使える 解析テクニック！ 具体例で説明する 電気化学測定法

対流ボルタモグラム (1) 酸素還元 (RRDE)

衣本 太郎, 山田 裕久

1 はじめに

電気化学反応は、一般に 1) 反応物質の溶液沖合から電極表面への拡散, 2) 電極表面上での電荷移動反応, 3) 生成物の電極表面から溶液沖合への拡散の過程を経て進行する不均一反応であり, その中で最も速度の遅い過程が電極反応速度 (電流) を決定する。したがって, 溶液中の酸素の還元反応のような反応物濃度が低い場合には, 少しでも電流が流れると物質移動の影響が強くあらわれ, 純粋な電荷移動反応速度を求めることが困難である。このような場合には, 電極を回転させるなどの方法で, 物質移動速度を制御することにより, 反応電流から物質移動の影響を取り除き, 純粋な電荷移動反応速度を求めることができる。このような測定法を対流ボルタメトリー (Hydrodynamic voltammetry) という。得られる対流ボルタモグラムを理論的に解析することで, 電荷移動反応の速度論的パラメータである活性支配電流 (Kinetic current) を算出することが可能である。

回転ディスク電極 (Rotating Disk Electrode; RDE) 法は対流ボルタモグラムを得るのに最も一般的な測定方法であり, ディスク電極の同心円状にリング電極を配置した回転リングディスク電極 (Rotating Ring Disk Electrode; RRDE) 法は 1959 年に Frumkin らにより開発され, 現在, 固体高分子形燃料電池 (PEFC) などの電極触媒の性能評価に用いられている。

RRDE 法は, ディスク電極により種々の電荷移動反応の速度論的パラメータの解析が可能であると同時に, リング電極を一種の電気化学センサとして用いることで, 並行して起こる複数の電気化学反応の解析を簡便に行うことができる利点をもつ。平滑な金属ディスク電極を用いる RRDE 法の原理や測定例についてはこれまでも成書や本誌測定法シリーズで取り上げられているため¹⁻⁴⁾, 本稿では PEFC の電極触媒として用いられる白金担持カーボン (Pt/C) 触媒に的を絞り, その酸性水溶液中での酸素還元反応 (ORR) の測定法と解析法を中心に述べる。

2 RRDE の構成と Pt/C 触媒担持法

まず, RRDE の基本構成を簡単に説明する。Fig. 1 に示すように, 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。ホルダーには酸などに耐蝕性の高いポリテトラフルオロエチレン (PTFE), ペル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) がよく用いられる。Fig. 2 に RRDE の底面図を示す。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, この電極上に後述するように Pt/C 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白金が一般的に用いられる。

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

Fig. 1 回転リングディスク電極。

Fig. 2 回転リングディスク電極の底面とディスク電極近傍の物質移動。

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（ラッピングフィルムシート）で研磨後、仕上げにアルミナ微粒子スラリーを用いてパフ研磨する。最終的には実験者の顔が映る程度に平滑な鏡面が得られるようにする。筆者らの場合には、ラッピングフィルムシート（#3000（5 μm ）、#4000（3 μm ））→アルミナスラリー（1.0, 0.3 μm ）の順に研磨を行っている。上記以上に微小なアルミナ粒子が含まれるペーストを用いたり、研磨する際に強くしすぎたりすると、電極と高分子樹脂製ホルダーとのギャップにアルミナ微粒子が入り込んで故障の原因になったり、電極面が平滑にならず、測定に支障をきたすことになるので注意されたい。電極を購入後、初回の使用時、あるいは電極に荒れが見られるときなどは、水を適量滴下した #2000 程度の（場合によってはもっと粗い）研磨紙で研磨してから上記の平滑化を行う。なお、上記の平滑化工程には、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るようにすると、電極回転軸に対して電極面を垂直に保った状態で研磨が可能である。研磨後は、アルミナ微粒子およびその分散溶媒等を取り除くためにガラス容器に超純水を入れ、それを超音波洗浄機内に設置して洗浄する。ただし、長時間の超音波照射は RRDE の破損に繋がることもあり、注意が必要である。

Pt/C 触媒は微粉末であるために RRDE 法で測定する場合、GC ディスク電極上に薄く、均一に担持して測定に用いる（Schmidt 法とよばれる）^{5,6)}。具体的には、Pt/C 触媒を超音波洗浄機などを用いて溶媒中に分散させ、その懸濁液をディスク電極上に所定の担持量となるようキャストし、溶媒を揮発させて担持する。一般的には、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を分散溶媒として用い、5 から 20 $\mu\text{g(Pt)}\text{cm}^{-2}$ の担持密度で Pt/C 触媒をディスク上に担持する。Pt/C 触媒はナノ粒子であり、乾燥時にディスク電極上で凝集しやすいが、できるだけ薄くかつ分散性よくディスク電極上に担持することが、触媒の活性を正確に評価するための鍵となる⁵⁻⁹⁾。渡辺らは、エタノール 35 vol. % + 水の混合分散媒を用いて触媒を塗布し、飽和エタノール雰囲気下で緩慢に乾燥させることで基板上に Pt/C を高分散担持させている⁸⁾。一方、稲葉らは粘度が高く揮発速度が遅い 1-ヘキサノールを分散媒として用い、室温乾燥後、真空乾燥する方法を報告している⁹⁾。Fig. 3 に種々の溶媒を用いた Pt/C 懸濁液を用いて、GC ディスク電極上にキャスト、室温乾燥した後の、GC ディスク電極上での触媒の分散状態を示す。エタノールを分散媒とした時には、乾燥が速いため、触媒の凝集が起りやすいが、1-ブタノール、1-ヘキサノールのような高粘度で揮発速度が遅い溶媒を用いると、良好な分散状態で Pt/C 触媒を担持することが可能になる。しかし、1-ヘキサノールのような高沸点溶媒を用いると、乾燥後も溶媒が触媒表面に残存し、後述の活性化が難しいなどの問題点もある。また、用いる触媒によっても分散状態は異なることが多く、必要に応じて担持条件を最適化する必要がある。また、担持密度が極端に多かったり、あるいは少なかったりすると良好な分散状態は得られず、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。それを触媒担持後に Nafion 等のイオノマーで薄くコーティングする

Fig. 3 GC ディスク電極上での 50 wt % Pt/C 触媒の分散状態。(a) エタノール懸濁液、(b) 1-ブタノール懸濁液、(c) 1-ヘキサノール懸濁液。担持量：5.67 $\mu\text{g(Pt)}\text{cm}^{-2}$ 、いずれも室温乾燥。

ことにより防ぐことができる。しかし、イオノマーの厚みが厚くなりすぎると、酸素の拡散に強く影響を与えると考えられる。酸素の拡散層の厚みは回転数に依存するが、通常の RRDE 測定の回転数であればおよそ数 μm ～数十 μm の範囲と見積もられる。したがって、溶液側にできる拡散層内の拡散定数だけで酸素供給が議論できるように、厚みが 0.1 μm 以下となるように塗布することが好ましい^{2,6,8)}。触媒懸濁液に Nafion 溶液を添加し、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。

3 RRDE 測定セルの構成

Fig. 4 に RRDE 用測定セルの概略を示す。酸性水溶液を用いる測定では、一般的にガラスセルが用いられる。温度制御下での測定にはウォータージャケットを備えたセルが用いられる。熱水加熱では達成できないような温度範囲での測定には、セルごとマントルヒーターに入れるなどの工夫が必要であるが、そのような場合、高分子樹脂製のホルダーの熱膨張による RRDE の変形を避ける工夫が必要であろう。電気化学セルの洗浄方法に決められた手段はないが、反応系に有機物等の不純物が混入した場合、触媒である白金表面に吸着し、その反応表面積が減少、あるいは競争反応が進行するなど正確な測定への妨げとなる。したがって、電気化学セルの清浄には細心の注意を払いたい。セルの洗浄方法として

- ①ガラス器具用の洗剤で洗浄する。
- ②超純水で粗洗したのちに混酸（硫酸：硝酸 = 1：1）中に一晚浸漬する。
- ③超純水で酸を十分に洗い落とし、スチーム洗浄あるいは超純水中で煮沸洗浄を行う。

という手順が一般的である。なお、測定に供するセルだけでなく電解液の調製等に用いるガラス器具も同様に洗浄することが好ましい。

参照電極は可逆水素電極（RHE）を用いることが好ましい。水素ガスを用いることが困難な場合は銀-塩化銀電極や水銀-硫酸水銀電極を用いることもできる。しかし、それらを用

Fig. 4 回転リングディスク電極用電気化学セルの一例.

いる際には参照電極内の電解質である KCl や H_2SO_4 の測定電解液への混入に注意を払う必要がある。最近では“その場”で水素を発生させて溜め込む可逆水素電極も市販されていて、比較的単時間の測定に使用可能である。なお、本稿での電位表記は RHE 基準で示す。

対極には、Pt/C 触媒など白金がベースである触媒の酸素還元活性を測定する場合には、白金線あるいは白金板を用いることが多い。しかし、長期の試験では対極からの白金の溶解による汚染が起こりうることを考慮しなければならない。白金の溶解は、酸化物の形成、還元を繰り返すと加速されることが知られており、できるだけ大面積の白金線（板）を用いることが好ましい。カーボン触媒や酸化物触媒などの白金を含まない触媒の評価には、白金以外の対極を用いるべきであろう。

測定に用いる酸性電解液としては、過塩素酸や硫酸などの酸がよく用いられている。しかし、後者の場合には高電位でアニオンが白金表面に吸着することが知られており、活性の評価には 0.1 mol dm^{-3} (M) 程度の過塩素酸水溶液を用いることが推奨されている。いずれにしても、よく精製された高純度の試薬を用いることが必要であり、所定の濃度に希釈する際には $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ 以上の比抵抗の超純水の使用が必要である。場合によっては、電解液調製後、予備電解等によりさらに精製することも行われている。不活性雰囲気や酸素雰囲気に保つために溶液に吹き込むガスも、できる限り高純度のガスを用い、不純物による汚染をできるだけ防ぐことが好ましい。

RRDE では、ディスク電極とリング電極の電位を独立に制御できる“デュアルポテンシostat”が必要であり、RRDE 法ではディスク電極とリング電極は Fig. 4 のようにシャフトとブラシを介してデュアルポテンシostatに接続する。回転させながら測定を行うため、ブラシとシャフトは測定ごとに磨耗し、次第に劣化してノイズ発生の原因となる。ノイズの少ない測定をするためにはそれらの接点を研磨紙などできれいに研磨したり、シャフトへの圧力を調整したりすることが必要である。

RRDE を任意の速度で回転させると、電極表面近傍の溶

Fig. 5 アルゴン雰囲気下での Pt/C 触媒のサイクリックボルタモグラム。ディスク電極幾何面積: 0.283 cm^2 , 触媒: 市販 50 wt % Pt/C, 担持量: $14.1 \mu\text{g(Pt)} \text{ cm}^{-2}$, 電解液: 0.1 M HClO_4 , 温度: 25°C , 走査速度: 50 mV s^{-1} , 回転速度: 0 rpm .

液が遠心力で押し出され、その結果、電解液がバルクから電極表面に向かって流れる。マクロな流れとして電解液はバルクからディスク電極そしてリング電極へと順に、セル内に強制対流が起こる。回転速度を変化させることでその流速を制御できるとともに、拡散層の厚みを自在に変化させることが可能となる。すなわち、RRDE 法は電極の回転速度を変化させることにより、物質移動速度を制御することが可能な測定法であり、その特徴を利用して測定した反応電流から物質移動の影響を取り除き、純粋な電荷移動速度（活性支配電流）を求めることができる。

4 Pt/C 触媒上での酸素還元反応の解析

4.1 活性化と電気化学表面積測定

Pt/C 触媒表面には空気中の不純物等が吸着しており、酸素還元活性を正確に評価するには、対流ボルタンメトリー測定の前に、十分に活性化処理を行う必要がある。活性化処理として、窒素など不活性雰囲気下で電位掃引を繰り返すことが一般的であるが、この際の上限電位が高すぎたり、サイクル数が多すぎたりするとカーボン担体の腐食や Pt 微粒子の溶解や凝集などにより触媒が劣化する可能性がある。一般的には、電位範囲を $0.05 \sim 1.2 \text{ V}$ とし、 50 mV s^{-1} 程度の走査速度で電位掃引を行う。適宜得られるサイクリックボルタモグラムを確認しながら、 $50 \sim 60$ サイクル程度行えば十分に活性化が可能である。

Fig. 5 にアルゴン雰囲気下、 0.1 M HClO_4 中での活性化処理後の市販 50 wt % Pt/C 触媒のボルタモグラムを示す。白金に特有な水素吸脱着波と酸化物形成およびその還元ピークが確認できる。白金系触媒の場合、得られるボルタモグラムの水素吸脱着に関する電気量から有効な表面積（電気化学的表面積, ECSA）を求めることができる⁵⁾。水素脱着の電気量 Q_H は、Fig. 5 の斜線で示すように、 0.4 V (vs. RHE) 以下のピーク面積から計算される電気量から電気二重層容量を差し引いた電気量に相当する。求めた Q_H から、ECSA は次式によって求められる。

$$\text{ECSA} (\text{cm}^2_{\text{Pt}}) = Q_H (\mu\text{C}) / C_{\text{Had}} (\mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}) \quad (1)$$

ここで, C_{Had} は単位白金表面積あたりの水素吸脱着の電流量であり, 一般的に多結晶白金に対して求められている値 $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ の値が用いられる¹⁰⁾. この ECSA は, 担持した触媒のうち, 電解液に接しており, かつ GC 電極と電子の通電パスが確保されている白金微粒子の総面積を示し, CO パルス吸着法など別途測定した触媒の真の比表面積と比較することにより, 担持された触媒の白金利用率を計算することができる.

4.2 酸素雰囲気下での対流ボルタモグラムと酸素還元反応 (ORR) 活性評価法

酸素雰囲気下で測定された, Pt/C 触媒を担持した GC ディスク電極ならびに白金リング電極の対流ボルタモグラムの一例を Fig. 6 に示す. ここでは, ディスク電極の電位を $1.0 \text{ V} \sim 0.05 \text{ V}$ の電位範囲で負から正方向に 10 mV s^{-1} の速度で掃引し, その間リング電極の電位は 1.2 V に保持した. Fig. 6 の横軸は掃引したディスク電極の電位である. 実線で示した負の電流は, ディスク電極上で同時に進行する (2) ~ (4) 式の ORR による電流 (ディスク電流 I_D) であり, 点線で示した正の電流は (3) 式で生成した過酸化水素の一部が, (5) 式に従ってリング電極上で酸化される電流 (リング電流 I_R) を示している.

いずれの回転速度でも 1.0 V 以下からディスク電流は立ち上がり, このあたりの電位から Pt/C 触媒は ORR 活性を示すことがわかる. 電位の低下とともにディスク電流値は増加し, 0.6 V 以下の電位領域では電位を変化させても電流は大きく変化しない. これは, 流れる電流が酸素の電極への物質移動によって決められていることを示し, 拡散限界電流 (I_L) とよばれる. 拡散限界電流 I_L は, Levich 式とよばれる次式で表すことができる¹¹⁾.

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

Fig. 6 酸素雰囲気下での Pt/C 触媒の対流ボルタモグラム. ディスク電極幾何面積: 0.283 cm^2 , 触媒: 市販 50 wt % Pt/C, 担持量: $14.1 \mu\text{g}(\text{Pt}) \text{ cm}^{-2}$, 電解液: 酸素飽和 0.1 M HClO_4 , 電位範囲: $0.05 \rightarrow 1.0 \text{ V}$, 掃引速度: 10 mV s^{-1} , リング電極電位: 1.2 V , 回転速度: 400, 800, 1200, 1600, 2000 rpm.

ここで, A はディスク電極幾何面積, c は電解液中の酸素濃度, D は酸素の拡散係数, ν は溶液の動粘度, ω は RRDE の回転角速度である. (6) 式から, I_L は回転角速度の平方根 ($\omega^{1/2}$) に比例して増加することが示されるが, これは, 回転速度を上げることにより電解液中の物質移動が促進され, 電極近傍に形成される拡散層の厚みが薄くなる現象に対応している. なお, 微粉末である Pt/C 触媒を塗布した GC ディスク電極で得られる拡散限界電流は, 触媒の分散状態が良好であれば平滑白金ディスク電極を用いた場合の拡散限界電流と一致する. 得られる拡散限界電流が平滑白金ディスク電極を用いた場合よりも小さくなる場合には, Fig. 3 (a) に示したように凝集して担持されていることが多い.

拡散限界電流に達していない 0.6 V 以上の電位領域では, 電流 I は電極反応速度と物質移動速度の両者の影響を受け, 活性化支配電流 I_K と拡散限界電流 I_L を用いて次式のように表される¹¹⁾ (Koutecky-Levich 式とよばれる).

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_L} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{0.62nFAcD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad (7)$$

この領域のいくつかの電位 ($0.8, 0.85, 0.9 \text{ V}$) での電流 I の逆数 ($1/I$) を $\omega^{1/2}$ に対してプロットした図を Fig. 7 に示す. このようなプロットを Koutecky-Levich プロットとよび, その y 切片 ((7) 式で $\omega \rightarrow \infty$ に対応する.) より, 物質移動の影響を取り除いた純粋な活性化支配電流 I_K を求めることができる. この方法では, 拡散限界電流が得られない場合にも I_K を求めることができる.

明確な拡散限界電流が得られる場合には, (7) 式を変形して得られる (8) 式を用いて活性化支配電流を求めることができる¹¹⁾.

$$I_K = \frac{I_L I}{I_L - I} \quad (8)$$

Fig. 7 Pt/C 触媒上の ORR に対する Koutecky-Levich プロット. ディスク電極幾何面積: 0.283 cm^2 , 触媒: 市販 50 wt % Pt/C, 担持量: $14.1 \mu\text{g}(\text{Pt}) \text{ cm}^{-2}$, 電解液: 酸素飽和 0.1 M HClO_4 , 電位範囲: $0.05 \rightarrow 1.0 \text{ V}$, 掃引速度: 10 mV s^{-1} , 回転速度: 400, 800, 1200, 1600, 2000 rpm.

Pt/C 触媒の ORR 活性は、ある電位での Pt の質量あたりあるいは表面積 (ECSA) あたりの I_k を用いて評価されることが多く、それぞれ質量活性あるいは (表面積) 比活性とよばれる。質量活性と比活性は、ECSA を用いて次式のような関係にある。

$$\begin{aligned} & (\text{質量活性, A g}^{-1}) \\ & = (\text{比表面積 ECSA, m}^2 \text{ g}^{-1}) \times (\text{比活性, A m}^{-2}) \quad (9) \end{aligned}$$

なお、0.9 V のような活性が低い電位で評価する場合には、ORR 電流が小さく、白金触媒の二重層容量ならびに白金触媒上での酸化物生成 (正掃引) あるいは白金酸化物の還元 (負掃引) 電流の影響が無視できない場合がある。そのような場合には、不活性雰囲気中で対流ボルタモグラムを測定し、酸素雰囲気下でのデータを補正することが重要である。以上述べたような手順で、Fig. 6, 7 の結果から質量活性は 0.9 V で 206 A g^{-1} であり、比活性は $275 \mu\text{A cm}^{-2}$ と求められる。一般的に用いられる 2 ~ 3 nm の Pt/C 触媒では、25°C の 0.1 M HClO_4 中、 10 mV s^{-1} の正方向の掃引で得られる質量活性および比活性は、通常、0.9 V でそれぞれ 150 ~ 300 および 250 ~ 350 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 程度の値が得られる。

4.3 RRDE 法による過酸化水素副生の解析

Fig. 6 で検出されるリング電流 I_R は、ディスク電極上で副反応として生成する過酸化水素の酸化反応 [(5) 式] に対応する。ディスク電極上で起こる (2) ~ (4) 式のうち、(2) 式は 4 電子還元反応、(3) 式および (4) 式は 2 電子還元反応であるため、次式を用いて各電位での過酸化水素の生成率 ($X_{\text{H}_2\text{O}_2}$) を定量的に知ることができる⁶⁾。

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\frac{2I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}} \quad (10)$$

ここで N は捕捉率である。ディスク電極で生成した生成物の全てがリング電極に達する訳ではなく、溶液中にかなりの割合で逸散してしまう。溶液内反応や反応物、生成物などの吸着などの複雑な過程がない場合には、捕捉率は回転数に依らず一定であり、このような場合、RRDE のディスク電極の半径とリング電極の内・外径により決定される⁶⁾。 N は理論的にも求めることができるが、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¹⁾。この方法で求めた過酸化水素生成率 $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の電位依存性を Fig. 8 に示す。0.6 V 以上の高電位領域では、過酸化水素生成率は無視できる割合であり、4 電子還元により水が選択的に生成していることがわかる。一方、0.6 V 以下の電位領域では電位の低下と共に $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ がわずかに増加することがわかる。特に、0.2 V 以下の水素吸脱着領域になると飛躍的に過酸化水素生成率が増加する。これは、白金表面にアンダーポテンシャル析出した水素原子により、直接酸素原子が還元されるためと考えられている。また、この低電位での $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の増加が PEFC の電解質膜劣化の大きな原因であることが知られている¹²⁾。Inaba らは、GC ディスク電極上の Pt/C 担持密度を減らしていくと、0.2 V 以上の電位領域であっても

過酸化水素生成率が急激に増加することを報告している¹³⁾。Pt 電極上ではこれまで 4 電子還元機構により水がほぼ 100 % 生成すると考えられてきたが、Pt 上であっても 2 電子還元機構により過酸化水素が生成するルートが存在することを示唆しているものと考えられている。

4.4 活性評価に及ぼす種々の測定条件の影響

ここまで活性評価法に関して述べたが、Pt/C 触媒の活性は測定条件や測定手順により大きく影響を受けるので、注意が必要である。酸素還元活性に影響を及ぼす因子として、これまで述べたような電解液の種類、溶液の純度に加えて、測定温度、電位掃引速度、電位掃引方向など測定条件によって得られる活性が大きく異なるため、異なる研究者の活性データを比較するときには注意が必要である。

Fig. 9 (a) は、掃引方向が異なる Pt/C 触媒の対流ボルタモグラムを比較したものである。正掃引と負掃引のボルタモグラムは一致せず、正掃引時の方が高い活性が得られる。Fig. 9 は掃引速度 10 mV s^{-1} の結果であるが、このようなヒステリシスは 1 mV s^{-1} 程度まで掃引速度を遅くしても解消しない。すなわち正掃引と負掃引のいずれを用いたかによって大きく活性に差を生ずることになる。

Fig. 9 (b) は、負掃引の場合に上限電位を 1.0 V あるいは 1.2 V としたときのボルタモグラムを比較したものである。上限電位を 1.2 V とすると 1.0 V の場合に比べて、ボルタモグラムが卑にシフトし、上限電位が 1.0 V としたときの方が得られる活性は高くなる。

Fig. 9 (c) は、正掃引の場合に電位掃引速度を 2 あるいは 10 mV s^{-1} としたときのボルタモグラムを比較した結果である。正掃引の場合には、掃引速度が速いほど高い活性が得られる。

以上述べたような測定条件の影響は、白金上の酸素被覆率や吸着酸素種の変化に起因すると考えられている。Fig. 5 に示したサイクリックボルタモグラムでも明らかのように、白金上の酸化物形成及びその還元反応は大きく非可逆的であり、また高電位では酸素被覆率は時間と共に増加する傾向にある。したがって電位掃引方向、掃引速度、上限電位が異なると、

Fig. 8 Pt/C 触媒上の ORR における過酸化水素生成率の電位依存性。ディスク電極幾何面積: 0.283 cm^2 , 触媒: 市販 50 wt % Pt/C, 担持量: $14.1 \mu\text{g}(\text{Pt}) \text{ cm}^{-2}$, 電解液: 酸素飽和 0.1 M HClO_4 , 電位範囲: $0.05 \rightarrow 1.0 \text{ V}$, 掃引速度: 10 mV s^{-1} , リング電極電位: 1.2 V, 回転速度: 1600 rpm.

Fig. 9 異なる測定条件で得られた Pt/C 触媒の対流ボルタモグラムの比較。(a) 電位掃引方向の影響 (10 mV s^{-1}), (b) 上限電位の影響 (負掃引, 10 mV s^{-1}), (c) 掃引速度の影響 (正掃引). ディスク電極幾何面積: 0.283 cm^2 , 触媒: 市販 50 wt % Pt/C, 担持量: $14.1 \mu\text{g(Pt)} \text{ cm}^{-2}$, 電解液: 酸素飽和 0.1 M HClO_4 , 回転速度: 1600 rpm.

同じ電位で評価しているにも関わらず, 実際は酸素被覆率が異なる状態での測定となるため, 異なる ORR 活性が得られることになる。

5 まとめ

以上, 酸性水溶液中での酸素還元反応, 特に PEFC に用いられる Pt/C 触媒を用いる測定例について, 電極調製, 測定上の注意点とデータの解析方法について述べてきた。今後の PEFC の低白金化に向けて, 高活性白金触媒や非白金系触媒の開発などに, RRDE を用いる触媒活性評価法は今後も欠かせないツールとして使われていくであろう。しかし, 本文中でも述べたように現状では研究者によって測定条件が異なることが多く, 文献などに報告されている ORR 活性を

横並びに評価することが難しい状況にある。従って, 早期の評価法の統一が望まれており, 評価法の統一に向けての活動もいくつかのグループで進められている。しかし, 前述のように ORR 活性は白金上の酸素被覆率などの表面状態により大きく影響を受けるため, 単純に評価法を統一すればよいというわけではない。統一された評価法がその触媒の本質的な ORR 活性の善し悪しを表しているか, 実際に膜電極接合体 (MEA) として評価した際の活性の序列と一致するかなどを一つ一つ検証して行かなければならない。そのためには, 酸素還元機構のより詳細な解明や, 複雑な白金表面での酸化物生成や還元機構を基礎的に理解することも必要であると思われる。

本稿を執筆するにあたり, 同志社大学の稲葉稔先生に多大なご協力とご指導を頂いた。末尾になったが深く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 藤嶋 昭, 相澤 益男, 井上 徹著, 電気化学測定法 (下), 技報堂出版, p. 247, (1984).
- 2) 高須芳雄, 吉武 優, 石原達巳編, 「燃料電池の解析手法」, 化学同人, p. 88 (2005).
- 3) 徳田耕一, 大坂武男, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **61**, 193 (1993).
- 4) 渡辺政廣, 内田裕之, *Electrochemistry*, **68**, 816 (2000).
- 5) T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. J. Kolb, and R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2354 (1998).
- 6) U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001).
- 7) O. Antoine and R. Durand, *J. Appl. Chem.*, **30**, 839 (2000).
- 8) E. Higuchi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **583**, 69 (2005).
- 9) 中島英二, 山田裕久, 稲葉 稔, 田坂明政, 第 48 回電池討論会要旨集, p. 446 (2007).
- 10) 高須芳雄, 吉武 優, 石原達巳編, 「燃料電池の解析手法」, 化学同人, p. 85 (2005).
- 11) A. J. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications Second Edition*, John Wiley and Sons, New York, p. 331 (2001).
- 12) M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **51**, 5746 (2006).
- 13) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, and A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A474 (2004).

●著者プロフィール

氏 名: 衣本 太郎 Taro KINUMOTO
所 属: 大分大学工学部
連絡先: 097-554-7905
kinumoto@oita-u.ac.jp

氏 名: 山田 裕久 Hirohisa YAMADA
所 属: 奈良工業高等専門学校物質化学工学科
連絡先: 0743-55-6157
yamada@chem.nara-k.ac.jp