

簡易型半セル試験法概要

2024 年

(株) つくば燃料電池研究所

概 要

本概要で説明する「半セル」とは、燃料電池の燃料極、空気極における水素酸化反応、酸素還元反応や、空気・金属電池における酸素還元反応などのガス反応を、個別の電極ごとに取り出して電流・電位曲線などによる反応解析を行うための電気化学セルをいいます。実際の電池に近い環境で個別のガス電極を評価・解析できることから、触媒材料開発、触媒耐久性試験、電解質膜開発、ガス拡散電極試験を短時間、低コスト、省スペースで実現することができ、システム開発の前のラボ試験に最も適した試験法といえます。

その特長は、ポリマー電解質を用いた燃料電池を想定した半セルの場合、以下のようになります。

- (1) 燃料電池の片側のガス電極(水素極あるいは空気極)のみを評価することができる。
- (2) 電極面積を小さくできるため、少量の材料(触媒、ポリマー電解質膜など)で試験できる。
- (3) 大容量の電子負荷装置を必要としない(ポテンショスタットで測定)。
- (4) 供給ガスの加湿器を必要としない。
- (5) 装置全体の専有面積が小さく、かつ容易に移動できる。
- (6) 装置の実験温度が短時間で容易に設定できる。
- (7) ポリマー電解質膜に触媒層とガス拡散層を片面に貼り付けた、小面積の「片側膜・電極接合体(Membrane Electrode Assembly)」(片側 MEA)をサンプルとして用いるため、MEA 作製の手間が大きく省け、熟練を要しない。
- (8) 必要に応じ、燃料電池単セルで試験した後の MEA を部分的に切り出して、それぞれの部分の分極挙動を調べることができる。
- (9) 特に、カソード側の試験を行う場合、アノード側に水素ガスを流通する必要がないため、安全である。

例えば燃料電池用触媒の研究開発において、従来は回転電極や回転リング・ディスク電極を用いた電気化学計測評価が一般的でした。しかしながら実際の燃料電池における応用が問題となる場合、出力を判断することが困難であることが指摘されています。回転電極においては試験電極を硫酸溶液などに浸漬し、酸素ガスなどを溶液中にバブリングしながら電流・電位曲線を測定するのが一般ですが、通常は数 mA cm^{-2} 程度の電流密度であるため、燃料電池における 1 A cm^{-2} 程度の電流密度とはかけ離れています。これは一旦硫酸溶液などに溶解した酸素ガス(濃度として mM 程度)が、電極表面にまで拡散して反応する電流を測定しているため、燃料電池のようなガス電極反応とは条件が大きく異なるためです。

一方、半セルでは試験電極はガスを流通させた条件で反応させているため、実際の燃料電池に近い条件での測定を可能にしています。更に、実際の燃料電池で試験を行う場合に比べ、上述のような特長を有し、ラボ試験器として最適の装置を提供します。

装置仕様

1. 試験電極露出面積 1.2 cm^2 (12.5mmφ) 注:MEA サンプル径は12mmφ~15mmφのものが装着可能です
2. 試験電極導通部分 ステンレスリングまたは Au メッシュ、リードはニッケル線+銅のより線
3. 対極 Au 網
4. 参照電極 (別売り) 水素電極 (RHE) または Ag/AgCl
5. セル パイレックスガラス製 (80°Cまで)
6. セル溶液部分容量 最大 250cm³
7. セル蓋部分 対極、参照電極 (別売り)、N₂ ガス導入管、排出管 (オプションで温度センサー、ヒーター及び温度コントローラ)
8. 温度 室温 (別売り温度コントローラのセットで 80°Cまで昇温)

半セル試験法

1. 半セルの組み立て

ガス拡散電極部

- i) 片側 MEA サンプルを準備する。まずカーボンペーパーに触媒を塗布し、乾燥後所定の円盤状に切り抜く (写真 1、12mmφ~15mmφ径のサンプルが使用可能です)。これより大きめのポリマー電解質膜 (Nafion 膜など) に、上記作製した円盤状サンプルの触媒層側を接触させ、ホットプレスなどで圧着する。
- ii) テフロン基盤部内にサンプルを装着する (写真 2)。その際、片側 MEA のポリマー電解質膜が溶液側、カーボンペーパーが写真 2 の手前側になるように置く。その上にの金箔被覆ステンレス製リング集電体を置き、更にもう一枚ステンレス製リングを接触させる。
- iii) その上にテフロン底板部を、溶液排出口が一致するようにねじ込む (写真 3)。
- iv) 組み上がったガス拡散電極部を、クランプ (青色)



(写真 1)



(写真 2)



(写真 3)

でガラス容器に固定する（写真 4）。

- v) ガス流入部（テフロン底板の最下部）、ガス流出部（同横部）にチューブを接続し、所定ガスのガス拡散電極部を完成させる（写真 5）。

溶液部

- i) 電気化学セルのガラス円筒を、クランプなどを用いて垂直に立てる(写真 4)。
- ii) テフロン蓋をガラス円筒の上に装着し、テフロン蓋の穴のそれぞれに、対極（Au 網）、参照電極（RHE、Ag/AgCl など）、溶液側バブリング用ガス導入管、ガス導出管を取り付ける。
- iii) 必要に応じ温度設定する場合は、温度センサー、加熱用ヒーター、温度コントローラをセットする(写真 5)。



測定準備

- i) ガラスセル内に、硫酸溶液（濃度は 0.5M 位）、過塩素酸溶液などを、漏斗を用いて注ぎ入れる。ガス導入管から N_2 を導入し、溶液内の脱空気を行う。バブリングは測定中継続する。
- ii) 必要な場合は、溶液を所定温度まで加熱する。
- iii) ガス拡散電極部に測定用ガス（窒素ガス、水素ガス、酸素ガス、空気など）を導入する。ガス流入はテフロン底板の最下部、ガス流出は同横部にチューブを接続して行う。
- iv) ガス流量は、フローメーターなどでコントロールする ($50 \text{ ml min}^{-1} \sim 100 \text{ ml min}^{-1}$ 位が望ましい)。



(写真 5)

- 2. 分極曲線測定（測定内容は、評価したい触媒や電解質膜など、状況に応じ選択します）
 - i) テフロン蓋の上部にある対極、参照電極、及びガス拡散電極部にある試験電極のリードにポテンショスタットの各端子を接続する。
 - ii) Blank のデータを得るため、最初にガス拡散電極部に N_2 ガスを 15 分位流通させる。
 - iii) ガス拡散電極部への流通ガスは N_2 ガスのまま、自然電位の測定を行う（10～15 分位）。

- iv) 触媒の清浄化、及び酸化還元挙動の把握のため Cyclic voltammetry (CV) 測定を行う (※走引電位幅及び走査速度は測定ガス条件や触媒によって異なるが、Pt 触媒の場合は $0.05 \sim 1.0 \text{ V vs. RHE}$ 、走査速度 $50 \text{ mV sec}^{-1} \sim 100 \text{ mV sec}^{-1}$ 位が適当)。サイクル数は、50 cycle 程度、サイクル時間は 15~30 分程度。
- v) Linear sweep voltammetry (LSV) 測定を行う。例えば、 $0.05 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V vs. RHE}$ の電位範囲を走査速度 $1 \sim 5 \text{ mV sec}^{-1}$ で 1 回スキャンする。
- vi) 所定時間定電位電解を行う。電位は、例えば水素極条件で測定の場合、 0.05 V vs. RHE で 1 時間、酸素極条件で測定の場合、 0.7 V vs. RHE で 1 時間など。
- vii) ガス拡散電極部への流通ガスを測定用ガス (水素ガス、酸素ガスなど) に切り替え、15 分以上待つ。
- viii) 測定用ガス流通のまま、上記 iii)~vii) の測定を行う。
- ix) 測定用ガスを水素ガスから酸素ガスに、あるいはその逆に切り替える場合は、必ずその間に N_2 ガスを少なくとも 15 分流通させて以前のガスを完全に置換した後、次のガスを導入し測定を行う。
- x) 全測定完了後、流通ガスを N_2 ガスにして 15 分流通させ、終了する。溶液を加熱した場合は、室温まで下がるのを待つ。