

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はクリーンエネルギーであり省エネ・CO₂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の利用が期待されている。また、プロトン交換型ではない、アニオンである水酸化物イオンを伝導体としたアルカリ性のPEFCが注目されている。本研究では、アルカリ燃料電池用の電解質膜にキトサンを用いて膜を作製した。これらの膜の作製条件を検討し、この膜のアニオン伝導性を評価した。キトサン不織布複合膜およびキトサン分散複合膜を作製し、アニオン伝導度はそれぞれ $2.65 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ および $2.75 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。

キーワード：アニオン交換膜，キトサン，不織布

1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と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・CO₂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、中でも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などの特徴を有する。そのため、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。しかし、双方とも価格が高く、普及拡大のためのPEFCの低コスト化が望まれる。PEFCは触媒として用いられるプラチナ（Pt）や、電解質膜に用いられるナフィオンといった材料がコスト高の原因である。そこで、プロトン交換型のナフィオン膜を使用せず、アニオンである水酸化物イオンを伝導体としたアルカリ性のPEFCが注目されている。液体電解質を用いたアルカリ燃料電池は40年以上も前に実用化されており、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¹⁾。

酸性のPEFC（実用化されたPEFC）では、スタック内部がpH 1以下という厳しい環境であるが、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い。これまでにSAITECでは、Pt代替触媒として、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。この触媒はアルカリ環境下において、Pt触媒と同等のポテンシャルを有することがわかっている。本研究の課題は、アルカリ燃料電池用、すなわち、アニオン交換型の電解質膜を開発することである。それによって、β-鉄フタロシアニン触媒と合わせた新規なアルカリ燃料電池の開発によってPEFCの低コスト化を目指す。電解質膜は、水酸化物イオン伝導性を有するキトサン^{2,3)}（図1）と、ガスバリアできるポリマーを用いて製膜する。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⁴⁾。従って、キトサンを用いることで従来のナフィオン電解質膜よりもコスト削減でき、かつ、キトサンの新たな用途開発となる。

本研究ではキトサン不織布およびキトサン粉末

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

にポリビニルアルコールを浸透および混合することによって膜を作製した。これらの膜の作製条件を検討し、この膜のアニオン伝導度を評価した。

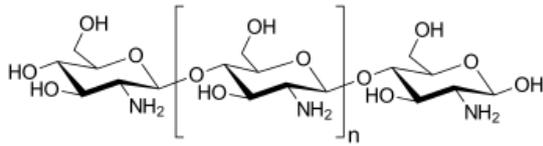


図1 キトサン構造

2 実験方法

2.1 電解質膜の作製

2.1.1 キトサン不織布複合膜

ポリビニルアルコール (PVA) を任意重量%になるように水溶液を調製した。キトサン不織布 (50×50×3mm) にこの PVA 水溶液を滴下し、減圧によって脱気しながら浸透させ、乾燥した。乾燥した膜を 1 M 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、再度 25°C で乾燥した。(サンプル A)

2.1.2 キトサン分散複合膜

PVA 粉末を 15wt% となるように純粋に溶解し水溶液とした。キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、5wt% 水溶液とした。PVA 水溶液とキトサン水溶液を所定の割合で混合し、PP シート上にキャスト、バーコーターを用いて厚み 100 μm となるように拵げた。すぐに、エタノールに 20 分間浸漬した後、10 分間純水に浸漬し、25°C で乾燥した。(サンプル B)

乾燥した膜を 10% 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、純水で表面を洗浄した。続けて、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、純水で表面を洗浄した。最後に、1 M 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、25°C で乾燥した。(サンプル C)

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ィック社 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。

3 結果及び考察

3.1 キトサン不織布複合膜

キトサン不織布複合膜の写真を図 2 に示した。PVA 10wt% 水溶液を用いた場合に写真のように PVA がキトサン不織布に浸透し、黄色かかった不織布を透明の PVA が覆う形で、厚みが 500 μm 程度の膜が作製できた。しかしながら、中央下付近やところどころに気泡が入ったままとなった。

図 3 には SEM 像を示した。キトサン水溶液を 10wt% とすることで不織布の繊維 1 本 1 本を PVA が覆ったが、キトサン不織布は三層になっており、その隙間に含まれた気泡が減圧では抜ききれなかったと考えられる。アニオン伝導度は、 $2.65 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。不織布のキトサンを用いることによって、アニオン伝導パスが確保されやすく、高いアニオン伝導度が得られたと考えられる。また、水酸化カリウムが PVA にドーブされることによって、アニオン伝導性を付与することが報告されている⁵⁾。キトサンのアニオン伝導パスに加えて、PVA もアニオン伝導を補助しており、キトサン高分子を用いた従来の膜よりも高いアニオン伝導度が得られたと考えられる。



図2 キトサン不織布複合膜の写真

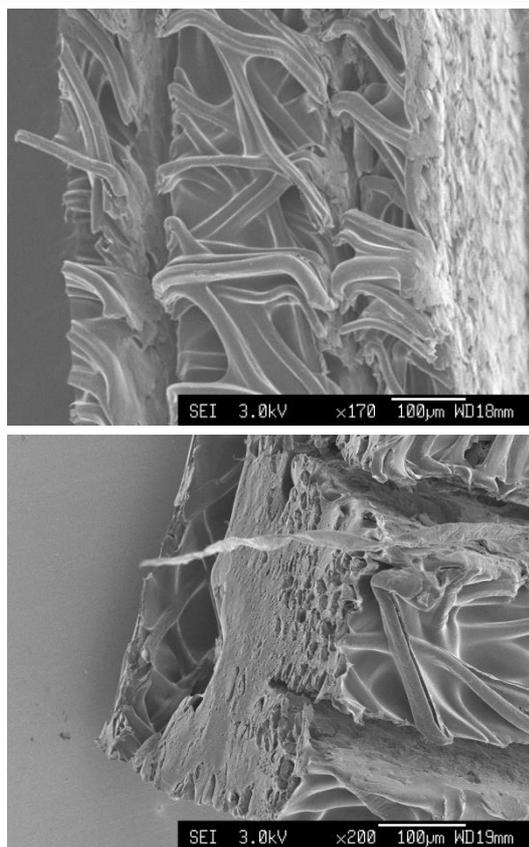


図3 キトサン不織布複合膜のSEM像

3.2 キトサン分散複合膜

キトサン分散複合膜の写真を図4に示した。サンプルBは透明な膜となったことに対して、サンプルCはカチオン化・架橋処理したことで黄色かった膜となった。黄色い部分には濃淡があり、キトサンが均一に混合できていないか、カチオン化・架橋処理が部分的にしかできていないと推測される。アニオン伝導度は、サンプルBが $1.79 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ であり、サンプルCが $2.75 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。キトサンが分散されているだけでは高い伝導度は得られないが、カチオン化・架橋処理をすることによってアニオン伝導度が向上した。キトサンをカチオン化処理することでアニオンをホッピングしやすい構造になったと考えられる。また、不織布と異なり、キトサンのアニオン伝導パスが確保されていないため、架橋することでアニオン伝導度が向上したと推察される。今後は、これらの構造分析も進めたい。



図4 キトサン分散複合膜の写真

4 まとめ

キトサン不織布複合膜およびキトサン分散複合膜を作製し、以下の結論を得た。

- ・アニオン伝導度はそれぞれ $2.65 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ および $2.75 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。
- ・キトサン不織布複合膜は $500 \mu\text{m}$ 厚であり、キトサン分散複合膜は $100 \mu\text{m}$ であった。

サンプルCの色の濃淡ができたことから、カチオン化・架橋処理が十分に行えていないと推測され、十分にカチオン化・架橋処理が行えるよう改善することでアニオン伝導度の向上が期待できる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉工業大学の矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

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) P. Mukoma, B.R. Jooste, H.C.M. Vosloo, *J. Power Sources*, **136**, 16-23 (2004)
- 3) B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *J. Power Sources*, **159**, 846-854 (2006)
- 4) 日本キチン・キトサン学会HP
- 5) J. Fu, J. Qiao, X. Wang, J. Ma, T. Okada, *Synthetic Met.*, **160**, 193-199 (2010)