

ホットプレス一体型燃料電池試験装置概要

2021 年

(株) つくば燃料電池研究所

概 要

本概要では、燃料電池のモデル試験機として燃料極、空気極における水素酸化反応、酸素還元反応を一体として電流・電位曲線などによる反応解析を行うための試験装置について説明します。実際の電池に近い環境において、触媒材料開発、触媒耐久性試験、電解質膜開発、ガス拡散電極評価に役立つ試験を、短時間、低コスト、省スペースで実現することができ、関連した材料開発に最も適した試験法といえます。

本装置は、流路を有する単セル試験機としては世界最小クラスの電極面積 (2cm^2) を有し、種々の工夫がなされています (実用新案「実願 2019-4254」) その特長は、以下のようになります。

- (1) ホットプレスと一体化した燃料電池試験装置であり、設備の大幅な簡略化とコスト低減を実現。
- (2) ホットプレスとして $1,000\text{kgf}$ まで荷重でき、電極面積 2cm^2 の膜・電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) 作製が可能。
- (3) 回転ハンドルで荷重をかけ、圧力センサーによる正確な読み取りが可能。そのため、ホットプレス操作のばらつきが小さい。
- (4) 単セル試験装置として、ボルトによるセルの締め付けを行わないため、アセンブルが容易。また、MEA 締結圧の設定が正確、かつ均一な締め付けが保証される。
- (5) カセット交換式のガス流路を設定、自由な流路設計が可能。
- (6) アノード、カソード独立に温度設定可能。
- (7) 電極面積が小さいため、少量の材料 (触媒、ポリマー電解質膜など) で試験できる。
- (8) 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可能)。
- (9) 装置全体が小型で 1 つのラックに収まるため、容易に移動できる。

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、通常は数 mA cm^{-2} 程度の電流密度での測定であるため、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で、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、単セルでは実際にガスを流通させた条件で反応させているため、大電流での測定を可能にし、触媒や電解質膜の性能評価のみならずガス拡散層 (GDL) やガス流路の違い

による発電性能の評価に適しています。更に本装置では、小型であるという特長を有し、「一人一台」のラボ試験器として最適の試験機を提供します。

最後に本装置においては、電極発電部がカセット式で自由に設計・交換可能であるという利点から、他の液体燃料電池やガス反応装置（CO₂の電気化学還元システムなど）にも転用可能で、応用範囲の広い試験装置ということが出来ます。

装置仕様

1. 試験電極面積： 標準で 2 cm² (1.4cm×1.4cm)
2. 反応ガス導入部分： 6×8cm
カーボンブロックに埋め込まれたカセット式流路
3. MEA 構成： アノードガス拡散層 (GDL) 及び触媒、電荷質膜、カソードガス拡散層 (GDL) 及び触媒
4. 参照電極： 水素電極 (RHE)
5. セル温度： 90℃まで、アノード、カソード設定
6. 加湿器 (オプション)： ガス導入管、排出管、温度センサー及びヒーター、温度調節器 (80℃まで)、アノードガス、カソードガス独立

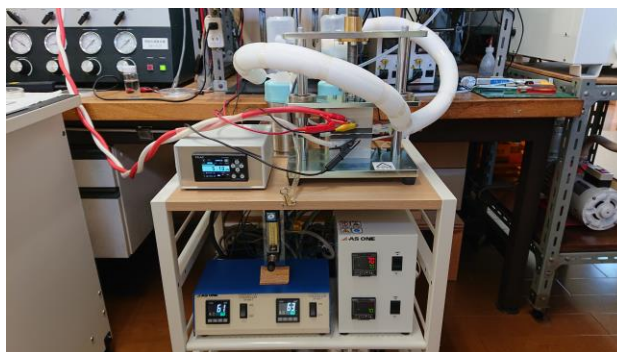


図 1 ホットプレス一体型燃料電池試験装置外観。ホットプレス上部ヒーターにアノード端子、下部ヒーターにカソード端子が接続されている。

単セル試験法

1. MEA 作製

触媒インク作製

- i) 触媒 (燃料電池では Pt/C などが用いられる)、イオノマー、溶媒を、一例として次のような割合でガラス瓶などに秤量する。なお、Ionomer to carbon ratio (I/C) が I/C = 0.6~1.0 の範囲になるのが良いとされている*1,2。なお、下記 Pt/C を除いた「触媒インク作製用原液」(Ionomer 割合 3wt%、添加剤含む) を別途注文可能。
 - ・ Pt/C サンプル 0.03g
 - ・ イオノマー溶液 (5wt% Nafion solution, 20wt% H₂O) 0.5g
 - ・ 溶媒 (2-propanol など) : 0.35g
 - ・ その他、添加剤少量
- ii) ガラス瓶を密封し、スターラー攪拌、超音波攪拌などの方法で十分に攪拌し、触媒インクを得る。

GDL 作製

- i) カーボンペーパー、カーボンクロスなど、ポーラスカーボン層 GDL となる材料（例として、Toray Carbon Paper TGP-H-090, 0.3mm 厚）を 1.4cm×1.4cm 角に切り取り、アセトンなどの溶媒で洗浄する。
- ii) 注 1 の方法に従って、ポーラスカーボン GDL を撥水化及び熱処理する。
- iii) GDL サンプルは使用までデシケーター中で保存する。

ホットプレスによる MEA 作製

- i) MEA の中心部分である高分子電解質膜（例として、Nafion 膜など）を注 2 の手順で清浄化する。
- ii) MEA はアノード GDL/アノード触媒層/高分子電解質膜/カソード触媒層/カソード GDL からなる。作製には、CCS (catalyst coated substrates)法と CCM (catalyst coated membrane)法とがある。
- iii) 前者の方法は、GDL 表面に触媒インクをロール法、スクリーン印刷法などにより塗布、乾燥後高分子電解質膜にホットプレスする方法である。
- iv) 後者の方法は、触媒インクを Teflon シートなどの耐熱性シートに塗布、乾燥したものを高分子電解質膜にホットプレスする方法であり、Decal transfer 法と呼ばれる。ここでは最小の電極面積という利点を生かし開発された「簡易 decal 法」により CCM を作製する。
- v) 触媒 (Pt/C など) を「触媒インク作製用原液」と混合する。その際、I/C 比が 0.6 ~1.0 になるように混合・攪拌し、触媒インクを作製する。
- vi) 触媒インクを乾燥用ホルダー（注 3）に必要量滴下し、密閉容器中で乾燥する。
- vii) 触媒層を高分子電解質膜両面に 130°C、12kg cm⁻²、3 分間の条件でホットプレスにより圧着する。
- viii) その外側両面からアノード、カソード GDL を 135°C、100 kg cm⁻²、3 分間の条件でホットプレスにより圧着し MEA を完成する。

2. 単セル構成

カーボンブロック及び流路設置

- i) ホットプレス一体型燃料電池試験装置（以下、HPFC と略記）のアノード側及びカソード側カーボンブロックに、それぞれカセット式ガス流路を設置する。アノード、カソード異なった流路配置も可能。カセットはカーボンブロックの凹みにまっすぐに挿入し、無理な角度で押し込まないこと。なお、カセットを取

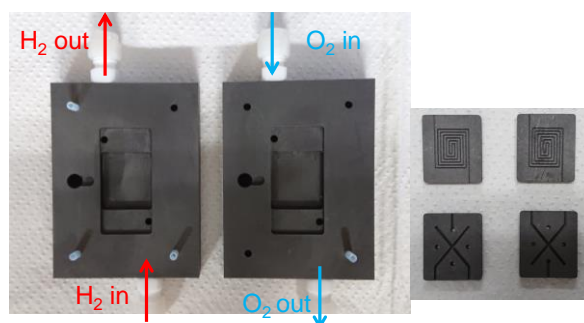


図 2 アノード及びカソードカーボンブロックとカセットはめ込み式ガス流路(渦巻き式流路とフラクタル流路)。

- り出すときは、セロテープなどを貼り付けてゆっくり上に引き上げるようにして外す。
- ii) MEA を電極部分の大きさ(1.4cm×1.4cm)の窓が開いたテフロンスペーサーで挟み、上記アノード側及びカソード側カーボンブロック間に挟み込み固定する。なお、テフロンスペーサー厚さは、GDL層の厚さの6割くらいが適当(0.3mm厚カーボンペーパーの場合は0.18mm)。
- iii) カーボンブロックを HPFC に設置する。この際、アノード(水素極)側は必ずプレス機の上側にする。その後、プレス圧4kN(約400kg)で固定する。

配管及び電気端子接続

- i) 加湿器に純水を満たし、アノード側及びカソード側カーボンブロックに、加湿器出口からの水素ガス、酸素(または空気)ガス配管を接続する。
- ii) アノード側及びカソード側ヒーターに、電子負荷器またはポテンショスタットの端子を接続する。この際、アノード(水素極)側は必ずアース端子を接続し(ポテンショスタットではW黒+R2青端子)、カソード側(酸素極側)にC対極+R1緑端子を接続する(注3)。
- iii) アノードガス、カソードガスともN₂を約30分間流通した後停止する。プレス圧4kNのまま一夜放置する。

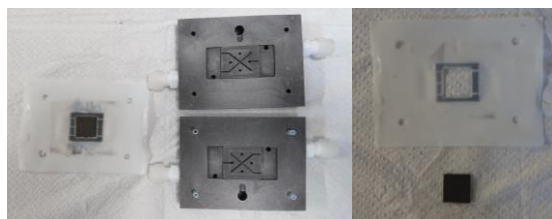
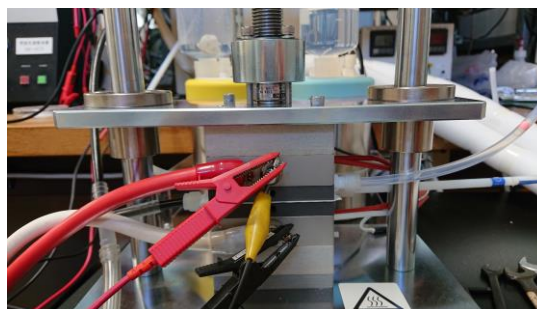


図3 上段写真：上部ヒーターに接続したアノード端子(マイナス側赤色)、及び下部ヒーターに接続したカソード端子(プラス側黒色)。下段写真：上下カーボンブロックにはめ込んだガス流路(フラクタル流路)、及びテフロンスペーサーとMEA。

3. 分極曲線測定(温度は一例。測定内容は、評価したい項目に応じ選択します))

加湿器及び単セル準備

- i) 加湿器の温度を60°Cに設定、N₂ガスを流しながら昇温する。
- ii) 加湿器が所定の温度に達したら、HPFCのセル温度を70°Cに設定しN₂ガスを流しながら昇温する。このとき、HPFC締め付け圧が4kNから5kN付近にまで上昇するので、締め付けを緩め4kNに調整する。
- iii) セル温度が所定の温度に達したら、アノードガスをH₂に、カソードガスをO₂(または空気)に切り替え、安定した開回路電圧(OCV)になるのを待つ。
- iv) 電子負荷器またはポテンショスタットを始動し、所定のルーチンで分極測定を行う。

v) 全測定完了後、流通ガスを N₂ ガスにして 15 分流通させ、終了する。

注1 ポーラスカーボン GDL の撥水化処理

- 1) Polytetrafluoroethylene (PTFE) colloid (例として、ダイキン工業(株) POLYFLON PTFE) の原液 1 : 純水 3 の割合で混合し、PTFE エマルジョン液を作製する。
これを少量ずつシャーレなどの容器に移し準備する。
- 2) あらかじめ所定の大きさに切り出し秤量したポーラスカーボン層を、上記エマルジョン液に 30 秒間浸せきした後、取り出し白熱灯下で乾燥する。
- 3) マップル炉に入れ、空气中 350°C で 30 分熱処理する。
- 4) 冷却後秤量し、GDL 面積当たり PTFE 量を計算する (約 3mg(PTFE)cm⁻² が標準)。

注2 Nafion 膜など、PEM (Proton exchange membrane) の清浄化処理

- 1) 2% H₂O₂ 水 (30% H₂O₂ 水を 15 倍に希釈)、1M H₂SO₄ 溶液 (Conc. H₂SO₄ 14ml を 500ml に希釈) を準備する。
- 2) 例として Nafion 膜を 4cm×4cm 角に切り取る。
- 3) ビーカーに処理する膜をとり、80°C の純水 → 80°C の 2% H₂O₂ 水 → 80°C の純水 → 80°C の 1M H₂SO₄ → 80°C の純水中で各 1 時間加熱処理し、冷却後純水中に保存する。

注3 ホットプレス機の温度コントローラは、プレス機上部ヒーターと下部ヒーターが独立に制御されており、プレス機上部ヒーターがアース側に、下部ヒーターが電氣的浮遊状態になっています。一方、ポテンシオスタット W 黒端子はアースになっているため、プレス機上部ヒーター側に接続します。この際、極性を間違えないようにして下さい。電子負荷器を用いる場合は、通常マイナス端子側 (水素極側) がアースになっているため、同様にマイナス端子をプレス機上部ヒーターに接続して下さい。電子機器のアース側を確認するため、テスターを用いて機器のアース端子と導通している側がアース側であることを確認して下さい。

文献

1. H.A. Gasteiger et al. *Applied Catalysts B: Environmental* **56** (2005) 9.
2. M.S. Wilson et al. *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 1.