

2020/5/29 Ver. 1.0
2022/4/22 Ver. 1.2
2023/7/21 Ver.1.2.1



触媒活性評価 プロトコル

電極触媒 RDE評価法

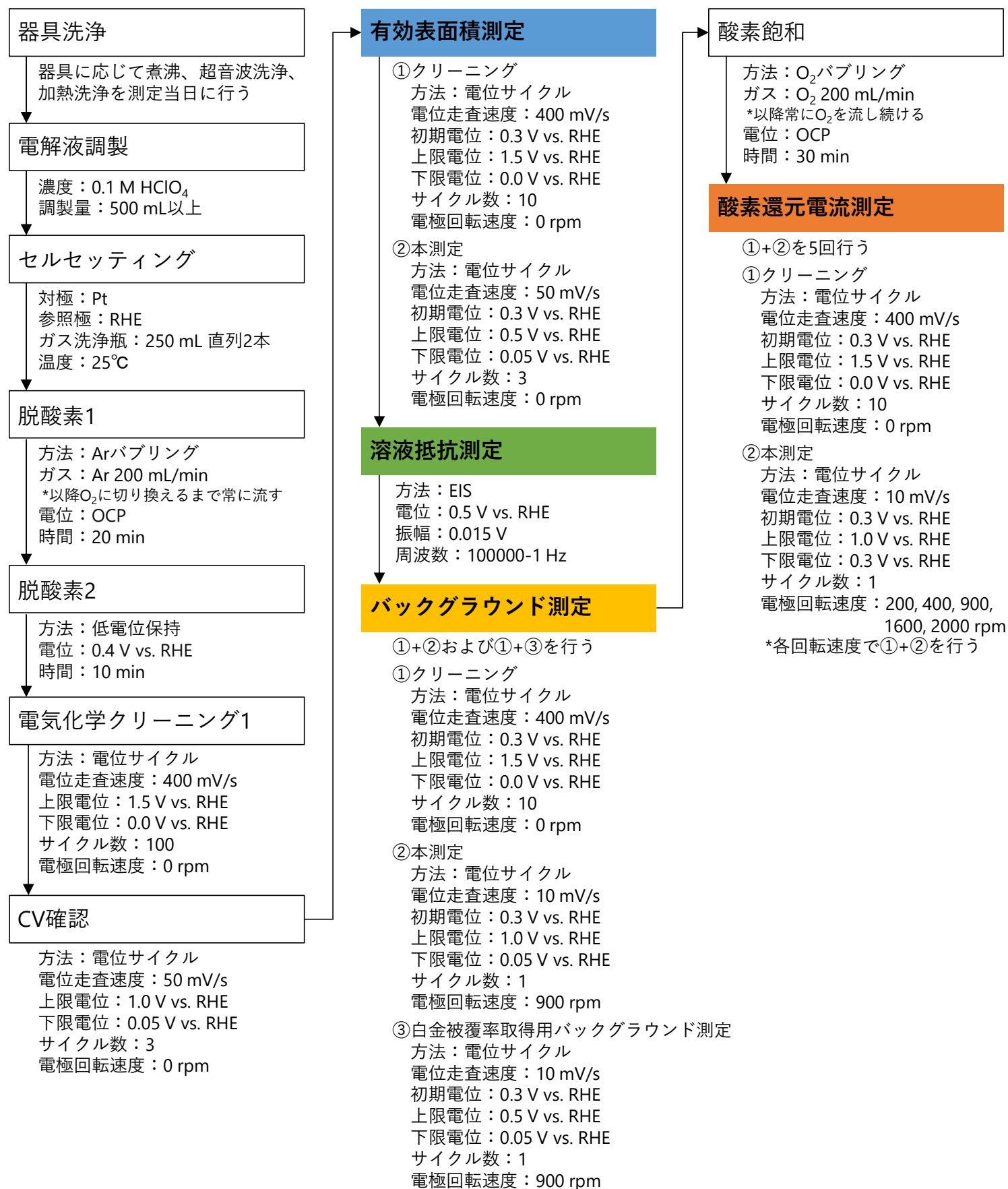
FC-Cubicで標準的に行っているRDE評価法をまとめたものです。
FC-Cubicの装置環境での手順、留意事項について詳細に記述していますので、
一部、装置環境に合わせた読み替えをしていただくことで、
それぞれの環境下で活用できると思います。
参考にしていただければ幸いです。

技術研究組合FC-Cubic

 目次

Ptディスク評価手順	3
Pt/C評価手順	4
試薬・使用機器等 (抜粋)	5
酸洗浄	7
電解液調製	9
評価用電極の前処理	10
器具の洗浄	14
セットアップ	16
データの取得	19
基本的な解析	22
さらに進んだ解析	24

Ptディスク評価手順



Pt/C評価手順

器具洗浄

器具に応じて煮沸、超音波洗浄、加熱洗浄を測定当日に行う

電解液調製

濃度：0.1 M HClO₄
調製量：500 mL以上

セルセッティング

対極：Pt
参照極：RHE
ガス洗浄瓶：250 mL 直列2本
温度：25℃

脱酸素1

方法：Arバブリング
ガス：Ar 200 mL/min
*以降O₂に切り換えるまで常に流す
電位：OCP
時間：20 min

脱酸素2

方法：低電位保持
電位：0.4 V vs. RHE
時間：10 min

電気化学クリーニング1

方法：電位サイクル
電位走査速度：200 mV/s
上限電位：1.0 V vs. RHE
下限電位：0.0 V vs. RHE
サイクル数：100
電極回転速度：0 rpm

CV確認

方法：電位サイクル
電位走査速度：50 mV/s
上限電位：1.0 V vs. RHE
下限電位：0.02 V vs. RHE
サイクル数：3
電極回転速度：0 rpm

*CV波形に問題が

ある→電気化学クリーニング2へ
ない→有効表面積測定へ

電気化学クリーニング2

方法：高電位保持
電位：1.2 V
時間：5 min

有効表面積測定

- ①クリーニング
方法：電位サイクル
電位走査速度：200 mV/s
初期電位：0.3 V vs. RHE
上限電位：1.0 V vs. RHE
下限電位：0.0 V vs. RHE
サイクル数：10
電極回転速度：0 rpm
- ②本測定
方法：電位サイクル
電位走査速度：50 mV/s
初期電位：0.3 V vs. RHE
上限電位：0.5 V vs. RHE
下限電位：0.02 V vs. RHE
サイクル数：3
電極回転速度：0 rpm

溶液抵抗測定

方法：EIS
電位：0.5 V vs. RHE
振幅：0.015 V
周波数：100000-1 Hz

バックグラウンド測定

- ①+②および①+③を行う
- ①クリーニング
方法：電位サイクル
電位走査速度：200 mV/s
初期電位：0.3 V vs. RHE
上限電位：1.0 V vs. RHE
下限電位：0.0 V vs. RHE
サイクル数：10
電極回転速度：0 rpm
- ②本測定
方法：電位サイクル
電位走査速度：10 mV/s
初期電位：0.3 V vs. RHE
上限電位：1.0 V vs. RHE
下限電位：0.02 V vs. RHE
サイクル数：1
電極回転速度：900 rpm
- ③白金被覆率取得用バックグラウンド測定
方法：電位サイクル
電位走査速度：10 mV/s
初期電位：0.3 V vs. RHE
上限電位：0.5 V vs. RHE
下限電位：0.02 V vs. RHE
サイクル数：1
電極回転速度：900 rpm

酸素飽和

方法：O₂バブリング
ガス：O₂ 200 mL/min
*以降常にO₂を流し続ける
電位：OCP
時間：30 min

酸素還元電流測定

- ①+②を5回行う
- ①クリーニング
方法：電位サイクル
電位走査速度：200 mV/s
初期電位：0.3 V vs. RHE
上限電位：1.0 V vs. RHE
下限電位：0.0 V vs. RHE
サイクル数：10
電極回転速度：0 rpm
- ②本測定
方法：電位サイクル
電位走査速度：10 mV/s
初期電位：0.3 V vs. RHE
上限電位：1.0 V vs. RHE
下限電位：0.3 V vs. RHE
サイクル数：1
電極回転速度：200, 400, 900, 1600, 2000 rpm
*各回転速度で①+②を行う

Ptディスクとの相違点

- 白金溶解防止のため、電位サイクルによるクリーニングの走査速度と上限電位が低い
- 電位サイクルでは不純物除去が不十分な場合は電気化学クリーニング2(高電位保持)を行う
- 本測定の下限電位が低い

試薬・使用機器等（抜粋）

▶ 超純水

比抵抗	>18.2 MΩcm
TOC	<4 ppb

▶ 試薬

	規格・純度	メーカー
硫酸	試薬特級	
ALNOCHROMIX		Alconox
過塩素酸	70% VERITAS DOUBLE DISTILLED	GFS Chemicals
Pt/C触媒	TEC10V30E	田中貴金属工業
1-プロパノール	Infinity Pure	富士フイルム和光純薬
ナフィオン分散液	D520CS	富士フイルムワコーケミカル
アルミナ研磨剤	MicroPolish, 0.05 μm	Buehler

▶ 作用極

	仕様	メーカー・型番
GCディスクRDE	PEEKボディ 直径15 mm ディスク径5 mm	PINE Research, AFE5T050GCPK
PtディスクRDE	PEEKボディ 直径15 mm ディスク径5 mm	PINE Research, AFE5T050PTPK

▶ 電解セル周辺器具

	仕様	メーカー・型番
電解セル	150 mL 五口ガラスセル	PINE Research, AKCELL2
対極	ガラスカバー付き白金線	PINE Research, AFCTR1
参照極	基準水素電極	インターケミ, SHE
ガス導入管	デュアルポートF字型ガラス管	PINE Research, RRP086
温度計	ガラス製温度センサー (-50℃～180℃)	Metrohm Autolab, Pt1000 6.1110.100
シャフト	PEEKボディ RDE用シャフト	PINE Research, AFE6MB
ベアリングアセンブリ	PEEK製シャフト-セルアセンブリ	PINE Research, AC01TPA6M



GCディスクRDE
(AFE5T050GCPK)



電解セル
(AKCELL2)



対極
(AFCTR1)



参照極
(SHE)



ガス導入管
(RRP086)



温度計
(Pt1000 6.1110.100)



シャフト
(AFE6MB)

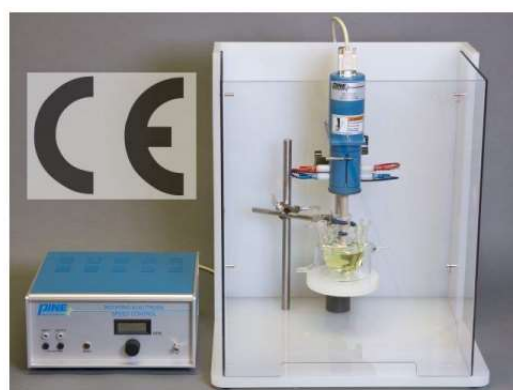


ベアリングアセンブリ
(AC01TPA6M)

▶ 装置	メーカー・型番	備考
ポテンショスタット	Autolab, PGSTAT128N (302, 302Nでも可)	モジュール：アナログ信号発生モジュール インピーダンスモジュール pXモジュール
ポテンショスタット制御用PC		測定解析ソフトウェアNOVAをインストールしておく
ダミーセル	Autolab, AUT.DUMCELL.S	
電極回転装置	PINE Research, AFMSRCE	
恒温ウォーターバス		電解セルが浸かる大きさで室温付近でも温調が可能なもの
電子天秤		
帯電除去装置		
ホットプレート		器具の煮沸が可能な温度範囲
超音波洗浄機		脱気機能と加熱機能があるものが望ましい
超音波ホモナイザー	三井電気精機 UX-300 マイクロチップテーパー型Φ6	
pHメーター		
光学顕微鏡		同軸落射照明 (暗視野観察)



ポテンショスタット
(PGSTAT128N)

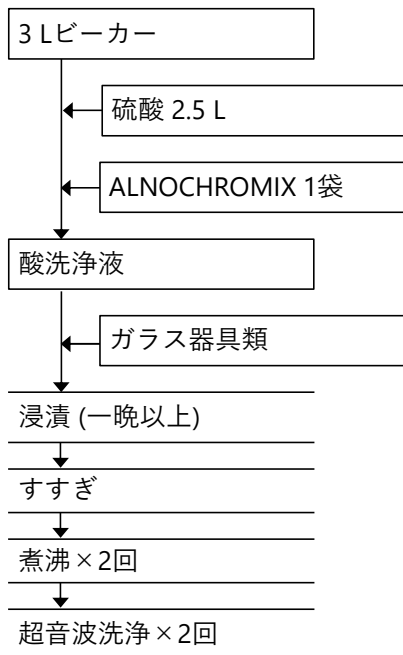


電極回転装置
(AFMSRCE)

酸洗浄

ガラス器具の酸洗浄は2ヶ月に1度以上の頻度で、一昼夜以上酸浸漬を実施する。

▶フロー



▶洗浄する器具

電解セル	PINE Research, AKCELL2
白金対極	PINE Research, AFCTR1
ガス導入管	PINE Research, RRP086
ビーカー	500 mL トール
パスツールピペット (任意の本数)	実験計画に沿って本数を決める (1度の実験で最低2本消費)
サンプル管瓶 (3本以上)	過塩素酸、1-プロパノール、ナフィオン分散液の小分け用

▶試薬

硫酸 試薬特級	
ALNOCHROMIX	Alconox

▶使用器具・機器

ビーカー (2個)	① 酸洗浄液調製用 (3 L) 事前に中性洗剤で洗浄し、自然乾燥させ 清浄な場所で保管しておく ② セル洗浄用 (2 L)
ガラス棒	
駒込ピペット	容量が大きいものが望ましい
ホットプレート	
超音波洗浄機	脱気機能と加熱機能があるものが望ましい
沸騰石	
ラップフィルム	耐熱温度が高いものがよい
保護具	耐酸着、安全眼鏡、耐酸手袋、ゴム手袋、耐熱手袋

▶手順

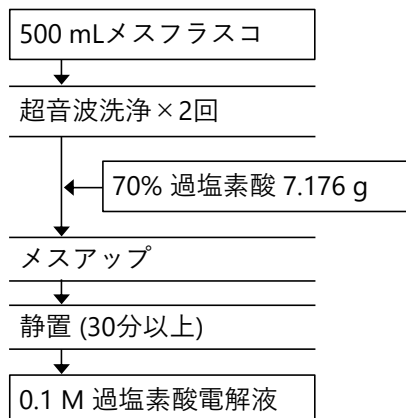
1 酸洗浄液の調製		
1-1	耐酸性保護具を着用する	
1-2	試薬や器具等をドラフト内に搬入する	耐酸性のトレーを使用する等、液だれに対策する
1-3	3 LビーカーにALNOCHROMIX 1袋と硫酸約2.5 Lを入れる	説明書きをよく読み、酸の扱いには十分注意する
1-4	ガラス棒で5分程度攪拌する	
1-5	15分程度静置し、ALNOCHROMIXが完全に溶けきるのを待つ	溶けきらない場合は再度攪拌する
2 浸漬		
2-1	電解セル内に酸洗浄液を満たす	
2-2	その他の器具をすべてトールビーカーに入れ、酸洗浄液で満たす	内部に大きな気泡が残らないよう確認する
2-3	ラップで覆い、一晚以上静置する	
3 洗浄		
3-1	ガラス器具の入ったビーカーと電解セル内の酸洗浄液を廃棄する	酸廃液として処分する

3 洗浄		
3-2	酸に浸漬したすべての器具を超純水で3回以上すすぐ	内部もよくすすぎ、洗浄水は酸廃液として処分する
3-3	2 Lビーカーに沸騰石を敷き、電解セルを入れる	ここからは耐酸性ではない通常の保護具でよい
3-4	電解セルを超純水で満たし、セルの8分目付近まで外側のビーカーにも超純水を注ぐ	ビーカー側の水が電解セル内に入らないよう注意する
3-5	ガラス器具の入ったトールビーカーを超純水で満たす	内部に大きな気泡が残らないよう確認する
3-6	電解セルとガラス器具の入ったビーカー二つの口をラップで軽く覆い、それぞれ沸騰するまで加熱する	
3-7	沸騰した水を廃棄し、それぞれ超純水でよくすすぐ	耐熱手袋を使用し、冷まらず熱いまま廃棄する
3-8	3-4～3-7を繰り返す	
3-9	電解セルを超純水で満たし、セルの8分目付近まで外側のビーカーにも超純水を注ぐ	ビーカー側の水が電解セル内に絶対に入らないよう注意する
3-10	ガラス器具の入ったトールビーカーを超純水で満たす	内部に大きな気泡が残らないよう確認する
3-11	電解セルとガラス器具の入ったビーカーの口をラップで軽く覆い、超音波洗浄機に入れる	
3-12	超音波洗浄機を65℃にセットし、脱気を5分行う	加熱機能や脱気機能がない場合は省略してよい
3-13	超音波洗浄を1時間以上行う	
3-14	中の水を廃棄し、それぞれ超純水でよくすすぐ	管の内側も3回以上よくすすぐ
3-15	3-9～3-14を繰り返す	
3-16	電解セルを超純水で満たして2 Lビーカーに入れ、ラップで覆う	ビーカー側に水は入れなくてよい
3-17	ガラス器具の入ったトールビーカーを超純水で満たし、ラップで覆う	
3-18	使用時まで清浄な場所に保管する	

電解液調製

実験当日に0.1 M過塩素酸電解液を500 mL調製する。

▶フロー



▶試薬

70%過塩素酸 VERITAS DOUBLE DISTILLED	GFS Chemicals
-------------------------------------	---------------

▶使用器具・機器

500 mLメスフラスコ	事前によくすすぎ、超純水で満たして清浄な 場所で保管しておく
サンプル管瓶	酸洗浄済みのものを使用する
パスツールピペット	酸洗浄済みのものを使用する
電子天秤	
超音波洗浄機	
保護具	ゴム手袋、安全眼鏡

▶手順

1 メスフラスコの洗浄		
1-1	保護具を着用し、超純水で手をすすぐ	
1-2	メスフラスコを超純水で3回以上よくすすぐ	
1-3	メスフラスコを超純水で満たし、超音波洗浄機にセットする	
1-4	脱気を5分行う	脱気機能がない場合は省略してよい
1-5	超音波洗浄を30分以上行う	
1-6	中の水を廃棄し、超純水で3回以上よくすすぐ	
1-7	1-3～1-7を繰り返す	
2 電解液の調製		
2-1	70%過塩素酸でサンプル管瓶 (小分け用) を3回共洗いする	
2-2	サンプル管瓶に70%過塩素酸を20 mL程度入れる	以降はこのサンプル管瓶の過塩素酸を使い、試薬瓶 の原液は使用しない
2-3	小分けにした過塩素酸でパスツールピペットを3回共洗いする	
2-4	電子天秤を使用し、パスツールピペットでメスフラスコに過塩素酸 を7.176 g秤量する	秤量する値は試薬付属の検査表の濃度をもとに、 0.1 Mになるよう調整する
2-5	超純水で500 mLにメスアップする	
2-6	よく攪拌し、30分以上静置する	

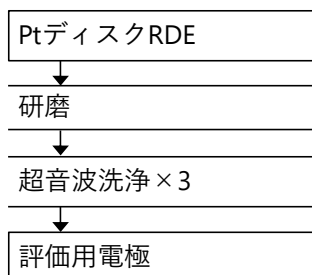
過塩素酸試薬

ClやS化合物は不純物として活性評価値を低下させる要因となるため、
これらの規格値が低いものほど望ましい

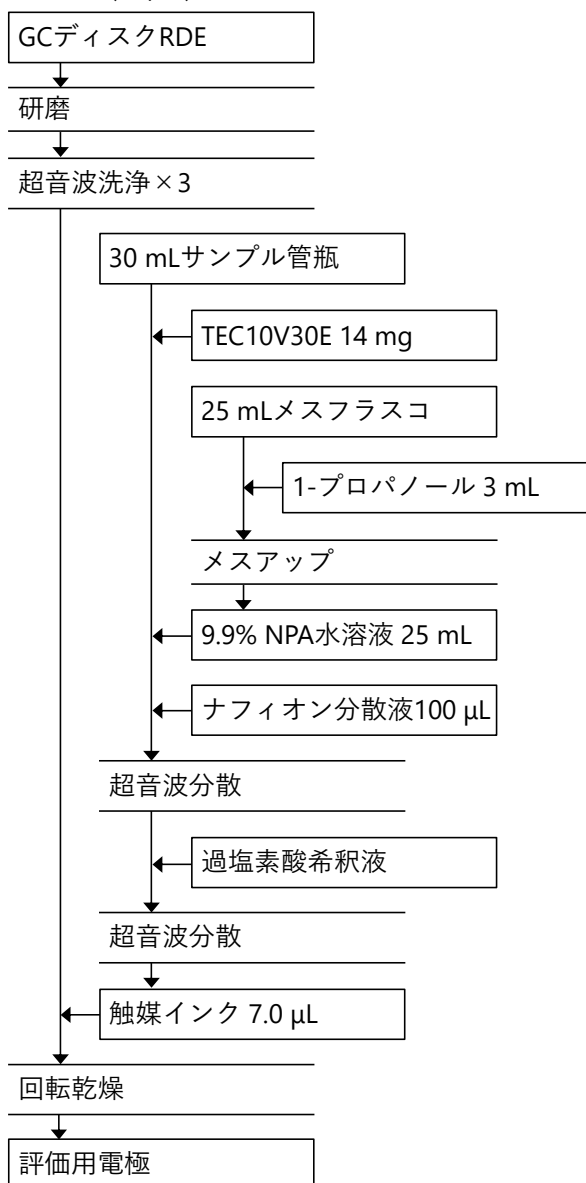
評価用電極の前処理

Ptディスクは回転ディスク電極 (RDE) 上のPtディスクが鏡面になるよう研磨と洗浄を行う。Pt/Cは研磨と洗浄のちに触媒インクを塗布する。触媒インク調製は塗布の直前に行う。

▶フロー (Ptディスク)



▶フロー (Pt/C)



▶試薬 (Ptディスク・Pt/C共通)

0.05 μm アルミナ 研磨剤	Buehler Micropolish
------------------	---------------------

▶試薬 (Pt/Cのみ)

Pt/C触媒 TEC10V30E	田中貴金属工業
1-プロパノール Infinity Pure	富士フイルム和光純薬
ナフィオン分散液 D520CS	富士フイルムワコーケミカル
70%過塩素酸 VERITAS	GFS Chemicals
DOUBLE DISTILLED	

▶使用器具・機器 (Ptディスク・Pt/C共通)

PEEKボディ GCディスクRDE またはPEEKボディ Ptディスク RDE	PINE Research, AFE5T050GCPK またはAFE5T050PTPK 直径15 mm ディスク径5 mm
50 mLサンプル管瓶	蓋にRDEを取り付ける穴をコルクボ ラー等で開けておく
研磨布	軟質マイクロクロス
超音波洗浄機	
保護具	ゴム手袋、安全眼鏡

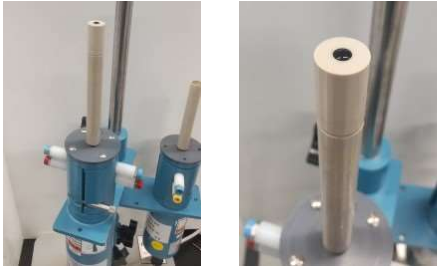
▶使用器具・機器 (Pt/Cのみ)

30 mLサンプル管瓶	
小分け用サンプル管瓶 (3本)	1-プロパノール、ナフィオン分散液、 過塩素酸希釈液の小分け用
25 mLメスフラスコ	事前によくすすぎ、超純水で満たして 清浄な場所で保管しておく
ミクロスパーテル	事前に洗浄し、自然乾燥させておく
ポジティブディスプレイスメ ント式マイクロピペット(4本)	1-プロパノール用、ナフィオン分散液 用、過塩素酸希釈液用、触媒インク用
超音波ホモジナイザー	UX-300 マイクロチップテーパー型Φ6
電極回転装置	PINE Research, AFMSRCE 電極面が上向きにできるようヘッドの 向きを変えておく
電子天秤	
帯電除去装置	
pHメーター	
光学顕微鏡	同軸落射照明 (暗視野観察)

▶手順

Ptディスクは1のみ、Pt/Cは1～3を行う。

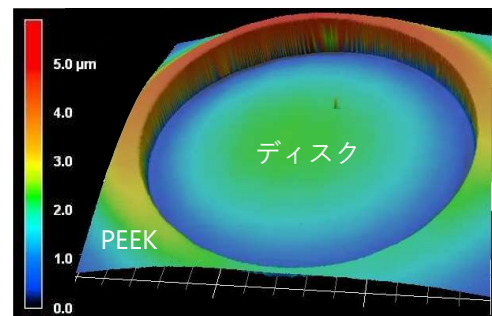
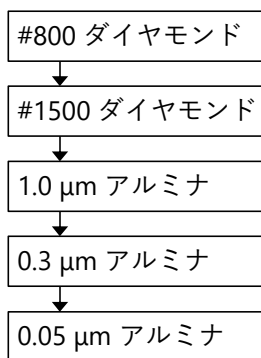
1 RDEの研磨・洗浄		
1-1	保護具を着用し、超純水で手をすすぐ	
1-2	研磨布とRDEを超純水でよくすすぐ	
1-3	0.05 μm アルミナ研磨剤を研磨布に少量乗せる	
1-4	RDEの8の字研磨を5分間行う	RDEを軽く持ちパフに強く押し付けない
1-5	研磨布とRDEを超純水でよくすすぐ	
1-6	超純水ですすぎながら、研磨剤を使用していない研磨布で8の字研磨を20秒行う	
1-7	ディスクに傷がなく鏡面になっていることを確認する	
1-8	ディスク上に水滴を乗せ、弾いたりPEEK側まで広がったりしないか確認する	弾いたり広がったりする場合は1-3～1-6を再度行う
1-9	50 mLサンプル管瓶を超純水でよくすすぐ	
1-10	RDEをサンプル管瓶にセットし、超純水で満たす	右図のように蓋にRDEをつるすような形でセットする 
1-11	超音波洗浄を10分行う	
1-12	RDEと50 mLサンプル管瓶を超純水でよくすすぐ	
1-13	1-9～1-11を2回繰り返す	
1-14	使用時まで超純水に浸して保管する	
2 触媒インクの調製		
2-1	帯電除去装置で30 mLサンプル管瓶、Pt/C触媒、ミクロスパーテル、電子天秤の静電気を除去する	
2-2	サンプル管瓶 (小分け用) を1-プロパノールで3回共洗いし、10 mL程度小分けにしておく	以降はこのサンプル管瓶の1-プロパノールを使い、試薬瓶の原液は使用しない
2-3	別のサンプル管瓶 (小分け用) をナフィオン分散液で3回共洗いし、1 mL程度小分けにしておく	以降はこのサンプル管瓶のナフィオン分散液を使い、試薬瓶の原液は使用しない
2-4	30 mLサンプル管瓶内をArで吹いて内部の細かい埃を除去する	このサンプル管瓶がインク用の容器になる
2-5	ミクロスパーテルをエタノールで拭き、よく乾燥させる	テフロン製を使用する場合は静電気に留意する
2-6	Pt/C触媒をインク用サンプル管瓶に14 mg秤量する	
2-7	25 mLメスフラスコを超純水で3回以上よくすすぐ	
2-8	メスフラスコに1-プロパノールをマイクロピペットで3 mL入れる	
2-9	超純水で25 mLにメスアップする	
2-10	よく攪拌し、5分程度静置する	
2-11	Pt/C触媒を秤量したインク用サンプル管瓶にメスフラスコの1-プロパノール水溶液をすべて加える	
2-12	ナフィオン分散液をマイクロピペットで100 μL 加える	
2-13	超音波ホモジナイザーを起動し、チューニングする	
2-14	氷水を入れた容器にインク用サンプル管瓶を立て、超音波ホモジナイザーにセットする	
2-15	30分間超音波分散を行う	ホモジナイザーの出力は20%
2-16	2-7～2-10を再度行い、1-プロパノール水溶液を調製する	

2 触媒インクの調製		
2-17	1-プロパノール水溶液に過塩素酸を少量加え、過塩素酸希釈液を調製する	目安は0.5 M程度
2-18	インク用サンプル管瓶に過塩素酸希釈液を加えてpH3に調整する	
2-19	氷冷しながら再度超音波分散を5分行う	ホモジナイザーの出力は20%
3 触媒の塗布・乾燥		
3-1	洗浄したRDEの電極面にArを吹き付けて乾燥させる	
3-2	電極面が上になるようにRDEを回転装置に取り付ける	
3-3	触媒インク7.0 μ LをマイクロピペットでGCディスク上に滴下する	GC全体にインクが広がらなかったりPEEK上にまでインクが広がってしまう場合は研磨からやり直す
3-4	乾燥するまで300 rpmで回転させる	およそ20分強で乾燥する
3-5	光学顕微鏡等で触媒層を観察し、欠けやはみだしがないか確認する	
3-6	使用時まで超純水に浸して保管する	不純物が徐々に吸着していくため、保管期間は短いほどよい

▶RDE新規購入時

新品のRDEは、右図のようにディスク部とPEEK部の境目に段差があり、平坦になっていない場合がある。その際は、研磨機を使用して#800のダイヤモンドシートから順に研磨していく。使用済みのRDEでも、0.05 μ mアルミナでは除去できない傷が残る場合は同様の研磨を行う。

研磨フロー (一例)



RDE (触媒層なし) のレーザー顕微鏡観察結果 (ディスク周辺の拡大)

▶標準の触媒インク組成 (wt%)

TEC10V30E	0.06 %
Nafion	0.02 %
1-プロパノール	10.03%
2-プロパノール	0 %
エタノール	0.01 %
過塩素酸	0.01 %
水	89.87 %
Ionomer/Carbon	0.5

*試薬のロットによって多少異なる

標準の手順通りに触媒層を作製すると、白金担持量は約6 μ g_{Pt}/cm²となる。TEC10V30E以外の触媒でも、白金担持量約6 μ g_{Pt}/cm²、I/C=0.5になるよう、添加する触媒の量とNafionの量を調整すれば、同様の手順で再現性の高い評価結果が得られた。ただし、白金担持率の高い触媒を使用する場合、秤量する触媒の量が少なくなり、秤量誤差の影響が大きくなりやすいため、作製するインクの量を倍にすることを推奨する。

異なるIC比で評価を行いたい場合、I/C=0.1以上であれば、加えるNafionの量を調整するだけで評価可能である。I/C=0.1未満は、触媒インクの分散安定性が低く、RDE上で乾燥させる際に凝集しやすいため、pHを変える等、溶媒の組成を最適化する必要がある。

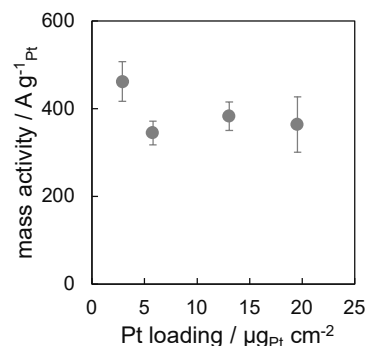
▶RDEの電解洗浄

GCディスクのRDEは使用しているうちに親水性が低下していき、触媒インクがディスク全体に広がらなくなることがある。その際には、RDEの電解洗浄を行う。触媒層を塗布していないRDEを、0.1 M HClO₄電解液中でCV波形が安定するまで電位サイクルさせる。

(電位走査速度：400 mV/s 上限電位：1.5 V vs. RHE 下限電位：0.0 V vs. RHE)

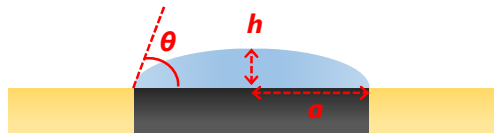
▶白金担持量

先述の手順通りに触媒層を作製すると、白金担持量は約6 μg_{Pt}/cm²となり、再現性の高い評価値を得ることができる。インク作製時に入れる触媒量を増減させて白金担持量を変えて評価した結果、同程度の再現性と信頼性を得られる範囲として、5～15 μg_{Pt}/cm²を推奨する。



▶触媒インク滴下量

GCディスク上に滴下する触媒インクの量は、ディスクとインクの接触角から決定した。



$$\text{触媒インク量} \quad V = \frac{1}{6} \pi h (3a^2 + h^2)$$

$$\text{液滴高さ} \quad h = \frac{a \{1 - \sin(90^\circ - \theta)\}}{\cos(90^\circ - \theta)}$$

器具の洗浄

実験当日に器具の洗浄を行う。電解セル、対極、ガス導入管、パスツールピペットは煮沸と超音波洗浄を行い、基準水素電極と温度計は加熱洗浄を行う。

▶ 洗浄する器具

		洗浄方法
電解セル	PINE Research, AKCELL2 酸洗浄済みのものを使用する	煮沸×2回+超音波洗浄×2回
白金対極	PINE Research, AFCTR1 酸洗浄済みのものを使用する	煮沸×2回+超音波洗浄×2回
ガス導入管	PINE Research, RRP086 酸洗浄済みのものを使用する	煮沸×2回+超音波洗浄×2回
基準水素電極	インターケミ, SHE	加熱洗浄×2回
温度計	Metrohm Autolab, Pt1000 6.1110.100	加熱洗浄×2回
ベアリングアセンブリ	PINE Research, AC01TPA6M	加熱洗浄×2回
パスツールピペット (2本+予備)	酸洗浄済みのものを使用する	煮沸×2回+超音波洗浄×2回
250 mL板フィルター付きガス洗浄瓶 (2本)		すすぎ洗いのみ

▶ 使用器具・機器

ビーカー (3個)	① セル洗浄用 (2 L) ② 基準水素電極、温度計洗浄用 (200 mL) ③ その他の器具洗浄用 (500 mL トール)
ホットプレート	
超音波洗浄機	脱気機能と加熱機能があるものが望ましい
沸騰石	
ラップフィルム	耐熱温度が高いものがよい
保護具	ゴム手袋、安全眼鏡、耐熱手袋

▶ 手順

1 電解セル、白金対極、ガス導入管、パスツールピペットの洗浄		
1-1	保護具を着用し、超純水で手をすすぐ	
1-2	電解セルを超純水でよくすすぐ	
1-3	セル洗浄用2 Lビーカーに沸騰石を敷き、電解セルを入れる	
1-4	電解セルを超純水で満たし、セルの8分目付近まで外側のビーカーにも超純水を注ぐ	ビーカー側の水が電解セル内に入らないよう注意する
1-5	白金対極、ガス導入管、パスツールピペットを超純水でよくすすぎ、同じくよくすすいだ500 mL トールビーカーに入れる	管の内側も3回以上よくすすぐ
1-6	ガラス器具の入ったトールビーカーを超純水で満たす	内部に大きな気泡が残らないよう確認する
1-7	電解セルとガラス器具の入ったビーカー二つの口をラップで軽く覆い、それぞれ沸騰するまで加熱する	
1-8	沸騰した水を廃棄し、それぞれ超純水でよくすすぐ	耐熱手袋を使用し、冷まらず熱いまま廃棄する
1-9	1-2～1-8を繰り返す	
1-10	電解セルを超純水で満たし、セルの8分目付近まで外側のビーカーにも超純水を注ぐ	ビーカー側の水が電解セル内に絶対に入らないよう注意する
1-11	ガラス器具の入ったトールビーカーを超純水で満たす	内部に大きな気泡が残らないよう確認する

1 電解セル、白金対極、ガス導入管、パスツールピペットの洗浄		
1-12	電解セルとガラス器具の入ったビーカーの口をラップで軽く覆い、超音波洗浄機に入れる	
1-13	超音波洗浄機を65℃にセットし、脱気を5分行う	加熱機能や脱気機能がない場合は省略してよい
1-14	超音波洗浄を30分以上行う	
1-15	中の水を廃棄し、それぞれ超純水でよくすすぐ	管の内側も3回以上よくすすぐ
1-16	1-10～1-15を繰り返す	
1-17	使用時まで超純水に浸して保管する	
2 可逆水素電極、温度計、ベアリングアセンブリの洗浄		
2-1	可逆水素電極、温度計、ベアリングアセンブリ、200 mLビーカーを超純水でよくすすぐ	可逆水素電極の内側も3回以上よくすすぐ
2-2	200 mLビーカーに可逆水素電極、温度計、ベアリングアセンブリを入れ、超純水を注ぐ	ガラス部分が丁度浸かる水量にし、可逆水素電極の内側も超純水で満たされていることを確認する
2-3	60℃で30分以上加熱する	可逆水素電極の耐熱温度が65℃までなので温度が上がりすぎないように注意する
2-4	中の水を熱いまま廃棄し、超純水でよくすすぐ	可逆水素電極の内側も3回以上よくすすぐ
2-5	2-2～2-3を繰り返す	
2-6	使用時まで超純水に浸して保管する	
3 ガス洗浄瓶の洗浄		
3-1	ガス洗浄瓶を超純水で3回以上すすぐ	
3-2	ガス洗浄瓶を超純水で満たす	

▶ セットアップ

電解セル等を電解液で共洗いした後、ガスラインやポテンショスタットと接続する。

▶ 電解液

0.1 M 過塩素酸水溶液	実験当日に調製する
---------------	-----------

▶ 使用ガス

	必要流量
水素 H ₂	約5 mL/min
アルゴン Ar	200 mL/min
酸素 O ₂	200 mL/min

▶ 使用器具・機器

PEEKボディGCディスクRDE (触媒塗布済み) またはPEEKボディPtディスクRDE	PINE Research, AFE5T050GCPK またはAFE5T050PTPK 直径15 mm ディスク径5 mm
電解セル	PINE Research, AKCELL2
白金対極	PINE Research, AFCTR1
ガス導入管	PINE Research, RRP086
基準水素電極	インターケミ, SHE
基準水素電極用ガストラップ	インターケミ, SHE付属品
温度計	Metrohm Autolab, Pt1000 6.1110.100
シャフト	PINE Research, AFE6MB
ベアリングアセンブリ	PINE Research, AC01TPA6M
250 mL板フィルター付きガス洗浄瓶 (2本)	
パスツールピペット	
ポテンショスタット	Autolab, PGSTAT128N モジュール：アナログ信号発生モジュール インピーダンスモジュール pXモジュール
ポテンショスタット制御用PC	測定解析ソフトウェアNOVAをインストールしておく
ダミーセル	Autolab, AUT.DUMCELL.S
電極回転装置	PINE Research, AFMSRCE
恒温ウォーターバス	電解セルが浸かる大きさで室温付近でも温調が可能なもの
ガス流量計 (3台)	H ₂ 用、Ar用、O ₂ 用
ガスライン用チューブ (2種)	内径8 mm (H ₂ 用)、内径10 mm (Ar/O ₂ 用)
三方弁 (2個)	①Ar/O ₂ 切り換え用 ②液面/液中切り換え用
ワニ口クリップ	
34 mmテーパージョイント (2個)	ガス洗浄瓶用
パラフィンフィルム	
保護具	ゴム手袋、安全眼鏡

▶手順

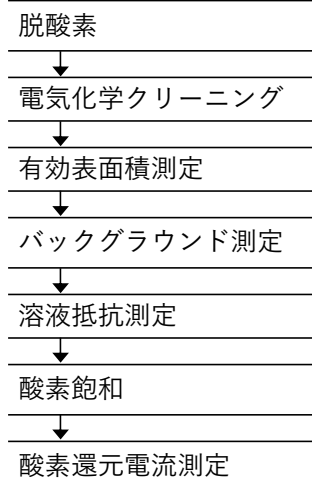
1 装置の安定化		
1-1	恒温槽の電源を入れ、25℃にセットする	
1-2	ポテンショスタットの電源を入れ、30分以上安定化させる	
1-3	ポテンショスタット制御用PCの電源を入れ、Diagnosticsを起動する	
1-4	Startをクリックし、画面の指示通りダミーセルにポテンショスタットのケーブルをつなぐ	
1-5	診断を開始し、動作チェックを行う	
2 器具の共洗い		
2-1	保護具を着用し、超純水で手をすすぐ	
2-2	電解セルを超純水でよくすすぐ	
2-3	電解セルを電解液で3回共洗いする	
2-4	パスツールピペットを電解液で3回共洗いする	
2-5	電解セルに電解液を適量入れ、以降はこの電解液を共洗いに使用する	
2-6	白金対極を電解液で3回共洗いし、電解セルに取り付ける	
2-7	ガス導入管を電解液で3回共洗いし、電解セルに取り付ける	
2-8	基準水素電極を電解液で3回共洗いする	
2-9	基準水素電極の中を電解液で満たし、電解セルに取り付ける	先端に気泡が残らないよう注意する
2-10	温度計を電解液で3回共洗いし、電解セルに取り付ける	
2-11	ベアリングアセンブリを電解液で3回共洗いする	
2-12	電解セル内に残った電解液を廃棄する	
2-13	対極等を取りつけたままで再度電解セルを電解液で3回共洗いする	
2-14	電解セルに電解液を130 mL注ぐ	
2-15	シャフト側面のPEEK部分をエタノールでよく拭く	
2-16	RDEを超純水でよくすすぎ、シャフトに緩みなく取り付ける	金属部分に水滴が残っている場合は取り付け前に拭き取っておく
2-17	RDEとシャフトを横向きにし、メスフラスコの電解液で共洗いする	シャフトを洗った電解液がRDE側に流れていかないようよく注意する
3 電解セル、RDEの取り付け		
3-1	シャフトにベアリングアセンブリを取り付ける	
3-2	電極回転装置にシャフトを奥まで差し込んで固定し、扉を閉める	
3-3	電極回転装置のクランプに電解セルを取り付ける	
3-4	ベアリングアセンブリで電解セルの中央の口が密閉されるよう、セルの位置を調節する	
3-5	電解セルが浸るようにウォーターバスを設置する	
4 ケーブル、ガスラインの接続		
4-1	電極回転装置のディスク用ケーブル差し込み口 (赤) にポテンショスタットのWEケーブル (赤) を接続する	
4-2	ワニ口クリップを使用して白金対極にポテンショスタットのCEケーブル (黒) を接続する	対極電位を記録する場合はポテンショスタットのV+ケーブル (赤) も重ねて接続する
4-3	基準水素電極にポテンショスタットのREケーブル (青) を接続する	対極電位を記録する場合はポテンショスタットのV-ケーブル (黒) も重ねて接続する

4 ケーブル、ガスラインの接続		
4-4	温度計にポテンショスタットの温度計用ケーブルを接続する	
4-5	基準水素電極用ガストラップを超純水ですすぐ	
4-6	基準水素電極用ガストラップに超純水を少量入れ、基準水素電極に取り付けてパラフィンフィルムで固定する	
4-7	基準水素電極にH ₂ ガスのチューブを接続する	
4-8	基準水素電極にH ₂ ガスを5 mL/min弱で流す	1秒に1個泡が出る程度の量でよい
4-9	ガス洗浄瓶の口をパラフィンフィルムで密閉し、その上からテーパージョイントを付ける	
4-10	ガス洗浄瓶2本をチューブで直列につなぎ、接続部をパラフィンフィルムで固定する	
4-11	三方弁を使用してArガス、O ₂ ガス、ガス洗浄瓶の入り口をチューブでつなぐ	ガス洗浄瓶に導入するガスを切り替えられる
4-12	三方弁を使用してガス洗浄瓶の出口とガス導入管の2か所の口をチューブでつなぐ	電解セルへのガスの導入を液面/液中で切り替えられる (F字の下側→液面、F字の上側→液中)
4-13	Arガスを電解セルの液中に流し、泡が出ることを確認する	泡が出ない場合はガスがどこかから漏れている。ガス洗浄瓶付近で漏れることが多いため、ガス洗浄瓶内の泡の量を確認するとよい

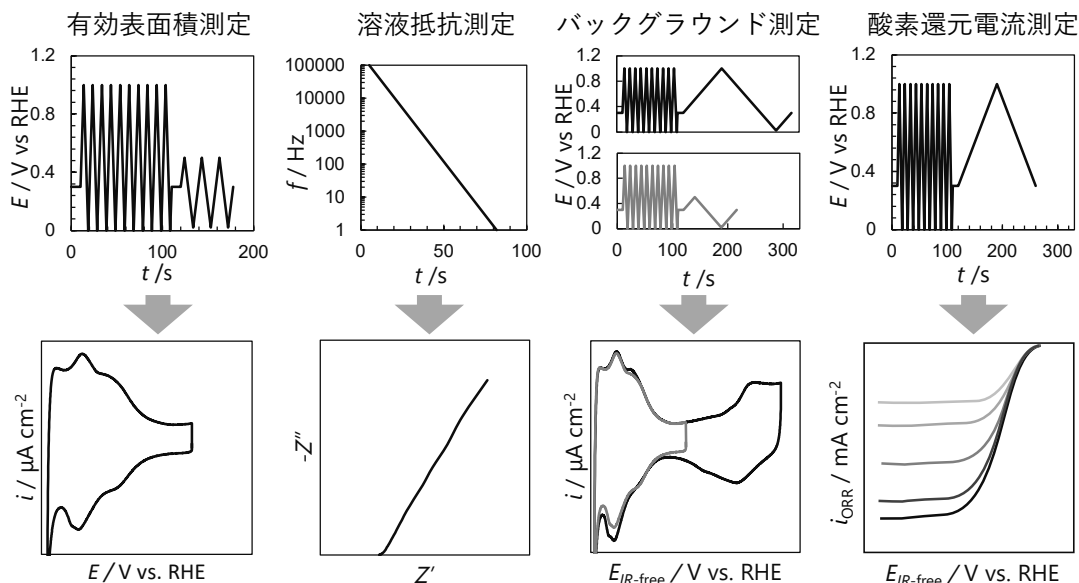
データの取得

データ取得前に電気化学クリーニングを行い、白金表面から不純物を除去する。アルゴン雰囲気中で有効表面積測定、溶液抵抗測定、バックグラウンド測定を、酸素雰囲気中で酸素還元電流測定を行う。

▶ フロー



▶ 取得するデータ (以下の図はPt/Cの場合)



▶ 手順

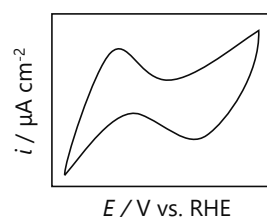
1 脱酸素

- 1-1 基準水素電極に H_2 ガスが流れていることを確認する
- 1-2 Arガスを200 mL/minで電解液中にバブリングする
- 1-3 ポテンショスタット制御用PCで測定解析ソフトウェアNOVAを起動する
- 1-4 OCPと温度を測定しながら20分待機する
- 1-5 作用極電位を0.4 V vs. RHEに10分保持する

2 電気化学クリーニング

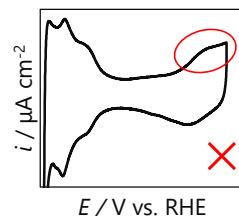
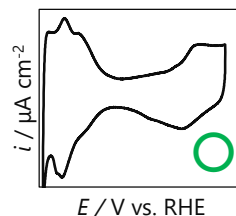
- 2-1 下記の条件でクリーニングを行う
 方法 : 電位サイクル
 電位走査速度 : (Pt/C) 200 mV/s
 (Ptディスク) 400 mV/s
 上限電位 : (Pt/C) 1.0 V vs. RHE
 (Ptディスク) 1.5 V vs. RHE
 下限電位 : 0.0 V vs. RHE
 サイクル数 : 100

右図のような波形になる場合は、RDEやシャフトの劣化や接触不良等によって抵抗が大きくなってしまっている。つなぎ直しや器具の交換によって改善することが多い

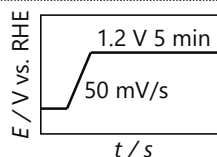


- 2-2 下記の条件でCV測定を行い、波形の確認を行う
 方法 : 電位サイクル
 電位走査速度 : 50 mV/s
 上限電位 : 1.0 V vs. RHE
 下限電位 : (Pt/C) 0.02 V vs. RHE
 (Ptディスク) 0.05 V vs. RHE
 サイクル数 : 3

白金酸化域の波形が右図のように悪化している場合、白金表面に不純物が残存しているため、2-3のクリーニングも行う



- 2-3 不純物が残存している場合、さらに下記の条件でクリーニングを行う
 方法 : 高電位保持
 電位 : 0.3 V vs. RHE → 1.2 V vs. RHE (50 mV/s)
 時間 : 1.2 V到達後5 min



- 2-4 再度2-2を行う

- 2-5 不純物が残存している場合、改善するまで2-3と2-2を繰り返す

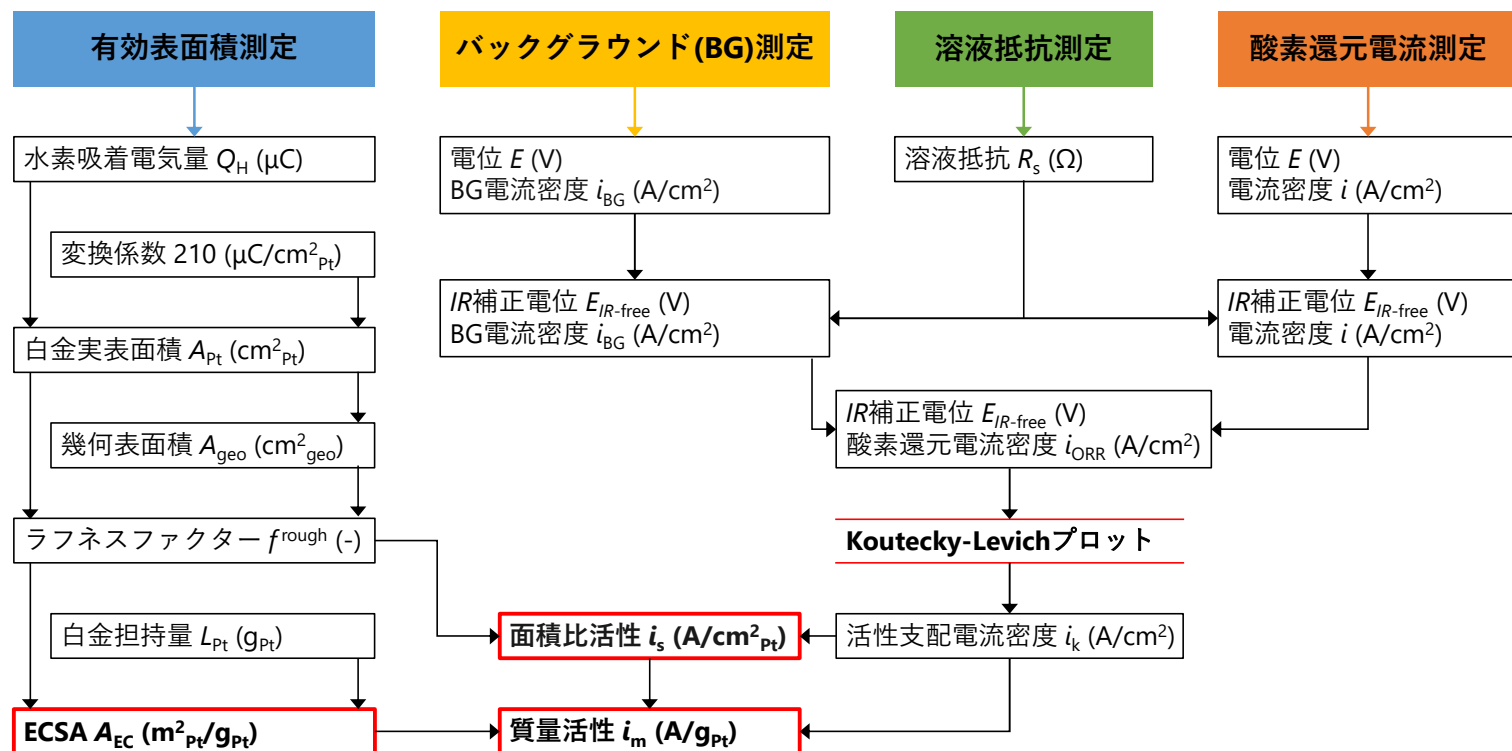
3 有効表面積測定		
3-1	下記の条件でクリーニングを行う 方法 : 電位サイクル 電位走査速度 : (Pt/C) 200 mV/s (Ptディスク) 400 mV/s 上限電位 : (Pt/C) 1.0 V vs. RHE (Ptディスク) 1.5 V vs. RHE 下限電位 : 0.0 V vs. RHE サイクル数 : 10	完了後は直ちに3-2に移行する
3-2	下記の条件でCV測定を行い、データを取得する 方法 : 電位サイクル 電位走査速度 : 50 mV/s 初期電位 : 0.3 V vs. RHE 上限電位 : 0.5 V vs. RHE 下限電位 : (Pt/C) 0.02 V vs. RHE (Ptディスク) 0.05 V vs. RHE サイクル数 : 3	
4 溶液抵抗測定		
4-1	下記の条件でEIS測定を行い、データを取得する 電位 : 0.5 V vs. RHE 振幅 : 0.015 V 周波数 : 100000-1 Hz	
5 バックグラウンド測定		
5-1	下記の条件でクリーニングを行う 方法 : 電位サイクル 電位走査速度 : (Pt/C) 200 mV/s (Ptディスク) 400 mV/s 上限電位 : (Pt/C) 1.0 V vs. RHE (Ptディスク) 1.5 V vs. RHE 下限電位 : 0.0 V vs. RHE サイクル数 : 10	完了後は直ちに5-2に移行する
5-2	RDEを900 rpmで回転させ、下記の条件で測定を行い、データを取得する 方法 : 電位サイクル 電位走査速度 : 10 mV/s 初期電位 : 0.3 V vs. RHE 上限電位 : 1.0 V vs. RHE 下限電位 : (Pt/C) 0.02 V vs. RHE (Ptディスク) 0.05 V vs. RHE サイクル数 : 1	白金被覆率の解析が必要ない場合は、5-3と5-4は省略してよい
5-3	RDEの回転を止め、5-1を再度行う	完了後は直ちに5-4に移行する
5-4	RDEを900 rpmで回転させ、下記の条件で測定を行い、データを取得する 方法 : 電位サイクル 電位走査速度 : 10 mV/s 初期電位 : 0.3 V vs. RHE 上限電位 : 0.5 V vs. RHE 下限電位 : (Pt/C) 0.02 V vs. RHE (Ptディスク) 0.05 V vs. RHE サイクル数 : 1	測定が終わったら回転を止める
6 酸素飽和		
6-1	電解液に流していたArガスを止める	
6-2	O ₂ ガスを200 mL/minで電解液中にバブリングする	
6-3	OCPを記録しながら30分待機する	

7 酸素還元電流測定		
7-1	下記の条件でクリーニングを行う 方法 : 電位サイクル 電位走査速度 : (Pt/C) 200 mV/s (Ptディスク) 400 mV/s 上限電位 : (Pt/C) 1.0 V vs. RHE (Ptディスク) 1.5 V vs. RHE 下限電位 : 0.0 V vs. RHE サイクル数 : 10	完了後は直ちに7-2に移行する
7-2	電解液に流しているガスを液面に切り替え、RDEを200 rpmで回転させ、下記の条件で測定を行い、データを取得する 方法 : 電位サイクル 電位走査速度 : 10 mV/s 初期電位 : 0.3 V vs. RHE 上限電位 : 1.0 V vs. RHE 下限電位 : 0.3 V vs. RHE サイクル数 : 1	
7-3	RDEの回転を止め、液中バブリングに切り替え、7-1を再度行う	完了後は直ちに7-4に移行する
7-4	400 rpmで7-2を行い、データを取得する	
7-5	RDEの回転を止め、液中バブリングに切り替え、7-1を再度行う	完了後は直ちに7-6に移行する
7-6	900 rpmで7-2を行い、データを取得する	
7-7	RDEの回転を止め、液中バブリングに切り替え、7-1を再度行う	完了後は直ちに7-8に移行する
7-8	液中バブリングのまま1600 rpmで7-2を行い、データを取得する	
7-9	RDEの回転を止め、液中バブリングに切り替え、7-1を再度行う	完了後は直ちに7-10に移行する
7-10	液中バブリングのまま2000 rpmで7-2を行い、データを取得する	

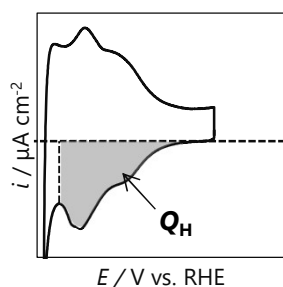
基本的な解析

Koutecky-Levichプロットを作成し、酸素還元活性解析を行う。

▶フロー



▶有効表面積



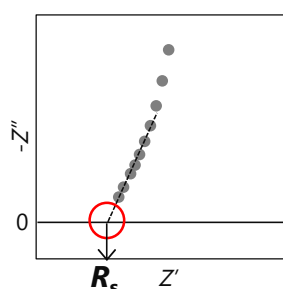
有効表面積測定で取得したCVの3サイクル目のデータを使用する。図で色がついている、電気二重層放電電流（水平線）と水素発生電流の立ち上がり（垂直線）で囲まれた領域から、水素吸着電気量 Q_H が求められる。 Q_H をもとに白金実表面積、ラフネスファクター、電気化学的有効表面積 (ECSA) が計算できる。

$$\text{白金実表面積 } A_{Pt} (\text{cm}^2_{Pt}) = \frac{Q_H (\mu\text{C})}{210 (\mu\text{C}/\text{cm}^2_{Pt})}$$

$$\text{ラフネスファクター } f^{\text{rough}} = \frac{A_{Pt} (\text{cm}^2_{Pt})}{A_{\text{geo}} (\text{cm}^2)}$$

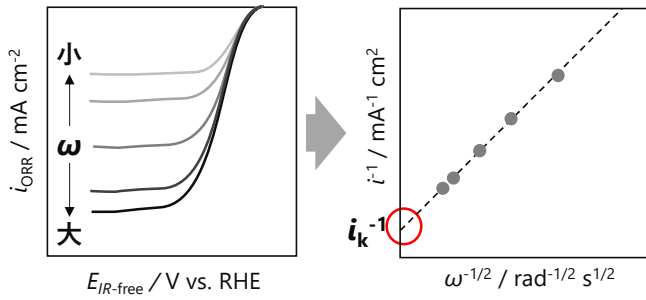
$$\text{ECSA } A_{EC} (\text{m}^2_{Pt}/\text{g}_{Pt}) = \frac{A_{Pt} (\text{m}^2_{Pt})}{L_{Pt} (\text{g}_{Pt})}$$

▶溶液抵抗



EIS測定のデータを使用する。Nyquistプロットを作成し、 $-Z''=0$ のときの Z' の値（ $-Z''$ 軸との交点）が溶液抵抗 R_s である。バックグラウンド測定や酸素還元電流測定で取得したデータの電位はここで求めた溶液抵抗値を使用してIR補正を行う。

酸素還元活性



限界電流密度理論値の計算に使用する値

n	反応電子数	4	
F	ファラデー定数	96485	C/mol
C^*	バルク酸素濃度	1.26×10^{-6}	mol/cm ³
D	拡散係数	1.93×10^{-5}	cm ² /s
ν	動粘度	1.009×10^{-2}	cm ² /s

*25°C, 0.1 M HClO₄, 飽和酸素雰囲気

酸素還元電流測定で得られた回転数5水準のデータの電流値から、バックグラウンド測定で得られた電流値を差し引き、酸素還元電流のみを抽出する。このデータを使用して、 i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ のKoutecky-Levichプロットを作成する。0.9 Vの時の値を使用したプロットの i^{-1} 軸との交点から、交換電流密度 i_k を求めることができる。 i_k をもとに面積比活性や質量活性が計算できる。

また、限界電流密度は下記の式によって理論値が求められる。実験で得られた酸素還元電流密度が、限界電流密度の理論値に到達しているか確認できる。

$$\text{面積比活性 } i_s (\mu\text{A/cm}^2_{\text{Pt}}) = \frac{i_k (\mu\text{A/cm}^2)}{f_{\text{rough}}}$$

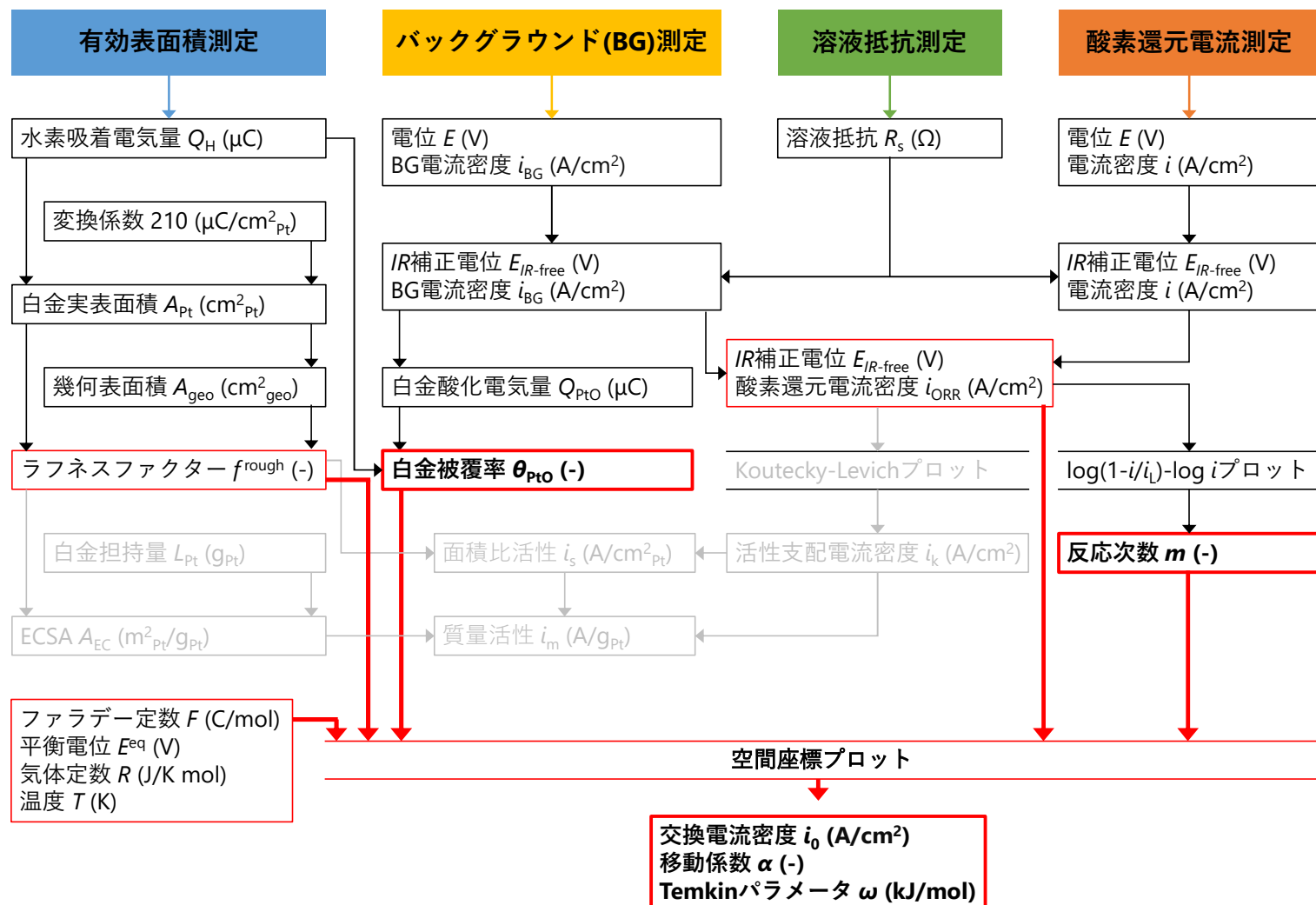
$$\text{質量活性 } i_m (\text{A/g}_{\text{Pt}}) = i_s (\mu\text{A/cm}^2_{\text{Pt}}) \times 10^{-2} \times A_{\text{EC}} (\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}})$$

$$\text{限界電流密度 } i_L (\text{mA/cm}^2) = 0.62nFC^*D^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}} \times 10^3$$

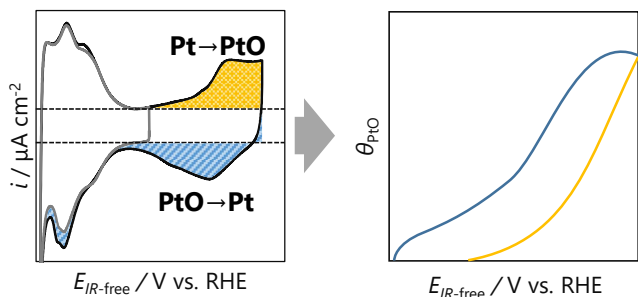
さらに進んだ解析

白金被覆率や反応次数および空間座標プロットによる3種の電気化学的特性パラメータの解析を行う。

▶ フロー



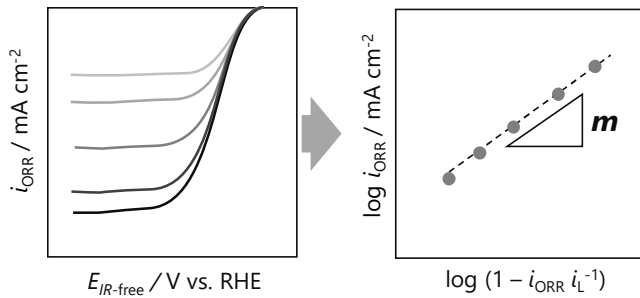
▶ 白金被覆率



バックグラウンド測定で取得した二つのデータを使用する。図の上側 (黄色の領域) と下側 (青色の領域) から白金酸化電気量 Q_{PtO} が求められる。これと有効表面積測定で求められた Q_H を組み合わせることで、白金被覆率 θ_{PtO} が計算できる。

$$\text{白金被覆率} \quad \theta_{\text{PtO}} = \frac{Q_{\text{PtO}} (\mu\text{C})}{2 \times Q_H (\mu\text{C})} \quad *2\text{電子反応のみと仮定}$$

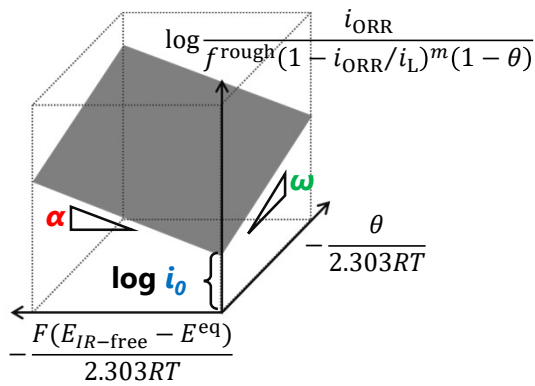
▶反応次数



酸素還元活性と同じく、バックグラウンド電流を差し引き、酸素還元電流のみを抽出した電流値を用いる。各回転数における限界電流密度 i_L を用いて作成した $\log i_{\text{ORR}}$ vs. $\log (1-i_{\text{ORR}}/i_L)$ プロットの傾きによって反応次数 m が求められる。

$$\log i = m \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) + \log i_k$$

▶交換電流密度、移動係数、Temkinパラメータ



上記の解析で得られた値等を用いて、空間座標プロットによる解析を行う。 $-\frac{F(E-E^{\text{eq}})}{2.303RT}$ を x 軸に、 $-\frac{\theta}{2.303RT}$ を y 軸に、 $\log \frac{i_{\text{ORR}}}{f_{\text{rough}}(1-i_{\text{ORR}}/i_L)^m(1-\theta)}$ を z 軸にプロットし、近似平面を作成する。 z 軸切片によって交換電流密度 i_0 が、 x 軸方向の傾きによって移動係数 α が、 y 軸方向の傾きによってTemkinパラメータ ω がそれぞれ求められる。