酸化亜鉛の高再現成膜を目的とした8連式回転ディスク電極電析装置の開発

屋根 剛,^a 神山 彰,^a 平松 賢太,^a 磯谷 佳孝,^a 市瀬 圭吾,^a 吉田 司^{a,b,*}^a 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1)^b 現所属: 山形大学大学院理工学研究科物質化学工学専攻 (〒992-8510 山形県米沢市城南 4 丁目 3-16)

Development of Electrodeposition System Employing 8 Rotating Disc Electrodes for Highly Reproducible Synthesis of Zinc Oxide Thin Films

Takeshi YANE,^a Akira KOYAMA,^a Kenta HIRAMATSU,^a Yoshitaka ISOGAI,^a Keigo ICHINOSE,^a and Tsukasa YOSHIDA^{a,b,*}^a Environmental and Renewable Energy Systems Division, Graduate School of Engineering, Gifu University (1-1 Yanagido, Gifu 501-1193, Japan)^b Present address: Department of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University (4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

* Corresponding author: yoshidat@yz.yamagata-u.ac.jp

ABSTRACT

We have designed an electrodeposition system employing multiple rotating disc electrodes (RDE) in a single electrochemical bath, with an aim to develop a mean to obtain homogeneous zinc oxide (ZnO) thin films with a high reproducibility, as the reaction is known to be strongly limited by mass transport. Substrates such as F-doped SnO₂ (FTO) coated glass having no electric conduction on the back side were furnished into a geometry of RDEs employing conductive and insulating tapes. The shape of the active electrode area was determined through tests. Also, the influence of the position of the RDE in the electrochemical bath was tested. Having confirmed that neighboring RDEs do not interfere each other, eight RDEs were placed like a roulette in a single electrolytic bath. The resulting eight ZnO samples electrodeposited by using the eight RDE system were almost identical with the standard deviation of less than 0.3% for their thickness.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Rotating Disk Electrode, Zinc Oxide, Cyclic Voltammetry, Dye-Sensitized Solar Cell

1. 緒 言

酸化亜鉛は、その優れた電気的、光学的性質から、透明導電膜、発光素子、太陽電池など様々な応用される化合物半導体である。その成膜法も様々な知られているが、酸化亜鉛は化学的な反応性が比較的高いことから、温和な環境下で高結晶性の膜を得ることが可能である。中でも、亜鉛塩水溶液からのカソード電析では、70℃以下の温水から直接高結晶性の薄膜を形成することが可能であり¹⁻⁶、成膜レートや膜厚さを容易に制御出来るなど電気化学的成膜生来のメリットがある。

われわれは、前述の酸化亜鉛薄膜電析において、酸化亜鉛表面に対して吸着性を持つ特定の水溶性色素を電析浴に添加することで、酸化亜鉛と色素分子のハイブリッド薄膜が得られることを見出した⁷⁻¹⁰。中でも、キサンテン色素の一種である Eosin Y (EY) を用いると、基板に垂直方向に強く配向し、相互に連結したナノワイヤー酸化亜鉛からなる酸化亜鉛 (ZnO)/EY ハイブリッド膜が自己組織的に形成され、この膜を希アルカリ水溶液に浸漬すると、ZnO を溶解することなく、EY を完全に脱離させられるため、極めて表面積が大きく、且つ高結晶性の多孔質 ZnO 膜が得られる^{11,12}。この電析膜に酸化亜鉛に好適な増感色素を適宜吸着させると、色素増感太陽電池 (Dye-sensitized solar cell = DSC) の光電極として優れた性能を示

し、インドリン色素である D149 との組合せでは変換効率 5.6% が達成された¹²⁻¹⁴。この変換効率は、ナノ微粒子酸化チタン (TiO₂) 焼結膜とポリピリジン Ru 錯体増感色素を組合わせる DSC¹⁵ に及ばないが、低温製膜が可能のため基板に非耐熱性のプラスチックフィルム等を用いることが出来る。逆に ZnO 型 DSC にとっては、色素探索や、組合せる電解質組成のチューニングなど、高効率化に向けた課題が多く残されている。

工業技術として、均質な薄膜材料を高再現且つ低コストに製造する手段が重要であることは当然だが、ラボスケールでの研究開発においても実験者の習熟などに依存しない高再現な実験環境の整備は重要になる。この ZnO 型 DSC についても、色素等の新規部材の評価や、電池構成の最適化を進めるためには、評価の基準となる ZnO 多孔質膜を労を要さずラボスケールで高再現に量産出来るが必要となる。大がかりな設備を要することなく試作可能なことが DSC のメリットの一つであり、研究開発参入への敷居を低くしているが、試料の切断や貼り合せなどを手作業に頼って行くと、セルごとのバラつきが大きくなり過ぎて、研究のレベルがある程度の段階に達した時点では最適条件の探索などにおいて的確な判断が困難になる。

酸素の電気化学的還元を利用した ZnO 電析反応

は、原料として水に低濃度溶解する酸素分子の輸送と電子移動反応双方の規制を受けることが分かっているが¹⁶、EYが共存すると、それが電極触媒として作用するため電荷移動速度が向上して、物質輸送による律速をより強く受けるようになる¹⁷。そのため、均一性が高い薄膜を高再現に得るには基板表面への均一な物質輸送を実現する必要がある。太陽電池用の基板材料には透明導電膜付きガラスやプラスチックフィルム等、裏面に導電性が無い材料が用いられるが、我々は電極材料のアタッチメントを工夫してこれを市販の回転電極に取り付けることで、均一かつ強制的な対流を制御する回転ディスク電極 (rotating disk electrode, RDE) 方式によって高再現な製膜を実現してきた¹⁸。RDEでは輸送量が回転数の関数となるため、拡散限界電流 ($i_{l,c}$) を以下の Levich 式で記述することが出来、回転数の制御によって製膜レートを制御出来る上に、物質拡散と動力学的因子によって規制される電流を分離分析することも可能となる。

$$i_{l,c} = 0.620nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (2)$$

n : 反応電子数, F : ファラデー定数, A : 電極面積, D_0 : 酸化体の拡散係数, ν : 溶媒の動粘度, ω : 角速度, C_0^* : 酸化体の沖合濃度

この RDE 方式による ZnO 成膜には、電気化学分析用に市販される回転電極を改造して用いてこれを試みたが、装置に大きな負荷がかかって故障が頻発する上に、1回の電析で小面積の薄膜サンプルを一つ作製することしかできないため、評価プラットフォームとしての活用は困難であった。そこで本研究では、高再現且つ高制御性な成膜を実現する RDE 方式を用いながらも、より効率的に多量の薄膜試料を得る手段を考案し、そのための製膜装置を開発することに取り組んだ。設計作製した装置の評価は、電気化学分析によって RDE としての動作条件を満たしていることを確認すると共に、ZnO/EY ハイブリッド薄膜を作製し、その均一性と再現性を評価して太陽電池研究開発用としての有用性を検証した。

2. 実験

電気化学測定及び電解製膜時の電位制御及び電流計測には、HSV-100 (北斗電工製, オートマチック ポーラリゼーションシステム) と VMP3 (Biologic 社製, マルチチャンネルポテンショスタット/ガルバノスタット) をそれぞれシングルチャンネルとマルチチャンネルでの実験に用いた。RDE のモーターユニットには、市販のもの (ECO CHEMIE 社製 Autolab RDE) 又は本研究で開発した装置を用いた。

太陽電池用の透明導電基板は、表面に導電膜が付いた絶縁性材料であるため、RDE として用いるには特別の工夫を要する。本研究ではフッ素ドーパ酸化スズ (FTO) 膜付き導電ガラス (旭硝子 Asahi-U, $10\ \Omega/\text{sq.}$, 1.1 mm 厚) を実験に用いたが、 $20 \times 35\ \text{mm}$ 角に切り出した基板を脱脂洗浄した後、45% 硝酸水溶液に2分間浸漬、水洗して Fig. 1 に示す様なアタッチメントの溝にこれをはめ込んだ。In-Ga 合金を微量塗布した Cu 箔を基板導電面とアタッチメントのステンレス部を渡しかけるように貼り付けて導通を取った後、中央に円形の穴を開けたマスキングテー

プ (日東電工製 マスキングテープ N-300 厚さ = 0.1 mm) を貼り付け、基板を固定すると共に電極面積を規定し、不要部を絶縁した。この様にして基板を取り付けたアタッチメントを回転電極駆動軸に取り付けることで RDE の基本的なジオメトリを満たすことが可能になる。

RDE としての動作状態の確認は、速い電極反応であるために容易に拡散律速に達することが分かっている、ヘキサシアノ鉄 (III) 錯体の還元電流を計測することで行った。支持電解質として 0.1 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) KCl を含む 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を Ar で脱気し、温度を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った状態で、掃引速度 $10\ \text{mV s}^{-1}$ で I - V 曲線を測定した。電解槽の設計を進めるにあたり、セル中での RDE 位置を検討する必要があったが、市販のポリカーボネート製デシケータを改造した内径 30 cm, 深さ 17.5 cm の水槽を電解セルに用い、RDE 位置をセルの中央又は器壁の直近、さらに電極面と水槽底部との距離を種々変更し、乱流の発生による電解電流への影響を調べた。

塩化亜鉛 (ZnCl_2 , Merck) 5 mM と EY ナトリウム塩 (関東化学) 45 μM を含む 0.1 M KCl 水溶液に酸素ガスをバブリングして飽和し、FTO ガラス RDE を作用極、亜鉛線を対極として $-1.0\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl) の定電位カソード電解を 3600 s 行うことで ZnO/EY ハイブリッド薄膜を得た。得られた薄膜は水洗し、pH 10.5 に調整した希水酸化カリウム水溶液中に 12 時間浸漬することで膜中の EY を完全に脱着し、多孔質化した。この膜を 1 mM EY のエタノール溶液中で 30 分簡易還流すると、EY が単層吸着される。その膜を一定の投影面積に切りだし、今度は一定量の 1 M 水酸化ナトリウム水溶液に膜を完全に溶解すると、色素は完全に溶出するので、その透過吸収スペクトルを測定することで再吸着された EY が定量出来る。ZnO 上に吸着された EY 一分子の専有面積は $3.32\ \text{nm}^2$ と求められている¹⁹ ので、表面積を算出出来る。EY の吸収極大波長は 512 nm でモル吸光係数は $91,600\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ である。膜厚さは小坂研究所製 SE-2300 表面粗さ計を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 FTO ガラス基板の RDE への適用

透明導電基板を Fig. 1 に示すような方法で RDE として用いる場合、Cu 箔や絶縁テープの厚み分の凹凸が電極面に生じることが避けられないので、厳密には RDE としての設計要件を満たしていないことになる。凹凸やマスキングテープ分の段差によって生じる乱流が電流に影響を及ぼすかどうかを、典型的な拡散律速反応となることが知られているヘキサシアノ鉄 (III) 酸イオンの還元電流を電極回転数を変動させながら計測することで調べた。 I - V カーブ (Fig. 2a) において、カソード電流は $+0.3\ \text{V}$ 付近から急峻に立ち上がり、概ね $+0.1\ \text{V}$ よりも卑な領域では電位に電流が依存せず一定となる一方で電極回転数によってその大きさが変動するプラトー電流が明瞭に現れた。すなわち典型的な拡散律速反応の挙動であり、RDE 角速度の $1/2$ 乗とプラトー電流の関係 (Levich プロット) は Fig. 2b の様な原点を通る直線となる。 25°C における水の動粘度 $\nu = 0.893 \times 10^{-7}\ \text{m}^2\text{s}^{-1}$ ²⁰ として、その勾配から拡散係数を求めると $7.2 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ が得られ、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンの 25°C 水中での拡散係数の文献値²¹ に

Figure 1. Drawing of the attachment used to employ FTO glass sheet in a configuration of a rotating disc electrode (RDE). An FTO glass sheet cut into a 20×35 mm size is put into the rectangular recess of the attachment. Electrical contact, insulation and regulation of the electrode area are made possible by using adhesive tapes. This assembly is connected to a commercial RDE motor. For other sizes and other RDE motor, the design or the attachment was appropriately changed.

Figure 2. I - V curves measured at the FTO glass RDE for $\omega = 100, 250, 500, 750$, and 1000 rpm, for positive-going potential scans at 10 mV s^{-1} in a $4 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and 0.1 M KCl aqueous solution (25°C) (a). Levich plot drawn from the relationship between plateau current and ω in (a) (b). A diffusion coefficient of $7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ was determined from the slope of the Levich plot, closely matched with the literature value for aqueous $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ at 25°C ($7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

ほぼ一致した。すなわち、本論文に記載のアタッチメントやマスキングテープ等を用いることによって生じる程

Figure 3. Drawing of the masking tape used to experiment the possibility to obtain multiple film samples onto a single FTO glass sheet. While the active area indicated as “a” is in the center of the rotation, “b” and “c” are offset for R_1 and R_2 , respectively.

度の微小な凹凸であれば、RDEとしての動作に問題を生じることは無いことが確認された。

3.2 電極形状、数、位置の検討

強制的且つ均一な物質輸送制御を導入出来るRDE方式を用いつつ、複数の均一なサンプルを容易に得る手法を検討した。まず、マスキングテープに複数の孔を開けて1枚の基板に多数の膜を電析し、後にこれを切断して用いる方法を試み、Fig. 3に示す様に格子状に配列した円形の孔を開けたマスキングテープを使用して製膜を試みた。すると、回転中心に中心が一致した中央の穴(a)には均一な膜が形成されたが、他の孔(b, c)については平均的な膜厚さが(a)よりも大きくなるだけでなく、厚みにムラが生じた。具体的には回転方向に沿った膜厚さの傾斜が生じ、上流側で膜が厚く、下流側で薄くなった。

Figure 3のマスキングパターンについて説明すると、aのみが電極の中心と回転の中心が一致した状態にあり、bとcは電極面の中心が回転中心からそれぞれ R_1, R_2 だけオ

Figure 4. Comparison of measured and calculated current for the reduction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion at the FTO glass RDE with 5 mm diameter and different offsets for $\omega = 300 \text{ rpm}$ in a 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and 0.1 M KCl aqueous solution (25°C). The increase of current by offsetting from the revolving center was calculated according to Eq. (3) in the text.

フセットした状態にある。aのパターンでは電極面直上に存在する電解液は常に電極と接している状態にあり、拡散律速条件では表面濃度ゼロから沖合濃度までの一様な拡散層が定常的に形成されることになるが、オフセットした電極では電極面がその面積よりも大きい面内を移動することになり、RDEと接する電解液のある部位について考えると、電極面と接している間は反応物の消費が起こって濃度勾配が形成されるが、電極面が移動すると生じた濃度勾配は物質拡散により消失するので、電解がONとOFFを繰り返す様な状態になる。すなわち、酸素がより高濃度に存在する回転運動の上流側では酸素還元電流が増し、膜も速く成長し、下流側ではその逆でZnOの成長レートが相対的に低下することになる。実際の電極反応が拡散律速状態である時、電極半径 r の円形電極を回転中心から R だけオフセットした場合には、計測される電流値(i)はオフセットしていない場合の電流値、すなわち本来のRDEにおいて計測される限界電流値(i_{lc})よりも下式に従って増大することが知られている²²。

$$i = 1.027 \frac{i_{lc}}{A} \varepsilon^{1/3} \quad (3)$$

R : 回転中心からの距離, r : 電極半径, $\varepsilon = R/r$, A : 電極面積

このことを検証するため、マスキングテープの加工を工夫し、電極半径 $r = 5 \text{ mm}$ の円穴1つを少しずつ回転中心からオフセットさせて $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンの還元電流を計測したところ、Fig. 4の様に変化し、Eq. (3)から計算される値にほぼ一致する増加を示した。さらにこのオフセットした電極を用いて、RDEの回転数を $\omega = 500 \text{ rpm}$ で一定としてZnO/EY複合薄膜を電析したところ、Table 1に示した通り、オフセット量の増大に連れて膜厚さが増加する結果となった。ただしここに示したのは平均的な膜厚さの目安であり、実際に得られた膜はゼロオフセットの物を除いてムラがあったことを記すべきである。オフセットした電極の電流は計算値、実測値とも平均の電流値を示していることになり、回転方向に応じた電流値の傾斜があり、それに呼応した膜成長レートの相違を生じていることを忘れてはならない。

Table 1. Average thickness of ZnO thin films electrodeposited onto FTO glass RDEs with the same 5 mm diameter but with different offsets. The deposition conditions are kept constant except for the offset.

Offset/mm	Film thickness/ μm
0	2.6
5	3.3
10	3.8
15	4.1

Figure 5. a) Drawing of the RDE to experiment the rectangular electrode shape and b) the image of the electrodeposited ZnO/EY hybrid film. The thicker part appears darker in the image. Gradient of the film thickness reflecting the direction of rotation and high homogeneity of the film only in the center of the rectangle are obvious.

上述の理由と全く同じ理由から、RDE方式において、円形以外の電極形状を用いることも出来ない。Figure 5a)に示す様な長方形の孔を開けたマスキングテープを貼り付けた電極を使って電析したところ、Fig. 5b)の様な膜厚の分布が得られ、回転方向の上流側となる対角線上で厚く、下流側になる反対側の対角上で薄くなる傾斜があり、オフセットが小さい長方形の中心付近の膜厚さが均一になった。回転中心と電極中心が一致していても、電極形状が円形でない場合には、オフセットした電極と同様な電流のムラ、すなわち膜厚さのムラを生じることが確認された。

これらの結果をまとめると、マスキングテープ等で電極の形状や数を任意に変化させることは出来ても、電極が回転する平面な円盤状であることはRDEの基本要件であり、それ以外のジオメトリーでは期待される膜の均一性が得られないことが確認された。円形以外でRDEの条件を満たすのは電気化学分析に用いられるリング電極、すなわちドーナツ状の形状のみである。

3.3 多連方式RDEの検討

前節より、高再現で均一な製膜には基本的なRDEのジオメトリーを踏襲した方式が必須であることがわかった。電極サイズを単純に大きくして大面積の膜を得ることは可能だが、それを使って太陽電池等のデバイスを多数個作ろうとすれば、切断や切削などの加工が必要になり、手間の問題以上に再現性低下の問題を生むことになる。従って、そのままデバイスに使うことが出来るサイズ及び形状の薄膜試料を多数個同時に、尚且つ高均一高再現

Figure 6. I - V curves measured at an FTO glass RDE for $\omega = 500$ rpm in a 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0.1 M KCl aqueous solution (25°C), when the RDE was placed in the center of the cell in round ($\varphi = 30$ cm) cylindrical shape (a) and in the edge of the cell, 1 cm to the wall (b). The electrode surface was 2 mm below the surface of the electrolyte solution.

Figure 7. I - V curves measured at an FTO glass RDE for $\omega = 500$ rpm in a 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0.1 M KCl aqueous solution (25°C), when the distance between the electrode surface and the bottom of the cell was varied as 1 (a), 3 (b), and 5 cm (c). The electrode surface was 2 mm below the surface of the electrolyte solution as achieved by changing the volume of the electrolyte solution.

に得るために、複数のRDEを並列に用いる方式を検討した。浴組成や温度等の変動による再現性の低下を回避するためには、複数のRDEを同一の電解槽内で用いて、1バッチの電解で複数の同一サンプルを得る装置が理想的である。その様な多連式RDE電解槽を開発するために、電極の配置などについて検討した。

3.3.1 電解槽中心からのオフセットの影響

RDEを用いる電気化学測定系では、通常円形の電解槽の中心にRDEを設置することが多い。しかし、複数のRDEを用いるシステムでは、回転中心と電解槽の中心を一致させることは不可能である。RDEは回転運動による渦流を発生させるので、電解槽の器壁に極めて近い場合には乱流を生じて測定される電流に影響を及ぼすことが懸念される。そこで、内径30 cmの円形水槽中でRDEの位置を中心に据えた場合と、 X - Y 方向でオフセットさせた場合についてヘキサシアノ鉄(III)酸イオンの還元電流を測定し、その差異を調べた。RDEの Z 軸方向の位置については、電極面が液面から2ミリ浸った程度で一定とした。Figure 6に示した様に、RDEを水槽の中心に設置した場合と回転子の側面が壁面から1 cmの距離まで接近させた場合とで、両者の I - V カーブは完全に一致しており、事実上 X - Y 方向での位置の相違はRDE動作に全く影響しないことが分かった。実験に用いるRDE回転子のサイズを考慮すると、器壁までの距離を1 cm以下とする様な電解槽の設計は考えにくい。複数のRDEを隣接させる場合には2センチ以上の距離を開けて設置すれば、それぞれのRDEによって生じる対流の影響を相互に及ぼすことが無いと予測される。

3.3.2 電解槽底面からの距離の影響

次に、 Z 軸方向でのRDEの位置について検討した。通常RDEは試料溶液の液面に僅かに接した状態で用いられる。1バッチで用いる試料溶液の量は極力低減したいが、そうするとRDEの電極面と電解槽底部の距離が小さくなり、電極沖合いで理想的な層流が形成されず、RDEの動作に影響を及ぼすことが懸念される。そこで試料溶液の量を変化させることで、RDE電極面と電解槽底部の距離を5, 3, 1 cmと接近させた時の I - V カーブを比較したとこ

ろ、5 cmと3 cmでは、これらが完全に一致しているのに対して、1 cmまで接近させると限界電流が明らかに小さくなることが分かった (Fig. 7)。本設計の回転子の外径が5.5 cmであるのに対して、電解槽底部との距離がその半径以下にまで接近すると、層流が充分には形成されず、輸送量の低下が起こるものと思われる。以上の検討より、今回設計の回転子を用いるRDEでは電解槽底部からの距離が3 cm以上となる様にすれば充分であることがわかった。

3.3.3 8連式RDE電解装置の設計作製と動作試験

前節までの評価結果に基づき、同一水槽内に8基のRDEを備える8連式RDE電解装置を設計作製した。詳細な設計図は割愛するが、作製した装置の外観写真と各電極の X - Y 方向の配置を示した二次元図面をFig. 8に示した。各RDEは電解槽中心に対してルーレット状に配置され、隣接するRDE回転子の間隔が21.5 mm、電解槽内壁面との距離が22.5 mmとなっている。電解槽には市販のポリカーボネート製デシケータを流用しているが、試料溶液を含む電解槽はサーモスタットを備えたウォーターバス内に設置されており、ウォーターバスごと電動ジャッキで上昇させると水槽の外周のOリングがRDEを保持している上板に圧着されて水槽の気密性が保たれる仕組みになっている。その動作状態において、RDE電極面と電解槽底面の距離は35 mmとなり、試料溶液を2100 ml入れると、電極面は液面の2 mm下となる。8基のRDEは1台のモーターによって同じ回転数でベルト駆動されるが、隣接するチャンネルを交互に逆回転させることも出来る様に設計した。RDEが全て同一方向に回転する場合、電解槽全体では同一方向の渦流を生じるが、隣接するRDE間では液流が逆向きとなるので乱流を生じると懸念される。一方交互に逆回転させると隣接する電極間での液流が器壁から槽の中心方向、その逆方向と交互に変化し、槽全体では渦流を生じなくなる。

いくつかの電気化学測定を行い、作製した8連式RDE電解装置の動作を確認した。まず、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ イオンの還元電流を計測したところ、単一のRDEを備える通常の

Figure 8. Appearance of the electrodeposition system equipped with eight heads of rotation disk electrode (left). The drawing of the arrangement of the 8 RDE (right).

Figure 9. I - V curves averaging those measured at all 8 sets of the FTO glass RDE in a 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and 0.1 M KCl aqueous solution (25°C) when all of them were rotated clockwise for $\omega = 500$ rpm (a). Averages of clockwise rotating 1, 3, 5, 7 channels (b) and counter-clockwise rotating 2, 4, 6, 8 channels (c) are identical to (a), indicating no influence of turbulence caused between adjacent RDEs.

電解装置で計測される電流と全く同じ I - V カーブが計測され、チャンネルごとの相違も全く見られなかった。RDE を交互に逆回転させる効果については、同一方向に回転する全 8 チャンネルの平均を、時計回り、反時計回りの 4 チャンネルずつの平均と比較した Fig. 9 から分かる通り、回転方向の影響は全く見られなかった。隣接する回転子の間隔は 21.5 mm であり、500 rpm 程度の回転数であれば近接する他の RDE が引き起こす液流の影響は無く、各 RDE において計測される電流は、その RDE の運動によって形成される局所的な対流によって支配されていることがこれらの実験を通じて明らかになった。

次に本装置の気密性をチェックするために、0.1 M 塩化カリウム水溶液を電解液として、これに酸素をバブリングし、液温 70°C、電位 -1.0 V、 $\omega = 500$ rpm で FTO ガラス電極における溶存酸素の還元電流を測定した (Fig. 10)。電解開始後、カソード電流は緩やかに増大し、電流は -2.85 mA cm^{-2} に達してほぼ一定となった。この実験条件における酸素還元の拡散限界電流密度は -2.9 mA cm^{-2} で

Figure 10. Chronoamperogram measured at -1.0 V on an FTO glass electrode in 0.1 M KCl aqueous solution (70°C) saturated O_2 . The rotating speed of the electrode was 500 rpm.

あることから²³、この電解槽が十分な気密性を有しており、電解液が酸素飽和状態に達していることが確認できた。なお、初期的な電流の増大は酸素還元反応に対する FTO 電極の活性化の影響であり、酸素還元活性を十分に高めるための電解による活性化処理は均一で密着性の高い酸化亜鉛薄膜を電析するのに重要である²³。

3.4 8 連式 RDE 電解装置による多孔質 ZnO 薄膜の電析

前節までの検討によって、8 連式 RDE が単一の RDE を備える場合と動作状態に差異が無いことが確認された。すなわち、本電解装置を用いることで、RDE 方式の特徴である高い膜均一性、繰り返し再現性と回転数による成長レート制御の容易性などを満たしたまま、複数個の同一サンプルを一度の電解によって得ることが可能になると期待される。そこで、 ZnCl_2 と EY を含む電解浴から、同一条件でのカソード電解によって ZnO/EY 複合薄膜を電析した。各チャンネルごとで、電解電流の経時変化プロファイルには若干の差異が認められたが、60 分間の定電位電解によって各チャンネルで消費された電気量は Table 2 に示した通りほぼ同じになり、平均値として電気

Table 2. Consumed charge, film thickness and the amount of re-adsorbed EY expressed as dye concentration in the film for the electrodeposition of ZnO/EY hybrid thin films employing the 8 RDE electrodeposition system.

Channel	Consumed charge /C cm ⁻²	Film thickness /μm	Dye concentration /mmol cm ⁻³
1	7.40	7.45	0.218
2	7.38	7.44	0.222
3	7.68	7.48	0.224
4	7.41	7.42	0.219
5	7.41	7.41	0.217
6	7.53	7.46	0.222
7	7.55	7.43	0.219
8	7.53	7.45	0.219
Average	7.49	7.44	0.220
σ (%)	1.4	0.3	1.1

量 7.49 C cm⁻²であった。得られた膜の厚さについても極めて近い値となり、平均が 7.44 μm であった。得られたすべての ZnO/EY 複合膜を希アルカリ水溶液に浸漬して EY を除去し、膜を多孔質化した後にこれらを EY の溶液に浸漬して EY 分子を再吸着し、再度膜を溶解して吸着された EY を定量した。EY は ZnO 表面に単分子吸着することが分かっている¹⁹ので、再吸着された量は膜表面積の指標となる。8つの膜について再吸着された EY について決定された均一分布を仮定した時の色素濃度は、やはりほぼ同じ値となり、平均値が 0.22 mmol cm⁻³であった。EY 一分子が占有する ZnO 表面積は 3.32 nm²/個と求められているので¹⁹、再吸着された EY 量から多孔質 ZnO の表面積を求めることが可能になる。膜投影面積当たりの実表面積の比で表されるラフネスファクターはこの膜でおよそ 3300 となり、電析法によって得られた多孔質 ZnO に特有な極めて微細な多孔質構造となっていることが分かる。各チャンネルについて測定した電解電気量、膜厚さ、色素吸着濃度のいずれも、平均値に対する標準偏差 σ の割合が 1.5% 未満となっており、8 連式 RDE 電解装置を用いることで、実質的に同一と見なすことの出来る均一な ZnO 薄膜を高再現に作製することが可能になったと判断できる。

4. 結 論

酸素の輸送律速を強く受ける酸化亜鉛薄膜の電析について、これを利用するデバイスの機能評価や高性能化にかかる研究開発を進めるためには、膜の均一性や再現性の高い成膜法の獲得が必須であり、古典的な電気化学分析手法である RDE の原理を利用することは、ラボスケールでこれを実現する手段として大変有効であることが分かった。裏面に導電性の無い、透明導電ガラス等を用いる場合でも、マスキングテープなどを上手く利用すれば、RDE として動作する電極のジオメトリーを実現出来る。但し、この場合も回転中心に円形の電極が一つという RDE のデザインは必須条件であり、オフセットした電極や角型の電極などは不可能である。そのことから、極めて単純な解決法ではあるが、多数個の RDE を同一の電解

槽に備えた電解装置を設計作製することを試みた。試験の結果、RDE の電解槽中での位置の自由度は高く、複数の RDE を設置した場合も相互に干渉することは無かったため、円形の水槽に対して、同一の RDE 八基をルーレット状に配置した 8 連式 RDE 装置を作製するに至った。試験の結果 RDE としての動作には全く問題が無く、期待に違わずこの装置を用いて成膜された酸化亜鉛はほぼ同一と見なせるものとなった。

今回の検討により、均一な ZnO 薄膜を高再現に電析する手段を得ることが出来た。これを太陽電池に用いた場合、セルごとのデータバラつきを最小限にすることが出来るので、例えば新しい増感色素や電解質の機能を的確に評価することが可能になる。RDE 方式は工業的な量産に向けた方法ではないが、ラボスケールでの高再現、高制御性量産技術として有効であり、研究開発を進める基盤技術として優れている。当然ながら、本研究によって構築した多連式 RDE を用いる手法は、ZnO に限らず、物質輸送規制を強く受ける電気化学析出反応を用いる材料合成について有用であり、酸化亜鉛以外の研究開発にも生かすことが出来る。

謝 辞

本研究の一部は、NEDO 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、平成 22–24 年度太陽光発電次世代高性能技術開発プロジェクト、フィルム型軽量低価格基礎増感太陽電池の研究開発の受託研究として行われた。関係各位に感謝する。

文 献

1. S. Peulon and D. Lincot, *Adv. Mater.*, **8**, 166 (1996).
2. S. Peulon and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864 (1998).
3. T. Pauporté and D. Lincot, *Electrochim. Acta*, **45**, 3345 (2000).
4. B. Canava and D. Lincot, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 711 (2000).
5. S. Peulon and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864 (1998).
6. T. Pauporté and D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, **517**, 54 (2001).
7. T. Pauporté, T. Yosida, A. Goux, and D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, **534**, 55 (2002).
8. T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, and H. Minoura, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C608 (2003).
9. T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, and H. Minoura, *Adv. Mater.*, **12**, 1214 (2000).
10. T. Pauporté, T. Yoshida, R. Cortés, M. Froment, and D. Lincot, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10077 (2003).
11. T. Löwenstein, K. Nonomura, T. Yoshida, E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathousky, M. Wark, and D. Schlettwein, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A699 (2006).
12. T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, and H. Minoura, *Chem. Commun.*, **400** (2004).
13. M. Matsui, Y. Hashimoto, K. Funabiki, J.-Y. Jin, T. Yoshida, and H. Minoura, *Synth. Met.*, **148**, 147 (2005).
14. H. Minoura and T. Yoshida, *Electrochemistry*, **76**, 109 (2008).
15. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
16. A. Goux, T. Pauporté, and D. Lincot, *Electrochim. Acta*, **51**, 3168 (2006).
17. D. Komatsu, J. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 417 (2006).
18. T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, and H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 17 (2009).
19. S. Hori and T. Yoshida, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1211-R03-40 (2010).
20. Y. Iwasawa (Ed.), *Kagakubinran kishoen*, 4th ed., MARUZEN, Tokyo, p. 2 (1993). [in Japanese]
21. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, p. 219 (1969).
22. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, p. 288 (1980).
23. K. Ichinose, Y. Kimikado, and T. Yoshida, *Electrochemistry*, **79**, 146 (2011).