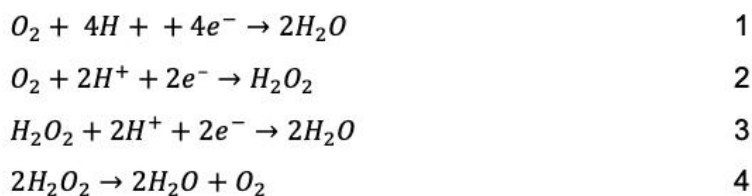


回転リングディスク電極を用いた酸素還元反応

酸素還元反応(ORR)は電気触媒分野で最も広く研究されている反応の一つです。水性酸性電解質中のORRは、反応条件に応じて異なる反応経路をたどることがあります。多くの場合、望ましい反応は式(1)に示される4電子プロセスです。その他の反応経

路としては、過酸化水素(H₂O₂)が中間体として生成される式(2)および式(3)の組み合わせや、還元が不完全である式(2)および式(4)の組み合わせが挙げられます。



酸素還元反応(ORR)において過酸化水素(H₂O₂)が生成物または中間体として形成される場合、式(5)に示

される酸化反応を通じて電気化学的に検出することが可能です。



酸素還元反応(ORR)は一般に、回転作用電極(WE)を用いて電気化学セル内に強制対流を発生させる流体力学的条件下で研究されます。この手法は、反応速度が遅いために維持が困難な場合がある安定した拡

散制限電流密度を得るために適用されます。本アプリケーションノートでは、回転リングディスク電極(RRDE)を用いたORRの解析方法について説明します。

実験条件

Autolab PGSTAT302N ポテンシostat/ガルバノスタット(BAモジュール搭載、デュアルモードバイポテンシostat)を、Autolab RRDE ハードウェアと組み合わせて使用しました。測定は、Autolab RRDE 電気化学セルを用いた4電極方式で行いました。

白金電極からの電気化学信号は系中の不純物に敏感であるため、電解質と接触するすべてのセル部品は徹底的に洗浄しております。洗浄手順は、希釈した硫酸(H_2SO_4)と過酸化水素(H_2O_2)の混合液に部品を浸漬し、その後、沸騰水で数回洗い流しております。作業電極は、単一のRRDEチップに組み込まれた白金ディスク電極(WE1)と白金リング電極(WE2)です。RRDEチップの理論的収集効率は、ディスクとリングの幾何学的形状に基づき24.9%とされています。実際の収集効率の測定方法および理論的収集効率の詳細な意味については、本アプリケーションノートの範囲外とします。対極(CE)は白金箔

、参照電極(RE)は内部に3 M 水性KCl溶液を含む二重接合Ag/AgCl電極で、外部セル内には作業電解質(0.5 M H_2SO_4)が配置されています。CEおよびREは、流体力学的な流れの乱れを防ぐためにRRDE電極チップの底部よりやや高い位置に挿入されています。0.5 M H_2SO_4 電解質は実験開始前に高純度酸素ガスで15分間パージされ、溶存酸素の飽和状態を達成しています。測定中は、電解質表面に酸素ガスのベールを維持し、溶存酸素濃度が安定するように管理されております。

実験手順として、NOVAソフトウェアを用いてRRDEによる流体力学的線形スイープボルタンメトリーが適用しました。ディスク電極では、Ag/AgCl基準電極に対して0.70 Vから-0.20 Vまでの線形ステップスイープが、複数の回転速度(ω)で実施されました。一方、リング電極では電位を1.00 Vに固定し、電流応答を記録しました。

実験結果

図1は典型的な酸素還元反応(ORR)におけるRRDE実験結果を示しております。青色の曲線は、Ptディスク電極(WE1)における電流であり、電位は0.70 Vから-0.20 Vまで、50 mV/sの走査速度で様々な電極

回転速度(ω)にて掃引されました。赤色の曲線は、同じ ω の条件下で電位を1.00 Vに固定したPtリング電極(WE2)で検出された電流信号を表しています。

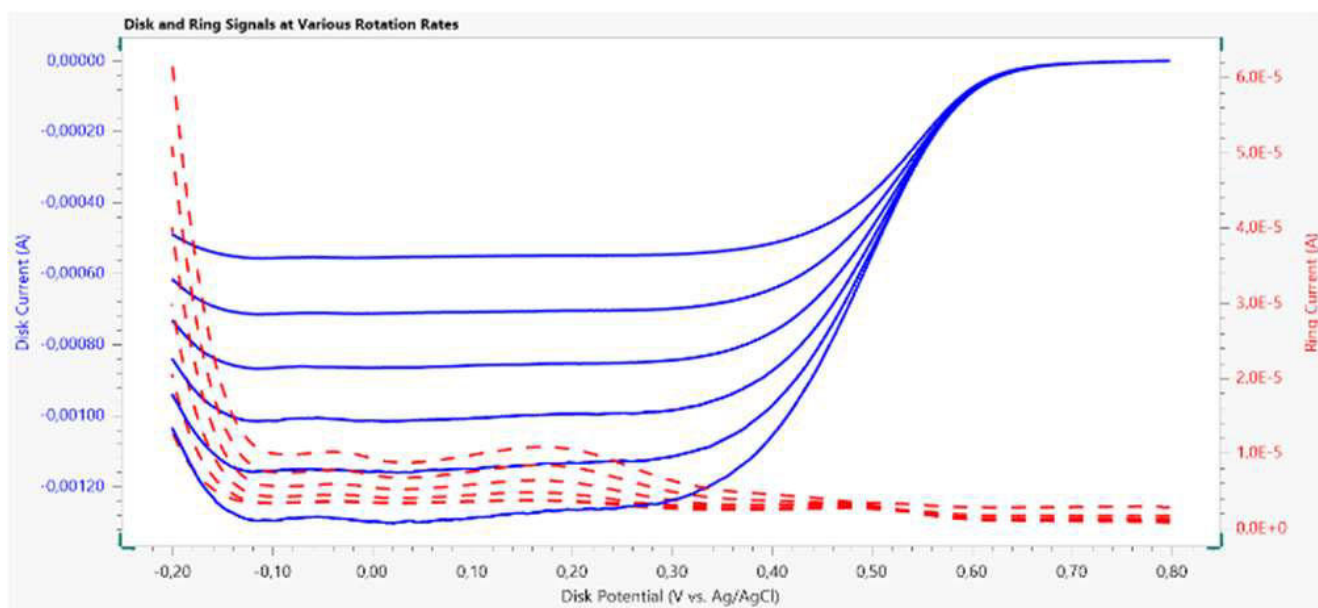


図 1. ディスク電流（青の実線）およびリング電流（赤の破線）をディスク電位に対してプロットした図

ω の値は 500～3000 rpm の範囲で変化させ、Levich プロット上で直感的に表現できるように平方根の関係が選択されました。ディスクの電位を高い値から低い値へ掃引すると、約 0.65 V 付近で酸素還元反応 (ORR) が開始し、負の (還元) 信号が観測されます。

電流は電位が低下するにつれて増加し、約 0.20 V ～ -0.10 V の範囲でプラトー領域 (一定領域) に達します。このプラトーは、酸素の供給速度が反応速度の制限因子となる「物質移動制限領域」として知られています。カソード電流は回転速度 (ω) が上がるにつれて Levich の関係に従い増加します。-0.10 V より低い電位域では、Pt 表面への水素吸着により酸素還元反応 (ORR) が妨げられ、カソード電流は減少します。

リング電極の電位は 1.00 V に固定されているため、図 1 の X 軸はリングのデータには適用されません。しかし、ディスク電極の電位が変化するとリング電流も変動します。これはディスクとリング電極が非常

に近接しており (375 μm の間隔)、ディスク上での化学反応がリングの環境に影響を与えるためです。酸素がディスクで還元されると、過酸化水素 (H_2O_2) などの生成物がディスクからリングへ拡散し、さらに酸化反応を受けます。 H_2O_2 の酸化は陽極電流を発生させ、リング電流はディスクでの H_2O_2 生成の指標となります。

ディスク電位が低くなり ORR が活発に進行すると、リングの陽極電流も増加します。ディスクのカソード電流が物質移動制限で一定となるプラトー領域では、リングの H_2O_2 酸化電流は比較的安定しています。しかし、ディスク表面に吸着した水素によりカソード電流が減少すると、リング電流は急激に増加します。これは ORR の反応機構が変化し、 H_2O_2 の生成が優先される経路が増えたことを示しています。

図 2 は、一定電位における電流と回転速度の関係を示す酸素還元反応 (ORR) の Levich プロットおよび Koutecký-Levich プロットを示しています。

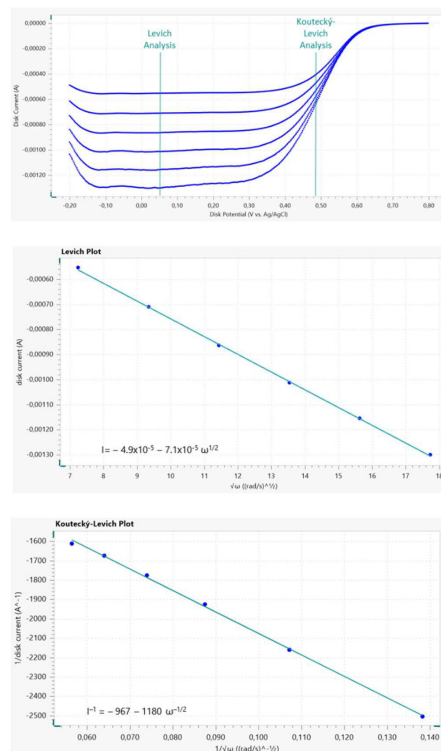


図 2. ディスク電極で得られたさまざまな回転速度における線形掃引ボルタメトリーのプロファイル（上部）。 LevichおよびKoutecký-Levich解析に用いた電位値が示されています。 Levichプロット（中央）およびKoutecký-Levichプロット（下部）

電流-電位(i vs. E)曲線の物質移動制限プラトー領域
内で電位を選択すると、Levichプロットは式(6)に従

い直線的な関係を示します。

$$i_l = 0.62 \times AnFD^{2/3}v^{-1/6}C\sqrt{\omega} \quad 6$$

電位を電流が動力学制御と物質移動制御の混合領域
にある部分から選択すると、Koutecký-Levichプロ

ットは式(7)に従い直線的になります。

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62 \times AnFD^{2/3}v^{-1/6}C\sqrt{\omega}} \quad 7$$

式(6)および式(7)における変数の定義は以下の通り
です:

$A(\text{cm}^2)$: ディスクの幾何学的面積
 $F(= 96485 \text{ C/mol})$: ファラデー定数

D(cm2/s):電解質中の酸素の拡散係数
v(cm2/s):電解質の動粘度
C(mol/cm3):電解質中の酸素濃度

LevichプロットおよびKoutecký-Levichプロットは線形回帰によって近似され、傾きや切片を求めることができます。Koutecký-Levichプロットの場合、切片(y切片)は1/i_kに等しく、ここから動力学電流

ω(rad/s):回転の角速度
n:反応に関与する電子数

i_kが算出されます。式(8)によれば、i_kの値は電子移動の速度定数kと関連付けられます。ただし、式(8)を適用するには反応に関与する電子数nが既知である必要があります。

$$i_k = nFAkC$$

8

特定の電位における主要な反応機構は、リング電極(WE2)で検出されるH₂O₂の存在に基づいて明らかにできます。図1のデータは、質量移動制限のプラトー領域内の電位で、酸素還元反応(ORR)が4電子経路と2電子経路の混合で進行していることを示しています。-0.10 V以下の電位では、リングで検出されるH₂O₂の増加から、2電子経路が支配的になることが示されています。図2のレビッチプロットに対する線形回帰の傾き値を用いて、系中の酸素の拡散係数を計算することが可能です。この計算に必要な系の変数は表1に示さ

れています。電解質中の酸素濃度は溶解度と等しい、すなわち溶液は飽和していると仮定しています。実験結果から、4電子反応と仮定した場合の酸素の拡散係数は7.6×10⁻⁵ cm²/s、2電子反応と仮定した場合は2.2×10⁻⁵ cm²/sとなりました。実際には両方の反応経路が電気化学信号に寄与しています。この拡散係数の値は、文献値の1.4×10⁻⁵ cm²/sと比較すると高めです。この特性は、酸素濃度などの実験条件に敏感であり、特に酸素濃度が測定最大の不確かさの原因と考えられます。

表 1. 室温の0.5 M H₂SO₄電解質中での酸素還元反応に関する系の変数

パラメーター	値	単位
動粘度	0.010	cm ² / s
O ₂ の溶解度	1.1E-6	mol/ cm ³
電極の幾何学的面積	0.20	cm ²

結論

このアプリケーションノートでは、Autolab RRDEシステムを用いてPtディスク/Ptリング電極による酸素還元反応(ORR)を検討しました。

ORR中にディスク電極で生成された過酸化水素(H_2O_2)はリング電極で検出され、その存在が反応

経路の指標として用いられました。

LevichおよびKoutecký-Levichプロットは線形回帰によってフィッティングされ、得られた式を用いて電解液中の酸素の拡散係数、反応中に移動する電子数、および電子移動速度定数を算出できます。

参考文献

1. N.A. Anastasijevic et al. J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 305
2. Nenad M. Markovic et al. J. Phys Chem. 99 (1995) 3411
3. Carlos M. Sanchez-Sanchez and Allen J. Bard. Anal. Chem. 81 (2009) 8094
4. Francisco J. Vidal-Iglesias et al. Electrochem. Commun. 15 (2012) 42.
5. Alfred B. Anderson. Electrocatal. 3 (2012) 176.
6. K-L. Hsueh et al. Electrochimica Acta. 28 (1983) 691.

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



Autolab PGSTAT204

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module. The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.



Autolab PGSTAT302N

This high end, high current potentiostat/galvanostat, with a compliance voltage of 30 V and a bandwidth of 1 MHz, combined with our FRA32M module, is specially designed for electrochemical impedance spectroscopy. The PGSTAT302N is the successor of the popular PGSTAT30. The maximum current is 2 A, the current range can be extended to 20 A with the BOOSTER20A, the current resolution is 30 fA at a current range of 10 nA.



Autolab Electrocatysis RRDE cell

The Autolab RRDE cell is a complete electrochemical cell designed for experiments under forced convection with the Autolab RRDE (or Autolab RDE2). The kit consists of a glass vessel with a volume of 300 mL, fitted with a thermostatic jacket for temperature control. All the parts that can come in contact with the solution can be cleaned in aggressive conditions, making the cell suitable for typical electrocatalysis experiments or sensitive interfacial electrochemistry measurements.



Rotating Ring Disk Electrode

The Autolab RRDE is a low-noise rotating ring disk electrode that can be used to perform electrochemical measurements under controlled hydrodynamic conditions. The ring and disk electrode assembly provides the means to detect reaction intermediates in situ through collection experiments.

The Autolab RRDE uses 2 identical friction-less mercury contacts for low noise measurements and can be used with any Autolab potentiostat/galvanostat fitted with the BA, dual-mode bipotentiostat module.

The rotation speed of the RRDE is controlled manually with the button on the front of the motor control unit. The RRDE can also be controlled remotely with the Autolab software. The rotation speed can be varied continuously between 100 and 10,000 rpm with a resolution of 1 rpm.



Advanced software for electrochemical research

NOVA is the package designed to control all the Autolab instruments with USB interface. Designed by electrochemists for electrochemists and integrating over two decades of user experience and the latest .NET software technology, NOVA brings more power and more flexibility to your Autolab potentiostat/galvanostat. NOVA offers the following unique features: Powerful and flexible procedure editor; Clear overview of relevant real-time data; Powerful data analysis and plotting tools; Integrated control for external devices like Metrohm Liquid Handling devices; Download the latest version of NOVA