

対流ボルタンメトリーRDE と RRDE 測定法の基礎と応用

ビー・イー・エス (株) アプリケーションサポート課

沈 憚

1. はじめに

電気化学反応は、溶液中の化学種の輸送過程と電極上における電荷移動過程を伴う不均一反応です。電気化学反応を理論的に検討するために、電極上への電解活性物質の輸送現象を正確に知ることができなければなりません。回転ディスク電極 (Rotating Disk Electrode, RDE) 法はディスク電極を回転させることによって、安定した溶液バルクから電極表面への対流が得られ、物質移動速度を制御し、電極反応活性 (電荷移動過程) を再現性よく定量的に解析できる¹⁾ 方法の一つです。RDE測定法はLevich²⁾によって理論式が提出され、また実験によっても実証されて、現在では固体電極上での電気化学反応の研究に広く利用されています。

回転リング・ディスク電極 (Rotating Ring Disk Electrodes, RRDE) 法はRDEをさらに進めたものです。ディスク電極のまわりに、円の中心を同一にしてリング電極が囲み、両者の間には絶縁体で覆った電極です。電気化学測定中、リング電極とディスク電極を併用することによって、さらに反応中間体等の検出も可能となり、詳細な反応機構が解析できます³⁾。今回、LevichとKoutecky-Levich理論式の算出法や解析法の説明を省略し、主に実験部分に重点を置いて、RDEとRRDE測定に使われる装置、RDEとRRDEの基本的な実験測定法を紹介します。また拡散限界電流のデータ取得法、LevichプロットとKoutecky-Levichプロットの作成、そして最後にRRDEによる燃料電池研究例などについて簡潔に紹介します。皆様の実験研究に役立てば幸いです。

2. RRDE-3A 回転電極装置について

対流ボルタンメトリー (RDE,RRDE) 測定の特徴は作用電極を回転しながら電気化学測定を行うことです。物質移動速度を再現性よく制御するために、電気化学測定の際に、電極を安定に一定速度で回転させることはとても重要です。そこで弊社の製品 RRDE-3A 電極回転装置 (Fig. 1) はこの様な安定した回転ができる装置です。Fig. 1 左上の RDE を RRDE-3A 電極回転装置に装着すると、電極回転しながらディスク電極における電気化学反応測定が行えます。そして左下の RRDE 電極を RRDE-3A 電極回転装置に装着すると回転リング・ディスク電極 RRDE 測定ができます。つまり電極回転装置 RRDE-3A 一台で RDE と RRDE の2つの測定ができます。RRDE-3A 回転電極装置は 100~8,000 回/分 (rpm) 回転速度範囲で正確に回転でき、電極部と回転シャフトの接続部分が精密に作られ、回転中電極のブレなどのノイズを最小限に抑えられます。

RRDE-3A は通常の回転機能以外に、モーターの部分が反転できますので、専用のアクリル筒を用いると



Fig.1 RRDE-3A は RDE と RRDE 測定の両方できる



Fig.2 RRDE-3A スピンコート機能

スピコーティングが簡単に行え、電極触媒の修飾等には便利です(Fig. 2)。またセルを上下移動できるサポートプレートが設置してありますので、当社のセルに限らず他のセルの使用も可能となります。そしてガスパージ機能が付いており、パージ時間のマニュアル制御はもちろん、電気化学アナライザー（モデル 2323, ALS）による自動制御も行えます。

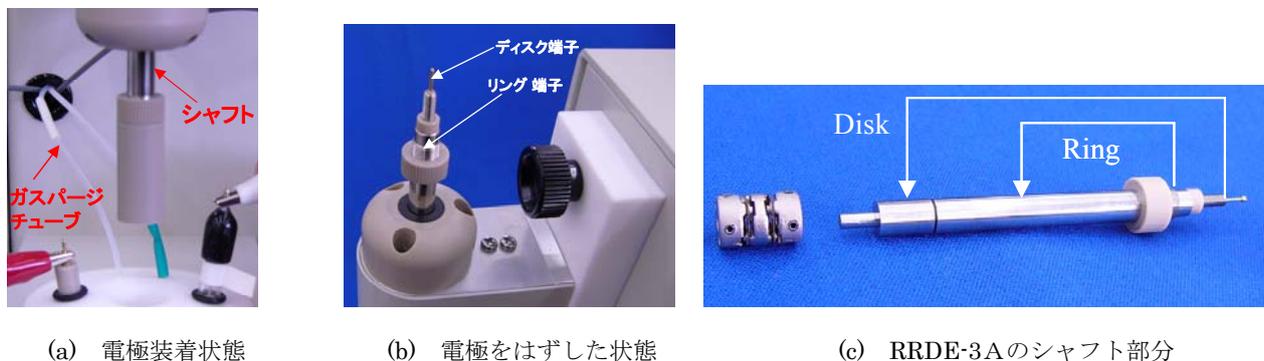


Fig.3 回転電極の電極とシャフトの構成

回転中の電極とポテンシostatの電気的なコンタクトは、回転シャフトに固定したカーボンブラシを通して行います。Fig.3 (a)は電極を装着した状態です。電極は簡単に取り外しができます。Fig.3 (b)はシャフトの先端部分には絶縁体としてPEEKが取り付けられています。ディスク端子はディスク電極に接触して、ディスク電流がシャフト軸中心から電流を計測します。Fig.3 (c)に示すように、リング端子はリング電極に接続し、電流はFig.3(c)のシャフトの中心部分を流れます。さらに Fig.4 に示すように、二対のカーボンブラシはシャフトの上下部分に接触し、回転中のリングとディスク電極電流はポテンシostatで計測されます。ノイズが大きくなった場合、カーボンブラシが摩耗した可能性があり、その時はカーボンブラシを確認し、磨耗していれば交換して下さい。

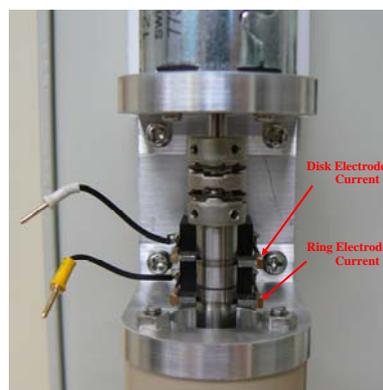


Fig.4 シャフトとカーボンブラシ

3. 回転ディスク電極 (RDE, Rotating Disk Electrode) 測定法

3.1 RDE の特徴と RDE 測定に必要な装置と器具

[RDE の特徴]

電極を回転させると、電極に接した溶液は遠心力により Fig. 5 の点線のように電極表面に沿って移動し、その分の溶液が電極表面に垂直方向から供給され、表面付近で一定の対流が発生します。電極と共に回転する薄層が電極表面に存在するため、溶液の移動速度は電極表面から距離Yに対して Fig. 5 に示すように分布します。溶液の対流は回転数が高いほど速く、その結果、拡散層が薄くなり、拡散速度が上昇します。すなわち反応物と生成物の拡散速度は電

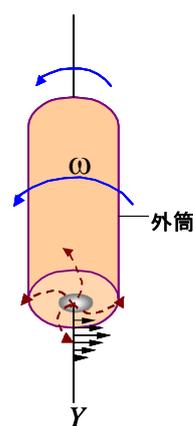


Fig.5 回転ディスク電極の近傍の溶液対流の様子 (イメージ図)。曲線は電極の回転によって生じる溶液の流れ方向を示す。

極回転数で制御できます。

通常の固定電極を用いた測定法、例えばサイクリックボルタンメトリー(CV)では物質の拡散過程と電荷移動過程を解析するために、電位掃引速度 v を変化させます。電位掃引速度の変化によりピーク電流の差が見られます。RDEの特徴の一つは、電極近傍における物質の濃度勾配の時間的变化が最も小さくなり、一般的には電流が時間に依存せず一定値となります。RDEでは、ある v の値(系によって異なりますが、通常数十mV/s)以下では電流値は v に依存せず、正掃引と負掃引間のヒステリシスもほとんど見られません。RDEで得られた電流-電圧曲線は**対流ボルタモグラム** (Hydrodynamic voltammogram) と呼ばれます。

[RDE 測定に必要な装置と器具]

RDE 測定に必要な装置と器具は次のようになります。

a) ポテンショスタット (例えばモデル 2323 バイポテンショスタット, ALS600D シリーズ, ALS700D シリーズなど)、b) ポテンショスタット制御用パソコン (一般に Windows PC)、c) 対極 (Pt 巻線または Pt 薄板リング)、d) 参照電極 (測定系に合わせて選ぶ)、e) 回転ディスク作用電極 (当社の RDE 電極或は RRDE 電極のディスク電極部分だけ)、f) RDE 用セル、g) 回転電極装置 (例えば RRDE-3A)。a)~d) はサイクリックボルタンメトリー等、通常の電気化学測定で用いるものと同じです。e) と g) は RDE 特有な装置と器具です。

3.2 電子移動が速い系[$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$]の実験

電極表面で起きる電子移動速度が反応物質の拡散速度よりも十分に速い反応系を可逆 (reversible) 系と呼びます。ここでは



の反応例を紹介します。一般的に、可逆系RDE測定で**反応物質の拡散係数D**、**可逆半波電位 $E_{1/2}$** 、**反応電子数n**などを求めることができます。

[電解質溶液の準備]

2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む0.5 M KNO_3 水溶液を作成します。できるだけ純度の高い試薬を純水 (ナノピュアまたは蒸留水) に溶解します。反応物質 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の濃度は正確に調製します。もし測定が長時間に及ぶような実験系では、支持電解質溶液を文献の方法により前電解して下さい⁴⁾。

[回転ディスク電極のセット]

- 電極表面をアルミナで研磨し、純水でよく洗浄します。
- 電極はシャフトに装着します。
- 手でシャフトを回して、電極が偏心のないように表面が水平に回転しているかを確認します。
- モーターを 500 から 5000 rpm 回転させ、ブレがないことを確認します。

[RDE セル]

- ガラスセル本体と Pt 対極を洗浄し、純水でよく濯ぎます。少量の電解液で濯いだ後、所定位置まで電解質溶液を入れます。
- 予め純水で濯いだ参照電極 (Fig. 6) をセットします。
- 作用電極を溶液に浸し、乱流を起こさないように、適切な高さで RDE セルカバーの中心位置になるように調節します。
- 窒素ガスをバブリング (約 20-30 分) して、溶存酸素を除去します。(RRDE-3A を使う場合はページ時間はマニュアルまたはリモート制御できます。) 測定開始前には忘れずに窒素ガスを最小流量に調節します。



Fig.6 RRDE-3A のセル設定

[電極回転装置とポテンシostatの接続と設定]

回転電極装置とポテンシostatの各リード線を繋いで、参照電極(Ag/AgCl)とカウンター電極のリード線を繋ぎます。以上の準備が終われば、参照電極の液絡部およびディスク電極表面に気泡がないことを確認します。

[RDE 電極の CV 測定]

装置の設定完了後、電源をオンにして、パソコン画面のDY2300 ソフトを立ち上げます。CV 測定を制御します。掃引速度を 25, 10, 5 mV/s に変えて、CV を記録します。

[CVの判定]

Fig. 7に得られたCV図を示します。可逆系のCVには次の特徴があります。a) 電流がピークを示す電位は掃引速度に依存しない、b) アノードピーク電位とカソードピーク電位の差は25°Cで59 mV/n (nは反応電子数、この実験ではn=1) となり、c) ピーク電流値が掃引速度の1/2乗に比例します。Fig. 7のCVはこの条件をほぼ満たしているため、電極表面状態や測定系は正常と判断できます。電極が汚れている兆候が見られたら、電気化学クリーニングを行い、それでもだめな場合、溶液を交換して同様の操作をします。もし同上の条件と大幅に異なる場合は、先を急がずに電極研磨や溶液調製に立ち戻る方が近道かもしれません。

[対流ボルタモグラムの測定]

- a) LSV テクニックを選択して、初期電位を 0.6V 最終電位を-0.1V に設定し掃引速度を 10mV/s に設定します。
- b) RRDE-3A の電極回転制で電極を例えば 500 rpm 回転させ、定常回転を確認します。



Fig. 7 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ の CV 図。掃引速度 25, 10, 5 mV/s vs. Ag/AgCl.

- c) LSV 電位負掃引 (0.6V ~ -0.1V) からボルタモグラムの記録する。回転速度を変化させ (例えば 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 rpm)、LSV ボルタモグラムの記録します。

[データ解析—Levich プロット]

Fig. 8 に得られた対流ボルタモグラムの示します。十分にカソード分極すると (この場合 $E < 0$ V)、拡散限界電流 i_L (Diffusion-limited current または Limiting current) が観測されます。 i_L は次の Levich 式に示されるように、電極回転速度の平方根 ($\omega^{1/2}$) に比例します。

$$i_L = 0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^* \quad (2)$$

ここで F はファラデー定数 96,485 (C/mol)、 A は電極表面

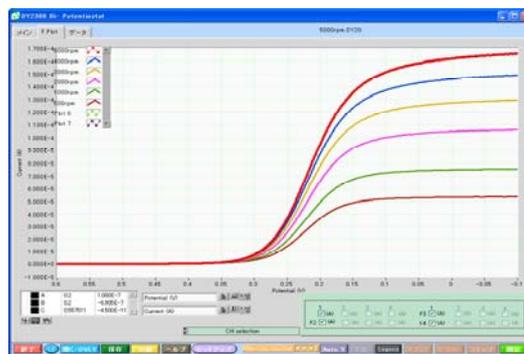


Fig. 8 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ を含む 0.1M KNO_3 水溶液中で、Au-RDE ($r=0.15$ mm) 電極の対流ボルタモグラム

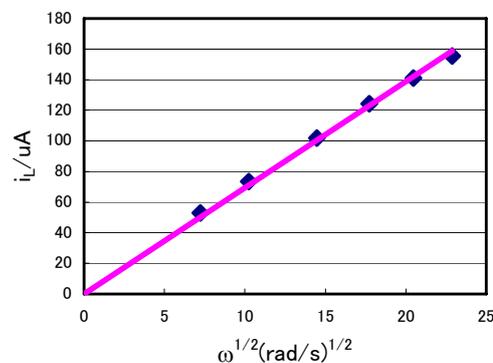


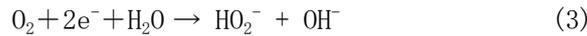
Fig. 9 測定データの限界拡散電流の Levich プロット

積 (cm^2)、 D は反応物質の拡散係数 (cm^2/s)、 ω は電極回転の角速度 (rad/s)、 ν は溶液の動粘度 (cm^2/s)、 C^* は反応物質のバルク濃度 (mol/cm^3) です。回転の角速度 ω (rad/s)は回転数 f (rpm)と $\omega = 2\pi f/60$ の関係にあります。

各回転速度での i_L を $\omega^{1/2}$ に対してプロットすると、原点を通る直線 (Levichプロット) Fig.9 が得られ、この勾配から拡散係数 D や反応電子数 n の値などが求められます。もし溶液の動粘度として 25°C の純水の値 $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、反応電子数 $n=1$ 、 $C = 2 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 、 $A = 0.1256 \text{ cm}^2$ などを式(5)に代入すると、直線の傾きから $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の拡散係数 $D = 7.43 \times 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$ が得られます。尚、先行または後続化学反応を伴う場合、直線からずれてしまいます。

3.3 電子移動が遅い系(酸素還元)の実験

電極表面で起こる電子移動が遅い反応系を非可逆(irreversible)系と呼びます (逆反応が起こらないと言う意味ではありません)。ここではアルカリ溶液中の溶存酸素の還元反応



の反応を例としてとりあげます。非可逆系の RDE 測定で得られる情報は活性支配電流 i_k (kinetically-controlled current) と電極触媒の場合 Koutecky-Levich プロットの勾配から触媒反応の電子数 n_{app} が求まります。

$$i_L^{-1} = i_k^{-1} + (0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^*)^{-1} \quad (5)$$

(5) 式は Koutecky-Levich 式と呼ばれる。右辺第一項の i_k^{-1} は活性支配電流であり、回転数には依存しません。第二項は (2) 式の逆数で、回転数に依存した物質移動抵抗を意味します。

[酸素の RDE 測定実験]

Au 作用電極 (d=3 mm、使用前にアルミナで研磨、洗浄、乾燥) を RRDE-3A に装着し、Ag/AgCl 参照電極、Pt 巻線対極と共にセルに入れます。電解質溶液は 1 M NaOH を使用し、酸素 30 分パージすると飽和酸素溶液が得られます。静止下で電位掃引して、電位掃引範囲を決めます ($0.05\text{V} \sim -1.25\text{V}$)。RDE 測定条件：掃引速度を 10 mV/s にして、電極回転しながら、電位負掃引からボルタモグラム (Fig. 10) を記録します。

Fig. 10 の一定電位 (例えば $-0.6, -0.65, -0.7, -1.15, -1.20, -1.25\text{V}$) でそれぞれ電流値の逆数を回転角速度の平方根の逆数 $\omega^{-1/2}$ に対してプロットすると直線関係が得られます (Fig. 11)。これらの勾配から溶存酸素濃度 ($C^* = 1.27 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$)、酸素拡散係数 ($D_{\text{O}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)、溶液の動粘度 ($\nu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$)、電極面積 ($A = 0.125 \text{ cm}^2$)、ファラデー定数 ($F = 96,485 \text{ C/mol}$) を代入すると $-0.6, -0.65, -0.7\text{V}$ では約 2 電子還元で、 $-1.15, -1.20, -1.25\text{V}$ では約 4 電子還元であることが分かりました。

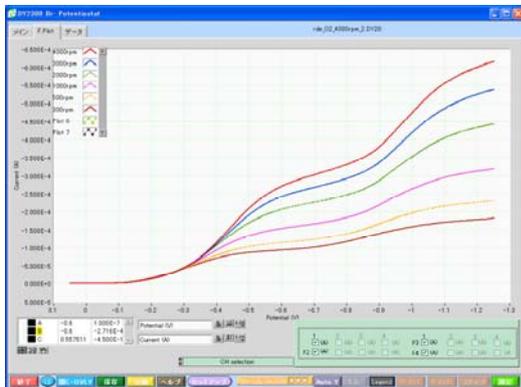


Fig. 10 1 M NaOH 溶液中飽和酸素の RDE 測定。金電極 (直径 3mm) , 電位掃引速度 10mV/s, 回転速度 300, 500, 1000, 2000, 3000, 4000rpm.

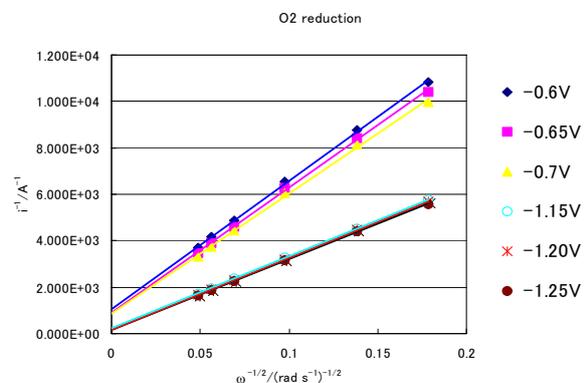


Fig.11 酸素還元測定データの Koutecky-Levich プロット。

4. 回転リング・ディスク電極 (RRDE, Rotating Ring Disk Electrodes) 測定法

4.1 回転リング-ディスク電極RRDEの特徴

回転リング-ディスク電極 (Rotating Ring Disk Electrode, RRDE) はFig. 12に示します。ディスク電極の電位 (E_D) とリング電極の電位 (E_R) は単一の参照電極に対して、デュアルポテンショスタット (モデル2323バイポテンショスタット) を用いて独立に制御します。電極の回転はRRDE-3A電極回転装置に制御され、ディスク電極における電流 (i_D) とリング電極での電流 (i_R) は共有する単一の対極に流れ、電流はRRDE-3A電極回転装置とデュアルポテンショスタットにて記録されます (Fig. 13)。



Fig.12 RRDE-3 電極回転装置用 RRDE 電極



RRDE-3A Electrochemical analyzer

Fig.13 RRDE 測定のための装置

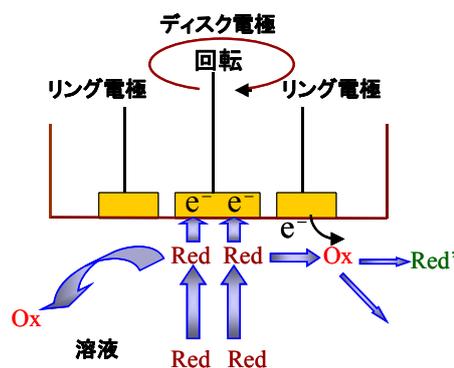


Fig.14 RRDE における電解物質移動

RRDE を回転速度 ω で回転させると、電極表面付近で一定の対流が発生します。電極反応において拡散層の厚みは時間変化せず、定常電流が観測されます。今まで述べた説明はRDEの説明と同じです (可逆系Levich式適用)。RRDE の利点は、Fig. 14に示すように電極に接した溶液は遠心力により、ディスク電極における電解生成物をリング電極に輸送し、リング電極で検出します。ディスク電極における電気化学反応を詳しく解析できます。

RRDE による知見は次のように挙げられます。1) 電極反応生成物及び中間体を敏速に検知できます。2) 競争反応の反応割合を知ることができます。3) 電極反応の速度論パラメーター (例えば、反応電子数、速度定数、透過係数、拡散係数等) をリアルタイムに測定できます。4) 半波電位によって最終生成物や中間体を決定づけることができます。5) 中間体の寿命や後続化学反応の速度定数等を測定できます。6) 反応速度の種々の依存性 (例えば、pH、温度、濃度等) を把握できます。

4.2 RRDE 電極捕捉率の計算と可逆系での RRDE 測定

RRDEを使用して定量的な測定を行うためには、電解に関与する化学種がディスク電極からリングへ輸送される状況を知る必要があります。この代表的なパラメーターは捕捉率 (Collection Efficiency) N です。可逆反応系でディスク電極とリング電極の上でそれぞれ次の反応を考える場合、ディスク電極で生成したRedが発生する時、リング電極はその酸化電位に設定します。流れたRedはリングで捕獲検出され、リング電流 i_R が流れます。しかし、ディスク電極上に生成した一部のRedは輸送の途中で溶液のバルクに逃げるため (Fig. 15)、 $|i_D| > |i_R|$ の関係になります。捕捉率 (N) はリング電流とディスク電流の絶対値の比として定義されます (式 6)。

ディスク電極: $Ox + e^- \rightarrow Red$ (還元反応)

リング電極: $Red - e^- \rightarrow Ox$ (酸化反応)

$$\text{捕捉率 (Collection Efficiency) } N = |i_R| / |i_D| \quad (6)$$

捕捉率は電極形状だけによって決まる定数で、溶液流体の理論的な計算によって、捕捉率は次の式で表されます。

$$N = 1 - F(\alpha/\beta) + \beta^{2/3} [1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \{1 - F[(\alpha/\beta)(1 + \alpha + \beta)]\} \quad (7)$$

$$\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1 \quad (8)$$

$$\beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3 \quad (9)$$

$$F(\theta) = [3^{1/2}/(4\pi)] \ln[(1+\theta^{1/3})/(1+\theta)] + [3/(2\pi)] \arctan [(2\theta^{1/3} - 1)/3^{1/2}] + 1/4 \quad (10)$$

r_1 はディスク電極の半径、 r_2 はリング電極の内半径、 r_3 はリング電極の外半径です。例えば $r_1 = 0.2 \text{ cm}$, $r_2 = 0.25 \text{ cm}$, $r_3 = 0.35 \text{ cm}$ の場合、式(7)から捕捉率 0.424 が得られます。

実際の電極表面の凹凸により、電極の捕捉率は理論値とは必ず一致するとは限りません。実験では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $\text{Br}^- / \text{Br}_3^-$ 、ヒドロキノン・ベンゾキノン、 $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^0 / [\text{Fe}(\text{cp})_2]^+$ (フェロセン) などの可逆反応系を用いて捕捉率を実測します。計算する時、この実際測定値を適用します。

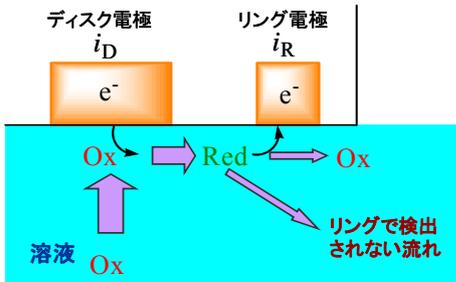


Fig.15 ディスク電極上生成した一部のRedは輸送途中でバルク溶液に逃げていくイメージ図

ここで捕捉率の測定実例を紹介します。RRDE として白金リング-白金ディスク電極 ($r_1 = 0.2 \text{ cm}$, $r_2 = 0.25 \text{ cm}$, $r_3 = 0.35 \text{ cm}$) を用い、 $2 \text{ mmol/L K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む 0.1 mol/L KNO_3 水溶液に浸漬して一定速度 ($\omega = 300, 500, \dots, 5000 \text{ rpm}$) で回転しながら、ディスク電位 E_D を 0.6 V から -0.2 V の範囲で、掃引速度を 10 mV/s として電流-電位曲線を記録しました (RE-1B 参照電極 Ag/AgCl)。リング電位は $E_R = 0.6 \text{ V}$ に設定し、ディスク電極上の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元反応で生成する $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を拡散支配の条件下で酸化しました。Fig. 16に

RRDE-3A 回転電極装置を用いた RRDE 実験結果を示します。

$|i_D|$ と $|i_R|$ の比は、 E_D や ω に関わらず一定でした。捕捉率の平均値 $N = 0.422$ が得られました (Fig. 14)。この値は、 $r_1 \sim r_3$ の値を式 (7) に代入して得られた計算値 (0.424) とほぼ一致します。

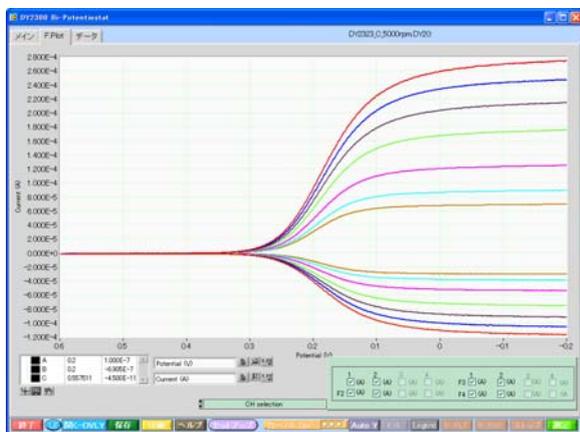


Fig.16 1 mmol/l $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ のリニアースイープボルタモグラム、回転速度 5000, 4000, 3000, 2000, 1000, 500, 300rpm, 作用電極: Pt リング-Pt ディスク電極

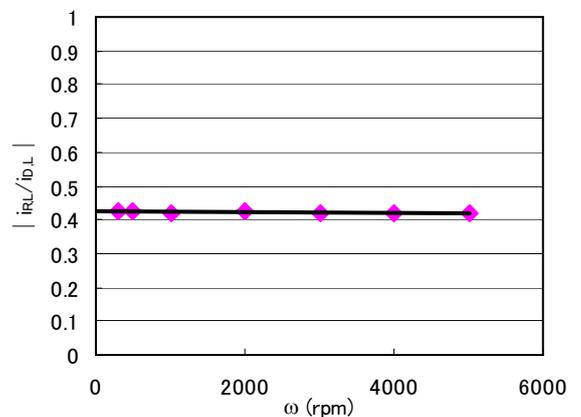


Fig.17 Ptリング-Pt ディスク電極回転速度 ω を変化した $N (= |i_{R,L}| / |i_{D,L}|)$ の実測値

4.3 Ptリング・GCディスク電極を用いた酸素還元反応のRRDE測定実験

Pt リング (ID=5 mm, OD=7 mm)・GC ディスク (D=4 mm)RRDE 電極 (使用前にアルミナで研磨、洗浄) を RRDE-3A に装着し、Ag/AgCl 参照電極, Pt 巻線対極を電解溶液が入っているセルに入れて、取付けます。電解質溶液は 1 M NaOH、酸素 30 分パージで飽和酸素溶液が得られます (パージ時間は RRDE-3A のリモートモードで行う)。静止条件下で電位掃引して、GC 電極 1 M NaOH 溶液中酸素還元電位の電位掃引範囲を決めます (使用する電極材料によって電位範囲が変わります)。RRDE 測定する時、ディスク電極の電位掃引速度を 25 mV/s (実験によって 10, 5 mV/s にすることもありますが) にして、リング電極に生成した過酸化水素イオンを酸化できる電位 0.1V を印加し、電極を回転しながら、電位を負掃引からボルタモグラムを記録します。得られたディスク電極とリング電極のボルタモグラムを見やすいようにそれぞれ Fig. 18(a) と (b) に示しました。

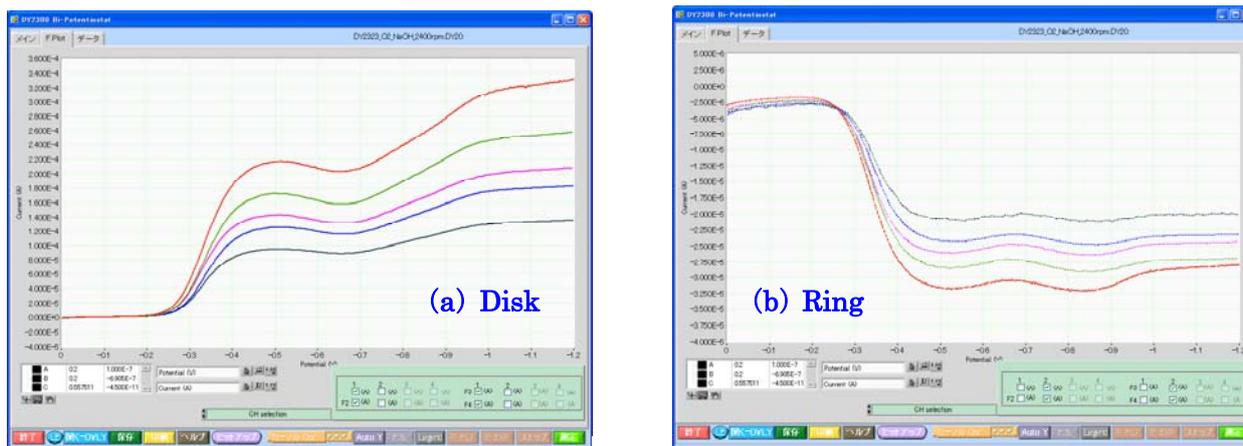
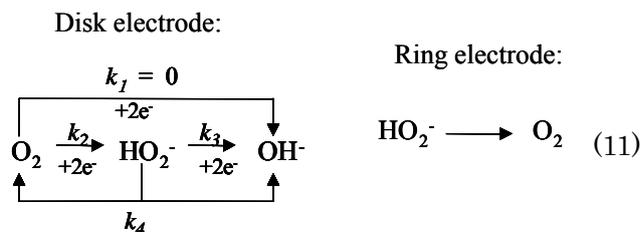


Fig. 18 Pt リング-GC ディスクで 1 M NaOH 溶液中飽和酸素の還元反応。リングの電位は 0.1V vs. Ag/AgCl, ディスク電極の電位掃引速度 : 25mV/s. Pt リング (ID=5mm, OD=7mm) - GC ディスク (D=4mm)。

一般的にカーボン系の電極において、アルカリ溶液中、ディスク電極で起きた反応は右の 11) 式に示す。酸素の二電子反応が起きて (k_2) HO_2^- となり、電位を更に負方向に掃引して行くと、更に 2 電子 (全部で 4 電子) 反応が起きて (k_3) OH^- となり、電流が増えて第二波が見られます。また HO_2^- が分解して O_2 と OH^- になる化学反応も起きます (k_4)。リングでは過酸化水素イオンを十分に酸化



化できる電位 0.1V に設定して、生成した過酸化酸素イオンを酸化して、リング電流で検出します。

Fig. 18(a) ディスク電極電位 -0.5V あたりに対応して、その時の Fig. 18(b) リング電流の第一波に対応して、電流が増えましたが、ディスク電位 -1.0V 付近になるとリング電流が減って行きます。このことから、ディスク電極で生成過酸化水素イオンは更に二電子反応が起きます。生成した過酸化水素イオンの一部が水酸化イオンに還元され、リング電極電流が減って行くことが分ります。つまりリング電極の検出により、ディスク電極反応生成物やメカニズムの解明が行えます。このデータは理想的ではありませんが、文献⁵⁾の報告によると白金リング-エッジ面パイロリティックグラファイト (EPG) 電極を用いると、第二波の反応は全部 4 電子反応まで進んだことが報告されており、 k_2 , k_3 , k_4 についての定量解析も行っています。

4.4 RRDE による燃料電池研究の例

近年、燃料電池研究に関わる酸素の陰極触媒還元反応は注目されています。燃料極および酸素極用の電極触媒に白金または白金合金がよく使われています。燃料電池開発コストを下げるために白金代替触媒に関わる研究が活発です。ここでRRDEを用いた燃料電池研究応用の一例を紹介します⁶⁾。アルカリ溶液中で酸素をディスク電極で還元させる時、4電子或いは2電子還元反応が起きます。2電子還元の間体 HO_2^- は電極回転によってリングの方へ輸送され、リング電極で酸化検出されます。

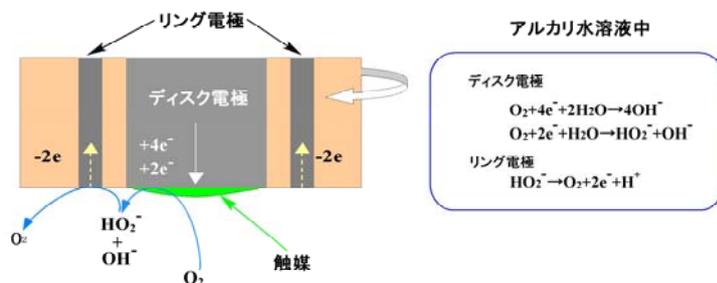


Fig.19 回転リング・ディスク電極(RRDE)でおきる触媒電極反応の模式図

実験方法として白金代替触媒銀-炭化タングステン ($\text{Ag-W}_2\text{C}$) の合成パウダーが用いられ、これらをイソプロパノールに溶かし、RRDEのグラッシーカーボンディスク電極表面に塗布して、乾燥後0.5 wt%のNafion膜でコーティングして修飾触媒を保護します。RRDEのリング電極の方は白金で、捕捉率は0.2です。酸素飽和した1 mol/l KOH水溶液中に、リング電位を0.474Vに設定し、ディスク電極電位を5 mV/sの掃引速度で回転しながら還元側を電位掃引しました。リング電流曲線から $\text{Ag-W}_2\text{C}$ 触媒による酸素還元反応が H_2O_2 発生しない4電子反応とされます。更に電流の逆数 i^{-1} を $\omega^{-1/2}$ をプロットすると、Koutecky-Levich図が得られます[Fig. 20(a)]。その勾配から $\text{Ag-W}_2\text{C}$ 触媒は白金触媒[Fig. 20(b)]と同様に4電子酸素還元触媒であることが確認されました。以上のようにRRDEを用いて $\text{Ag-W}_2\text{C}$ 触媒は優れた酸素還元触媒と評価されました。

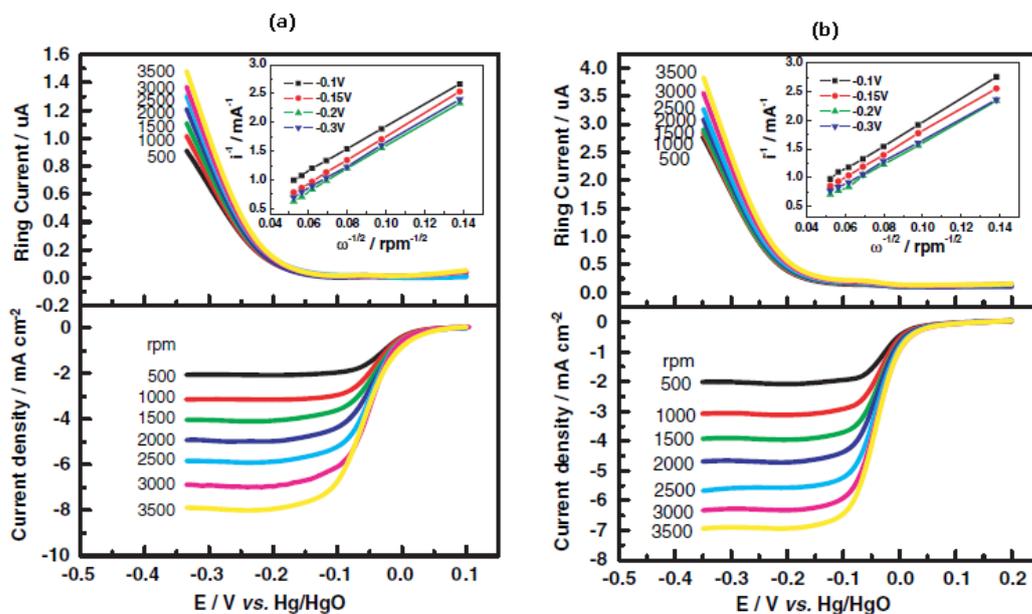


Fig. 20 (a) $\text{Ag-W}_2\text{C}/\text{C}$ (11.43 $\mu\text{g W}_2\text{C} + 11.43 \mu\text{g Ag}$) と(b) Pt/C (22.86 $\mu\text{g Pt}$) 修飾した回転ディスク・リング電極のLSV図 25°C 酸素飽和した 1 mol L⁻¹ KOH溶液、掃引速度 5 mV s⁻¹、回転速度は図中に記載。リング電極電位 0.474V、捕捉率 20%、挿入図は各電位におけるKoutecky-Levichプロットを示す。

5. おわりに

対流ボルタンメトリーRDEとRRDE測定法は電極の回転により電極近傍の電解質の流れを層流にすることで定常電流が得られ、回転速度を変化させることで可逆系および非可逆系などの電気化学反応機構を解析できます。特にRRDEは燃料電池触媒反応、金属や合金の溶解と電析機構の解析、有機電解合成、光化学反応などの広範囲な応用⁷⁻¹⁰⁾に用いられています。対流ボルタンメトリーRDEとRRDEは多くの電気化学情報が得られ、より一層の研究への応用が期待されます。

参考文献

- 1) A.J. bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications 2nd Edition*, Wiley, New York (2001).
- 2) V.G. Levich, “*Physicochemical Hydrodynamics*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1962).
- 3) K. Oyaizu, M. Yuasa et al., *Electrochemistry.*, **74**, 81 (2006).
- 4) 渡辺政廣, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, **53**, 671 (1985).
- 5) C.Paliteiro, A. Hamnett and J.B. Goodenough, *J.Electroanal. Chem.*, **233**, 147 (1987).
- 6) H. Meng, P.K.Shen, *Electrochemistry Communication*, **8**, 588, (2006).
- 7) 逢坂哲彌, 小山 昇, 大坂武男, 電気化学法, 講談社(1989).
- 8) A. Fujishima and K. Honda, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **42**, 213 (1974).
- 9) M. Watanabe and H. Uchida, *Electrochemistry*, **68**, 816 (2000).
- 10) K. Tokuda and T. Ohsaka, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **61**, 193 (1993).