電気化学インピーダンス法による 陽極酸化したカーボン電極の反応特性評価

星 芳直^{a,b,*}, 河上 和磨^a, 四反田 功^{a,b}, 板垣 昌幸^{a,b}, 村上 拓郎^c

^a 東京理科大学 理工学部(〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^b 東京理科大学 総合研究機構(〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^c (独)産業技術総合研究所(〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5)

Evaluation of Reaction Property of Anodized Carbon Electrode by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Yoshinao HOSHI^{a,b,*}, Kazuma KAWAKAMI^a, Isao SHITANDA^{a,b},
Masayuki ITAGAKI^{a,b} and Takuro MURAKAMI^c

^a Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

^b Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

^c National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565)

Anodic oxidation of carbon fabricated on an FTO-glass electrode was done to improve the electrochemical active area of the carbon electrode, which is anticipated for use as a platinum-free counter electrode of Dye-sensitized Solar Cells (DSCs). The electrochemical properties of the carbon electrode with various anodizing times were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The impedance spectra of the dummy cell, which was composed of the platinized FTO glass for the anode and the anodized carbon electrode for the cathode, were measured to evaluate the effects of the anodic oxidation time on the carbon electrode electrochemical properties. Results of the impedance spectra showed that the loop related to the carbon/FTO-glass in the middle frequency range was changed because of the carbon electrode anodizing time. The electric double layer capacitance of the carbon electrode ($C_{dl,c}$) was increased gradually during anodic oxidation for 2 min; then it decreased drastically. However, the charge transfer resistance of the carbon electrode ($R_{ct,c}$) decreased until 2 min-anodic oxidation; then it increased again. The XPS analysis results showed that the O1s peak of the carbon electrode exhibited high intensity when the anodic oxidation times were 2 and 3 min. These results demonstrate that the oxygen function formed on the carbon electrode by anodic oxidation of the carbon electrode affected the reaction activity on the carbon electrode.

Keywords : Dye-Sensitized Solar Cells, Carbon Electrode, Anodic Oxidation, Electrochemical Impedance Spectroscopy

1. 緒 言

色素増感太陽電池 (Dye-sensitized Solar Cells, DSCs) は、簡便な製造工程、低コストといったメリットから、次世代型太陽電池として注目を集めている¹⁾。DSCs は 1991 年に Grätzel らにより開発され、ナノポーラス構造を有する酸化チタン半導体電極、金属錯体色素および電解質によって構成される²⁾。近年、Grätzel ら^{2)~4)}は DSCs の電解液として使用する色素を検討することで DSCs の変換効率の向上を試みている。2013 年には、ペロブスカイト色素を用いて多孔質酸化チタンへの蒸着方法を工夫することで変換効率 15 % を実現した⁵⁾。現在までに変換効率 10 % を超える DSCs は数多く報告されている^{6)~9)}。

DSCs の対極材料には触媒能に優れる白金が用いられているが、コスト高や埋蔵量の少なさが危惧されている。そこで

DSCs の白金対極材料の代替として CNT とメソ孔を有したカーボン素材やカーボンブラックが報告されている^{10)~14)}。Nam ら¹⁰⁾は CNT インクを対極に適用することで 8.03 % の変換効率を達成した。Lee ら¹¹⁾は WCNT を用いて変換効率 8.08 %, Jiang ら¹²⁾はメソ孔を有したカーボン素材にて変換効率 8.18 % を報告している。Murakami ら^{13)~14)}はカーボンブラックを用いて対極を作製し、TiO₂ 基板の表面に形成させたカーボン層の厚さによって DSCs の変換効率に変化することを明らかにした。この時の DSCs の変換効率は 9.1 % である。

一般的にカーบอนは化学的に安定な電極として注目されているが、水溶液中でカーบอนを酸化すると、黒鉛層間化合物を経て、最終的には二酸化炭素になることが報告されている¹⁵⁾。陽極酸化によるカーボン表面への影響について、白石ら¹⁶⁾は炭素材料を陽極酸化させると炭素消費反応 (CO や CO₂ の生成) を起こし、微細孔を生成すると報告している。堀田ら¹⁷⁾はカーボンブラックを陽極処理すると、直径 0.2 μm 以下の細孔が生成す

* E-mail : hoshi-y@rs.tus.ac.jp

ると報告している。また、カーボンブラックに陽極酸化処理を施すことで、表面に含酸素官能基が生成し、反応特性が向上することを示唆している。しかしながら、陽極酸化時間と反応特性の関係および含酸素官能基との関係は明らかにされていない。

そこで本研究では、短時間の陽極酸化がカーボン電極の反応特性に与える影響を検討した。陽極酸化後のカーボン電極は電気化学インピーダンス法により解析し、電荷移動抵抗及び電気二重層容量を見積もることで、これらの陽極酸化による時間依存性を評価した。また、陽極酸化したカーボン電極の表面をXPSで解析することで、カーボン表面の含酸素官能基が反応性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 カーボン電極の作製

カーボン電極の作製方法を図1に示す。FTOガラス(Dyesol社製, 厚さ2.2 mm)に調製したカーボン溶液をFTOガラス上に滴下し、ドクターブレード法によりカーボン溶液を塗布した。大気中で10分間乾燥させた後、大気中において450℃で30 min焼成を行った。試料には、FTOガラスを15 mm×15 mm×2 mmにカットしたものを用いた。カーボン溶液は、カーボンブラック(PrinteX L6, Degussa社製) 100 mgにバインダーとしてTiO₂コロイド溶液200 μ l, 溶媒として蒸留水400 μ l, さらにぬれ性向上のために界面活性剤(10% TritonX-100, 関東化学株式会社製)を200 μ l添加し、乳鉢を用いてこれらを混合することで作製した。TiO₂コロイド溶液は以下の方法で作製した。まずチタンイソプロポキシド(Wako社製) 125 ml中にイソプロパノール(Wako社製) 120 mlを添加し、この混合溶液を分液ロートにて蒸留水750 ml中に10分以上かけて滴下した。その後、加水分解を促進させ解膠作用をもたらすためにHNO₃(Wako社製) 5.3 mlを滴下し、恒温槽中にて80℃で8 h攪拌したものをTiO₂コロイド溶液とした。

2.2 カーボン電極の陽極酸化

2.1の方法で作製したカーボン電極を0.1 M Na₂SO₄水溶液

中で6 mA/cm²の定電流電解することにより陽極酸化を行った。陽極酸化は二電極を用いる定電流電解により行い、作用極には作製したカーボン電極、対極には白金線を用いた。測定にはポテンシヨ/ガルバノスタット(HA-501G, 北斗電工社製)を使用した。電解時間は、0, 1, 2, 3, 4および5 minとした。

2.3 陽極酸化後のカーボン電極の表面観察法

陽極酸化後のカーボン電極を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM, JSM-7600F JEOL)により表面観察を行った。また、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS, AXIS Nowa 株式会社島津製作所)により、陽極酸化したカーボン表面の含酸素官能基を評価した。XPSの測定においてX線源はAlのK α 線, 加速電圧は15 kV, エミッション電流は10 mAである。測定データは各スペクトルのC-C結合およびC-H結合からの信号ピーク位置が284.8 eVになるように補正した。

2.4 ダミーセルの作製

陽極酸化したカーボン電極および白金電極を用いて、ダミーセルを作製した。ダミーセルはカーボン電極および白金電極で構成したセルである^{13)~14)}。白金電極およびダミーセルの作製方法を図2に示す。まず、白金電極を以下の方法で作製した。はじめに6価クロロ塩化白金酸(Wako社製) 1 gをイソプロパノール(Wako社製) 50 mlに溶かし、塩化白金酸溶液を調製した。その後、図2(a)に示すように超音波ドリル(超音波穿孔機ドリルマスター SOM-121, 株式会社シノダ社製)を用いて口径1.0 mmの孔を2箇所開けた15 mm×15 mm×2 mmのFTOガラスに調製した塩化白金酸溶液を2, 3滴滴下し、大気中で10分間乾燥させた。溶液滴下および乾燥の工程を3回繰り返し、その後450℃で30 min焼成したものを白金電極とした。次に、図2(b)に示すように熱可塑性フィルム(Himilan, Dupont社製)を陽極酸化したカーボン電極および作製した白金電極により挟み、これを160℃で加熱することで接着した。接着後、カーボン電極にFTOガラスに開けた穴から毛管現象によって電解液を注入し、最後

Fig. 1 Procedure of the fabrication of the carbon counter electrode.

Fig. 2 Procedure of the fabrication of the dummy cell.

に熱可塑性フィルム、その上からカバーガラスで穴を覆い、封止した。電解液には、0.03 M I_2 , 0.3 M LiI, 0.5 M 4-tert-butyl pyridine (TBP), 0.6 M 1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide (BMII), 0.1 M Guanidium thiocyanate を用い、溶媒には体積比 85 : 15 の Acetonitrile と Valeronitrile の混合液を用いた。

2. 5 電気化学インピーダンスの測定

2.4 で作製したダミーセルの電気化学インピーダンスの測定を、電気化学測定システム (HZ-5000, 北斗電工株式会社) により行った。測定条件は、周波数範囲 10 mHz から 100 kHz, 開放電圧 (V_{oc}) において電位振幅 10 mV, 対数掃引 1 桁 5 点とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 陽極酸化したカーボン電極の表面観察

陽極酸化後のカーボン電極の SEM 像を図 3 に示す。図 3 (a) の陽極酸化前ではカーボン表面は不均一であるが、図 3 (b) の陽極酸化 1 min 後の表面は図 3 (a) に比べて平滑になっていることがわかる。図 3 (c) および (d) に示すように 2, 3 min 陽極酸化すると、カーボン表面に凹凸が見られ、全体的に 100 nm 以下の小さな孔が見られるようになった。さらに陽極酸化時間が 4 min になると、図 3 (e) のように表面に 200 nm ほどの孔発生していることが確認できる。5 min になると図 3 (f) から表面に割れが発生していることがわかる。以上の結果から、陽極酸化することにより、カーボン電極表面には微細孔が生成していることが確認できた。これらの微細孔による表面積の増加が示唆されるため、本報では電気化学インピーダンス法により電極 / 電解液界面の電気二重層容量を求めることで電気化学的に活性な面積を見積もった。

3. 2 陽極酸化したカーボン電極の電気化学インピーダンス解析

陽極酸化したカーボン電極の反応特性を検討するため、カーボン電極と白金電極で構成したダミーセルの電気化学インピーダンスを測定した。Murakami ら¹⁴⁾は、作製したカーボン電極を DSCs のセルの対極に用いた場合、 TiO_2 界面とカーボン電極界面の電荷移動抵抗が重なるため、等価回路の時定数の推定により本カーボン電極自身の電荷移動抵抗を見積もることが困難であることを報告している。そのため、カーボン電極自身の電荷移動抵抗を見積もるために、カーボン電極と白金電極で構成されるダミーセルを用いて測定を行っている。したがって、本報でも同様にダミーセルの電気化学インピーダンスの測定を行うことで、カーボン電極の反応特性を評価した。

陽極酸化時間の異なるカーボン電極を用いたダミーセルのインピーダンススペクトルを図 4 に示す。図 4 (a) は陽極酸化時間 0, 1, 2, 3, 4 および 5 min における各々のインピーダンススペクトル、図 4 (b) は図 4 (a) の高周波数領域を拡大したものである。図 4 (a) から、高周波数領域には白金電極上での反応に起因した半円、中間周波数領域には陽極酸化したカーボン電極上での反応に起因した半円、低周波数領域には三ヨウ素化物の拡散に起因した軌跡が確認できた。これは Murakami ら¹⁴⁾の報告と一致する。それぞれの高周波数領域の半円の大きさは、陽極酸化時間の経過によらず変化していないことが確認できる。中間周波数領域の半円では 1, 2 min と陽極酸化時間が長くなるにつれて小さくなり、3, 4, 5 min になると大きくなっている。したがって、作製したカーボン電極の反応特性は、陽極酸化によって変化していることがわかる。さらに詳細にカーボン電極の特性を評価するために、図 5 の等価回路を用いて図 4 (a) のインピーダンススペ

Fig. 3 Surface morphology changes during the anodic oxidation of the carbon electrode. The anodic oxidation time is (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 4 min and (f) 5 min.

Table 1 Curve-fitting parameters of the impedance spectra in Fig. 4 (a).

Anodizing time (min)	R_{sol} (Ω)	$R_{ct,Pt}$ (Ω)	$C_{dl,Pt}$ (μF)	$R_{ct,C}$ (Ω)	$W-R$ (Ω)	$W-T$ (s)	P	T (Fs ^(1-p))	$C_{dl,C}$ (mF)
0	18.35	0.46	10.45	10.16	0.1	0.08	0.86	7.06×10^{-3}	4.61
1	11.75	0.77	15.42	5.32	0.1	0.10	0.84	9.25×10^{-3}	5.12
2	17.23	3.24	6.11	1.98	0.44	0.04	0.78	31.7×10^{-3}	14.78
3	11.91	2.10	8.59	8.68	0.1	0.01	0.86	3.80×10^{-3}	2.15
4	11.12	2.23	14.09	57.14	1	0.01	0.83	8.48×10^{-3}	7.33
5	12.95	3.51	8.46	83.21	1	0.01	0.86	7.77×10^{-3}	7.24

Fig. 4 Impedance spectra of the dummy cell consisting of the carbon electrode with various anodic oxidation time and the platinum electrode (a) Full range of the impedance spectra and (b) Impedance spectra expanded of the high frequency range in Fig. 4 (a). The anodic oxidation time of the carbon electrode; ○ : 0 min, □ : 1 min, ◇ : 2 min, ● : 3 min, ■ : 4 min, ◆ : 5 min. **Fig. 5** Equivalent circuit for the curve-fitting of the impedance spectra in Fig. 4 (a).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^p T} \quad (1)$$

(1)式において、 j は虚数単位、 ω は角周波数、 p はCPE指数、 T はCPE定数である。 p は無次元数、 T の単位はFs ^{$p-1$} である。また、カーボン電極の電気二重層容量 $C_{dl,C}$ は、以下の式により与えられる¹⁹⁾。

$$C_{dl,C} = T^{1/p} R_{ct,C}^{(1-p)/p} \quad (2)$$

クトルのカーブフィッティングを行った。図5において、 R_{sol} は溶液抵抗、 $R_{ct,Pt}$ は白金電極の電荷移動抵抗、 $C_{dl,Pt}$ は白金電極の電気二重層容量、 $R_{ct,C}$ はカーボン電極の電荷移動抵抗、 Z_{CPE} はカーボン電極のCPE素子、 Z_W はワールブルグインピーダンスである。また、 $R_{ct,Pt}$ と $C_{dl,Pt}$ で構成される等価回路は白金/電解液界面を、 Z_W 、 $R_{ct,C}$ および Z_{CPE} で構成される等価回路はカーボン/電解液界面を示している。ここで、 Z_{CPE} は次式で与えられる¹⁸⁾。

図4(a)のインピーダンススペクトルのカーブフィッティングに用いたパラメータを表1にまとめる。表1において、 $W-R$ は拡散抵抗、 $W-T$ は拡散インピーダンスの時定数である。ここで、カーブフィッティングから求めた異なる陽極酸化時間における $R_{ct,C}$ および $C_{dl,C}$ の値を図6(a)および(b)に示す。各々の時間においてインピーダンススペクトルを3回測定し、 $R_{ct,C}$ および $C_{dl,C}$ の変化を調べた。図6(a)から1, 2 minになると陽極酸化時間の経過とともに $R_{ct,C}$ が小さくなっていることがわかる。しかしながら、陽極酸化時間が3, 4および

Table 2 Ratio of the atomic concentration on the carbon electrode with various anodic oxidation time calculated by C1s and O1s spectra in Fig. 7.

Sample	C1s/at %	O1s/at %
0 min	93.39	6.61
1 min	83.86	16.14
2 min	81.73	18.27
3 min	80.95	19.05
4 min	91.63	8.37
5 min	84.67	15.33

5 min になると $R_{ct,c}$ は増加していることが確認できる。一方、図 6 (b) では陽極酸化時間が 1, 2 min になると $C_{dl,c}$ が増加していき、2 min では $C_{dl,c}$ の値が最大となる。陽極酸化時間が 3 min になると $C_{dl,c}$ の値は大きく減少し、4, 5 min 後では $C_{dl,c}$ の値は増加するものの、未処理の値と同程度であることがわかる。

3. 3 陽極酸化したカーボン電極表面に生成した含酸素官能基の評価

陽極酸化したカーボン電極の XPS の測定を行なった。Narrow scan モードにより得られた陽極酸化したカーボン電極の結果を図 7 に示す。図 7 (a) の C1s スペクトルから、強度の大きいメインピークは炭素であることがわかる²⁰⁾。高エネルギー側のショルダーは酸素と化学結合した炭素からの

信号を示す。具体的には、酸素炭素単結合および酸素炭素二重結合の存在を表している²⁰⁾。ここで図 7 (b) の O1s スペクトルに着目すると、陽極酸化時間によってピーク強度が大きくなることとわかる。表 2 に図 7 の XPS による得られたスペクトルから見積もった C1s と O1s の原子濃度の割合を示す。この結果から、陽極酸化時間が長くなるにつれて O1s の割合が増加するが、4 min になると急激に値が小さくなっていることがわかる。したがって、陽極酸化時間が 3 min までは含酸素官能基が増加するが、4 min 以降になると含酸素官能基が大幅に減少することが明らかとなった。

3. 4 陽極酸化によるカーボン電極の反応特性

3.2 の陽極酸化したカーボン電極の電気化学インピーダンスの測定結果から、陽極酸化時間が 2 min のときに $C_{dl,c}$ は最も大きな値を示した。これは陽極酸化によるカーボン表面の多孔質化に起因した表面積の増加を表している。ここで、カーボンブラック類の二重層比容量 ($4.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)²¹⁾ により、陽極酸化 2 min 後の $C_{dl,c}$ [図 6 (b)] を割り付けると、面積は約 2778 cm^2 となり、未処理のカーボン電極 (約 956 cm^2) の約 3 倍となる。一方、2 min の陽極酸化により $R_{ct,c}$ の値が最も小さくなった。XPS の結果から、未処理のカーボン電極と比較し、1, 2 min では陽極酸化時間が長くなるにつれて O 原子の割合が増加しており、3 min 以上陽極酸化されると減少していることがわかる。したがって、2 min の陽極酸化によ

Fig. 6 Fitting parameters of the carbon electrodes with various anodic oxidation time. The parameters are (a) $R_{ct,c}$ and (b) $C_{dl,c}$. **Fig. 7** XPS spectra of the carbon electrodes with various anodic oxidation times. The XPS spectra were measured by the narrow scan (a) C1s spectra and (b) O1s spectra.

りカーボン表面に含酸素官能基が生成することで、カーボン表面における反応特性が向上し、 $R_{ct,C}$ の値が小さくなったことが考えられる。

4. 結 言

本報では短時間の陽極酸化処理がカーボン電極の反応特性に与える影響を電気化学インピーダンス法により明らかにした。カーボン電極の電気化学インピーダンス解析により、電荷移動抵抗及び電気二重層容量を見積もり、これらの大小関係と陽極酸化時間を比較検討した。TiO₂ バインダーを使用したカーボン電極に陽極酸化を施すと、陽極酸化時間が2 min のときに $C_{dl,C}$ が最大となり、 $R_{ct,C}$ は最小となった。さらに陽極酸化によりカーボン電極表面に形成される含酸素官能基も最大となった。しかしながら、3 min 以上の陽極酸化を行うと、 $C_{dl,C}$ の減少および $R_{ct,C}$ の増加が見られ、カーボン表面に形成する含酸素官能基も減少した。以上の結果より、本報の条件において TiO₂ バインダーを用いたカーボン電極に2 min 程度の適度な陽極酸化処理を行うことで、カーボン電極における反応特性が向上することが示された。

(Received April 16, 2014; Accepted June 24, 2014)

文 献

- 1) H. Arakawa; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 887 (2004).
- 2) B. O'Regan, M. Grätzel; *Nature* **353**, 737 (1991).
- 3) M. Nazeeruddin, F. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, T. Bessho, M. Grätzel; *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835 (2005).
- 4) A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md.K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel; *Nature*, **334**, 629 (2011).
- 5) J. Burschka, N. Pellet, S. Moon, R. Baker, P. Gao, M. Nazeeruddin, M. Grätzel; *Nature*, **499**, 316 (2013).
- 6) T. Bessho, S. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. Diao, M. Grätzel; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 6646 (2010).
- 7) S.-H. Yang, K.-L. Wu, Y. Chi, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou; *Angew. Chem. Int., Ed.*, **50**, 8270 (2011).
- 8) F. Sauvage, J.-D. Decoppet, M. Zhang, S. Zakeeruddin, P. Comte, M. Nazeeruddin, P. Wang, M. Grätzel; *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9304 (2011).
- 9) H. Ozawa, R. Shimizu, H. Arakawa; *RSC Adv.*, **2**, 3198 (2012).
- 10) J. G. Nam, Y. J. Park, B. S. Kim, J. S. Lee; *Scripta Mater.*, **62**, 148 (2010).
- 11) K.-M. Lee, W.-H. Chiu, H.-Y. Wei, C.-W. Hu, V. Suryanarayanan, W. F. Hsieh, K.-C. Ho; *Thin Solid Films*, **518**, 1716 (2010).
- 12) Q. W. Jiang, G. R. Li, F. Wang, X. P. Gao; *Electrochem. Commun.*, **12**, 924 (2010).
- 13) T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, Md. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, M. Grätzel; *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2255 (2006).
- 14) T. N. Murakami, M. Grätzel; *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 572 (2008).
- 15) K. Kim; *Carbon*, p.316 (Wiley, 1988).
- 16) S. Shiraishi, T. Abe; *Electrochemistry*, **78**, 517 (2010).
- 17) K. Horita, X. Li; *Journal of the Society of Materials Science*, **48**, 1053 (1999).
- 18) 板垣昌幸; 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, p.77 (丸善, 2011).
- 19) 板垣昌幸; 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, p.84 (丸善, 2011).
- 20) A. Yamashita, M. Okamoto, M. Ishikawa, H. Oda; *Journal of the Surface Science Society of Japan*, **27**, 461 (2006).
- 21) 直井勝彦, 西野 敦, 森本 剛 (監訳); 電気化学キャパシタ, p.165 (NTS, 2001).