

番号	項目の内容	概要
A1	電解槽の大きさ	別紙
A2	回転電極の電極部の大きさの影響	別紙
A3	回転電極の電極部の研磨方法と洗浄方法	別紙
A4	電解槽の洗浄方法	燃料電池用電極触媒の活性を測定する電気化学測定は測定系内の汚れの影響を強く受けるため、電解槽の清浄度を保つための洗浄は重要である。 洗浄方法としては、日常保全として超純水による煮沸洗浄を実施し、定期的に電解槽を酸洗浄後に超純水による煮沸洗浄、電解質による共洗いを実施していることが多い。酸洗浄の条件として、酸の種類は濃硫酸、濃硝酸、混酸(硫酸+硝酸)、クロム酸混液、酸洗浄の時間は6時間から一晩、洗浄温度は室温から80°Cが挙げられる。酸洗浄後に洗浄で使った酸を除去するために超純水による煮沸洗浄を実施しているが、この煮沸洗浄で用いる超純水の純度は比抵抗やTOCで管理され、基準として比抵抗 = 18.2 MΩ以上、TOC = 4 ppb以下としている例もある。 FCCJの提案するプロトコルでは、2~3週間に1回の洗浄として電解槽や測定用ガラス器具を濃硫酸への一晩全浸漬、毎日の洗浄として中性洗剤(クリーンエース)での洗浄し、各洗浄後、超純水中での煮沸洗浄(酸洗浄後は3時間以上、毎日の洗浄は30分以上)および超純水中での超音波洗浄を測定前に実施するとしている。超純水による洗浄後、電解液による共洗いを3回実施し、測定用の電解液を注ぐとしている。特に超純水中での煮沸洗浄および超音波洗浄が効果的であることが確認されている。中性洗剤の影響は未検討であるが問題なく測定できることは確認されている。 電解槽の洗浄時に対極を付けたまま洗浄することで対極の洗浄を兼ねることもあるが、洗浄で使う酸を超純水で十分に除去することで問題無く使用できる。
A5	対極の材料(白金線、白金板、炭素繊維等)形、洗浄方法	対極は出来るだけ大きな面積を持ち、かつ安定な材料が望ましい。白金系触媒を回転電極で測定する場合は、通常、回転電極に備え付けの白金対極をそのまま用いればよい場合が多いが、低白金触媒の測定に際しては、後述する非白金触媒の場合のような注意が必要となり、白金を胎教して用いないほうがよいこともある。対極そのものが汚れている場合は、測定中に測定系を汚染してしまうことになるので、前もって王水などで洗浄しておくことが望ましい。セルと一体になっており、取り外しが困難な回転電極装置の場合、通常はセルの洗浄時に対極も洗浄されることになる。セル洗浄液としては、濃硫酸のみ、あるいは濃硫酸と濃硝酸を等量混合した混酸を用いる場合が多い。取り外しが容易な装置の場合には、取り外して個別に洗浄することが望ましい。洗浄後は硫酸が残らないように、純水で十分にリンスすることが必要である。非白金触媒の評価に際しては、白金を対極として用いてはならない。作用極の電位を下げて酸素還元させていくとき、対極の電位は逆に上昇し、酸化物で被覆され電解質への白金イオンの溶解が進行する。電解質中に溶け出した白金イオンは容易に作用極に析出し、非白金触媒が白金で被覆されてしまい、非白金触媒でなくなってしまう。非白金触媒の場合には、表面積の大きな炭素繊維を利用するか、炭素棒や板でも十分大きな面積がとれるように工夫して対極とすることが必要である。炭素材料が必ずしもよいわけではないが、現在のところ他によい候補もないため、炭素が用いられることが多い。
A6	RHEに使用する水素電極と水素について	別紙
A7	電極電位の正確さの確認方法、確認頻度	得られた測定値が尤もらしい値であるとの疑いも持たないことがあるが、測定器はズレルことを前提に管理する必要がある。電気化学測定装置メーカーに依頼すると、国家基準にトレースされた標準器によって校正が実施され校正成績書が発行される。但し、このような校正を頻繁に行なうことは難しい。測定がずれていないことを自主点検する手段を持っていることは、信頼できる測定値を得るためにも好ましいことである。自主点検を実施するには信頼できる基準を持つ必要がある。一般的には定期的に校正された定電圧発生装置や抵抗体を用意し、これらを用いて実際の測定を行ない、正しく計れていることを確認することで自主点検としている。校正または自主点検は使用頻度にもよるが目安として年に一度は実施することが好ましい。
B1	触媒とイオノマーの混合物をGC電極上にキャストする方法の場合	ORR特性はイオノマー中の物質移動、活性点密度、活性点近傍にあるフラックスの量によって影響を受ける。Pt/C触媒をGC電極に載せてからイオノマーを載せる方法とPt/C触媒とイオノマーを混ぜて載せる方法とでは、触媒堆積層(電子の移動、O <sub>2</sub> の拡散速度)に違いがあり、電気化学測定データにそのことが反映するので比較する際には注意が必要。電極上のPt/C触媒の拡散層の厚さが薄くなると影響は大きく、Koutecky-Levichプロットの傾きが変化する。イオノマーのO <sub>2</sub> 透過能力は大きいので物性的には10~100 nmの厚さでも問題は無いが、Pt/C触媒の被毒の点からは影響は無視できない。Pt/Cを載せたGC電極にイオノマーを載せると、CVでのH <sub>2</sub> 吸脱着の波形の形が変化する。これは被毒によるものと考えられる。Pt/C触媒の場合、イオノマー無しでもRDEでの測定は可能であるが、RDEで回転させると触媒がGC電極上から脱落する場所があるので十分に注意することが肝要。基礎研究においてはイオノマー無しで実験することが望ましく、その場合はモデル電極が適している。Pt触媒の基礎研究はできる限りイオノマーの影響を抑えることが重要である。できればイオノマー無しが好ましい。ただし、MEAではイオノマーを用いるため、ハーフセルでの評価でもイオノマー存在下での評価は重要である。
B2	GC電極上にキャストした触媒の上にイオノマーをキャストする方法の場合	別紙
B3	自動電極作製装置とその特長	別紙
B4	GC電極上にキャストした触媒とイオノマーの混合物の乾燥法、加熱温度、加熱時間	GC電極上にキャストした触媒とイオノマーの混合物は、分散液として使用したアルコール(エタノールなど)を飛ばすために加熱する。FCCJプロトコルでは、触媒塗布後にGC電極を60°Cの恒温槽内で15分乾燥させることが推奨されている。RDE電極メーカーは、100°C以上でテフロン製のカバーと電極の間に隙間ができるため、100°C以上の使用は推奨していない。そのため乾燥温度は、分散液に使用したアルコールの種類に合わせて60~100°Cで乾燥させる。

C1	酸の種類(過塩素酸、硫酸)と濃度	異種電解質(HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )では共にアニオンの特異吸着が起こるが、特にH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> では、酸素還元活性に及ぼす影響が大きい。多結晶の場合、面の配向にもよるが、0.1M HClO <sub>4</sub> に対して0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中でのORR活性(0.90V)は約1/10となる。さらに濃度に対するアニオン特異吸着による質量増加をEQCM法で確認。また、0.1M HClO <sub>4</sub> に対し、0.5M HClO <sub>4</sub> 中でのORR活性は約15%減少する。このことから、0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中ではさらにORR活性が低下することが予測される。従って、使用する電解質としてはH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> よりはHClO <sub>4</sub> が望ましく、さらにその濃度は0.1M以下であることが望ましい。
C2	酸の純度(不純物、影響)	関東化学、UGR及び特級のHClO <sub>4</sub> 、Merck、Suprapurクラスの高純度HClO <sub>4</sub> の3種を検討。1M HClO <sub>4</sub> 溶液(超純水使用)中でのCVIによる溶液純度確認(不純物吸着電位に保持後、清浄化電極のCVと比較)を行った結果、UGR、特級クラスの試薬では吸着水素の酸化電量が20%も減少するほどの不純物の含有を確認。Suprapurでは、3%未満程度で、酸素還元活性にはほとんど影響しない範囲と考えられ、Suprapurクラスの純度試薬を用いることが望ましい。ただし、電解液を精製すれば、UGRや特級クラスでも使用可。
C3	水の純度	超純水(18.2 MΩ, 26 °C)および純水(5.1 MΩ, 26 °C)で0.1M HClO <sub>4</sub> 溶液(電解質:HClO <sub>4</sub> , Suprapur)により純度チェックを行った。超純水を用いた場合、吸着水素の酸化電量の変化は3%未満。これに対して、純水を用いた電解液中では30%もの変化がある。よって、18MΩ程度の超純水を用いることが望ましい。
C4	洗ビン容器の材質について	使用する場合、セルなどのガラス器具と同様に洗浄したものを使用する。有機溶剤、アルコール類、強酸、弱アルカリ、純水等ハンドリングの良い材料としてPFAが挙げられる。不純物の混入を気にするのであれば、使用しないのが一番望ましい。
D1	電解液の温度	FCCJでは25°Cを推奨するが、目的に応じて高温(60-80°C)で測定される場合もある。温度は材料自身の状態、反応・劣化速度にも影響を与え、高温にする事でFCの実使用環境に近い環境下での測定が可能となる。但し、装置の腐食が問題となる為、実施には注意が必要である。
D2	電解液中での電極の前処理法について	前処理の目的は触媒表面のクリーニングと安定な再現性のある表面状態を得ることである。触媒によって最適の前処理条件が異なるが、一般的なカーボン担持白金ナノ粒子触媒についてはFCCJの参考条件である0.05~0.1. 2V vs RHE 50mV/sにおいては数十サイクルがあれば安定的な波形が得られるはず(例えば20~50回)。1. 2Vの電位が若干高いと思われるが、白金表面に吸着された有機物の除去には有効と考えられている。なお、酸素還元活性などの本測定の前における触媒の保持電位と時間は測定結果に影響することが多く、電位、時間など各パラメータへの依存を検討することによって触媒活性と安定性をより把握できると考えられている。
D3	電気化学有効表面積の評価法、電位走査範囲、走査回数、吸着波か脱離波か	FCCJは吸着波(二重層領域から水素発生電流の立ち上がり直前の極立ちまでの範囲の電量を210 μC/cm <sup>2</sup> を用いて換算)を使うが、論文では脱離波も多い。吸着波の場合、耐久性試験後に水素吸着波が明瞭でない場合がある。このような場合はCO吸着も有用であるが、水素吸着波から求めたECSAとCOストリッピングで必ずしもイコールではないので注意が必要である。FCCJプロトコルでは電位走査範囲は50-900 mV vs RHE, 50 mV/s, 5 cycleとなっている。吸着量は温度によっても異なる(高温程低下)する。飽和吸着に近い25°Cで測定するのが望ましい。
D4	電解液中への酸素吹き込み時間	
D5	ORR電流評価法、走査電位範囲、速度	別紙
D6	アノード走査時の電流値とカソード走査時の電流値との違い	別紙
D7	IR補正が必要な場合、補正の方法	別紙
D8	Jkの算出方法	別紙

## A1. 電解槽の大きさ

RRDE 測定では電極を電解液中で回転させて電気化学測定を行うが、この際、電極上で発生する電解液の対流が問題となる。電極上での電解液の対流は層流になっていることが必要であり、乱流状態では補足率が変化する。このため、乱流状態では層流を仮定した Koutecky-Levich 式が適用できなくなる。電解液内の反応や反応物と生成物の吸着等がない場合、捕捉率は回転数に依らず一定であり、RRDE のディスク電極の半径とリング電極の内外径で決定される。一般的には、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ レドックス系を用いて求めた実測値が使われる。いずれにしても、回転数によって補足率に変化がないことを確認しておく必要がある。

上述したように電極上で発生する電解液の対流を層流とし、補足率を一定にすることが重要であるが、この補足率(対流)に対して電解槽の大きさが影響を与える。電解槽の大きさとして重要な指標は単純なセル容積ではなく、RRDE の直径とセルの内径の比率である。一定の回転数であっても、RRDE の直径に対してセルの内径が小さい場合、電解液に波が生じて対流に悪影響を及ぼす。同志社大学で使用している RRDE の直径は 14 mm、セルの内径は 65 mm であり(容積は約 200 ml)、2500 rpm までは電解液に波は発生しない構造となっている。一般的には、セル容積として 200 ml~300 ml のものが使用されている。

## A2. 回転電極の電極部の大きさの影響

一般的な電極の大きさは直径が 6 mm である。直径 3 mm 程度の小さい電極もあるが、キャストできる触媒量が減少して測定に誤差が生じやすい。

Pt/C 触媒は微粉末であるため、RRDE 法で測定する場合、GC ディスク電極上に薄く均一にキャストして用いる(Schmidt 法)。具体的には、Pt/C 触媒を超音波洗浄機により溶媒中に分散させ、その懸濁液をディスク電極上に所定の担持量になるようにキャストし、その後溶媒を蒸発させて担持する。一般的な分散溶媒としてエタノール、水/エタノール混合溶媒や水/イソプロピルアルコール混合溶媒などが用いられ、金属 Pt として 5~20  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  の担持密度で GC ディスク上に担持する。Pt/C 触媒はナノ粒子であり、分散溶媒が蒸発する際ディスク電極上で凝集しやすい。触媒をできるだけ薄くかつ高分散に GC ディスク電極上に担持することが、触媒活性を正確に評価する鍵となる。山梨大学では、エタノール/水の混合溶媒を用いて Pt/C 触媒を GC 電極上にキャストし、飽和エタノール雰囲気ですべて乾燥させることにより GC 電極上に Pt/C 触媒を高分散担持させている。同志社大学では、粘度が高く蒸発速度が遅い 1-ヘキサノールを分散溶媒に用い、室温乾燥後、真空乾燥させる方法で均一担持を行なっている。重要な点は、急激に分散溶媒を乾燥させないことである。キャストした触媒層の乾燥状態は季節による湿度変化の影響も受けるようで、同志社大学では、触媒をキャストした GC 電極をシリカゲルを入れたデシケータ内で乾燥させる方法も取り入れている。また、触媒の種類によっても分散状態は異なることが多いため、担持条件を最適化する必要がある。さらに、担持密度が極端に多かたり少なかたりすると良好な分散状態が得られず、適切な担持密度で触媒を担持することも重要である。

Pt/C 触媒を GC ディスク上に担持し、そのまま電極を溶液中で回転させると触媒微粒子が脱落しやすい。これを回避するため、GC 電極上に触媒担持後、Nafion 等のイオノマーを薄くコーティングする。しかし、イオノマー厚みが厚くなりすぎると酸素拡散に悪影響を与える。酸素拡散層の厚さは回転数に依存するが、通常の RRDE 測定の回転数では十数  $\mu\text{m}$  ~数十  $\mu\text{m}$  の範囲である。したがって、溶液中の拡散層内の拡散定数だけで酸素供給が議論できるよう、イオノマーの厚みを 0.1  $\mu\text{m}$  以下で塗布することが好ましい。イオノマーの影響については、B2 を参照されたい。また、触媒懸濁液に Nafion 溶液を所定濃度で添加し、触媒担持と同時にイオノマーを塗布する方法も用いられている。

### A3. 回転電極の電極部の研磨方法と洗浄方法

まず、RRDE の基本構成を簡単に説明する。RRDE は円筒形のホルダーにディスク電極とリング電極が埋め込まれた構成をしている。ホルダー材料として、耐酸性の高いポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ペーフルオロアルコキシフッ素樹脂(PFA)およびポリエーテル・エーテル・ケトン(PEEK)が用いられる。RRDE では、電極の回転軸が中心となるように円形のディスク電極が配置され、その同心円状にリング形の電極(リング電極)が同一平面に設置されている。ディスク電極としては、酸素還元反応への電極触媒活性が低く、研磨により表面再現性の得やすいグラッシーカーボン(GC)が用いられ、この電極上に触媒を薄く高分散担持して用いる。また、リング電極材料には酸素還元反応中に生じる過酸化水素を検出する目的で Pt が一般的に用いられる。同志社大学で使用している RRDE は日厚計測製のもので、GC ディスク電極の幾何学的面積は  $0.28 \text{ cm}^2$  (GC 直径 : 6.0 mm)、Pt リング電極幅は 1.0 mm、GC ディスク電極と Pt リング電極の間隔は 0.5 mm である。

触媒担持前の RRDE の前処理として、研磨による平滑化を行う。通常の使用では、電極を超純水で水洗後、アルミナ微粒子が均一にコーティングされている市販のポリマーシートで粗研磨後、仕上げにアルミナ微粒子スラリーを用いてバフ研磨する。最終的には、人の顔が映るまで平滑鏡面化する。同志社大学では、ポリマーシート(#3000, #4000 : 住友スリーエム製)で粗研磨後、アルミナ微粒子スラリー(1.0  $\mu\text{m}$ , 0.3  $\mu\text{m}$  : Baikalo社製)で仕上げ研磨を行っている。研磨時の圧力が大きすぎると、電極と高分子樹脂製ホルダーのギャップにアルミナ微粒子が入り込んで平滑な電極面が得られず、測定に支障をきたすので注意が必要である。アルミナ微粒子スラリーによる仕上げ研磨時間は 30 秒前後である。仕上げ研磨時間が長くなると研磨粉がギャップに埋め込まれる場合があるため、短時間で仕上げ研磨を行う。また、電極購入後の初回使用時、あるいは電極に荒れが見られた場合、水を適量滴下した#2000 程度(場合によっては粗い#600)の研磨紙で粗研磨してから上記の平滑化を行う。

上記の研磨工程では、RRDE を回転装置(あるいは市販の攪拌用モーター)に取り付け、電極を回転させた状態で研磨紙(布)を軽く指で押し当てて行う。こうすることで、電極回転軸に対して電極面を垂直に保った状態で研磨することが可能である。特にポリマーシートによる粗研磨では、研磨シートを均一に電極面に接触させることが重要である。接触が不均一な場合、電極部が凸形状になるため注意を要する。ポリマーシートを手で押さえて電極に接触させる方法もあるが、ラボラトリージャッキと水平器を用いてポリマーシートを電極に接触させる方法もある。この方法では比較的均一な接触が得られやすく、良好な粗研磨が可能である。ラボラトリージャッキを用いた粗研磨でも、研磨初期にポリマーシート上の研磨痕が同心円になっていることを確認することが必要である。

研磨後、アルミナ微粒子およびその分散溶媒等を取り除くため超純水中で RRDE を超音波洗浄する。ただし、長時間の超音波照射は RRDE を損傷させることがあるため、短時間で行うことが好ましい。

電極を繰り返し使用すると、劣化や損傷を生じる。電極の状態を調べるため、定期的に GC のバックグラウンド測定( $N_2$ 雰囲気での CV 測定)を行い、CV のボルタモグラムからチェックすることが好ましい。観測される二重層の大きさで判定でき、大きくなると表面が荒れるなど劣化が進行している。また、GC とテフロンホルダーのあいだに隙間が生じると、CV が斜めになるため判定できる。

## A6 可逆水素電極 (RHE)

燃料電池用電極触媒の評価のための参照極は、評価する系を乱すような物質を持ち込まないこと、使用している電解質の pH によらずに電極の過電圧が分かると便利であることから、可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode, RHE) あるいは RHE に準ずる参照極を用いることが多い。また、pH 応答性の無い Ag/AgCl のような金属/難溶性金属塩電極を用いた場合でも、RHE に換算して表示することも多い。

Fig. 1 に代表的な RHE の構造を示す。a) はガラスウールをガラスに封じて作製した液絡、b) はスリガラスの栓を液絡としたものである。両者とも、基本的にはパイレックス製である。上部に、パイレックス製のオスのスリに白金線を封じた電極を挿入する構造であり、白金線には白金黒をメッキして使用する。本体の上部には H<sub>2</sub> をバブリングするための導入管につながったスリの H<sub>2</sub> 入口、内部の雰囲気と外気と遮断するためのトラップに接続するスリの H<sub>2</sub> 出口がある。胴体スリ部は電気化学セルの所定の位置に参照極を固定するためのものである。a) の液絡はパイレックスガラスをガスバーナーで加熱した後、伸ばしてある程度細くしてから切断し、先端にガラスウールを詰めてから再加熱、ガラス細工で整形する。その後、先端を研磨して内部に水溶液を入れた時にゆっくりと滲みでてくるようにする。滲み出し量の目安として、当研究室の場合、RHE を純水で満たし、72 h 放置すると 0.60±0.05 ml 程度滲み出る。この絞りの部分の調節は後述の通り、測定器の内部インピーダンスやセル内の電解質により最適値は異なる。b) のスリガラスの液絡はスリ部に電解液を少量つけてから栓をしてスリの中に電解質の薄膜が形成するようにする。スリには真空グリス等の異物の使用が厳禁である。

本体には測定系と同じ電解質溶液を入れる。H<sub>2</sub> のバブリングなどに伴って、参照極内の電解質溶液とセルの電解質溶液がそれぞれ出入りして混ざり合うとセル内の電解質溶液の溶存酸素やその他の電気化学的な活性種や特異吸着する物質が参照極内に入り、電位のズレや振動の原因となる。しかしながら、液絡を絞りすぎるとこの部分の液抵抗が大きくなるため、計測器の電圧計測の障害になったり、その影響によりポテンショスタットの電位制御が困難になったりしてノイズの原因にもなる。したがって、液絡部を内外の電解質の混入を防ぎ、適切な抵抗になるようにすることが肝要である。また、アルコールの酸化反応などを検討するときのように、セル内の電解質中にメタノールなど水素電極の電位に影響する物質が共存する場合には、メタノールなどを除いた  $a_{\text{H}^+}$  が等しい電解質を参極の電解液に用いる。この場合は、とくに液絡の調節が重要であり、液抵抗が計測器に影響しない範囲で、計測時間内の参照極内外の電解質の相互拡散を十分小さくできるようにしなければならない<sup>1,2)</sup>。可逆水素電極の水素は常に流通した状態で使用する。一般的な測定では、

水素源は汎用の圧縮ガス(純度 $\geq 99.99\%$ )で問題無い。また、電解法を用いた水素ガス発生器を用いても良い。

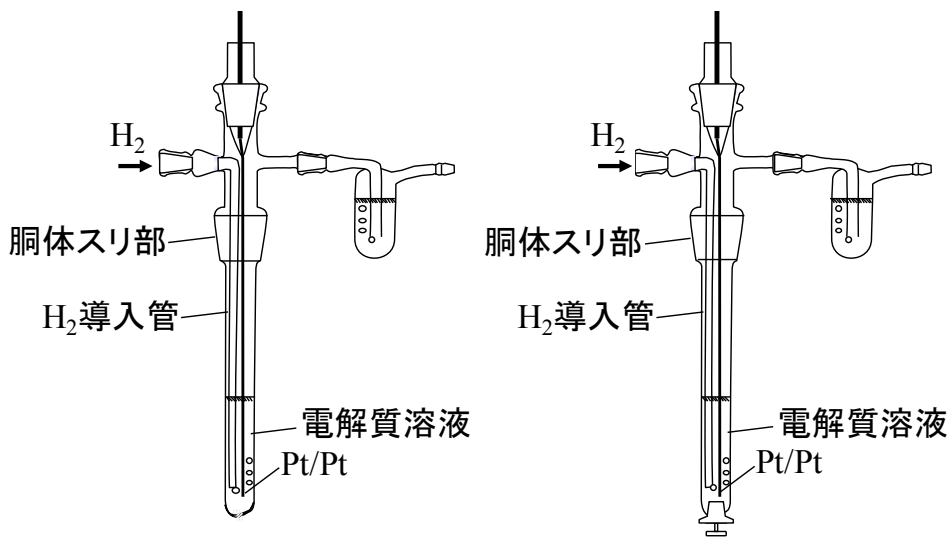
Fig.2 には水素源が必要ない擬似的な可逆水素電極の例を示す。a)の水素貯蔵型の可逆水素電極はパイレックス製の容器内に白金黒付き白金電極を収め、一旦、電解質溶液で全て満たした後、この電極をカソードとして水電解して発生した水素を貯めて可逆水素電極とする。b)の水素発生型基準電極(dynamic hydrogen electrode, DHE)は一對の Pt-Pt 電極に微少電流通電して水の電解を行い、水素発生している電極を基準電極とするものである。これらの参照電極も被測定系と同じ電解質中で用いる。セル側の電解質にアルコールなど RHE の障害となる種が入っている場合には液絡等により白金電極上には妨害物質が入らないようにする必要がある。

Fig.3 には RHE を参照電極とした三電極式の典型的な一室型電気化学セルの構成を示す。参照電極をルギン管に収め、ルギン管の先端を作用極に近づけて、液抵抗の影響をなるべく除去して電極電位を測定する。平板電極の場合、ルギン管の先端の内径が  $d$  であれば、 $2d$  までは電流分布の乱れなどの影響無しで近づけることができる。電流が大きい、あるいは液抵抗が大きい電解質を使う場合には先端を細くしてさらに作用極に近づける。径の細いルギン管を使用する場合には先端に気泡が入らないように注意する<sup>3,4)</sup>。

#### 参考文献

- 1) 電気化学測定マニュアル 実践編, 電気化学会編, 丸善(2002), p. 120.
- 2) 高橋正雄, 増子昇, ソーダと塩素, 50, 26 (1999).
- 3) 電気化学測定マニュアル 基礎編, 電気化学会編, 丸善(2002), p. 33.
- 4) 大坂武男, *Electrochemistry*, 68, 610 (2000).

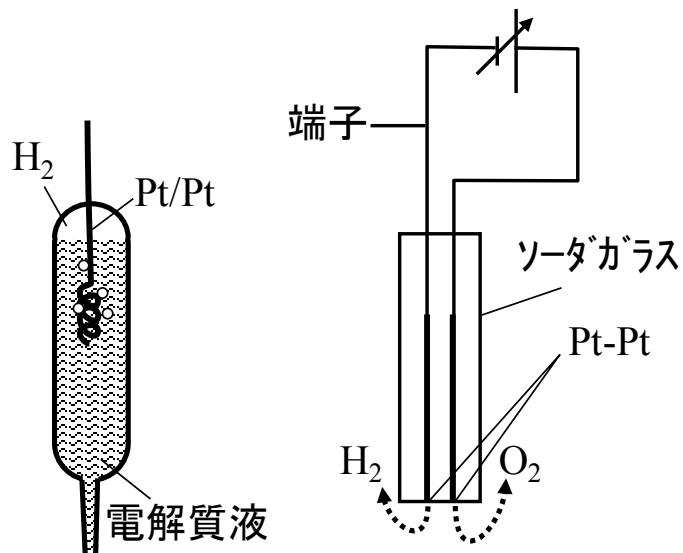




a) グラスウールを封じた液絡の可逆水素電極

b) スリガラスを液絡とした可逆水素電極

Fig. 1 可逆水素電極の構造例



a) 水素貯蔵型の可逆水素電極

b) 水素発生型基準電極

Fig. 2 擬似的可逆水素電極の構造例

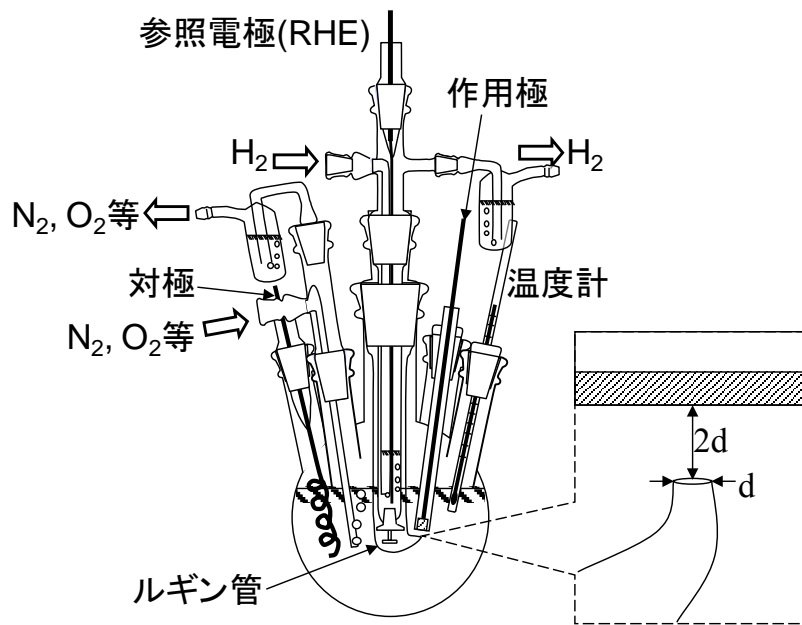


Fig. 3 三電極式電気化学セルの構成例

## B2 GC電極上にキャストした触媒の上にイオノマーをキャストする方法の場合

電極上にキャストした触媒をイオノマーでコートするにあたり、イオノマーが白金触媒に与える影響を考慮してイオノマー使用量を定める事が、酸素還元活性を評価する上で重要になってくる。

RDE法を用いた白金担持カーボン触媒の活性評価において、グラッシーカーボン(GC)電極と触媒の結着剤としてイオノマーが一般的に用いられる。RDE測定では電極を回転させることで、電極表面近傍に層流を発生させ電極表面への反応物の供給速度を制御する。電極表面に発生する層流は、電極上の触媒を押し流す効果もあり、触媒のみキャストしただけでは、電極表面から触媒が脱離することになり、安定した測定ができない。イオノマーを用いて電極表面に触媒を固着させることで、広い回転数範囲での測定が可能になる。

大量のイオノマーを用いれば、より強固に触媒を固定できるが、その際に触媒活性に及ぼす影響を考慮する必要がある。バルク白金上に形成したイオノマーの層の厚みと触媒活性との関係を調べた取り組みにおいては、イオノマー層の厚みが $0.2 \mu\text{m}$ 以上になると酸素などの反応物の供給を阻害し始めるとしている[1]。図1に厚みの異なるナフィオン層を形成した白金ディスク回転電極に対して、一定の回転数で酸素還元活性を評価した結果を示す。この時、ナフィオン層の厚みは、電極上に滴下するナフィオン溶液量を調整し制御している。 $0.17 \mu\text{m}$ 以下の厚みでは酸素還元特性に変化はないが、 $1 \mu\text{m}$ 以上になると厚みの増加に伴い限界電流値が減少しており、ナフィオン層厚の増加が酸素供給の阻害要因となっているのがわかる。白金担持カーボン触媒においても、同様にナフィオンが酸素供給の阻害要因になると考えられる。白金担持カーボン触媒の評価においては、滴下したイオノマーが様々な影響(担体カーボンの形状や表面性状、イオノマーの種類、溶媒の種類や濃度など)を受けて触媒粒子間に分布することになるので、イオノマー層の形成の様子も条件によって変化し、一般的なイオノマー使用量を規定することはできない。新たな触媒の評価を行う場合は、上記の点に注意して、その触媒に応じた最適な滴下条件や、イオノマー量を見積もる必要がある。

イオノマーを白金触媒の評価に用いる場合、側鎖のアニオン基が白金に及ぼす影響も考慮する必要がある。文献[2]では白金単結晶のサイクリックボルタモグラムの測定において、電解溶液中にナフィオンを混ぜると、スルホン酸基の脱着に起因した新たなピークが観測されることを報告している(図2参照)。白金担持カーボン触媒においても、

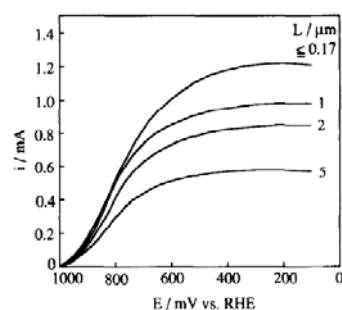


Fig. 5. Hydrodynamic voltammograms for  $\text{O}_2$  reduction on the Nafion-coated Pt electrodes in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturated with  $\text{O}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ . Scan rate,  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , rotation rate;  $1000 \text{ rpm}$ . L; the thickness of Nafion-coating on Pt electrodes.

図1 酸素還元反応に対するナフィオン層厚の影響 [1]

高電位域で酸素還元活性を評価する場合は同様な吸着が起こると予想され、活性に対してなんらかの影響を与えると考えられる。この様な吸着の影響はナフィオンを用いる上では避けられないが、測定する上で考慮しておく必要がある。

以上の様にRDE測定においてナフィオンを用いる場合、結着剤としての機能以外にもさまざまな影響を測定結果に及ぼすことになる。これらの影響を全て除く事はできないが、注意して測定を行う必要がある。

[1] M. Watanabe, H. Igarashi and K. Yosioka, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 329-334.

[2] R. Subbaraman, D. Strmcnik, V. Stamenkovic and N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 8414-8422.

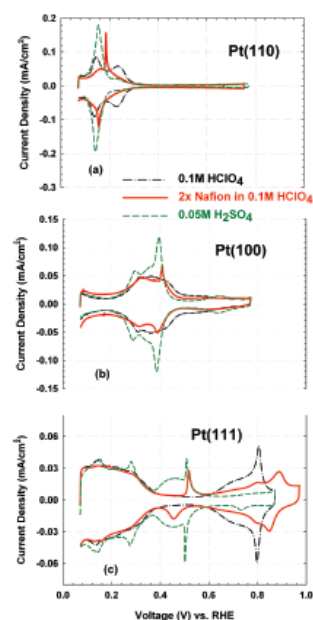


Figure 1. Characteristic voltammograms for Pt(hkl) surfaces in nonadsorbing (0.1 M HClO<sub>4</sub>) and strongly adsorbing (0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) supporting electrolytes. Also shown are the voltammograms for Nafion covered Pt(hkl) surfaces in 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Notice the features arising from coadsorption of (bi) sulfate anions and sulfonate anions with H<sub>2</sub>O for Pt(110) and Pt(100) surfaces (a and b). Occurrence of reversible butterfly and irreversible "mini-butterfly" features for Pt(111) in the double layer region (0.4–0.645 V) for (bi) sulfate and sulfonate anions respectively. OH<sub>ad</sub> is also influenced by the presence of strongly adsorbing anions. (scan rate 50 mV/s).

図2 白金単結晶のサイクリックボルタモグラムに対するナフィオンの影響 [2]

### B3：自動電極作製装置とその特長

薄層 RDE 法で粉末状の電極触媒の活性を評価するにあたり、均一で薄い電極を作製することは、反応物質の輸送に制約されない活性支配の電位領域を広げ、正確な活性評価を行なう上で重要である。

一般的な薄層 RDE 電極の作製法では、粉末状の電極触媒を溶媒に分散させてインクを調整し、これをピペットなどで採取して、グラッシーカーボン(GC)電極上に滴下し、乾燥させる。このとき、バインダーとなる Nafion 分散液をインク中に混合する・しないに影響されるものの、いずれの場合も乾燥中にインク中で電極触媒が移動し、偏析する。これは、液滴端部の乾燥速度が大きいために外周部への溶媒の流れが生じ、これに乗って電極触媒が運ばれて堆積する、いわゆるコーヒーリング効果によって起こる現象である。

この現象を抑制するためには、原理的に乾燥速度を制御することが有効であり、インク組成や乾燥方法が工夫されているが[1,2]、電極触媒の性状（親撥水性、粒径など）は個々に異なるので適切な作製条件を一般解として得ることは難しい。

代案として有用と考えられるのは、滴下量（＝滴下面積）をなるべく減らして、その液滴内で偏析が起きるにせよ、その堆積量を少なくすることで全体としては薄くて均一な電極を得るという手法である。原理的には有用であっても、これを研究者が手作業で実施し再現性を担保するには熟練を要するし、個人差もあると考えられる。したがって、この作業を機械化すれば、薄くて均一な電極を再現性良く作製することが可能になると考え、自動電極作製装置を試作した。

自動電極作製装置は、GC 電極を所定の位置に移動させるステージ部とインクを採取したマイクロシリンジを上下させるアーム部とインクを塗出させるピストン部とからなっている。これらを連動させることにより、GC 電極の最外周部から円周状に塗布を開始し、単位面積当たりの塗布量が一定となるように GC 電極を移動させながら所定回数塗布した後、ちょうど中心部で塗布が完了するよう制御される。電極塗布量は、インク濃度と塗布回数とで制御可能である。標準的な条件では、10 $\mu$ L のインク溶液を約 3000 回で塗出するので、1 回当たりの塗出量は約 3nL になる。

図 1 に、電極触媒として Pt/C を用い、従来法で作製した電極（A1：Nafion 分散液を添加しないインクを滴下・乾燥、A2：Nafion 分散液を添加したインクを滴下・乾燥）と、本手法で作製した電極（A3：Nafion 分散液を添加したインクを自動滴下装置で滴下・乾燥）との SEM 観察写真を示す。作製法による違いは、最外周部における電極触媒の凝集状態の差として現れている（並行して行った光学顕微鏡の観察では A1 の凝集は明瞭であったが、A2 と A3 はいずれも均一に見えた）。A3 の電極状態は低倍率では均一に見えるが、高倍率で観察するとマスクメロン様のミクロンオーダーの網目構造からなっており、その網目の高さは数ミクロンであった。

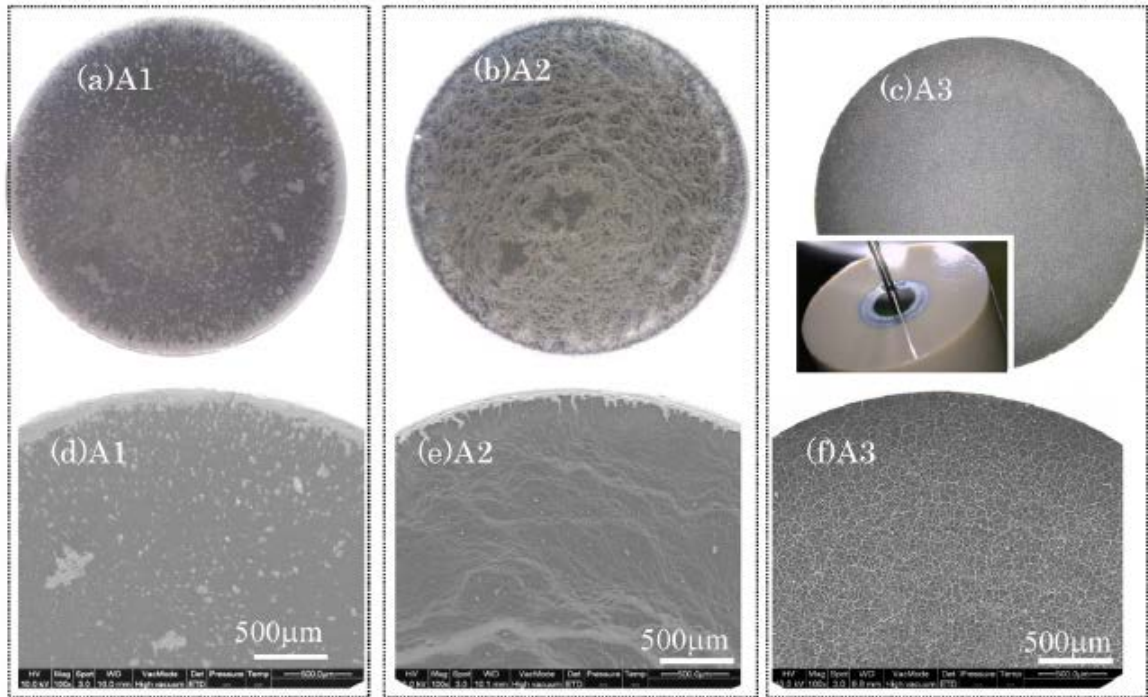


図1 各手法で作製した薄層 RDE 電極の表面状態 (SEM 写真)  
 (a),(b),(c)は低倍観察像, (d),(e),(f)は端部の拡大像

図2に, それぞれの電極で酸素還元活性を測定した結果を示す. 本装置で作製した A3 より, A1, A2 は限界電流が小さく, 低電位域で一定とならないことから, 酸素供給が十分に なされていないことが推定される. したがって, 数ミクロン以上の凝集が生じないように 電極を面内で均一に作製することが重要であることがわかった.

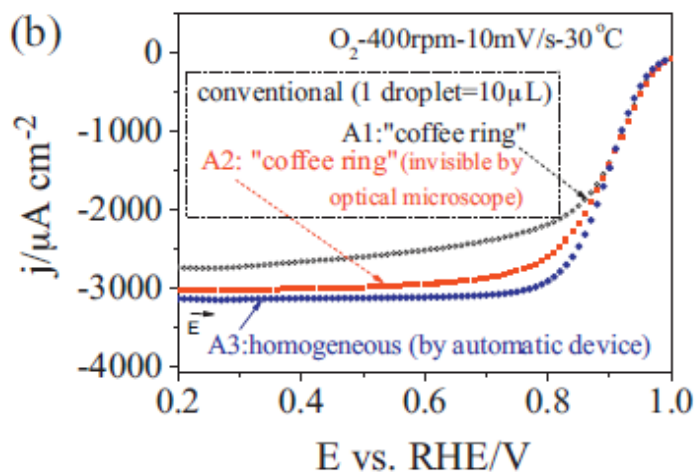


図2 各手法で作製した薄層 RDE 電極の酸素還元活性評価結果

図3に, 本装置で Pt/C の塗布量を変えて電極を作製し, 酸素還元活性を評価した結果を 示す. 記号 B1~B4 の Pt/C 塗布量はそれぞれ, 3.9, 11.7, 35.2, 70.4 μg-Pt/cm<sup>2</sup> である

(40%Pt/C を使用)．電極構造起因の酸素供給阻害がないと考えられる Pt バルクに対し，最も塗布量が少ない B1 はほぼ平行であるが，塗布量が多くなると低電位領域で電流が小さくなることから，電極構造起因の酸素供給の阻害が現れていると考えられる．このときの電極の微細構造を SEM で確認すると，電極外周部での凝集は認められないものの，網目構造の高さは，B1 で約  $1\mu\text{m}$ ，B4 で約  $10\mu\text{m}$  であった．従って，電極構造起因の酸素供給の影響を排除するためには，面内の凝集を抑制するだけでなく，電極厚みを  $1\mu\text{m}$  以下にすることも重要なポイントであることがわかった．

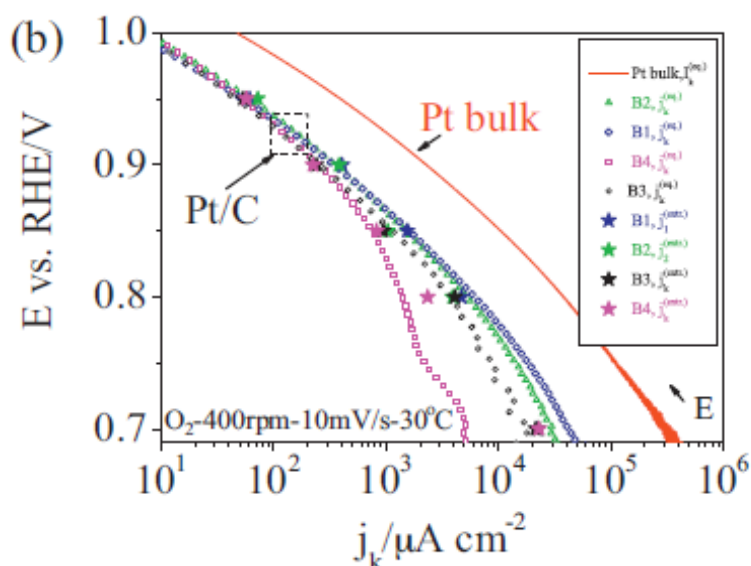


図 3 本装置で塗布量を変えて作製した薄層 RDE 電極の酸素還元活性評価結果

以上，本装置を用いた検討により，薄層 RDE 評価に求められる「均一で薄い電極」の定量的閾値が明らかになったと考えている．より詳細な検討結果は，*Electrochimica Acta* 72 (2012) 120–128 に示してある（本報の図 1～3 はそこからの引用である）ので，参考にしていただきたい．

最後に，本装置は薄層 RDE 評価の再現性改善を目的として開発したものであり，一定の効果を確認することができたが，これだけですべての課題解決が図れたわけではなく，他の要素（コンタミの排除，評価プロトコルの見直しなど）の検討もまた重要であることを付記しておく．

#### 参考文献

- [1] E. Higuchi et. al. ; *J. Electroanal. Chem*, 583, 69-76 (2005)
- [2] Y. Garsany et. al. ; *J. Electroanal. Chem*. 662, 396-406 (2011)

## ORR 活性評価法 (D5)

過電圧が大きく電荷移動速度が速い場合、あるいは反応物の濃度が低い場合、電極反応速度(電流)は物質移動速度の影響を受ける。酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)の計測電流でも、活性支配電流に物質移動の影響が重畳している場合が多い。活性支配電流のみを抽出するためには、物質移動速度を制御した環境下で計測を行い、理論的な解析を行う必要がある。物質移動速度の制御方法としては、回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode, RDE) [1,2]やチャンネルフロー電極[3]を用いた対流ボルタンメトリーがある。本稿では広く用いられている RDE 法による ORR 活性評価について解説する。

参照触媒の一つである TEC10E50E について、酸素雰囲気下で計測した対流ボルタモグラムを図 1A に示す。ここでは  $10 \text{ mV s}^{-1}$  で  $0.2 \text{ V}$  から  $1.2 \text{ V}$  まで走査する電位制御条件とし、 $2000 \text{ rpm}$  から  $400 \text{ rpm}$  まで 5 水準の回転数でボルタモグラムを計測した。計測電流には ORR 電流の他に触媒自身の電気二重層容量や表面反応に起因する電流が含まれる。この影響を除くため、不活性雰囲気下で計測したバックグラウンド応答を ORR 電流から差し引く(図 1B)。尚、触媒自身の応答は回転数に依存しないため、静止状態で ORR 計測時と同じ電位制御条件でボルタモグラムを取得すれば良い。また、計測したボルタモグラムには溶液抵抗による電位降下が含まれている。活性値を正確に算出するためには、この影響を補正しなければならない。補正方法については本解説書 D7 に記載されている。このようにして得られた対流ボルタモグラムを解析に用いる。

図 1B において、対流ボルタモグラムは  $0.6 \text{ V}$  以下でほぼ一定の電流値を示す。この領域では電流は反応物である酸素の物質移動に支配されており、拡散限界電流( $I_L$ )と呼ばれる。平滑平板電極での  $I_L$  は以下の Levich 式で表される[1]。

$$I_L = 0.62nFACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $n$  は反応電子数、 $F$  はファラデー定数、 $A$  は電極幾何面積、 $C$  は電解液中の酸素濃度、 $D$  は酸素の拡散係数、 $\nu$  は溶液の動粘度、 $\omega$  は RDE の回転速度である。これらのパラメータの報告値 ( $D: 1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\nu: 0.01009 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $C: 1.26 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ ) [4] から 4 電子反応を仮定して  $I_L$  を計算すると、 $1600 \text{ rpm}$  ではおよそ  $6 \text{ mA cm}_{\text{geo}}^{-2}$  となる。図 1B の  $I_L$  は理論値とほぼ一致しており、触媒担持電極でも Levich 式が適用できると考えられる。逆に、 $I_L$  が理論値と一致するかどうかで、触媒が均一に塗布できたかの判断をすることも可能である。

拡散限界に達していない  $0.6 \text{ V}$  以上の電位領域では、計測電流は電荷移動と物質移動の両方影響を受け、以下の Koutecky-Levich 式で表される[1]。

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_L} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{0.62nFACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad (2)$$

ここで、 $I_k$  は活性支配電流であり、物質移動の影響がない、すなわち電極の表面酸素濃度がバルク酸素濃度に等しいと見なせる条件での電流に対応する。式 2 より  $\omega$  が無限大のときの電流が  $I_k$  に対応することが分かる。一定電位での計測電流の逆数を  $\omega^{-1/2}$  に対してプロット



すると図 2 のようになる。これを Koutecky-Levich プロットと呼ぶ。その切片から各電位での  $I_k$  が得られる。抽出した  $I_k$  の対数を電位に対してプロットすると Tafel プロットが得られる (図 3)。

$I_k$  はある物質質量に対して規格化することで相互比較が可能となる。Pt/C 触媒では、白金質量当りの質量比活性 (Mass Specific Activity, MSA)  $i_m$  や白金表面積当りの面積比活性 (Area Specific Activity, ASA)  $i_a$  が指標とされる。それぞれ一定電位で求めた  $I_k$  から以下の式で算出される。

$$i_m [\text{A gPt}^{-1}] = I_k [\text{A}] / w [\text{gPt}]$$

$$i_a [\mu\text{A cmPt}^{-2}] = I_k [\mu\text{A}] / a [\text{cmPt}^{-2}]$$

ここで、 $w$  は電極上に担持された白金の質量、 $a$  は電気化学的に活性な白金表面積である。 $a$  は本解説書 D3 で示された方法で用いて算出される。図 2、3 の結果から、0.9 V での質量比活性は  $486 \text{ A gPt}^{-1}$ 、面積比活性は  $585 \mu\text{A cmPt}^{-2}$  と求められた。

- [1] A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, p.331 (2001).
- [2] 衣本太郎, 山田裕久, *Electrochemistry*, 79(2011)116.
- [3] 内田裕之, 渡辺政廣, *Electrochemistry*, 75(2007)489.
- [4] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 467(1999)157.

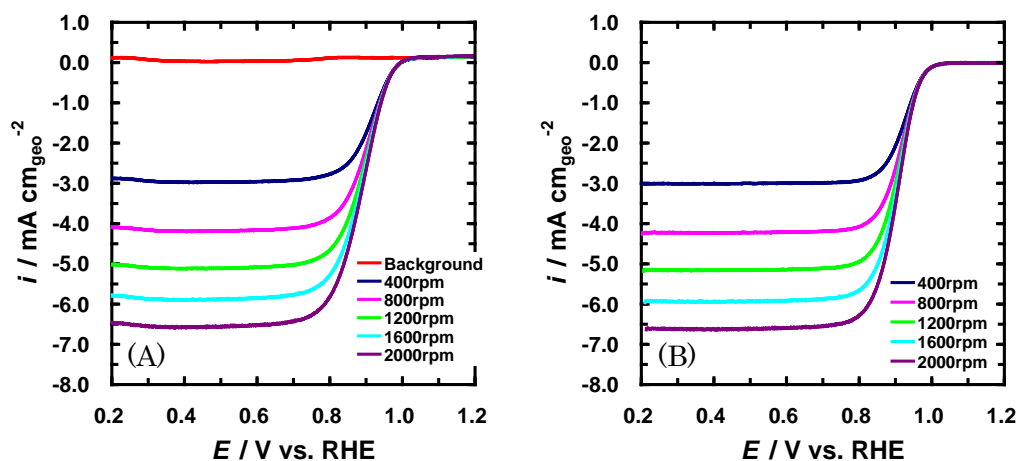


図1 (A) Pt/C の対流ボルタモグラム。触媒：TEC10E50E、電解液：酸素飽和の 0.1 M 過塩素酸（バックグラウンド計測は窒素飽和）、温度：25°C、走査速度：10 mV s<sup>-1</sup>、電位範囲：0.2→1.2 V、回転数：2000、1600、1200、800、400 rpm。(B) バックグラウンド応答を補正した対流ボルタモグラム。

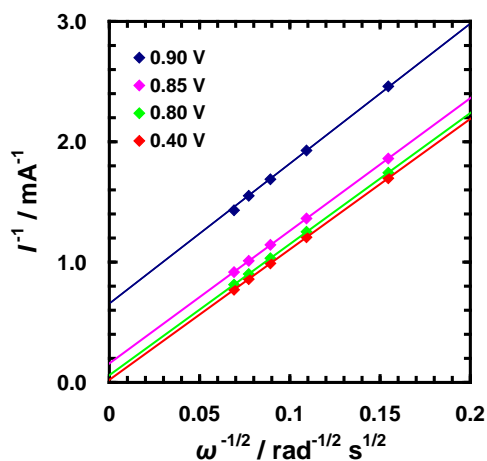


図2 Pt/C での ORR の Koutecky-Levich プロット。図1 のデータより作成。

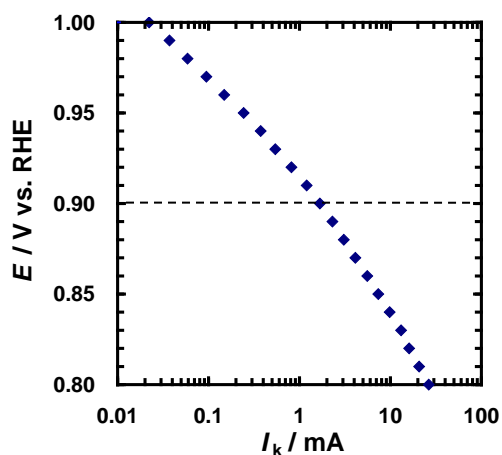


図3 Pt/C での ORR の Koutecky-Levich プロットの切片より得られた Tafel プロット。図2 のデータより作成。

## 電位制御条件が活性値に与える影響 (D6)

酸素還元反応の活性支配電流は、白金触媒表面に形成される酸化物による活性低下を考慮した以下の式で表現される[1]。

$$i_a = nFkC(1-\theta)\exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\gamma r\theta}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 $n$ は反応電子数、 $F$ はファラデー定数、 $k$ は反応速度定数、 $C$ は電解液中の酸素濃度、 $\theta$ は表面酸化物の被覆率、 $E$ は電極電位、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度、 $\beta$ と $\gamma$ は対称因子、 $r$ は Temkin パラメータである。白金表面の酸化物形成/還元反応は非可逆であり、表面酸化物量は同じ電位であっても電位の制御履歴、すなわち走査速度や走査方向などにより大きく異なる場合がある。式 1 によれば、結果として  $i_a$  も電位制御履歴によって大きく変わりうることになる。以下、電位制御条件によって  $i_a$  や  $\theta$  がどのように変化するかを示す。尚、触媒劣化による活性変化をなるべく抑制するため、安定性の高い大粒径 Pt/C を検討触媒として用い、1600 rpm のみで対流ボルタモグラムの計測した。活性値は本解説書 D8 で示される簡易法で算出した。

図 1A に走査速度 5、10、100  $\text{mV s}^{-1}$  で 0.2 V から 1.2 V まで走査したときの対流ボルタモグラムの示す。また、0.9 V での  $i_a$  と  $\theta$  の走査速度に対する依存性を図 1B に示す。ここで酸化物種を PtO と仮定し、窒素雰囲気でのボルタモグラムの 0.9 V までの酸化物形成電気量から  $\theta$  を算出した。酸化物形成量は電位と時間に依存するため、走査速度が速いほど 0.9 V までの  $\theta$  は小さくなる傾向が見られた。一方、 $i_a$  は走査速度とともに大きくなっており、式1で予測される傾向と一致した。

図 2A には、走査速度 10  $\text{mV s}^{-1}$  で開始電位を 0.2 V としてアノード方向へ走査し、0.95、1.0、1.1、1.2 V で折り返したときのカソード走査時の対流ボルタモグラムの違いを示す。アノード走査とカソード走査のボルタモグラムは一致せず、上限電位が高いほどその差は顕著であった。このようなヒステリシスは 0.5  $\text{mV s}^{-1}$  まで走査速度を遅くしても生じることが報告されている[2]。図 2B に示したカソード走査時の 0.9 V での  $i_a$  と  $\theta$  の上限電位に対する依存性から、上限電位が高くなるほど表面酸化物量が増え、それに伴って活性が低下していくことが分かる。尚、 $\theta$  は酸化物種を PtO と仮定し、窒素雰囲気でのボルタモグラムの 0.9 V 以下の酸化物還元電気量から算出した。

1.0 V で一定時間保持した後、カソード走査した時の対流ボルタモグラムの図 3A に示す。また、0.9 V での  $i_a$  と  $\theta$  の 1.0 V での保持時間に対する依存性を図 3B に示す。ここで  $\theta$  は酸化物種を PtO と仮定し、窒素雰囲気での計測したボルタモグラムの 0.9 V 以下の酸化物還元電気量から算出した。保持時間が長くなると表面酸化物量が増えるため、活性は低下していく傾向にあることが分かる。

以上、各条件で得られた  $i_a$  を  $(1-\theta)$  に対して整理した結果を図 4 に示す。その関係は単純ではないが、 $i_a$  と  $(1-\theta)$  の間には強い相関があり、表面酸化物が少ないほど活性が高く評価される傾向があることが分かる。電位制御条件が異なると酸化物被覆率が異なる状態での

計測となるため、得られる活性値が大幅に変わる場合がある。異なる研究機関間でデータを比較するには注意が必要であり、統一した条件で活性を評価することが望ましいと言える。

[1] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 467(1999)157.

[2] 内田裕之, 渡辺政廣, *Electrochemistry*, 75(2007)489.

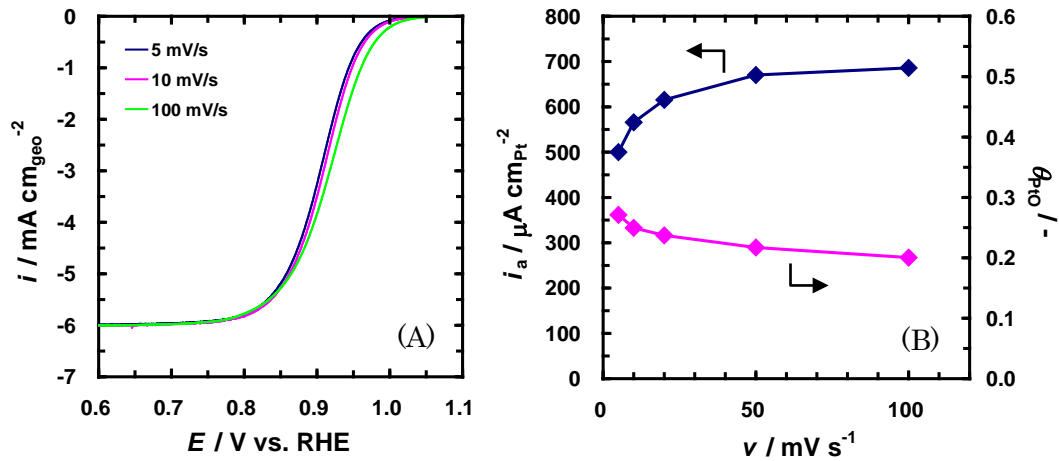


図 1 (A) Pt/C の対流ボルタモグラム (バックグラウンド補正済み)。触媒：TEC10E50E-HT、電解液：酸素飽和の 0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、走査速度：5、10、100  $\text{mV s}^{-1}$ 、電位範囲：0.2→1.2 V、回転数：1600 rpm。(B) 0.9 V での面積比活性と酸化物被覆率の走査速度に対する依存性。

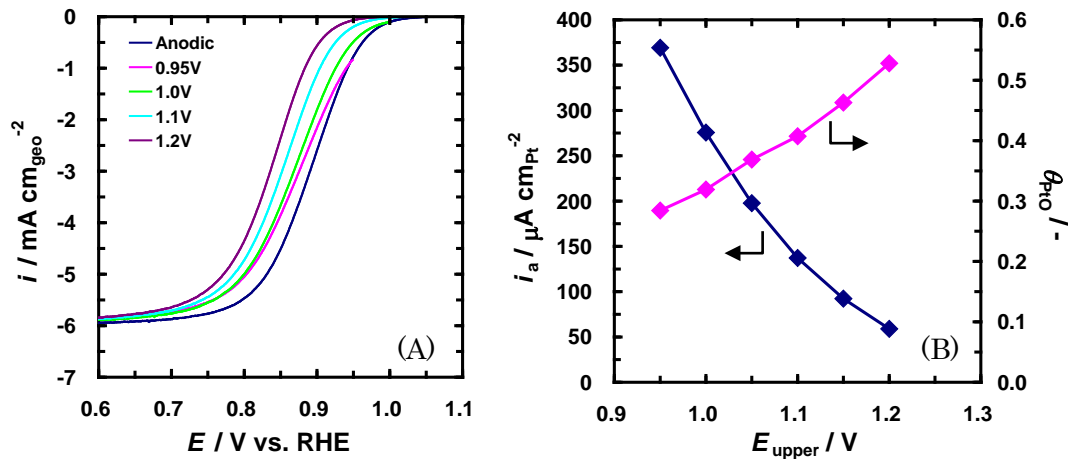


図 2 (A) Pt/C の対流ボルタモグラム (バックグラウンド補正済み)。触媒：TEC10E50E-HT、電解液：酸素飽和の 0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、走査速度：10  $\text{mV s}^{-1}$ 、走査開始電位：0.2 V、上限電位：0.95、1.0、1.1、1.2 V、終了電位：0.2 V、回転数：1600 rpm。(B) 0.9 V での面積比活性と酸化物被覆率の上限電位に対する依存性。

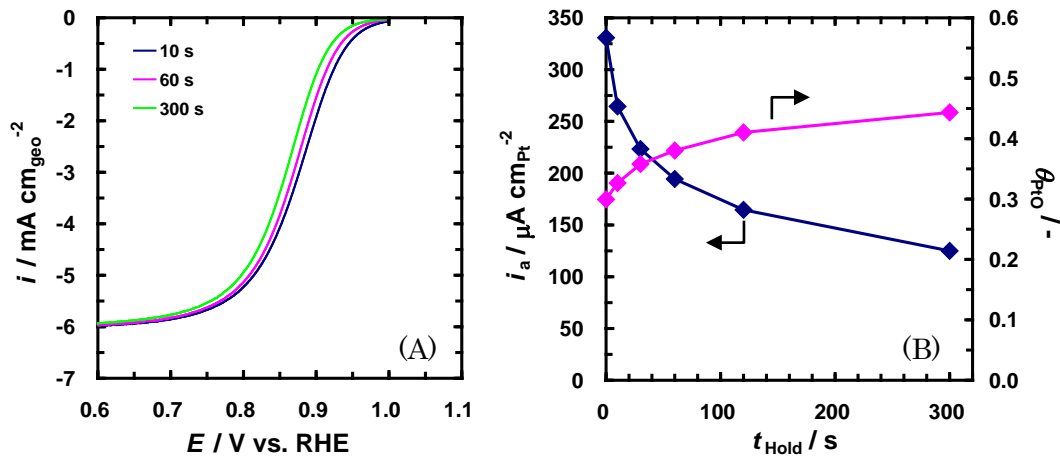


図3 (A) Pt/C の対流ボルタモグラム (バックグラウンド補正済み)。触媒：TEC10E50E-HT、電解液：酸素飽和の0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、走査速度：10 mV s<sup>-1</sup>、開始電位：1.0 V、開始電位保持時間：10、60、300 s、終了電位：0.2 V、回転数：1600 rpm。(B) 0.9 Vでの面積比活性と酸化物被覆率の開始電位保持時間に対する依存性。

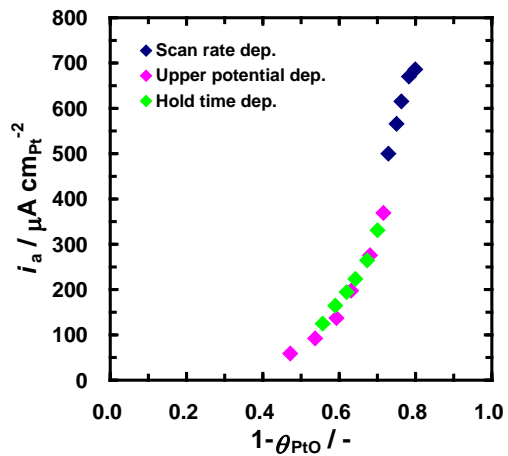


図4 Pt/C の面積比活性の酸化物被覆率に対する依存性。図1、2、3のデータより作成。

## 溶液抵抗の補正 (D7)

電気化学セルに電流  $I$  が流れると溶液抵抗  $R_{\text{sol}}$  による分極 (オーム損) が生じる。そのため、電極表面の実際の電位  $E_{\text{real}}$  は、ポテンシオスタットで制御した電位  $E_{\text{appl}}$  よりオーム損分だけ小さくなる。

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{real}} + IR_{\text{sol}} \quad (1)$$

オーム損を小さくするために導電性の高い電解液を使用し、ルギン管の先端を作用電極に近づけるなどの工夫を行う。また電極面積を小さくするなどして、電流をなるべく小さく抑えることも有効である。これらの対策により、オーム損の影響を無視できるようになる場合が多い。しかし、酸素還元反応の計測では mA オーダーの電流が流れ、さらに比較的濃度の薄い 0.1 M の過塩素酸を使用する事が多いため、オーム損が無視できなくなる。例えば溶液抵抗が 25  $\Omega$ 、計測電流が 1 mA の場合、25 mV の電位降下が生じうる。従って、正しい活性値を得るためには溶液抵抗の補正が必須である[1]。

溶液抵抗の計測には、電流インターラプター法や交流インピーダンス法が適用できる[2]。ここでは交流インピーダンス法での計測例を示す。計測条件を電位 0.5 V、AC 振幅 15 mV とし、20 kHz から 1 Hz まで周波数を走査したときの Nyquist プロットは図 1 のようになる。この実軸との交点を溶液抵抗とする。この値は酸素雰囲気でも窒素雰囲気でも一致する。装置によっては、溶液抵抗を簡易的に計測できる機能がついたものがある。その場合には一定周波数で計測した値を溶液抵抗とする。水溶液系では溶液抵抗のみを計測できる周波数として 1 kHz を設定することが多いが、一度は Nyquist プロットを取得して自らの測定系に適した周波数を決めておくことが望ましい。

溶液抵抗は電解質濃度、電解質温度、作用電極-ルギン管先端距離に依存して変化する。筆者の使用する電気化学セルで計測した溶液抵抗の電解質濃度と溶液温度に対する依存性を図 2 に示す。電解質濃度、温度に応じて溶液抵抗は大きく変化することが分かる。図 3 には作用電極-ルギン管先端距離を変えたときの溶液抵抗の変化を示す。溶液抵抗は電極表面近傍から離れるとともに急速に増大する。十分に広い平板電極では、ルギン管をその半径の 2 倍以上離して配置すれば電流分布にほとんど影響せずにはほぼ一定の溶液抵抗となる[3]。溶液抵抗を下げるためにはルギン管先端を表面のごく近傍に置くべきであるが、作用電極近傍の電流・電位分布を乱さないという観点ではある程度離して配置することも有効である。

溶液抵抗が既知であれば、計測された電流との積をポテンシオスタットの制御電位から差し引くことで実際の電極電位を知ることができる[4]。これはエクセルなどの表計算ソフトで簡単に行える。図 4A に溶液抵抗補正有無での対流ボルタモグラムを示す。触媒表面の実際の電位はオーム損分だけ制御電位より高電位となる。高回転なほど電流が大きくなるため、オーム損は大きくなる。また、触媒活性の向上や担持濃度の上昇により実電流が増える場合もその影響は大きくなる。

計測後に溶液抵抗を補正する簡易法では、電流変化の大きい電位領域で実際の走査速度が低下することになる。計測条件にもよるが、例えば 2000 rpm で計測した場合、0.9 V 付近で  $8 \text{ mV s}^{-1}$  程度まで低下するケースがある。走査速度が低下すると活性が低下する傾向があることは本解説書 D5 で述べられている。これを抑制するためには、正帰還抵抗補償（ポジティブフィードバック）回路を有するポテンシostatの活用が有効である[4]。補償が過度となると装置が発振するため、溶液抵抗の 70-90% 程度で補償を行う。残りの 10-30% の抵抗成分は計算で補正することで、走査速度がほとんど変化しない状態となる。図 4B に溶液抵抗を補正しない場合、計測後に溶液抵抗を全て計算で補正した場合、ポジティブフィードバック補償計測後に補正し切れていない溶液抵抗を計算で補正した場合の面積比活性を示す。全てを計算で補正した場合には、走査速度の低下の影響もあり若干小さい値を示すことが分かる。補正方法としてはポジティブフィードバック補償の活用が望ましいが、この機能を有しない装置もあるため必須ではない。いずれにしても補正の有無、補正の方法で得られる活性値が変わるため、報告の中ではこれらについて明記することが望ましい。

最後に溶液抵抗補正の重要性を示す測定例として、面積比活性の電解質濃度に対する依存性を図 5 に示す。この時の溶液抵抗の変化は図 2A に示されるものである。補正なしの場合、0.2 M 付近に活性の極大が観察された。しかし、溶液抵抗を補正すると 0.1 M 以下では一定の活性値を示し、それよりも高濃度になると活性が低下していく傾向が見られた。0.1 M 以上の濃度では電解質自身の吸着や試薬中の不純物の影響により活性が低下したものと考えられる。このことから電解質濃度は 0.1 M とするのが最適であるという結論になるが、仮に補正なしのデータで議論した場合には間違った結論を導いてしまうことになる。

以上述べたように、酸素還元反応の計測においてはオーム損の影響が大きく、活性を比較する際にはその補正が必要となる。また電解質濃度や温度を変えて計測した場合には溶液抵抗も変化するため、それを補正しないと正しい議論ができない。電極反応を正しく理解するためにも、溶液抵抗の補正は必須と言える。

[1] D. van der Vliet, D. S. Strmcnik, C. Wang, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, 647(2010)29.

[2] 内田裕之, *Electrochemistry*, 61(1993)536.

[3] 徳田耕一, *Electrochemistry*, 53(1985)556.

[4] 高橋勝緒, *Electrochemistry*, 61(1993)632.



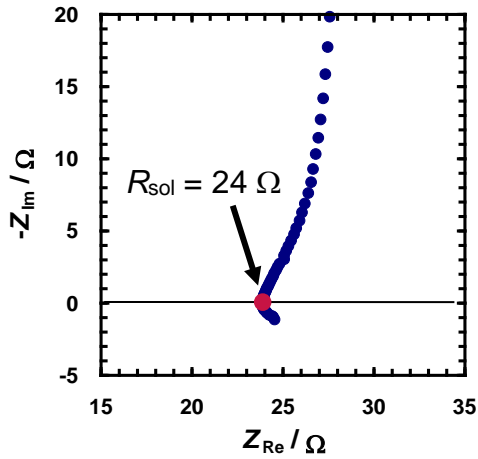


図1 Pt/CのNyquistプロット。触媒：TEC10E50E、電解液：窒素飽和の0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、電位：0.5 V、AC 振幅：15 mV、周波数走査範囲：20 kHz→1 Hz。

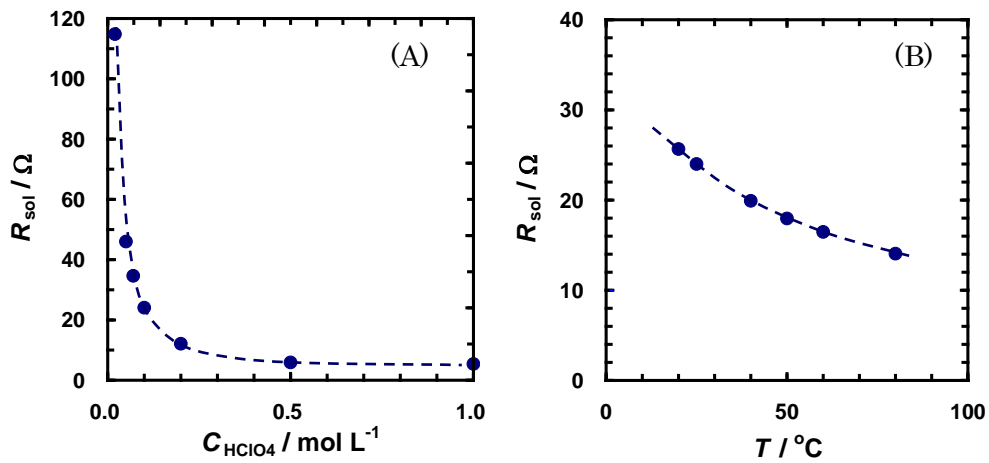


図2 溶液抵抗の(A) 電解質濃度、(B) 温度に対する依存性。触媒：TEC10E50E、電解液：窒素飽和の0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、電位：0.5 V、AC 振幅：15 mV、周波数走査範囲：20 kHz→1 Hz。

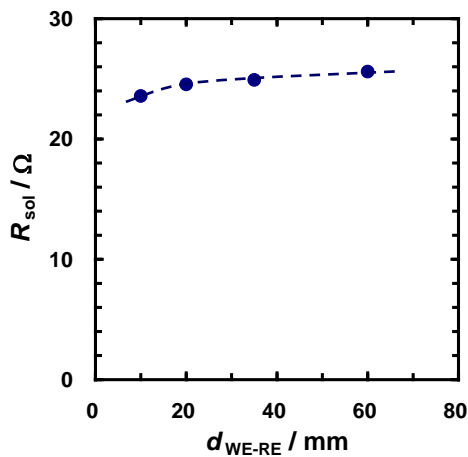


図3 溶液抵抗の作用電極ールギン管先端間距離に対する依存性。●：今回の計測値、触媒：TEC10E50E、電解液：窒素飽和の0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、電位：0.5 V、AC 振幅：15 mV、周波数走査範囲：20 kHz→1 Hz。

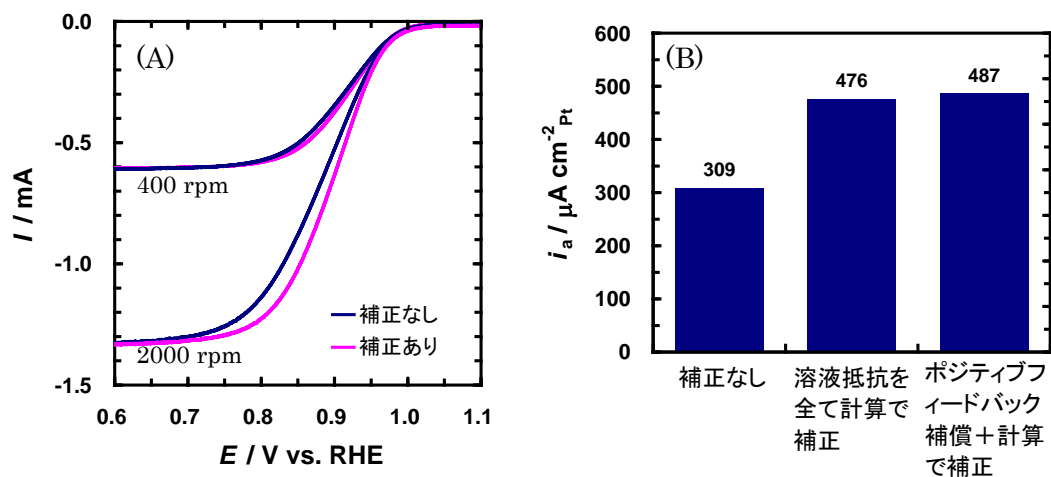


図4 (A) Pt/C の対流ボルタモグラム。触媒：TEC10E50E、電解液：酸素飽和の 0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、走査速度：10 mV s<sup>-1</sup>、電位範囲：0.2→1.2 V、回転数：400、2000 rpm。(B) 溶液抵抗の補正条件による 0.9 V での面積比活性の比較。

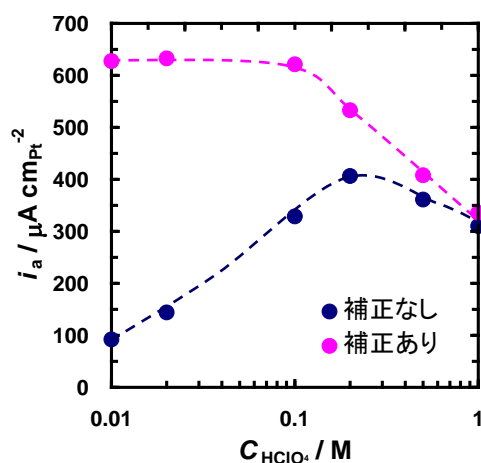


図5 0.9 V の面積比活性の電解液濃度に対する依存性。溶液抵抗の補正の有無で比較。電解液：酸素飽和の 0.1 M 過塩素酸、温度：25°C、走査速度：10 mV s<sup>-1</sup>、電位範囲：0.2→1.2 V、回転数：1600 rpm、の条件で計測した対流ボルタモグラムより算出。

## $J_k$ の算出方法 (D8)

FCCJ プロトコルでのハーフセルによる活性化支配電流密度 ( $J_k$ ) の算出には、基本的に Koutecky-Levich 式(1)を用いる。

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{0.620nFAD\left(\frac{2}{3}\right)c_0\nu\left(-\frac{1}{6}\right)\omega\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (1)$$

ここで、 $I$ は酸素還元電流[A]、 $I_k$ は活性化支配電流[A]、 $n$ は酸素 1 分子当たりの反応電子数、 $F$ はファラデー定数[C mol<sup>-1</sup>]、 $A$ は電極の幾何面積[m<sup>2</sup>]、 $D$ は酸素の拡散係数[m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]、 $C_0$ は酸素のバルク濃度[ $\text{mol L}^{-1}$ ]、 $\nu$ は溶液の動粘度[m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]、 $\omega$ は角速度[rad s<sup>-1</sup>]である。また、 $I$ は、酸素中での測定電流[ $I_{O_2}$ ]から N<sub>2</sub>あるいは Ar 飽和下での測定電流[ $I_{BG}$ ]をバックグラウンドとして差し引いた値とする。

具体的には、図 1 に示すように、任意の電位における測定電流の逆数を回転電極の角速度の<sup>-1/2</sup>乗に対してプロットし、その y 切片から  $I_k$  を求める。 $J_k$  は得られた  $I_k$  を白金の実面積で割ることにより算出する。白金の実面積は、例えば、過塩素酸水溶液あるいは硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラムにおける水素吸着波あるいは水素脱離波の電気量を多結晶白金 1 cm<sup>2</sup> あたりの電気量 (0.21 mC cm<sup>-2</sup>) で割ることにより算出する。

また、簡易的には、対流ボルタモグラムから読み取った限界拡散電流 ( $I_l$ ) [A]と  $I$  を次式(2)に代入することにより  $I_k$  を算出し、白金の実面積で割ることによって  $J_k$  を求める方法もある。

$$I_k = \frac{I_l I}{I_l - I} \quad (2)$$

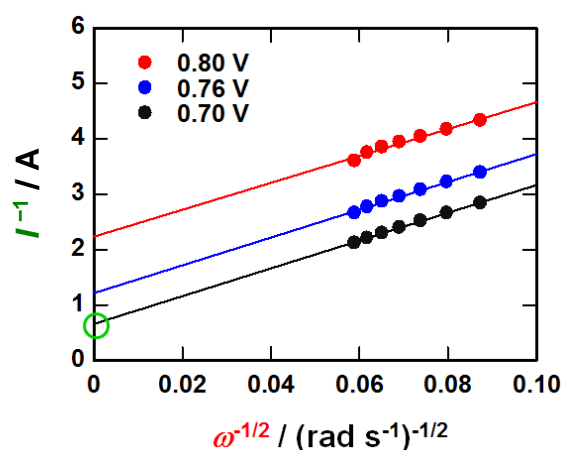


図 1 Koutecky-Levich プロット