

燃料電池等触媒評価

2021 年
(株) つくば燃料電池研究所

概 要

燃料電池等では、反応ガス、電解質、固体電極からなる「気・液・固」三相界面における反応速度を最大限に維持し、高発電性能を得ることが重要となってきます。それを実現するためには、高性能電極触媒の開発が 1 つの課題となります。ここでは界面電気化学の計測技術を用いて、それら電極触媒の性能を評価することを提案します。

1 つは、回転電極、回転リングディスク電極と呼ばれる手法で、これは触媒となる材料をグラファイト材料など不活性な固体電極に担持し、酸性あるいはアルカリ性溶液中で反応物質の拡散輸送をコントロールしながら電極電位対電流関係を計測し解析するものです。

他の 1 つは、触媒となる材料を用いて直接に燃料電池のモデル反応系における挙動を計測・解析するものです。

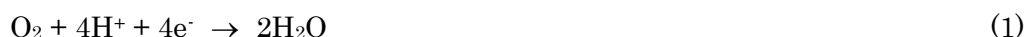
前者では mg 単位のごく少量の触媒を用いて評価するため、触媒開発の初期段階におけるスクリーニングを目的とした研究に適しています。

一方後者では、より実際の環境に近い燃料電池のモデル系を用いての評価となります。そのため、スクリーニングを経て絞り込まれた、有力候補触媒の評価に適しています。触媒量は、カーボン粉末担持状態で 30mg 以上必要です。

回転リング・ディスク電極法

ここでは、燃料電池の空気極（酸素極）を念頭に置いて、酸素還元反応（Oxygen reduction reaction, ORR）の触媒性能評価法として用いられる、回転リング・ディスク電極法（Rotating ring-disk electrode, RRDE）について概説します。詳細については、文献 1 を参照されることをお勧めします。

酸素還元反応は、酸性条件下では



と表される反応で、実験系では硫酸などの酸性溶液中に酸素ガスを吹き込んで飽和させ（溶存酸素）、これを陰極（電子 e^- を与えるカソード）上において還元反応させる際に流れる電流として測定します。その際、反応の駆動力は陰極に与えた電位の指数関数として与えられます。通常反応を解析する際には、反応系の温度や圧力を変えて駆動力を規制するのに対し、電気化学測定では電位を規制することで簡単に行えるのが大きな利点となります。

測定はポテンシostatと呼ばれる装置を使って行い、基準となる電極に対して与えられた陰極の電位において、対極との間に流れる電流値を記録します（電位・電流曲線）。近年ではすべて自動化された装置で測定、解析が行われます。電流値は測定溶液中の溶存

酸素が陰極表面まで移動し到達するまでの流動・拡散条件などに影響されるため、これをコントロールする目的で回転電極や回転リング・ディスク電極などが用いられます。

写真 1 には回転リング・ディスク電極装置を示します。ポテンショスタット、電位印可装置、回転リング・ディスク電極装置、コントローラなどからなっています。電位や回転数を印可する手順に従って様々な解析が可能ですが、酸素還元反応に対してなされる評価は、電位・電流曲線や酸素還元収率 (%H₂O) の測定が広く行われています。



写真 1 回転リング・ディスク電極装置

測定項目の一例

1. 触媒サンプル量：1mg 以上
2. 温度：室温、または設定温度
3. 測定溶液：H₂SO₄水溶液
4. 使用するガス：O₂及びN₂
5. 測定項目：サイクリックボルタメトリー (CV)、電位・電流曲線 (LSV)、4電子還元収率 (%H₂O)、劣化促進試験など
6. 測定結果を踏まえたレポート

なお触媒については、(1) 粉末の状態 (例えばカーボン粉末に担持された ORR 触媒) で測定依頼を受ける他、(2) あらかじめ用意された RRDE 用小型電極 (注 1) に依頼者側が担持したものを引き受けることも可能です。

小型単セルを用いた燃料電池運転評価

実際の燃料電池におけると同様な条件で材料評価を行うのに適した方法です。写真 2 には、測定に使用する小型単セル試験装置を示します。所定の締め付け圧 (通常 2 kNcm⁻²) で膜・電極接合体 (MEA) を試験装置に装着し、加湿器を通した水素、酸素 (または空気) ガスを導入しながら所定の温度で燃料電池運転を行います。測定には電子負荷器を用いた自動運転プログラムを使用します。

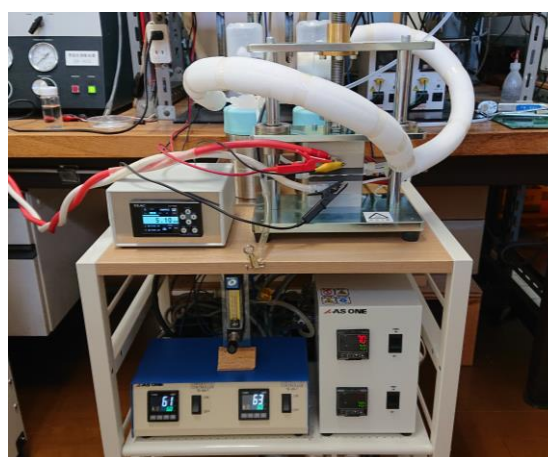


写真 2 小型燃料電池試験装置

測定項目の一例

1. サンプル：電極面積 1.4cm × 1.4cm (2cm²) の MEA

2. 加湿器： 80℃まで
3. セル温度： 80℃まで
4. 使用するガス： H₂、O₂及びN₂
5. 測定項目： サイクリックボルタメトリー (CV)、分極曲線 (Ohm 抵抗補正)、経時劣化試験など
6. 測定結果を踏まえたレポート

なお MEA については、(1) 粉末の状態 (例えばカーボン粉末に担持された ORR 触媒、30mg 程度) で測定依頼を受ける他、(2) 依頼者側が MEA を作製したものを引き受けることも可能です。

上記以外に、GDL 及び触媒層の面積 2cm×2cm (電極面積 4cm²) の MEA 測定にも対応可能です。

注1) 小型 RRDE

小型回転リング・ディスク電極は、図1のような構造になっており、測定依頼者が(A)の中心部 (グラシーカーボン製ディスク) に触媒を担持した後、キャップを被せて送付していただくものです。なお、白金製リング部は、キャップ(B)で保護されています。

測定者は(A)の部分を取り出して、回転リング・ディスク電極装置に装着し、電気化学測定、解析を行います。

図1のセットは、依頼者が購入、保持することもできます。

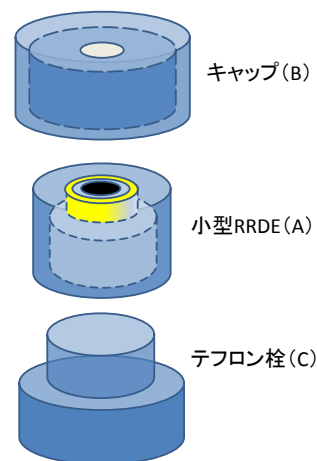


図1 小型回転リング・ディスク電極装置

注2) MEA について

MEA はアノード (水素極) 側ガス拡散層 (GDL) /アノード触媒/固体高分子膜/カソード触媒/カソード (酸素極) 側ガス拡散層 (GDL) からなっています。サイズは、GDL 及び触媒層の面積 1.4cm×1.4cm (電極面積 2cm²)、高分子電解質膜サイズは 4cm×4cm 必要です。

文献

1. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, NY (2001).