

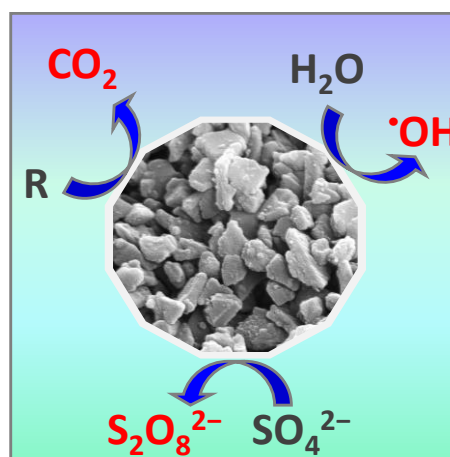
Accounts of Materials & Surface Research

Application of Conductive Diamond Powder to Electrolysis

Takeshi Kondo*

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Tokyo University of Science
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, JAPAN
t-kondo@rs.tus.ac.jp

Based on the excellent corrosion resistance and efficient generation of OH radicals, conductive boron-doped diamond (BDD) electrodes are expected to be used as highly efficient and durable electrodes for electrolysis. We have developed BDD powder (BDDP) as a conductive diamond powder, which exhibits basic electrochemical properties as a BDD material, and have applied the BDDP to a functional electrode material for electrolytic processes. A BDDP-painted electrode, in which an ink containing BDDP and a polysilazane binder was spray-coated on a titanium substrate, was able to decompose methylene blue (MB), as a model organic pollutant, and the amount of decomposition per applied charge was found to be greater than that at a conventional BDD thin-film electrode. Another BDDP-painted electrode, in which a titanium substrate is coated with a BDDP/silica film, was applied to sulfuric acid electrolysis, which resulted in efficient generation of active oxidizing species. A BDDP-packed bed can be used for an anode of an electrolytic water treatment system. The BDDP-packed electrolytic flow cell showed an efficient and durable electrolysis of MB. By using BDDP as an electrode material, various types of functional electrolysis systems that cannot be realized using BDD thin-film electrodes is expected to be created.



Keyword: Boron-doped Diamond, Electrolysis, Water Treatment,

Takeshi Kondo received the Ph.D. degree from the University of Tokyo in 2004. He became an assistant professor in 2004, a junior associate professor in 2013, and an associate professor in 2019 at Tokyo University of Science. His research interests include functionalization of diamond and application of diamond to electrochemical devices such as electrochemical sensors, electrolysis system and chemical energy devices.



導電性ダイヤモンドパウダーの電解用電極への応用

近藤剛史

東京理科大学理工学部先端化学科

1. はじめに

ダイヤモンドは元来絶縁体であるが、その結晶中にホウ素をドーピングすることにより導電性を付与することができる。高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド(Boron-doped diamond, BDD)は、十分な導電性を示すため、電気化学電極として利用することができる。BDD電極は、従来の典型的な貴金属電極やカーボン電極と比較して、水系・非水系電解質における電位窓が広い、バックグラウンド電流が小さいといった電気化学特性を示すことが知られている。このような特性とダイヤモンド本来の物理的・化学的安定性と相まって、BDD電極は電気化学分析をはじめとする様々な応用分野で機能性電極材料として注目されている¹⁾。

BDD電極の主な応用分野として電解水処理をはじめとする電解用電極への応用が挙げられる。電解水処理では、廃水中に含まれる低分子有機汚染物質を電極上での酸化あるいは電極上で生成するOHラジカルなどの活性種による間接的な酸化によりCO₂にまで分解することができる。BDD電極では酸素発生反応の過電圧が大きく水の電気分解が起きにくいので、高い電流効率で有機物を分解することができる。また、OHラジカルの生成効率が高いことも知られており、その高い酸化力により有機物のCO₂への分解に寄与している。さらに、BDD電極は耐腐食性にも優れている。これらの特性により、BDD電極は高効率かつ耐久性の高い電解用電極への応用が期待されている²⁾。

BDD電極は、通常、化学気相成長(chemical vapor deposition, CVD)法により導電性基板上に多結晶BDD薄膜を成長させることにより得られるが、基板としてはダイヤモンドと同様、熱膨張係数の小さい材料を選択する必要があるため、低抵抗シリコンウエハやニオブ基板など、ごく限られた種類の基板しか用いることができない。ま

た、BDD電極のサイズはCVD装置のサイズにより制限されるので、大面積電極の作製が容易でない、あるいは高価になる。さらに、BDD電極は典型的には平板電極であり、そのため電解セルの形状も限られる。したがって、大面積のBDD電極を低コストで作製する技術や平板以外の多様な形状のBDD電極を作製する技術を獲得することができれば、電解システムのサイズや構成の自由度を高めることができると考えられる。

2. 導電性ダイヤモンドパウダー

近年、我々はBDD電極の応用範囲拡大を目的として、導電性BDDパウダー(BDDP)の作製およびその応用に関する研究に取り組んできた³⁾。BDDPは、市販のダイヤモンド粉末(絶縁体)を基材として、その表面にCVD法によりBDD層を成長させたものである。走査型電子顕微鏡(SEM)観察や動的光散乱法による粒子径分布測定の結果、CVD前後で粒子の形状やサイズに顕著な違いがないことがわかる(Figure 1)。したがって、基本的には基材のサイズを選択することにより望みのサイズのBDDPを少なくとも数百nm~数十μmの範囲で任意に得ることができる。粉体としての導電率は0.3~0.8 S cm⁻¹程度であり、導電助剤なしで電気化学電極材料として使用することができる⁴⁾。

BDDPは、BDD電極の特徴である広い電位窓や耐腐食性といった優れた電気化学特性を有しながら、高比表面積や他材料と複合化しやすいといった粉体電極としての特徴を兼ね備えた電極材料である。これにより、BDD薄膜ではそのまま応用が不可能な用途にもBDDを利用することができるようになった。例えば、BDDPと樹脂バインダーを含むインクを調製し、これを基板上にスクリーン印刷することによりダイヤモンド印刷電極を作製することができる⁴⁾。ダイヤモ

ンド印刷電極は従来のカーボン印刷電極と比較してバックグラウンド電流が小さく安定しているため、高感度な電気化学検出に利用することができる。BDDP に白金を担持した Pt/BDDP は、高電位耐久性に優れた固体高分子形燃料電池カソード触媒として応用が期待される⁷⁾。また、BDDP および同じく導電性ダイヤモンドパウダー材料でありさらに比表面積の大きなポロンドープナノダイヤモンド(BDND)は、セル電圧の大きな水系電気二重層キャパシタ(EDLC)用電極材料として応用可能である。通常の EDLC 用電極材料である活性炭を用いた場合、希硫酸中で 0.8 V 程度しか電圧を印加できないが、BDDP や BDND では 1.8 V まで電圧を印加することができ、高エネルギー密度かつ高出力密度の水系 EDLC の開発が期待される^{8,9)}。このように、BDD 電極の特徴を維持しながら、粉体電極材料ならではの用途へと応用分野を新たに拡大できると考えられる。

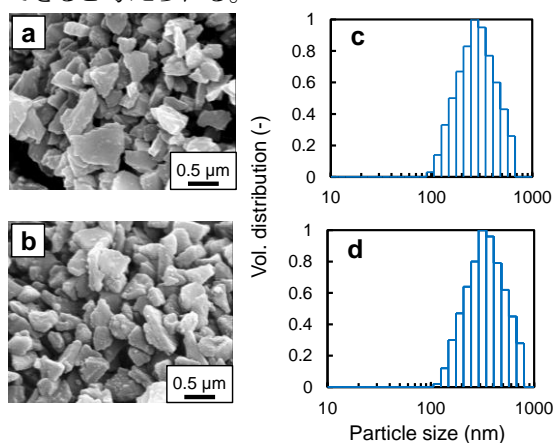


Figure 1. SEM images of (a) diamond powder substrate and (b) BDDP. Particle size distribution of (c) diamond powder substrate and (d) BDDP. Reproduced with permission from Ref. [4]. Copyright (2018) The Chemical Society of Japan.

3. 電解水処理への応用を目指した塗布型ダイヤモンド電極の開発

先に述べたように、BDD 電極は高効率かつ耐久性の高い電解水処理用電極としての利用が

期待されている。しかしながら、CVD 法により直接 BDD 薄膜を成膜して作製する電極では、基板材料やサイズ、形状の制約が大きい。特に、安価に大面積の BDD 電極を得ることが困難である。そこで我々は、金属基板上に BDDP を含むスラリーを塗工することで得られる塗布型ダイヤモンド電極の開発を行った。粒子径約 3.5 μm の BDDP とポリシラザン系バインダーを含むスラリーを調製し、スプレーコーターによりチタン基板上に塗工し、焼成処理を施すことにより塗布型ダイヤモンド電極を作製した。Figure 2a に塗布型ダイヤモンド電極における 0.1 M Na₂SO₄ 中のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。BDD 薄膜電極に見られるように 3 V を超える広い電位窓を示したことから、本電極が BDD 電極としての特徴を有していることが示唆された。次に、モデル汚染物質としてメチレンブルー(MB)を用いて、塗布型ダイヤモンド電極による電解実験を行った。硫酸添加により pH 2 に調整した 40 μM MB 水溶液に対し、塗布型ダイヤモンド電極を用いて 0.02 mA にて 120 分間の定電流電解を行った。このとき、電極電位は +3.0-3.5 V vs. Ag/AgCl で安定していた。Figure 2b に定電流電解における通電電荷量に対する MB 濃度の変化を示す。電解時間の経過に従い MB 濃度が減少しており、分解が進んでいることがわかる。電極電位が同程度となるように 0.2 mA にて BDD 薄膜電極を用いた場合、通電電荷量に対する MB 分解速度は塗布型ダイヤモンド電極のほうが大きい結果となった。BDD 薄膜電極では電極表面全体が導電性であるのに対し、塗布型ダイヤモンド電極においては BDDP が疎に担持されており、実効的な電極表面積が小さいため、同程度の電極電位でも電流値が小さくなったものと考えられる。直接の比較はできないが、塗布型ダイヤモンド電極においても比較的高い電流効率で有機物の電解が可能であることが示唆された。後述する蛍光プローブ法により電解による OH ラジカルの生成が確認されたことから、塗布型ダイヤモンド電極においても OH ラジカルを介した有機物の電解が進行していると考えられる。また、120 分間の定電流電解の間、電極電位の顕著な高電位シフトが見られなかった

ので、チタン基板上的 BDDP を含む塗膜が安定であることも確かめられた。さらなる改善により、低コストかつ大面積の電解水処理用塗布型ダイヤモンド電極を作製できるものと考えられる。

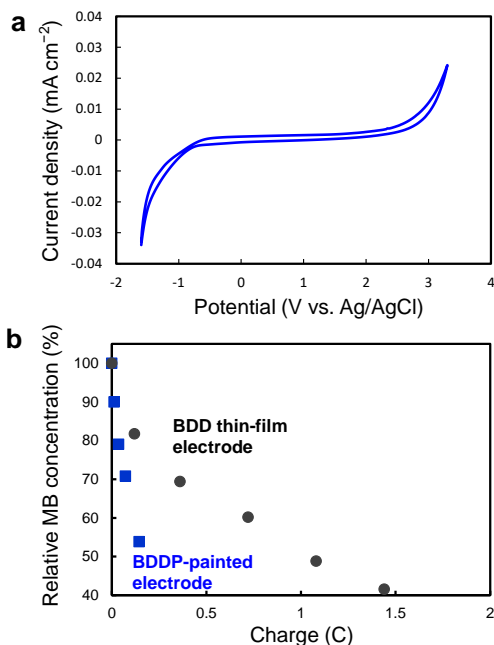


Figure 2. (a) CV in 0.1 M Na₂SO₄ at BDDP-painted electrode. Potential sweep rate was 100 mV s⁻¹. (b) Relative MB concentration as a function of charge passed during constant current electrolysis of 40 μM MB at BDD-thin film and BDDP-painted electrodes.

4. 硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極の開発

電解処理を施した濃硫酸は電解硫酸と呼ばれており、その中には硫酸の電解酸化により生成したペルオキシ二硫酸イオンなどの強力な酸化性活性種が含まれている。そのため、電解硫酸は半導体製造工程における洗浄などに用いる酸化剤として利用されている¹⁰⁾。電解硫酸の製造過程は高電位による濃硫酸の電解という過酷な条件となるため、耐久性に優れたアノードが必要となる。BDD 電極は耐酸性および耐酸化性に優れるため、電解硫酸製造に適した電極材料として知られている。産業的に有用な電解硫酸をさらに大量に製造するためには、BDD

電極を低コストで大面積化する必要があるため、本研究では硫酸電解に利用できる塗布型ダイヤモンド電極の開発を試みた¹¹⁾。

BDDP (粒子径 350 nm) を分散させたテトラエチルオルトケイ酸 (TEOS) エタノール溶液を調製し、硝酸と超純水を加えることで、BDDP 含有シリカゾル溶液を作製した。室温で 24 時間攪拌した後、チタン基板の上にゾル溶液をスピコート法により展開し、120°C で加熱することにより BDDP/シリカ複合膜を得た。

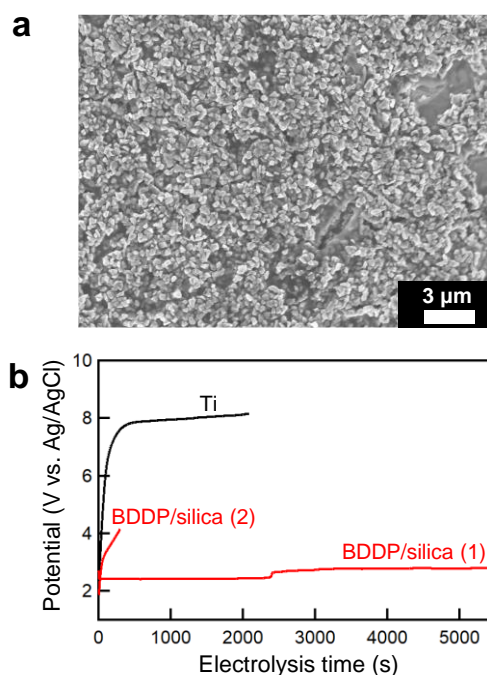


Figure 3. (a) SEM image of BDDP/silica electrode surface. (b) Anode potential during constant current electrolysis of 1 M H₂SO₄ at 0.6 mA cm⁻² as a function of electrolysis time.

Figure 3a に BDDP/シリカ複合膜の SEM 像を示す。基板表面が BDDP により密に覆われている様子が分かる。この電極を用いて 1 M H₂SO₄ 中での CV を測定したところ、3 V 程度の電位窓を示すことがわかり、ダイヤモンド電極としての特徴を有していることが示唆された。1 M H₂SO₄ 中で 0.3 mA (0.6 mA cm⁻²) で定電流電解を行ったところ (Figure 3b), チタン電極では直ちに電位が高電位シフトする結果となった。これは、電

極表面に高抵抗の酸化層を形成したためと考えられる。また、亀裂が多く見られた条件で作製した BDDP/シリカ複合膜(条件2)においても、電解直後から同様の電位上昇が見られた。一方、亀裂の少ない条件(条件1)で作製した BDDP/シリカ複合膜では、定電流電解の間、+2.5-3.0 V vs. Ag/AgCl 付近で比較的電極電位が安定しており、顕著な電極の劣化がないことが確かめられた。この条件では、BDDP 表面の露出とシリカバインダーによる基板の被覆が両立できていることが示唆された。

次に、最適条件(条件1)で作製した BDDP/シリカ複合膜電極を用いて濃硫酸の電解実験を行った。隔膜を有する2室セルを用いて 10 mL の 10 M H_2SO_4 の定電流電解を 90 分間行い、電解後の溶液に含まれる酸化性活性種の総量をヨウ素滴定により定量し、その濃度および電流効率を算出した。酸化性活性種としてはペルオキシ二硫酸イオン、ペルオキソ一硫酸イオン、過酸化水素が考えられるが、いずれも1分子当たり2電子酸化により生成するため、総量として酸化性活性種濃度を算出することができる。Figure 4a および 4b にそれぞれ BDDP/シリカ複合膜電極および BDD 薄膜電極における定電流電解中の電極電位を示す。いずれも +3 V vs. Ag/AgCl 付近となるように定電流値を設定したが、BDDP/シリカ複合膜電極では、膜中に絶縁体であるシリカを含むため抵抗が大きいため、BDD 薄膜に比べて流すことのできる電流値は非常に小さかった。しかし、濃硫酸中で +2.7 V vs. Ag/AgCl 付近の高電位で 90 分間の保持に対して十分な安定性を有していることが確かめられた。Figure 4c および 4d に BDDP/シリカ複合膜電極および BDD 薄膜電極における電解後の溶液中の酸化性活性種濃度および酸化性活性種生成の電流効率を示す。いずれの電極でも、電解電流値の増加、すなわち通電電荷量の増加とともに酸化性活性種濃度が増加していることがわかる。BDD 薄膜電極においては 40-60%程度の電流効率であったが、BDDP/シリカ複合膜電極においては 80%程度の高い電流効率が得られた。ただし、本検討では BDD 薄膜電極と BDDP/シリカ複合膜電極での電解電流

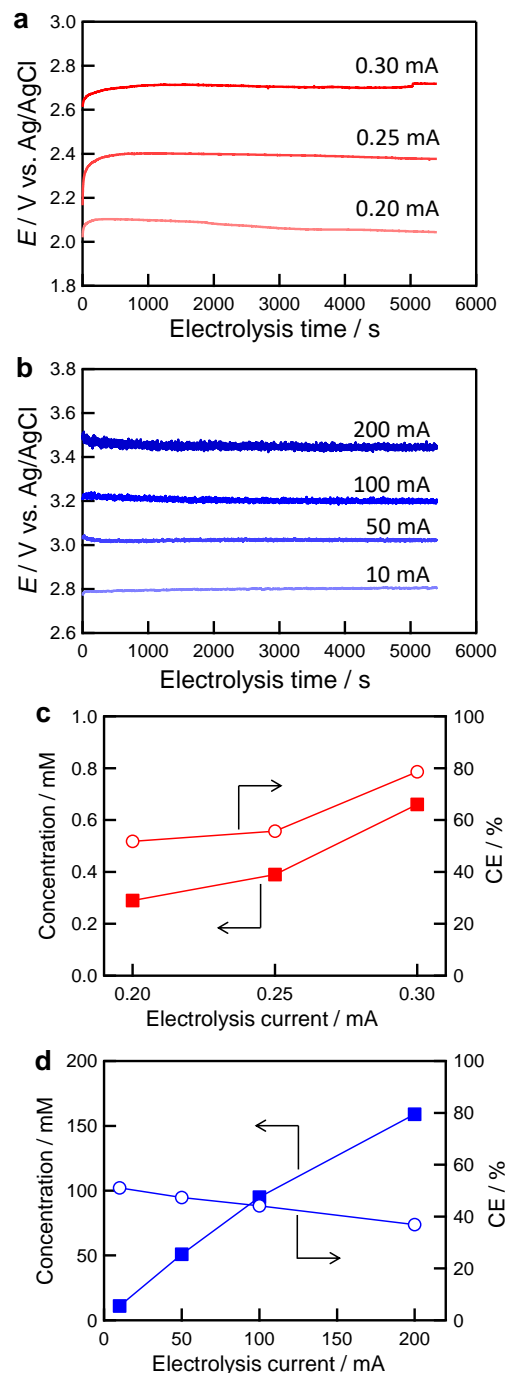


Figure 4. Anode potential during constant current electrolysis of 10 M H_2SO_4 at (a) BDDP/silica and (b) BDD thin-film electrodes. Concentration of active oxidizing species produced and current efficiency (CE) as a function of constant current for the electrolysis (c) BDDP/silica and (d) BDD thin-film electrodes.

値が大きく異なるため、これらの効率を安易に直接比較することはできない。しかし、BDDP/シリカ複合膜電極では BDDP 表面上で硫酸電解が起きていると考えられ、BDD 薄膜電極と同様、酸素発生反応が抑制された結果、効率的な硫酸電解特性を示したものと考えられる。したがって、BDDP/シリカ複合膜電極は濃硫酸の電解による酸化性活性種に対して、高い活性と耐久性を備えていることが示唆されたと考えられる。今回はスピコート法により BDDP/シリカ複合膜を作製したが、他の塗工方法を検討することにより、低コストで大面積の硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極を作製できるものと考えている。

5. 電解水処理への応用を目指した BDDP 充填電解フローセルの開発

先に述べた通り、BDD 電極は高効率で耐久性に優れた電解水処理用電極材料として応用が期待されている。通常、BDD 電極としては平板電極が使用されているが、その場合、効率化のために電極面積当たりの電解液体積を小さくするためには、電解液層を薄くする、あるいはわずかな間隔をあけて電極を積層する必要がある。一方、粒子状の電極材料をカラムに充填した充填層を電極とする場合、非常に狭い粒子間空隙を電解液が流通し、その間に電解を行うことができるため高い捕捉率で効率的に処理することができると考えられる。そこで本研究では、シリンドラーの一部に BDDP を充填した BDDP 充填電解セルを開発した¹²⁾。充填層内の BDDP 同士は互いに接触しているため、バインダレスで導通を取ることができると考えられる。

BDDP 充填層が電極として機能することを確かめるため、まずはバッチ系での検討を行った。内側断面積が 1 cm^2 の四角柱状のセル底部に白金集電体を設置し、集電体を含む底部に粒子径約 $50 \mu\text{m}$ の BDDP を充填した (Figure 5a)。Figure 5b に BDDP 充填電解バッチセルを用いた $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中の CV を示す。BDDP 充填量を 0.2 g から 1.4 g まで変化させて測定したところ、BDDP 充填量が増えるにしたがって電気二重層への充電電流が増加していることがわか

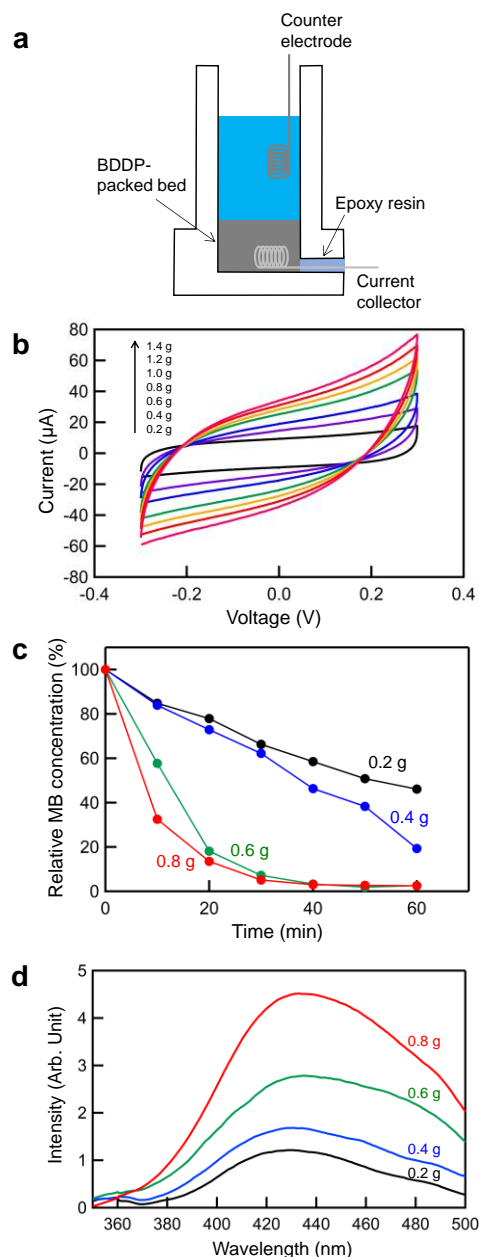


Figure 5. (a) Structure of BDDP-packed electrolysis batch cell. (b) CVs of $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ at BDDP-packed batch cells with various BDDP amounts. (c) Relative MB concentration as a function of electrolysis time at constant voltage electrolysis of 5 V . (d) Fluorescence spectra of 1 mM NaTA in $0.01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ after electrolysis (5 V , 30 min). Reproduced with permission from Ref. [12]. Copyright (2022) The Chemical Society of Japan.

る。電流値の増加は BDDP 充填量増加に伴う電極表面積の増加によるものと考えられる。このことから、BDDP 粒子間の接触のみで BDDP 充填層全体で導通を取ることができ、全体が電極として機能することが確かめられた。

次に BDDP 充填電解バッチセルを用いて 5 mL の 50 μ M MB を含む 0.1 M Na_2SO_4 の定電圧電解を行った。5 V の定電圧電解を 60 分間行ったところ、時間経過とともに MB 濃度が減少した。MB 濃度の減少速度は BDDP 充填量に伴い大きくなることがわかった (Figure 5c)。これは、CV の結果から期待されるように、定電圧電解においては BDDP 充填量が多いほうが BDDP 総表面積が大きく、したがって、より大きな電流が流れたからであると考えられる。BDDP 充填量 0.8 g で 60 分間電解後、電解液は無色透明となり MB の分解が確認できるが、化学的酸素要求量 (COD) を測定した結果、初期値の 13% まで減少していることがわかった。このことから、MB が分解中間体を経て CO_2 まで酸化が進行していることが確かめられた。

さらに、蛍光プローブ法を用いた BDDP 充填電解バッチセルにおける OH ラジカル生成を調べた。5 mL の 1 mM テレフタル酸二ナトリウム (NaTA) を含む 0.01 M Na_2SO_4 を BDDP 充填電解バッチセルを用いて 5 V で 30 分間電解を行った後、電解液の蛍光スペクトルを測定した。Figure 5d に BDDP 充填量の異なる電解バッチセルを用いて電解した後の電解液の蛍光スペクトルを示す。NaTA と OH ラジカルとの反応により生成した 2-ヒドロキシテレフタル酸 (HTA) の蛍光ピークが 425-430 nm 付近に見られ、その強度は BDDP 充填量に従って増加した。BDD 電極をアノードとして用いた電解水処理では、水の電解に伴う OH ラジカルの生成効率が高いことが知られている。本結果から、BDDP も同様の性質を有することが確認され、また、BDDP 充填層全体で OH ラジカルが生成していることが示唆された。以上の検討により、BDDP 充填層は、BDDP 同士の接触により電氣的に接続していることから、それを構成する BDDP 表面全体が電極として機能しており、水溶液中での高電位印加により OH ラジカルを充填層全体において生

成すると考えられる。

次に、BDDP 充填層をアノードとする電解フローセルを作製し、その特性を評価した。充填層を被処理液が通過する電解フローセルにおいては、充填層内の空隙が狭い (BDDP の粒子径より狭い) ため、被処理液は必ず電極近傍を通過することになる。このことは、電極表面での直接電解あるいは電極表面上で生成する OH ラジカルによる間接電解のどちらに対しても非常に優位な状況である。本フローセルでは、粒子保持能 20-25 μ m のガラスフィルターを用い、その上に BDDP 充填層 (内径 10 mm) を設置した。BDDP 充填層の上方から下方に向かって被処理液を流すことにより、電解中に発生する気泡 (酸素ガス) による BDDP の浮上を抑制するとともに、上からの流体の圧力により BDDP 同士の接触を維持することができる (Figure 6a)。まず 30 mL の 50 μ M MB を含む 0.1 M Na_2SO_4 を電解液とし、BDDP 充填量を 0.8 g として、流量を 0.5-2.0 mL min^{-1} で変えて被処理液を循環させながら BDDP 充填電解フローセルにて 5 V で電解したときの MB 濃度の経時変化を Figure 6b に示す。いずれの場合でも 60 分間の間に大きく MB 濃度が減少したことがわかった。この流量の範囲においては、流量が増えるにしたがって電解速度が大きくなっていることがわかる。これは、流速に対して BDDP 充填層内での電解が十分に速く、充填層内を通過する総流量が多い 2.0 mL min^{-1} において MB 分解量が多くなったのだと考えられる。次に、流量を 2.0 mL min^{-1} にして、BDDP 充填量を 0.8 g と 1.6 g にした場合を比較した (Figure 6c)。BDDP 充填電解バッチセルの場合と同様、BDDP 充填量が多いほうが BDDP 充填電解フローセルにおいても電解速度が大きくなった。このことから、バッチ系で検討したように、この充填量の範囲では BDDP 充填層全体がアノードして機能しており、流通系にて電解処理を行うことができることが確かめられた。

最後に、繰り返し耐久性について検討した。30 mL の 50 μ M MB を含む 0.1 M Na_2SO_4 を BDDP 充填量 1.6 g、流量 2.0 mL min^{-1} 、定電圧電圧 5 V にて電解を行い、所定の時間の電解

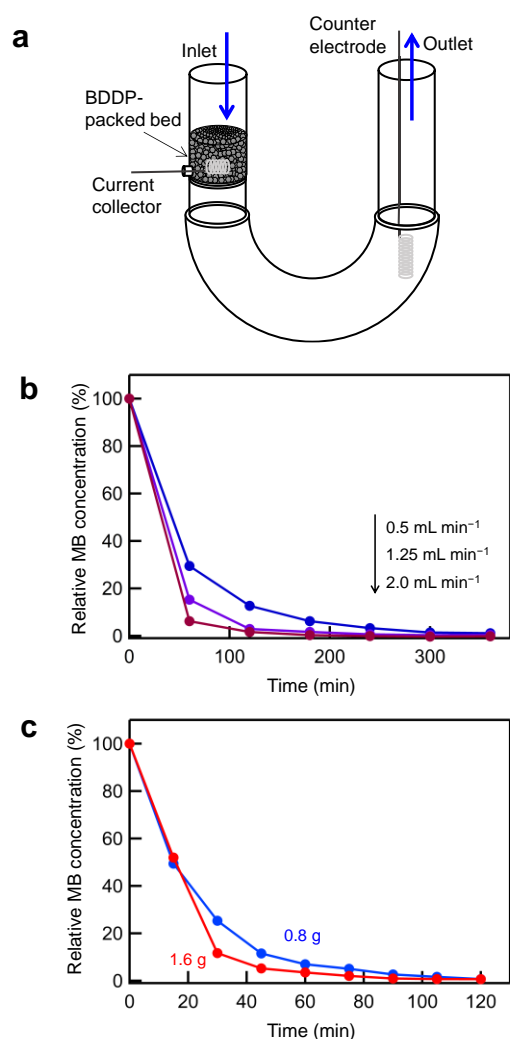


Figure 6. (a) Structure of BDDP-packed electrolysis flow cell. Relative MB concentration as a function of electrolysis time at constant-voltage electrolysis of 5V with BDDP-packed flow cell a with (b) BDDP amount of 0.8 g and various flow rates and (c) with various BDDP amounts and a flow rate of 2.0 mL min⁻¹. Reproduced with permission from Ref. [12]. Copyright (2022) The Chemical Society of Japan.

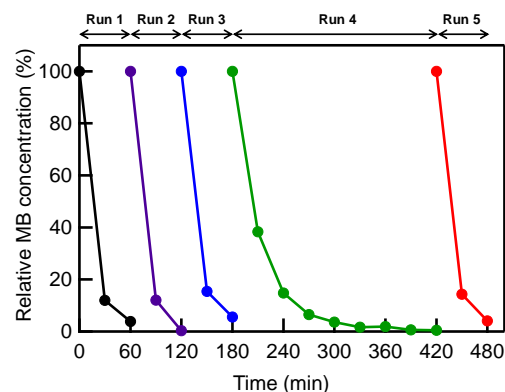


Figure 7. Relative MB concentration as a function of accumulated electrolysis time at a repeated electrolysis test with a BDDP amount of 0.8 g and an electrolysis voltage of 5V. Reproduced with permission from Ref. [12]. Copyright (2022) The Chemical Society of Japan.

後に新たな被処理液を用いて繰り返し同じ条件で電解を行った。Figure 7に総電解時間に対するMB濃度の相対値の変化を示した。1~3サイクルまでは60分間の電解を行った。3サイクル目、4サイクル目の電解では初期の電解速度が小さくなる傾向が見られた。これは、MBおよび分解中間体がBDDP充填層中に残存したまま次の電解を行った結果であると考えられた。そこで、4サイクル目は240分間の電解を行い、BDDP充填層中のMBを十分に除去してから5サイクル目の電解を実施した。すると、5サイクル目では初期と同程度の電解速度にまで回復した。このことから、少なくとも5Vで8時間の電解を行っても、BDDP充填層は実質的な劣化が起きていないことが確認された。以上の検討より、BDDP充填電解フローセルは、高効率で耐久性の高い流通系電解水処理システムの構築に有用であると考えられる。

6. おわりに

本稿では、導電性ダイヤモンドパウダー材料であるBDDPの作製およびその電解への応用について紹介した。BDDPは従来のBDD電極に見られるような優れた電気化学特性を有しな

がら、粉体電極としての幅広い用途が可能な電極材料であり、大面積化や多様な構成の電解セルの開発を実現できる可能性がある。BDDPを用いて印刷電極や塗布型電極を作製する際にはバインダーとして他材料と組み合わせることになるが、その際にダイヤモンドと他材料との界面の制御が電極特性や耐久性に大きく影響するものと考えられる。今後は、BDDPの表面制御を含めたダイヤモンド/異種材料界面の検討を行うことにより、高機能電極の作製を検討していきたいと考えている。BDDPを利用することにより、「ダイヤモンド電極」の自由度をこれまでになく広げることができると考えられる。引き続き、新しいアイデアに基づいた機能性電極開発にとりくんでいきたいと考えている。

7. 謝辞

本研究の推進にあたり、東京理科大学理工学部先端化学科 湯浅 真 教授、東條敏史 助教、木元佳樹 氏、中嶋 遥 氏、中村駿介 氏をはじめ、研究室学生ならびに卒業生、共同研究者のみなさまのご協力を賜りました。また、本研究の一部は、科学技術振興機構・研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)および PM 育成・活躍推進プログラムの支援を受けました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Kondo, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2022**, 32, 100891.
- 2) D. Clematis, M. Panizza, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2021**, 30, 100844.
- 3) T. Kondo, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 733-741.
- 4) T. Kondo, K. Nakajima, T. Osasa, A. Kotsugai, I. Shitanda, Y. Hoshi, M. Itagaki, T. Aikawa, T. Tojo, M. Yuasa, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 1464-1467.
- 5) T. Kondo, H. Sakamoto, T. Kato, M. Horitani, I. Shitanda, M. Itagaki, M. Yuasa, *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13, 1546-1549.
- 6) T. Kondo, I. Udagawa, T. Aikawa, H. Sakamoto, I. Shitanda, Y. Hoshi, M. Itagaki, M. Yuasa, *Anal. Chem.*, **2016**, 88, 1753-1759.
- 7) T. Kondo, M. Kikuchi, H. Masuda, F. Katsumata, T. Aikawa, M. Yuasa, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165, F3072-F3077.
- 8) T. Kondo, T. Kato, K. Miyashita, T. Aikawa, T. Tojo, M. Yuasa, *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, 166, A1425-A1431.
- 9) K. Miyashita, T. Kondo, S. Sugai, T. Tei, M. Nishikawa, T. Tojo, M. Yuasa, *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 17846.
- 10) P.-A. Michaud, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, Ch. Comninellis, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, 3, 77-79.
- 11) Y. Kimoto, T. Kondo, Y. Okada, T. Tojo, M. Yuasa, submitted.
- 12) T. Kondo, S. Nakamura, T. Tojo, M. Yuasa, *Chem. Lett.*, **2022**, 51, 873-876.