二酸化スズ被覆シリコン電極上の酸素および過酸化水素の 電解還元反応

武井たつ子*, H.A. LAITINEN**

Electrolytic Reduction Reactions of Oxygen and Hydrogen Peroxide on SnO₂-on-Si Electrodes

Tatsuko TAKEI* and H.A. LAITINEN**

An SnO₂-coated Si disk electrode was prepared by cutting a Si disk from a plate, coating it with SnO₂ and smoothing the surface, and the reduction reactions of O₂ and/or H₂O₂ in 0.1 M NaOH solution were studied by the potential sweep method. Thus only a 2-electron reduction reaction of O₂ occurred, and the H₂O₂ produced autolyzed to supply O₂ on the surface of the electrode. It was presumed from the Tafel slope that the reaction $O_2^- \xrightarrow{e^-} HO_2^-$ was the rate determining step.

1 緒 言

近年、燃料電池の開発という社会的要求が高まり、酸素還元電極に適する材質の開発にも研究が向けられている。本研究もこの目的のために行なったものである。

すでに、二酸化スズをガラスや石英の基板に被覆する方法は確立しており、これらの基板に被覆された二酸化スズの性質についても研究がなされている^{1,2)}。しかしこれらの基板は導電性がよくないので、本研究では導電性のよいシリコンを用いた。まず、二酸化スズ被覆シリコンの円盤電極を作成し、つぎにこの電極を用いてアルカリ溶液中の酸素および、酸素の還元の際に中間生成物として生成すると考えられる過酸化水素のそれぞれの電解還元反応を電位走査法で検討した。

2 実験方法

2.1 二酸化スズ被覆シリコン円盤の作成

シリコン単結晶板〔As 0.01% 含有, ϕ 70 mm, 厚さ 0.3 mm, (111), 0.01~0.023 $\Omega \cdot \text{cm}$ 〕をステンレス鋼板上に置き、その上に薄くロウを敷き、その上に SiC 懸濁水を置く。その上から内径 6 mm, 外径 7 mm の穴あけ器でシリコン板上に傷をつける。これを水洗し、その後、冷却しながら酸で傷口を腐食する。切出した直径 6 mm のシリコン円盤を 450°C の熱板上に置き、混合溶液 (SnCl₄: 3 M, SbCl₃: 0.03 M, HCl: 1.5 M) を吹きつける。

2.2 電気抵抗の測定

シリコン板および二酸化スズ被覆シリコン板について、それぞれの板の両面を横切る電気抵抗を測定した。

2.3 結晶構造の解析と、表面および断面の観察

二酸化スズの結晶構造を X 線回折により検討し、その表面および断面を走査電子顕微鏡で観察した。

2.4 酸素および過酸化水素の電解還元

酸素源には空気を用いた。空気を飽和または除いた 0.1 M NaOH 溶液に過酸化水素を添加した、またはしていない溶液中で、二酸化スズ被覆シリコン円盤回転電極上の酸素および過酸化水素の電解還元反応を電位走査法で検討した。対極には白金板 (20×20 mm) を、参照電極には飽和カロメル電極をそれぞれ用いた。

3 実験結果および考察

3.1 二酸化スズ被覆シリコン円盤の作成

シリコン盤を切出す際のエッチング溶液は濃硝酸とフッ酸の混合酸 (体積混合比 1:20) がよいことがわかった。

シリコン盤に二酸化スズを被覆する際に、シリコン盤を 450°C の熱板上に置くので、シリコン酸化物が生成する可能性があるが、これは避けねばならない。そこで、熱板上に置かれたシリコン板の温度変化および電気抵抗の経時変化を測定した。その結果を Fig. 1 に示した。シリコン板の電気抵抗は熱板に乗せてから 5 分以内なら変化しておらず、しかもこの時間内でシリコン板は 450°C に達しているの、二酸化スズ被覆のための溶液の吹付けをこの時間内で始めればシリコン板上にシリコンの酸化物が形成されるのを防ぐことができると思われる。

シリコン板を 450°C の熱板上に 8 時間放置後、その断面を観察すると Fig. 2 (1) が得られ、約 800 Å の酸

* 信州大学工学部 (〒380 長野市若里 500) Faculty of Engineering, Shinshu University (500 Wakazato, Nagano)

** Department of Chemistry, University of Florida (Gainesville 32611, Florida, U.S.A.)

Key Words: Electrolytic Reduction Reaction of O₂, Electrolytic Reduction Reaction of H₂O₂, SnO₂-Si Electrode

Fig. 1 Relationships between the electrical resistance (R) across the faces of a Si plate (diameter 6 mm) or the temperature (T) at the surface of Si plate (diameter 40 mm) and the holding time (t) on a hot plate at 450°C

化物層が形成されていた。二酸化スズ被覆面は二酸化ス

ズ被覆層の厚さで変色する。同じ色が3回現われるまで二酸化スズを被覆して、その断面を観察 [Fig. 2 (2)] するとその層の厚さは約 $2\ \mu\text{m}$ であった。この被覆面には凹凸が観察 [Fig. 2 (3)] されたので、この面を粒径 0.5 および $0.03\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムの懸濁水で磨き、水洗後、 $0.1\ \text{M}$ NaOH 水溶液に1分間浸せし、水洗すると平滑な面になることが観察された [Fig. 2 (4)]。シリコン盤に二酸化スズを約 $2\ \mu\text{m}$ 厚さに被覆するのに要する時間を2時間以内にするようにし、二酸化スズ被覆面を上記のように平滑にし、裏面のシリコン面をステンレス鋼で磨いたものを電極に用いた。なお、被覆した二酸化スズは SnO_2 で、(301) 配向を示した。

3.2 酸素の電解還元

脱空気した $0.1\ \text{M}$ NaOH 溶液中で電流 (i)-電位 (E) 曲線を測定すると、Fig. 3 に示したように $0 \sim -1.3\ \text{V}$ の電位範囲でほとんど還元電流は流れない。この溶液に空気を飽和させると、 $-1.0\ \text{V}$ 付近に酸素の還元ピーク電流 (i_{pc}) が観察される。

空気で飽和した $0.1\ \text{M}$ NaOH 溶液中で、電位掃引速度 (v) を変化して i - E 曲線を測定すると Fig. 4 が

得られ、 v の増加とともに酸素の還元ピーク電位 (E_{pc}) は負方向にずれ、 i_{pc} が増大した。Fig. 4 から求めた $v^{1/2}$ と i_{pc} の関係を Fig. 5 に示した。Fig. 5 で $v^{1/2}$ と i_{pc} の間に直線関係がみられたことから、酸素の還元反応は (1) 式により

$$i_{\text{pc}} = K \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^b \cdot v^{1/2} \quad (1)$$

K : 定数, n : 還元電子数, A : 電極の面積, D_0 : 拡散係数, C_0 : 濃度

拡散支配であることがわかる。この直線のこう配は $111\ \mu\text{A}/\text{V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ であった。白金電極上³⁾では、空気で飽和した $0.1\ \text{M}$ NaOH 溶液中での酸素の電解還元反応が4電子還元反応であり、その際の $i_{\text{pc}}/v^{1/2}$ の値は $300\ \mu\text{A}/\text{V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ であったことを考え合わせると $111/300 \approx 1/2.7$ で、二酸化スズ被覆シリコン電極上では酸素の電解還元反応が2電子還元反応であることがわかる。

つぎに、二酸化スズ被覆シリコン電極の回転速度 (ω) を変

Fig. 2 Scanning electron micrographs

- (1): Cross section of SiO_2 -Si plate
- (2): Cross section of SnO_2 -Si plate
- (3): Surface of SnO_2 coated on Si (no treatment)
- (4): Surface of SnO_2 coated on Si (afte polishing with Al_2O_3 and immersing in NaOH solution)

Fig. 3 i - E curves on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH solution

Sweep rate : 200 mV/s, Rotating rate : 0
1 : Aerated solution, 2 : Deaerated solution

Fig. 4 i - E curves on SnO_2 -Si electrode when sweep rates (v : mV/s) changed in 0.1 M NaOH aerated solution

Rotating rate : 0

Fig. 5 Relationship between $v^{1/2}$ and i_{pc} on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH aerated solution

Rotating rate : 0

Fig. 6 i - E curves on SnO_2 -Si electrode when rotating rates (w : rad/s) are changed in 0.1 M NaOH aerated solution

Sweep rate : 20 mV/s

Fig. 7 Relationship between i_L^{-1} and $w^{-1/2}$ on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH aerated solution

Sweep rate : 20 mV/s

○ : -1.20 V vs. SCE, △ : -1.15 V vs. SCE, × : -1.10 V vs. SCE

化させて、空気で飽和した 0.1 M NaOH 溶液中で i - E 曲線を測定すると Fig. 6 に示すように限界電流 (i_L) が観察された。Fig. 6 から -1.15 V 付近の i_L の値を求め、その i_L 値と ω の関係を Fig. 7 に示した。Fig. 7 の i_L^{-1} と $\omega^{-1/2}$ の間には直線関係があり、Levich の式が成立していた。そして、その傾きは $7.5 \times 10^4 \text{ A}^{-1} \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ であった。この値は白金電極の場合³⁾ の 1.5 倍であり、この結果からも二酸化スズ被覆シリコン電極上では酸素の 4 電子還元反応が起こりにくいことがわかる。

3.3 過酸化水素の電解還元

脱空した 0.1 M NaOH 溶液 (45 cm³) に 1.5% 過

酸化水素水を添加して、その添加量と $i-E$ 曲線との関係を調べると、Fig. 8 が得られた。過酸化水素水を添

Fig. 8 The effect of addition of 1.5% H_2O_2 solution on $i-E$ curves on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH deaerated solution (45 cm^3)
Sweep rate : 200 mV/s, Rotating rate : 0

加すると還元電流にピークが現われ、その電位は過酸化水素水の添加量の増加にともない -1.0 V からさらに負な電位に移行し、およそ -1.5 V に収められた、したがって、この -1.5 V が過酸化水素の還元ピーク電位であろう。Fig. 8 で観察された還元電流はブロードなピークを形成しており、しかも過酸化水素水の添加量が少量 (0.2 cm^3) の場合の E_{pc} 値は、酸素が還元される E_{pc} 値 (3.2) にほぼ等しいことから、Fig. 8 で観察された還元電流の中には酸素の還元電流と過酸化水素の還元電流が混入しているものと考えられ、過酸化水素は二酸化スズ被覆シリコン電極に接すると自己分解して酸素を供給するような反応を起こしていると考えられる。

そこで、脱空気した 0.1 M NaOH 溶液に 30% の過酸化水素水を $1.1 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ 添加し、即座にこの溶液中で v を変化して $i-E$ 曲線を測定したところ、Fig. 9 が得られた。Fig. 9 の還元電流もブロードなピークを形成しているが、 v の増加で i_{pc} は増大し、 E_{pc} は負方向にずれた。Fig. 9 から $v^{1/2}$ と i_{pc} との関係を求めると両者の間に直線関係がみられ、過酸化水素の還元反応が拡散支配であることがわかる (Fig. 10)。また、電極の回転速度 ω を変化させて、 $i-E$ 曲線を測定すると Fig. 11 のように限界電流が観察された。Fig. 11 より -1.65 V 付近の限界電流値 i_L を求めて、その i_L 値と ω の値との関係を Fig. 12 に示した。 i_L^{-1} と $\omega^{-1/2}$ の間には直線関係がみられ、Levich の式が成立っていた。この直線のこう配 $i_L^{-1}/\omega^{-1/2}$ は $0.85 \times 10^4 \text{ A}^{-1} \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ であった。

つぎに、空気で飽和した 0.1 M NaOH 溶液に 30% の過酸化水素水を $1.1 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ 添加して $i-E$ 曲線を測定すると Fig. 13 に示したように還元電流のピークは 1 つしか現われず、その E_{pc} は酸素の E_{pc} であり、

Fig. 9 $i-E$ curves on SnO_2 -Si electrode when sweep rates (v : mV/s) are changed in 0.1 M NaOH deaerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)
Rotating rate : 0

Fig. 10 Relationship between $v^{1/2}$ and i_{pc} on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH deaerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)
Rotating rate : 0

その i_{pc} 値は過酸化水素水無添加の場合の約 10 倍であった。そして i_{pc} と $v^{1/2}$ の関係は Fig. 14 に示すように直線にならなかった。 ω を変化させて $i-E$ 曲線を測定すると Fig. 15 が得られ、限界電流 i_L が観察されたので、 i_L^{-1} と $\omega^{-1/2}$ の関係を求めると Fig. 16 に示すように Levich の式の直線関係が成立っていた。この直線のこう配 $i_L^{-1}/\omega^{-1/2}$ は $1.67 \times 10^4 \text{ A}^{-1} \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ であった。この値は、脱空気した 0.1 M NaOH 溶液に 30% の過酸化水素水を $1.1 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ 添加した溶液中で得た値の 2 倍である。つまり、空気と過酸化水素水が溶液

Fig. 11 i - E curves on SnO_2 -Si electrode when rotating rates (w : rad/s) are changed in 0.1 M NaOH deaerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$) Sweep rate: 20 mV/s

Fig. 12 Relationship between i_L^{-1} and $w^{-1/2}$ on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH deaerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)
 $\bigcirc$: -1.6 V vs. SCE, $\triangle$: -1.65 V vs. SCE, $\times$: -1.7 V vs. SCE
 Sweep rate: 20 mV/s

中に存在するにもかかわらずこの溶液中では、脱空気して過酸化水素水だけを添加した溶液中で起こる電解還元反応の半分の還元電子数までしか還元反応が進行しないことを示した。

3.2 と 3.3 の結果から、アルカリ溶液中の過酸化水素は二酸化スズ被覆シリコン電極の表面に接触すると (2), (3) 式のごとく自己分解して、酸素を供給する

Fig. 13 i - E curves on SnO_2 -Si electrode when sweep rates (v : mV/s) are changed in 0.1 M NaOH aerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$) Rotating rate: 0

Fig. 14 Relationship between $v^{1/2}$ and i_{pc} on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH aerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$) Rotating rate: 0

反応を起こすこと、および過酸化水素の還元電位が酸素の還元電位よりも大幅に負なので、過酸化水素の還元は起こりにいくことがわかった。したがって、空気を飽和したアルカリ溶液中では、酸素が多量に存在するため、酸素の還元により生成した過酸化水素は電極表面に接触し自己分解して酸素を供給すると考えられ、この溶液中の酸素還元反応は (4), (5) 式⁴⁾で示されるような 2 電子還元反応であろう。

Fig. 15 i - E curves on SnO_2 -Si electrode when rotating rates (w : rad/s) are changed in 0.1 M NaOH aerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)
Sweep rate: 20 mV/s

Fig. 16 Relationship between i_L^{-1} and $w^{-1/2}$ on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH aerated solution containing H_2O_2 (1.1 cm^3 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)
Sweep rate: 20 mV/s
○: -1.3 V vs. SCE, △: -1.35 V vs. SCE, ×: -1.40 V vs. SCE

なお、過酸化水素はアルカリ溶液中で (2) 式の平衡関係がある⁵⁾ こと、および二酸化スズの表面に酸素が O_2^- の状態で吸着されること⁶⁾ が知られている。

3.4 Tafel 関係

Fig. 17 Relationship between $\log i$ and E on SnO_2 -Si electrode in 0.1 M NaOH aerated solution
Sweep rate: 1 mV/s, Rotating rate: 124 rad/s

空気飽和した 0.1 M NaOH 溶液中で $v=1 \text{ mV/s}$, $\omega=124 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ の条件下で i - E 曲線を測定し、得られた $\log i$ と E の関係を Fig. 17 に示した。 $E > -0.9 \text{ V}$ の範囲内で直線関係 (Tafel 関係) が成立していることから、電荷移動過程が律速になっているものと思われる。この直線のこう配は -0.230 V で、白金電極の場合のこう配³⁾ に比べて大きい。したがって、二酸化スズ被覆シリコン電極では白金電極よりも酸素の還元反応が容易でないこと、および、みかけの通過係数は 0.5 よりも小さな値であることがわかる。みかけの通過係数を 0.24 (26°C) とすると、電荷移動過程が律速になっているみかけの還元電子数は 1 となる。二酸化スズ被覆シリコン電極上の酸素の電解還元反応は、白金電極上の場合³⁾ と同じように (5) 式の電荷移動反応が律速なのであろう。

文 献

- 1) H.A. Laitinen, C.A. Vincent and T.M. Bednarski, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1024 (1968).
- 2) D.E. Lliott, D.L. Zellmer and H.A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1343 (1970).
- 3) 武井たつ子, H.A. Laitinen, 電気化学 **50**, 162 (1982).
- 4) A. Damjanovic, M.A. Genshaw and J. O'M. Bockris, *Electroanal. Chem.* **15**, 173 (1967).
- 5) E.L. Littauer and K.C. Tsai, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1924 (1979).
- 6) S.C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 366 (1980).

(Received Jul. 27, 1981; Accepted Sep. 30, 1981)