Merocyanine dye mixed LB film photo-rechargeable battery by current controlled polymerization method

電流制御重合法によるメロシアニン色素混合LB膜光蓄電池

Shinichi TANIGUCHI and Sadao UEGUSA

Department of Electrical Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, JAPAN

TEL: 81-463-58-1211 (EXT. 4162)

Kenichiro NAKAMURA

Department of Optical Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, JAPAN

TEL: 81-463-58-1211 (EXT. 4423)

(Received 15, November 1999 Accepted 6, March 2000)

The photo-rechargeable battery was produced by the merocyanine dye mixed LB film which functioned as a photo-catalyst. Poly-Pyrrole film which is the storage layer was polymerized electrolytically by current control. As a result, very small self-discharge was obtained, when the polymerization current was small.

KEYWORDS: photo-rechargeable battery, current controlled polymerization, merocyanine dye mixed LB film

I. INTRODUCTION

感光色素として知られているメロシアニン色素（以下、My 色素と記す）を LB 法を用いて製膜すると、光電変換の機能を有する単分子を規則的に累積させた超薄膜が得られる。¹また、ピロールを電解重合法を用いて重合させると、導電性高分子であるポリピロール膜が得られる。²

本研究では、My 色素 LB 膜を光触媒として用いた。これを、蓄電材料であるポリピロール膜面上に超薄膜として形成し、光電変換と蓄電を同一素子で行う光蓄電池を作製した。また、電解重合の際に、重合電流を小さく制御することによってポリピロールが選択的に電解重合されることが期待でき、膜の規則性の向上を目指すことができる。これにより、重合電流について光蓄電池の性能が最大となるポリピロール膜作製条件を比較・検討した。

II. EXPERIMENT

(a) 重合電流制御による電解重合法

膜の電解重合には、50ml のビーカーに溶媒としてアセトニトリル 35ml、ピロール 1.5ml を用い、支持電解質として無水ホウフッ化リチウム 100mg を用い、ポリビニルアルコール 0.1mg を入れ、十分攪拌する。その後、真空引きを行い、これを電解質溶液とする。電極は、主電極にネサガラス、対向電極にアルミ板を用い、両電極を 2cm の間隔で溶液中に 4cm²挿入した。これに電源を Fig.1 のように配線し電圧を 5V 印加することでネサガラス面に 2.0 クーロン電解重合した。重合電荷量はクーロンメータで設定した。

電解重合の際、正極と負極との間にシリコン障壁板を入れ、両電極を結ぶ中心点を中心として穴を開け、開口面積を変化させることにより、重合電流を制御した。この理由は、より低温下で重合した膜程、その構造規則性に優れ、膜の導電率の向上が顕著であったことと現象的に類似する。³

(b) 重合電流変化による My 色素混合 LB 膜光蓄電池の

光蓄電特性

重合電流を 6.0mA, 11.2mA とした場合と、制御なしの重合電流 28.0mA において電解重合を行い、LB 膜採取時の表面圧は 30mN/cm、累積数は 5 層に固定した。作製した膜にレフレックスランプを用いて光照射した。試料面における光出力を 40mW に設定して、光照射を 1 分間行い、その後 1 分間光照射を停止する。このサイクルを 5 回繰り返し、蓄電電圧値の変化を測定した。

FIG.1. The wiring diagram of experimental apparatus.

III. RESULTS AND DISCUSSION

以上の実験により以下の結果を得た。

(a) Figure2 に重合電流 28.0mA、つまり重合電流制御なしの試料における光照射-蓄電電位特性を示す。同図では明らかに光照射時に電圧値が上昇し、一照射当りの平均蓄電電位は 16.7 mV である。非照射時には電圧値が下降し、自己放電していることが分かり、平均放電電位は 4.0mV である。また同図から、放電より蓄電の方が上回っており、自己放電率は 24.0% である。

(b) Figure3 に重合電流を 6.0mA に抑えた試料における光照射-蓄電電位特性を示す。同図でも光照射時に電圧値が上昇し、非照射時には放電し、平均蓄電電位 10.7mV、平均放電電位 0.6 mV である。Figure2 と比較すると、非照射時の自己放電が極端に小さく、自己放電率はわずか 5.4% である。

(c) Figure4 に各重合電流で製作した試料に対する光照射実験において観測された自己放電特性を示す。最も自己放電が少ないのは、重合電流を 6.0mA と小さく制御した場合であった。

(d) Figure5 に各重合電流での重合所要時間と、Fig.4 のグラフの傾きについて示す。重合電流を小さく制御した方が、自己放電による電圧降下は小さく、明らかにそれに反比例して重合所要時間は長くなる傾向がある。

以上の理由として、重合電流を低く抑え、重合所要時間が長くなればなるほど、電解重合が選択的に行われる。つまり、膜構造が規則正しい重合膜が得られると考えられる。すなわち、禁制帯中のトラップレベルの数が減少し、蓄電電位が上昇しや

FIG. 2. The optical irradiation characteristics of My/LB photo-rechargeable battery by current controlled polymerization method.

FIG. 3. The optical irradiation characteristics of My/LB photo-rechargeable battery by current controlled polymerization method.

すくなる。ゆえに、光蓄電池としての性能が向上し、自己放電が減少したと考えられる。

IV. CONCLUSION

- 1) 重合の際、電極間にシリコン障壁板を入れ重合電流を制御した膜の使用で、自己放電が顕著に小さくなることを確認した。
- 2) 重合電流を低く抑えて電解重合を行うと、重合所要時間が長くなり、これによって構造規則性の高い重合膜が得られる。これが自己放電電圧が顕著に減少した理由である。
- 3) 以上の理由から、本光蓄電池は、現在のレベルで最も良い性能を示した。

REFERENCES

- ¹ K.Iiyama, An organic ultra thin film, Sangyou write, (1992) p.122~125.
- ² K.Yoshino, Foundation and application of conducting polymer, Sangyou write, (1988) p.139~177.
- ³ S.Uegusa, Some properties of electrochemically polymerized PPy films and its application to FET device, Industry science laboratory research report, (1988) p.14~16.

FIG. 4. Self-discharge characteristics by current controlled polymerization method.

FIG. 5. Polymerization current and θ characteristics by current controlled polymerization method.

Presented at '99 SAS Intelligent Symposium