

## アニオン交換固体高分子形燃料電池の開発

—キトサン電解質膜のアニオン伝導性向上—

稲本将史\*<sup>1</sup> 栗原英紀\*<sup>2</sup>

### Development of Anion Exchange Membrane Fuel Cells

— Improvement of Anion Conductivity of Chitosan Electrolyte Membrane —

INAMOTO Masashi\*<sup>1</sup>, KURIHARA Hideki\*<sup>2</sup>

抄録

CO<sub>2</sub>削減効果が高い固体高分子形燃料電池 (PEFC) はクリーンエネルギーとして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、十分なアニオン伝導性を有する電解質膜がない。本研究では、アニオン交換型のPEFC用にキトサンとポリビニルアルコール (PVA) を複合化した電解質膜の開発を行ってきた。キトサン-PVA膜は膜厚50μm程度で再現良く製膜でき、アニオン伝導度は $5.012 \times 10^{-2}$  S/cm、出力特性は16.5 mW/cm<sup>2</sup>であった。

キーワード：キトサン，アニオン交換膜，電解質膜，PEFC

### 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電源装置である。そのクリーンなシステムから省エネ・CO<sub>2</sub>削減への貢献が期待される。固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、低温作動 (80°C付近) 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。

低価格化が望まれるPEFCでは白金担持カーボン (Pt/C) 触媒が用いられるためにコスト高となることが課題の一つである。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。前報ではβ-鉄フタロシアニンをを用いた触媒を開発<sup>1,2)</sup>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。この環境で触媒として利用できる金属はパラジウム (Pd)、Pt、金 (Au) くらいである。一方で、アニオン交換型はアルカリ環境であり、Pt以外の金属を用いても耐久面で劣ることがなく、実用化するとPEFCの脱Pt化が大きく進むと考えられる。そのため、アニオン交換PEFCの実用化が望まれる。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る。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>3)</sup>。しかしながら、高分子電解質膜のアニオン伝導性が不十分であるために発電出力が高くないことが課題である。

キトサンは水酸化物イオン伝導性を有する<sup>4,5)</sup>

\*<sup>1</sup> 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

ことからアニオン交換型の電解質膜として研究される材料の一つである。SAITECではキトサン-ポリビニルアルコール (PVA) 膜の開発を行ってきた<sup>6,7)</sup>。キトサンを付与することでアニオン伝導性が向上すること、キトサン濃度の向上によってアニオン伝導性が向上することを見出した。しかしながら、アニオン伝導度 $10^{-1}$  S/cm (ナフィオン膜と同等)には到達せず、また、作製した膜はムラがあり膜厚の調整が困難であった。

本研究ではキトサン-PVA 膜の製膜方法を検討し、アニオン伝導性の向上と製膜の安定化を試みた。また、アニオン伝導度と出力特性を評価した。

## 2 実験方法

### 2.1 キトサン-PVA 膜の製膜①

図1に製膜方法の概略を示した。キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、4wt%水溶液とした。また、PVA粉末を12wt%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、ガラス板にキャストして、30°Cで乾燥した。

乾燥して得た複合膜を1%グルタルアルデヒド (GA) 水溶液に2時間浸漬して化学的架橋処理を行い、純水で洗浄した後に30°Cで乾燥した。続い

て、1%ポリジメチルジアルルアンモニウム (PDDA) 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。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て1時間純水に浸漬した後、30°Cで乾燥した。

### 2.2 キトサン-PVA 膜の製膜②

キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、4wt%水溶液とした。PVA粉末を10~15wt%となるように純水に溶解し水溶液とした。キトサン質量濃度が30%となるようにキトサン水溶液とPVA水溶液を混合し、1%GA水溶液を任意量加えた。攪拌装置 (ARE-310, シンキー社製) で十分に攪拌・脱泡した後、ガラス板にキャストして30°Cで乾燥した。

乾燥して得たキトサン-PVA 膜を1%PDDA 水溶液に1分、10分、30分、1時間浸漬してカチオン化を行い、純水で洗浄した。また10分浸漬して純水で洗浄して乾燥して再度10分浸漬するサイクルを3回繰り返した膜も作製した。

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。

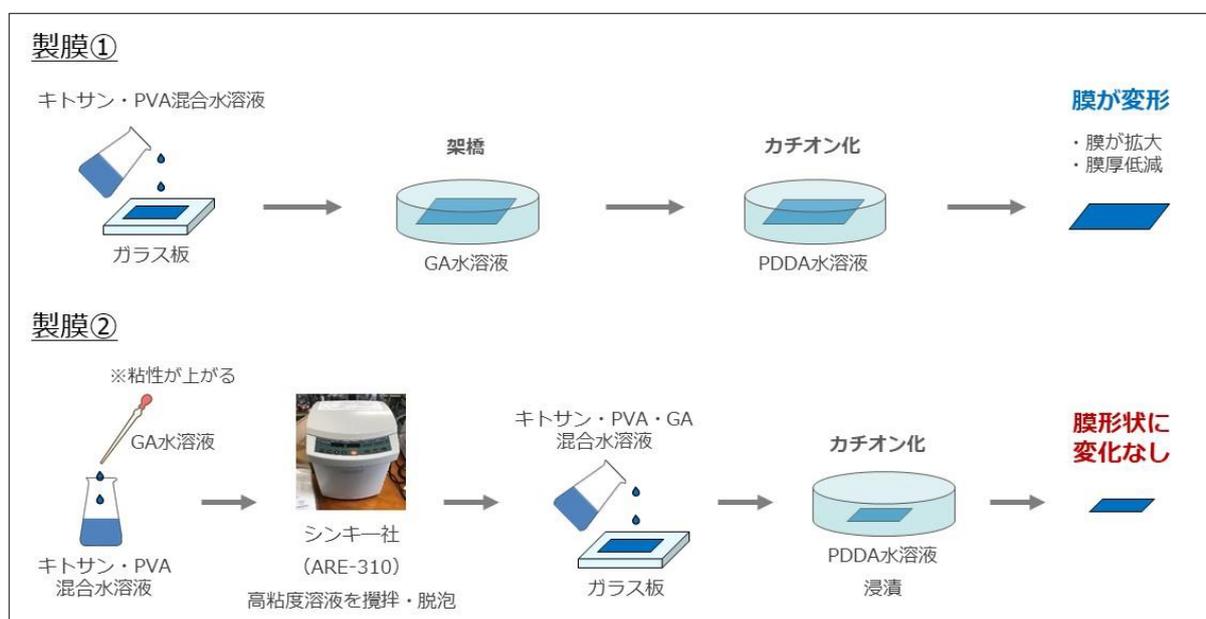


図1 製膜方法の概略

### 2.3 電解質膜のアニオン伝導度評価

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。

### 2.4 電解質膜の出力特性評価

Pt/C 電極を 2×2cm で切り、Pt/C 電極 | 電解質膜 | Pt/C 電極の順に重ねて、130℃、0.85 t で熱プレス を 5 分間行い、膜-電極接合体 (MEA) を形成した。

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℃100%RH、H<sub>2</sub> ガス流量および空気流量 400ml/min および 200ml/min の条件で行った。電流は 0.004A、0.01A、0.02A、0.04A、0.1A を 5 分ずつ印加した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 キトサン-PVA 膜の製膜①

表1には製膜したキトサン-PVA 膜のアニオン伝導度を示した。PDDA 浸漬のみの場合、未処理の膜と比べてアニオン伝導度の向上はほとんどみられなかった。キトサンの含有量に関わらず GA 浸漬した後に PDDA 浸漬する処理をした膜のアニオン伝導度が大きく向上した。架橋処理を行ってからカチオン化処理することがアニオン伝導度に影響するものと考えた。架橋処理による結合状態の変化などの分析は今後の課題である。

GA 浸漬して PDDA 浸漬した膜ではキトサン含有量を 10、20、30wt% と増加させるほどアニオン電導度が向上した。キトサン含有量を 30wt%、GA・PDDA 浸漬した場合にアニオン伝導度  $5.012 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  と最も高い値となった。一方でキトサン含有量を 50wt% まで増加させるとアニオン電導度が低下した。キトサン含有量を 50% とした場合には膜の柔軟性を失って非常に割れやすい強度となった。出力特性を評価するための MEA を組むことは困難であった。

表1 製膜①のアニオン伝導度

キトサン含有量 [wt%]	未処理 [S/cm]	PDDA浸漬のみ [S/cm]	GA浸漬 → PDDA浸漬 [S/cm]
10	$3.245 \times 10^{-4}$	$3.498 \times 10^{-4}$	$1.230 \times 10^{-2}$
20	$4.111 \times 10^{-4}$	$2.589 \times 10^{-4}$	$1.901 \times 10^{-2}$
30	$3.324 \times 10^{-4}$	$1.912 \times 10^{-3}$	$5.012 \times 10^{-2}$
50	$0.222 \times 10^{-4}$	$6.342 \times 10^{-5}$	$0.861 \times 10^{-2}$

### 3.2 キトサン-PVA 膜の製膜②

図2にはキトサン-PVA 膜の写真を示した。参考として昨年度製膜品と市販のナフィオン膜も示した。製膜②では均一な膜厚の膜ができた。薄いものでは膜厚 53μm まで薄くすることができた。(市販ナフィオン膜は膜厚 50μm) 電解質膜は薄いほど抵抗が小さくなり優位であることから 100 μ m 以下が望ましいとされている。本製膜方法で再現性高く 50~100μm の膜を作製することを可能とした。

表2には製膜②で作製した膜のアニオン伝導度を示した。PDDA の浸漬時間が長いほどアニオン伝導度が高くなる傾向にあったが、30分以上浸漬してもカチオン化は進まなかった。10分毎に乾燥を加えて30分間浸漬した場合では、わずかながらアニオン伝導度の向上が見られたが大きな向上とはならなかった。



図2 キトサン-PVA 膜の写真

(左から昨年度製膜品、製膜②、市販 Nafion 膜)

表2 製膜②のアニオン伝導度

PDPA浸漬時間	浸漬回数	アニオン伝導度 [S/cm]
1min	1回	$0.365 \times 10^{-2}$
10min	1回	$1.973 \times 10^{-2}$
30min	1回	$2.450 \times 10^{-2}$
60min	1回	$2.507 \times 10^{-2}$
10min	3回	$3.045 \times 10^{-2}$

特性は $16.5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった

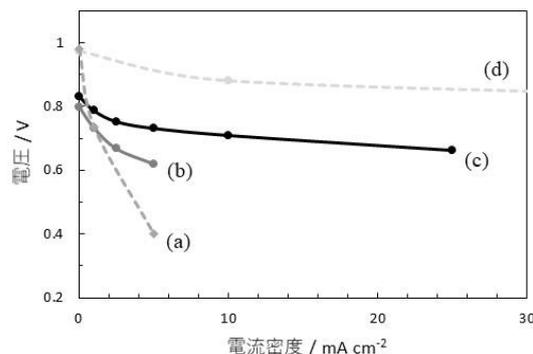


図3 出力特性

(a.10wt%キトサン-PVA 膜<sup>9)</sup>、b.20wt%キトサン-PVA 膜、c.30wt%キトサン-PVA 膜、d.市販 Nafion 膜)

### 3.3 出力特性の評価

図3には出力特性の評価結果を示した。製膜方法を変更することによって従来の電解質膜<sup>9)</sup>(キトサン含有量10wt%)よりも出力特性が向上した。キトサン含有量は20wt%よりも30wt%が高い出力を示した。これらはアニオン伝導度の違いによるものであると考えられる。低電流密度域では電圧は近かったが、電流密度が高くなるにつれて電圧の差が広がった。キトサン含有量30wt%は曲線が平行に近づく傾向にあった。30wt%キトサン-PVA 膜の最大出力密度は $16.5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

キトサン含有量30wt%は市販されているナフィオン膜と比較するとどの電流密度でも0.2Vほど低い電圧となった。膜厚は同程度まで下げることができたことからイオン電導度の差であると考えられる。また、アニオン交換形としての試験条件の最適化が進められていない。カチオン交換形とは化学反応などが異なることから加湿条件などを変えることでも出力の向上が想定できる。実用化するためにやるべきことは多く残されているが、改善の余地があるとも考えられる。

### 4 まとめ

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

- ・ $50\mu\text{m}$  前後のキトサン-PVA 膜の製膜を可能とした
- ・キトサン含有量を30wt%としたとき最も高いアニオン伝導度が得られた
- ・アニオン伝導度は $5.012 \times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ であり、出力

### 参考文献

- 1) 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, 新規アルカリ燃料電池の開発, 第16巻 (2018)
- 2) M. Inamoto, H. Kuriara, and T. Yajima, Catalytic Characteristics of  $\beta$ -Iron Phthalocyanine Prepared by Vacuum Heat Treatment for Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction, *Electrochemistry*, **85**, 469–471 (2017)
- 3) 首都大学東京, 高分子電解質膜及び燃料電池, 特願2016-211648
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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, 新規アルカリ燃料電池の開発, 第17巻 (2019)