

酸素発生選択性を有する電気防食用  
アノード材料に関する研究

Investigations on Anode Materials Capable of Selective  
Oxygen Evolution for Cathodic Protection

令和2年9月

山口大学大学院創成科学研究科

物質工学系専攻

阿部 光

## 目 次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>8</b>
1. 1 電気防食法	8
1. 2 外部電源方式における電気防食用アノードの歴史	14
1. 3 電気防食用アノードにおける酸素発生/塩素発生反応の競合	18
1. 4 含 Cl <sup>-</sup> イオン水溶液中における選択的酸素発生に関する既往研究	20
1. 5 研究の目的	22
1. 6 参考文献	23
<b>第 2 章 電子移動律速条件における電極反応の速度論</b>	<b>25</b>
2. 1 緒言	25
2. 2 原理	27
2. 2. 1 Butler-Volmer 式	27
(1) 化学反応における反応速度論	27
(2) 電気化学反応における速度論	31
2. 2. 2 Tafel 式	38
(1) 1 電子反応	38
(2) 多電子反応	39
2. 3 電流－電位曲線シミュレーションおよび考察	47
2. 4 結言	53
2. 5 参考文献	54

第3章 Mgをインターカレートした buserite 型 $\text{MnO}_2$ 薄膜( $\text{Mg} \text{MnO}_2$ )の	56
修飾による電気防食用アノードの塩素発生抑制	
3. 1 緒言	56
3. 2 実験	58
3. 2. 1 試薬および試料ガス	58
3. 2. 2 $\text{MnO}_2$ 薄膜修飾 $\text{IrO}_2$ および Pt 電極の作製	58
3. 2. 3 構造解析	59
(1) X線回折(XRD)測定	59
(2) X線光電子分光(XPS)測定	59
(3) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察	59
3. 2. 4 電気化学試験	60
(1) リニアスイープボルタンメトリー	60
(2) クロノポテンショメトリー	60
3. 3 結果と考察	61
3. 3. 1 薄膜の構造解析	61
(1) イオン交換前後の XRD パターン	61
(2) イオン交換前後の XPS	61
(3) SEM 像	62
3. 3. 2 $\text{MnO}_2$ 薄膜修飾 $\text{IrO}_2$ 電極の酸素発生/塩素発生特性	66
(1) 結晶構造依存性	66
(2) $\text{Cl}^-$ イオン濃度依存性	67
(3) 膜厚依存性	67
(4) 定電流試験	68
3. 4 結言	76
3. 5 参考文献	77

第4章 Coをドーブした buserite 型 $\text{MnO}_2(\text{Mg} \text{Co}-\text{MnO}_2)$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ からなる二機能性バイレイヤーフィルム電極の開発	78
4. 1 緒言	78
4. 2 実験	79
4. 2. 1 試薬および試料ガス	79
4. 2. 2 バイレイヤーフィルム修飾 FTO 電極の作製	79
4. 2. 3 構造解析	80
(1) X線回折(XRD)測定	80
(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察	80
(3) X線光電子分光(XPS)測定	80
(4) 紫外-可視分光(UV-vis)分析	81
(5) DFT 計算	81
4. 2. 4 電気化学試験	81
(1) リニアスイープボルタンメトリー	81
(2) クロノポテンショメトリー	82
4. 2. 5 酸素発生効率の測定	82
4. 3 結果と考察	83
4. 3. 1 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 上における $\text{MnO}_2$ の電解析出	83
4. 3. 2 バイレイヤーフィルムの構造解析	85
(1) $\text{MnO}_2$ の電解析出前後の XPS	85
(2) XRD パターン	85
(3) イオン交換前後の XPS	86
(4) SEM 像	86
4. 3. 3 バイレイヤーフィルムの含 $\text{Mg}^{2+}$ イオン水溶液中における酸素発生/塩素発生特性	91
(1) リニアスイープボルタモグラム	91

(2) Co ドーピングの影響	98
(3) 酸素発生効率	100
4. 3. 4 海水電解試験	104
(1) リニアスイープボルタモグラム	104
(2) 酸素発生効率(電解液依存性)	104
(3) 試験前後における薄膜の構造解析	107
(4) DFT 計算	112
(5) 耐久性試験	114
4. 4 結言	116
4. 5 参考文献	117
<b>第5章 積層二酸化マンガンの熱処理</b>	119
5. 1 緒言	119
5. 2 実験	120
5. 2. 1 試薬および試料ガス	120
5. 2. 2 積層 MnO <sub>2</sub> 薄膜修飾 FTO 電極の作製	120
5. 2. 3 積層 MnO <sub>2</sub> 薄膜修飾 FTO 電極の熱処理	121
5. 2. 4 構造解析	121
(1) X線回折(XRD)測定	121
(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察	121
(3) X線光電子分光(XPS)測定	122
5. 2. 5 電気化学試験	122
(1) リニアスイープボルタンメトリー	122
(2) クロノポテンショメトリー	122
5. 2. 6 酸素発生効率の測定	123
(1) UV-vis 分析を用いた改良型ヨウ素滴定法	123

(2) オンラインガスクロマトグラフィー	124
5. 3 結果と考察	125
5. 3. 1 熱処理した積層 $\text{MnO}_2$ 薄膜の構造解析	125
(1) XRD パターン	125
(2) SEM 像	125
(3) XPS	128
5. 3. 2 熱処理した積層 $\text{MnO}_2$ 薄膜の酸素発生特性	132
(1) 熱処理温度依存性	132
(2) 層間カチオン種依存性	136
(3) 析出量依存性	138
5. 3. 3 熱処理した積層 $\text{MnO}_2$ 薄膜の酸素発生/塩素発生特性	141
(1) 熱処理温度依存性	141
(2) 酸素発生効率	144
5. 3. 4 試験後における電極の構造解析	151
(1) XRD パターン	151
(2) XPS	151
5. 4 結言	156
5. 5 参考文献	157
<b>第6章 熱分解法によって作製した二酸化マンガン(TD-<math>\text{MnO}_2</math>)の</b>	<b>159</b>
<b>選択的酸素発生触媒特性の評価および電気防食用アノードへの応用</b>	
6. 1 緒言	159
6. 2 実験	160
6. 2. 1 試薬および試料ガス	160
6. 2. 2 TD- $\text{MnO}_2$ 修飾 FTO ガラスおよび Ti 電極の作製	160
6. 2. 3 電気化学試験	161

(1) リニアスイープボルタンメトリー	161
(2) クロノポテンショメトリー	161
6. 2. 4 酸素発生効率の測定	163
6. 3 結果と考察	164
6. 3. 1 被覆率を考慮した CER の理論的 Tafel 勾配	164
6. 3. 2 IrO <sub>2</sub> 担持 Ti および Pt めっき Ti の酸素発生/塩素発生特性	169
6. 3. 3 TD-MnO <sub>2</sub> 修飾 FTO ガラス電極の酸素発生/塩素発生特性	171
6. 3. 4 TD-MnO <sub>2</sub> 修飾 Ti 電極の電気防食用アノード試験	173
(1) TD-MnO <sub>2</sub> 修飾 Ti 電極のアノード特性	173
(2) 長期耐久性試験	173
6. 4 結言	178
6. 5 参考文献	179
第7章 総括	181
業績	184
謝辞	188

## 第1章 序論

### 1. 1 電気防食法

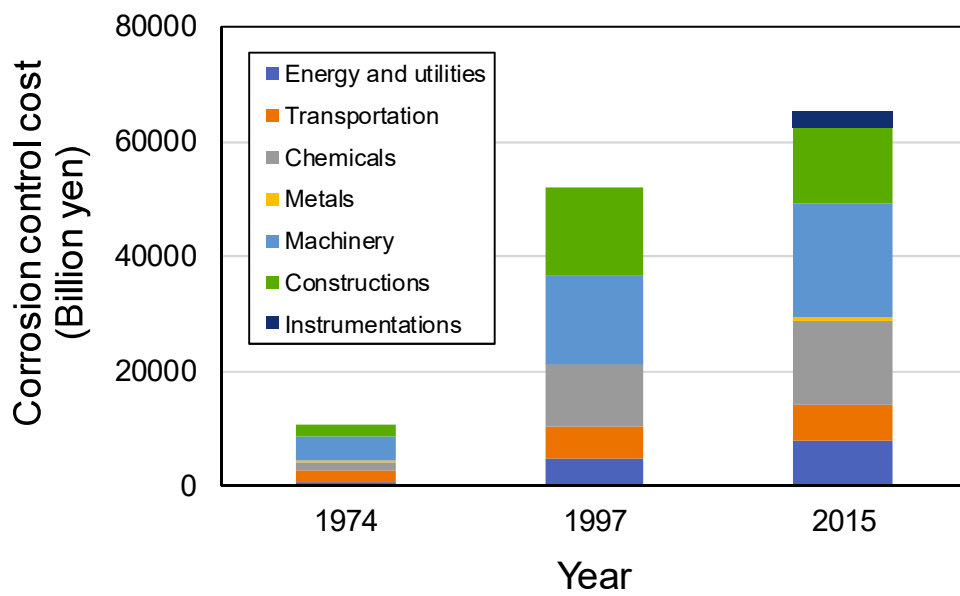
2016年、NACE Internationalによって腐食による経済損失に関する報告書が発表された。腐食コストは世界全体のGDPの3.4%にのぼり、この内、15～35%は適切な腐食対策をとることで削減可能と見積もられている<sup>1)</sup>。最近では、日本においても国内の腐食コストが取り纏められた。Figure 1-1に日本国内における腐食対策費の年推移を示す。2015年の腐食対策費総額はおおよそ6兆5千億円で、1974年の調査から増加傾向にある<sup>2)</sup>。これらの経済的損失を抑える上で、金属の防食は必要不可欠である。また近年、限りある資源の有効活用、サステナビリティが叫ばれており、この観点においても防食技術の担う役割は大きい。

金属の防食として最も広く行われている方法は、環境遮断である。塗装やめっき、被覆がこれに含まれ、腐食因子である水と酸素を物理的に除去することで防食する。一方、電気化学的手法によって防食する方法もあり、これは電気防食（あるいはカソード防食）と呼ばれる。

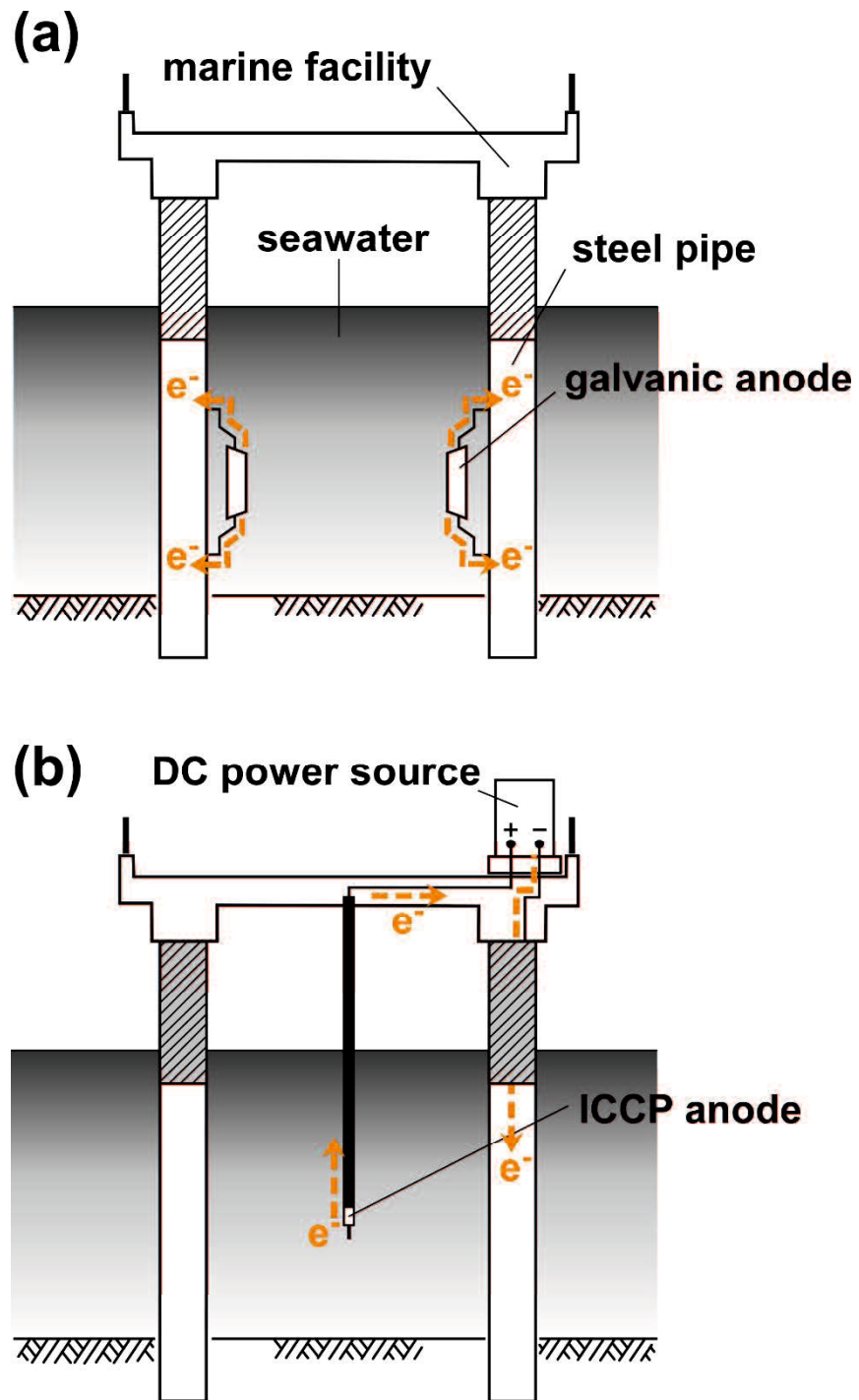
電気防食は金属の腐食を確実に停止させることから、防食技術の中でも最も有効な方法の一つとして認知されている<sup>3,4)</sup>。電気防食は、海水に立地した港湾鋼構造物、地中のパイプライン、コンクリート構造物など様々な社会インフラに適用されている。電気防食システムの概要をFigure 1-2に示す。電気防食には流電陽極方式(Galvanic cathodic protection, GCP)と外部電源方式(Imposed current cathodic protection, ICCP)の2種類がある。流電陽極方式では、防食対象（通常は鋼）よりも電気化学的に卑な金属（アルミニウム合金、亜鉛、マグネシウム合金など）を設置し、両金属間の起電力によって電流を流すことで防食する。外部電源方式では、直流電源装置を使用してアノードから防食対象へ電流を供給することで防食を行う。このように両方で電流の供給方法は異なるが、本質的には同じ原理で防食が行われる。このことをFigure 1-3を用いて説明する。Figure. 1-3



は Fe の電位-pH 図である。Corrosion 領域は Fe の腐食が進行する領域であり、Passivation 領域は、Fe が安定な不動態皮膜を形成することで腐食が進行しなくなる領域である。Corrosion 領域よりも Passivation 領域の方が広いが、Fe が不動態化するのには高アルカリ環境かつ Cl<sup>-</sup>イオンが存在しないという限定的な環境のみであり、一般的な自然環境においては、鋼の自然電位は Corrosion 領域に存在する。ここでは一例として、海水中に鋼板を浸漬したときの自然電位を黒プロットで示した。電気防食では、この腐食状態にある鋼に電流を流すことで、鋼の電位を Fe の熱力学的安定域まで低下させる。この領域では Fe は常に還元された状態にあるため、環境中の水や酸素、Cl<sup>-</sup>イオンの存在に関わらず、鋼は全く腐食しなくなる。つまり、鋼の電位を陰分極して腐食を熱力学的に制御することが電気防食の本質である(ただし、コンクリート内部の鉄筋など、例外的に速度論的制御による電気防食を適用する場合もある)。Figure 1-4 は海水環境における電気防食の現場試験結果である。20 年間もの長期試験においても、電気防食を適用した試験片の腐食速度は無防食試験片の 1/1000 以下である。この値から見積もられた防食率は 99.8%であり、これは 20 年前の質量を 99.8%維持していたことを意味する。このように、適切な電気防食を施している限り鋼は全く腐食しない。電気防食では、海水のような腐食性の高い環境においても確実な防食が可能である。



**Figure 1-1.** Corrosion control costs in Japan estimated by Hoar method. <sup>2)</sup>



**Figure 1-2.** Schematic diagrams of (a) Galvanic cathodic protection (GCP) and (b) Impressed current cathodic protection (ICCP).

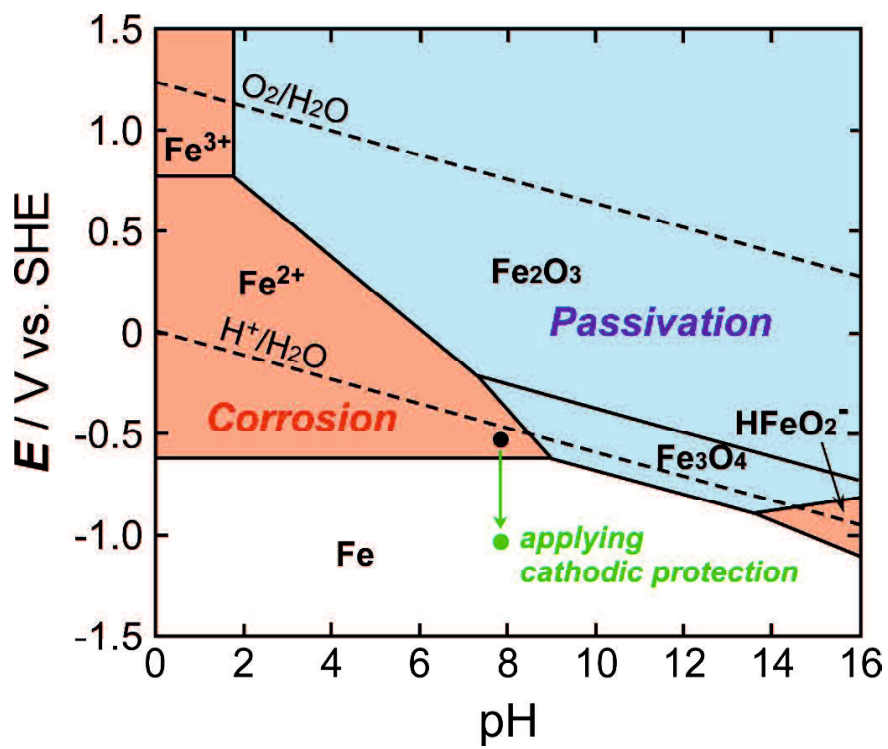
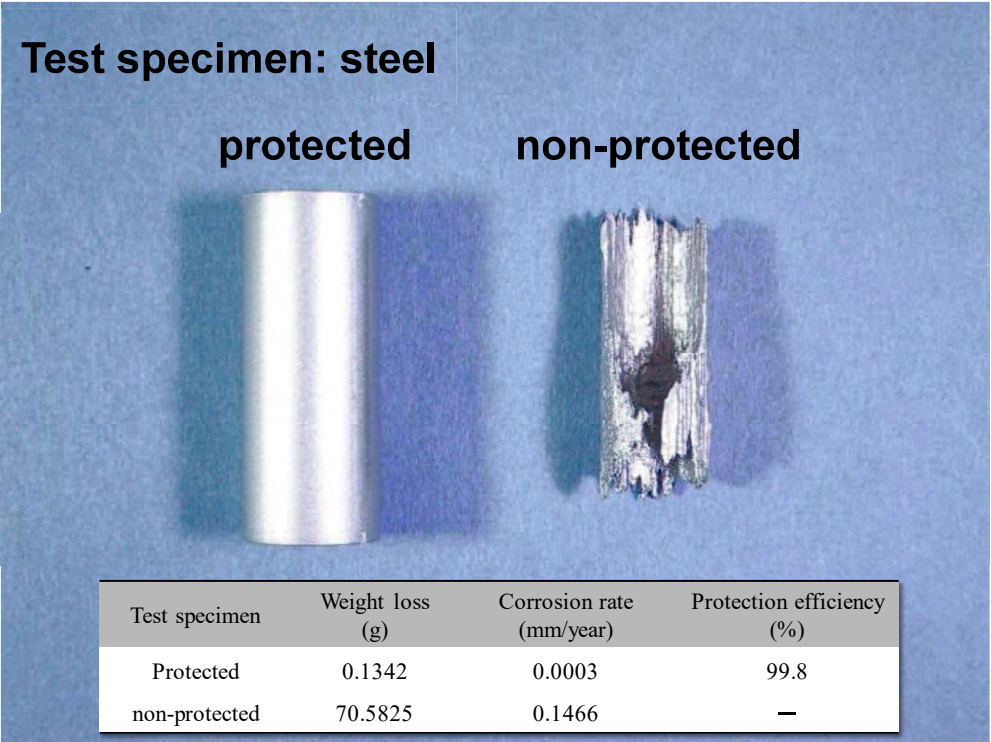


Figure 1-3. Anticorrosion principle of steel in cathodic protection.



**Figure 1-4.** Cathodic protection testing result conducted in seawater.

## 1. 2 外部電源方式における電気防食用アノードの歴史

外部電源方式による電気防食は、1910年に Cumberland が銅合金製の復水器に対して鋳鉄アノードによる防食を行ったことに端を発する<sup>5)</sup>。これを契機に世界中で外部電源方式の開発が進み、様々な電気防食用アノードが実用化されてきた。ここでは電気防食用アノードの開発背景とその特徴を述べる。Figure 1-5に一般的な電気防食用アノードの写真を示す。また、Table 1-1に各電気防食用アノードの消耗速度と適正電流密度を示す。

### 難溶性電極

#### 1. 高ケイ素鋳鉄(High silicon cast iron)

高ケイ素鋳鉄は Si(14~18%)と Fe(残部)からなる合金であり、1908年に冶金学者の Jouve によって偶然発見された<sup>6)</sup>。無機酸に対して高い耐食性を有するため、この特性を利用して電気防食用アノードとしての運用が試みられた。1952年には NACE によってその性能と適正が認められ、世界中で広く使われるようになった<sup>7)</sup>。高抵抗率環境で使用すると消耗速度が小さくなる特徴があり、土中や淡水環境での使用に適する<sup>8)</sup>。後述の不溶性電極の台頭により、近年は使用頻度が少なくなっている。

#### 2. 人造黒鉛(Graphite)

人造黒鉛電極は 1930年代から電気防食用アノードとして使用されてきた<sup>7)</sup>。また、不溶性電極が発明される前までは食塩電解アノードとしても頻繁に用いられていた。低抵抗率環境で消耗速度が小さくなる特徴があるため、海水環境での使用に適する<sup>8)</sup>。国内での使用実績は少ない。

### 3. 磁性酸化鉄(Magnetite)

磁性酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )を72%以上含む天然鉱石を $1500^\circ\text{C}$ 以上で熔融し、これを鑄造・成形した電極である<sup>9)</sup>。元来、食塩電解用アノードとして用いられていた電極であるが、1970年代から電気防食にも使用されるようになった。消耗速度は他の難溶性電極と比べると一桁以上小さく( $5\text{-}80\text{ g A}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ )、耐久性に優れる。また材料も安価であり、難溶性電極としては工業的な成功を収めた。主に海水、土壌環境で使用される。

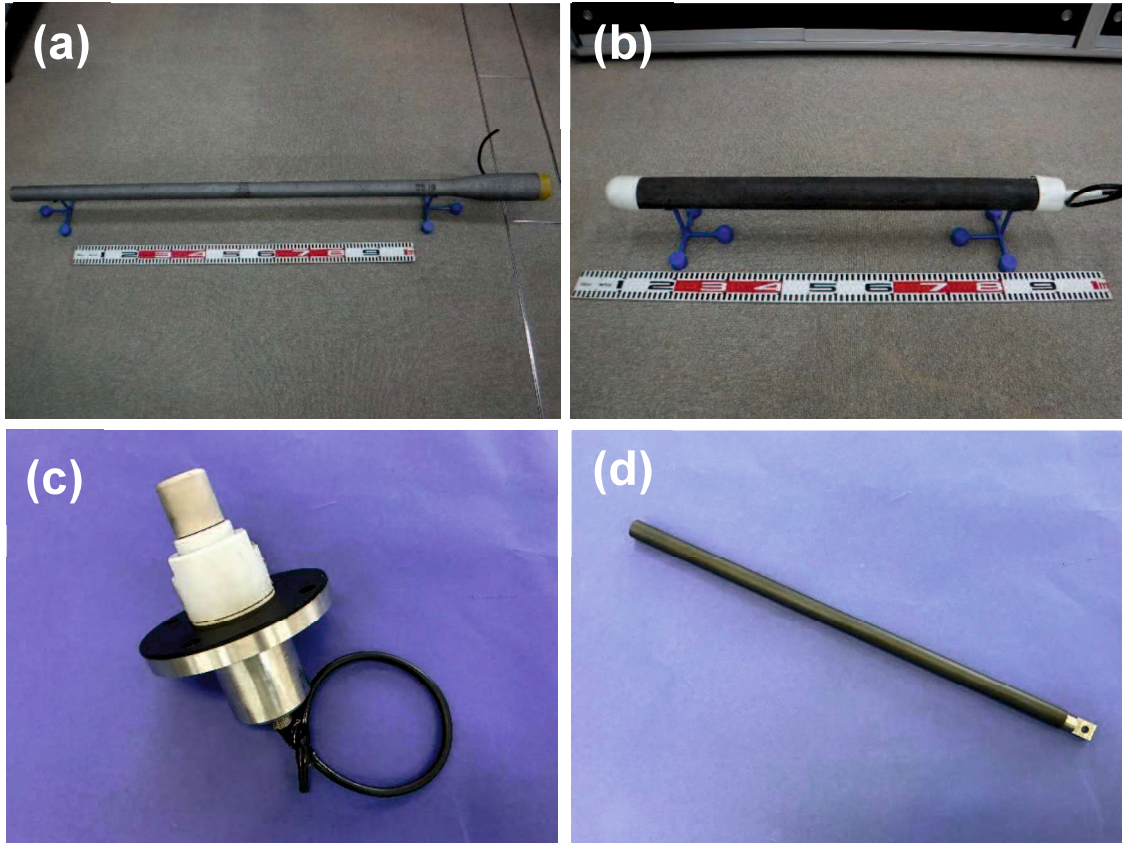
## 不溶性電極

### 1. 白金めっきチタン(Platinized titanium, Pt/Ti)

白金めっきチタン電極は、電解析出法あるいは熱分解法によってTi基体上にPtをめっきすることによって作製される。めっき厚は $1\text{-}5\ \mu\text{m}$ と薄いですが、消耗速度が非常に小さく( $6\text{-}10\times 10^{-3}\text{ g A}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ )<sup>9)</sup>、高い耐久性を有する。Ptの高い触媒活性を利用して食塩電解用アノードとして開発された背景があり<sup>10)</sup>、1958年には電気防食への応用が試みられた<sup>11)</sup>。その耐久性の高さと使用実績から、電気防食用アノードとして頻繁に使用される。

### 2. 酸化イリジウム-チタン( $\text{IrO}_2$ coated titanium, $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ )

$\text{IrO}_2/\text{Ti}$ は熱分解法によってTi基体上に酸化イリジウムを担持した電極であり、1960年代にH. Beerによって発明された<sup>12)</sup>。Pt以上に塩素発生に対する活性が高く耐久性にも優れることから、食塩電解アノードとして工業的な成功を収めた<sup>13)</sup>。電気防食の適用環境においても高い耐久性を有することが認められ、近年、使用実績が増えてきている。



**Figure 1-5.** Various ICCP anodes for semisoluble (a: high silicon cast iron, b: magnetite) and insoluble (c: platinized titanium, d: IrO<sub>2</sub> coated titanium) electrodes.

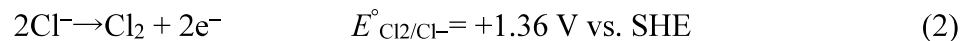
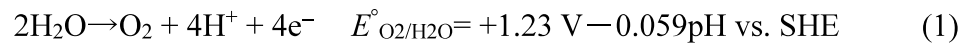


**Table 1-1.** Properties of ICCP anode materials. <sup>9)</sup>

Anode type	Anode materials	Approximate rate of consumption (g A <sup>-1</sup> ·year <sup>-1</sup> )	Suitable current density (mA cm <sup>-2</sup> )
semi-soluble	High silicon cast iron	250-1000	1-3
	Graphite	100-1000	0.8-3
	Magnetite	5-80	3-7
insoluble	Platinized titanium	$6-10 \times 10^{-3}$	8-40
	IrO <sub>2</sub> coated titanium	$1-6 \times 10^{-3}$	10-100

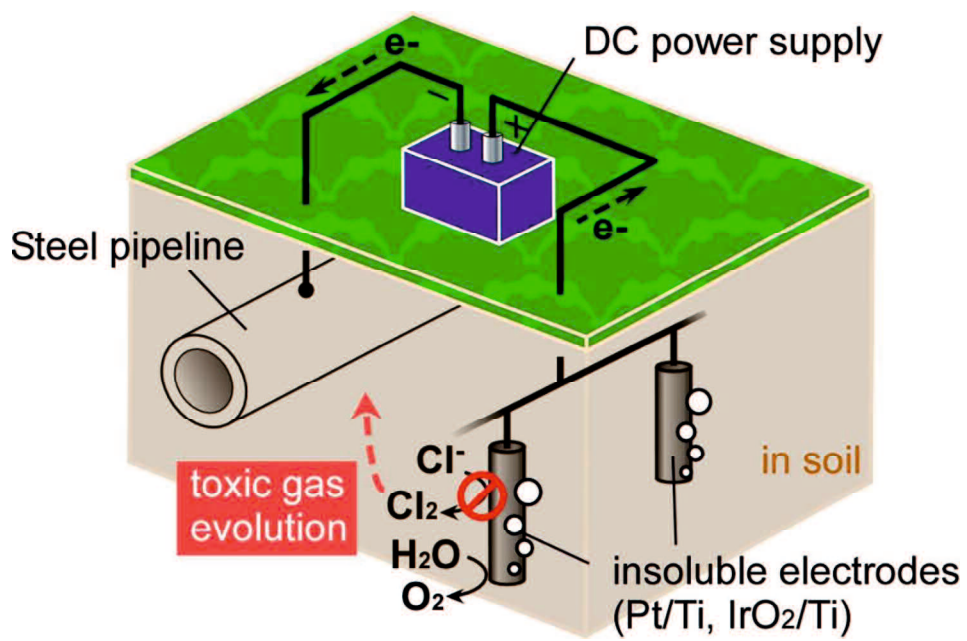
### 1. 3 電気防食用アノードにおける酸素発生/塩素発生反応の競合

電気防食用アノードにおける反応は、水の酸化による酸素発生反応(OER)とCl<sup>-</sup>イオンの酸化による塩素発生反応(CER)である<sup>9)</sup>。中性～酸性条件におけるOERおよびCERは次式で表される。



熱力学的にはOERの方が進行し易いが、OERは4電子反応の遅い反応であるため、速度論的にはCERの方が進行し易い。実際に、OERとCERの選択性は速度論的要件によって支配され、多くのアノード材料はCER選択性を有する<sup>14)</sup>。

電気防食ではアノードにおける生成物は副生成物として扱われ、これは環境中へそのまま排出される。Cl<sub>2</sub>は毒性が高く、電気防食用アノードから生成されたCl<sub>2</sub>が周囲の生態系に悪影響(例えば、稲枯れ)を及ぼす恐れがある(Figure 1-6)。電気防食の環境負荷の低減においては、Cl<sub>2</sub>発生を抑制し、選択的にO<sub>2</sub>を発生させるのが合理的である。しかしながら、1. 2節で示したように、現行の電気防食用アノードには食塩電解で開発された電極、すなわちCER活性な電極が使用されているのが現状である。これらの電極を使用する限り電気防食の環境負荷の低減は困難である。Cl<sup>-</sup>イオン存在下で選択的にO<sub>2</sub>を発生させる、新しい電気防食用アノードが望まれている。



**Figure 1-6.** Schematic diagram of Impressed current cathodic protection in soil.

#### 1. 4 含 Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中における選択的酸素発生に関する既往研究

OER は水系における基本的な電気化学反応の一つとして古くから研究されてきた<sup>15, 16)</sup>。近年では、エネルギーキャリアとしての水素需要の増加に伴い、アルカリ水溶液中で高活性な OER 触媒が多数報告されている<sup>17-19)</sup>。しかしながら、Table 1-2 に示すように、選択的 OER に関する研究は非常に少ない。現在、選択的 OER アノードとして、IrO<sub>2</sub> を使用した二成分アノードと単一成分アノードが報告されている。

**Table 1-2.** Comparison of the selective OER anode performances.

Anode material	Overpotential at 5 mA cm <sup>-2</sup> (mV)	Electrolyte	pH	OER efficiency(%)	published year	Ref.
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	510	sat. NaCl	5.8	95	1980	20
$\gamma$ -Mn-W-O <sub>x</sub> /IrO <sub>2</sub>	710	0.5 M NaCl	8	91	1998	21
$\gamma$ -Mn-Mo-O <sub>x</sub> /IrO <sub>2</sub>	760	0.5 M NaCl	8	99	1999	22
MnO <sub>x</sub> /IrO <sub>2</sub>	320	0.03 M KCl+KHSO <sub>4</sub>	0.87	86	2018	23
Nafion/IrO <sub>2</sub>	720	0.5 M NaCl	8.3	100	2009	24
Zn doped RuO <sub>2</sub>	not achieved (270 mV at 5 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> )	0.3 M NaCl+HClO <sub>4</sub>	1	77	2010	25
CoP <sub>1</sub>	not achieved (730 mV at 0.5 mA cm <sup>-2</sup> )	0.5 M NaCl+buffer	9.2	97	2019	26
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	450	0.6 M NaCl	7	68	2020	27
Ni-Fe hydroxide	300	0.5 M NaCl+KOH	13	99	2016	29
NiO	460	0.5 M NaCl+KOH	14	100	2019	30

## 1. 5 研究の目的

本研究の目的は、電気防食の環境負荷を低減するため、含 Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中で酸素発生選択性を有する新しいアノード材料を開発することである。ここでは、材料の基本的な評価から工業的応用(操作性, コスト面, 材料の耐久性)までを視野に入れたアノード開発に着手した。

第2章では、OER と CER の速度論を議論する上で重要となる、Butler-Volmer 式と Tafel 式を用いた *i-E* 曲線のシミュレーションを行い、各種速度論パラメータが *i-E* 曲線にどのような影響を及ぼすかを調べた。

第3章では、積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜を修飾した IrO<sub>2</sub> アノードを作製し、積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜による CER の抑制を試みた。

第4章では、第3章で得た知見をもとに積層 MnO<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> からなるバイレイヤーアノードを作製し、その OER/CER 特性を評価した。

第5章では、積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜を空気雰囲気中で熱処理し、熱処理が及ぼす積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜の OER/CER 特性への影響を調べた。

第6章では、Mn 塩の熱分解によって MnO<sub>2</sub>(TD-MnO<sub>2</sub>)を修飾した Ti アノードを作製した。このアノードに対して1年以上に渡る長期耐久性試験を行い、得られた結果から TD-MnO<sub>2</sub> 修飾 Ti 電極の電気防食用アノードとしての適用可能性を検証した。

## 1. 6 参考文献

1. G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study* (Nace Internacional, 2016). <http://impact.nace.org/>
2. 一般社団法人 日本防錆協会, 公益社団法人 腐食防食学会, わが国における腐食コスト (調査報告書) (2020), p. 6.
3. H. H. Uhlig, R. W. Revie, *Corrosion and Control 4th ed.* (Wiley, 2008), p. 251.
4. R. B. Mears, R. H. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **74**, 519 (1938).
5. E. Cumberland, *Trans. Faraday Soc.*, **11**, 277 (1916).
6. H. T. Angus, *CAST IRON PHYSICAL AND ENGINEERING PROPERTIES 2nd ed.* (Butterworth-Heinemann, 1978), p. 246.
7. K. Berkeley, *Anodes for Cathodic Protection-Old and New* (NACE International, 1984).
8. E. Fukuya, *Boshoku Gijutsu*, **27**, 583 (1978).
9. J. Jakobs, *A Comparison of Anodes for Impressed Current Systems* (NACE International, 1981), pp. 17-22.
10. N. Knibbs, H. Palfreeman, *Trans. Faraday Soc.*, **16**, 402 (1920).
11. J. Cotton, *Platinum Metals Rev.*, **2**, 45 (1958).
12. H. Beer, *Electrolysis with Precious Metal-coated Titanium Anode*, U. S. Patent 3236756 (1966).
13. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **45**, 2377 (2000).
14. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29**, 1503 (1984).
15. J. Bockris, *Nature*, **159**, 401 (1947).
16. A. Hickling, S. Hill, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 550 (1950).
17. C. McCrory, S. Jung, J. Peters, T. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16977 (2013).

18. M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J. Zou, Z. Wang, *Nano Energy*, **37**, 136 (2017).
19. N. Suen, S. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. Xu, H. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337 (2017).
20. J. Bennett, *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 401 (1980).
21. K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Hashimoto, *Electrochim. Acta*, **43**, 3303 (1998).
22. K. Fujimura, T. Matsui, K. Izumiya, N. Kumagai, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mater. Sci. Eng.*, **A267**, 254 (1999).
23. J. G. Vos, T. A. Wezendonk, A. W. Jeremiasse, T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10270 (2018).
24. R. Balaji, B. Kannan, J. Lakshmi, N. Senthil, S. Vasudevan, G. Sozhan, A. Shukl, S. Ravichandran, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1700 (2009).
25. V. Petrykin, K. Macounova, J. Franc, O. Shlyakhtin, M. Klementova, S. Mukerjee, P. Krtil, *Chem. Mater.*, **23**, 200 (2011).
26. T. Keane, D. Nocera, *ACS Omega*, **4**, 12860 (2019).
27. P. Gayen, S. Saha, V. Ramani, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 3978 (2020).
28. A. Minguzzi, F. Fan, A. Vertova, S. Rondinini, A. Bard, *Chem. Sci.*, **3**, 217 (2012).
29. F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Gliech, P. Strasser, *ChemSusChem*, **9**, 1 (2016).
30. J. Juodkazyte, B. Sebek, I. Savickaja, M. Petruleviciene, S. Butkute, V. Jasulaitiene, A. Selskis, R. Ramanauskas, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 5929 (2019).



## 第2章 電子移動律速条件における電極反応の速度論

### 2. 1 緒言

OER と CER の選択性は速度論的要件によって決まる<sup>1,2)</sup>。これらの選択性を詳細に議論する上で、電極反応(特に多電子反応)における速度論の理解は必須である。電極反応における反応速度とは、過電圧をかけたときに観測される電流に対応する。電子移動律速条件における電極反応では、電流は過電圧に対して指数関数的に増加する。これを理論的に示した式は Butler-Volmer 式(B-V 式)と呼ばれる。OER および CER では、低過電圧領域においてしばしば B-V 式に従った電流応答が観測される<sup>3-5)</sup>。

B-V 型の  $i$ - $E$  曲線から Tafel 勾配を見積もることができる。Tafel 勾配は触媒の活性を反映するため<sup>6-8)</sup>、重要な速度論パラメータの一つとして認識されている。Tafel 勾配の理論式はほとんどの電気化学の成書では次の式で表されている<sup>9-12)</sup>。

$$\frac{\partial \eta}{\partial \log i} = 2.303RT/\alpha F$$

ここで、 $\frac{\partial \eta}{\partial \log i}$  は Tafel 勾配、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $F$  はファラデー定数、 $\alpha$  は移動係数であり、 $0 < \alpha < 1$  の値をとる。つまり、Tafel 勾配は $\alpha$ に依存することになる。しかしながら、この式は単純な 1 電子反応について求められた理論式であり、OER や CER などの多電子反応に対してはこの式は適用できない。この問題に対して、Bockris と Reddy は、 $\alpha$ とは異なるパラメータとしてシンメトリーファクター $\beta$ を定義し、Tafel 勾配の理論式を多電子反応にも適用できるように修正した<sup>13-15)</sup>。ここで、多電子反応における $\alpha$ は次のように定義される。

$$\alpha = n_i/\nu + n_r\beta$$

$n_i$  は律速段階より前の素反応の反応電子数、 $\nu$  は全体の反応で起こる律速段階の回数、 $n_r$  は律速段階における反応電子数、 $\beta$  はシンメトリーファクターであり、

$0 < \beta < 1$  の値をとる。このようにして、1 電子反応から多電子反応までを網羅した電極反応の理論体系が構築され、Tafel 勾配の実測値から多電子反応の律速段階や反応機構に関する情報が得られるようになった。しかし一方で、 $\beta$  や活性化エネルギーなどの速度論パラメータが実際に  $i$ - $E$  曲線の形状にどのように反映されるかについてはほとんど言及されていない。

本章では、第 3 章以降で取り扱う OER/CER の速度論的議論の前段階として、まず多電子反応における Tafel 式、Tafel 勾配への理解を深めることとした。次に、B-V 式を用いた  $i$ - $E$  曲線のシミュレーションを行うことで、各種速度論パラメータが  $i$ - $E$  曲線の形状や Tafel 勾配にどのような影響を与えるかを考察した。

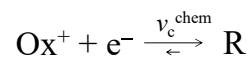
## 2. 2 原理

### 2. 2. 1 Butler-Volmer 式

B-V 式の導出法として、電気化学平衡の状態から電極電位を変化させ、そのときの活性化エネルギーの変化に基づいて速度式を導く手法がある<sup>9)</sup>。一方、Bockris と Reddy は、電気化学反応における速度定数( $k^*$ )を、一般的な化学反応の速度定数( $k^{\text{chem}}$ )の成分と電極電位の指数項の成分に分けて記述している<sup>13)</sup>。本章では多電子反応を取り扱うため、B-V 式の導出は後者の方法に従うこととした。すなわち、まず一般的な化学反応における速度論を考え、これをベースに電気化学反応の議論に拡張し、Butler-Volmer 式を導出する。

#### (1) 化学反応における反応速度論

ある酸化体  $\text{Ox}^+$  が、電極表面において還元体  $\text{R}$  へ還元されることを考える。ここではあえて電極電位の影響を考慮せず、一般的な化学反応と仮定して議論を進める。電極電位の影響を考慮しないときの反応速度を文献 13 では  $v^{\text{chem}}$  として表している<sup>13)</sup>。今、見かけ上、次のようなカソード反応が進行しているとす



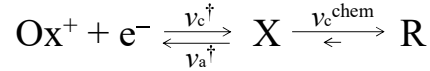
この  $v_c^{\text{chem}}$  は、次の速度式で表される。

$$v_c^{\text{chem}} = k_c^{\text{chem}} C_{\text{Ox}}^* \quad (1)$$

$C_{\text{Ox}}^*$  は電極表面における酸化体の濃度、 $k_c^{\text{chem}}$  は化学反応に関する速度定数である。ただし、後述するが、 $k_c^{\text{chem}}$  は電気化学反応の速度定数とは異なることに注意されたい。 $k_c^{\text{chem}}$  と活性化エネルギー  $E_a$  の間には次のような関係がある (Arrhenius 式)。

$$k_c^{\text{chem}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

電気化学の分野では活性化エネルギーをギブス自由エネルギー変化 $\Delta G$ として記述する<sup>9-15</sup>。  $E_a$ と $\Delta G$ のどちらを用いても速度式としては同じ形になるということを示しておく。遷移状態理論では、酸化体  $Ox^+$ が活性化エネルギーによってエネルギー的に高められた状態である活性錯合体  $X$  を経由し、還元体  $R$  へと至るものとして考える<sup>16</sup>。



このとき、 $Ox$  と  $X$  間の反応は十分に速く、平衡状態に達しており、 $v_c^{chem}$  は  $X$  の分解速度に対応する。 $X$  の分解速度は、 $X$  の濃度  $C_X^*$  と  $X$  の振動数  $\nu$  に比例することから<sup>16</sup>,

$$v_c^{chem} = \nu C_X^* \quad (3)$$

ここで、 $\nu = \kappa k_B T / h$  ( $\kappa$ :透過係数,  $k_B$  ボルツマン定数,  $h$ :プランク定数)である。 $C_X^*$  の値は  $Ox^+$  と  $X$  間の平衡条件から求めることができる。すなわち  $v_c^\ddagger = v_a^\ddagger$  より、

$$k_c^\ddagger C_{Ox}^* = k_a^\ddagger C_X^* \quad (4)$$

$C_{Ox}^*$  および  $C_X^*$  は、電極表面における酸化体および  $X$  の濃度であり、 $k_c^\ddagger$  および  $k_a^\ddagger$  は、 $Ox^+$  と  $X$  間におけるカソード方向およびアノード方向の速度定数である。 $k_c^\ddagger / k_a^\ddagger$  は平衡定数に対応する。これは一般的に quasi equilibrium constant と呼ばれるが<sup>13,17</sup>、これを  $K^\ddagger$  と定義すると、 $C_X^*$  は、

$$C_X^* = K^\ddagger C_{Ox}^* \quad (5)$$

(3)に(5)を代入すると、

$$v_c^{chem} = \nu K^\ddagger C_{Ox}^* \quad (6)$$

$$= \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^{0\ddagger}}{RT}\right) C_{Ox}^* \quad (7)$$

$$\text{なぜならば、} \Delta G_c^{0\ddagger} = -RT \ln K^\ddagger \quad (8)$$

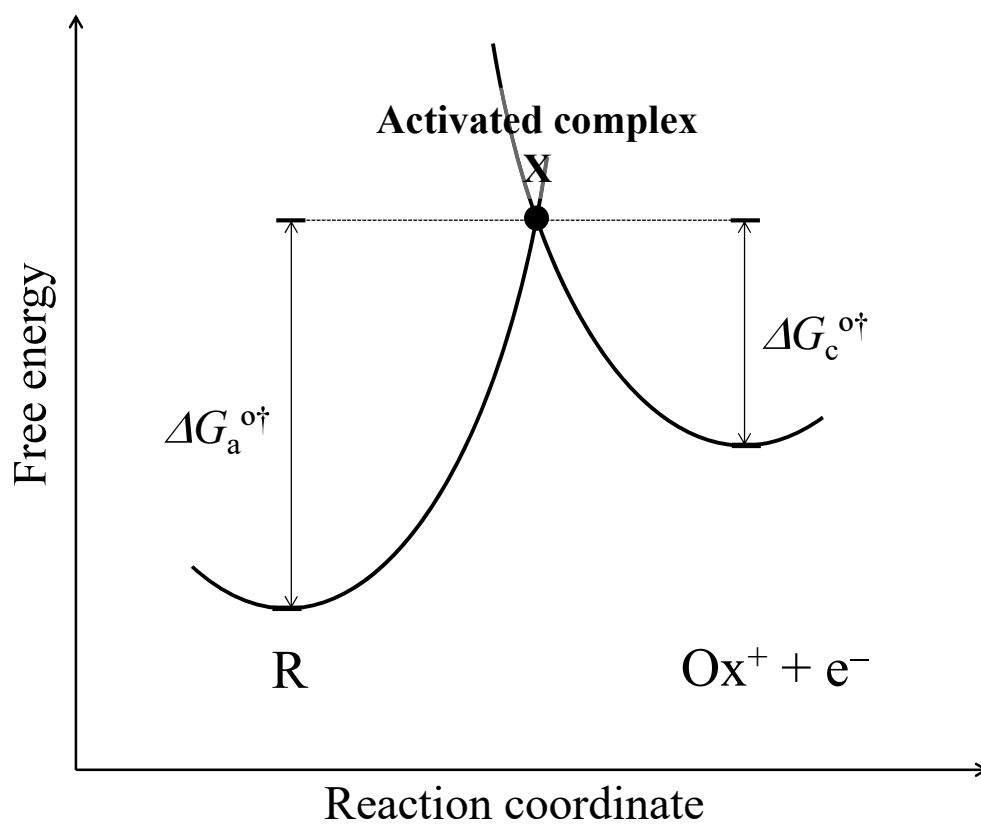
$\Delta G_c^{0\ddagger}$  は、 $Ox^+$  から  $X$  に変化する際の標準ギブス自由エネルギー変化である。

(7)式の  $\kappa k_B T / h \cdot \exp(-\Delta G_c^{0\ddagger} / RT)$  項はアレニウス式  $k = A \cdot \exp(-E_a / RT)$  と同じかたちを

とっていることから、 $\Delta G_c^{0\ddagger}$ は活性化エネルギーとも言い換えられる。(7)式を(1)式と比較すると、

$$k_c^{chem} = \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (9)$$

このように、 $k_c^{chem}$ は $\Delta G_c^{0\ddagger}$ に依存する。これが $E_a$ の代わりに $\Delta G_c^{0\ddagger}$ を用いてよい理由である。この反応をエネルギー曲線図として表すと Figure 2-1 のようになる。 $Ox^+$ と R 間には活性錯合体 X に至るまでのエネルギー的な障壁が存在し、これが $\Delta G_c^{0\ddagger}$ に相当する。アノード方向についても同様のことが言える。



**Figure 2-1.** Free energy changes for one electron redox reaction. The activated complex is the configuration of maximum free energy.

## (2) 電気化学反応における速度論

上記の化学反応に関する速度論を、電極電位の影響を考慮した、電気化学反応における速度論に拡張する。今、電極電位の影響によって反応が平衡状態に達したとする。このときアノード方向とカソード方向の反応速度は等しくなっており、このときの電極電位を平衡電位  $E_{eq}$  とする。 $E_{eq}$  のときのエネルギー曲線図を Figure 2-2 に示す。電極内に存在する電子のエネルギーが  $FE_{eq}$  だけ変化するため(Figure 2-2 赤線)、アノード方向とカソード方向の活性化エネルギーはそれぞれ、 $\Delta G_c^{0\ddagger}$  から  $\Delta G_{c,eq}^{\ddagger}$ 、 $\Delta G_a^{0\ddagger}$  から  $\Delta G_{a,eq}^{\ddagger}$  に変化する。このように、電気化学反応においては電極電位によって活性化エネルギーが変化するため、その反応速度も  $v^{chem}$  とは異なる。Figure 2-2 より、アノード方向の活性化エネルギーは  $\beta FE_{eq}$  分だけ低下しているため、 $\Delta G_{a,eq}^{\ddagger}$  は次の式で表される。

$$\Delta G_{a,eq}^{\ddagger} = \Delta G_a^{0\ddagger} - \beta FE_{eq} \quad (10)$$

$\beta$  はシンメトリーファクターと呼ばれ、 $0 < \beta < 1$  の値をとる。さらに、 $\Delta G_{c,eq}^{\ddagger}$  と  $\Delta G_c^{0\ddagger}$ 、 $\beta FE_{eq}$  との関係を図 2-2 から読み取ると、

$$\Delta G_{c,eq}^{\ddagger} + \beta FE_{eq} = \Delta G_c^{0\ddagger} + FE_{eq} \Leftrightarrow \Delta G_{c,eq}^{\ddagger} = \Delta G_c^{0\ddagger} + (1 - \beta) FE_{eq} \quad (11)$$

ここで、 $\Delta G_{a,eq}^{\ddagger}$  および  $\Delta G_{c,eq}^{\ddagger}$  における速度定数を、平衡電位における速度定数 ( $k_{eq}^{\ddagger}$ ) で表すと、(9)式と同様にして、 $k_{eq}^{\ddagger}$  と  $\Delta G_{c,eq}^{\ddagger}$  の関係を示すことができる。

$$k_{a,eq}^{\ddagger} = \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,eq}^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (12)$$

$$k_{c,eq}^{\ddagger} = \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,eq}^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (13)$$

(12)および(13)式にそれぞれ(10)式と(11)式を代入すると、

$$k_{a,eq}^{\ddagger} = k_a^{chem} \exp\left(\frac{\beta FE_{eq}}{RT}\right) \quad (14)$$

$$k_{c,eq}^{\ddagger} = k_c^{chem} \exp\left(-\frac{(1 - \beta) FE_{eq}}{RT}\right) \quad (15)$$

このように、電気化学反応における速度定数とは、化学反応の速度定数に電極電位の指数項を掛け合わせたものであるということが分かる(今、平衡状態なので

$E = E_{eq}$ である)。電極電位はポテンショガルバノスタットなどの外部電源によって容易にコントロールできる。電極反応においては電極電位の変化がそのまま速度定数の変化に対応するので、反応速度を自在に制御することができる。

平衡電位における反応速度を  $v_{eq}^\ddagger$  とすると、アノード方向とカソード方向に関して、それぞれ次のように表される。

$$v_{a,eq}^\ddagger = k_{a,eq}^\ddagger C_R^* = k_a^{chem} C_R^* \exp\left(\frac{\beta FE_{eq}}{RT}\right) \quad (16)$$

$$v_{c,eq}^\ddagger = k_{c,eq}^\ddagger C_{Ox}^* = k_c^{chem} C_{Ox}^* \exp\left(-\frac{(1-\beta)FE_{eq}}{RT}\right) \quad (17)$$

$$\text{ただし, } v_{a,eq}^\ddagger = v_{c,eq}^\ddagger$$

(16)と(17)式は、(8)式を用いて次のように表しても良い。

$$v_{a,eq}^\ddagger = v_a^{chem} \exp\left(\frac{\beta FE_{eq}}{RT}\right) \quad (16')$$

$$v_{c,eq}^\ddagger = v_c^{chem} \exp\left(-\frac{(1-\beta)FE_{eq}}{RT}\right) \quad (17')$$

このように変換すると、化学反応における反応速度と電極電位の影響を考慮したときの反応速度を区別でき、両者の関係が明瞭になる。

電気化学において反応速度は電流密度  $i$  として実測可能であり、アノード電流を  $i_a$ 、カソード電流を  $i_c$  とすると次の一般式で表される。

$$i = i_a - i_c = nF(v_a^\ddagger - v_c^\ddagger) \quad (18)$$

ここでは  $n$  は反応電子数であり、ここでは  $n=1$  である。平衡状態におけるアノード方向の電流密度を  $i_{a,eq}$ 、カソード方向の電流密度を  $i_{c,eq}$  とすると、平衡状態では正味の電流密度はゼロとなるので、

$$i = i_{a,eq} - i_{c,eq} = F(v_{a,eq}^\ddagger - v_{c,eq}^\ddagger) = 0 \quad (19)$$

(19)式は、(16)、(17)式を用いて次のように表される。

$$F k_a^{chem} C_R^* \exp\left(\frac{\beta FE_{eq}}{RT}\right) = F k_c^{chem} C_{Ox}^* \exp\left\{-\frac{(1-\beta)FE_{eq}}{RT}\right\} \quad (20)$$

また、平衡状態においては、電極表面とバルクにおいて濃度勾配はないため、バルクにおける  $Ox^+$  および  $R$  の濃度をそれぞれ  $C_{Ox}^B$ 、 $C_R^B$  とすると、 $C_{Ox}^* = C_{Ox}^B$ 、



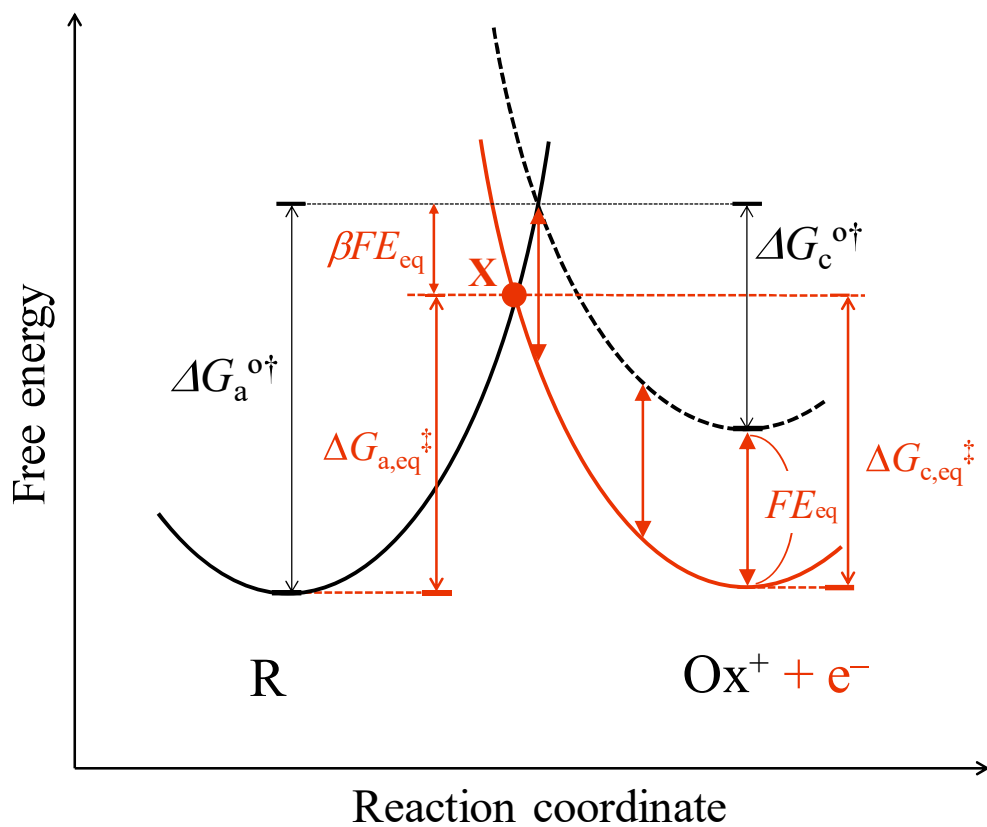
$C_R^* = C_R^B$  が成立し、(20)式は次のように書き換えることができる。

$$F k_a^{chem} C_R^B \exp\left(\frac{\beta FE_{eq}}{RT}\right) = F k_c^{chem} C_{Ox}^B \exp\left\{-\frac{(1-\beta)FE_{eq}}{RT}\right\} \quad (20')$$

(20')式は交換電流密度と呼ばれ、一般的に  $i_0$  で表される。

$$i_0 = F k_a^{chem} C_R^B \exp\left(\frac{\beta FE_{eq}}{RT}\right) = F k_c^{chem} C_{Ox}^B \exp\left\{-\frac{(1-\beta)FE_{eq}}{RT}\right\} \quad (21)$$

つまり、 $i_0$  とは、平衡状態における反応速度のことを指している。



**Figure 2-2.** Effect of applying  $E_{eq}$  on the chemical free energies of activation for oxidation and reduction.

続いて、 $E_{eq}$  からさらに貴方向の電位  $E$  まで動かすことを考える。Figure 2-3 に  $E$  におけるエネルギー曲線図を示す。 $E_{eq}$  では、 $\Delta G_{c,eq}^\ddagger = \Delta G_{a,eq}^\ddagger$  となっていたが、 $E$  ではアノード反応の活性化エネルギーの方が小さくなり、アノード電流が流れることとなる。このときのアノード方向およびカソード方向の活性化エネルギーを  $\Delta G_a^\ddagger$ ,  $\Delta G_c^\ddagger$ , 反応速度を  $v_a^\ddagger$ ,  $v_c^\ddagger$  とし、上記と同様にして速度式を解いてゆく。

$\Delta G_a^\ddagger$ ,  $\Delta G_c^\ddagger$  についても(10), (11)式と同様の形式で表すことができる。

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^{0\dagger} - \beta FE \quad (22)$$

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^{0\dagger} + (1 - \beta)FE \quad (23)$$

さらに  $v_a^\ddagger$  と  $v_c^\ddagger$  についても(16)および(17)式と同様にして、

$$v_a^\ddagger = k_a^\ddagger C_R^* = k_a^{chem} C_R^* \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right) \quad (24)$$

$$v_c^\ddagger = k_c^\ddagger C_{Ox}^* = k_c^{chem} C_{Ox}^* \exp\left(-\frac{(1 - \beta)FE}{RT}\right) \quad (25)$$

ただし、 $v_c^\ddagger \neq v_a^\ddagger$

$k_a^\ddagger$  および  $k_c^\ddagger$  は電位  $E$  におけるアノード方向およびカソード方向の速度定数である。

(24)と(25)式についてもやはり  $v^{chem}$  を用いて表すことができる。

$$v_a^\ddagger = v_a^{chem} \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right) \quad (24')$$

$$v_c^\ddagger = v_c^{chem} \exp\left(-\frac{(1 - \beta)FE}{RT}\right) \quad (25')$$

(18)式に(24)および(25)式を代入すると、 $i$  は、

$$i = F \left\{ k_a^{chem} C_R^* \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right) - k_c^{chem} C_{Ox}^* \exp\left(-\frac{(1 - \beta)FE}{RT}\right) \right\} \quad (26)$$

ここで、 $E = E + E_{eq} - E_{eq}$  とおけば、

$$i = F \left[ k_a^{chem} C_R^* \exp\left(\frac{\beta FE_{eq}}{RT}\right) \exp\left\{\frac{\beta F(E - E_{eq})}{RT}\right\} - k_c^{chem} C_{Ox}^* \exp\left(-\frac{(1 - \beta)FE_{eq}}{RT}\right) \exp\left\{-\frac{(1 - \beta)F(E - E_{eq})}{RT}\right\} \right] \quad (27)$$

(27)式は  $i_0$  の項を含んでいるため、この部分をまとめると、

$$i = i_0 \left[ \frac{C_R^*}{C_R^B} \exp \left\{ \frac{\beta F (E - E_{eq})}{RT} \right\} - \frac{C_{Ox}^*}{C_{Ox}^B} \exp \left\{ - \frac{(1 - \beta) F (E - E_{eq})}{RT} \right\} \right] \quad (28)$$

(28)式が示すように、電気化学反応における電流は、 $E_{eq}$  からの電位のずれによって発生する。つまり、 $E - E_{eq}$  が反応の駆動力であり、これが過電圧  $\eta$  に対応する。よって、

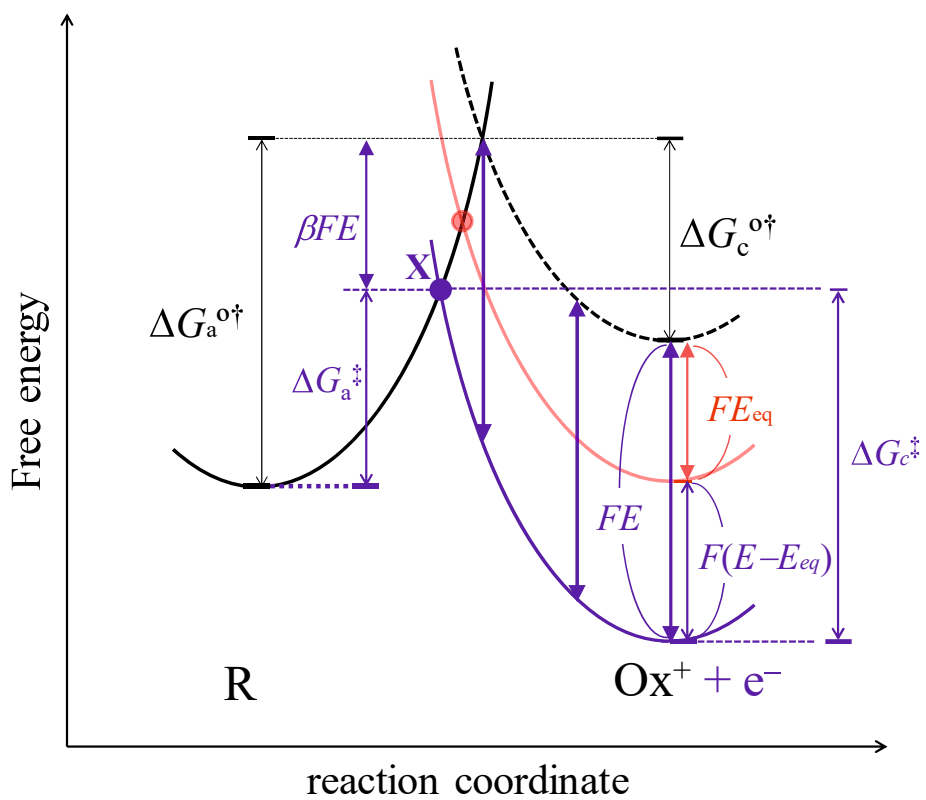
$$i = i_0 \left[ \frac{C_R^*}{C_R^B} \exp \left( \frac{\beta F}{RT} \eta \right) - \frac{C_{Ox}^*}{C_{Ox}^B} \exp \left\{ - \frac{(1 - \beta) F}{RT} \eta \right\} \right] \quad (28')$$

(28')式には活物質の電極表面における濃度  $C^*$  とバルク濃度  $C^B$  が含まれているが、電子移動律速条件においては電極表面とバルク間の濃度勾配は無視できるので、 $C_R^* \doteq C_R^B$ 、 $C_{Ox}^* \doteq C_{Ox}^B$  と近似してよい。したがって、

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\beta F}{RT} \eta \right) - \exp \left\{ - \frac{(1 - \beta) F}{RT} \eta \right\} \right] \quad (29)$$

(ただし、 $C_R^* \doteq C_R^B$ 、 $C_{Ox}^* \doteq C_{Ox}^B$ )

(29)式が電子移動律速条件において成立する  $i$  と  $\eta$  の関係式、Butler-Volmer 式である。この式は、電流は  $\eta$  に対して指数関数的に変化することを示している。ただし、先述のように、B-V 式は  $C_R^* \doteq C_R^B$ 、 $C_{Ox}^* \doteq C_{Ox}^B$  と近似できる条件でしか適用できない。電流密度が大きく、活物質の拡散が無視できない状況では電極表面の活物質濃度が低下するため、B-V 型の電流応答には従わなくなる。



**Figure 2-3.** Effects of a potential change from  $E_{eq}$  to  $E$  on the free energies of activation for oxidation and reduction.

## 2. 2. 2 Tafel 式

### (1) 1 電子反応

1 電子反応における Tafel 式を求める。(29)式の B-V 式より,

$$i = i_a - i_c = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \eta\right) - \exp\left\{-\frac{(1-\beta)F}{RT} \eta\right\} \right] \quad (30)$$

ここで,  $\eta > 0$  とし,  $i_c$  が無視できるほど過電圧を大きくした状況を考えると,  $i_c \doteq 0$  と近似できるので, (30)式は,

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \eta\right) \quad (31)$$

両辺の常用対数を取り, 整理すると,

$$\eta = \frac{2.303RT}{\beta F} (\log i - \log i_0) \quad (32)$$

(32)式は  $\eta$  と  $\log i$  が直線関係にあることを示しており, これは Tafel 式と呼ばれる。 $\log i$  の係数は Tafel 勾配と呼ばれ, 電極反応の反応機構を解析する上で重要なパラメータとなる。

$$\text{Tafel slope: } \frac{\partial \eta}{\partial \log i} = \frac{2.303RT}{\beta F} = 118 \text{ mV dec}^{-1} \quad (33)$$

(ただし,  $\beta = 0.5$  のとき)

1 電子反応のときの Tafel 勾配は  $\beta=0.5$  とすれば  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  である。

## (2) 多電子反応

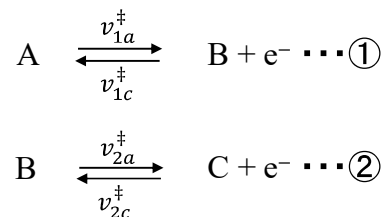
この節では多電子反応を取り扱う。B-V 式は元々1電子酸化還元反応について解かれた式であるため、多電子反応( $n \geq 2$ )のときには(32)式の Tafel 式をそのまま用いることはできない。しかし、次の考え方をを用いて多電子反応における Tafel 式を求めることが可能である。以下、Tafel 勾配の理論値は $\beta=0.5$  として計算する。

### 【2電子反応】

2電子反応として次の反応を考える。



この反応式は、還元体 A が1ステップの2電子酸化によって酸化体 C になることを示している。しかしながら、多くの化学反応では、反応種がいくつかの段階を経て最終生成物に至る。電気化学反応も例外ではなく、 $n \geq 2$  では最終生成物に至るまでに多段階の反応を経由する<sup>13,14</sup>。多電子反応は1電子素反応が段階的に進行するため、上記の2電子反応は次のように表される。



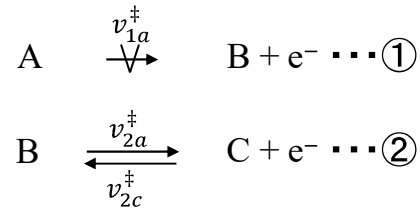
反応速度は律速段階で決まるため、(18)式より、電流は次の式で表される。

$$i = 2F \cdot v_{rds,a}^\ddagger \quad (34)$$

$v_{rds,a}^\ddagger$ は、アノード方向の素反応の律速段階における反応速度である。Tafel 勾配の理論値の算出においては、律速段階以外の反応は十分に速く、平衡状態に達し

ているとして仮定されている<sup>13,14</sup>)。以降、①および②が律速段階における Tafel 勾配を求めてゆく。

①が律速段階のとき



①が律速段階のときの電流は,

$$i = 2F \cdot v_{1a}^\ddagger = 2F \cdot k_{1a}^\ddagger C_A^B \quad (35)$$

ここで、電流は本来であれば電極表面の活物質濃度  $C_R^*$  に比例するが、ここでは B-V 式が成立する領域を議論しているため、 $C_R^*$  を  $C_R^B$  に置き換えて示した。(14) 式と(27)式から、(35)式は平衡電位における速度定数  $k_{1a,eq}^\ddagger$  を用いた式に換算でき、

$$i = 2F k_{1a,eq}^\ddagger C_A^B \exp\left(\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right) \quad (36)$$

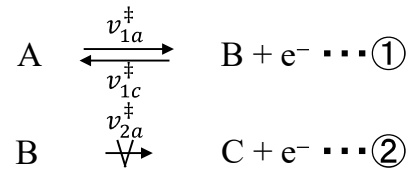
よって、Tafel 勾配は,

$$\frac{\partial \eta}{\partial \log i} = \frac{2.303RT}{\beta_1 F} = 118 \text{ mV dec}^{-1} \quad (37)$$

このように 2 電子反応においても、1 段階目の反応が律速段階のときは 1 電子反応と同じ Tafel 勾配になる。



②が律速段階のとき



このときの電流は、(36)式と同様の記述をすると、

$$i = 2F k_{2a,eq}^\ddagger C_B^B \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right) \quad (38)$$

ここで、次の操作によって  $C_B^B$  を求める。今、過電圧  $\eta$  がかかっている状態(非平衡状態)で、①の両方向の反応速度が等しくなっていることから、

$$v_{1a}^\ddagger = v_{1c}^\ddagger \quad (39)$$

$$k_{1a,eq}^\ddagger C_A^B \exp\left\{\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right\} = k_{1c,eq}^\ddagger C_B^B \exp\left\{-\frac{(1-\beta_1)F}{RT} \eta\right\} \quad (40)$$

よって  $C_B^B$  は、

$$C_B^B = C_A^B \cdot K_1^\ddagger \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right) \quad (41)$$

$$\text{ただし、} K_1^\ddagger = k_{1a,eq}^\ddagger / k_{1c,eq}^\ddagger$$

ここで、 $K_1^\ddagger$  は①の反応の疑似平衡定数である。

(41)を(38)に代入すると、

$$i = 2F k_{2a,eq}^\ddagger C_A^B K_1^\ddagger \exp\left\{\frac{(1+\beta_2)F}{RT} \eta\right\} \quad (42)$$

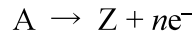
このように、電流を  $C_A^B$  の関数として記述することができる。

Tafel 勾配は、

$$\frac{\partial \eta}{\partial \log i} = \frac{2.303RT}{(1+\beta_2)F} = 39 \text{ mV dec}^{-1} \quad (43)$$

【 $n$  電子反応】

ここでは多電子反応において成立する Tafel 勾配の一般式を示す。



上の 2 電子反応における議論と同様にして、多段階の 1 電子素反応によって構成されると考える。電気化学反応では、CER の Volmer-Tafel 機構のように、律速段階が複数回起こる場合もある<sup>18)</sup>。そこでここでは律速段階が起こる回数( $\nu$ )も考慮した Tafel 勾配を求める。Scheme 2-1 に多段階の素反応で構成される  $n$  電子反応の模式図を示す。 $\nu$  については次のような考え方が導入されている<sup>13,14)</sup>。律速段階の直前の素反応で  $\nu$  mol の中間体 O が生成され( $N+e^- \rightarrow \nu O$ )、そして後続の律速段階が  $\nu$  回起こることで O がすべて消費される( $\nu(O+n_r e^- \rightarrow P)$ )、というものである。(36)、(38)式と同様にして電流を記述すると、

$$i = nF \cdot \nu_{a,R}^\ddagger = nF k_{eq,R}^\ddagger C_O^B \exp\left\{\frac{n_r \beta_R F}{RT} \eta\right\} \quad (44)$$

全反応電子数  $n$  は、律速段階の前まで(Step 1 ~ R-1)の反応電子数  $n_f$ 、律速段階(Step R)における反応電子数  $n_r$ 、そして後続反応(Step R+1 ~ R+m)の反応電子数  $n_b$  を足し合わせたものである。したがって、

$$n = n_f + n_r + n_b \quad (45)$$

2 電子反応のときと同様にして、律速段階よりも前の反応がすべて平衡に達しているという条件から、 $C_O^B$  を  $C_A^B$  の関数として表すことができる。

$$\begin{aligned} \nu_{1a}^\ddagger = \nu_{1c}^\ddagger \text{ より, } & C_B^B = C_A^B \cdot K_1^\ddagger \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right) \\ \nu_{2a}^\ddagger = \nu_{2c}^\ddagger \text{ より, } & C_C^B = C_A^B \cdot K_1^\ddagger K_2^\ddagger \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right) \\ \nu_{3a}^\ddagger = \nu_{3c}^\ddagger \text{ より, } & C_D^B = C_A^B \cdot K_1^\ddagger K_2^\ddagger K_3^\ddagger \exp\left(\frac{3F}{RT} \eta\right) \\ & \vdots \\ \nu_{R-1a}^\ddagger = \nu_{R-1c}^\ddagger \text{ より, } & C_O^B = \left\{ C_A^B \cdot \prod_{i=1}^{R-1} K_i^\ddagger \exp\left(\frac{n_f F}{RT} \eta\right) \right\}^{1/\nu} \end{aligned} \quad (46)$$

(46)式を(44)式に代入すると,

$$\begin{aligned}
 i &= nFk_{eq,R}^\ddagger \left\{ C_A^B \cdot \prod_{i=1}^{R-1} K_i^\ddagger \cdot \exp\left(\frac{n_f F}{RT} \eta\right) \right\}^{1/\nu} \exp\left\{\frac{n_r \beta_R F}{RT} \eta\right\} \\
 &= nFk_{eq,R}^\ddagger C_A^{B^{1/\nu}} \cdot \left(\prod_{i=1}^{R-1} K_i^\ddagger\right)^{1/\nu} \exp\left\{\frac{(n_f/\nu + n_r \beta_R)F}{RT} \eta\right\} \quad (47)
 \end{aligned}$$

したがって、多電子反応における Tafel 勾配の一般式は,

$$\frac{\partial \eta}{\partial \log i} = \frac{2.303RT}{(n_f/\nu + n_r \beta_R)F} \quad (48)$$

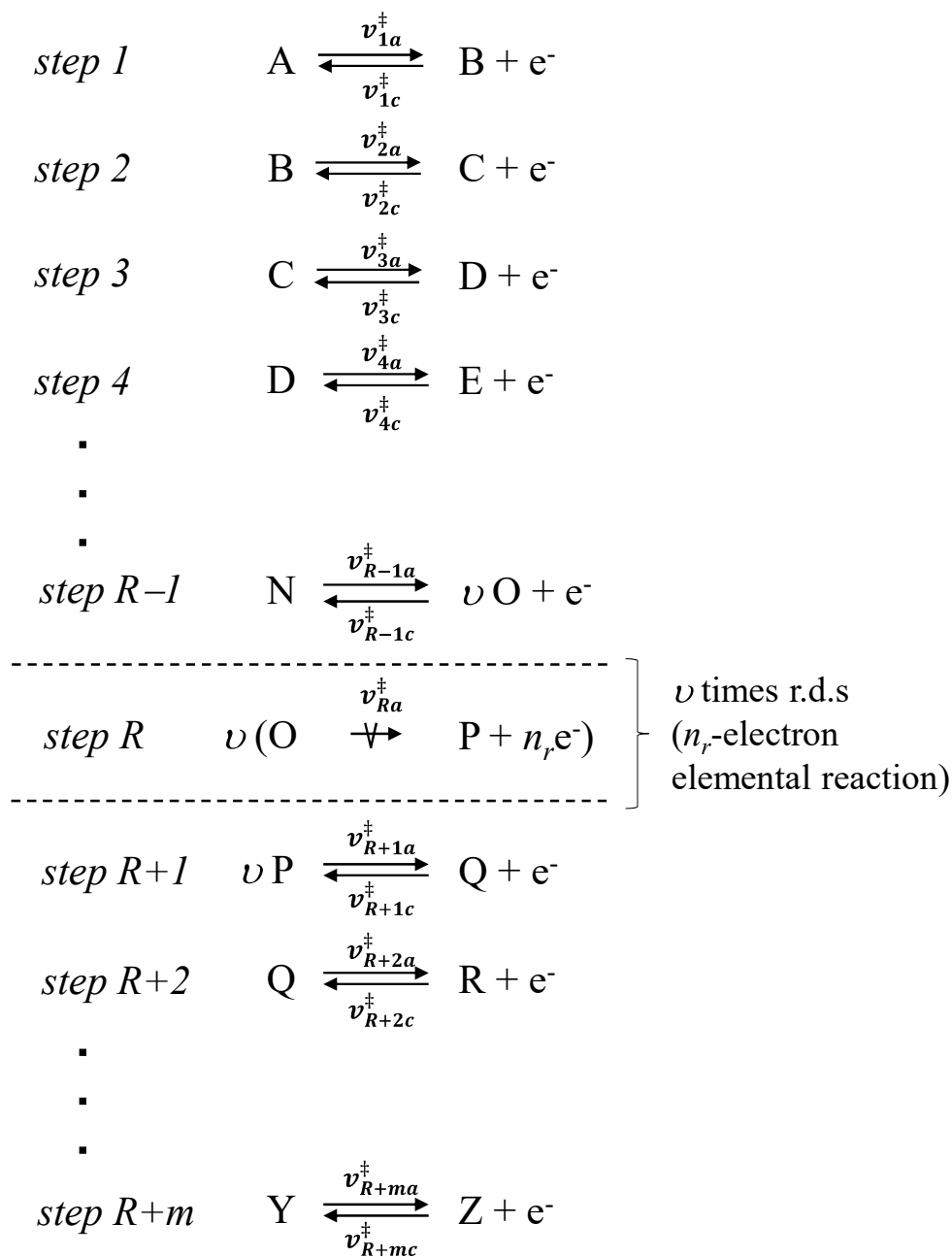
このように、Tafel 勾配の変数項は素反応のパラメータを反映した値となる。つまり、Tafel 勾配を求めることで反応機構の推定や律速段階を特定することができる。

また、 $(n_f/\nu + n_r \beta_R)$ 項は移動係数と呼ばれ、 $\alpha$ で表される。

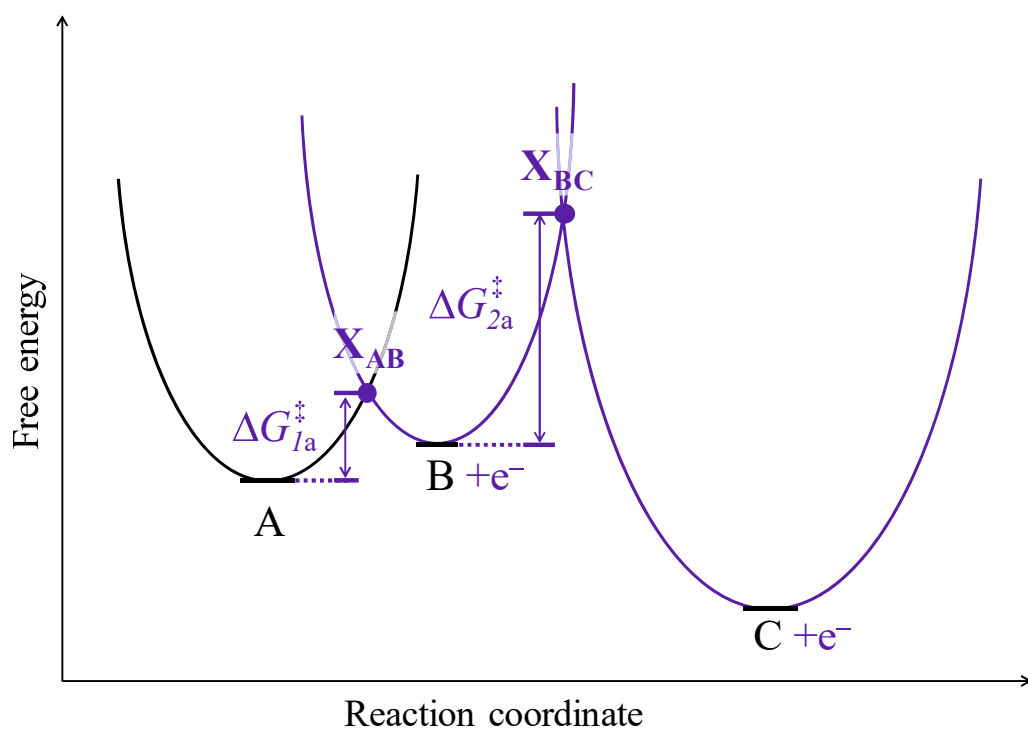
$$\alpha = n_f/\nu + n_r \beta_R \quad (49)$$

1 電子反応の場合は、 $n_f=0$ ,  $n_r=1$  なので、 $\alpha=\beta$ となる。つまり、 $\alpha$ の範囲も  $0 < \alpha < 1$  と考えて良い。しかし、それ以外の多電子反応に関しては $\alpha \neq \beta$ であり、 $\alpha$ は 1 以上の値を取ることもある。本来、 $0 \sim 1$  の値をとるのは $\beta$ であり、 $\alpha$ と $\beta$ は本質的に異なるパラメータである。

多電子反応が、1 電子素反応が段階的に分けて起こったものであるならば、単純な 1 電子反応と同様に自由エネルギー曲線図を描いて多電子反応の過程を表現できる。例えば、2 電子反応( $A \rightarrow C + 2e^-$ )の自由エネルギー曲線図は Figure 2-4 のように描くことができる。B は反応中間体に対応し、1 段階目( $A \rightarrow B$ )、2 段階目( $B \rightarrow C$ )にそれぞれ活性錯合体( $X_{AB}$ ,  $X_{BC}$ )が存在する。この活性錯合体を超えるのに必要な活性化エネルギー( $\Delta G_{1a}^\ddagger$ ,  $\Delta G_{2a}^\ddagger$ )が存在し、この障壁の一番大きな素反応が律速段階となる。



**Scheme 2-1.** Steps in a consecutive reaction kinetics sequence.



**Figure 2-4.** Free energy changes during a two-electron redox reaction.

化学反応における活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ を出発点とし、そこから電極電位の影響を考慮した、電気化学における活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ を求め、B-V式を導いた。ここで再びB-V式における $i$ と $\eta$ の関係を、 $\Delta G^\ddagger$ に立ち返って考察する。B $\rightarrow$ C+e $^-$ の素反応が律速段階とした場合の速度式および電流を改めて確認すると、(38)式より、

$$i = 2F C_B^B k_{2a,eq}^\ddagger \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right) \quad (38)$$

これは過電圧の関数として示されているため、 $\Delta G^\ddagger$ の関数として示すには電極電位 $E$ の関数に戻す必要がある。(26)、(27)式を用いて求めると、

$$i = 2F C_B^B k_{2a}^{chem} \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT} E\right) \quad (50)$$

$C_B^B$ は、(39)と(40)式と同様の関係式から、

$$C_A^B k_{1a}^{chem} \exp\left\{\frac{\beta_1 F}{RT} E\right\} = C_B^B k_{1c}^{chem} \exp\left\{-\frac{(1-\beta_1)F}{RT} E\right\}$$

よって、 $C_B^B = \frac{k_{1a}^{chem}}{k_{1c}^{chem}} C_A^B \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) = C_A^B \exp\left(\frac{\Delta G_{1a}^{\ddagger 0} - \Delta G_{1c}^{\ddagger 0} - FE}{RT}\right)$  (51)

(51)を(38)式に代入し、さらに $k_{2a}^{chem}$ についても $\Delta G^\ddagger$ を用いて表すと、

$$i = 2F C_A^B \frac{k_B T}{h} \exp\left\{-\frac{\Delta G_{2a}^{\ddagger 0} + (\Delta G_{1a}^{\ddagger 0} - \Delta G_{1c}^{\ddagger 0})}{RT}\right\} \exp\left(\frac{(1+\beta_2)FE}{RT}\right) \quad (52)$$

灰色部分で示すように、 $\Delta G^\ddagger$ は $E$ と同じように、 $e$ の指数項で $i$ に影響する。これは、材料の電気化学活性を高める上では $\Delta G^\ddagger$ の制御が重要であるということの意味する。さらに、この指数項には素反応を構成するすべての $\Delta G^\ddagger$ ( $\Delta G_{1a}^{\ddagger 0}$ ,  $\Delta G_{1c}^{\ddagger 0}$ ,  $\Delta G_{2a}^{\ddagger 0}$ )が含まれているから、電気化学活性を高めるためには律速段階以外の $\Delta G^\ddagger$ の制御も重要であることが読み取れる。その他の多電子反応でも同じことである。この項には素反応の $\Delta G^\ddagger$ 全てが含まれる。したがって、反応経路自体を変えて正味の $\Delta G^\ddagger$ を小さくする方法も、電気化学活性を高めるのに効果的と言える。これは触媒の役割に他ならず、電極触媒開発においては全体の $\Delta G^\ddagger$ ができるだけ小さくなるような反応経路の設計が必要となる。

## 2. 3 電流－電位曲線シミュレーションおよび考察

還元体 R と酸化体  $Ox^+$  における一对の 1 電子酸化還元反応についてシミュレーションを行う。



このシミュレーションでは、過電圧に関係なく、 $i$ - $E$  曲線は常に B-V 型の応答をとるものとして議論を進める。つまり、活物質の拡散の影響は考慮せず、常に「電極表面濃度＝バルク濃度」が成立しているとする。

B-V 式と高電流密度  $i_0$  を改めて示す。ここでは過電圧  $\eta$  を  $E - E_{eq}$ 、アノード方向の移動係数を  $\beta_a$ 、カソード方向の移動係数を  $\beta_c$  で表す。

$$i = i_a - i_c = i_0 \left[ \exp\left\{\frac{\beta_a F}{RT}(E - E_{eq})\right\} - \exp\left\{-\frac{\beta_c F}{RT}(E - E_{eq})\right\} \right]$$

$$i_0 = F k_a^{chem} C_R^B \exp\left(\frac{\beta_a F E_{eq}}{RT}\right) = F k_c^{chem} C_{Ox}^B \exp\left(-\frac{\beta_c F E_{eq}}{RT}\right), \quad \beta_a + \beta_c = 1$$

ここで、 $i_0$  をさらに標準電極電位  $E^0$  を基準としたかたちに変換する。

ネルンスト式より、平衡電位  $E_{eq}$  は、

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^B}{C_R^B} \quad (53)$$

$E^0$  は標準電極電位である。ネルンスト式の対数項には本来であれば活量を用いなければならないが、ここでは濃度を代用する。(53)式を上記の  $i_0$  に組み込むと、

$$i_0 = F k_a^{chem} \cdot (C_R^B)^{\beta_c} \cdot (C_{Ox}^B)^{\beta_a} \exp\left(\frac{F \beta_a}{RT} E^0\right)$$

$$= F k_c^{chem} \cdot (C_R^B)^{\beta_c} \cdot (C_{Ox}^B)^{\beta_a} \exp\left(-\frac{F \beta_c}{RT} E^0\right) \quad (54)$$

したがって、

$$k_a^{chem} \exp\left(\frac{F \beta_a}{RT} E^0\right) = k_c^{chem} \exp\left(-\frac{F \beta_c}{RT} E^0\right) \quad (55)$$

これは(14)、(15)式と同じく平衡状態における速度定数である。ただし  $E_{eq}$  ではなく  $E^0$  という限定的な条件での速度定数であり、これは一般的には標準速度定数と呼ばれ、 $k_0$  で表される<sup>9,13,17)</sup>。すなわち、

$$k_a^{chem} \exp\left(\frac{F\beta_a}{RT} E^0\right) = k_c^{chem} \exp\left(-\frac{F\beta_c}{RT} E^0\right) = k_0 \quad (56)$$

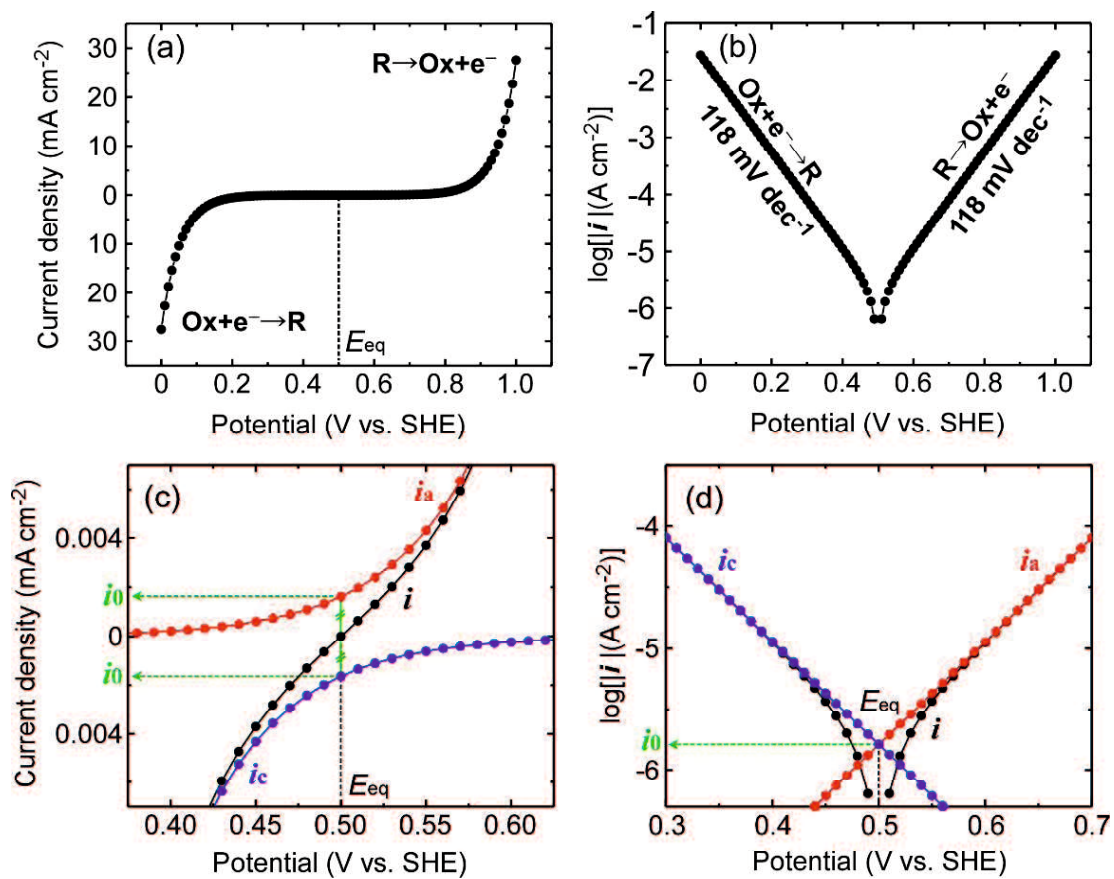
(56)式の  $k_0$  を(54)式に組み込むと,

$$i_0 = Fk_0(C_R^B)^{\beta_c} \cdot (C_{Ox}^B)^{\beta_a} \quad (57)$$

シミュレーション条件には以下の値を用いた。 $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $R=8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $E^0=0.5 \text{ V vs. SHE}$ ,  $k_a^{chem}=10^{-15} \text{ s}^{-1}$ ,  $C_R^B=1.0 \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $C_{Ox}^B=1.0 \text{ mol cm}^{-2}$

B-V 式を用いた  $i$ - $E$  曲線のシミュレーション結果を Figure 2-5 に示す。 $i$  は指数関数的に変化し、このシミュレーション条件では 0.2V と 0.8 V においてそれぞれカソード電流、アノード電流が増大する (Figure 2-5a)。-0.2~0.8V 間は電流が流れていないように見えるが、 $\log i$ - $E$  プロットで表示すればこの間も電流が流れていることが分かる(Figure 2-5b)。ここで、直線領域は Tafel 領域に対応し、Tafel 勾配は  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  である。Figure 2-5c,d は  $E_{eq}$  近傍における  $i$ - $E$  曲線である。 $i_0$  の位置は、 $i$  を  $i_a$  と  $i_c$  に分離すると明瞭になる。 $E_{eq}$  では  $i_a=i_c$  となるため、 $i$  はゼロである。このときの  $i_a$  および  $i_c$  が  $i_0$  に対応する。計測機器で測定できるのは  $i$  のみなので、 $i_0$  は直接測定できない電流密度であるが、Figure 2-5d に示すように、Tafel 領域における直線部分を  $E_{eq}$  まで外挿することで  $i_0$  を見積もることができる (Tafel 外挿法)。





**Figure 2-5.** Simulated  $i$ - $E$  curves for the system  $R \rightleftharpoons \text{Ox}^+ + e^-$  with  $\beta=0.5$ ,  $T=298$  K,  $E^0=0.5$  V vs. SHE,  $k_a^{\text{chem}}=10^{-15}$  s $^{-1}$ ,  $C_R^B=1.0$  mol cm $^{-2}$ ,  $C_{\text{ox}}^B=1.0$  mol cm $^{-2}$ .

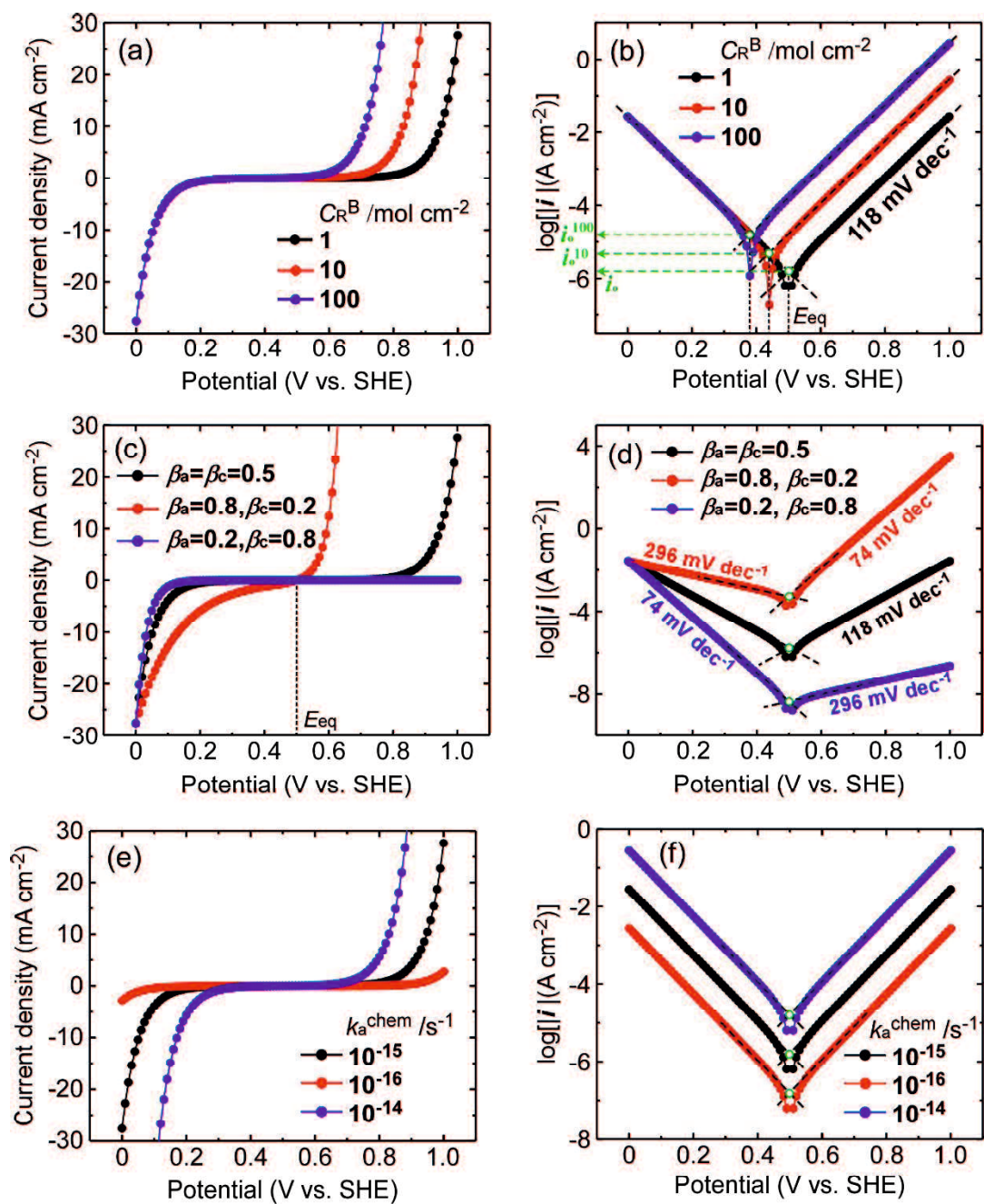
還元体濃度  $C_R^B$  を増加させたときの  $i$ - $E$  曲線および  $\log i$ - $E$  プロットを Figure 2-6a,b に示す。カソード電流は変化せずに、アノード電流のみ  $C_R^B$  の増加に伴って増加する(Figure 2-6a)。しかし Figure 2-6b から明らかなように、Tafel 勾配は変化せず、すべて  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  である。 $E_{\text{eq}}$  は  $C_R^B$  の増加とともに卑側にシフトしているが、この電位シフトはネルンスト式に従っている。このとき  $i_0$  の位置も変化しており、 $C_R^B$  が増加すると  $i_0$  も大きくなる。このように、 $i$ - $E$  曲線の濃度依存性を調べることで、平衡論と速度論を同時に議論することができる。

$\beta$  を変化させたときの  $i$ - $E$  曲線および  $\log i$ - $E$  プロットを Figure 2-6c,d に示す。 $\beta_a = \beta_c = 0.5$  のときは  $i$ - $E$  曲線は左右対称となっており、 $i_a = i_c$  であるが、 $\beta_a > \beta_c$  になると  $i_a > i_c$  となり、 $\beta_a < \beta_c$  になると  $i_a < i_c$  の関係となる。このように  $\beta$  変化によってアノード電流およびカソード電流をある程度コントロールすることができる。このような挙動を示すのは、Figure 2-6d に示すように、 $\beta$  の変化に対して Tafel 勾配と  $i_0$  が変化するためである。この結果から、 $\beta$  もまた  $\Delta G^\ddagger$  と同様に材料の電気化学活性を決める因子であると理解できる。Pt は OER よりも ORR 活性の方が高く、 $\text{IrO}_2$  や  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は逆に ORR よりも OER の活性が高い<sup>19-21</sup>)。これらは  $\beta$  が 0.5 からずれている可能性がある。

$k_a^{\text{chem}}$  を変化させたときの  $i$ - $E$  曲線および  $\log i$ - $E$  プロットを Figure 2-6c,d に示す。こちらも  $k_a^{\text{chem}}$  の変化に伴って  $i$ - $E$  曲線が変化するが、 $\beta$  変化のときと異なるのは、 $k_a^{\text{chem}}$  が増加/減少すると、アノード電流とカソード電流が同時に増加/減少する点である。これは Figure 2-6f に示すように、 $k_a^{\text{chem}}$  の変化によって Tafel 勾配は変化せず、 $i_0$  の位置だけが変化するためである。 $k_a^{\text{chem}}$  とは、 $\Delta G^\ddagger$  における速度定数であることはすでに述べた。したがって、 $\Delta G^\ddagger$  を低下させることがアノード反応とカソード反応を同時に高めることに繋がると考えられる。この点が、片方の活性しか高めることのできない  $\beta$  との違いである。

材料の電気化学活性を高める場合において、OER や HER など、片方の活性のみ高める場合は  $\Delta G^\ddagger$  と  $\beta$  のどちらをコントロールしてもよい。ただし、OER/ORR

バイファンクショナル触媒などでは両反応とも高活性であることが求められるので、 $\Delta G^\ddagger$ だけが高めることが望ましい。また二次電池の電極材料や参照電極などでは電極反応に可逆性が求められるので、 $\beta_a$ と $\beta_c$ は等しいことが好ましく、これを維持した上で $\Delta G^\ddagger$ を低下させる必要があるだろう。



**Figure 2-6.** Effects of concentration of reactant (a,b), symmetry factor (c,d) and chemical rate constant (e,f) on simulated  $i$ - $E$  curves in Figure 2-5.

## 2. 4 結言

1. 文献 13 に基づき、電気化学反応における活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ を、化学反応における活性化エネルギー $\Delta G^\circ$ とは分けて考えた。そして Butler-Volmer 式から多電子反応において成立する Tafel 勾配の一般式、移動係数 $\alpha$ と $\beta$ の関係を理解した。
2. Figure 2-4 で示したように、多電子反応の反応速度は律速段階の $\Delta G^\ddagger$ で決まる。ただし、(51)式で示したように、この $\Delta G^\ddagger$ には各素反応の $\Delta G^\circ$ すべてが含まれている。したがって、材料の電気化学活性を高めるためには律速段階以外の $\Delta G^\circ$ の制御も重要であることが明らかになった。
3. 実験で得られる材料の電気化学挙動や  $i$ - $E$  曲線に及ぼす速度論パラメータの影響をより深く理解するため、導出過程で用いた式を使用して  $i$ - $E$  曲線のシミュレーションを行った。
  - 濃度依存性：活物質濃度が変化すると電流は増減するが、Tafel 勾配は変化しなかった。したがって、活物質濃度が変化しても反応の律速段階は変化しない。
  - $\beta$ 依存性： $\beta$ が 0.5 からずれると Tafel 勾配と  $i_0$ が変化した。 $\beta$ の制御によって材料の電気化学活性をコントロールできるが、アノード活性とカソード活性のどちらかしか高めることができない。
  - $\Delta G^\circ$ 依存性：Tafel 勾配を変化させることなく  $i_0$ だけを制御できる。これによりアノード活性とカソード活性を同時に高めることが可能であることが分かった。

## 2. 5 参考文献

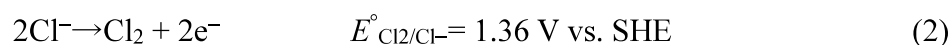
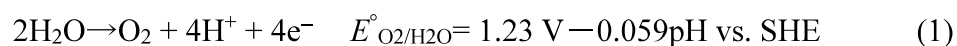
1. I. C. Man, H. Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. Hansen, J. I. Martinez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. Jaramillo, J. Norskov, *ChemCatChem*, **3**, 1159 (2011).
2. M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, **660**, 254 (2011).
3. H. Ha, K. Jin, S. Park, K.-G. Lee, K. H. Cho, H. Seo, H.-Y. Ahn, Y. H. Lee, K. T. Nam, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 1226 (2010).
4. A. Lasia, A. Rami, *J. Electroanal. Chem.*, **294**, 123 (1990).
5. N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337 (2017).
6. L. Zhuang, L. Ge, M. Li, Y. Jia, X. Yao, Z. Zhun, *Adv. Mater.*, **29**, 1606793 (2017).
7. J. Du, Z. Zou, C. Liu, C. Xu, *Nanoscale*, **10**, 5163 (2018).
8. X. Xu, F. Song, X. Hu, *Nature Commun.*, **7**, 12324 (2016).
9. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd ed.* (Wiley, 2000).
10. V. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry 2nd ed. (The ECS Series of Texts and Monographs)* (Wiley-Interscience, 2005).
11. A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemical Dictionary* (Springer, 2012).
12. C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry* (Elsevier, 2007).
13. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. G.-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A* (Springer, 2000).
14. J. O'M. Bockris, *J. Chem. Edu.*, **50**, 839 (1973).
15. IUPAC Technical Report: R. Guidelli, R. G. Compton, J. M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowsky, W. Schmickler, S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.*, **86**, 245 (2014).
16. P. Atkins, J. Paula, J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry 11: Volume 2* (Oxford University, 2018)

17. T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.*, **5**, 13801(2015).
18. E. J. M. O'Sullivan, E. J. Calvo in *Electrode Kinetics: Reactions vol. 27*, ed. by R. G. Compton (Elsevier, 1987)
19. N. Xu, Y. Liu, X. Zhang, X. Li, A. Li, J. Qiao, J. Zhang, *Sci. Rep.*, **6**, 33590 (2016).
20. S. Wang, Y. Sha, Y. Zhu, X. Xu, Z. Shao, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16132 (2015).
21. P. H.-Benhangi, M. A. G.-Contreras, A. Alfantazi, E. L. Gyenge, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1356 (2015).

### 第3章 Mg をインターカレートした buserite 型 MnO<sub>2</sub> 薄膜(Mg|MnO<sub>2</sub>)の修飾による電気防食用アノードの塩素発生抑制

#### 3. 1 緒言

外部電源方式電気防食(ICCIP)では環境中の水と Cl<sup>-</sup>イオンを酸化することで防食対象へ電子を供給する。したがって、電気防食用アノードにおけるアノード反応は酸素発生反応(OER)および塩素発生反応(CER)である。アノードにおける生成物は環境中へそのまま排出されるため、アノードからの Cl<sub>2</sub> 排出が環境負荷の点で長年の課題となっている。



アノード側で選択的に O<sub>2</sub> を発生させる方法については、海水電解分野においていくつかの研究グループによって報告されている。Dionigi らは、海水の液組成を制御する方法を提案している<sup>1)</sup>。海水の pH を 13~14 に調整し、Ni-Fe LDH アノードを使用することで、10 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で 100%近い OER 選択性が達成された。しかしながら、電気防食は海水や土壌などの自然環境を電解質として利用することが多いため、この状況においては、液組成の制御は適用できない。電気防食用アノードにおける反応は通常、酸性~中性領域での OER/CER に限定される<sup>2,3)</sup>。電気防食系において選択的 OER を実現するには、アノード自身の特性を制御する他ない。

選択的に O<sub>2</sub> を発生させるアノードとして、IrO<sub>2</sub> と MnO<sub>2</sub> を組み合わせた二成分アノードが開発された。この電極は 1980 年に Bennet によって見出されたものであり、90℃程度に保持した硫酸酸性 MnSO<sub>4</sub> 水溶液中での電解析出によって MnO<sub>2</sub> を IrO<sub>2</sub>/Ti 電極上に修飾することで作製される<sup>4)</sup>。その後、Hashimoto らは、MnO<sub>2</sub> 骨格中に Mo や W をドーピングすることで OER 選択性が向上することを報告



し<sup>5-8)</sup>, また, Vos らも最近  $\text{MnO}_x/\text{IrO}_x$  アノードを報告した<sup>9)</sup>。

一方, Nakayama らによって, 積層( $\delta$ 型) $\text{MnO}_2$  薄膜の電解析出法が見出された<sup>10)</sup>。積層  $\text{MnO}_2$  薄膜は先述の  $\text{MnO}_2$  とは異なり, 室温・中性というクリーンなプロセスでの合成が可能であり,  $\text{MnO}_2$  の析出におけるファラデー効率はほぼ 100%である<sup>11)</sup>。積層  $\text{MnO}_2$  は  $\text{MnO}_6$  八面体が稜共有することによって形成された  $\text{MnO}_2$  シートと, カチオン-水分子層が交互に積層した層構造を有する。 $\text{MnO}_2$  シートは, シート内の部分的な  $\text{Mn}^{3+}$  の存在に由来して負に帯電しており, この負電荷を中和するかたちで  $\text{MnO}_2$  シート間にカチオンがインターカレーションしている。層間に 1 価のカチオン( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  など)と 1 層の水分子層が導入された構造は birnessite 型と呼ばれ, このときの層間距離はおよそ 0.7 nm である。本研究では, 積層  $\text{MnO}_2$  薄膜を電気防食用アノード( $\text{IrO}_2$ , Pt 電極)に修飾することで, その塩素発生を抑制を試みた。

### 3. 2 実験

#### 3. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試薬はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。硫酸マンガン(II)五水和物( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%), 塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$ , 99.5%), セチルトリメチルアンモニウムクロリド( $\text{CTACl}$ , 95.0%), 塩化マグネシウム( $\text{MgCl}_2$ , 97.0%), 硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 99.0%)は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は、蒸留水装置(GS200, ADVANTEC)により処理した蒸留水を使用して調製し、使用する直前に高純度窒素ガス(北九州日酸株式会社)を20分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

#### 3. 2. 2 $\text{MnO}_2$ 薄膜修飾 $\text{IrO}_2$ および Pt 電極の作製

$\text{MnO}_2$  薄膜の電解析出は、一般的な三電極式セル中でポテンショスタット/ガルバノスタット(SP-200, Bio Logic Science Instruments)を用いて行った。作用極として  $\text{IrO}_2$  を担持した Ti 電極( $0.6 \text{ cm}^2$ , 株式会社アスカエンジニアリング)および Pt 板( $1.0 \text{ cm}^2$ , Nilaco), 対極として白金メッシュ板( $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , Nilaco), 参照電極として  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{sat.KCl}$  電極をそれぞれ使用した。前処理として,  $\text{IrO}_2$  電極はアセトンおよびエタノールによる脱脂処理と蒸留水によるすすぎ洗いを行った。Pt 板および白金メッシュ板については, 塩酸および蒸留水で超音波洗浄した。

50 mM セチルトリメチルアンモニウムクロリド( $\text{CTA}^+\text{Cl}^-$ )および 2 mM  $\text{MnSO}_4$  を含む水溶液を電解浴とし, +1.0 V で定電位電解することによって,  $\text{IrO}_2$  および Pt 電極上に  $\text{MnO}_2$  薄膜を作製した( $\text{CTA}|\text{MnO}_2/\text{IrO}_2$ ,  $\text{CTA}|\text{MnO}_2/\text{Pt}$ )。このときの通過電荷量は  $200 \text{ mC cm}^{-2}$  に制御した。得られた  $\text{MnO}_2$  薄膜修飾  $\text{IrO}_2$ , Pt 電極を蒸留水ですすぎ洗いし, デシケータ内で真空乾燥させた。次に, 作製した薄膜修飾電極を 0.5 M  $\text{MgCl}_2$  に水溶液中に 24 h 浸漬した。浸漬後, 電極を蒸留水ですすぎ洗いし, これをデシケータ内で真空乾燥させた。比較対象として, 0.5 M  $\text{NaCl}$  に浸漬した電極も同様の手順によって作製した。

### 3. 2. 3 構造解析

#### (1) X線回折(XRD)測定

XRDパターンは、Cu-K $\alpha$ 放射(40 kV, 40 mA,  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ )を備えたX線回折計(Rigaku, Ultima IV)を用いて測定した。測定は、 $1^\circ \text{ min}^{-1}$ のスキャン速度で、 $2 \sim 50^\circ$ の $2\theta$ 値域で行った。回折X線のピーク角度位置 $\theta$ とX線波長 $\lambda$ には、Bragg条件によって次の関係式が成立する：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

ここで、 $d$  = 格子定数、 $\lambda$  = 特性X線の波長、 $\theta$  = Bragg角である。

#### (2) X線光電子分光(XPS)測定

XPSは、Al K $\alpha$ (1468.6 eV)単色源(1805 V, 3 mA)を備えた分光計(K-Alpha, Thermo Scientific)を用いて測定した。ワイドレンジスペクトルおよびナローレンジスペクトルは、50 eVのパスエネルギーで、チャンネル幅をそれぞれ1.0 および0.1 eVとして測定した。結合エネルギー(BE)スケールは、C 1s ピークが284.8 eVになるように補正した。

#### (3) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

SEM観察は10 kVで動作したHitachi S-470Y顕微鏡を用いて行った。試料表面のチャージアップを防ぐため、すべての試料にPtによるスパッタリングを行った。

### 3. 2. 4 電気化学試験

#### (1) リニアスイープボルタンメトリー

LSV は一般的な三電極式セル中で、0–1.8 V vs. Ag/AgCl/sat.KCl の電位範囲で行った。掃引速度は  $1 \text{ mV s}^{-1}$  である。電解液には、0~0.5 M 間の異なる濃度の NaCl 水溶液を用いた。電解液のイオン強度を常に 0.5 にするため、各電解液に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加した。したがって、0 M NaCl は 0.17 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  に対応する。

#### (2) クロノポテンショメトリー

クロノポテンショメトリーは一般的な三電極式セルを用いて 0.5 M NaCl 中で行い、電流密度  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  で 10 h 測定した。

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 薄膜の構造解析

##### (1) イオン交換前後のXRDパターン

Figure 3-1はCTA|MnO<sub>2</sub>(a)およびCTA|MnO<sub>2</sub>を0.5 M MgCl<sub>2</sub>(b), 0.5 M NaCl(c)にそれぞれ24時間浸漬した後の薄膜のXRDパターンである。CTA|MnO<sub>2</sub>では等間隔の6つのピークが見られた。このような等間隔の回折パターンは層構造に特有のものであり、低角度側のピークから、それぞれ積層MnO<sub>2</sub>の001面の回折とその2次から6次のピークに帰属される<sup>12)</sup>。ここで、001面の回折の格子定数 $d_{001}$ は、積層MnO<sub>2</sub>の層間距離に対応する。Bragg式より、その層間距離は3.43 nmと見積もられた。層間を1層の水分子が支えているときの層間距離はおよそ0.7 nmであるが、この値はそれよりも著しく大きい。この広い層間は、層間に水分子よりも大きなCTA<sup>+</sup>イオンがインターカレーションすることで、CTA<sup>+</sup>イオン自身が層間を支えていることに起因する<sup>15)</sup>。CTA|MnO<sub>2</sub>を0.5 M MgCl<sub>2</sub>に浸漬したところ、CTA|MnO<sub>2</sub>に由来するピークは消失し、9.0°と18.3°に新たに等間隔の2つのピークが現れた。これは層間距離の収縮を意味しており、層間のCTA<sup>+</sup>イオンと液相のMg<sup>2+</sup>イオンがイオン交換したと考えられる。0.5 M MgCl<sub>2</sub>浸漬後の層間距離は0.97 nmであり、これは層間に2価の金属イオンと2層の水分子層を収容したbuserite型MnO<sub>2</sub>に帰属される<sup>13)</sup>。0.5 M NaCl浸漬後においてもCTA|MnO<sub>2</sub>由来のピークの消失と等間隔の2つのピークの出現が観察された。これは層間に1価のカチオンと1層の水分子層を導入したbirnessite型MnO<sub>2</sub>に帰属される。また、CTA<sup>+</sup>イオン非存在下で2 mM MnSO<sub>4</sub>をアノード電解して作製したMnO<sub>2</sub>薄膜については、図中に示すように、基板以外の回折ピークが見られず、アモルファスであった。

##### (2) イオン交換前後のXPS

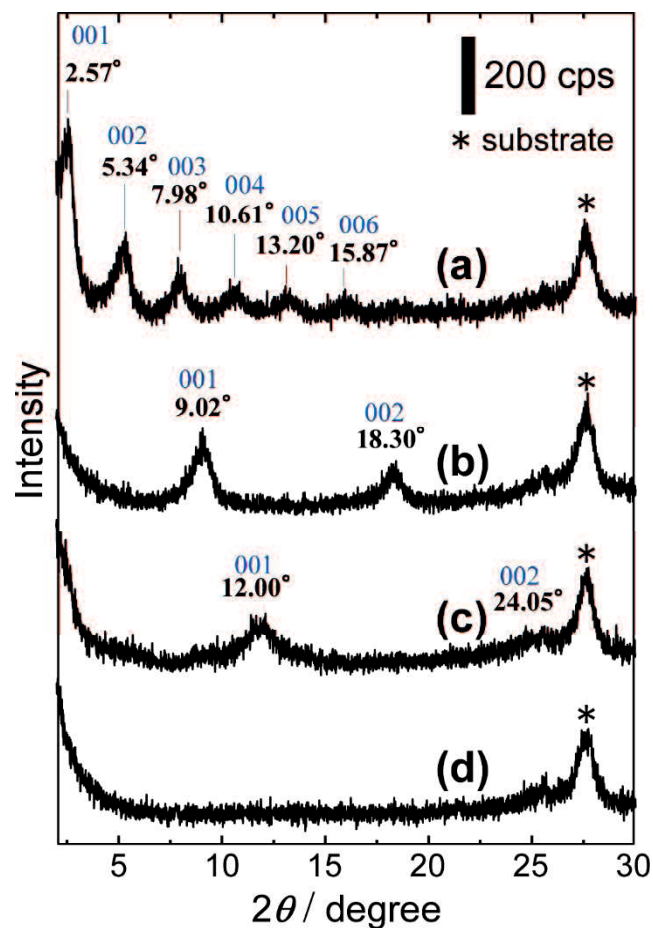
Figure 3-2にCTA|MnO<sub>2</sub>(a)およびCTA|MnO<sub>2</sub>を0.5 M MgCl<sub>2</sub>(b), 0.5 M NaCl(c)に浸

漬した後のN1s領域, Mg 1s領域, Na 1s領域, O 1s領域におけるXPSスペクトルを示す。N 1s領域中ではCTA|MnO<sub>2</sub>において402.8 eVにCTA<sup>+</sup>イオンのカチオニック窒素に由来するピークが観察された。CTA|MnO<sub>2</sub>をMgCl<sub>2</sub>水溶液に浸漬したところ, このピークは消失し, Mg 1s領域において新たに1303.6 eVにピークが観察された。また, NaCl水溶液に浸漬した場合も同様に, N 1s領域におけるCTA<sup>+</sup>イオン由来のピークの消失とNa 1s領域での1070.8 eVにおける新たなピークの出現が観察された。これらの結果から, 層間のCTA<sup>+</sup>と液相のMg<sup>2+</sup>イオンおよびNa<sup>+</sup>イオンが交換したことは明らかであり, これはFigure 1のXRDの結果とよく一致する。以降, 層間にMg<sup>2+</sup>イオンを導入したbuserite型MnO<sub>2</sub>薄膜をMg|MnO<sub>2</sub>, Na<sup>+</sup>イオンを導入したbirnessite型MnO<sub>2</sub>薄膜をNa|MnO<sub>2</sub>と表記する。

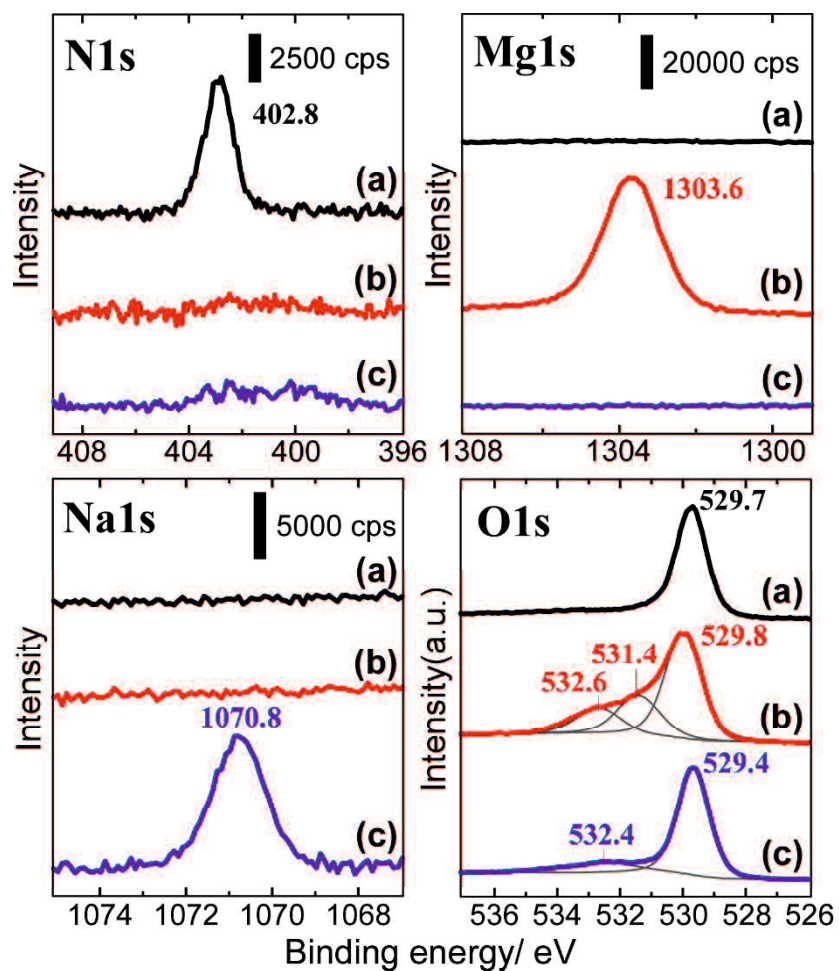
O 1s領域では, すべての薄膜において529.6-529.9 eVにMnO<sub>2</sub>の格子酸素<sup>14)</sup>に由来するピークが見られた。MgCl<sub>2</sub>水溶液浸漬後は, 水酸化物(530.5-531.5 eV)と水(531.8-532.8 eV)に由来するピーク<sup>14)</sup>が増大した。既往研究において, 6配位したMg水和錯体は, 配位水の一部を加水分解し, OH<sup>-</sup>イオンを生成することが報告されている<sup>15)</sup>。したがって, Mg|MnO<sub>2</sub>の層間にはMg<sup>2+</sup>イオンの配位水とともにOH<sup>-</sup>イオンが存在すると推察される。

### (3) SEM 像

Figure 3-3は未修飾IrO<sub>2</sub>(a), CTA|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(b)およびMg|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(c)のSEM像である。CTA|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>では, アノード成長した積層MnO<sub>2</sub>の特徴であるシート形態が観察されたが, 0.5 M MgCl<sub>2</sub>水溶液浸漬後においてもこのシート形態は維持されていた。

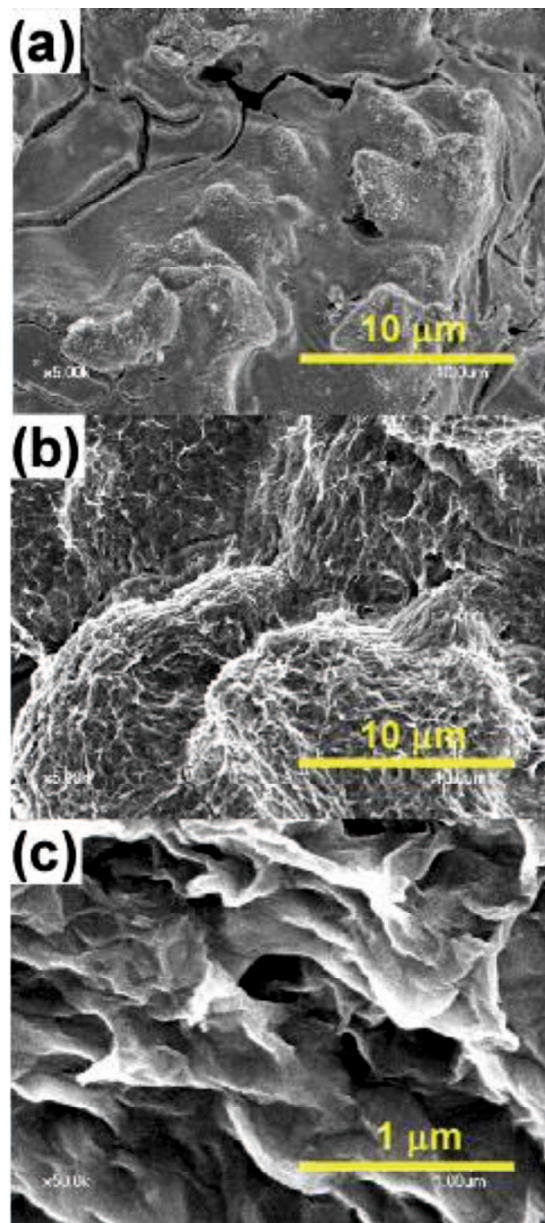


**Figure 3-1.** XRD patterns of as-deposited films on an IrO<sub>2</sub>/Ti electrode by applying a constant potential of +1.0 V in solutions of 2 mM MnSO<sub>4</sub> (a) with and (d) without 50 mM CTACl, and those of the films obtained after 24 h immersion of (a) in aqueous solutions of (b) 0.5 M MgCl<sub>2</sub> and (c) 0.5 M NaCl. The electrical charge delivered for the film preparation was always 200 mC cm<sup>-2</sup>.



**Figure 3-2.** XPS spectra for films deposited on an IrO<sub>2</sub>/Ti electrode (a) before, and after 24 h immersion in aqueous solutions of (b) 0.5 M MgCl<sub>2</sub> and (c) 0.5 M NaCl. The electrical charge delivered for the film preparation was 200 mC cm<sup>-2</sup>.





**Figure 3-3.** SEM images of an IrO<sub>2</sub>/Ti electrode (a) before and (b) after modification of Mg|MnO<sub>2</sub> film. (c) High magnification of (b). The electrical charge delivered for the film preparation was 200 mC cm<sup>-2</sup>.

### 3. 3. 2 MnO<sub>2</sub> 薄膜修飾 IrO<sub>2</sub> 電極の酸素発生/塩素発生特性

#### (1) 結晶構造依存性

Figure 3-4 は未修飾 IrO<sub>2</sub>(a), amorphous MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(b), Na|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(c)および Mg|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(d)の Cl<sup>-</sup>イオン存在下(0.5 M NaCl)および非存在下(0.17 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)での LSV である。Cl<sup>-</sup>イオン非存在下では+1.1 V 以上で OER に由来する電流が観測された。一方, Cl<sup>-</sup>イオン存在下では, Cl<sup>-</sup>イオン非存在下での電流よりも大きな電流が観測された。これは, Cl<sup>-</sup>イオン存在下では OER と CER を足し合わせた電流が観測されるためである。したがって, Cl<sup>-</sup>イオン存在下における電流から Cl<sup>-</sup>イオン非存在下での電流を差し引いた分(Figure 3-4 の薄赤色領域)が, CER 電流に対応すると理解される。amorphous MnO<sub>2</sub> を修飾した場合, 未修飾 IrO<sub>2</sub> と比較して CER 電流に変化は見られなかった。一方, 積層 MnO<sub>2</sub> を修飾した場合は明らかな CER 電流の低下が見られた。特に, Mg|MnO<sub>2</sub> を修飾した場合に最も小さな CER 電流が得られた。また, 同様の結果は基板に Pt を用いた場合においても観察された(Figure 3-5)。

Figure 3-6 に Figure 3-4 に対応する Tafel プロットを示す。Cl<sup>-</sup>イオン非存在下での Tafel 勾配は, 未修飾 IrO<sub>2</sub>(135 mV dec<sup>-1</sup>) < amorphous MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(140 mV dec<sup>-1</sup>) < Mg|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(152 mV dec<sup>-1</sup>) < Na|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>(165 mV dec<sup>-1</sup>)の順に大きくなっており, MnO<sub>2</sub> 薄膜の修飾によって Tafel 勾配は僅かに増加した。これは MnO<sub>2</sub> 上での遅い OER が反映されたためと考えられるが, その寄与は IrO<sub>2</sub> よりも明らかに小さい。一方, Cl<sup>-</sup>イオン存在下では, 未修飾 IrO<sub>2</sub> の Tafel 勾配は 63 mV dec<sup>-1</sup> であり, OER の Tafel 勾配(135 mV dec<sup>-1</sup>)よりもはるかに小さい。この勾配は明らかに, OER よりも速い反応である CER を反映している。IrO<sub>2</sub> に amorphous MnO<sub>2</sub> および Na|MnO<sub>2</sub> を修飾しても CER の Tafel 勾配は変化しなかった。これは amorphous MnO<sub>2</sub> および Na|MnO<sub>2</sub> が CER に関与しておらず, CER が下層の IrO<sub>2</sub> 上で生じていることを示唆する。Mg|MnO<sub>2</sub> を修飾した場合は, Tafel 勾配は僅かに増加した。これは下層の IrO<sub>2</sub> だけでなく Mg|MnO<sub>2</sub> 上でも CER が起こってい

ることを示唆するが、その寄与は  $\text{IrO}_2$  よりも明らかに小さい。また、 $\text{Mg|MnO}_2/\text{IrO}_2$  では、他に比べて高電流密度領域における Tafel 勾配の曲がりが大きくなっているが、これは  $\text{Mg|MnO}_2/\text{IrO}_2$  において  $\text{Cl}^-$  イオンの拡散が遅いことを示唆している。

### (2) $\text{Cl}^-$ イオン濃度依存性

Figure 3-7 は、異なる  $\text{Cl}^-$  イオン濃度の電解液中における未修飾  $\text{IrO}_2$ (a)および  $\text{Mg|MnO}_2/\text{IrO}_2$ (b)の LSV である。未修飾  $\text{IrO}_2$  では  $\text{Cl}^-$  イオン濃度に依存して高電位側における電流が大きくなった。これは、この電位域において、CER 電流が  $\text{Cl}^-$  イオンの拡散を反映していることを示している。一方、 $\text{Mg|MnO}_2/\text{IrO}_2$  では、高電位側での  $\text{Cl}^-$  イオン濃度の増加に伴う電流の増加は極めて小さい。この結果から、 $\text{Mg|MnO}_2$  が  $\text{Cl}^-$  イオンの拡散を阻止したと考えられる。また、未修飾  $\text{IrO}_2$  および  $\text{Mg|MnO}_2/\text{IrO}_2$  の OER 電流を比較すると、 $\text{Mg|MnO}_2$  の修飾によって OER 電流は変化しなかった。このことから、 $\text{Mg|MnO}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{O}_2$  の拡散を妨げることなく、 $\text{Cl}^-$  イオンの拡散のみを阻止したと考えられる。

### (3) 膜厚依存性

Figure 3-8a は、 $\text{Cl}^-$  イオン非存在下における異なる膜厚の  $\text{Mg|MnO}_2/\text{IrO}_2$  の LSV である。 $\text{MnO}_2$  の析出量は電析時の通過電気量( $C_{\text{MnO}_2}/\text{mC cm}^{-2}$ )に比例して増加するため<sup>11)</sup>、ここでは  $\text{MnO}_2$  の膜厚は通過電気量として示した。Figure 3-8b は、 $C_{\text{MnO}_2}$  に対する Figure 3-8a で観測された電流のプロットである。OER 電流に対する  $\text{MnO}_2$  の膜厚依存性は見られなかった。これは  $\text{Mg|MnO}_2$  が OER を促進しないことを示している。 $\text{Cl}^-$  イオン存在下でも同様の測定を行った。その結果を Figure 3-8c,d に示す。 $\text{Cl}^-$  イオン非存在下とは異なり、明らかな膜厚依存性が見られた。 $C_{\text{MnO}_2}=200 \text{ mC cm}^{-2}$  までは電流密度は大きく減少したが、それ以上では増加に転じた。 $200 \text{ mC cm}^{-2}$  までの電流密度の減少は、膜厚の増加に伴って  $\text{Cl}^-$  イオ

ンの拡散を阻止する効果が強められたためと考えられる。200 mC cm<sup>-2</sup>以降での電流密度の増加に関しては、MnO<sub>2</sub> 薄膜内における amorphous MnO<sub>2</sub> の増加に起因するかもしれない。Figure 3-4b に示されているように、amorphous MnO<sub>2</sub> は CER をほとんど抑制しない。

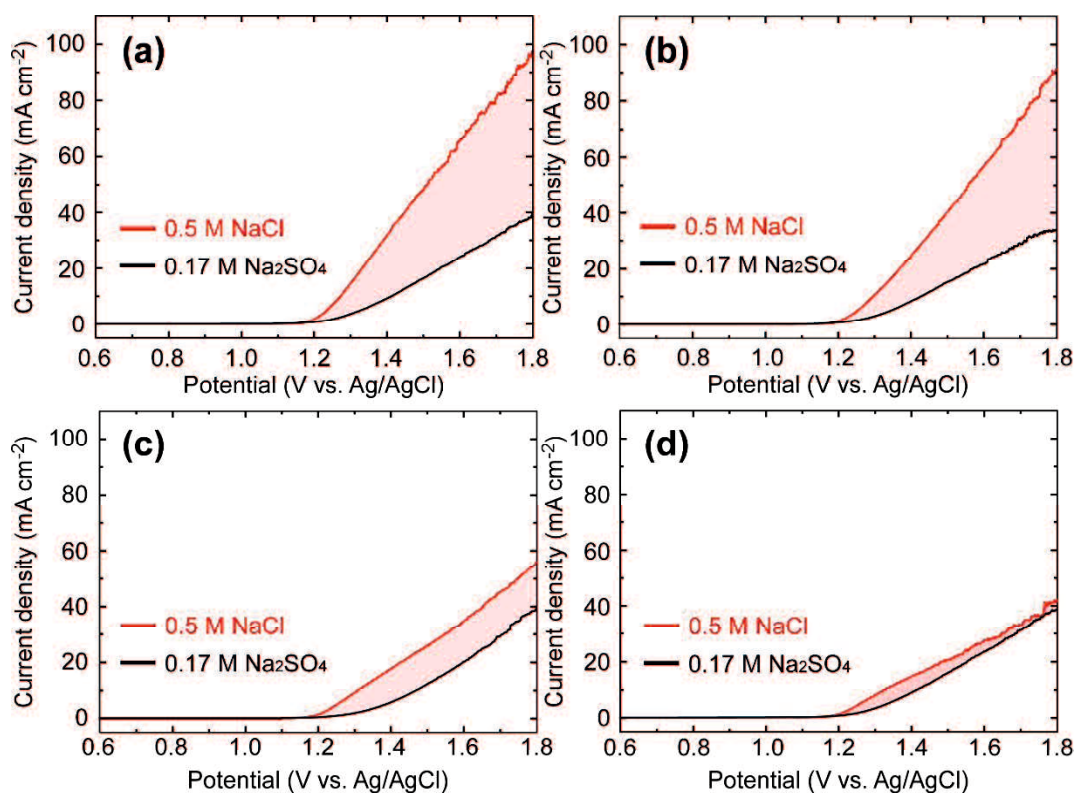
Figure 3-8b および 3-8d のデータから、全電流に占める CER の割合(CER 効率,  $\epsilon_{\text{CER}}$ )を評価した。Cl<sup>-</sup>イオン非存在下での電流は OER のみに由来し、この電流を  $i_{\text{OER}}$  と表記する。一方、Cl<sup>-</sup>イオン存在下では、OER と CER に由来する電流が観察されるため、この電流を  $i_{\text{OER}+\text{CER}}$  と表記する。ここで、CER は 2 電子反応、OER は 4 電子反応であるため、 $\epsilon_{\text{CER}}$  は、次式によって定義される<sup>16)</sup>。

$$\epsilon_{\text{CER}} (\%) = i_{\text{CER}} / (0.5i_{\text{OER}} + i_{\text{CER}}) \times 100 \quad (4)$$

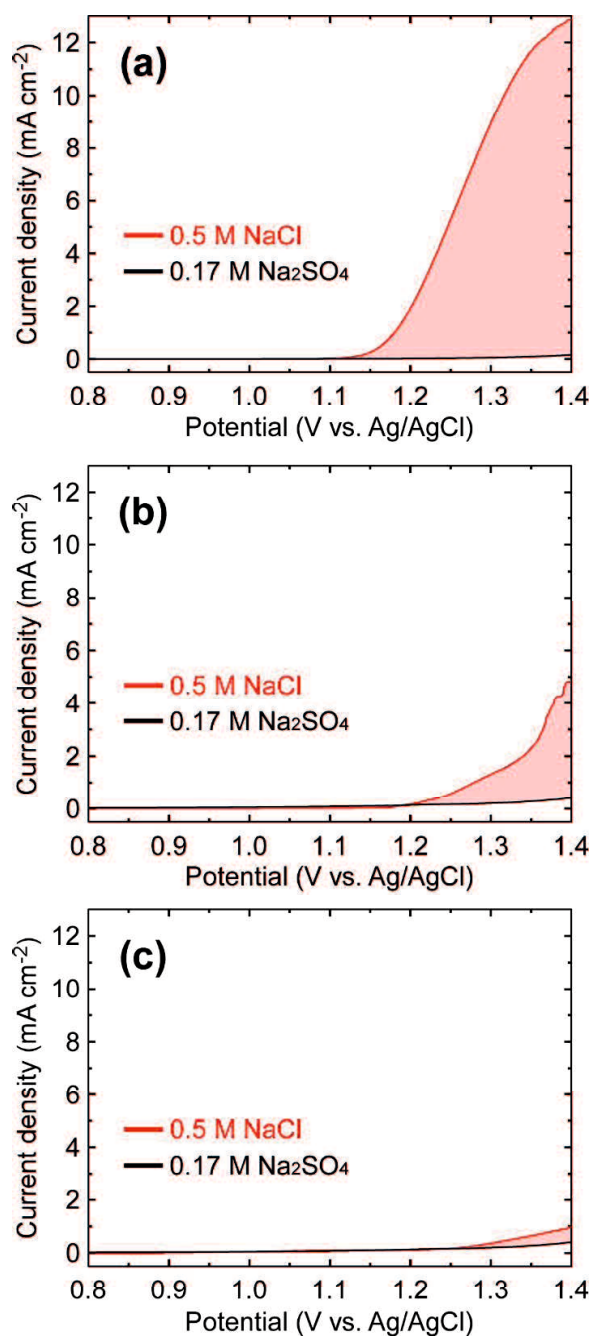
Mg|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> の膜厚に対する  $\epsilon_{\text{CER}}$  を Figure 3-9 に示す。C<sub>MnO<sub>2</sub></sub>=200 mC cm<sup>-2</sup> のときに最も小さな  $\epsilon_{\text{CER}}$  が得られ、また、高電位側になるほど  $\epsilon_{\text{CER}}$  は低下した。この結果は、高電位側、つまり電流の拡散支配領域において CER が強く抑制されることを示している。上層の Mg|MnO<sub>2</sub> が下層の IrO<sub>2</sub> への Cl<sup>-</sup>イオンの拡散を阻止したことが示唆される。

#### (4) 定電流試験

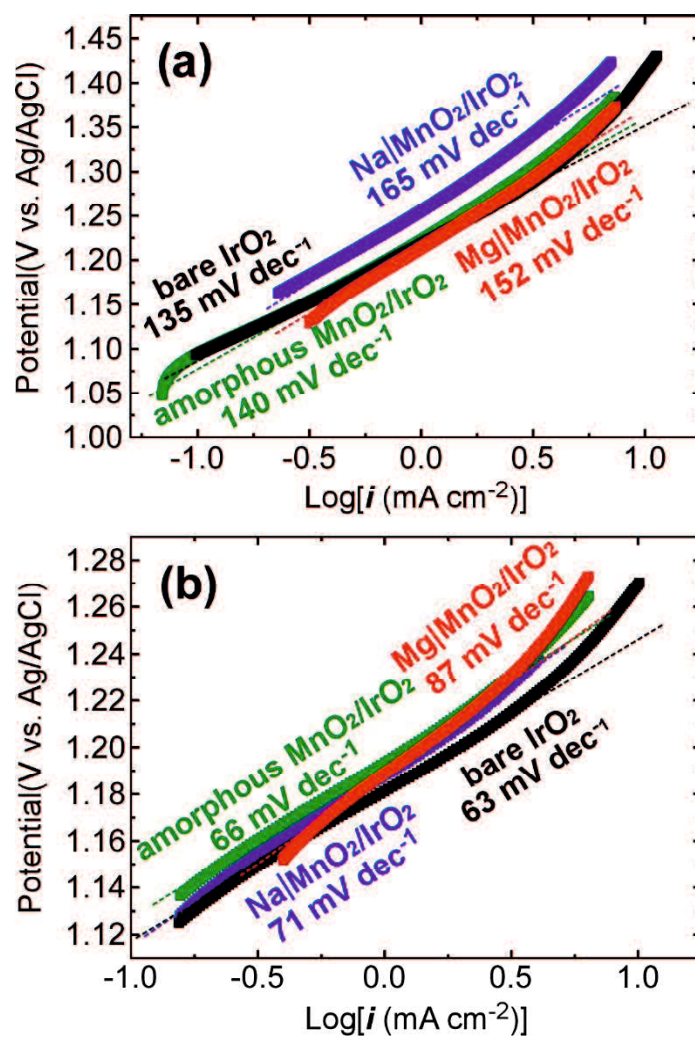
Figure 3-10 は、10 mA cm<sup>-2</sup> で測定した Mg|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> のクロノポテンシオメトリックカーブである。ここでの Mg|MnO<sub>2</sub> の膜厚は 200 mC cm<sup>-2</sup> である。定常状態における電位は 1.32 V であり、少なくとも 10 時間この電位に変化は見られなかった。この結果から、10 mA cm<sup>-2</sup> における Mg|MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> の安定性が証明された。



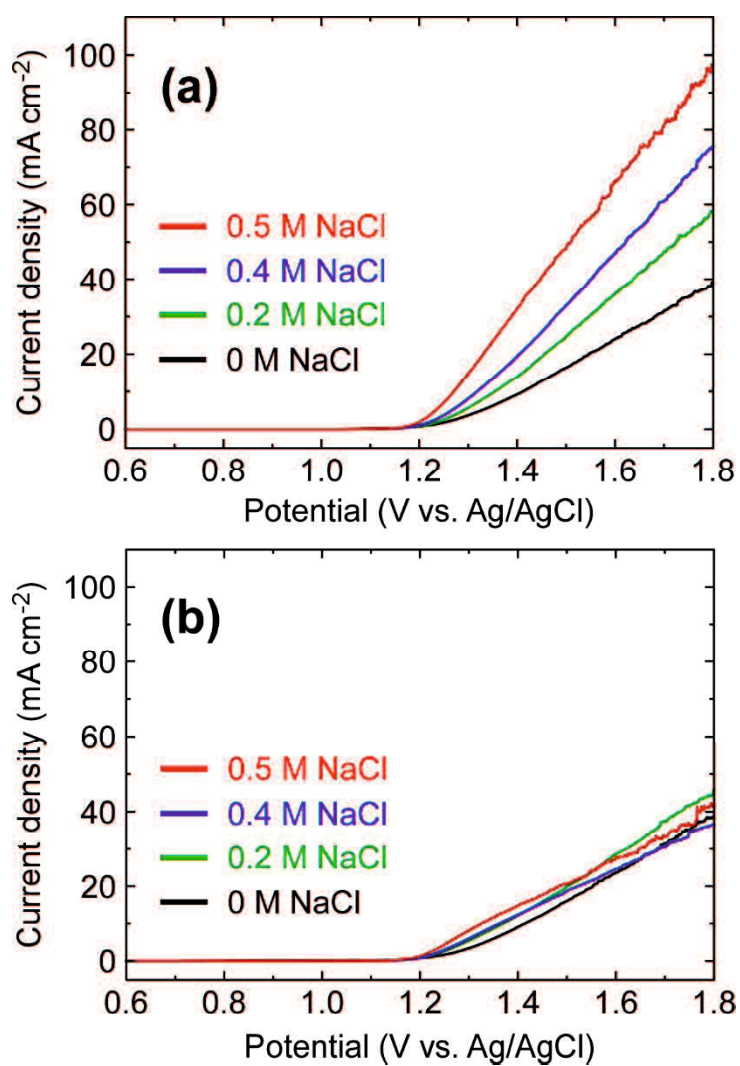
**Figure 3-4.** LSVs for IrO<sub>2</sub>/Ti electrodes (a) without and modified with (b) amorphous MnO<sub>2</sub>, (c) Na|MnO<sub>2</sub>, and (d) Mg|MnO<sub>2</sub> films, measured at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.17 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (black) and 0.5 M NaCl (red) solutions. The electrical charge delivered for the film preparation was always 200 mC cm<sup>-2</sup>.



**Figure 3-5.** LSVs for Pt electrodes (a) without and modified with (b) H<sup>+</sup> intercalated birnessite (H|MnO<sub>2</sub>), and (c) Mg|MnO<sub>2</sub> films, measured at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.17 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (black) and 0.5 M NaCl (red) solutions. The electrical charge delivered for the film preparation was always 200 mC cm<sup>-2</sup>.

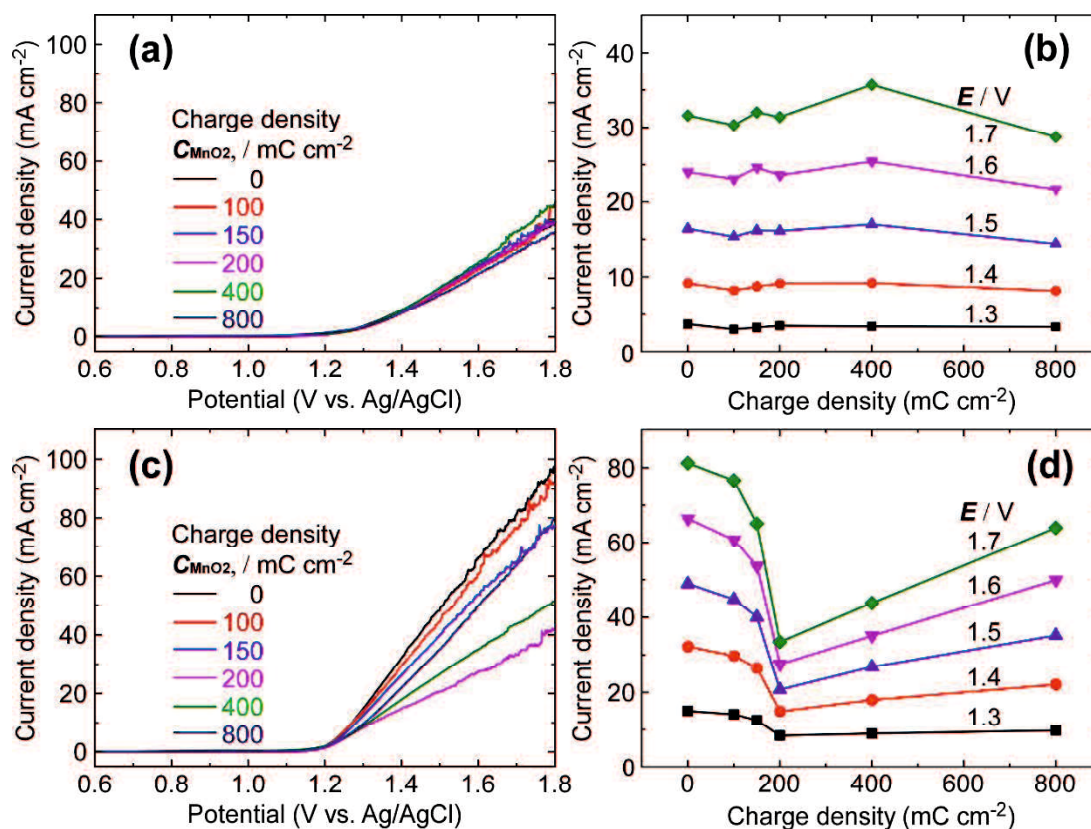


**Figure 3-6.** Tafel plots obtained from the LSV data in Figure 4 for bare IrO<sub>2</sub>/Ti and electrodes modified with amorphous MnO<sub>2</sub>, Na|MnO<sub>2</sub> and Mg|MnO<sub>2</sub> films, measured in (a) 0.17 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (b) 0.5 M NaCl solutions.

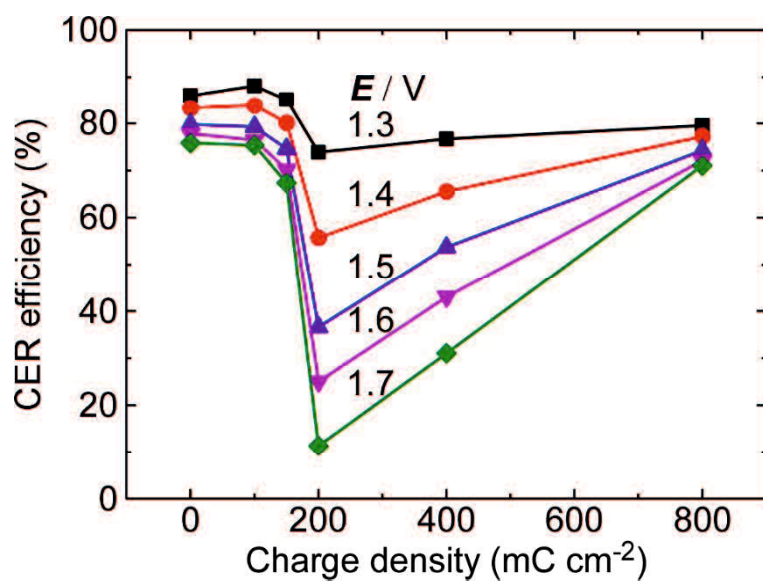


**Figure 3-7.** LSVs for IrO<sub>2</sub>/Ti electrodes (a) without and modified with (b) Mg|MnO<sub>2</sub> film obtained at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> in solutions with various NaCl concentrations. The electrical charge delivered for the film preparation was 200 mC cm<sup>-2</sup>.

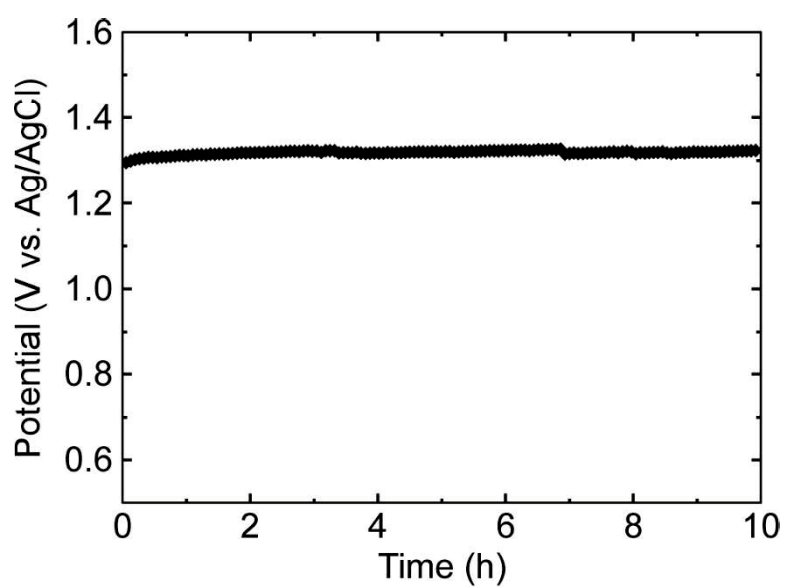




**Figure 3-8.** (a,c) LSVs for IrO<sub>2</sub>/Ti electrodes modified with Mg|MnO<sub>2</sub> films deposited with the indicated charge densities, obtained at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> in (a) 0.17 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (c) 0.5 M NaCl solutions. (b,d) Current density estimated at each potential and plotted as a function of the delivered charge during electrodeposition of CTA-MnO<sub>2</sub>.



**Figure 3-9.** CER efficiency measured in 0.5 M NaCl solution as a function of the charge density delivered for film deposition. Data were obtained from Eq. 3 and Figure 3-8.



**Figure 3-10.** Time course of the potential when the Mg|MnO<sub>2</sub>-modified IrO<sub>2</sub>/Ti electrode was polarized at a constant current of 10 mA cm<sup>-2</sup> in 0.5 M NaCl solution. The electrical charge delivered for the film preparation was 200 mC cm<sup>-2</sup>.

### 3. 4 結言

1. 層間にMgを導入したbuserite型 $\text{MnO}_2(\text{Mg}|\text{MnO}_2)$ , Naを導入したbirnessite型 $\text{MnO}_2(\text{Na}|\text{MnO}_2)$ およびamorphous  $\text{MnO}_2$ 薄膜を修飾した $\text{IrO}_2$ 電極を作製した。
2. 電極のOER/CER特性は,  $\text{Cl}^-$ イオン存在下および非存在下でのLSVにより評価した。CER電流の大きさは,  $\text{Mg}|\text{MnO}_2/\text{IrO}_2 < \text{Na}|\text{MnO}_2/\text{IrO}_2 < \text{amorphous MnO}_2/\text{IrO}_2 \doteq \text{bare IrO}_2$ であった。amorphous  $\text{MnO}_2$ を修飾してもCER電流に変化は見られなかったが, 積層 $\text{MnO}_2$ を修飾した場合には明らかなCER電流の低下が見られた。特に $\text{Mg}|\text{MnO}_2/\text{IrO}_2$ が最も小さなCER電流を示し, 層間における $\text{Mg}^{2+}$ イオンの存在がCERの抑制において重要な役割を持つことが分かった。
3.  $\text{Mg}|\text{MnO}_2/\text{IrO}_2$  では, 高電位側において,  $\text{Cl}^-$ イオン濃度の増加に伴う電流の増加は見られなかった。この結果から,  $\text{Mg}|\text{MnO}_2$  が  $\text{Cl}^-$ イオンの拡散を阻止したと考えられる。
4.  $\text{Mg}|\text{MnO}_2/\text{IrO}_2$  に関して,  $\text{Mg}|\text{MnO}_2$  の膜厚が増加しても OER 電流はほとんど変化しなかった。この結果から,  $\text{Mg}|\text{MnO}_2/\text{IrO}_2$  の OER は  $\text{IrO}_2$  上で促進されること, そして  $\text{Mg}|\text{MnO}_2$  は水と酸素の拡散を阻害しないことが分かった。

### 3. 5 参考文献

1. F. Dionigi, Tobias Reier, Zarina Prwolek, Manuel Gliech, Peter Strasser, *ChemSusChem*, **9**, 1 (2016).
2. S. Szabo, I. Bakos, *Corrosion Rev.*, **24**, 39 (2006).
3. P. C. S. Hayfield, *Platinum Metals Rev.*, **21**, 2 (1983).
4. J. E. Bennett, *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 401 (1980).
5. K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Hashimoto, *Electrochim. Acta*, **43**, 3303 (1998).
6. K. Fujimura, T. Matsui, K. Izumiya, N. Kumagai, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mater. Sci. Eng.*, **A267**, 254 (1999).
7. Z. Kato, J. Bhattarai, N. Kumagai, K. Izumiya, K. Hashimoto, *App. Sur. Sci.*, **257**, 8230 (2011).
8. K. Fujimura, T. Matsui, H. Habazaki, A. Kawashima, N. Kumagai, K. Hashimoto, *Electrochim. Acta*, **45**, 2297 (2000).
9. J. G. Vos, T. A. Wezendonk, A. W. Jeremiasse, T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10270 (2018).
10. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura, *Chem. Lett.*, **33**, 670 (2004).
11. M. Nakayama, S. Osa, S. Kaneshige, K. Komine, H. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2340 (2016).
12. M. Nakayama, M. Shamoto, A. Kamimura, *Chem. Mater.*, **22**, 5887 (2010).
13. Post, J. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **96**, 3447 (1999).
14. M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2246 (2000).
15. H. Sato, A. Morita, K. Ono, H. Nakano, N. Wakabayashi, A. Yamaguchi, *Langmuir*, **19**, 7120 (2003).
16. J. G. Vos, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, **819**, 260 (2018).

## 第4章 Co をドーピングした buserite 型 $\text{MnO}_2(\text{Mg}|\text{Co}-\text{MnO}_2)$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ からなる二機能性バイレイヤーフィルム電極の開発

### 4. 1 緒言

現在、電気防食用アノードには食塩電解で開発された電極が使用されている<sup>1,2)</sup>。これらの電極はいずれも高い CER 選択性を有するため、アノードで生成した  $\text{Cl}_2$  の拡散により環境負荷が増大する。近年では、電気防食用アノードとして Pt めっき Ti と  $\text{IrO}_2$  担持 Ti 電極が主流となりつつあるが、これらの電極は CER に対して特に高い活性を有するため、 $\text{Cl}_2$  による環境負荷を一層高める可能性がある。電気防食の環境負荷の低減のためには、選択的に酸素を発生させるアノードが必須である。

本研究では、第3章において、層間に  $\text{Mg}^{2+}$  イオンを導入した buserite 型  $\text{MnO}_2(\text{Mg}|\text{MnO}_2)$  修飾  $\text{IrO}_2$  が高い OER 選択性を有することを見出した<sup>3)</sup>。既往の研究においても、 $\gamma\text{-MnO}_2$  と  $\text{IrO}_2$  からなる二成分アノードが報告されている<sup>4-6)</sup>。しかしながら、貴金属材料の使用は電気防食システム全体の高コスト化を招く。そこで本章では、 $\text{Mg}|\text{MnO}_2$  と  $\text{Co}(\text{OH})_2$  からなる選択的 OER アノードの開発を試みた。ここで、 $\text{Mg}|\text{MnO}_2$  骨格に Co をドーピングすることで、OER 選択性をさらに高めることを試みた。また、第3章では OER 選択性を  $\text{Cl}^-$  イオン存在下および非存在下における電流から評価したが、本章では、これに加え、OER のファラデー効率をヨウ素滴定法によって決定した。

## 4. 2 実験

### 4. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試薬はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。硝酸コバルト(II)六水和物(99.5%), 硫酸マンガン(II)五水和物(99.9%), 硫酸コバルト(II)七水和物(99.0%), セチルトリメチルアンモニウムクロリド( $\text{CTA}^+\text{Cl}^-$ , 99.5%), 無水塩化マグネシウム(97.0%), 過塩素酸マグネシウム六水和物(99.0%), 塩化ナトリウム(99.5%), 硫酸カルシウム(98.0%), 炭酸水素ナトリウム(99.5%), 硫酸ナトリウム(99.0%), 塩化カリウム(99.5%), ホウ酸(99.5%), ヨウ化カリウム(99.3%), 過マンガン酸カリウム(VII)(99.3%), 塩酸(36.0%)は和光純薬工業から購入した。硫酸マグネシウム七水和物(99.5%)は片山化学工業から購入した。すべての電解液は、蒸留水装置(GS200, ADVANTEC)により処理した蒸留水を使用して調製し、使用する直前に高純度窒素ガス(北九州日酸株式会社)を 20 分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

### 4. 2. 2 バイレイヤーフィルム修飾 FTO 電極の作製

薄膜の電解析出は、一般的な三電極式セル中でポテンショスタット/ガルバナスタット(SP-200, Bio Logic Science Instruments)を用いて行った。作用極としてフッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極( $0.25 \text{ cm}^2$ ), 対極として白金メッシュ板(30 mm×50 mm, Nilaco), 参照電極として  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{sat.KCl}$  電極をそれぞれ使用した。前処理として、FTO ガラスはアセトンで脱脂した後、エタノール、蒸留水の順で各 10 分間超音波洗浄した。白金メッシュ板については、塩酸、蒸留水の順で 10 分間超音波洗浄した。まず、既報に従って、 $0.1 \text{ M Co}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を  $-1.044 \text{ V}$  で定電位電解することで、FTO ガラス電極上に  $\text{Co}(\text{OH})_2$  薄膜を作製した<sup>7)</sup>。このときの通過電気量は  $160 \text{ mC cm}^{-2}$  に制御した。続いて、作製した  $\text{Co}(\text{OH})_2$  修飾 FTO ガラス電極を作用極とし、 $70^\circ\text{C}$  に保持した  $2 \text{ mM MnSO}_4$ ,  $1 \text{ mM CoSO}_4$  および  $50 \text{ mM CTA}^+\text{Cl}^-$  を含む水溶液を  $+1.0 \text{ V}$  で定電位電解した。通過電気量は 200

mC cm<sup>-2</sup>に制御した。この電解条件により、MnO<sub>2</sub>骨格中の一部がCoに置換された積層MnO<sub>2</sub>薄膜が形成され、この層間にはCTA<sup>+</sup>イオンが導入される<sup>8)</sup>。次に、得られた薄膜修飾電極を0.5 M MgCl<sub>2</sub>水溶液に24 h浸漬した。比較対象として、CoをドーブしないMnO<sub>2</sub>薄膜を同様の手順によって作製した。

#### 4. 2. 3 構造解析

##### (1) X線回折(XRD)測定

XRDパターンは、Cu-K<sub>α</sub>放射(40 kV, 40 mA, λ = 1.54051 Å)を備えたX線回折計(Rigaku, Ultima IV)を用いて測定した。測定は、1° min<sup>-1</sup>のスキャン速度で、2~50°の2θ値域で行った。回折X線のピーク角度位置θとX線波長λには、Bragg条件によって次の関係式が成立する：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

ここで、 $d$  = 格子定数、 $\lambda$  = 特性X線の波長、 $\theta$  = Bragg角である。

##### (2) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

SEM観察は10 kVで動作したHitachi S-470Y顕微鏡を用いて行った。試料表面のチャージアップを防ぐため、すべての試料に白金によるスパッタリングを行った。

##### (3) X線光電子分光(XPS)測定

XPSは、Al K<sub>α</sub>(1468.6 eV)単色源(1805 V, 3 mA)を備えた分光計(K-Alpha, Thermo Scientific)を用いて測定した。ワイドレンジスペクトルおよびナローレンジスペクトルは、50 eVのパスエネルギーで、チャンネル幅をそれぞれ1.0および0.1 eVとして測定した。結合エネルギー(BE)スケールは、C 1sピークが284.8 eVになるように補正した。



#### (4) 紫外-可視分光(UV-vis)分析

可視スペクトルの測定は Jasco V-6700S 分光計を使用して行った。

#### (5) DFT 計算

DFT 計算において,  $[M(H_2O)_x(OH)_y(Cl)_z]$  錯体(M:  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ )の構造は, B3LYP/6-311G(3df, 2p)レベルにおいて最適化され, 続いて一般的な周波数解析を行った。結合エネルギー $\Delta E_{bind}$ は, 単一成分(M イオン,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ )と錯体の SCF エネルギーの差として 1 式によって計算し, Counterpoise 法を用いた基底関数重なり誤差(BSSE)によって補正した。 $\Delta E_{bind}$ の値をもとに,  $Mg^{2+}$ および  $Na^+$ の水和錯体における  $Cl^-$ との親和性を評価した。

$$\Delta E_{bind}=E_{SCF}(\text{complex})-E_{SCF}(M)-xE_{SCF}(H_2O)-yE_{SCF}(OH^-)-zE_{SCF}(Cl^-) \quad (1)$$

#### 4. 2. 4 電気化学試験

電気化学試験はリニアスイープボルタンメトリーとクロノポテンシオメトリーを行った。測定の直前に交流インピーダンス測定(100 mHz–10 kHz, 振幅幅 5 mV)を行い, 溶液抵抗  $R_s$  を測定した。電気化学測定中はこの  $R_s$  をポテンシostatによって自動補正した。以下で示される電位は, 計算された  $iR$  補償に対して 85%分がフィードバックされた値に対応する。電解質には Mg 塩( $MgCl_2$  および  $Mg(ClO_4)_2$ )を使用した。また, 海水電解試験では模擬海水(0.47 M NaCl; 0.035 M  $MgCl_2$ ; 0.018 M  $MgSO_4$ ; 0.010 M  $CaSO_4$ ; 0.010 M KCl; 2.0 mM  $NaHCO_3$ ; 0.10 mM  $Na_2SO_4$ ; 0.42 mM  $H_3BO_3$ )を電解液として使用した。

##### (1) リニアスイープボルタンメトリー

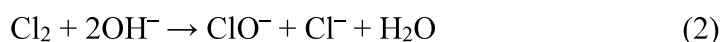
金属酸化物に由来する疑似容量の寄与を小さくするため,  $1 \text{ mV s}^{-1}$  の掃引速度で行った。また LSV の電流の立ち上がり部分から Tafel プロットを得た。

## (2) クロノポテンシオメトリー

クロノポテンシオメトリーは  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  で行い、この間、4. 2. 5 節に示す方法によって OER のファラデー効率を測定した。

### 4. 2. 5 酸素発生効率の測定

含  $\text{Cl}^-$  イオン水溶液中における OER 効率の測定には、ヨウ素滴定法を一部改良した方法を用いた。 $\text{Cl}_2$  は水に対する溶解度が高く ( $3.26 \text{ g L}^{-1}$ )、水に溶解することで  $\text{ClO}^-$  イオンを生成する(式 2)。 $\text{ClO}^-$  イオンを含む水溶液に  $\text{KI}$  を添加すると  $\text{I}_2$  が生成され、溶液が黄色に呈色する(式 3)。



一般的なヨウ素滴定法では、この生成した  $\text{I}_2$  を  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  で滴定することで  $\text{Cl}_2$  量を定量するが、本研究では、 $\text{I}_2$  の可視スペクトルから  $\text{Cl}_2$  濃度を決定した。

まず、含  $\text{Cl}^-$  イオン水溶液中でクロノポテンシオメトリーを行い、所定の電気量 ( $10, 20, 30, 40 \text{ C cm}^{-2}$ ) 電解した。電解後の溶液を一部採取し、これに  $\text{KI}$  を添加したのち可視スペクトルを測定した。あらかじめ作成した検量線に基づいて発生  $\text{Cl}_2$  量を定量し、以下の式を用いて CER のファラデー効率 ( $\epsilon_{\text{CER}}/\%$ ) および OER のファラデー効率 ( $\epsilon_{\text{OER}}/\%$ ) を決定した。 $V$  は電解液の体積、 $Q$  は電解中の電気通過量 ( $10, 20, 30, 40 \text{ C cm}^{-2}$ )、 $A$  は電極の幾何面積、 $n$  は反応電子数 (CER の場合は  $n = 2$ )、 $F$  はファラデー定数 ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) である。

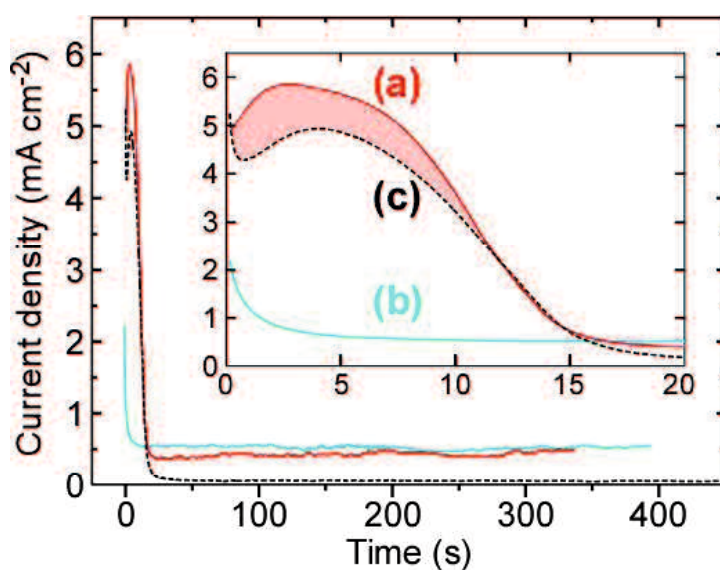
$$\epsilon_{\text{CER}} (\%) = [\text{Cl}_2]V / \{Q \times A / (n \times F)\} \times 100 \quad (4)$$

$$\epsilon_{\text{OER}} (\%) = 100 - \epsilon_{\text{CER}} \quad (5)$$

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 Co(OH)<sub>2</sub> 上における MnO<sub>2</sub> の電解析出

Figure 4-1 は Co(OH)<sub>2</sub> 修飾 FTO ガラス電極(a)および未修飾 FTO ガラス電極(b)を, MnO<sub>2</sub> 電析浴(2 mM MnSO<sub>4</sub>+1 mM CoSO<sub>4</sub>+50 mM CTA<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>,70°C)中で+1.0 V で電解したときの *i-t* 曲線である。比較のため, CTA<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>のみを含む水溶液中で同様の電解を行った。FTO ガラス電極を MnO<sub>2</sub> 電析浴中で電解すると 0.5 mA cm<sup>-2</sup> の定常電流が観測された。これは電解液中の Mn<sup>2+</sup>イオンの酸化(Mn<sup>2+</sup> + 2H<sub>2</sub>O → MnO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)による電流である(Figure 1b)。Co(OH)<sub>2</sub> 修飾 FTO ガラスを CTA<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>のみを含む水溶液中で電解すると, 初期においてブロードなピークを有する電流が観測された(Figure 1c)。これは FTO 上の Co(OH)<sub>2</sub> の酸化に起因する (Co(OH)<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup> → CoOOH + H<sub>2</sub>O + e<sup>-</sup>)。Co(OH)<sub>2</sub> 修飾 FTO ガラスを MnO<sub>2</sub> 電析浴中で電解すると, b と c を足し合わせた電流が流れた。この結果から, MnO<sub>2</sub> の電解析出は Co(OH)<sub>2</sub> の酸化と同時に起こっており, MnO<sub>2</sub> は CoOOH 上に析出していると考えられる。



**Figure 4-1.** *i-t* curves of FTO electrodes (a) modified and (b) unmodified with  $\text{Co}(\text{OH})_2$  film that were measured when a constant potential of +1.0 V was applied in a solution containing 2 mM  $\text{MnSO}_4$ , 1 mM  $\text{CoSO}_4$  and 50 mM CTACl, kept at 70°C. Curve c was similarly obtained using  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -modified FTO electrode in the 70°C solution containing CTACl alone (without  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ ).

#### 4. 3. 2 バイレイヤーフィルムの構造解析

##### (1) MnO<sub>2</sub> の電解析出前後の XPS

Figure 4-2 に、Figure 4-1a の Co(OH)<sub>2</sub> 薄膜の分極前後(a, b)の XPS を示す。分極後の薄膜において Mn 3s ピークが観察され、これは Mn 酸化物が析出していること示している。Mn 3s スペクトルのダブルットピークの分裂幅( $\Delta E_s$ )から、次の式により、Mn の平均酸化状態(AOS)を見積もることができる;  $AOS = 9.67 - 1.26\Delta E_s / eV$ <sup>9,10</sup>。この式から、Mn の AOS は 3.84 と算出された。分極前に観察された Co 2p スペクトルは、Co<sup>2+</sup>のメインピーク(781.7 および 797.7 eV)とそのサテライトピーク(786.1 および 798.9 eV)から構成される<sup>11,12</sup>。分極によって Co<sup>2+</sup>に由来する 2 つのピークは 780.3 および 795.3 eV にシフトした。この結果は、Mn<sup>2+</sup>イオンのアノード酸化時に電解液中の Co<sup>2+</sup>が高酸化状態(Co<sup>3+</sup>)で MnO<sub>2</sub> シート内にドーブされたこと<sup>8</sup>、そして、Co(OH)<sub>2</sub> が CoOOH に酸化されたことを示している。

##### (2) XRD パターン

Figure 4-3a に作製した薄膜の XRD パターンを示す。Co(OH)<sub>2</sub> では 10.0°にブロードなピークが観察された。これは、結晶性の低い  $\alpha$  型 Co(OH)<sub>2</sub> に特徴的なピークである<sup>13</sup>。Co(OH)<sub>2</sub> 上に MnO<sub>2</sub> 薄膜を析出させると、等間隔の 7 つのピークが現れた(Figure 4-3b)。等間隔の回折パターンは層構造に特有のものであり、各ピークはそれぞれ、積層 MnO<sub>2</sub> の 001 面の回折とその 2 次から 7 次のピークに帰属される。001 面の格子定数  $d_{001}$  は積層 MnO<sub>2</sub> の層間距離に対応する。Bragg 式より、層間距離は 3.20 nm と見積もられた。この層間距離は、層間に CTA<sup>+</sup>イオンが導入されているときの層間距離に対応する<sup>14</sup>。この薄膜を 0.5 M MgCl<sub>2</sub> 水溶液に浸漬すると、これらのピークは消失し、高角度側に新たに等間隔の 2 つのピークが現れた(Figure 4-3c)。このとき層間距離は 3.20 nm から 0.96 nm に縮小した。この層間距離は、層間に二価のカチオンと二層の水分子層を導入した

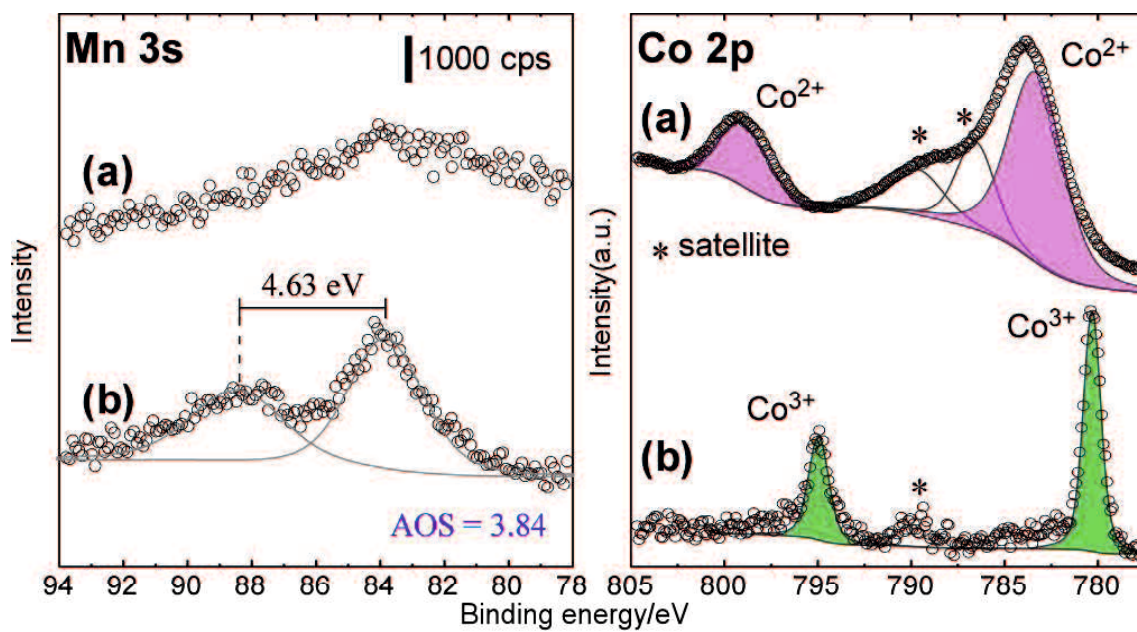
buserite 型  $\text{MnO}_2$  に対応する<sup>15)</sup>。この XRD パターンの変化は、 $\text{MnO}_2$  層間の  $\text{CTA}^+$  イオンと液相の  $\text{Mg}^{2+}$  イオンがイオン交換したことを指し示している。

### (3) イオン交換前後の XPS

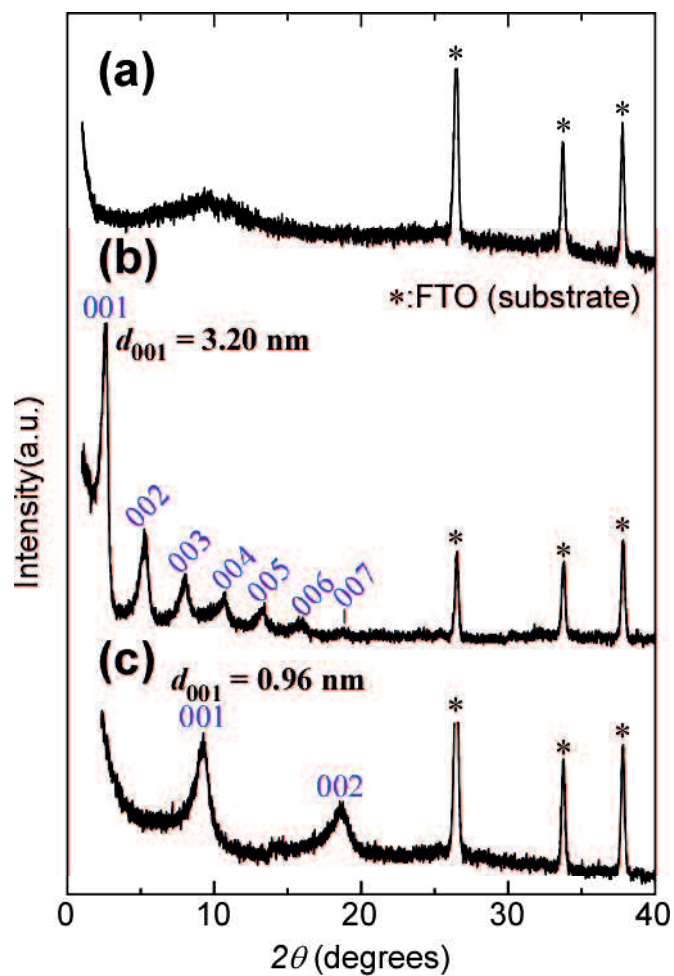
Figure 4-4 に  $\text{CTA}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  の  $\text{MgCl}_2$  水溶液への浸漬前後(a, b)の XPS を示す。 $\text{MgCl}_2$  水溶液浸漬後、N 1s 領域において  $\text{CTA}^+$  イオンのカチオニック窒素に由来するピーク<sup>16)</sup>が消失し、Mg 1s 領域において新たに  $\text{Mg}^{2+}$  に由来するピーク<sup>17)</sup>が現れた。この結果から、層間の  $\text{CTA}^+$  イオンが  $\text{Mg}^{2+}$  イオンに交換されたことは明らかであり、この結果は Figure 4-3 の XRD とよく一致する。イオン交換後は、Mg 2s 領域においてもピーク(87.8 eV)が出現し、これによって Mn 3s 領域の高エネルギー側のピークが不明瞭になった。この影響により Mn の AOS の算出が困難となったが、既往研究において、Mn の AOS はイオン交換前後で変化しないことが分かっている<sup>18,19)</sup>。金属酸化物の O 1s 領域は、一般的に格子酸素(-O-, 529.3–530.0 eV)、水(H-O-H, 531.8–532.8 eV)および水酸化物基(-OH, 530.5–531.5 eV)に由来するピークで構成される<sup>20)</sup>。イオン交換後は水および-OH ピークが増大した。水溶液中における Mg 水和錯体は、配位水の一部を加水分解して  $\text{OH}^-$  イオンを生成することが報告されている<sup>21)</sup>。したがって、 $\text{MnO}_2$  層間には  $\text{Mg}^{2+}$  イオンの配位水とともに  $\text{OH}^-$  イオンが存在すると推察される。Co 2p 領域では、 $\text{MgCl}_2$  水溶液浸漬後に  $\text{Co}^{2+}$  に由来するピークが現れた。 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$  の酸化還元電位(+0.40 V vs SHE)は  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  のそれと比べて大きく卑であり、 $\text{MnO}_2$  層間の  $\text{OH}^-$  から  $\text{MnO}_2$  骨格中の  $\text{Co}^{3+}$  への電子移動が起こったと推察される。

### (4) SEM 像

Figure 4-5 に  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CTA}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  の SEM 像を示す。モルフォロジーに大きな差は見られず、このモルフォロジーはイオン交換後も維持された。

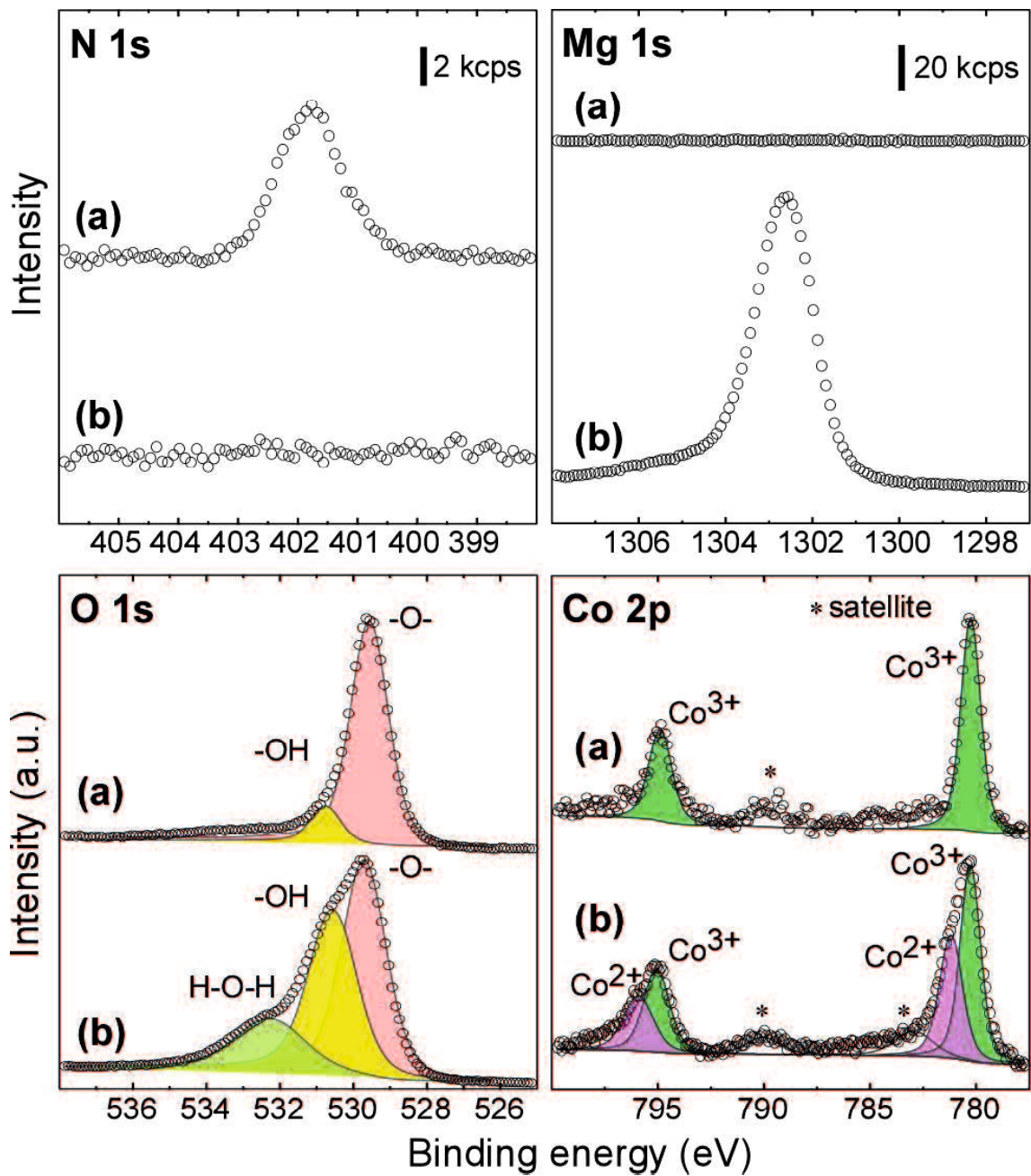


**Figure 4-2.** XPS spectra of the FTO-supported  $\text{Co}(\text{OH})_2$  film (a) before and (b) after being polarized at +1.0 V in an aqueous solution containing 2 mM  $\text{MnSO}_4$ , 1 mM  $\text{CoSO}_4$ , and 50 mM CTACl kept at 70°C.

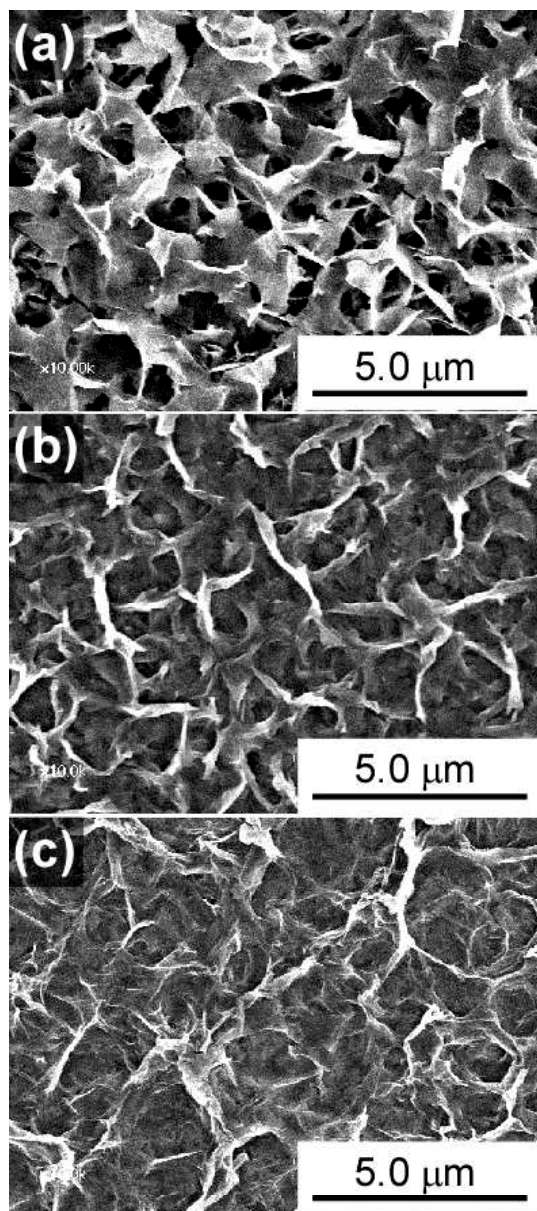


**Figure 4-3.** XRD patterns of  $\text{Co(OH)}_2$  film deposited on FTO substrate that were taken (a) before and (b) after being polarized in a solution kept at  $70^\circ\text{C}$ , which contained 2 mM  $\text{MnSO}_4$ , 1 mM  $\text{CoSO}_4$ , and 50 mM CTACl, and then (c) being immersed in a solution of 0.5 M  $\text{MgCl}_2$ .





**Figure 4-4.** XPS spectra of CTA|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> (a) before and (b) after immersion in a 0.5 M MgCl<sub>2</sub> solution.



**Figure 4-5.** SEM images of (a) Co(OH)<sub>2</sub> and CTA|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> (b) before and (c) after immersion in a 0.5 M MgCl<sub>2</sub> solution.

#### 4. 3. 3 バイレイヤーフィルムの含 $Mg^{2+}$ イオン水溶液中における酸素発生/塩素発生特性

##### (1) リニアスイープボルタモグラム

Figure 4-6a は  $Co(OH)_2$ ,  $CTA|Co-MnO_2/Co(OH)_2$ ,  $Mg|Co-MnO_2/Co(OH)_2$  および  $Mg|Co-MnO_2$  修飾 FTO ガラス電極の 0.25 M  $Mg(ClO_4)_2$  中における LSV である。ここでは OER 電流のみが観察されるが、FTO ガラス上に直接  $Mg|Co-MnO_2$  を修飾した電極では OER 電流はほとんど観察されなかった。これは  $Mg|Co-MnO_2$  が OER に対して不活性であることを示している。したがって、 $CTA|Co-MnO_2/Co(OH)_2$  および  $Mg|Co-MnO_2/Co(OH)_2$  で観測された OER 電流は、下層の  $Co(OH)_2$  上での OER に由来すると理解される。また、層間カチオンが  $Mg^{2+}$ イオンのとき、 $CTA^+$ イオンのときよりも大きな OER 電流が観察された。これらの LSV に対応する Tafel プロットを Figure 4-6b に示す。Tafel プロットにおける直線領域は、電子移動律速条件における電流に対応する。 $CTA|Co-MnO_2/Co(OH)_2$  と  $Mg|Co-MnO_2/Co(OH)_2$  の Tafel プロットを比較すると、Tafel 領域および Tafel 勾配とも一致している。したがって、LSV において観察された電流の差は、基質である  $H_2O$  の拡散の影響を反映していると理解される。 $Mg^{2+}$ とその水和水で満たされた  $MnO_2$  層間は、 $H_2O$  を拡散しやすくし、 $H_2O$  は  $MnO_2$  層間を通して  $Co(OH)_2$  上に到達すると示唆される。

Tafel 勾配の理論式を式 6 に示す。

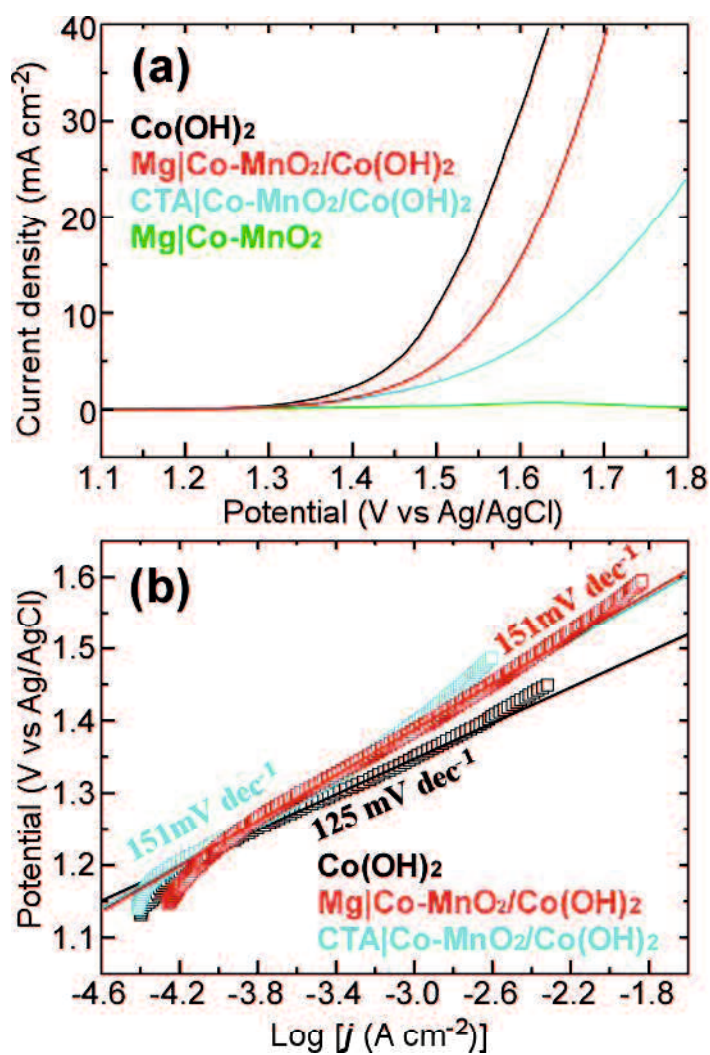
$$\partial \eta / \partial \log i = 2.303RT/\alpha F \quad (6)$$

ここで、 $\alpha$  は移動係数、 $R$  は気体定数(=8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)、 $F$  はファラデー定数(=96485 C mol<sup>-1</sup>)および  $T$  は温度(=298.15 K)である。

また  $\alpha$  は第 2 章で示したように、式 7 のように表される<sup>22,23</sup>。

$$\alpha = n_f/\nu + n_r\beta_r \quad (7)$$

$n_f$ は律速段階より前の反応電子数,  $\nu$ は全体の反応で起こる律速段階の回数(=1),  $n_r$ は律速段階に関与する反応電子数,  $\beta$ は律速段階におけるシンメトリーファクターであり, 通常は0.5である。Table 4-1にOERの各素反応が律速段階のときのTafel勾配の理論値を示す。ここで\*は触媒サイトを表す。Co(OH)<sub>2</sub>におけるOERのTafel勾配は125 mV dec<sup>-1</sup>であることから, ここでの律速段階は, OERのファーストステップ, すなわち, H<sub>2</sub>Oが触媒サイトに吸着し, 1電子放電する過程であると示唆される。中性電解液中におけるCo酸化物に関しても同様のTafel勾配が観察されている<sup>24,25)</sup>。Co(OH)<sub>2</sub>上にCo-MnO<sub>2</sub>を修飾するとTafel勾配は151 mV dec<sup>-1</sup>に変化した, これはCo-MnO<sub>2</sub>上での遅いOERが反映されていると推察される。

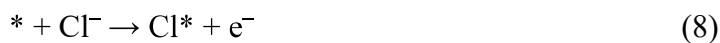


**Figure 4-6.** (a) LSV curves of the indicated films modified on a FTO electrode that was measured at a scan rate of  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in  $0.25 \text{ M Mg(ClO}_4\text{)}_2$  solution and (b) the corresponding Tafel plots.

**Table 4-1.** Tafel slopes calculated from the parameters in eqs. 6 and 7 for elementary steps of OER.

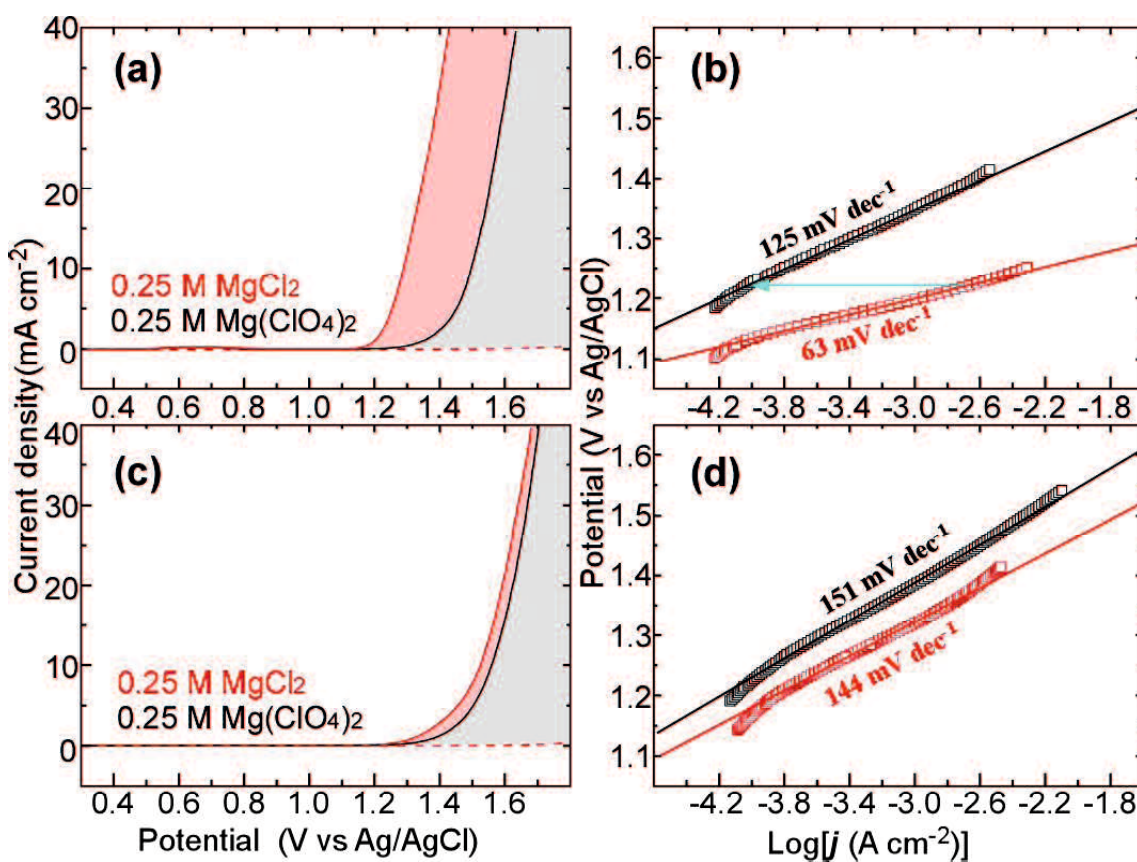
<b>Elementary steps of OER</b>	<b><math>n_f</math></b>	<b><math>n_r</math></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>Tafel slope / mV dec<sup>-1</sup></b>
* + H <sub>2</sub> O → *OH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	0	1	0.5	118
*OH + OH <sup>-</sup> → *O <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	1	0	1.0	59
*O <sup>-</sup> → *O + e <sup>-</sup>	1	1	1.5	39
*O + H <sub>2</sub> O → *OOH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	2	1	2.5	24
*OOH → * + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	3	1	3.5	17

Figure 4-7a は Co(OH)<sub>2</sub> 修飾 FTO ガラス電極の Cl<sup>-</sup>イオン存在下(0.25M MgCl<sub>2</sub> 水溶液)および非存在下(0.25 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 水溶液)における LSV である。破線で示すように、基板の FTO ガラス自身は電気化学的に不活性であるため、ここで観察される電流は Co(OH)<sub>2</sub> 上での OER/CER に由来する。Cl<sup>-</sup>イオン存在下では非存在下よりも大きな電流が観察されたが、これは OER に加えて CER も起こるためである。したがって、Cl<sup>-</sup>イオン存在下における電流から Cl<sup>-</sup>イオン非存在下での電流を差し引いた分(薄赤色領域)が、CER 電流に対応すると理解される。Figure 4-7a に対応する Tafel プロットを Figure 4-7b に示す。Cl<sup>-</sup>イオン存在下における Tafel 領域(1.13–1.21 V)は、Cl<sup>-</sup>イオン非存在下(1.21–1.40 V)とは明らかに異なる位置にあり、その勾配も 63 mV dec<sup>-1</sup> と小さい。この結果は、Cl<sup>-</sup>イオン存在下における Tafel 勾配が CER のみを反映していることを強く示唆する。Table 4-2 に CER の Tafel 勾配の理論値を示す。CER には 3 つの反応機構が提案されている<sup>26)</sup>。Co(OH)<sub>2</sub> の Tafel 勾配(63 mV dec<sup>-1</sup>)より、Volmer-Tafel 機構の CER(式 8 および 9)における 2nd ステップが律速段階と考えられる。



なお、貴金属系触媒における CER の Tafel 勾配はしばしば 40 mV dec<sup>-1</sup> が観測され、Volmer-Heyrovsky 機構の 2nd ステップが律速段階と考えられている<sup>27,28)</sup>。

Figure 4-7c は Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> の Cl<sup>-</sup>イオン存在下および非存在下における LSV である。Co(OH)<sub>2</sub> とは異なり、Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> の CER 電流は極めて小さく、Cl<sup>-</sup>イオン存在下および非存在下における電流はほとんど一致した。これは、Mg|Co-MnO<sub>2</sub> 層が Cl<sup>-</sup>イオンを排除し、基質である水と生成物である酸素を選択的に透過した結果と理解される。



**Figure 4-7.** (a and c) LSV curves and (b and d) the corresponding Tafel plots of (a and b) single  $\text{Co(OH)}_2$ - and (c and d) bilayer  $\text{Mg[Co-MnO}_2/\text{Co(OH)}_2]$ -modified FTO electrodes that were taken at  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in  $0.25 \text{ M}$  solution of (red)  $\text{MgCl}_2$  and (black)  $\text{Mg(ClO}_4)_2$ . Dotted lines were obtained with bare FTO electrode in both solutions.

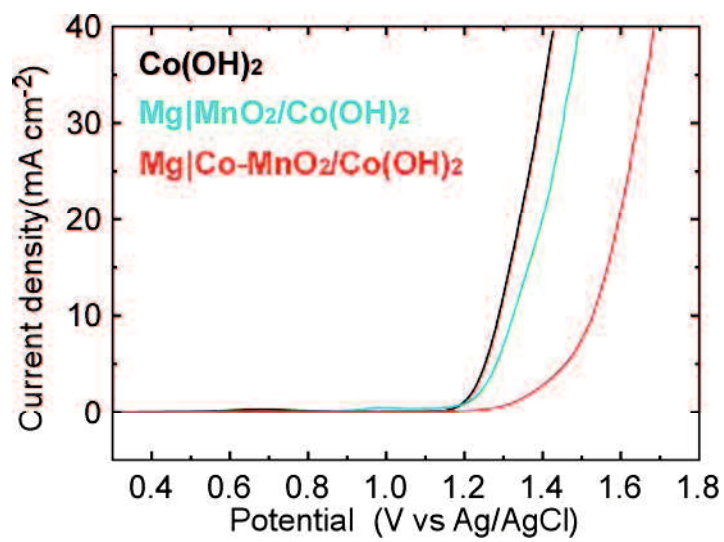


**Table 4-2.** Tafel slopes calculated from the parameters in eqs. 6 and 7 for elementary steps of CER.

<b>Volmer-Heyrovsky reaction</b>	$n_f$	$n_r$	$\alpha$	<b>Tafel slope / mV dec<sup>-1</sup></b>
$* + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^* + \text{e}^-$	0	1	0.5	118
$\text{Cl}^* + \text{Cl}^- \rightarrow * + \text{Cl}_2 + \text{e}^-$	1	1	1.5	39
<b>Volmer-Tafel reaction</b>	$n_f$	$n_r$	$\alpha$	<b>Tafel slope / mV dec<sup>-1</sup></b>
$* + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^* + \text{e}^-$	0	1	0.5	118
$2\text{Cl}^* \rightarrow 2* + \text{Cl}_2$	1	0	1.0	59
<b>Krishtalik reaction</b>	$n_f$	$n_r$	$\alpha$	<b>Tafel slope / mV dec<sup>-1</sup></b>
$* + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^* + \text{e}^-$	0	1	0.5	118
$\text{Cl}^* \rightarrow (\text{Cl}^*)^+ + \text{e}^-$	1	1	1.5	39
$(\text{Cl}^*)^+ + \text{Cl}^- \rightarrow * + \text{Cl}_2$	2	0	2	30

## (2) Co ドーピングの影響

Figure 4-8 に  $\text{Cl}^-$  イオン存在下における  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mg}|\text{MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  の LSV を示す。 $\text{Mg}|\text{MnO}_2$  を修飾した場合も電流の減少が観察されたが、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  に比べるとその減少は小さい。明らかに  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  の方が CER をより大きく抑制している。Figure 4-5 の Co 2p スペクトルで示したように、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  薄膜中には  $\text{Co}^{2+}$  が存在する。 $\text{Co}^{2+}$  の存在によって  $\text{MnO}_2$  シートの負電荷が強められ、 $\text{Cl}^-$  イオンが静電的に排除された可能性がある。

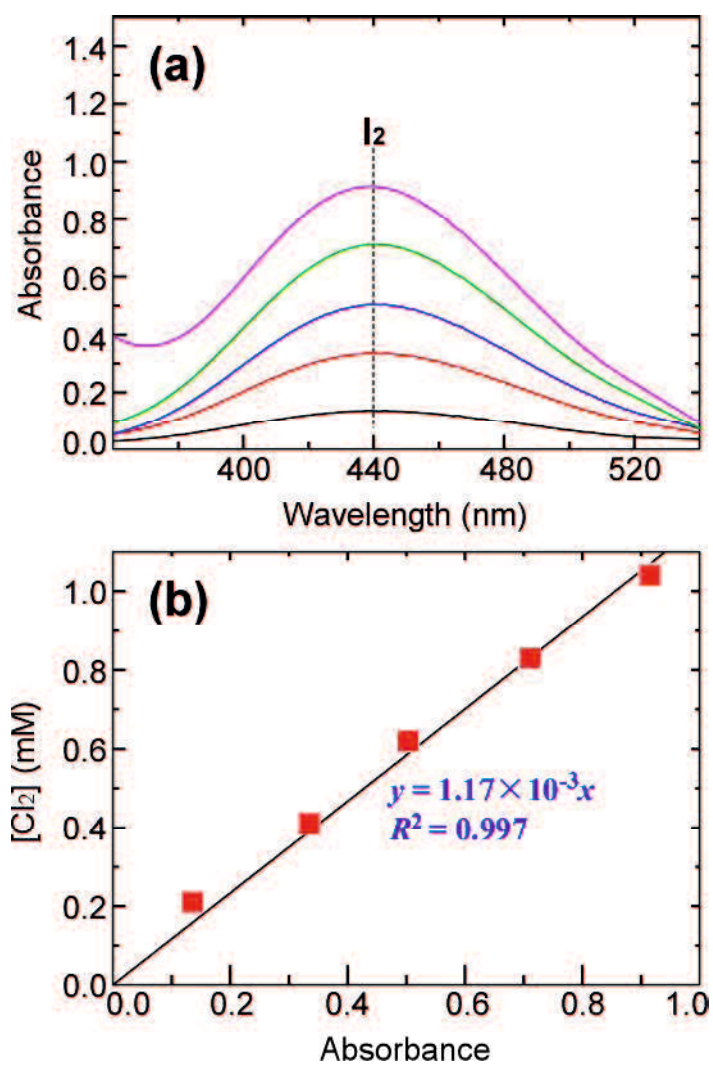


**Figure 4-8.** LSV curves of FTO electrodes modified with Co(OH)<sub>2</sub>, Mg|MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> and Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> films.

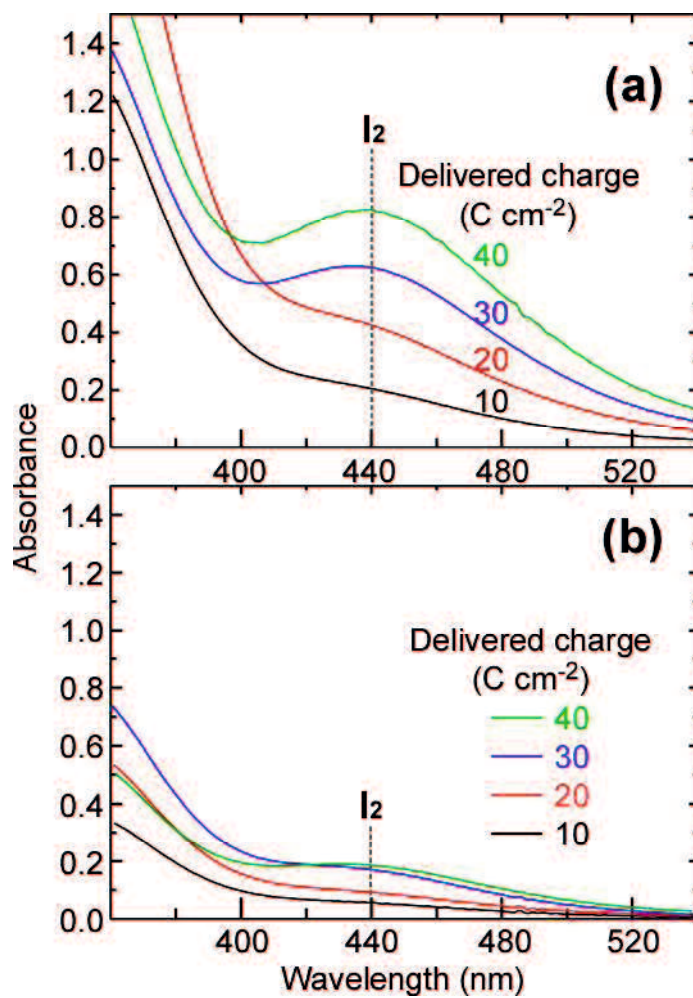
### (3) 酸素発生効率

まず、OER のファラデー効率( $\epsilon_{\text{OER}}$ )の算出に必要な検量線を作成した。検量線の作成に必要な既知濃度の  $\text{Cl}_2$  水溶液は、 $\text{HCl}$  と過剰の  $\text{KMnO}_4$  間の反応によって生成した  $\text{Cl}_2$  ガスを  $\text{KI}$  水溶液に注入することにより調製した。Figure 4-9a に 0.21, 0.41, 0.62, 0.83, 1.04 mM  $\text{Cl}_2$  を含む  $\text{KI}$  水溶液の可視スペクトルを示す。440 nm に吸収ピークが観察されたが、これは  $\text{I}_2$  に由来するピークである<sup>29,30</sup>。このピーク強度を、式 2, 3 から求めた  $\text{I}_2$  濃度に対してプロットすることで検量線を得た(Figure 4-9b)。

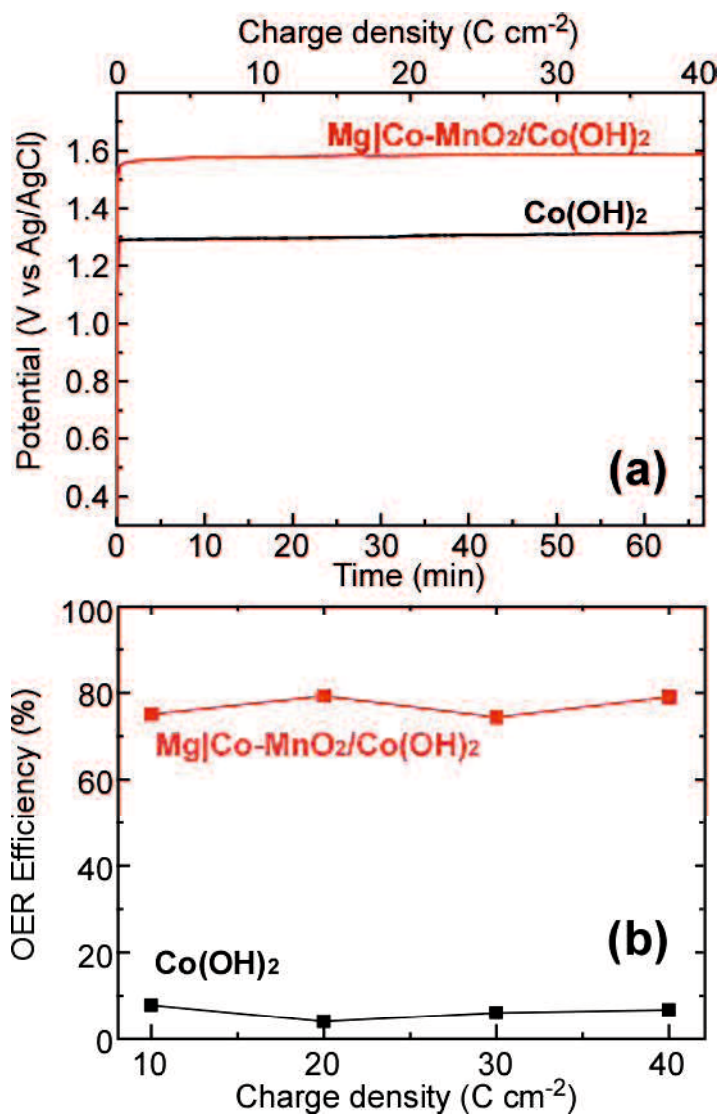
Figure 4-10 に、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  を 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  電解液中で、所定の電気量(10, 20, 30, 40 C  $\text{cm}^{-2}$ )電解した後の電解液の可視スペクトルを示す。 $\text{Co}(\text{OH})_2$  では明瞭な  $\text{I}_2$  由来のピークが見られたが、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  ではこのピークはブロードであり、著しく小さい。これは  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  の電解において、 $\text{Cl}_2$  発生量が非常に小さいことを示している。Figure 4-11 に、対応するクロノポテンシオメトリックカーブ(a)と OER のファラデー効率(b)を示す。測定中、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  のどちらも安定した電位を示した。OER のファラデー効率は、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  では 5~8%であるのに対し、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  は 76~80%の高い値を示した。この結果から、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  層が CER を抑制することは明白であり、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  アノードによって選択的 OER が実現された。



**Figure 4-9.** (a) Visible spectra of aqueous KI solutions where known amounts of dissolved Cl<sub>2</sub>, and (b) the calibration curve obtained by plotting the [Cl<sub>2</sub>] concentration versus the absorbance at 440 nm.



**Figure 4-10.** Visible spectra of the electrolytes with KI taken after electrolysis with the indicated delivered charges at a constant current of  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  on (a) single  $\text{Co(OH)}_2$ - and (b) bilayer  $\text{Mg|Co-MnO}_2/\text{Co(OH)}_2$ -modified electrodes. The electrolysis was conducted in an aqueous solution of  $0.25 \text{ M MgCl}_2$ .



**Figure 4-11.** (a) Chronopotentiometric curves and (b) plots of the calculated OER efficiency against the delivered charge. The electrolysis was conducted in a solution of 0.25 M MgCl<sub>2</sub> at a constant current of 10 mA cm<sup>-2</sup>.

#### 4. 3. 4 海水電解試験

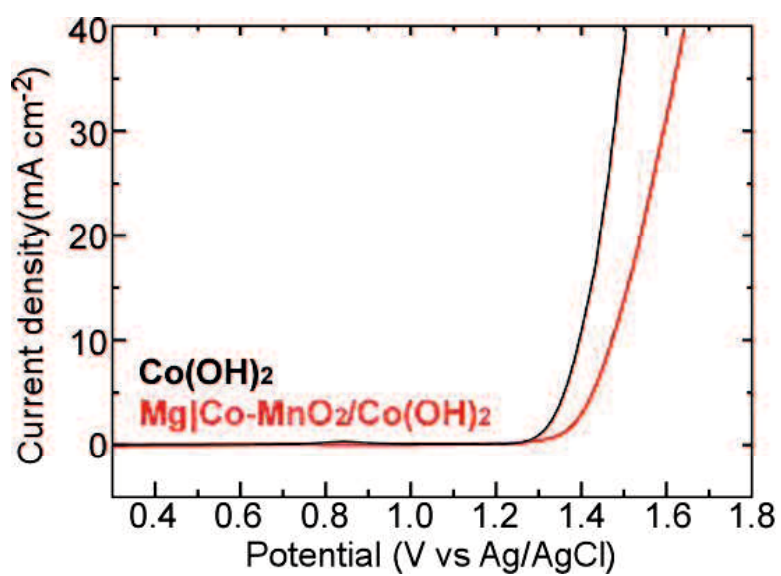
##### (1) リニアスイープボルタモグラム

Figure 4-12 に模擬海水中における  $\text{Co}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  修飾 FTO ガラス電極の LSV を示す。 $\text{Co}(\text{OH})_2$  よりも  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  の方がより小さな電流応答を示した。これは  $\text{MgCl}_2$  水溶液中での LSV(Figure 4-7)と同様の傾向であり、模擬海水中においても  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  の修飾によって CER が抑制されていることが分かる。

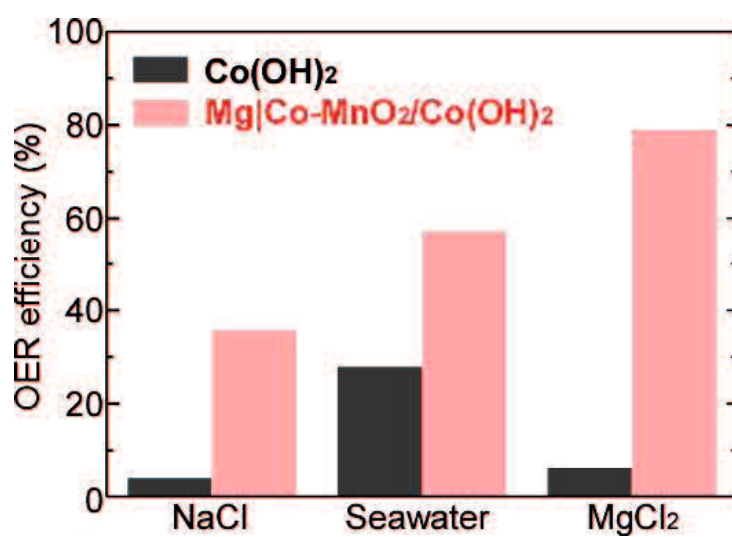
##### (2) 酸素発生効率(電解液依存性)

Figure 4-13 に、0.50 M NaCl 水溶液、模擬海水および 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  水溶液中における  $\text{Co}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  の OER のファラデー効率を示す。ここでのクロノポテンショメトリーの測定条件は印加電流密度  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ 、通過電気量  $40 \text{ C cm}^{-2}$  である。 $\text{Co}(\text{OH})_2$  は海水中で最も高い OER 効率を示した。これは、海水の pH(8.3)が 0.5 M NaCl 水溶液(pH = 6.4)や 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  水溶液(pH = 6.4)のそれよりも高く、OER の平衡電位がネルンスト式に従って卑側にシフトしたためと考えられる。一方、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  では、 $\text{MgCl}_2$  水溶液中で最も高い OER 効率を得られた。





**Figure 4-12.** LSV curves of single Co(OH)<sub>2</sub>- and bilayer Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub>-modified electrodes in seawater at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup>.



**Figure 4-13.** OER efficiencies observed on (black) single Co(OH)<sub>2</sub> and (red) bilayer Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> electrodes in 0.5 M NaCl, seawater and 0.25 M MgCl<sub>2</sub> solutions.

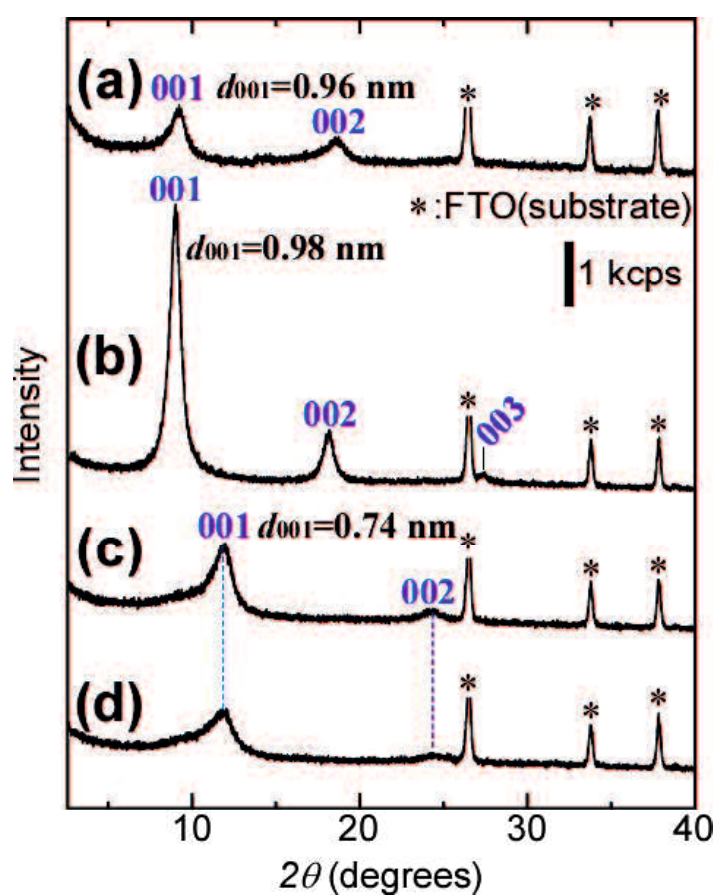
### (3) 試験前後における薄膜の構造解析

Figure 4-14 に、異なる電解液中における  $\text{Mg|Co-MnO}_2/\text{Co(OH)}_2$  薄膜のアノード分極前後の XRD パターンを示す。 $\text{Mg|Co-MnO}_2/\text{Co(OH)}_2$  薄膜のアノード分極は、印加電流  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ 、電気通過量  $40 \text{ C cm}^{-2}$  のクロノポテンシオメトリーにより行った。 $\text{MgCl}_2$  水溶液中で分極したとき(Figure 4-14b), 積層  $\text{MnO}_2$  の 001 面とその 2 次の回折に由来するピークの位置は変化せず、分極後も buserite 構造は維持された。このとき、このピークは増大し、 $27.5^\circ$  に新たに 001 面の 3 次回折に帰属されるピークが現れた。 $\text{Mg|Co-MnO}_2$  自身は OER 不活性であることから、この結果は、 $\text{MnO}_2$  の層間が水の拡散経路として利用されたことを示唆する。一方、模擬海水および  $\text{NaCl}$  水溶液中でアノード分極すると(Figure 4-14c, d), 回折ピークの高角度側へのシフトおよび層間距離の収縮が見られ、birnessite 型  $\text{MnO}_2$  に相変化した。この結果は層間の  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが電解液中の  $\text{Na}^+$  イオンとイオン交換したことを示しており、このことが OER 選択性の低下をもたらしたと考えられる。

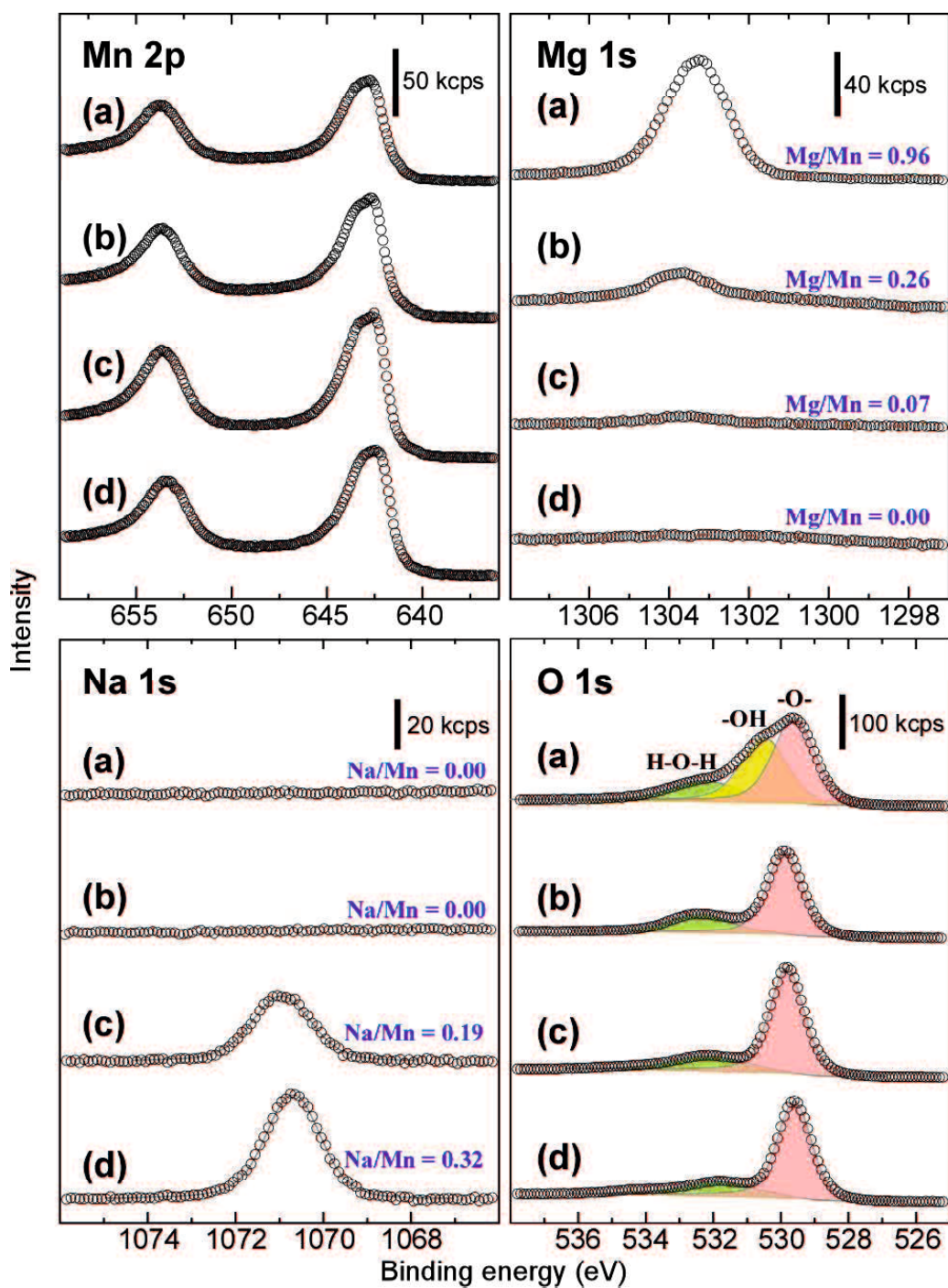
Figure 4-15 に  $\text{Mg|Co-MnO}_2/\text{Co(OH)}_2$  薄膜のアノード分極前後の Mn 2p, Mg 1s, Na 1s および O 1s 領域の XPS を示す。ここで、分極前後における Mn 2p, Mg 1s および Na 1s スペクトルから、それぞれの感度ファクターを考慮して Mg/Mn 比および Na/Mn 比を見積もった。Mn 2p 領域において、いずれの薄膜についてもピークの変化は見られなかった。このことから、分極前後において  $\text{MnO}_2$  骨格は維持されていることが分かる。O 1s 領域では、分極後に  $\text{OH}^-$  に帰属されるピーク ( $530.6 \text{ eV}$ ) が完全に消失した。このことは、 $\text{MnO}_2$  層間の  $\text{OH}^-$  イオンが OER の基質として消費されたことを強く示唆する。 $\text{MgCl}_2$  水溶液中での分極後に Mg/Mn 比が 0.96 から 0.26 に減少しているが、これは、 $\text{OH}^-$  イオンが消費されたことで層間の  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが電荷補償のために脱インターカレートしたためと推察される。海水および  $\text{NaCl}$  水溶液中での分極後は、 $1071 \text{ eV}$  における Na 1s ピークの出現とともに、Mg/Mn 比が 0.96 からそれぞれ 0.07, 0.00 に減少した。この結果

は層間の  $Mg^{2+}$  イオンが  $Na^+$  イオンに置換されたことを指し示しており、これは Figure 4-14c,d の XRD の結果とよく一致する。

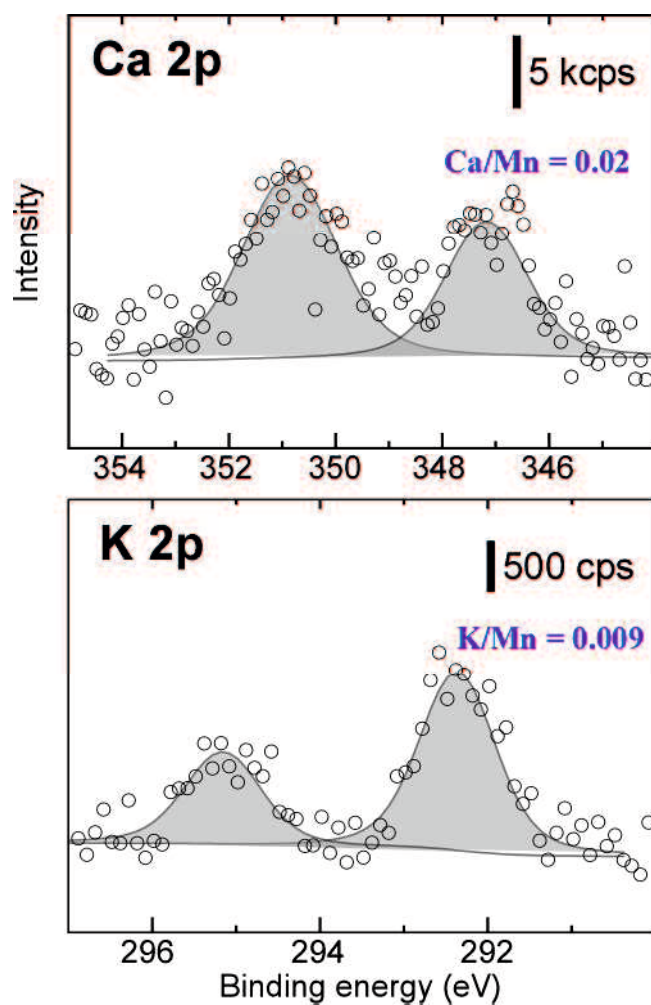
海水には  $Na^+$  イオン以外にも  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  および  $K^+$  イオンなどが含まれる。ここで, Na 1s, Mg 1s, Ca 2p および K 2p ピークから, 分極後の Na/Mn, Mg/Mn, Ca/Mn, K/Mn 比を見積もると, それぞれ, 0.19, 0.07, 0.02 および 0.01 であった。この結果から, 模擬海水中での分極後の層間カチオンは, 主に  $Na^+$  イオンに置換されていることが分かる。以上の構造解析の結果から,  $Mg|Co-MnO_2$  の構造は  $MgCl_2$  水溶液中で安定化されること, そして, 選択的 OER においては層間の  $Mg^{2+}$  イオンの存在が重要であることが明らかになった。



**Figure 4-14.** XRD patterns of Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> (a) before and after being polarized at 10 mA cm<sup>-2</sup> in (b) MgCl<sub>2</sub>, (c) seawater, and (d) NaCl solutions. The delivered charge was fixed at 40 C cm<sup>-2</sup>.



**Figure 4-15.** XPS spectra in Mn 2p, Mg 1s, Na 1s, and O 1s regions of Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> (a) before and after being polarized at 10 mA cm<sup>-2</sup> in (b) MgCl<sub>2</sub>, (c) seawater, and (d) NaCl solutions. The delivered charge was fixed at 40 C cm<sup>-2</sup>.

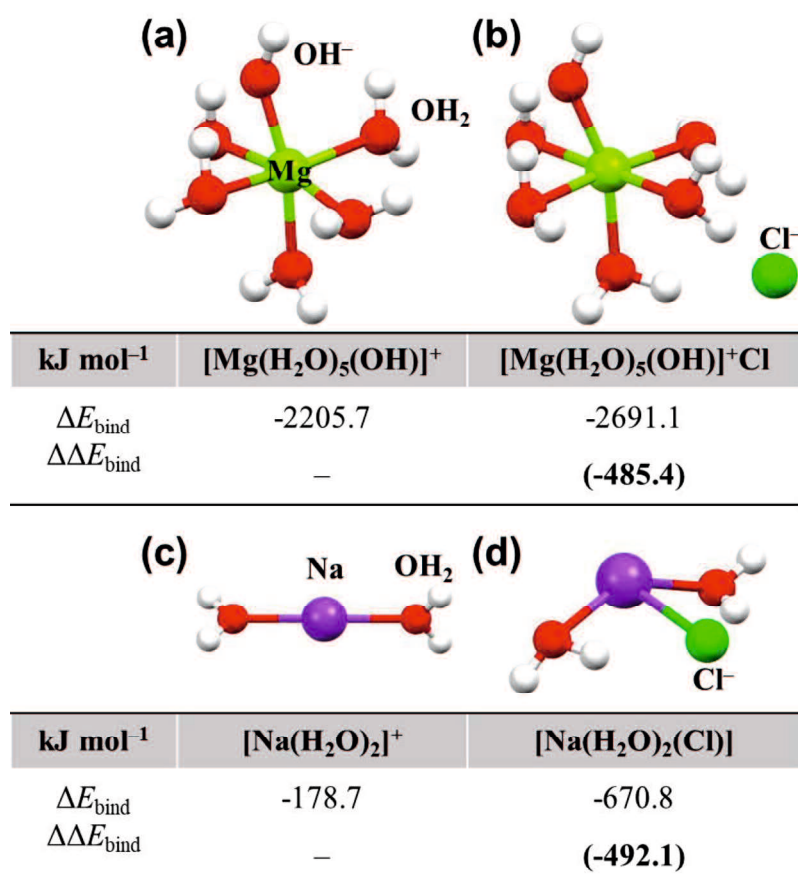


**Figure 4-16.** XPS spectra in Ca 2p and K 2p regions of Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> before and after being polarized at 10 mA cm<sup>-2</sup> in seawater. The delivered charge was fixed at 40 C cm<sup>-2</sup>.

#### (4) DFT 計算

これまでのデータは、層間における  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが  $\text{Na}^+$  イオンよりも効果的に  $\text{Cl}^-$  イオンを排除することを強く示唆する。ここでは、DFT 計算によって  $\text{Mg}^{2+}$  イオン水和錯体と  $\text{Na}^+$  イオン水和錯体の最安定構造を決定し、これらの安定化エネルギー(結合エネルギー,  $\Delta E_{\text{bind}}/\text{kJ}$ )を評価した。層間の  $\text{Mg}^{2+}$  イオンは通常 6 水和されており、その配位水の一部は加水分解され  $\text{OH}^-$  イオンになっている。 $\text{Mg}^{2+}$  イオン水和錯体は  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$  として表されるとすると、この最安定構造は Figure 4-17a のように示される。このときの錯化に伴う安定化エネルギーは  $-2205.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  と計算された。ここで、この錯体の配位水と  $\text{Cl}^-$  イオン間に相互作用が生じると、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}$  の最安定構造は Figure 4-17b のように変化した。 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}$  の安定化エネルギーは  $-2691.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、これは  $\text{Cl}^-$  イオンによって  $485.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  分、エネルギー的に安定になることを意味する。一方、層間が  $\text{Na}^+$  イオンで占有されているときは、層間距離は  $0.74 \text{ nm}$  と小さく、層間において 6 水和構造( $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ )で存在するのは難しいと考えられる。そこで、層間における Na 水和錯体は 2 水和構造( $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ )と仮定した。同様に  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  と  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$  の  $\Delta E_{\text{bind}}$  から  $\text{Cl}^-$  イオンによる安定化エネルギーを計算すると、 $-492.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  と見積もられた。この結果は、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンよりも  $\text{Na}^+$  イオンの方が  $\text{Cl}^-$  イオンに対して  $6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  分、親和性が高いことを示している。錯生成定数として比較するとこれは 14.9 倍の差に相当し、この差が  $\text{Cl}^-$  イオンを排除する効果に反映されていると考えられる。

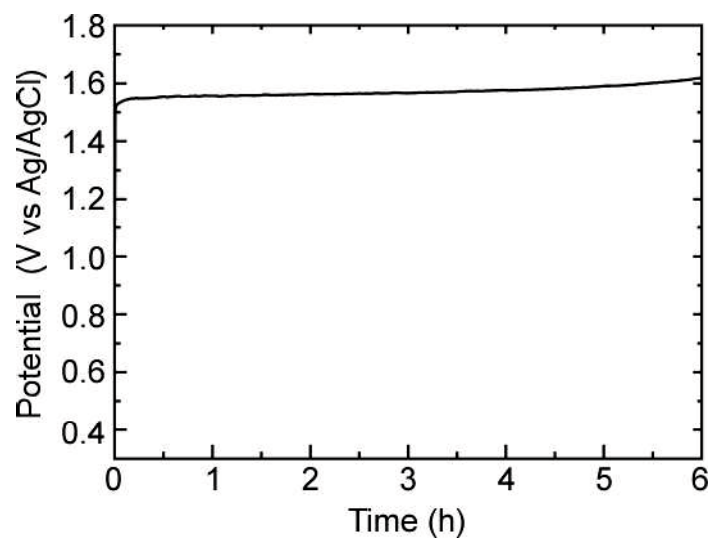




**Figure 4-17.** Stable structures of hydrated (a and b)  $\text{Mg}^{2+}$  and (c and d)  $\text{Na}^+$  ions associated (a and c) without and (b and d) with  $\text{Cl}^-$  ion based on the DFT calculations.

#### (5) 耐久性試験

Figure 4-18 は 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  水溶液中における  $\text{Mg|Co-MnO}_2/\text{Co(OH)}_2$  のクロノポテンシオメトリーである。少なくとも 6 h の間、その電位プロファイルに顕著な変化は見られず、安定していた。



**Figure 4-18.** Chronopotentiometric curve of Mg|Co-MnO<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> when polarized at a constant current of 10 mA cm<sup>-2</sup> in a 0.25 M MgCl<sub>2</sub> solution.

#### 4. 4 結言

1. 電解析出法によって、下層として $\alpha$ 型  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、上層として層間に Mg を導入した Co ドープ buselite 型  $\text{MnO}_2$  からなるバイレイヤーフィルム( $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ )を FTO 電極上に作製した。
2.  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  自身は OER および CER に対して不活性である。
3.  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  修飾 FTO 電極は  $\text{Cl}^-$  イオン存在下で高い OER 選択性を発現した。上層の  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  は、下層の  $\text{Co}(\text{OH})_2$  表面への  $\text{Cl}^-$  イオンの拡散を抑制し、 $\text{H}_2\text{O}$  を通す選択透過性層として働く。
4.  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  における  $\text{MgCl}_2$  水溶液中での  $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$  の OER 効率は 79.1 %であり、模擬海水や  $\text{NaCl}$  水溶液中よりも高い値を示した。層間における  $\text{Mg}^{2+}$  イオンの存在がその高い OER 選択性の発現において重要な役割を果たすことが分かった。
5. DFT 計算より、層間が  $\text{Na}^+$  水和錯体で占有されているときよりも  $\text{Mg}^{2+}$  水和錯体で占有されているときの方が  $\text{Cl}^-$  イオンに対する親和性が低いことが示された。

#### 4. 5 参考文献

1. K. Berkeley, *Anodes for Cathodic Protection-Old and New* (NACE International, 1984).
2. J. Jakobs, *A Comparison of Anodes for Impressed Current Systems* (NACE International, 1981), pp. 17-22.
3. H. Abe, T. Kobayakawa, H. Maruyama, T. Wakabayashi, M. Nakayama, *Electrocatalysis*, **10**, 195-202 (2019).
4. J. Bennett, *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 401 (1980).
5. K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Hashimoto, *Electrochim. Acta*, **43(21-22)**, 3303-3312 (1998).
6. J. G. Vos, T. A. Wezendonk, A. W. Jermiasse, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10270-10281 (2018).
7. L. B. Kong, M. C. Liu, J. W. Lang, M. Liu, Y. C. Luo, L. Kang, *J. Solid State Electrochem.*, **15(3)**, 571-577 (2011).
8. K. Nakagawa, K. Suzuki, K. Kondo, S. Hayakawa, M. Nakayama, *Langmuir*, **33**, 4647-4653 (2017).
9. M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, *Chem. Mater.*, **14**, 3946-3952 (2002).
10. E. Beyreuther, S. Grafstrom, L. M. Eng, *Phys. Rev. B*, **73**, 155425-155435 (2006).
11. T. J. Chuang, C. R. Brundle, D. W. Rice, *Sur. Sci.*, **59**, 413-429 (1976).
12. J. F. Marco, J. R. Rancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. I. Rios, H. M. Palmer, C. Greaves, F. J. Berry, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3087-3093 (2001).
13. C. Zhao, B. Huang, W. Fu, J. Chen, J. Zhou, E. Xie, *Electrochim. Acta*, **178**, 555-563 (2015).
14. M. Nakayama, M. Shamoto, A. Kamimura, *Chem. Mater.*, **22**, 5887-5894 (2010).
15. J. E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3447-3454 (1999).

16. D. Q. Yang, J. F. Rochette, E. Sacher, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4481-4484 (2008).
17. V. K. Mittal, S. Bera, R. Nithya, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan, *J. Nucl. Mater.*, **335**, 302-310 (2004).
18. K. Fujimoto, T. Okada, M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8406-8413 (2018).
19. M. Nakayama, K. Suzuki, K. Fujii, *Electrochem. Commun.*, **105**, 106492-106496 (2019).
20. M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2246-2251 (2000).
21. H. Sato, A. Morita, K. Ono, H. Nakano, N. Wakabayashi, A. Yamagishi, *Langmuir*, **19**, 7120-7126 (2003).
22. Damjanovic, A. Dey, J. O'M, Bockris, *Electrochim. Acta*, **11**, 739-814 (1966).
23. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M, Bockris, *Electrochem. Soc.*, **114**, 1107-1112 (1967).
24. K. Li, J. Zhang, R. Wu, Y. Yu, B. Zhang, *Adv. Sci.*, **3**, 1500426-1500432 (2016).
25. R. Q. Li, P. Hu, M. Miao, Y. Li, X. F. Jiang, Q. Wu, Z. Meng, H. Zheng, Y. Bando, X. B. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 24767-24772 (2018).
26. E. J. M. O'Sullivan, E. J. Calvo in *Electrode Kinetics: Reactions vol. 27*, ed. by R. G. Compton (Elsevier, 1987), pp.330-333.
27. B. V. Tilak, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1343-1348 (1979).
28. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **32**, 369-382 (1987).
29. H. Goto, *Polymers*, **3**, 875-885 (2011).
30. K. S. Tan, A. C. Grimsdale, R. Yazami, **7**, 6502-6509 (2017).

## 第5章 積層二酸化マンガンの熱処理

### 5.1 緒言

含 Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中での選択的 OER の研究において、MnO<sub>2</sub> を含む二成分アノードが報告されてきた<sup>1-4)</sup>。本研究では、第4章において、Mg|Co-MnO<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> からなるバイレイヤーフィルムアノードを作製した。上層の Mg|Co-MnO<sub>2</sub> は Cl<sup>-</sup>イオンを排除し、水と酸素のみを通す選択透過膜として機能する。Mg|Co-MnO<sub>2</sub> 自身は OER/CER 不活性であり、下層の Co(OH)<sub>2</sub> 上で OER が促進される。

一方で、単一成分からなる選択的 OER 触媒がごく僅かに報告されている<sup>5-7)</sup>。具体的には、Zn doped RuO<sub>2</sub>, CoPi, Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> である。しかしながら、これらの触媒は OER の過電圧が著しく高い<sup>5,6)</sup>、中性水溶液中での OER 効率が 68% と低い<sup>7)</sup> などの特徴があり、いずれもアノード材料としてのパフォーマンスが低い。また、Ru のような貴金属の使用はアノードの製作におけるコスト増加を招く。選択的 OER アノードの工業的な利用を考慮すると、貴金属を用いることなく、かつ簡便な手法で合成できる触媒が好ましい。

積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜は、バインダーを必要とせず、室温・中性・オープンセル条件で電極基体上に直接作製することができる<sup>8)</sup>。しかしながら、第3章および4章で明らかされたように、積層 MnO<sub>2</sub> 自身は OER と CER をほとんど促進しない。

本章では、積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜を熱処理し、熱処理前後における構造と OER/CER 特性を調べた。構造の変化は XRD および XPS によって調べ、OER 活性および選択性は、Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中での電気化学測定によって評価した。さらに、オンラインガスクロマトグラフィーによって、OER のファラデー効率を発生 O<sub>2</sub> 量から直接決定した。

## 5. 2 実験

### 5. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試料はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。硫酸マンガン(II)五水和物(99.5%), 過塩素酸ナトリウム(95.0%), 塩化ナトリウム(99.5%), ヨウ化カリウム(99.3%), 過マンガン酸カリウム(VII)(99.3%), 塩酸(36.0%)は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は、蒸留水装置(GS200, ADVANTEC)により処理した蒸留水を使用して調製し、使用する直前に高純度窒素ガス(北九州日酸株式会社)を20分間バブリングすることにより脱酸素を行った。

### 5. 2. 2 積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜修飾 FTO 電極の作製

MnO<sub>2</sub> 薄膜の電解析出は、一般的な三電極式セル中でポテンショスタット/ガルバナスタット(SP-300, Bio Logic Science Instruments)を用いて行った。作用極としてフッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極(0.25 cm<sup>2</sup>), 対極として白金メッシュ板(30 mm×50 mm, Nilaco), 参照極として Ag/AgCl/sat. KCl 電極をそれぞれ使用した。前処理として、FTO ガラスはアセトンで脱脂した後、エタノール、蒸留水の順で10分間超音波洗浄した。白金メッシュ板については、塩酸、蒸留水の順で10分間超音波洗浄した。まず、50 mM NaCl を含む 2 mM MnSO<sub>4</sub> 水溶液を+1.0 V でアノード電解することで、FTO ガラス電極上に MnO<sub>2</sub> 薄膜を析出させた。このときの通過電気量は 200 mC cm<sup>-2</sup> に制御した。この電解条件によって、層間に Na<sup>+</sup> イオンを導入した積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜が形成される(Na|MnO<sub>2</sub>)<sup>9)</sup>。比較対象として、50 mM LiCl, KCl または CsCl を含む 2 mM MnSO<sub>4</sub> 水溶液を同様にしてアノード電解することで、層間に Li<sup>+</sup> イオン, K<sup>+</sup> イオン, または Cs<sup>+</sup> イオンを導入した積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜(Li|MnO<sub>2</sub>, K|MnO<sub>2</sub>, Cs|MnO<sub>2</sub>)修飾 FTO 電極を作製した。Mg<sup>2+</sup> イオンを導入した積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜(Mg|MnO<sub>2</sub>)は次の方法によって作製した。50 mM セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTA<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)を含む 2 mM MnSO<sub>4</sub> 水溶液を+1.0 V でアノード電解することで、層間に CTA<sup>+</sup> イオンを導入した積層 MnO<sub>2</sub> 薄



膜(CTA|MnO<sub>2</sub>)を FTO 電極上に析出させた。このときの電気通過量は 200 mC cm<sup>-2</sup>に制御した。続いて, CTA|MnO<sub>2</sub> 修飾 FTO 電極を 0.5 M MgCl<sub>2</sub> 水溶液に浸漬し, 層間の CTA<sup>+</sup>イオンと液相の Mg<sup>2+</sup>イオンを置換することで Mg|MnO<sub>2</sub>を得た。

### 5. 2. 3 積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜修飾 FTO 電極の熱処理

5. 2. 2 節で作製した薄膜修飾 FTO 電極をマッフル炉(KDF S70/S70G, DENKEN)中で熱処理した。熱処理は 100, 200, 300, 400, 500°Cの異なる温度で 2 h 行った。昇温速度は 10°C min<sup>-1</sup> である。以降, 各温度で熱処理した薄膜を Na|MnO<sub>2</sub>-100, -200, -300, -400, -500 として表記する。

### 5. 2. 4 構造解析

#### (1) X 線回折(XRD)測定

XRD パターンは, Cu-K<sub>α</sub>放射(40 kV, 40 mA, λ = 1.54051 Å)を備えた X 線回折計(Rigaku, Ultima IV)を用いて測定した。測定は, 1° min<sup>-1</sup> のスキャン速度で, 2~50°の 2θ 値域で行った。回折 X 線のピーク角度位置 θ と X 線波長 λ には, Bragg 条件によって次の関係式が成立する:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

ここで,  $d$  = 格子定数,  $\lambda$  = 特性 X 線の波長,  $\theta$  = Bragg 角である。

#### (2) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

SEM 観察は 10 kV で動作した Hitachi S-470Y 顕微鏡を用いて行った。試料表面のチャージアップを防ぐため, すべての試料に白金によるスパッタリングを行った。

### (3) X線光電子分光(XPS)測定

XPSは、Al K $\alpha$ (1468.6 eV)単色源(1805 V, 3 mA)を備えた分光計(K-Alpha, Thermo Scientific)を用いて測定した。ワイドレンジスペクトルおよびナローレンジスペクトルは、50 eV のパスエネルギーで、チャンネル幅をそれぞれ 1.0 および 0.1 eV として測定した。結合エネルギー(BE)スケールは、C 1s ピークが 284.8 eV になるように補正した。

### 5. 2. 5 電気化学試験

電気化学試験はリニアスイープボルタンメトリーとクロノポテンショメトリーを行った。測定の直前に交流インピーダンス測定(100 mHz–10 kHz, 振幅幅 5 mV)を行い、溶液抵抗  $R_s$  を測定した。電気化学測定中はこの  $R_s$  をポテンショスタットによって自動補正した。以下で示される電位は、計算された  $iR$  補償に対して 85%分がフィードバックされた値に対応する。電解液には 0.5 M NaCl および 0.5 M NaClO<sub>4</sub> を使用した。

#### (1) リニアスイープボルタンメトリー

LSV は MnO<sub>2</sub> の疑似容量の寄与を小さくするために掃引速度 1 mV s<sup>-1</sup> で行った。また Tafel プロットは LSV の電流の立ち上がり部分から得た。

#### (2) クロノポテンショメトリー

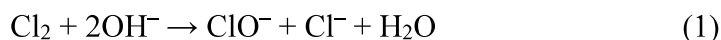
クロノポテンショメトリーは 0.5 M NaCl 水溶液中で 3, 5, 10 mA cm<sup>-2</sup> で行い、この間の OER のファラデー効率を 5. 2. 6 節に示す方法によって測定した。

## 5. 2. 6 酸素発生効率の測定

含 Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中における酸素発生効率は、次に示す改良型ヨウ素滴定法とオンラインガスクロマトグラフィーによって決定した。

### (1) UV-vis 分析を用いた改良型ヨウ素滴定法

ここでは既往研究で報告されているヨウ素滴定法<sup>2,3,10)</sup>を一部改良した方法を用いた。Cl<sub>2</sub>は水に対する溶解度が高く(3.26 g L<sup>-1</sup>)、水に溶解することで ClO<sup>-</sup>イオンを生成する(式 2)。ClO<sup>-</sup>イオンを含む水溶液に KI を添加すると I<sub>2</sub> が生成され、溶液が黄色に呈色する(式 3)。



一般的なヨウ素滴定法では、この I<sub>2</sub> を Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定することで水溶液中の Cl<sub>2</sub> 量を定量するが、本章では、I<sub>2</sub> の可視スペクトルから Cl<sub>2</sub> 濃度を決定した。

まず、0.5 M NaCl 水溶液中でクロノポテンシオメトリーを行い、40 C cm<sup>-2</sup> 電解した。電解後の溶液を一部採取し、これに KI を添加したのち可視スペクトルを測定した。得られた I<sub>2</sub> の可視スペクトルから、あらかじめ作成した検量線に基づいて発生 Cl<sub>2</sub> 量を定量し、以下の式を用いて CER のファラデー効率( $\epsilon_{\text{CER}}/\%$ )および OER のファラデー効率( $\epsilon_{\text{OER}}/\%$ )を決定した。

$$\epsilon_{\text{CER}} (\%) = [\text{Cl}_2]V / \{Q \times A / (n \times F)\} \times 100 \quad (3)$$

$$\epsilon_{\text{OER}} (\%) = 100 - \epsilon_{\text{CER}} \quad (4)$$

ここで、 $V$  は電解液の体積、 $Q$  は電解中の電気通過量(40 C cm<sup>-2</sup>)、 $A$  は電極幾何面積、 $n$  は反応電子数(CER の場合は  $n = 2$ )、 $F$  はファラデー定数(96485 C mol<sup>-1</sup>)である。

## (2) オンラインガスクロマトグラフィー

オンラインガスクロマトグラフィーでは、アノードとカソードで生成したガスを分けるため、アノード側セルとカソード側セルをガラスフィルターで隔てた H 型電解セルを使用した。アノードから生成したガスのみを GC のカラムへ導入し、電解によって発生した  $O_2$  をオンラインで検出した。キャリアガスには He ガスを用いた。測定前に、濃度既知の混合試料ガス(0.5 % vol.  $O_2$  in  $N_2$ )1 mL のクロマトグラムを取得し、 $O_2$  ピーク面積に対する 1 mL ガス中の  $O_2$  濃度をプロットすることで検量線を作成した。測定に際しては、電解液をあらかじめ He ガスで 1 h バブリングし、測定中は He ガスを電解液表面にパージし続けた。サンプルループ(容量 1 mL)内の He ガスの流速は  $70 \text{ mL min}^{-1}$  に保持した。また、電極表面の酸素気泡を取り除くために、試験中は溶液を常時攪拌した。

## 5. 3 結果と考察

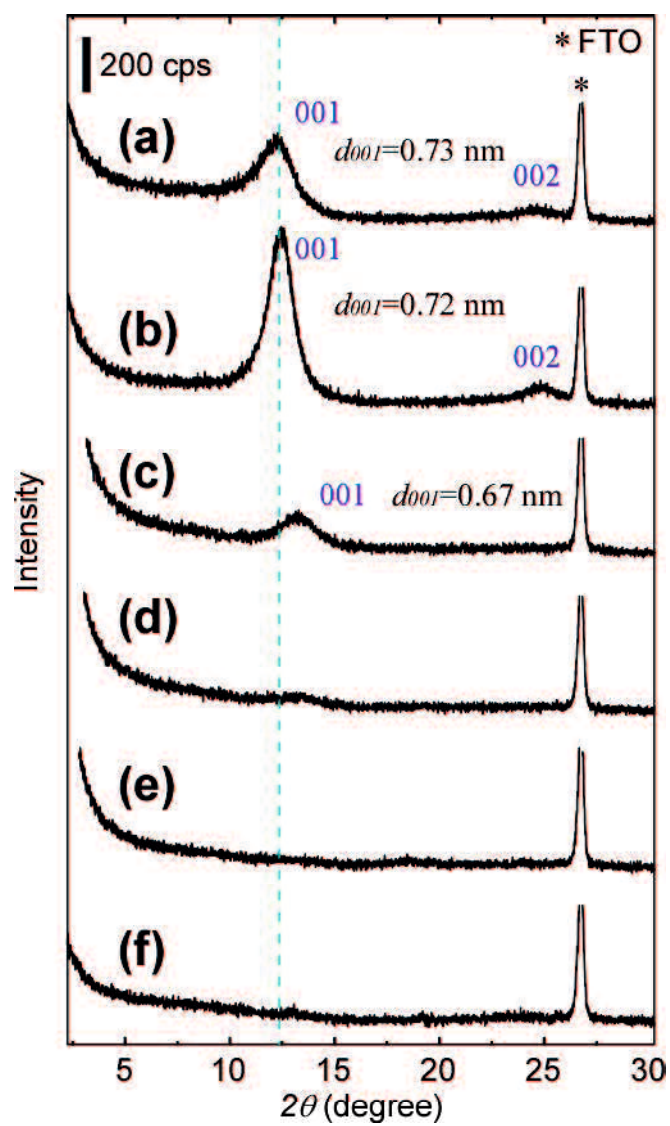
### 5. 3. 1 熱処理した積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜の構造解析

#### (1) XRD パターン

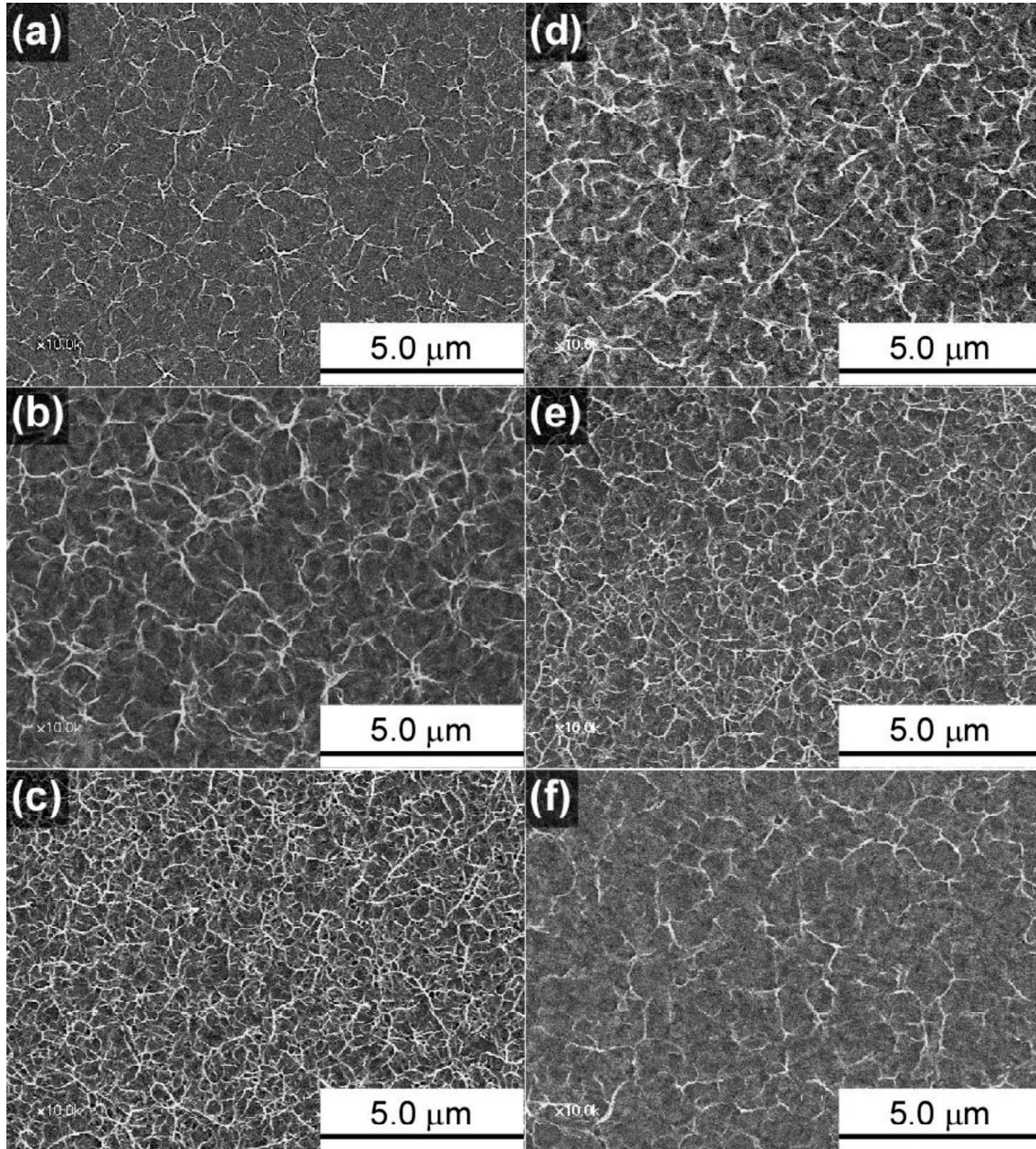
Figure 5-1 に析出直後の Na|MnO<sub>2</sub> 薄膜(a)および 100(b), 200(c), 300(d), 400(e)および 500°C(f)で熱処理した薄膜の XRD パターンを示す。析出直後の薄膜では、12.1°, 24.4°に等間隔の 2 つのピークが見られた。この等間隔の回折パターンは層構造に特有のものであり、それぞれ、積層 MnO<sub>2</sub> の 001 面の回折とその 2 次のピークに帰属される。001 面の格子定数  $d_{001}$  は積層 MnO<sub>2</sub> の層間距離に対応し、Bragg 式より、層間距離は 0.73 nm と見積もられた。この層間距離は、層間に一価の金属カチオン(ここでは、Na<sup>+</sup>イオン)と一層の水分子層を導入した birnessite 型 MnO<sub>2</sub> に帰属される<sup>11)</sup>。100°Cの熱処理ではピーク位置は変化していないが、200°Cの熱処理では、ピークは高角度側にシフトし、層間距離は 0.73 nm から 0.67 nm に収縮した。これは層間の水分子が除去されたためと考えられる<sup>12-14)</sup>。300°C以上の熱処理ではこのピークは完全に消失した。このとき新たな結晶相は現れていないことから、MnO<sub>2</sub> シートの積層周期性が崩れ、乱層構造に変化したと推察される。

#### (2) SEM 像

Figure 5-2 は析出直後の Na|MnO<sub>2</sub> 薄膜(a)および 100(b), 200(c), 300(d), 400(e)および 500°C(f)で熱処理した薄膜の SEM 像である。熱処理によるモルフォロジーの変化は見られなかった。



**Figure 5-1.** XRD patterns of electrodeposited films (a) before and (b-f) after heat-treatment at the indicated temperatures. b : 100°C, c : 200°C, d : 300°C, e : 400°C, f : 500°C.



**Figure 5-2.** SEM images of electrodeposited films (a) before and (b-f) after heat-treatment at the indicated temperatures. b : 100°C, c : 200°C, d : 300°C, e : 400°C, f : 500°C.

### (3) XPS

Figure 5-3 は析出直後の薄膜(a)および 100(b), 200(c), 300(d), 400(e), 500°C(f) で熱処理した薄膜の XPS である。Mn 3s スペクトルのダブルレットピークの分裂幅( $\Delta E_s$ )から, 5 式により, Mn の平均酸化状態(AOS)を見積もることができる<sup>15,16)</sup>。

$$\text{AOS} = 9.67 - 1.27\Delta E_s / \text{eV} \quad (5)$$

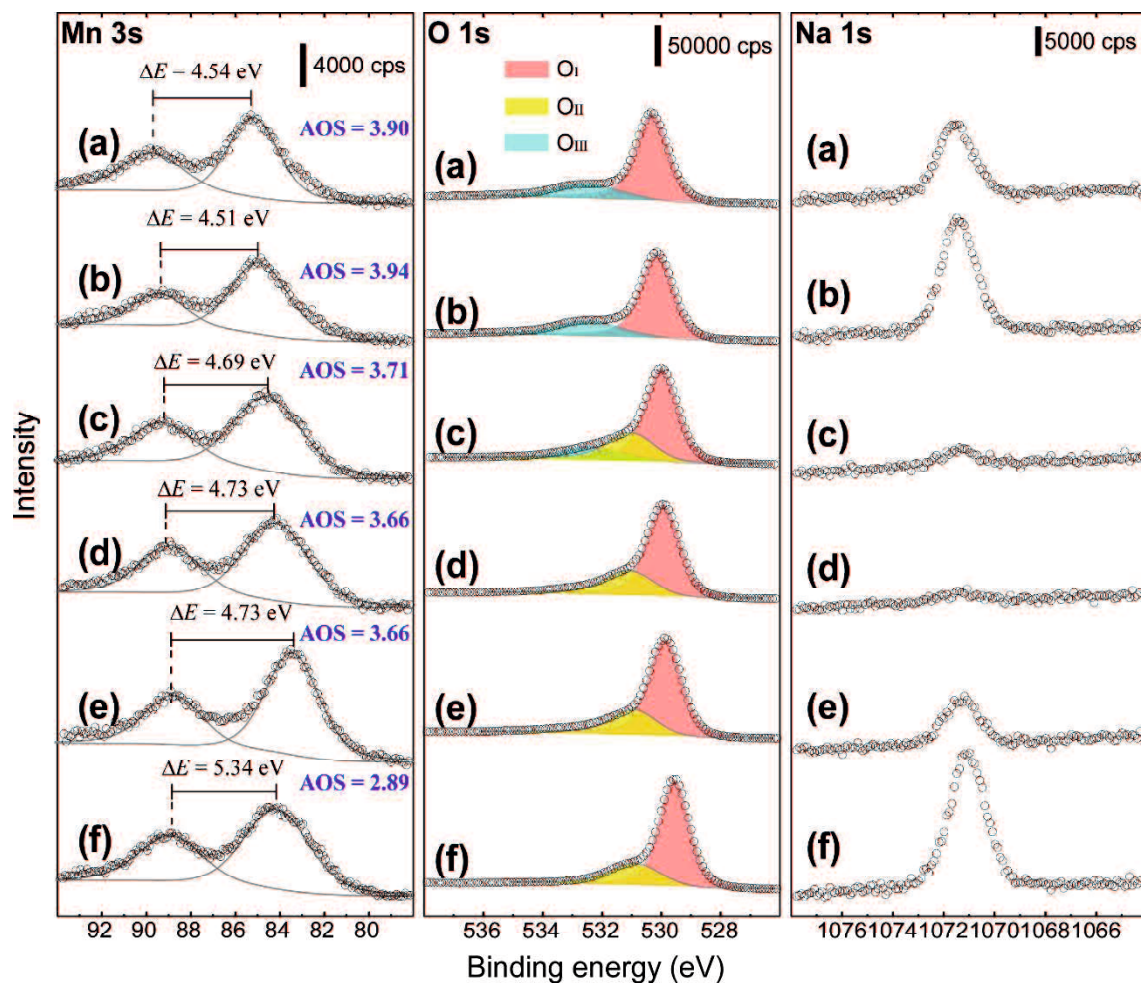
析出直後の薄膜および 100, 200, 300, 400 および 500°C で熱処理した薄膜の AOS はそれぞれ 3.90, 3.94, 3.71, 3.66, 3.66 および 2.89 と見積もられ, 熱処理によって MnO<sub>2</sub> が還元されたことが分かった。

Mn 酸化物の O 1s 領域のピークは一般的に, 低結合エネルギー側から, 格子酸素(O<sub>I</sub>, 529.3-530.0 eV), 水酸化物基(O<sub>II</sub>, 530.5 – 531.5 eV)および水分子(O<sub>III</sub>, 531.8 – 532.8 eV)の 3 つの成分で構成される<sup>17)</sup>。ここで, 酸素欠陥が生成した場合には, O<sub>II</sub> 領域において酸素欠陥に関連付けられるピークが出現する<sup>18,19)</sup>。析出直後および 100°C の熱処理では O 1s スペクトルに変化は見られなかったが, 200°C 以上では 531.0 eV に新たなピークが現れた。これは 200°C 以上の熱処理で酸素欠陥が生成したことを表しており, この結果は, 同じく 200°C 以上の熱処理での Mn の AOS の低下と一致する。Mn 酸化物における酸素欠陥の生成に関して, MnO<sub>6</sub> 八面体ユニット中の酸素が除去され, MnO<sub>5</sub> 四角錐が生成するメカニズムが提案されている<sup>20-22)</sup>。すなわち, Scheme 5-1 に示すように, MnO<sub>2</sub> シート骨格の MnO<sub>6</sub> 八面体ユニット中の酸素が欠陥して Mn<sup>4+</sup> に電子が移動し, MnO<sub>5</sub> 四角錐ユニットが増加したと考えられる。

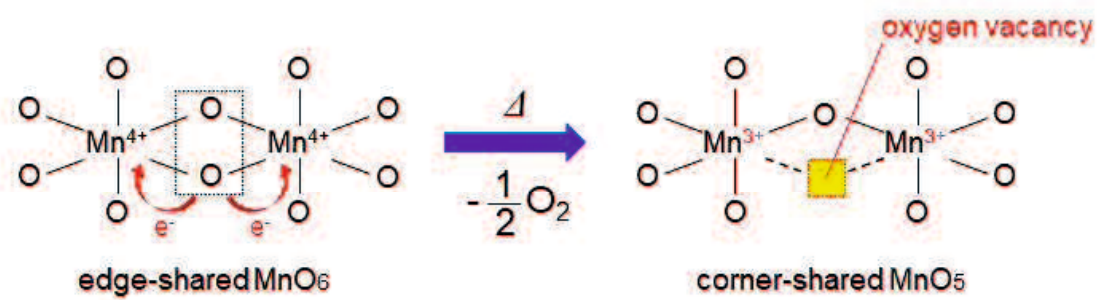
Na 1s 領域では, すべての薄膜において Na<sup>+</sup> イオンに由来するピークが観察された。これは層間における Na<sup>+</sup> イオンの存在を示しているが, このピークの大きさは熱処理温度によって異なっている。積層周期性の崩れた MnO<sub>2</sub> の層間カチオンと水分子の配置は, 通常の積層 MnO<sub>2</sub> の層間のそれとは異なり不均一であることが報告されている<sup>23)</sup>。また, XPS の定量分析では, 試料の分析領域の組成は



均一になっていることが前提である。これらのことから、Na 1s ピークの強度の変化は、薄膜内の Na<sup>+</sup>イオン含有量の増減を示しているのではなく、積層周期性の崩れた MnO<sub>2</sub> の層間における Na<sup>+</sup>イオン分布の不均一性を反映していると推察される。



**Figure 5-3.** XPS spectra of electrodeposited films (a) before and (b-f) after heat-treatment at the indicated temperature. b : 100°C, c : 200°C, d : 300°C, e : 400°C, f : 500°C.



**Scheme 5-1.** Schematic illustration for mechanism of producing oxygen vacancy.

### 5. 3. 2 熱処理した積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜の酸素発生特性

#### (1) 熱処理温度依存性

Figure 5-4a は 0.5 M NaClO<sub>4</sub> 水溶液中における Na|MnO<sub>2</sub>, Na|MnO<sub>2</sub>-100, -200, -300, -400 および Na|MnO<sub>2</sub>-500 の LSV である。ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンはこの電位領域では酸化されないため、ここで観察される電流は OER のみに由来する。Na|MnO<sub>2</sub> および Na|MnO<sub>2</sub>-100 の OER 電流は非常に小さい。この結果は、 $\delta$  型 MnO<sub>2</sub> が一般に OER 不活性であるという事実によく一致する<sup>24,25)</sup>。しかしながら、200°C 以上では OER 電流は増大した。XPS の結果より、200°C 以上で酸素欠陥に起因する Mn の AOS の低下が起こっていることから、この電流の増大は酸素欠陥の影響によるものと考えられる。酸素欠陥は、水の吸着・解離を促進し、OER を促進することが報告されている<sup>26-28)</sup>。熱処理によって MnO<sub>2</sub> シート骨格中に生じた酸素欠陥が、OER を促進したと理解される。OER 電流の増加は 200°C から 300°C の間で顕著であり、これは MnO<sub>2</sub> の積層周期性が崩れた温度と対応している。MnO<sub>2</sub> シートの積層周期性が崩れ、バルクの酸素欠陥が露出した結果、OER 電流が著しく高められたと考えられる。

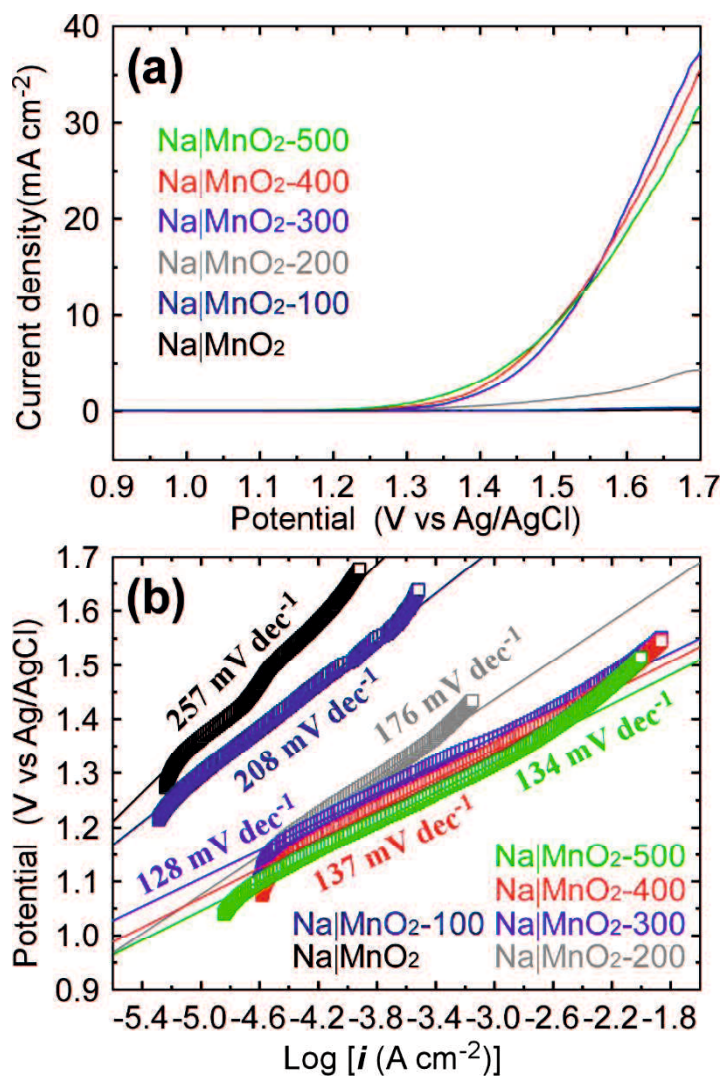
Figure 5-4b は Figure 5-4a に対応する Tafel プロットである。Tafel プロットにおける直線領域は電子移動律速条件における電流を反映する。Tafel 領域は熱処理温度に依存して高電流密度側にシフトしており、酸素欠陥が OER を促進したことが示唆される。多電子反応における Tafel 勾配は以下の式で算出される。

$$\frac{\partial \eta}{\partial \log i} = 2.303RT/\alpha F \quad (6)$$

$$\alpha = n_f/\nu + n_r\beta \quad (7)$$

$R$  は気体定数( = 8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>),  $T$  は温度,  $\alpha$  は移動係数,  $F$  はファラデー定数( = 96485 C mol<sup>-1</sup>)である。 $\alpha$  は 7 式で表され、その値は、律速段階より前の反応電子数( $n_f$ ), 全体の反応の中で起こる律速段階の回数( $\nu$ ), 律速段階における反応電子数( $n_r$ ), シンメトリーファクター( $\beta$ , 通常は 0.5)に依存する。Table 5-1 に

OER の各素反応<sup>29-31)</sup>が律速段階のときの Tafel 勾配の理論値を示す。顕著な OER 電流が観察された Na|MnO<sub>2</sub>-300, -400, -500 の Tafel 勾配は, 128 -137 mV dec<sup>-1</sup> であり, OER のファーストステップ(\* + H<sub>2</sub>O → \*OH + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>)が律速段階と示唆される。



**Figure 5-4.** (a) LSV curves of the indicated films modified on a FTO glass electrode that were measured at a scan rate of  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in  $0.5 \text{ M NaClO}_4$  solution and (b) the corresponding Tafel plots.

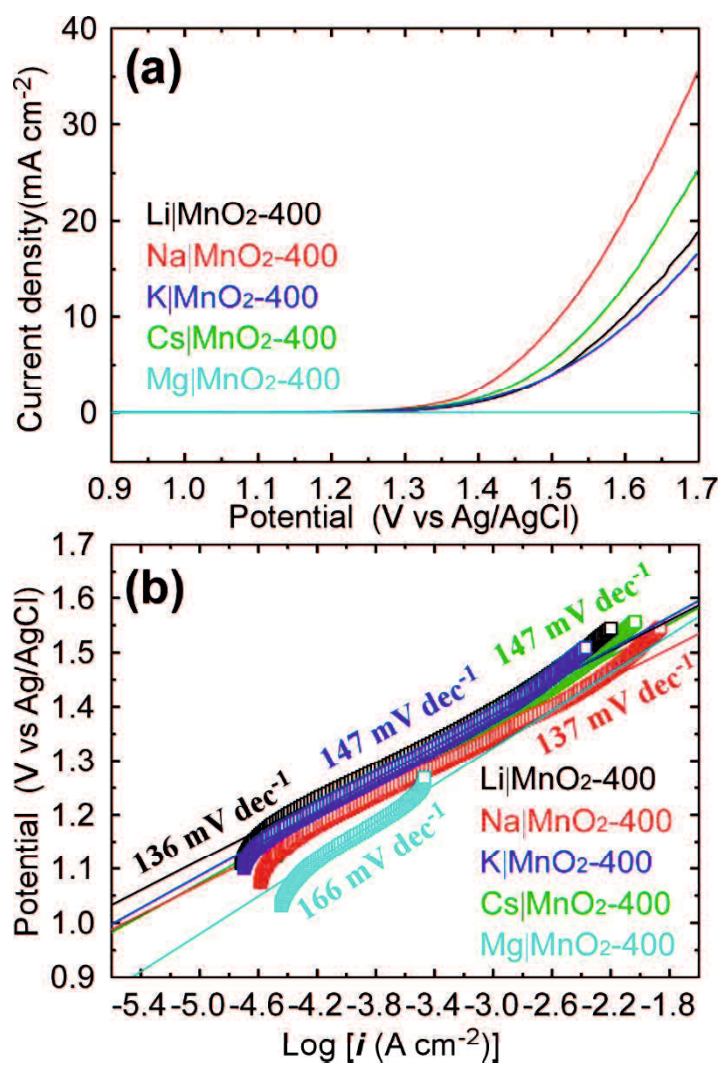
**Table 5-1.** Tafel slopes calculated from the parameters in eqs. 6 and 7 for elementary steps of OER.

<b>Elementary steps of OER</b>	$n_f$	$n_r$	$\alpha$	<b>Tafel slope / mV dec<sup>-1</sup></b>
$* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow *\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0	1	0.5	118
$*\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow *\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	1	0	1.0	59
$*\text{O}^- \rightarrow *\text{O} + \text{e}^-$	1	1	1.5	39
$*\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow *\text{OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	2	1	2.5	24
$*\text{OOH} \rightarrow * + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	3	1	3.5	17

## (2) 層間カチオン種依存性

400°Cで熱処理した、異なる層間カチオン(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)を含む積層MnO<sub>2</sub>薄膜(Li, Na, K, Cs, Mg|MnO<sub>2</sub>-400)のOER特性を調べた。Figure 5-5に各薄膜の0.5 M NaClO<sub>4</sub>水溶液中におけるLSV(a)と対応するTafelプロット(b)を示す。層間カチオン種によって異なるOER電流が得られた。これは層間カチオンが熱処理後のOER活性に影響を与えることを示唆しているが、このことは今後の研究でより詳細に調べられるだろう。Tafel勾配を比較すると、いずれも136-147 mV dec<sup>-1</sup>であり、有意な差は見られなかった。これは、これらの薄膜において同じ律速段階でOERが進行していることを示唆する。



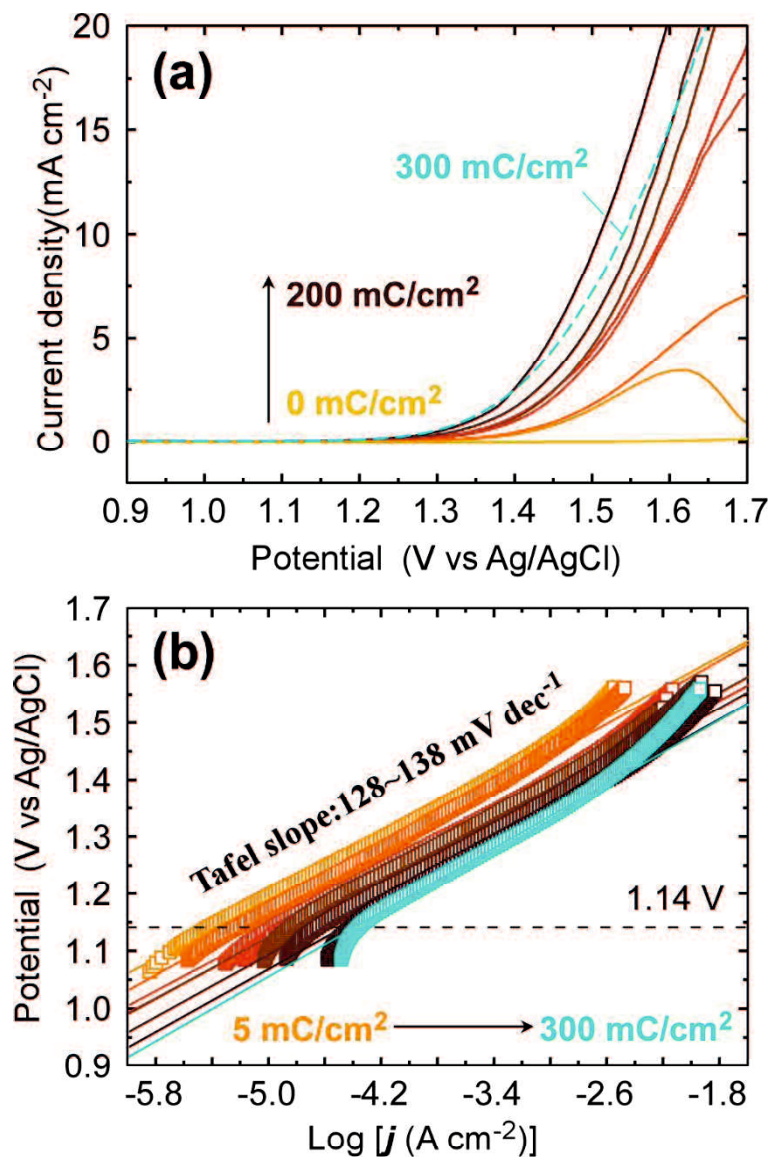


**Figure 5-5.** (a) LSV curves of the indicated films modified on a FTO glass electrode that were measured at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.5 M NaClO<sub>4</sub> solution and (b) the corresponding Tafel plots.

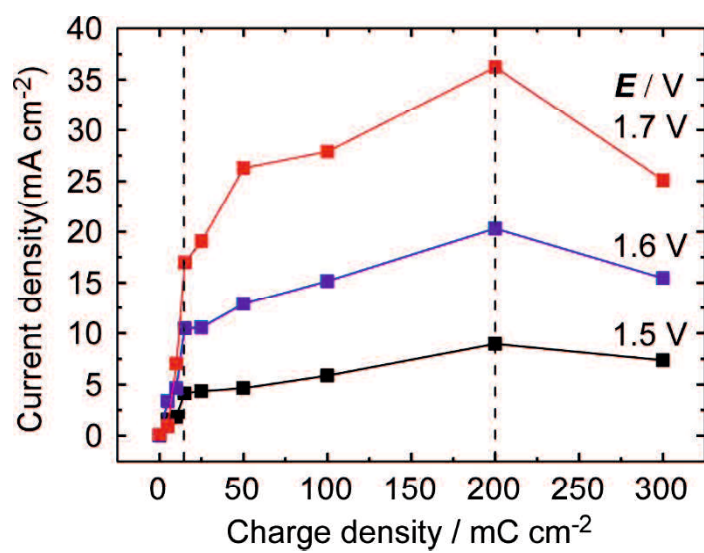
### (3) 析出量依存性

Figure 5-6 に、0.5 M NaClO<sub>4</sub> 水溶液中における Na|MnO<sub>2</sub>-400 の LSV(a)と対応する Tafel プロット(b)の析出量依存性を示す。ここでは MnO<sub>2</sub> の析出量を電析時の通過電気量で示しているが、電析時の通過電気量と MnO<sub>2</sub> の析出量に比例関係があることは既往研究においてすでに明らかにされている<sup>32)</sup>。0 mC cm<sup>-2</sup> とは、未修飾 FTO ガラスを 400°C で熱処理した電極を指す。図から明らかのように、FTO 基板自身に OER 活性はない。したがって、ここで観測される OER 電流は明らかに Na|MnO<sub>2</sub>-400 上での OER に由来する。析出量の増加に伴い、OER 電流は増加した。このとき、Figure 5-6b に示すように、各析出量における Tafel 勾配(128–139 mV dec<sup>-1</sup>)は変化していないことから、MnO<sub>2</sub> の析出量によって OER の律速段階は変化しないことが示唆される。同様の結果は多孔性 MnO<sub>2</sub> においても報告されている<sup>33)</sup>。一方、Tafel 領域に関しては析出量の増加に伴って高電流密度側へのシフトが見られた。これは交換電流密度( $i_0$ )の増加を意味しており、OER の活性サイトの増加を指し示している。

Figure 5-7 は、Figure 5-6a の高電位側(1.5, 1.6, 1.7 V)における電流値を MnO<sub>2</sub> の析出量に対してプロットしたものである。高電位側では Tafel プロットの直線領域から外れるため、ここで観察される電流は水の拡散の影響を受ける。析出量 0–15 mC cm<sup>-2</sup> の範囲において電流は著しく増大した。このことから、15 mC cm<sup>-2</sup> で FTO ガラスが MnO<sub>2</sub> によって完全に覆われたことが示唆される。200 mC cm<sup>-2</sup> 以上では電流は低下傾向に転じており、MnO<sub>2</sub> のバルク成分の増加によって水の拡散が阻害された可能性がある。



**Figure 5-6.** (a) LSV curves of Na|MnO<sub>2</sub>-400 electrodeposited at various delivered charges that were measured at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.5 M NaClO<sub>4</sub> solution and (b) the corresponding Tafel plots.

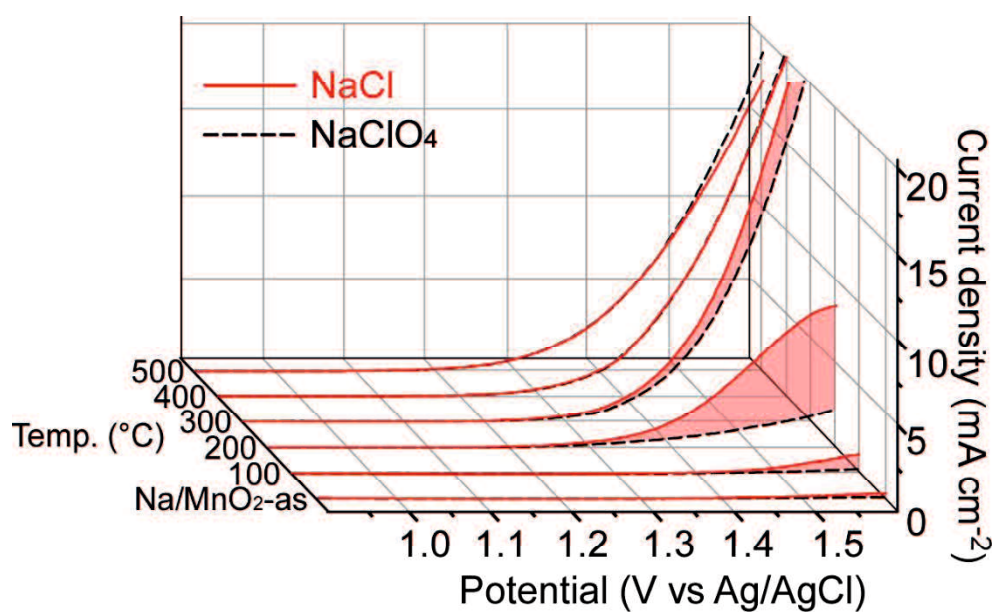


**Figure 5-7.** Plots of current densities at 1.5, 1.6, 1.7 V in the LSV of Na|MnO<sub>2</sub>-400 against delivered charge during electrodeposition.

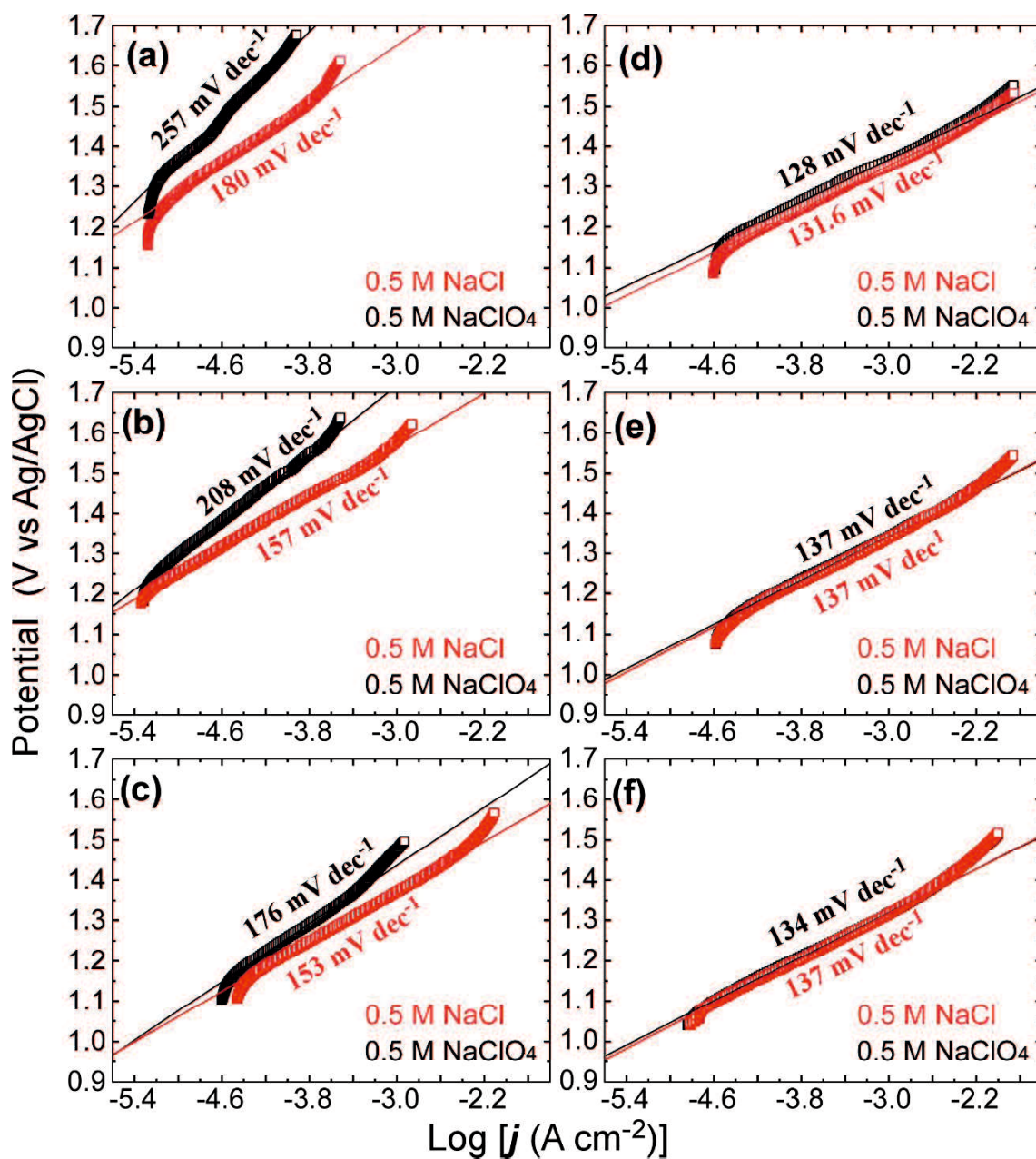
### 5. 3. 3 熱処理した積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜の酸素発生/塩素発生特性

#### (1) 熱処理温度依存性

Figure 5-8 は Cl<sup>-</sup>イオン存在下(0.5 M NaCl)および非存在下(0.5 M NaClO<sub>4</sub>)における Na|MnO<sub>2</sub>, Na|MnO<sub>2</sub>-100 ~ -500 の LSV である。Cl<sup>-</sup>イオン非存在下では OER 電流のみが観察されるが、Cl<sup>-</sup>イオン存在下では OER に加えて CER 電流も観察される。したがって、Cl<sup>-</sup>イオン存在下における電流から Cl<sup>-</sup>イオン非存在下での電流を差し引いた分が、CER 電流(薄赤色領域)に対応すると理解される。100°C および 200°C の熱処理(Na|MnO<sub>2</sub>-100, Na|MnO<sub>2</sub>-200)では CER 電流が高められたが、300°C 以上の熱処理(Na|MnO<sub>2</sub>-300, -400, -500)では、CER 電流は非常に小さくなり、その一方で OER 電流が増大した。Figure 5-9 は Figure 5-8 に対応する Tafel プロットである。Na|MnO<sub>2</sub>-300, -400, -500 では、Cl<sup>-</sup>イオン存在下と非存在下で Tafel 勾配に変化は見られなかった。この結果は、300°C 以上の熱処理において Na|MnO<sub>2</sub> に OER 選択性が発現したことを示唆する。



**Figure 5-8.** LSV curves of the indicated films before and after heat-treatment at the indicated temperature, that were measured at a scan rate of  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in 0.5 M solutions of NaClO<sub>4</sub> (black) and NaCl (red).



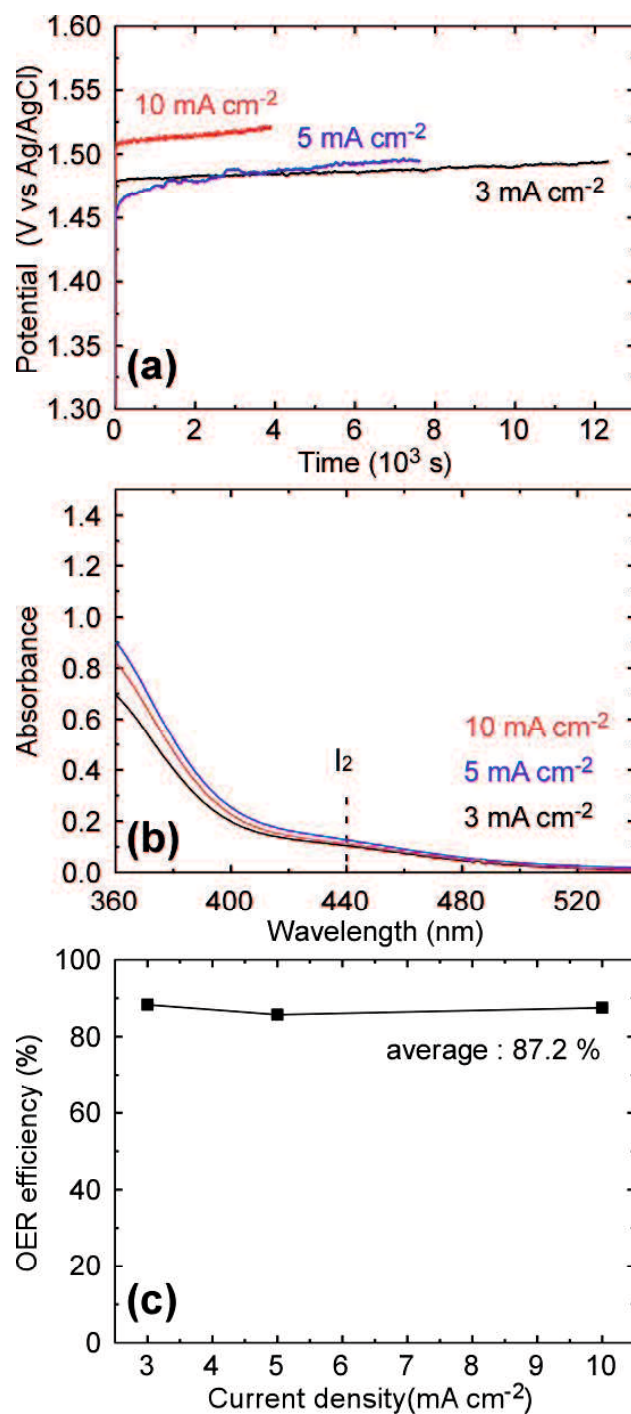
**Figure 5-9.** Tafel plots corresponding to LSVs of Figure 9. a : Na/MnO<sub>2</sub>, b : Na|MnO<sub>2</sub>-100, c : Na|MnO<sub>2</sub>-200, d : Na|MnO<sub>2</sub>-300, e : Na|MnO<sub>2</sub>-400, f : Na|MnO<sub>2</sub>-500.

## (2) 酸素発生効率

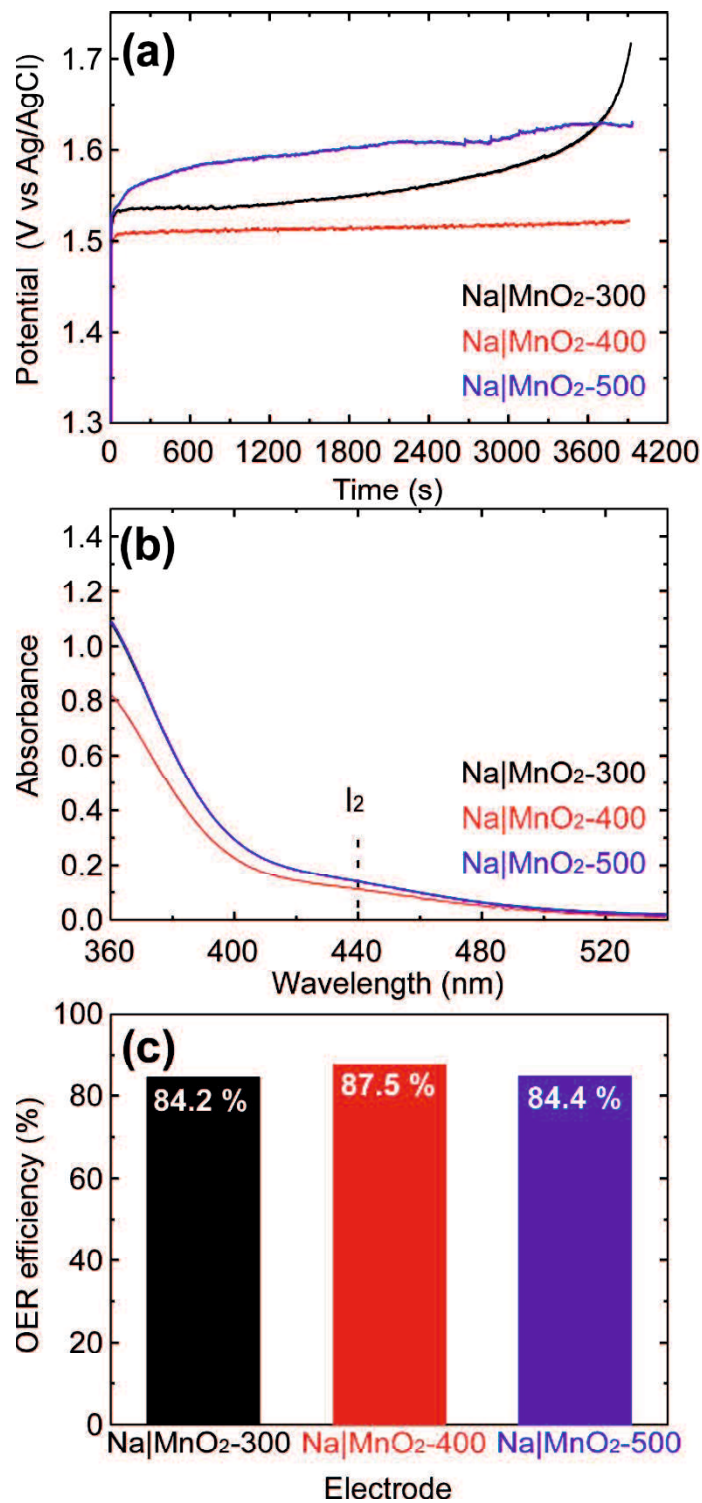
Figure 5-10a は、0.5 M NaCl 水溶液中における Na|MnO<sub>2</sub>-400 のクロノポテンシヨメトリーである。通過電気量はいずれも 40 C cm<sup>-2</sup> である。いずれの電流密度においても安定した電位を示した。Figure 5-10b はクロノポテンシヨメトリー後の電解液に KI を添加したときの可視スペクトルであり、この結果から各電流密度における OER のファラデー効率を求めた(Figure 5-10c)。いずれの電流密度においても高いファラデー効率を示しており、Na|MnO<sub>2</sub>-400 が含 Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中において OER 選択性を有することが実証された。

同様の実験によって、Na|MnO<sub>2</sub>-300 と Na|MnO<sub>2</sub>-500 の OER のファラデー効率を求めた。Figure 5-11 に、これらの電極を用いて行った 10 mA cm<sup>-2</sup> におけるクロノポテンシヨメトリー(a)、電解後の電解液に KI を添加したときの可視スペクトル(b)および OER のファラデー効率をまとめた棒グラフ(c)を示す。Na|MnO<sub>2</sub>-300 と Na|MnO<sub>2</sub>-500 も高い OER 効率を示しており、これらの結果は Figure 5-8 および 5-9 における LSV と Tafel プロットの結果とよく一致する。





**Figure 5-10.** (a) Chronopotentiometric curves at the indicated current densities, (b) visible spectra of the electrolytes with KI taken after electrolysis with a delivered charge of 40 C cm<sup>-2</sup> at the indicated current densities and (c) plots of the calculated OER efficiency against the current density.

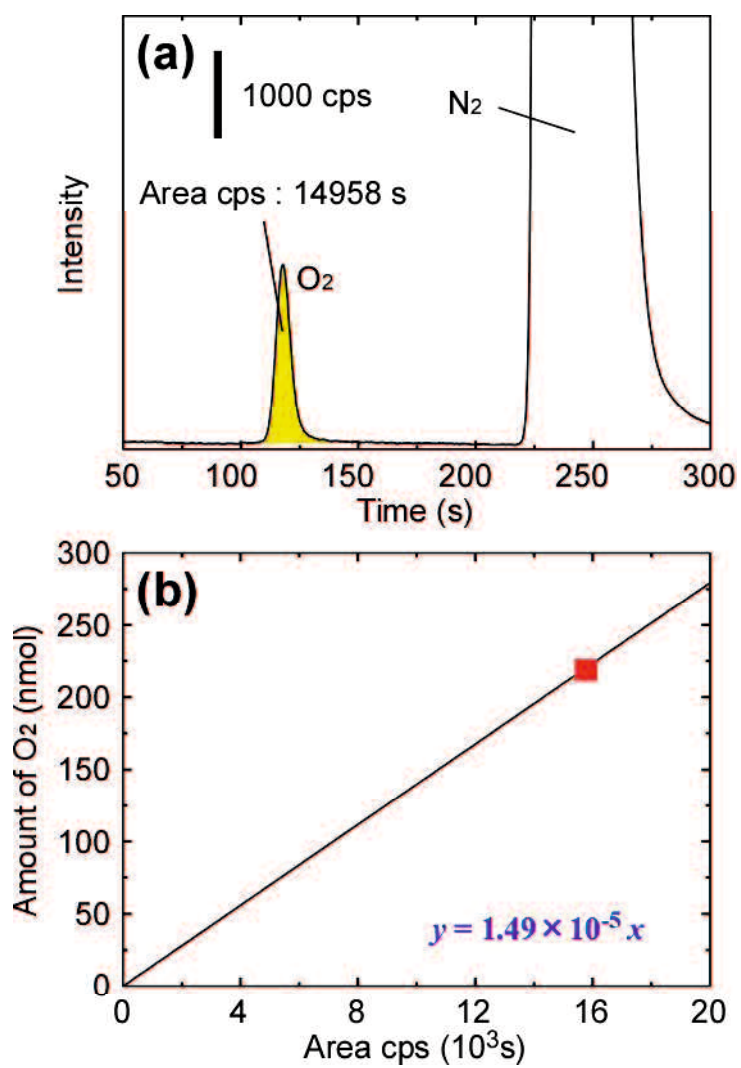


**Figure 5-11.** (a) Chronopotentiometric curves of the indicated electrodes at a constant current of  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b) visible spectra of the electrolytes with KI taken after electrolysis using the indicated electrodes with a delivered charge of  $40 \text{ C cm}^{-2}$  and (c) bar graphs of the calculated OER efficiencies of the indicated electrodes.

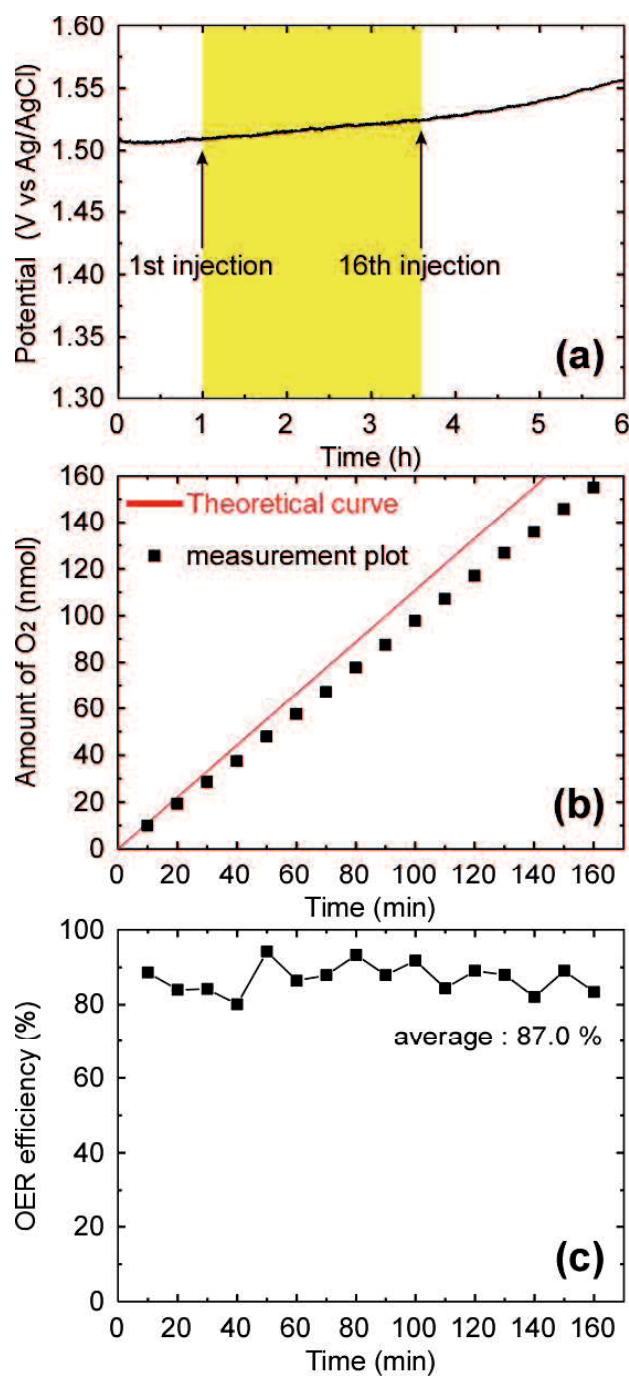
本章ではさらに、オンラインガスクロマトグラフィーによって OER のファラデー効率を O<sub>2</sub> の発生量から直接決定した。Figure 5-12a は濃度既知の混合試料ガス(0.5 % vol. O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>)1 mL 分のガスクロマトグラムである。このデータをもとに検量線を作成した(Figure 5-12b)。Figure 5-13a は Na|MnO<sub>2</sub>-400 の 10 mA cm<sup>-2</sup> におけるクロノポテンシオメトリーである。ここで、サンプルループ中の O<sub>2</sub> 濃度を定常状態にするため、電解開始から 1 h 後に、アノードから発生したガスのインジェクションを開始した。インジェクションは 10 min 間隔で計 16 回行った。各インジェクションにおける O<sub>2</sub> ガスの発生量は、ガスクロマトグラムの O<sub>2</sub> のピーク面積から電解前の background 分を差し引くことで求めた(Figure 5-14)。Figure 5-13b は各時間における発生 O<sub>2</sub> 量の合計をプロットしたものである。赤で示した線は、OER のファラデー効率 100 % のときに対応する。発生 O<sub>2</sub> 量は時間に対して直線的に増加しており、Na|MnO<sub>2</sub>-400 が安定して O<sub>2</sub> を発生させていることが分かる。各インジェクションにおける OER のファラデー効率( $\epsilon_{\text{OER}} / \%$ )は以下の式で表される。

$$\epsilon_{\text{OER}} (\%) = (\text{発生 O}_2 \text{ の物質質量}) / \{I \times t \times 60 \times X / (n \times F \times t \times v)\} \times 100 \quad (8)$$

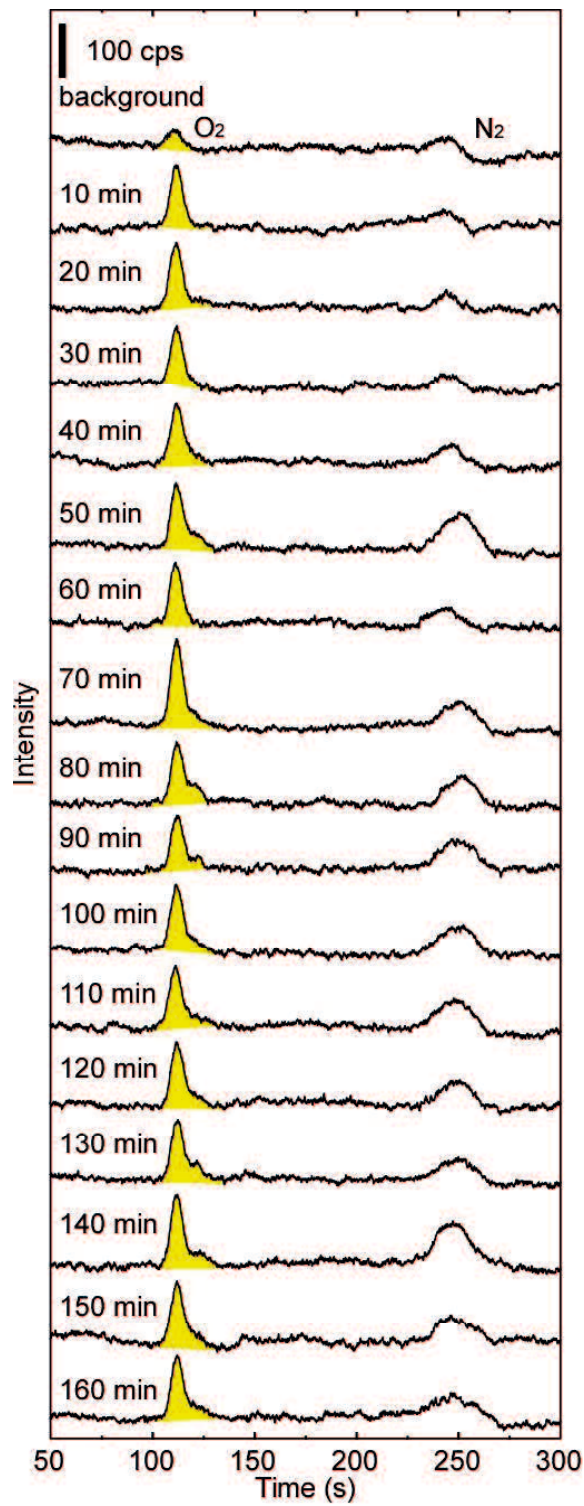
$I$  は印加電流密度(= 10 mA cm<sup>-2</sup>),  $t$  はインジェクション開始からの時間,  $X$  はインジェクション回数,  $n$  は OER に関与する反応電子数(= 4),  $F$  はファラデー定数(= 96485 C mol<sup>-1</sup>),  $v$  はサンプルループを通る He ガスの流速(= 70 mL min<sup>-1</sup>)である。Figure 14c に各時間における  $\epsilon_{\text{OER}}$  を示す。OER のファラデー効率の平均値は 87.0 % であり、この結果は改良型ヨウ素滴定法によって算出した OER のファラデー効率(Figure 5-10c)とよく一致する。オンラインガスクロマトグラフィーの測定結果から、電流の物質収支が OER と CER によって構成されていることが証明された。



**Figure 5-12.** (a) Gaschromatogram of 1 mL standard sample gas and (b) calibration curve obtained by plotting the amount of O<sub>2</sub> versus the area cps of O<sub>2</sub> peak in gaschromatogram.



**Figure 5-13.** (a) Chronopotentiometric curve of Na|MnO<sub>2</sub>-400 at a constant current of 10 mA cm<sup>-2</sup>, (b) plots of the amount of produced O<sub>2</sub> against time counted from the start of injection, and (c) plots of calculated OER efficiency against time counted from the start of injection.



**Figure 5-14.** Gaschromatgram for each injection.

### 5. 3. 4 試験後における電極の構造解析

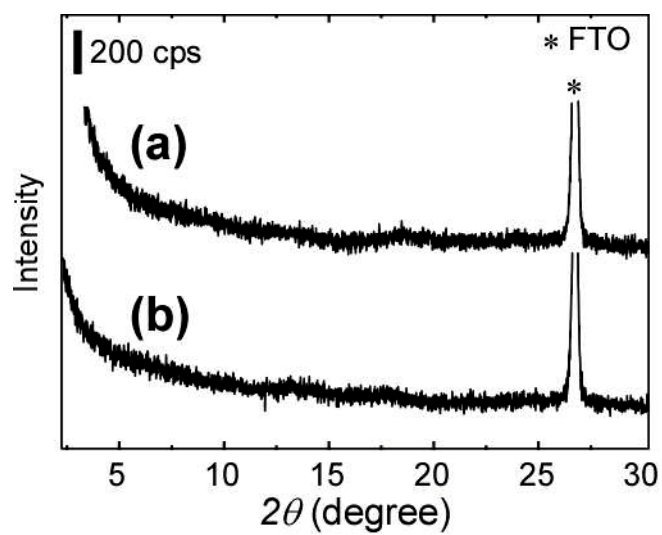
#### (1) XRD パターン

Figure 5-15 は 0.5 M NaCl 水溶液中における Na|MnO<sub>2</sub>-400 の LSV 前後(a,b)の XRD パターンである。LSV 前後で回折パターンに変化は見られず、電気化学試験前後でその構造は維持された。

#### (2) XPS

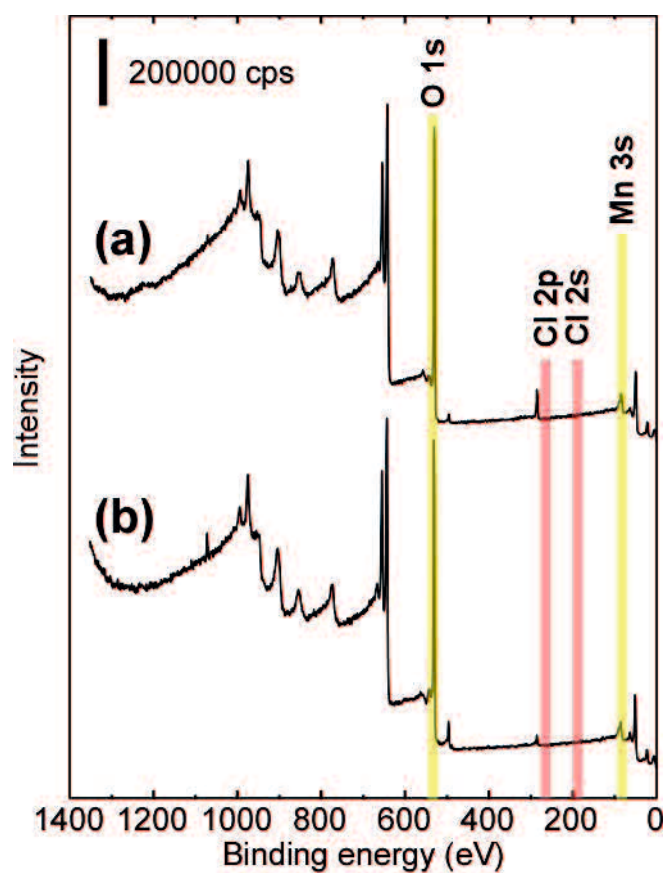
Figure 5-16 は 0.5 M NaCl 水溶液中における Na|MnO<sub>2</sub>-400 の LSV 前後のワイドレンジ XPS である。LSV 前後において、Cl に由来するピークは見られなかった。さらに、Figure 5-16 の Mn 3s(a)および O 1s(b)領域におけるナローレンジ XPS を Figure 5-17 に示す。分極後の Mn 3s ピークの分裂幅は 4.34 eV であり、このときの Mn の AOS は 4.20 と決定された。

Scheme 5-2 に OER および CER の反応機構を示す。OER の反応機構には 2 つの経路が存在する。\*O 種に OH<sup>-</sup>イオンが吸着して\*OOH 種を生成する経路(経路 I)と、\*O 種の再結合によって直接 O<sub>2</sub> が生成する経路(経路 II)である。ここで、\*O 種における OH<sup>-</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンの吸着エネルギーに相似関係があり、経路 I では OER と CER が競合することが報告されている<sup>34, 35)</sup>。この場合、速度論的に有利な CER の方が優勢となる。しかしながら、熱処理した Na|MnO<sub>2</sub> は確かに OER 選択性を有していた。また Figure 5-16 において Cl 由来のピークが見られなかったことは、O\*サイトで OH<sup>-</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンの吸着の競合が起らなかったことを示唆する。このことは同時に、Na|MnO<sub>2</sub> 上での OER が O\*の再結合で進行することを示唆しており、Zn-doped RuO<sub>2</sub> の選択的 OER についても同様の機構で説明されている<sup>5)</sup>。

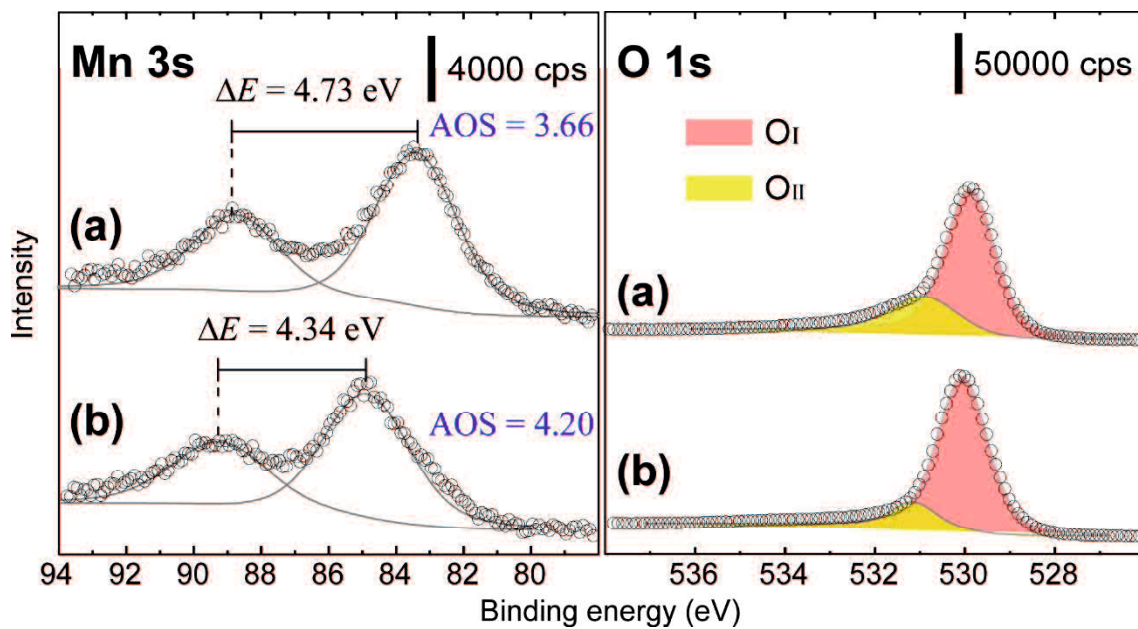


**Figure 5-15.** XRD patterns of Na|MnO<sub>2</sub>-400 (a) before and (b) after LSV in a 0.5 M NaCl solution.

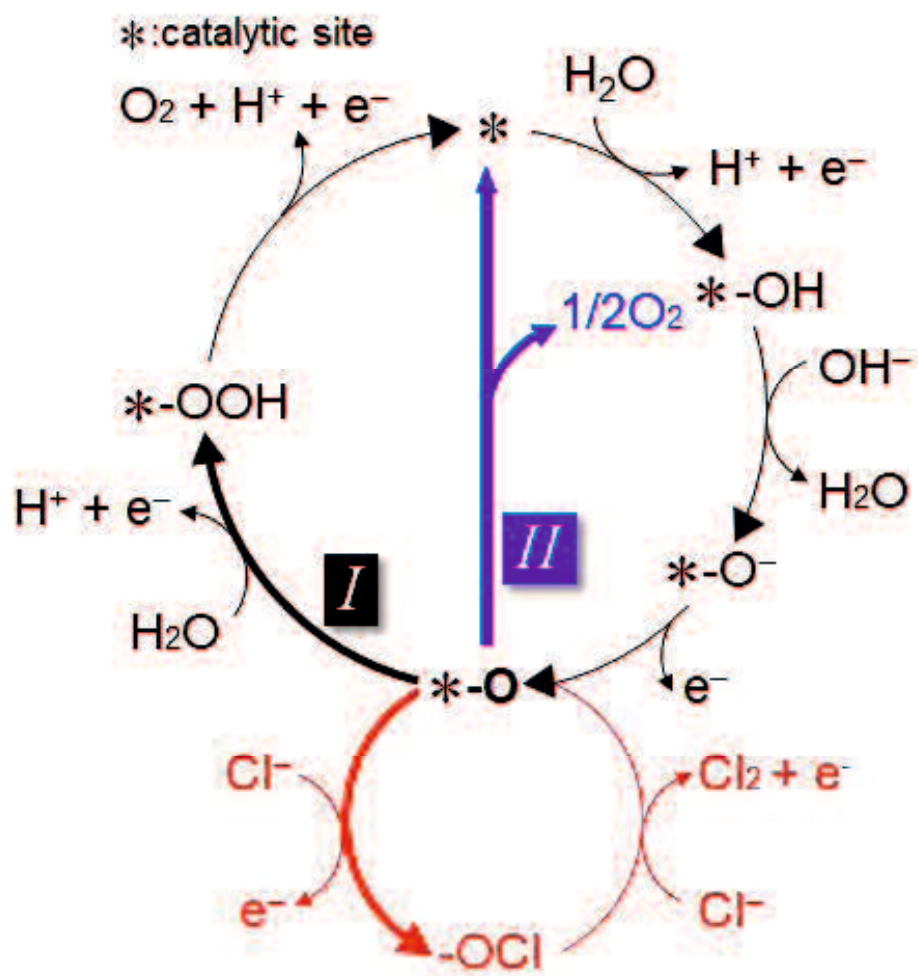




**Figure 5-16.** Wide-range XPS spectra of Na|MnO<sub>2</sub>-400 (a) before and (b) after LSV in a 0.5 M NaCl solution.



**Figure 5-17.** Narrow-range XPS spectra of Na|MnO<sub>2</sub>-400 (a) before and (b) after LSV in a 0.5 M NaCl solution.



**Scheme 5-2.** Schematic illustration for OER and CER mechanisms.

#### 5. 4 結言

1. 層間に  $\text{Na}^+$  イオンと一層の水分子層を含む積層  $\text{MnO}_2$  薄膜( $\text{Na}|\text{MnO}_2$ )を FTO ガラス電極上に修飾した。この  $\text{Na}|\text{MnO}_2$  修飾 FTO 電極を  $100\sim 500^\circ\text{C}$ 間の任意の温度で熱処理した。
2.  $300^\circ\text{C}$ 以上の熱処理では、XRD において層構造由来のピークが消失した。このとき他の結晶相に由来するピークが見られなかったことから、 $\text{MnO}_2$  の積層周期性が崩れ、乱層構造に変化したと推察される。
3.  $200^\circ\text{C}$ 以上の熱処理で Mn の平均酸化状態(AOS)が低下した。このことから熱処理によって  $\text{MnO}_2$  シート骨格に酸素欠陥が生成したことが示唆された。
4.  $200^\circ\text{C}$ での熱処理において、積層  $\text{MnO}_2$  の OER 活性が高められた。 $\text{MnO}_2$  シート骨格中に生じた酸素欠陥が OER を促進したと理解される。また、 $300^\circ\text{C}$ 以上の熱処理で OER 活性はさらに向上した。
5. オンラインガスクロマトグラフィーと改良型ヨウ素滴定法によって、 $300^\circ\text{C}$ 以上で熱処理した  $\text{Na}|\text{MnO}_2$  の OER のファラデー効率を決定した。ファラデー効率は 87 %と見積もられ、 $\text{Na}|\text{MnO}_2$  が  $\text{Cl}^-$  イオン存在下で選択的に OER を促進することが実証された。

## 5. 5 参考文献

1. J. E. Bennett, *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 401 (1980).
2. K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Hashimoto, *Electrochim. Acta*, **43**, 3303 (1998).
3. Z. Kato, J. Bhattarai, N. Kumagai, K. Izumiya, K. Hashimoto, *Appl. Sur. Sci.*, **257**, 8230 (2011).
4. J. G. Vos, T. A. Wezendonk, A. W. Jermiasse, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10270 (2018).
5. V. Petrykin, K. Macounova, J. Franc, O. Shlyakhtin, M. Klementova, S. Mukerjee, P. Krtil, *Chem. Mater.*, **23**, 200 (2011).
6. T. Keane, D. Nocera, *ACS Omega*, **4**, 12860 (2019).
7. P. Gayen, S. Saha, V. Ramani, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 3978 (2020).
8. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura, *Chem. Lett.*, **33**, 670(2004).
9. M. Nakayama, T. Kanaya, J. W. Lee, B. N. Popov, *J. Power Sources*, **179**, 361 (2008).
10. F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Gliech, P. Strasser, *ChemSusChem*, **9**, 1 (2016).
11. J. E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3447 (1999).
12. H. Xia, X. Zhu, J. Liu, Q. Liu, S. Lan, Q. Zhang, X. Liu, J. K. Seo, T. Chen, L. Gu, Y. S. Meng, *Nat. Commun.*, **9**, 1 (2018).
13. M. Eckert, W. Peters, J. F. Drillet, *Materials*, **11**, 2399 (2018).
14. J. H. Albering, in *Handbook of Battery Materials* (Wiley-VCH, 1999), pp. 85-112.
15. M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, *Chem. Mater.*, **14**, 3946 (2002).
16. E. Beyreuther, S. Grafstrom, L. M. Eng, *Phys. Rev. B*, **73**, 155425 (2006).
17. M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2246 (2000).
18. H. C. Genuino, Y. Meng, D. T. Horvath, C.-H. Kuo, M. S. Seraji, A. M. Morey, R. L. Joesten, S. L. Suib, *ChemCatChem*, **5**, 2306 (2013).

19. F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, *App. Sur. Sci.*, **195**, 236 (2002).
20. J. Kim, X. Yin, K.-C. Tsao, S. Fang, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14646 (2014).
21. F. Wang, Y. Q. Zhang, Y. Bai, W. Liu, H. R. Zhang, W. Y. Wang, S. K. Li, S. Ma, X. G. Zhao, J. R. Sun, Z. H. Wang, Z. J. Wang, Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 052403 (2016).
22. J. Wang, Y. Gao, D. Chen, J. Liu, Z. Zhang, Z. Shao, F. Ciucci, *ACS Catal.*, **8**, 364 (2018).
23. A. Bergmann, I. Zaharieva, H. Dau, P. Strasser, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2745 (2013).
24. Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S. Y. Chen, S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11452 (2014).
25. A. C. Thenuwara, S. L. Shumlas, N. H. Attanayake, Y. V. Aulin, I. G. McKendry, Q. Qiao, Y. Zhu, E. Zhu, E. Borguet, M. J. Zdilla, D. R. Strongin, *ACS Catal.*, **6**, 7739 (2016).
26. J. Kim, X. Yin, K. C. Tsao, S. Fang, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14646 (2014).
27. J. Bao, X. Zhang, B. Fan, J. Zhang, M. Zhou, W. Yang, X. Hu, H. Wang. B. Pan, Y. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7399 (2015).
28. W. Xu, F. Lyu, Y. Bai, A. Gao, J. Feng, Z. Gai, Y. Yin, *Nano Energy*, **43**, 110 (2018).
29. A. G. C. Kobussen, G. H. J. Broers, *J. Electroanal. Chem.*, **126**, 221 (1981).
30. J. Rossmeisl, A. Logadottir, J. K. Norskov, *Chem. Phys.*, **319**, 178 (2005).
31. R. L. Doyle, M. E. G. Lyons, *J. Electrochem. Soc.*, **160(2)**, H142 (2013).
32. M. Nakayama, S. Osa, S. Kaneshige, K. Komine, H. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2340 (2016).
33. M. Huynh, D. K. Bediako, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6002 (2014).
34. H. A. Hansen, I. C. Man, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 283 (2010).
35. K. S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11032 (2014).

## 第6章 熱分解法によって作製した二酸化マンガン(TD-MnO<sub>2</sub>)の選択的酸素発生触媒特性の評価および電気防食用アノードへの応用

### 6.1 緒言

これまで選択的 CER 触媒は多数報告されているが、選択的 OER 触媒についてはほとんど報告されていない。ここで言う選択的 OER 触媒とは、MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> のような二成分アノード<sup>1-3)</sup>とは異なり、含 Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中で、単一で選択的に OER を促進する触媒のことを指す。具体的には、Zn doped RuO<sub>2</sub><sup>4)</sup>、CoPi<sup>5)</sup>そして熱処理した Na|MnO<sub>2</sub>(第5章)が報告されている。最近では、エネルギーキャリアとしての水素需要の増加により海水電解に関する研究が増えてきた<sup>6-9)</sup>。さらに、計算化学からのアプローチによって OER/CER の選択性を議論する研究も進んでいる<sup>10-12)</sup>。このように、選択的 OER アノードの開発は近年急速に進みつつあるが、未だ実用化には至っておらず、長期特性や耐久性についてはまだほとんど情報がない。白金族系不溶性電極の台頭により工業用電極には高い耐久性が求められるようになっており、電気防食用アノードに関しても例外ではない。アノード材料の OER 選択性に加え、その耐久性も考慮した研究開発が必須である。

現在、多くの不溶性電極には基材として Ti が用いられている。これは Ti が物理的に堅牢かつ耐食性が高いためである。特に電気防食では自然環境での施工を要することから、電極の物理的・電気化学的耐久性は非常に重要である。

本研究では、第5章において、300℃以上での熱処理が MnO<sub>2</sub> の OER 活性と選択性を同時に引き出すことを見出した。そこで本章では、Mn 塩の熱分解によって MnO<sub>2</sub> を作製し、そのアノード特性を調べた。さらに、基材に Ti を用いた MnO<sub>2</sub> アノードを作製し、耐久性試験を行うことで、アノードとしての工業的な実用性を検証した。

## 6. 2 実験

### 6. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試薬は特級グレードであり、さらなる精製を行うことなくそのまま用いた。硝酸マンガン(II)六水和物 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98.0%), 塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ , 99.5%), 過塩素酸ナトリウム ( $\text{NaClO}_4$ , 96.0%) は関東化学株式会社から購入した。すべての電解液は、蒸留水装置によって 2 回蒸留した蒸留水を用いて調製した。また電解液の使用前には高純度窒素ガスを少なくとも 30 分間バブリングして脱酸素した。

### 6. 2. 2 TD- $\text{MnO}_2$ 修飾 FTO ガラスおよび Ti 電極の作製

FTO ガラス基板および Ti 基板の前処理は次のように行った。FTO ガラス( $2.8 \text{ cm}^2$ )については、アセトンとエタノールによる脱脂処理の後、 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  中で  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  で 120 s アノード電解した。この工程によって FTO 表面が親水化され、 $\text{MnO}_2$  前駆液が FTO 上に均一に広がりやすくなる。電解後、この FTO ガラス基板を蒸留水ですすぎ洗し、デシケータ内で少なくとも 24 h 乾燥させた。Ti 基板( $3.5 \text{ cm}^2$ )は、まず 400 番のエミリー紙で研磨し、続いて沸騰した 10% シュウ酸に 1 min 浸漬した。この操作によって Ti 基板の表面が親水化かつ粗面化され、析出物との密着性が良くなる。その後、Ti 基板を蒸留水ですすぎ洗いし、乾燥させることなく、すぐさま  $\text{MnO}_2$  の析出工程に移った。6 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を前処理した FTO ガラスおよび Ti 基板上にパスツールピペットで均一に塗布した。これを空気雰囲気中で、 $300 \sim 450^\circ\text{C}$  で 1 min 加熱し、 $\text{MnO}_2$  修飾 FTO ガラス(TD- $\text{MnO}_2/\text{FTO}$ )および  $\text{MnO}_2$  修飾 Ti(TD- $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ )電極を作製した。 $\text{MnO}_2$  の析出量はこの工程の繰り返し回数によってコントロールした。TD- $\text{MnO}_2/\text{FTO}$  では  $13 \text{ mg cm}^{-2}$ , TD- $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  では  $45 \text{ mg cm}^{-2}$  である。



### 6. 2. 3 電気化学試験

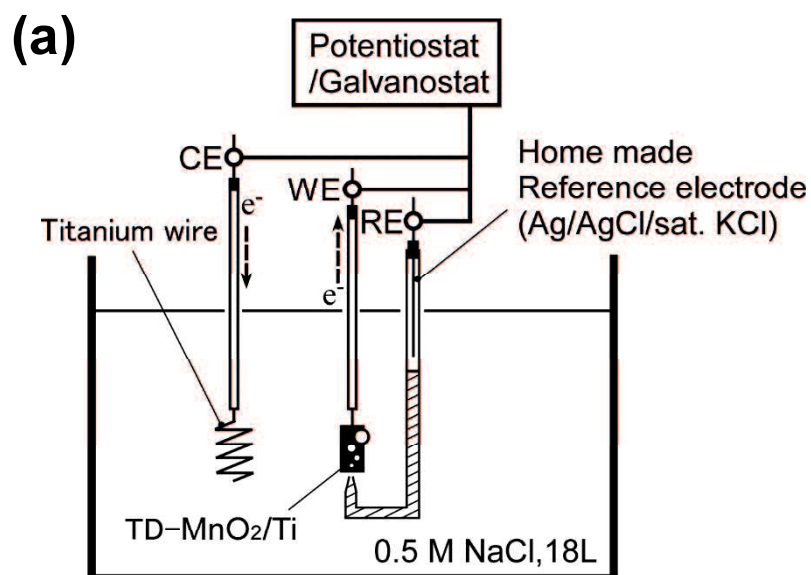
すべての電気化学試験はポテンシostat/ガルバノスタット(HZ-3000, Hokuto Denko)を用いて, 一般的な 3 電極セル中で行った。電解液には 0.5 M NaClO<sub>4</sub> および 0.5 M NaCl を用いた。0.5 M NaClO<sub>4</sub> と 0.5 M NaCl の pH はそれぞれ 6.8, 6.0 であったが, 0.5 M NaCl については 10 mM NaOH を数滴添加することで 0.5 M NaClO<sub>4</sub> と同じ pH に調整した。電解液の温度は 24.5~25.0°C の間に保持した。

#### (1) リニアスイープボルタンメトリー

LSV は, 0.5 M NaClO<sub>4</sub> および 0.5 M NaCl 中で, 掃引速度 1 mV s<sup>-1</sup> で測定した。作用極として TD-MnO<sub>2</sub>/FTO, TD-MnO<sub>2</sub>/Ti, 市販の IrO<sub>2</sub>/Ti (5 mg cm<sup>-2</sup>) と Pt めっき Ti 電極(膜厚 5 μm)を使用し, 対極として Pt/Ti ワイヤ, 参照極として Ag/AgCl/sat. KCl を使用した。溶液抵抗  $R_s$  は交流インピーダンス法 (1-100 kHz, ±10 mV) によって求められ, すべての LSV データに対して  $R_s$  補償を行った。EIS において, 高周波数側における位相差がゼロになったときのインピーダンスが  $R_s$  に対応する<sup>13)</sup>。FTO ガラスにおける  $R_s$  は 18~25 Ω, Ti では 1~5 Ω であった。 $R_s$  補償は,  $E = E_{\text{measured}} - IR_s$  によって計算できる。ここで,  $E_{\text{measured}}$  は測定中の電位,  $I$  は電流である。

#### (2) クロノポテンシメトリー

クロノポテンシメトリーにより, MnO<sub>2</sub>/Ti 電極の長期耐久性試験を行った。耐久性試験の試験セルを Figure 6-1 に示す。電解液は 18 L の 0.5 M NaCl である。作用極として TD-MnO<sub>2</sub>/Ti, 対極として Ti ワイヤ, 参照極としてホームメイド Ag/AgCl/sat.KCl を用いた。試験中は定期的に通電を止め, 後述の方法によって OER のファラデー効率を測定した。OER 効率測定後はすぐさま試験を再開した。



**Figure 6-1.** (a) Schematic diagram and (b) testing cells of a long term electrochemical durability test.

#### 6. 2. 4 酸素発生効率の測定

含 Cl<sup>-</sup>イオン水溶液中における OER のファラデー効率はヨウ素滴定法によって求めた<sup>2,14,15)</sup>。一般的な 3 電極セル中で、0.5 M NaCl(200 mL)中で 10 mA cm<sup>-2</sup>で 10 C の定電流電解を行った。電解後、電解液 50 mL をコニカルビーカーに分取し、これに 50 vol% CH<sub>3</sub>COOK 5 mL と水を加え、全量を 100 mL とした。続いて、この溶液に KI 1 g を加え、溶液が黄色に呈色したのを確認したところで、0.010 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による滴定を行った。滴定によって溶液の色が薄い黄色に変化したところで、10 g L<sup>-1</sup>でんぷん溶液を 1 mL 添加した。このとき、溶液の色は薄い黄色から濃い紫色に変化する。引き続き 0.010 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えてゆき、溶液の色が透明になったところを、滴定の終点とした。OER のファラデー効率( $\epsilon_{OER}$ )は次の式によって求められる。

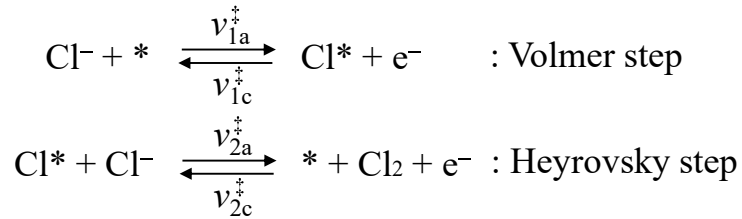
$$\epsilon_{OER}(\%) = 100 - \left( \frac{C_{Na_2S_2O_3} \times x / 1000 \times 0.5 \times V / V'}{Q / F \times 0.5} \times 100 \right) \quad (1)$$

ここで、 $C_{Na_2S_2O_3}$  は Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル濃度(0.010 M)、 $x$  は Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の滴定量[mL]、 $V$  は電解液量(200 mL)、 $V'$  は分取した電解液量(50 mL)、 $Q$  は通過電気量(10 C)、 $F$  はファラデー定数(96485 C mol<sup>-1</sup>)である。この式で求める OER のファラデー効率は、電解時の通過電気量がすべて OER/CER に使われることが前提となっているが、この前提条件が成立することは第 5 章のオンラインガスクロマトグラフィーにおいて確認済みである。

## 6. 3 結果と考察

### 6. 3. 1 被覆率を考慮した CER の理論的 Tafel 勾配

Tafel プロットは電極反応の反応機構の解析において使用され、その勾配は反応の律速段階を反映する。白金族系触媒における CER の反応機構として、次に示す Volmer-Heyrovsky 機構が知られている<sup>16)</sup>。



ここで、\*は触媒サイト、Cl\*は触媒サイトへの Cl 吸着種を示す。白金や白金族系酸化物上での CER に関して、反応中間体である Cl\*が Tafel 勾配に影響を及ぼすことが報告されている<sup>17-19)</sup>。そこで、以降の節で Pt および IrO<sub>2</sub> 上での CER の速度論を議論するため、ここで反応中間体の被覆率( $\theta$ )を考慮した場合の理論的 Tafel 勾配を求める。導出は参考文献 21 における水素発生反応(HER)の Volmer-Heyrovsky 機構に基づいて行った。対象とする反応は異なっているが、反応機構が同じ Volmer-Heyrovsky タイプであるため、理論式としては CER も同じ形になる<sup>22)</sup>。以下、 $F$ はファラデー定数(96485 C mol<sup>-1</sup>),  $R$ は気体定数(8.314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>),  $[\text{Cl}^-]$ は Cl<sup>-</sup>イオンの濃度,  $\beta_i$ は*i*段階目の反応のシンメトリーファクターであり、通常は 0.5 である。

電流は律速段階の反応速度で決まるため、カソード電流の寄与を無視できるとすると、CER 電流は次の式で表される。

$$i_{\text{CER}} = nFv_{\text{rds}}^\ddagger \quad (2)$$

ここで、 $i_{\text{CER}}$ は CER 電流、 $n$ は反応電子数(=2),  $v_{\text{rds}}^\ddagger$ は律速段階における反応速度である。

—Volmer step が律速段階のとき—

ここでは  $v_{\text{rds}}^\ddagger = v_{1a}^\ddagger$  であり, Heyrovsky step の反応速度は十分に速く, 平衡状態に達している。 $i_{\text{CER}}$  は,

$$i_{\text{CER}} = 2Fv_{1a}^\ddagger \quad (3)$$

$v_{1a}^\ddagger$  は  $\text{Cl}^-$  の濃度  $[\text{Cl}^-]$  と吸着中間体の存在しないサイト  $(1-\theta)$  に依存するので,  $i_{\text{CER}}$  は次の式で表される。

$$i_{\text{CER}} = 2Fk_{1a,\text{eq}}^\ddagger [\text{Cl}^-](1-\theta) \cdot \exp\left(\frac{F\beta_1\eta}{RT}\right) \quad (4)$$

$k_{1a,\text{eq}}^\ddagger$  は平衡電位における Volmer step の電気化学的速度定数である。 $\eta$  は過電圧であり,  $\eta = E - E_{\text{eq}}$  である。ここで, 後続の Heyrovsky step は十分に速く, 生成した  $\text{Cl}^*$  はすぐさま消費されるため,  $\theta \approx 0$  として近似してよい<sup>20)</sup>。したがって,

$$i_{\text{CER}} = 2Fk_{1a,\text{eq}}^\ddagger [\text{Cl}^-] \cdot \exp\left(\frac{F\beta_1\eta}{RT}\right) \quad (5)$$

Tafel 勾配は,

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i}\right) = \frac{2.303RT}{F\beta_1} = 118 \text{ mV dec}^{-1} \quad (6)$$

このように, Volmer ステップが律速段階のときは, Tafel 勾配に  $\theta$  依存性はなく, 常に  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  である。

—Heyrovsky step が律速段階のとき—

Heyrovsky ステップが律速段階のときの電流は次の式で表される。

$$i_{\text{CER}} = 2F \cdot v_{2a}^\ddagger = 2F \cdot k_{2a,\text{eq}}^\ddagger [\text{Cl}^-] \theta \cdot \exp\left(\frac{F\beta_2\eta}{RT}\right) \quad (7)$$

この式において,  $\theta$  の値は Volmer ステップが平衡に達している条件から求められる。すなわち,  $v_{1a}^\ddagger = v_{1c}^\ddagger$  であるため,

$$k_{1a,\text{eq}}^\ddagger [\text{Cl}^-](1-\theta) \cdot \exp\left(\frac{F\beta_1\eta}{RT}\right) = k_{1c,\text{eq}}^\ddagger [\text{Cl}^-] \theta \cdot \exp\left(-\frac{F(1-\beta_1)\eta}{RT}\right) \quad (8)$$

ここで,  $k_{1a,\text{eq}}^\ddagger/k_{1c,\text{eq}}^\ddagger = K_1^\ddagger$  と定義すると,  $\theta$  は,

$$\theta = \frac{K_1^\ddagger [Cl^-] \exp(F\eta/RT)}{K_1^\ddagger [Cl^-] \exp(F\eta/RT) + 1} \quad (9)$$

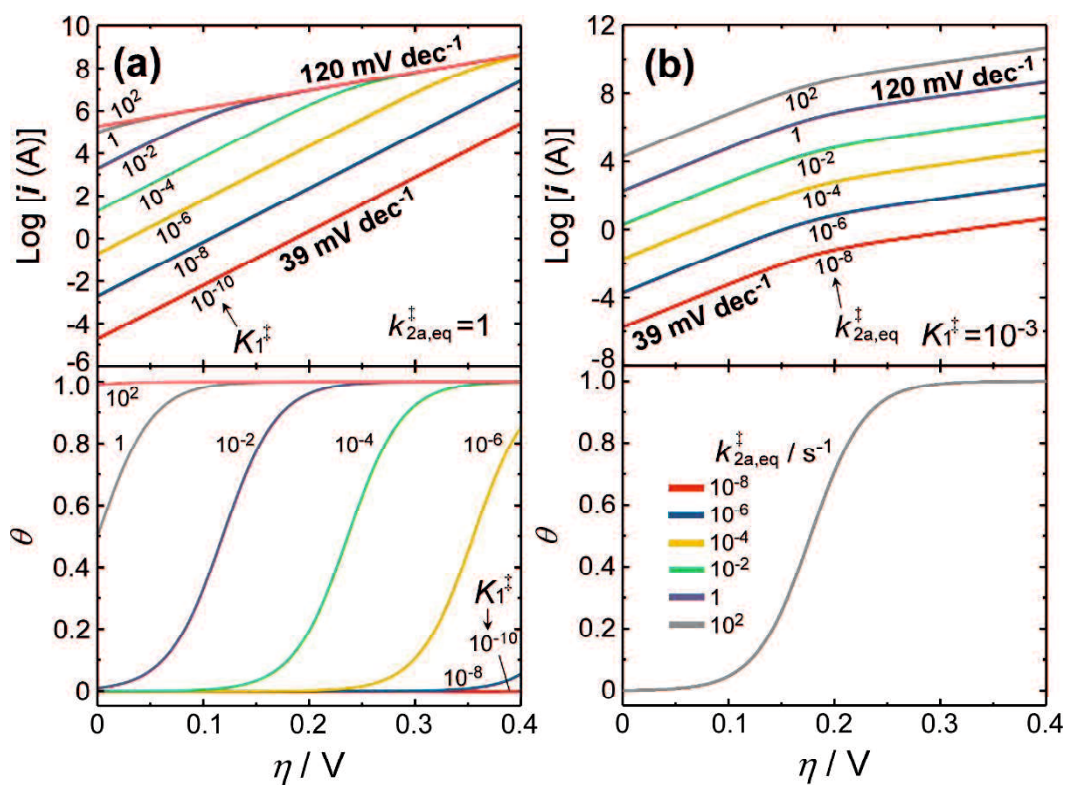
したがって、 $i_{CER}$  は次の式で表される。

$$i_{CER} = 2Fk_{2a,eq}^\ddagger [Cl^-] \left( \frac{K_1^\ddagger [Cl^-] \exp(F\eta/RT)}{K_1^\ddagger [Cl^-] \exp(F\eta/RT) + 1} \right) \cdot \exp\{F\beta_2\eta/RT\} \quad (10)$$

(10)式における未知定数は  $K_1^\ddagger$  と  $k_{2a,eq}^\ddagger$  である。文献 20 では、HER に関して  $K_1^\ddagger$ ,  $k_{2a,eq}^\ddagger$  は固定値を使用しているが、本研究の対象は CER であり、 $K_1^\ddagger$ ,  $k_{2a,eq}^\ddagger$  に HER の値を用いることはできない。しかしながら、CER の  $K_1^\ddagger$  と  $k_{2a,eq}^\ddagger$  として、一般に受け入れられている実験データはまだない。そこで、ここでは  $K_1^\ddagger$  と  $k_{2a,eq}^\ddagger$  の値にそれぞれ幅広い範囲の仮定値 ( $K_1^\ddagger = 10^{-10} \sim 10^2$ ,  $k_{2a,eq}^\ddagger = 10^{-8} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ ) を代入し、これらによって被覆率がどのように変化するか、そしてその Tafel 勾配にどのような影響が現れるかをシミュレーションによって確かめることとした。シミュレーション条件としては、 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $[Cl^-] = 1 \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\beta_2 = 0.5$  を用いた。

Figure 6-2a に  $\log i-\eta$  曲線および  $\theta-\eta$  曲線の  $K_1^\ddagger$  依存性のシミュレーション結果を示す。 $\log i-\eta$  曲線では、 $K_1^\ddagger$  が大きくなると  $i-\eta$  曲線は高電流側にシフトし、 $118 \text{ mV dec}^{-1}$  と  $39 \text{ mV dec}^{-1}$  の 2 種類の Tafel 勾配が現れた。 $\theta-\eta$  曲線に関しては、 $\theta$  は低過電圧側で小さく、高過電圧側で大きくなる傾向があり、 $K_1^\ddagger$  が小さくなると曲線全体が高過電圧側にシフトした。ここで、 $\theta$  と Tafel 勾配の関係を読み取ると、次のような対応関係が見られる。 $\theta \doteq 0$  のときに  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ ,  $\theta \doteq 1$  のときに  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  であり、 $K_1^\ddagger$  がどのような値をとってもこの対応関係が成立している。 $\theta$  の中間領域 ( $\theta = 0.2 \sim 0.8$ ) はちょうど Tafel 勾配が  $39 \text{ mV dec}^{-1}$  から  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  へ切り替わる過電圧領域に対応し、ここではもはや Tafel 勾配は見えない。一方、Figure 6-2b は  $k_{2a,eq}^\ddagger$  依存性のシミュレーション結果である。こちらでも  $K_1^\ddagger$  と同様に、 $k_{2a,eq}^\ddagger$  が大きくなるほど  $i-\eta$  曲線は高電流側にシフトしており、Tafel 勾配は  $39 \text{ mV dec}^{-1}$  と  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  の 2 種類が現れた。 $K_1^\ddagger$  依存性のときと異なるの

は、Tafel 勾配が切り替わる過電圧領域が 0.2 V 付近から動かない点である。 $\theta$ - $\eta$  曲線の方では、 $k_{2a,eq}^\ddagger$ によって曲線の形状は変化しない( $k_{2a,eq}^\ddagger$ 依存性がない)。ここで、 $\theta$ と Tafel 勾配の関係を読み取ると、 $\theta \doteq 0$  のときに  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ 、 $\theta \doteq 1$  のときに  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  であった。 $\theta$ の中間領域( $\theta=0.2\sim 0.8$ )はちょうど Tafel 勾配が  $39 \text{ mV dec}^{-1}$  から  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  へ切り替わる過電圧領域に対応し、ここでも Tafel 勾配は見えない。このように、 $K_1^\ddagger$ 依存性と  $k_{2a,eq}^\ddagger$ 依存性では同じ結果が得られた。 $\theta$ と Tafel 勾配の対応関係は、常に、 $\theta \doteq 0$  のときに  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ 、 $\theta \doteq 1$  のときに  $118 \text{ mV dec}^{-1}$  であり、 $K_1^\ddagger$ および  $k_{2a,eq}^\ddagger$ がどのような値をとってもこの対応関係は変わらない。したがって、Heyrovsky step が律速段階のときの理論的 Tafel 勾配は、 $40 \text{ mV dec}^{-1}(\theta \doteq 0)$ と  $118 \text{ mV dec}^{-1}(\theta \doteq 1)$ の 2 つのみを考えればよい。

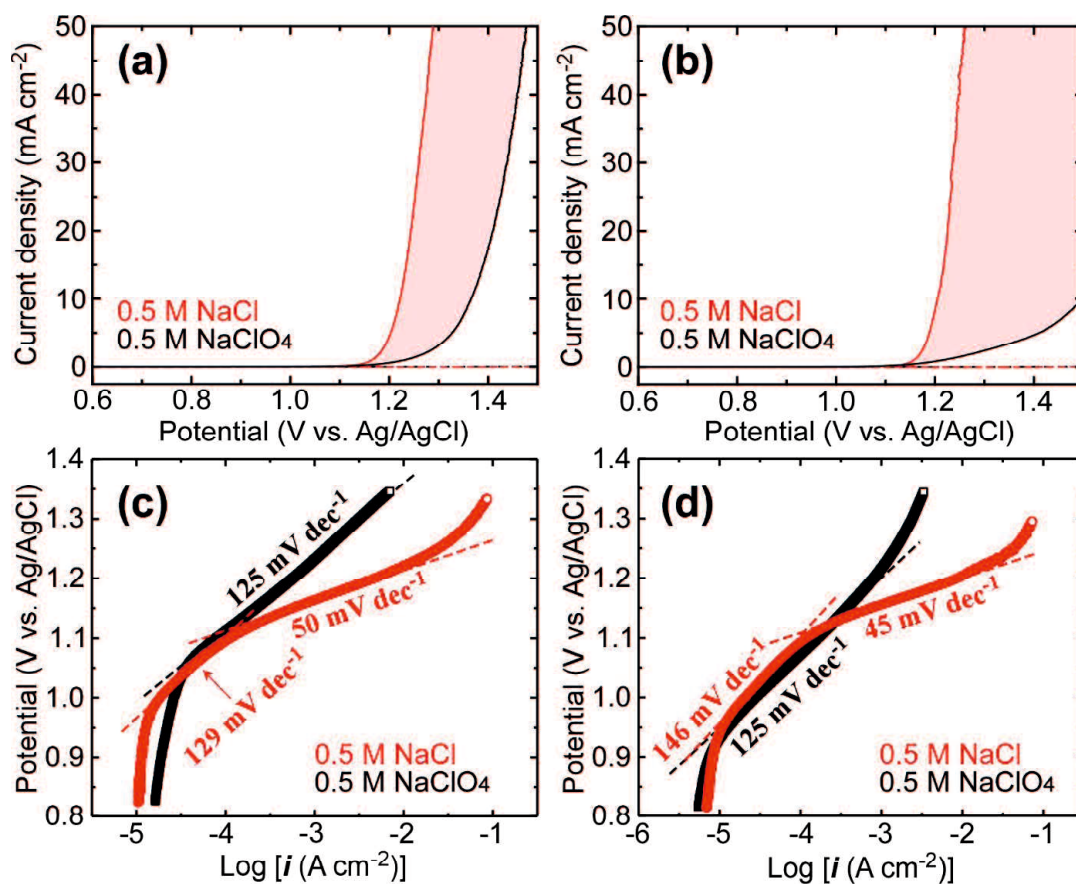


**Figure 6-2.** Effects of (a) quasi-equilibrium constant and (b) rate constant at equilibrium potential on simulated Tafel plots.



### 6. 3. 2 IrO<sub>2</sub>担持 Ti および Pt めっき Ti の酸素発生/塩素発生特性

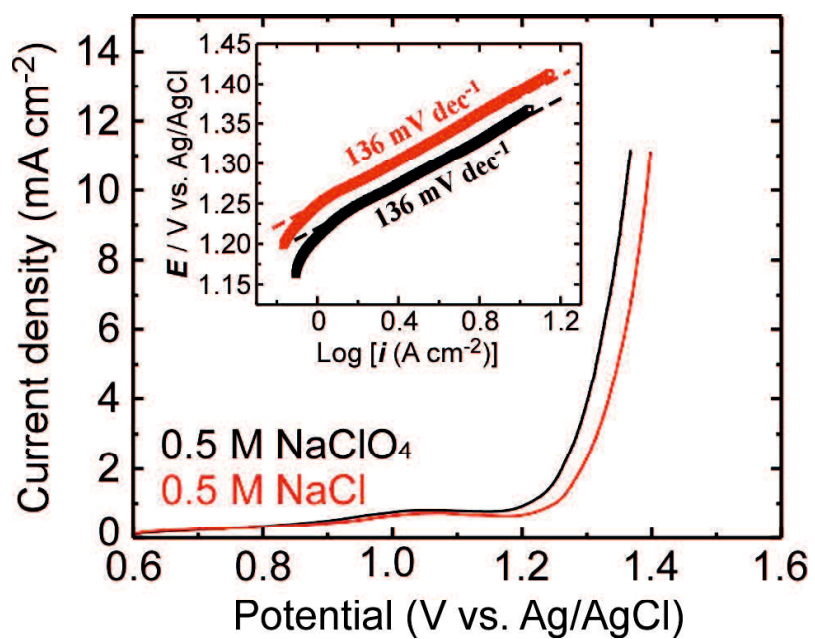
IrO<sub>2</sub>/Ti および Pt/Ti は、効率的に Cl<sub>2</sub> を生成するためのアノードとして工業的に使用されてきた電極である。本節では、まず一般的な IrO<sub>2</sub>/Ti および Pt/Ti の中性電解液中における OER/CER 特性を調べた。Figure 6-3 は 0.5 M NaCl および 0.5 M NaClO<sub>4</sub> 中における IrO<sub>2</sub>/Ti, Pt/Ti および未修飾 Ti 電極の LSV である。ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンはこれ以上酸化されないため、NaClO<sub>4</sub> 中では OER 電流のみが観測される。一方、0.5 M NaCl 中では OER と CER を足し合わせた電流が観測される。したがって、図中に示した薄赤色領域が CER 電流に対応すると理解される。図から明らかのように、Ti は OER/CER に対して不活性である。したがって、ここで観察された電流はすべて IrO<sub>2</sub> および Pt 上での OER/CER に由来する。IrO<sub>2</sub> と Pt のいずれも CER に対して高い活性を示した。Pt の方が大きな CER 電流を示しており、これは CER に対する高い選択性を示唆している。Figure 6-3c,d は Figure 6-3a,b に対応する Tafel プロットである。0.5M NaClO<sub>4</sub> 中における IrO<sub>2</sub> と Pt の Tafel 勾配は 125 mV dec<sup>-1</sup> であった。この勾配は、OER における素反応のファーストステップが律速段階のときに対応する。一方、0.5 M NaCl 中では、低電位側 (0.98–1.12 V) と高電位側 (1.12–1.20 V) で 2 つの Tafel 勾配が観察された。低電位側の Tafel 領域は 0.5 M NaClO<sub>4</sub> 中のそれとほぼ重なっており、これは明らかに OER の Tafel 勾配を反映している。NaClO<sub>4</sub> 中よりも勾配は僅かに大きくなっているが、これには Cl<sup>-</sup>の比較的強い特異吸着の影響が現れているかもしれない<sup>21)</sup>。一方、高電位側の Tafel 勾配は低電位側のそれよりも非常に小さい。LSV データにおいて、対応する電位領域で CER 電流が大きく増大していることから、この Tafel 勾配は明らかに CER を反映している。Pt では 45 mV dec<sup>-1</sup>, IrO<sub>2</sub> では 50 mV dec<sup>-1</sup> であり、これらの値は、Volmer–Heyrovsky 機構の Heyrovsky step ( $\theta \approx 0$ ) が律速段階であることを示唆する。なお、酸性電解液中では、IrO<sub>2</sub> の CER の Tafel 勾配はほぼ理論値どおりの値 (40 mV dec<sup>-1</sup>) が観察される<sup>22)</sup>。



**Figure 6-3.** (a and b) LSV curves and (c and d) the corresponding Tafel plots of (a and c) IrO<sub>2</sub>/Ti and (b and d) Pt/Ti that were taken 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.5 M solutions of NaClO<sub>4</sub> (black) and 0.5 M NaCl (red).

### 6. 3. 3 TD-MnO<sub>2</sub> 修飾 FTO ガラス電極の酸素発生/塩素発生特性

Figure 6-4 に 0.5 M NaClO<sub>4</sub> および 0.5 M NaCl 中における, 300°C で作製した TD-MnO<sub>2</sub> 修飾 FTO ガラス電極の LSV を示す。1.2 V 以上で電流が大きく増大した。FTO 自身に有意な OER/CER 活性はないため(第 4, 5 章参照), この電流が TD-MnO<sub>2</sub> 上での OER/CER に由来することは明らかである。ここで, 挿入図に示すように, Tafel 領域が現れる電位範囲が同じであること, そして NaClO<sub>4</sub> 中と NaCl 中で Tafel 勾配がほぼ一致することから, NaCl 中において選択的に OER が起こっていることが示唆される。



**Figure 6-4.** LSV curves and Tafel plots of the indicated TD-MnO<sub>2</sub>-300 modified FTO electrodes that were measured at a scan rate 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.5 M solutions of NaClO<sub>4</sub> (black) and NaCl (red).

### 6. 3. 4 TD-MnO<sub>2</sub> 修飾 Ti 電極の電気防食用アノード試験

#### (1) TD-MnO<sub>2</sub>/Ti 電極のアノード特性

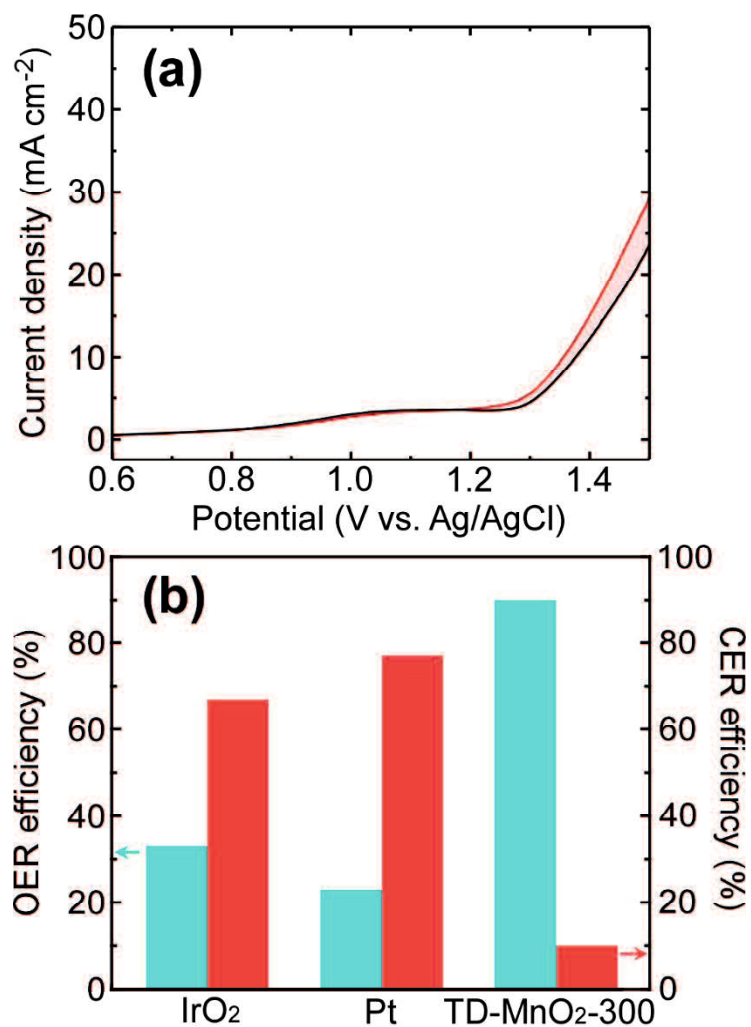
Figure 6-5a に TD-MnO<sub>2</sub>-300/Ti の 0.5 M NaCl および 0.5 M NaClO<sub>4</sub> 中における LSV を示す。高電流密度側において OER および CER に由来する電流が観察された、しかしながら、IrO<sub>2</sub>/Ti および Pt/Ti とは異なり、CER 電流は非常に小さい。この結果は、TD-MnO<sub>2</sub>-300 が選択的に OER を促進していることを示している。Figure 6-5b はヨウ素滴定分析によって測定された、10 mA cm<sup>-2</sup>における IrO<sub>2</sub>, Pt および TD-MnO<sub>2</sub>-300 の OER 効率および CER 効率である。IrO<sub>2</sub> と Pt は CER 効率の方が高く、明らかな CER 選択性を示した。Pt の方が CER 選択性は高いが、これは LSV の結果とよく一致する。一方、TD-MnO<sub>2</sub>-300 の OER 効率は 90% であり、IrO<sub>2</sub> と Pt よりも遥かに高い。

Figure 6-6 は、300–450°Cの異なる温度で作製した TD-MnO<sub>2</sub>/Ti 電極の 0.5 M NaCl 中での LSV(a)と、自然電位における交流インピーダンスから得られたナイキストプロット(b)である。熱分解温度が高くなるほど電流は低下した。ナイキストプロットにおいて、電荷移動抵抗( $R_{ct}$ )に由来する半円に温度依存性が見られたことから、LSV での電流の低下はこの抵抗の増大に起因していると考えられるが自然である。一般に、熱分解温度が高くなると粒子が凝集し表面積が低下するため、高温での熱分解によって MnO<sub>2</sub> の粒子同士が凝集し、イオン拡散が妨げられた結果、電流の低下が起こったと考えられる。したがって、TD-MnO<sub>2</sub> は 300°C で作製するのが合理的である。

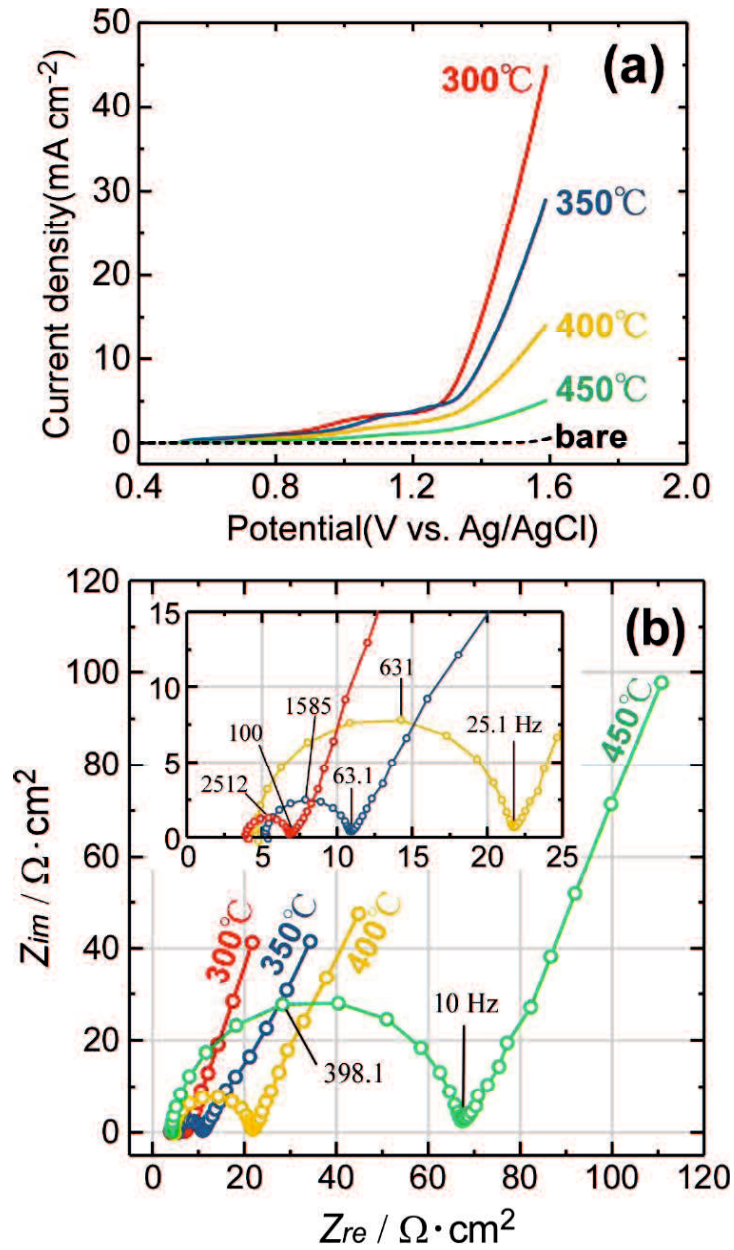
#### (2) 長期耐久性試験

Figure 6-7 に 10 mA cm<sup>-2</sup>での 0.5 M NaCl 中における TD-MnO<sub>2</sub>-300/Ti の耐久性試験結果を示す。電位は 1.6-1.7 V で安定しており、380 日以上経過しても不活性化しなかった。試験前の OER 効率が 90%であったのに対して 380 日後は 70% であり、まだ OER 選択性電極としての機能を維持していた。この結果は、TD-

MnO<sub>2</sub>-300/Ti 電極が選択的 OER 電極として工業的に利用可能であることを直接的に示している。

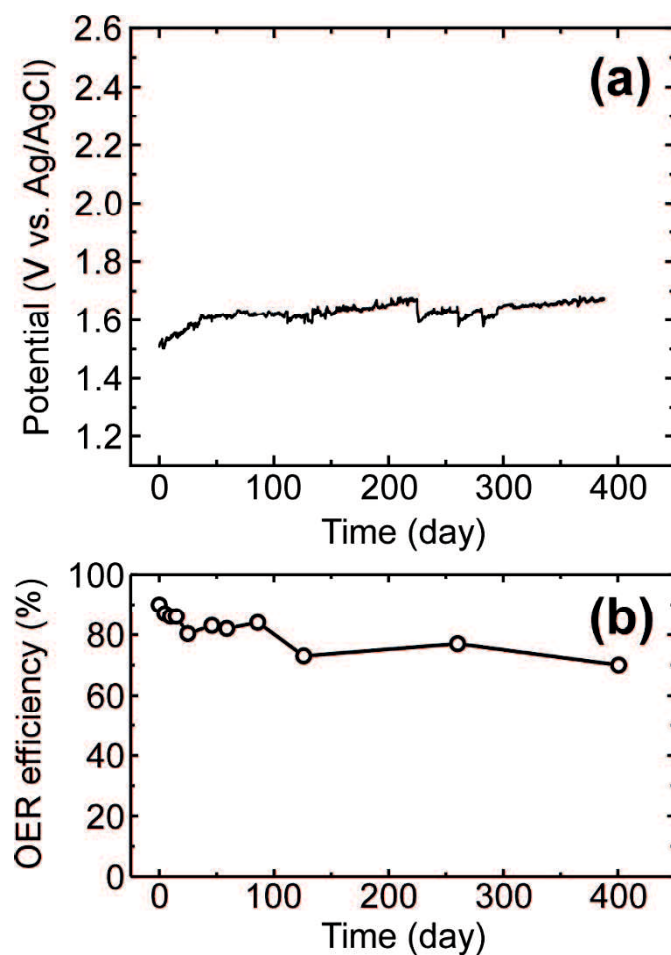


**Figure 6-5.** (a) LSV curves of TD-MnO<sub>2</sub>-300 modified Ti electrode that were measured at a scan rate 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.5 M solutions of NaClO<sub>4</sub> (black) and NaCl (red). (b) OER(blue) and CER(red) efficiencies observed on IrO<sub>2</sub>, Pt and TD-MnO<sub>2</sub>-300 modified Ti electrodes in 0.5 M NaCl solutions.



**Figure 6-6.** LSV curves (a) and Nyquist plots (b) of the TD-MnO<sub>2</sub> modified Ti electrodes prepared at the indicated temperatures that were measured at a scan rate 1 mV s<sup>-1</sup> in 0.5 M NaCl solution.





**Figure 6-7.** (a) Chronopotentiometric curve and (b) plots of the calculated OER efficiency against the testing time. The electrolysis was conducted in a solution of 0.5 M NaCl solution at a constant current density of  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

#### 6. 4 結言

1. FTO ガラスおよび Ti 基板上で  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を熱分解することで、 $\text{MnO}_2$  修飾電極(TD- $\text{MnO}_2/\text{FTO}$ , TD- $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ )を作製した。
2.  $\text{Cl}^-$ イオン存在下および非存在下での LSV の比較によって、Pt/Ti,  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  および TD- $\text{MnO}_2\text{-}300/\text{Ti}$  の OER/CER 活性を評価した。Pt と  $\text{IrO}_2$  は CER に対して高い選択性を示した。
3.  $\text{Cl}^-$ イオン存在下における OER のファラデー効率をヨウ素滴定法によって求めた。Pt と  $\text{IrO}_2$  はそれぞれ 23%, 33%であったのに対し、TD- $\text{MnO}_2$  は 90% の高い効率を示した。このことから TD- $\text{MnO}_2$  が選択的 OER 触媒であることが示された。
4. TD- $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  電極に対して  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  における耐久性試験を行った。380 日以上経過しても電極は不活性化しなかった。試験前の OER 効率が 90%であったのに対して 380 日後は 70%であり、まだ OER 選択性電極としての機能を維持していた。この結果から、TD- $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  電極が電気防食用アノードとして十分に実用性があることが明らかになった。

## 6. 5 参考文献

1. J. E. Bennet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 4, 401 (1980).
2. K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, K. Hashimoto, *Electrochim. Acta*, **43**, 21-22, 3303-3312(1998).
3. K. Fujimura, T. Matsui, K. Izumiya, N. Kumagai, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mater. Sci. Eng.*, **A267**, 254(1999).
4. V. Petrykin, K. Macounova, J. Franc, O. Shlyakhtin, M. Klementova, S. Mukerjee, P. Krtil, *Chem. Mater.*, **23**, 200 (2011).
5. T. P. Keane, D. G. Nocera, *ACS Omega*, **4**, 7, 12860(2019).
6. J. G. Vos, T. A. Wezendonk, A. W. Jeremiasse, T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10270(2018).
7. S.-H. Hsu, J. Miao, L. Zhang, J. Gao, H. Wang, H. Tao, S.-F. Hung, A. Vasileff, S. Z. Qiao, B. Liu, *Adv. Mater.*, **30**, 1707261(2018).
8. S. Dresp, F. Dionigi, M. Klingenhof, P. Strasser, *ACS Energy Lett.*, **4**, 933(2019).
9. Y. Kuang, M. J. Kenny, Y. Meng, W.-H. Hung, Y. Liu, J. E. Huang, R. Prasanna, P. Li, Y. Li, L. Wang, M.-C. Lin, M. D. McGehee, X. Sun, H. Dai, *PNAS*, **116**, 6624(2019).
10. Exner, K.S., Anton, J., Jacob, T., Over, H., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **53**, 11032(2014).
11. K. Exner, *ChemElectroChem*, **6**, 3401(2019).
12. K. Exner, *ChemElectroChem*, **11**, 32234(2019).
13. L. Trotochaud, J. K. Ranney, K. N. Williams, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 17253(2012).
14. H.K. Abdel-Aal, S.M. Sultan, I.A. Hussein, *Int. J. Hydrogen Energy*, **18**, 545 (1993).
15. F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Gliech, P. Strasser, *ChemSusChem*, **9**, 1(2016).
16. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **32**, 369 (1987).
17. B. E. Conway, G. Ping, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 923 (1990).

18. B. V. Tilak, B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **37**, 51 (1992).
19. E. J. M. O'Sullivan, E. J. Calvo in *Electrode Kinetics: Reactions vol. 27*, ed. by R. G. Compton (Elsevier, 1987), pp.330-333.
20. T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.*, **5**, 13801(2015).
21. G. A. Attard, A. Brew, K. Hunter, J. Sharman, E. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 13689 (2014).
22. V. Consonni, S. Trasatti, F. Pollak, W. E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.*, **228**, 393(1987).

## 第7章 総括

本研究では、電気防食の環境負荷を低減させるため、Cl<sup>-</sup>イオン存在下でも選択的に酸素を発生させる電気防食用アノードの開発に取り組んだ。各章において得られた知見を以下に示す。

**第1章**では、電気防食システムを概説するとともに、電気防食用アノードの歴史を展望した。電気防食用に開発されたアノードは無く、そのほとんどは食塩電解用電極、すなわち CER 活性な電極をそのまま用いているのが現状である。また、本章において選択的 OER に関する既往研究の情報を整理した。

**第2章**では、多電子反応に対する Butler-Volmer 式と Tafel 式を議論し、電気化学パラメータが及ぼす  $i$ - $E$  曲線への影響をシミュレーションした。材料の電気化学活性を高めるためには、化学反応に関する活性化エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  を低下させることが重要であることが分かった。また、 $i$ - $E$  曲線のシミュレーションから、シンメトリーファクター  $\beta$  も  $\Delta G^\ddagger$  と同様に材料の電気化学活性を決める因子であることが分かった。ただし、 $\Delta G^\ddagger$  はアノード活性とカソード活性を両方とも高めることができるのに対し、 $\beta$  はアノードかカソードどちらかの活性しか高めることができない。

**第3章**では、積層 MnO<sub>2</sub> 薄膜を修飾した IrO<sub>2</sub> アノードを作製し、その OER/CER 特性を調べた。その結果、層間に Mg<sup>2+</sup> イオンを導入した buserite 型 MnO<sub>2</sub>(Mg|MnO<sub>2</sub>) が IrO<sub>2</sub> の CER を効率的に抑制することが分かった。一方、層間に Na<sup>+</sup> イオンを導入した birnessite 型 MnO<sub>2</sub>(Na|MnO<sub>2</sub>) は Mg|MnO<sub>2</sub> ほど CER を抑制せず、amorphous MnO<sub>2</sub> に関しては CER の抑制機能はほとんどなかった。

**第4章**では、第3章で得た知見をもとに、Co をドーピングした Mg|MnO<sub>2</sub>(Mg|Co-MnO<sub>2</sub>) 修飾 Co(OH)<sub>2</sub> アノードを作製した。上層の Mg|Co-MnO<sub>2</sub> は、Cl<sup>-</sup> イオンを排除し、水と酸素を選択的に通過させる選択透過性を有することが明らかになった。ここで、Mg|Co-MnO<sub>2</sub> 自身に OER 活性はなく、下層の Co(OH)<sub>2</sub> が OER を

促進する。0.5M NaCl 水溶液中に OER のファラデー効率を測定したところ、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  単体では 5%であったが、 $\text{Mg}|\text{Co-MnO}_2$  を修飾した  $\text{Co}(\text{OH})_2$  では 79%にまで向上した。さらに、DFT 計算によって、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンは  $\text{Na}^+$  イオンに比べて  $\text{Cl}^-$  イオンに対する親和性が低いことが分かった。この結果によって、層間の  $\text{Mg}^{2+}$  イオンの機能が明らかにされた。

第 5 章では、層間に  $\text{Na}^+$  イオンを導入した積層  $\text{MnO}_2$  薄膜( $\text{Na}|\text{MnO}_2$ )を空気雰囲気中で熱処理し、熱処理前後の構造および OER/CER 特性を調べた。熱処理によって Mn の平均酸化状態が減少し、 $\text{MnO}_2$  シート骨格において酸素欠陥が生成した。この熱処理した  $\text{Na}|\text{MnO}_2$  は、析出直後に比べて著しく高い OER 活性を示し、酸素欠陥が OER を促進したことが示唆された。また、LSV およびオンラインガスクロマトグラフィーの結果から、 $300^\circ\text{C}$  以上で作製した  $\text{Na}|\text{MnO}_2$  が選択的 OER 特性を有することが実証された。

第 6 章では、第 5 章で得た知見をもとに、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  の熱分解法によって  $\text{MnO}_2$  を作製し、その OER/CER 特性を調べた。その結果、熱分解法によって作製した  $\text{MnO}_2(\text{TD-MnO}_2)$  も選択的に OER を促進することが分かった。さらに本章では、電気防食への応用を目指し、 $\text{TD-MnO}_2$  を修飾した Ti アノード( $\text{TD-MnO}_2/\text{Ti}$ )を作製し、その長期耐久性を調べた。 $\text{TD-MnO}_2/\text{Ti}$ (析出量  $45 \text{ mg cm}^{-2}$ )は 400 日経過後も安定した電位を示しており、酸素発生効率は 70%を維持していた(試験前:90%)。選択的 OER アノードに関してその長期耐久性を示したのは本研究が初であり、 $\text{TD-MnO}_2/\text{Ti}$  を電気防食用アノードとして適用できる可能性が示された。

本研究で開発したアノード材料と既往研究の比較を Table 7-1 に示す。本研究では、貴金属である Ir や Ru を使用することなく、既往研究に匹敵するか、あるいはそれ以上の性能を有する選択的 OER アノードの開発に成功した。

**Table 7-1.** Comparison of the selective OER anode performances in neutral electrolyte.

Anode material	Overpotential at 5 mA cm <sup>-2</sup> (mV)	Electrolyte	OER efficiency(%)	Reference
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	510	sat. NaCl	95	J. Bennet, <i>Int. Hydrog. Ener.</i> , <b>5</b> , 401 (1980).
$\gamma$ -Mn-W-O <sub>x</sub> /IrO <sub>2</sub>	710	0.5 M NaCl	91	K. Izumiya et al., <i>Electrochim. Acta</i> , <b>43</b> , 3303 (1998).
$\gamma$ -Mn-Mo-O <sub>x</sub> /IrO <sub>2</sub>	760	0.5 M NaCl	99	K. Fujimura et al., <i>Mater. Sci. Eng.</i> , <b>A267</b> , 254 (1999).
Nafion/IrO <sub>2</sub>	720	0.5 M NaCl	100	R. Balaji et al., <i>Electrochem. Commun.</i> , <b>11</b> , 1700 (2009).
Mg Co-MnO <sub>2</sub> /Co(OH) <sub>2</sub>	830	0.5 M NaCl	80	This study
CoP <sub>i</sub>	not achieved* <sup>1</sup>	0.5 M NaCl+buffer	97	T. Keane et al., <i>ACS Omega</i> , <b>4</b> , 12860 (2019).
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	450	0.6 M NaCl	68	P. Gayen et al., <i>ACS Appl. Energy Mater.</i> , <b>3</b> , 3978 (2020).
Na MnO <sub>2</sub>	820	0.5 M NaCl	87	This study
TD-MnO <sub>2</sub> (Ti substrate)	603	0.5 M NaCl	90	This study

\*1:730 mV at 0.5 mA cm<sup>-2</sup>

## 業績

### 学術論文

1. Hikaru Abe, Tamie Kobayakawa, Heishi Maruyama, Toru Wakabayashi and Masaharu Nakayama, “Thin Film Coating of Mg-Intercalated Layered MnO<sub>2</sub> to Suppress Chlorine Evolution at an IrO<sub>2</sub> Anode in Cathodic Protection”, *Electroanalysis*, **10**, 195 (2019).
2. Takuya Okada, Hikaru Abe, Ai Murakami, Tomohito Shimizu, Kenta Fujii, Toru Wakabayashi, Masaharu Nakayama, “A Bilayer Structure Composed of Mg|Co-MnO<sub>2</sub> Deposited on Co(OH)<sub>2</sub> Film to Realize Selective Oxygen Evolution from Chloride-Containing Water”, *Langmuir*, **36**, 5227 (2020).

### 学会発表

1. ○阿部 光, 小早川民江, 中山雅晴, 若林 徹, 「塩素フリー電気防食を実現するためのブルーゼライト型二酸化マンガンアノードの開発」, 電気化学会第 85 回大会(東京理科大学葛飾キャンパス), 1R02, 2018.3.9
2. ○小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「海水電解における δ-MnO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> アノードの選択的酸素発生」, 第 18 回 MRS-J 山口大学支部研究発表(山口大学常盤キャンパス), 5, 2018.1.20
3. ○小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「マグネシウムをインターカレートしたブルーゼライト型二酸化マンガンの海水電解における塩素発生抑制効果」, 電気化学会第 85 回大会(東京理科大学葛飾キャンパス), 2P05, 2018.3.10



4. ○小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「マグネシウムをインターカレートしたブルーゼライト型二酸化マンガン被覆アノードの電気化学挙動」, 日本分析化学会第 78 回分析化学討論会(山口大学常盤キャンパス), P2019, 2018.5.27
5. ○小早川民江, 中川拓実, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「電気防食のための塩素フリーアノードの開発」, 第 55 回化学関連支部合同九州大会(北九州国際会議場), EC-6-053, 2018.6.30
6. ○阿部 光, 小早川民江, 岡田拓弥, 中山雅晴, 若林 徹, 「ブルーゼライト型マンガン酸化物薄膜のコーティングによる電気防食アノードの塩素発生抑制」, 2018 年電気化学会秋季大会(金沢大学角間キャンパス), 1K08, 2018.9.25
7. ○岡田拓弥, 上田祐司, 小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「塩化物イオン存在下での金属酸化物および複合酸化物の塩素/酸素発生特性」, 2018 年電気化学会秋季大会(金沢大学角間キャンパス), 1N24, 2018.9.25.
8. ○岡田拓弥, 上田祐司, 小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「塩水中での選択的酸素発生を可能にする貴金属フリーアノードの開発」, 2018 年日本化学会中国四国支部大会(愛媛大学), 2C-02, 2018.11.18.
9. ○T. Okada, Y. Ueda, H. Abe, T. Wakabayashi, M. Nakayama, “A Bilayer Film Composed of Co-MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> for Selective Oxygen Evolution even in the Presence of Chloride Ions”, 第 28 回日本 MRS 年次大会(北九州国際会議場), B3-019-008, 2018.12.19.

10. ○岡田拓弥, 阿部 光, 森井圭, 若林 徹, 中山雅晴, 「塩水中での選択的酸素発生を可能にする二機能性バイレイヤーフィルムの開発」, 第 19 回 MRS-J 山口大学支部研究発表会(山口大学常盤キャンパス), 10, 2019.1.26.
11. ○阿部 光, 小早川民江, 岡田拓弥, 中山雅晴, 若林徹, 「塩化マグネシウム水溶液中でのマンガン酸化物薄膜のアノード挙動」, 電気化学会第 86 回大会(京都大学吉田キャンパス), 2J01, 2019.3.28.
12. ○岡田拓弥, 阿部 光, 森井圭, 若林徹, 中山雅晴, 「Mg/Co-MnO<sub>2</sub> と  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> からなるバイレイヤーアノードによる選択的酸素発生」, 電気化学会第 86 回大会(京都大学吉田キャンパス), 1C13, 2019.3.27.
13. ○Hikaru Abe, Tamie Kobayakawa, Takuya Okada, Toru Wakabayashi, Masaharu Nakayama, “Buserite-Type Layered MnO<sub>2</sub> for Chlorine-Free Cathodic Protection in a Backfill Environment”, 2019 Collaborative Conference on Materials Research(Seoul, South Korea), 2019.6.3.
14. ○Takuya Okada, Hikaru Abe, Kei Morii, Toru Wakabayashi, Masaharu Nakayama, “Bilayer Anode Composed of Mg/Co-MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> for Chlorine-Free Hydrogen Production from Seawater”, 2019 Collaborative Conference on Materials Research(Seoul, South Korea), 2019.6.3.
15. ○阿部 光, 岡田拓弥, 中山雅晴, 若林徹, 曾根幸宏, 「ブルーライト型二酸化マンガン薄膜を被覆した電気防食アノードのバックフィル環境における酸素/塩素発生挙動」, 2019 年電気化学会秋季大会(山梨大学), 2K10, 2019.9.6.

16. ○岡田拓弥, 阿部 光, 若林 徹, 曾根幸宏, 中山雅晴, 「Mg/Co-MnO<sub>2</sub> と α-Co(OH)<sub>2</sub> からなるバイレイヤーアノードの酸素/塩素発生特性の解析」, 2019年電気化学会秋季大会(山梨大学), 1D05, 2019.9.5.
17. ○村上愛, 岡田拓弥, 阿部 光, 若林徹, 中山雅晴, 「二酸化マンガン/水酸化コバルト修飾電極の酸素発生特性に与える海水組成の影響」, 2019年日本化学会中国四国支部大会(徳島大学常三島キャンパス), 1B-22, 2019.11.16.
18. ○阿部 光, 村上 愛, 岡田拓弥, 清水智仁, 若林 徹, 中山雅晴, 「塩水電解において酸素選択性触媒として働く乱層二酸化マンガン」, 電気化学会第87回大会(名古屋工業大学), 3D03, 2020.3.18
19. ○村上 愛, 岡田拓弥, 清水智仁, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「バーネサイト型層状二酸化マンガンの酸素欠陥操作による酸素/塩素発生選択性の制御」, 電気化学会第87回大会(名古屋工業大学), 1B07, 2020.3.17

#### 特許出願

1. 中山雅晴, 岡田拓弥, 阿部 光, 若林徹 「マンガン酸化物及びその製造方法並びに該マンガン酸化物を用いた電極」, 特願 2019-239403.

## 謝辞

はじめに、遠方にも関わらず私を社会人学生として快く受け入れてくださり、終始丁寧なご指導をいただいた山口大学創成科学研究科 中山教授に心より感謝致します。中山教授は私の修士過程における恩師でもあり、研究の道に進むきっかけを作ってくださいました。長年に渡って研究のいろはを教えていただきましたこと、心より深く御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、副査である比嘉教授，酒多教授，藤井准教授，吉田准教授に多くのご助言をいただきました。自然現象を多方面から眺め、議論することの重要性をご教示いただきました。お忙しい中、副査として貴重なお時間を割いていただきましたこと、心より御礼を申し上げます。

また、中山研究室の学生である小早川民江氏，岡田拓弥氏，丸山平嗣氏，村上愛氏にも共同研究者としてご協力をいただきましたこと、御礼申し上げます。

社会人として大学で学ぶ機会を与えてくださいました株式会社ナカボーテック代表取締役社長 名井 肇様，副社長 仲谷伸人様，技術開発センター所長 曾根幸宏様，センター長代理 若林 徹様，リーダー 大谷俊介様に心より深く御礼申し上げます。皆様のご理解，ご協力なくしては本研究を進めることはできませんでした。特に若林様には，材料の調達や実験など，数多くの面でサポートしていただきました。ありがとうございました。

材料の評価にあたっては，三井金属鉱業株式会社フェロー 八島 勇様に数々の有益なご助言をいただきました。この場をお借りして厚く御礼を申し上げます。

最後に、この3年間のみならず、これまで多くの面で支えていただいた家族へ心から感謝致します。