* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

キトサン粉末を用いた電解質膜の開発を行ってきており、アニオン伝導度 $2.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を得た<sup>5)</sup>。本研究ではキトサンとポリビニルアルコール (PVA) を混合して得た膜にカチオン化処理して電解質膜とし、その出力特性を評価した。

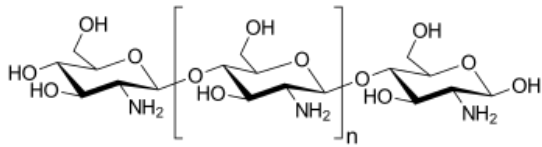


図1 キトサン構造

## 2 実験方法

### 2.1 キトサン複合膜

キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、5wt%または10wt%水溶液とした。また、PVA粉末を15wt%となるように純水に溶解し水溶液とした。キトサン水溶液とPVA水溶液を所定の割合で混合し、シャーレにキャストして、30°Cで乾燥した。

乾燥して得た複合膜を5%ジメチルジアリルアンモニウムクロリド水溶液に3時間浸漬してカチオン化を行い、純水で洗浄した。続いて、1%グルタルアルデヒド水溶液に2時間浸漬して化学的架橋処理を行い、純水で洗浄し、30°Cで乾燥した。最後に、1.0M水酸化カリウム水溶液に3時間浸漬し、表面を純水で洗浄し、1時間純水に浸漬した後、30°Cで乾燥した。

### 2.2 電解質膜の評価

各種サンプルを低抵抗率測定装置 (三菱ケミカルアナリテック社 MCP-T700) を用いてアニオン伝導度を評価した。加湿環境に2時間設置した後、4端子法で測定した。

### 2.3 電解質膜の断面観察

電解質膜の断面は、液体窒素に浸漬後に割って電界放出形走査電子顕微鏡 (Regulus8230、日立ハイテクノロジー社製) を用いて加速電圧0.5kVで観察した。

## 2.4 電解質膜の出力特性評価

Pt/C電極は $2 \times 2 \text{ cm}$ で切り、Pt/C電極 | 電解質膜 | Pt/C電極で重ねて、130°C、0.85 tで熱プレスを5分間行い、膜-電極接合体 (MEA) とした。

出力評価については、燃料電池評価システム (MiniTest3000、東陽テクニカ社製) を用いて、セル温度80°C100%RH、 $\text{H}_2$ ガス流量および空気流量を400ml/minおよび200ml/minにして行った。電流は0.004A、0.02A、0.04Aを5分ずつ印加した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 キトサン複合膜

カチオン化、架橋・重合処理前後のキトサン複合膜の写真を図2に示した。従来方法では、膜の色に濃淡があり均一ではないと考えられた<sup>5)</sup>。一方で5wt%および10wt%キトサン-PVA膜は、均一な色の膜ができた。図3には、10wt%キトサン-PVA膜の断面のSEM像を示した。気泡やムラがなく、均一な膜となっていることがわかった。これにより従来法よりもアニオン伝導度が向上し、 $1.25 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

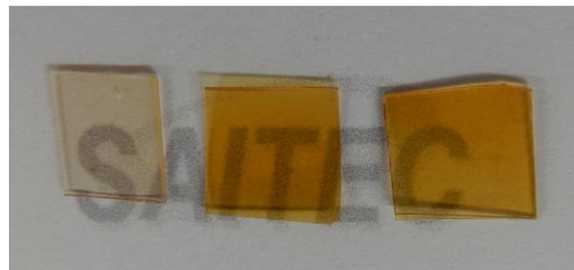


図2 キトサン-PVA膜の写真

(左からPVA膜、5wt%キトサン-PVA膜、10wt%キトサン-PVA膜)

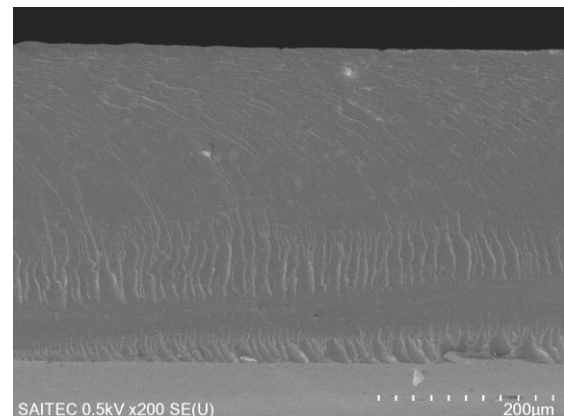


図3 10wt%キトサン-PVA膜のSEM像

### 3.2 電解質膜の出力特性評価

各種電解質膜の出力特性を図4に示した。開回路電圧(OCV)は10wt%キトサン-PVA膜が最も高く1.0Vであり、5wt%キトサン-PVA膜は0.98V、PVA膜は0.70Vであった。5wt%キトサンよりも10wt%キトサンの方が高い出力特性が得られた。したがって、電解質膜内部において、キトサン濃度がアニオン伝導性に影響したと考えられ、キトサンのさらなる高濃度化によってアニオン伝導性の向上が期待できる。一方、PVA膜では、OCVは低かったが5 mA cm<sup>2</sup>の電流を印加した場合には最も高い電圧となった。10wt%キトサン-PVA膜の出力特性評価後のMEAの写真を図5に示した。キトサンを含む膜は出力特性の測定で膨張し、触媒塗布電極とガス拡散層をガスの流路に押し出した。そのため、10 mA cm<sup>2</sup>では電圧が著しく低下したと考えられる。このことからキトサン-PVA膜は吸湿して膨張すると考えられ、加湿条件を調整する必要があることが分かった。

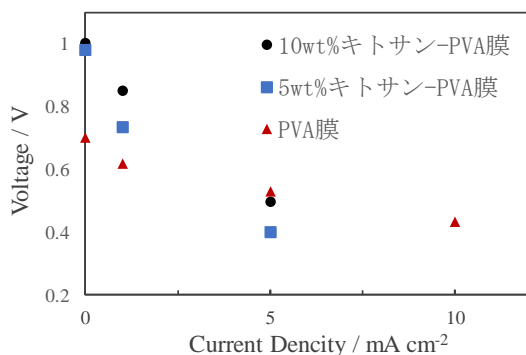


図4 出力特性

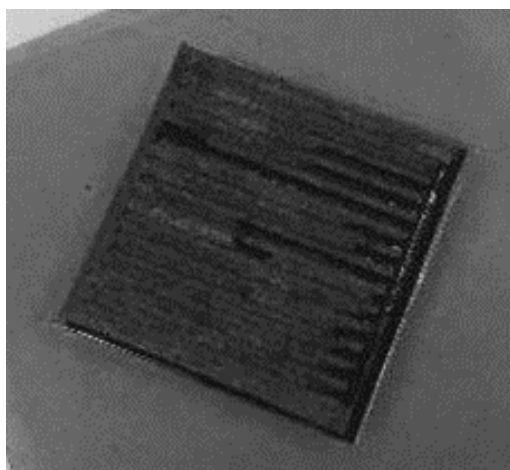


図5 出力特性評価後のMEA

### 4 まとめ

キトサンとPVAを複合化した電解質膜を作製して、出力特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- ・キトサン-PVA膜の製法を確立した
- ・アニオン伝導度は $1.25 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であり、出力特性は $2.5 \text{ mW/cm}^2$  ( $5 \text{ mA/cm}^2 \times 0.5 \text{ V}$ )であった
- ・キトサン濃度が5wt%よりも10wt%の方が高い出力特性が得られた
- ・キトサン-PVA膜は吸湿して膨張すると考えられ、加湿条件を調整する必要がある

キトサンの高濃度化によってアニオン伝導性の向上が期待できる。また、出力特性の評価条件も検討の余地が残されている。分析については、様々な測定方法を検討しており、今後はアニオン伝導性と構造の関係も明らかにしたい。

#### 参考文献

- 1) 首都大学東京, 高分子電解質膜及び燃料電池, 特願2016-211648
- 2) 日本チキン・キトサン学会HP
- 3) P. Mukoma, B.R. Jooste, H.C.M. Vosloo, Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells, *J. Power Sources*, **136**, 16-23 (2004)
- 4) B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Chitosan-poly(vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications, *J. Power Sources*, **159**, 846-854 (2006)
- 5) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第16巻 (2018)