

実験室の電気化学に C-Flow LAB セルを使用する

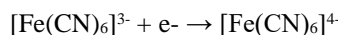
この研究では、C-Flow LAB セルを備えた明確な電気化学システムを研究し、電気化学測定を行うためのこのデバイスの汎用性と使いやすさを示しています。

著者：クレアダウズ、C-Tech イノベーション研究員 (clare.downs@ctechinnovation.com)

フェリシアン化物からフェロシアン化物への電子還元が選択されたのは、この酸化還元反応がほぼ可逆的な電極反応を示し、化学反応の進行や後の複雑化を伴わないため、サイクリックボルタンメトリー (CV) のデモンストレーションの標準として一般的な選択肢となったためです。¹

このケーススタディでは、2 種類の実験が行われました。1 つは、スキャン速度の効果を示す典型的なサイクリックボルタンメトリー (CV) 実験であり、2 つ目の特徴的な線形掃引ボルタンメトリーは、異なる流量での制限電流密度を決定し、フェリシアニド還元物質移動係数の計算を可能にしました。線形掃引ボルタンメトリーは、平坦な 2 次元ニッケル電極を使用し、HDPE メッシュを追加して乱流の影響を示し、² ニッケルフォームを追加して電極表面積を増加させました。³

フェリシアン化物の還元のためのカソード反応:



この実験の CV 部分はビーカーで行うこともできますが、セルを使用すると、相互に制御された距離にある電極で明確に定義された電極表面積が得られ、界面電位の問題や窒素で脱気する必要がなく、また、電流コレクターに簡単に接続できます。流体力学的実験を実行する機能により、物質移動係数の計算、乱流効果および 3 つの 3 次元電極の動作の理解も可能になります。

装置

このケーススタディでは 6 x 4 cm の C-Flow セルを使用しました (図 1 (「C-Flow LAB 6x4」))。この実験は分割されていないセルで実行されたため、部品番号 8 (メンブレン/セパレーター) は省略されました。

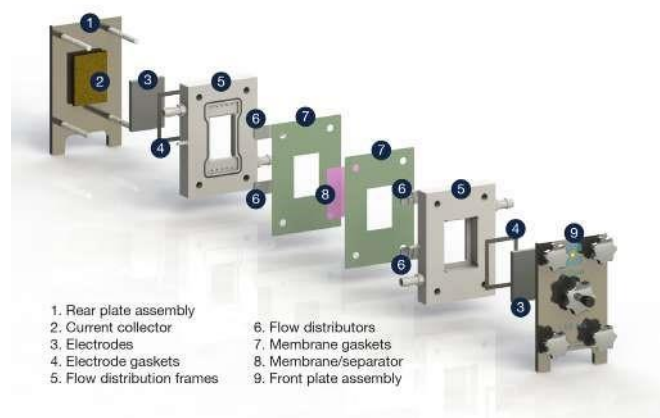
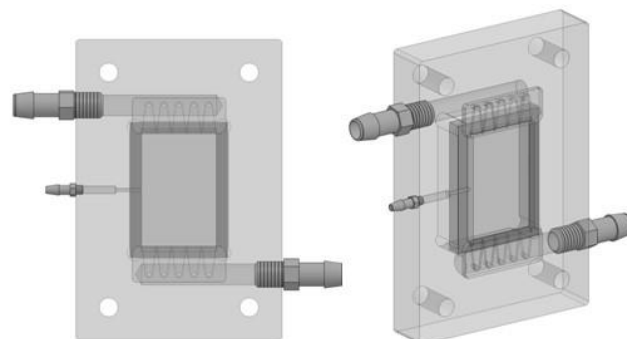


図 1-C フローセルの拡大図

図 2 は、電解質の流れを電極表面近くのセル空間に向けるポリプロピレン製セルフレームとフロー分配インサートを示しています。図 3 に寸法を示します。



¹ J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., 2001

² Pletcher et al, *Journal of Applied Electrochemistry* **24** (1994) 95-106

³ Ponce De Leon C et al 2014, *Chemical Engineering Transactions*, **41** (2014) 1-6. DOI 10.3303/CET1441001

図 2 -セルフレームとフロー分配インサート

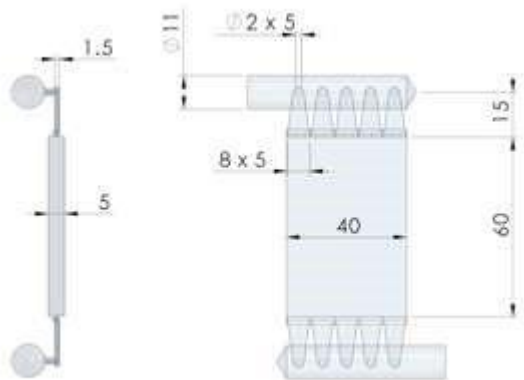


図 3 : C-Flow LAB 6x4 セルのフローチャンネルの寸法 装置は

図 4 に示すようにセットアップされました。

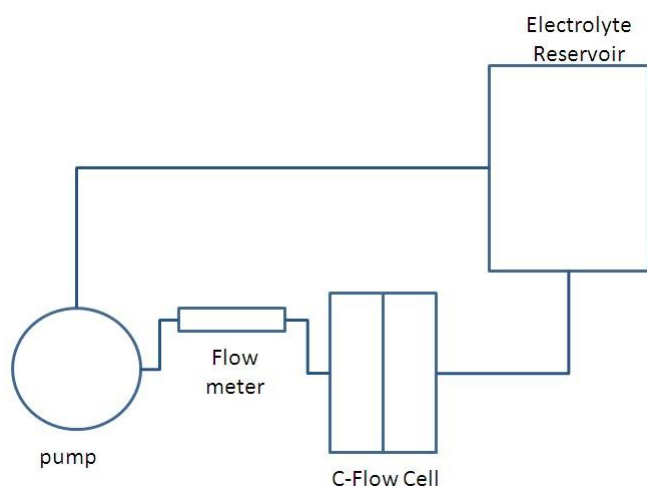


図 4 : C-flow テストのセットアップ

C-Flow LAB セルは、アノードとカソードの両方に平らなニッケル板電極を使用して組み立てられました。これらは、市販のニッケルシート (Ni200、厚さ 1.2 mm) からカットされた 7.2 cm x 5.2 cm の長方形で、6 cm x 5 cm のアクティブ電極面積を与えました。セルは、0.5 bar の水でリークテストされました。その後の実験では、他のセル構成を使用しました。セル内の乱流の影響を調べるために、3 ピースの HDPE メッシュ (NetLon、厚さ 2.4mm、ダイヤモンド 6mm) をセルに挿入しまし

た。3 番目の構成では、ニッケルカソードと電氣的に接触する 6 cm x 4 cm のニッケルフォーム片が含まれていました (Linyi Gelon LIB Co Ltd のニッケルフォーム、90ppi、寸法 300 x 400 x 1.6 mm、密度 320 g / m²)。この構成では、追加の電極表面積が物質移動係数に与える影響を判断できません。

電解質 : 5 倍モル過剰のフェロシアン化カリウム (Sigma Lot MKBR6235V) を含む 1M 炭酸カリウム溶液 (SigmaAldrich バッチ #0281MH) 中の 10mM フェリシアン化カリウム (AnalR Lot #3512110L) は、Millipore 精製システムからの脱イオン水で作成しました。過剰のフェロシアニドを使用して、アノード反応が速度決定にならないようにしました。CV 実験の場合、溶液には 10mM のフェロシアニドのみが含まれていました。

電気化学測定 : すべての電気化学実験は、Biologic ポテンシオスタット SP150 を使用して実行され、Directlon Hg / HgSO₄ 参照電極に対してこの研究のすべての電位が測定されました。CV は定常流で行われました。つまり、電解液がセルにポンプで送られ、次にポンプがオフになり、最初は 1V から -1V でしたが、周囲温度での Hg / HgSO₄ に対して、還元ピークは 0.175V で測定され、酸化ピークは 0.245V で測定されたことがわかりました。測定値は、電解質の性質、pH、温度などに依存します。⁴ CV トレースは、さまざまなスキャン速度で、将来の実験のために 0V-0.5V 対 Hg / HgSO₄ で測定されました。線形掃引ボルタンメトリーは、OCV (0 V 付近) から Hg / HgSO₄ に対して -1.4 V まで 3mV / s のスキャン速度で、40-2000ml / min の異なる電解質流量で実行されました。制限電流は、基準に対して約 -0.8V で得られました。

結果

1.さまざまなスキャン速度

スキャン速度の増加に伴うサイクリックボルタンメトリーを図 5 に示します。図の最大電流の位置に注目してください。ピークはスキャン速度に関係なくほぼ同じ電圧で発生します。これは、この酸化還元反応対の

⁴ Rock, P.A et al, *J. Phys. Chem.*, 70 (1996), 576-580

特徴であり、電極での迅速な電子移動速度が知られています。最大電流

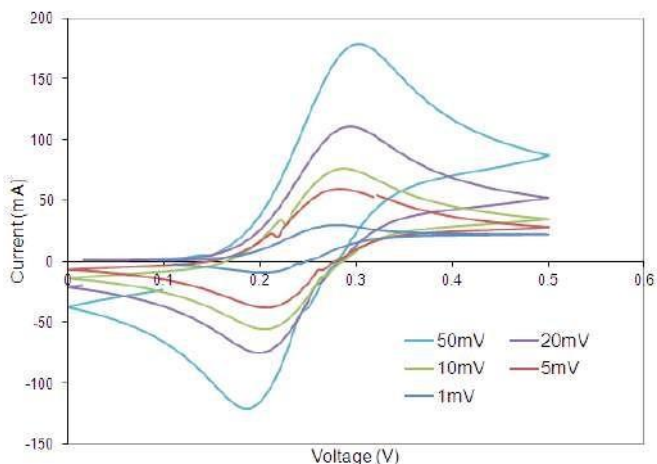


図5 さまざまなスキャン速度での C-Flow セル内のフェリ/フェロシアンイド CV

図6は、ピーク電流がスキャン速度の平方根に比例することを示しています。これは、Randles-Sevcik の式で予測されています。これは、スキャン速度の変化に伴う拡散層の厚さの変化によるものです。スキャン速度が遅い場合、拡散層は、スキャン速度が速い場合よりも電極から大きく成長し、その結果、スキャン速度が速い場合、電極表面へのフラックスが大きくなり、電流が大きくなります。

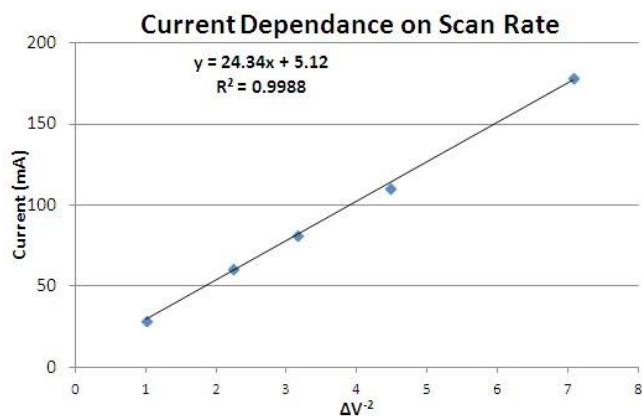


図6 : スキャン速度とピーク電流の相関

2.物質移動係数の決定

電流電位曲線は、1M 水酸化カリウム溶液中のフェリシアン化物について、平面 Ni 電極で電解質流量を増加

させ、次に非電気活性 HDPE メッシュを追加してセル内の乱流を促進し、最終的に Ni フォームで電極表面積を増加させて記録しました。

図7に示すように、すべてのセル構成で約1Vを超える制限プラトーを伴う還元スイープが得られました。制限電流 I_L は、Hg/HgSO₄ 参照電極に対して0.8Vで測定しました。図8は、流速の関数としての制限電流を示しています。これは、高流量ではメッシュを追加した場合と追加しない場合で測定される電流にほとんど差がないのに対し、低流量ではメッシュを追加すると制限電流が多少改善されることを示しています。平面ニッケル電極と接触するニッケルフォームの使用は、電極の表面積が大幅に増加するため、測定される限界電流を一桁増加させる効果があります。

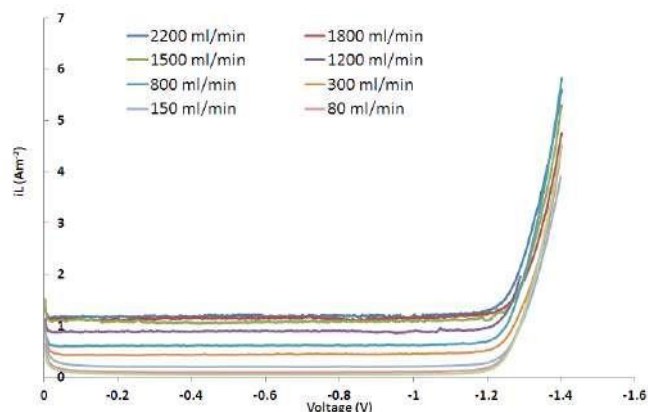


図7 : 線形掃引ボルタメトリー-Ni 電極の例に追加された HDPE メッシュ

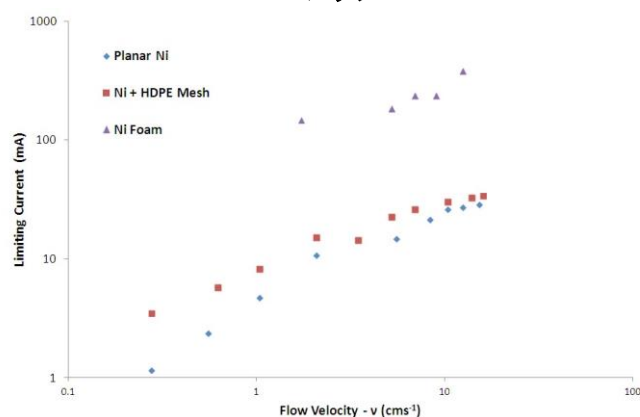


図8 : (i) 平坦な Ni プレート電極 (ii) 乱流促進のための HDPE メッシュを備えた (iii) Ni フォーム電極の流速の関数としての制限電流

ニッケル電極でのフェリシアン化物の還元は物質移動制御され、特定の面積の電極の物質移動係数は次の式から計算できます。⁵

$$IL = nk_LFC_b(I)$$

IL は制限電流、n は反応中の電子数、k_L は物質移動係数、F はファラデー定数、C_b はバルク濃度です。この実験で測定された最低流量では、物質移動係数は次のように計算されました。

| 電極のセットアップ | 物質移動係数 |
|----------------------|------------------------|
| | k _L (cm/s) |
| 平面ニッケル | 5 x 10 ⁻⁸ |
| HDPE メッシュ付き平面ニッケル | 1.5 x 10 ⁻⁷ |
| カソードに発泡ニッケルを含む平面ニッケル | 6.4 x 10 ⁻⁶ |

結論

C-Flow LAB セルでフェリ/フェロシアニド酸化還元対を使用して、2種類の電気化学測定が行われました。実験データは、サイクリックボルタンメトリーにおけるスキャン速度とピーク電流の予想される関係を示しました。異なるセル構成の物質移動係数は、制限電流の測定値から取得されました。



⁵ Pletcher et al, *Journal of Applied Electrochemistry* **24** (1994) 95-106