The influence caused by storage and photocatalyst layer of all plastic photo-rechargeable battery performance

オールプラスチック光蓄電池性能の蓄電層・光触媒層依存性

Takahiro KUBOTA and Sadao UEGUSA

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

TEL: 81-0463-58-1211 (EXT. 4162)

(Received 15, November 1999 Accepted 13, March 2000)

The photo-rechargeable battery is element that photoelectric conversion and charge are possible by itself.

In this paper, construction of photo-catalytic rechargeable battery was studied, using organic materials.

By changing the polymerization quantity of the photocatalyst layer, an optimum point of generating efficiency was found.

Keywords: all plastic device, photo-rechargeable battery, organic pigment

1. INTRODUCTION

近年、石油やウランなど化石燃料の枯渇と公害問題が深刻化している。そこで、クリーンなエネルギーとして太陽エネルギーが注目されている。太陽光を利用したデバイスは、太陽電池などを中心に研究が行われている。また、電子機器の発展に伴い、小型大容量の蓄電池が必要とされている。¹

光蓄電池のアイデアは1980年代トリピッツ氏らにより電気変換と蓄電が一つの素子内で連続したプロセスとして現実可能として発表されたものである。²日本では、鹿児島大学野見山氏により、光触媒としてTiO₂やPTaなど主に無機物質を用い多面的に検討されている。³本研究では、光触媒として紫外域に光吸収分布の中心を有する傾向を示す無機物質の代わりに、可視光域にも分布をもつ有機色素を用いた。また蓄電材料としてポリパラフェニレン(PPP)を使用した。したがって、両者からなるデバイスとして全てを有機物質で構成させたという意味で、本蓄電池は世界初の試みである。これにより、有機物質は無機物質に比べ機械的に柔軟性のある素子作製が可能であり、このことも大きな利点として挙げられる。本稿では、このオールプラスチック光蓄電池で蓄電層の重合量を固定し、光触媒層の重合量を変化させることで、発電効率がどのような特性を示すか詳細に検討した。

II. BASIC PHYSICAL PROPERTY OF PHOTO-RECHARGEABLE BATTERY

本蓄電池を構成している物質において、まず光触媒として用いたオキソノール色素nk-3994とnk-3995の各々と、その吸光分布の合成図をFig. 1に示す。実線が2種類の色素の吸光分布を合成したものであり、点線は各色素の吸光分布を示す。一般に無機物質と比較し、有機物質は多様な吸光分布を示す傾向にあり、このような工夫により紫外域から可視光域に至

FIG. 1. The photo absorbed distribution of okisonor pigments. ⁴

る光吸収分布を持たせることができ、より効率が高い光電変換を行える可能性がある。

次に、本蓄電池を構成している物質の真空レベルからのエネルギーレベルとエネルギーギャップをTable 1に示す。そしてこれを図示したのがFig. 2である。同図から明らかなように光触媒層に光照射することにより、光触媒である色素の価電子帯から伝導帯へ電子が励起される。そして、同時に価電子帯にホールが生じる。このホールに電解溶液から電子が受け渡され、ホールを埋めることになる。励起された電子は光触媒層からエネルギーレベルの低い蓄電層へと移動し、蓄電される。本研究では本オールプラスチック光蓄電池を用い、蓄電層の重合量を固定し、光触媒層の重合量を変化させた。この目的として、光触媒層を増加させれば、その分だけ膜に取り込まれる色素の量も増加する。これより光励起電子数も多くなり、発電効率は増加すると考えられる。一方、その重

TABLE 1. Band gap and energy level from vacuum.

kind of material	energy level from vacuum(eV)	band gap(eV)
Al electrode	-6.18	
okisonol pigment nk-3994	-4.03	2.44
okisonol pigment nk-3995	-4.03	2.04
PPP	-4.73	3.20
Nesa-glass	-4.90	

FIG. 2. The energy level of each materials.

含量を増加させ、膜厚が増加すると電子の寿命時間内に蓄電層に到達できない電子量も増加するはずである。そこで光触媒層の重合量に発電効率の最適点が生じると想定し、以下の実験を行った。

III. EXPERIMENTAL

本研究では、蓄電層と光触媒層の2層構造となっている。まず蓄電層膜の電解重合は、50ccのビーカーにTable2の媒質を入れ、十分攪拌した。その後真空引きを行い、これを電解溶液とした。主電極はネサガラスであり、対向電極はアルミ板とし、両電極を2cmの間隔に設置し、溶液中に片側電極あたり4cm²挿入した。これにクーロンメーター、電源、電流計、電圧計、ダイヤル可変抵抗器をFig. 3に示すように配線した。そしてスイッチを①側にセットし、両電極間に電圧20Vを印加し、2C重合させた。次に光触媒層を製作するために、他のビーカーにTable2の物質の他にオキソノール色素nk-3994、nk-3995を10mgづつ加え、これも十分攪拌したのちに真空引きを行い、光触媒層を重合するための電解溶液とした。そしてすでに蓄電層を製膜したセルをこのビーカーに挿入し、さ

TABLE 2. The materials of solution.

kind of material	quantity
nitrobenzene	35.0(cc)
benzene	3.28(cc)
copper(II)chloride	46.9(mg)
lithium hexafluoroarsenate	68.3(mg)

FIG. 3. Experimental apparatus.

らに所定の量を重合させ、光触媒層とした。

次に測定方法を示す。Figure3において、スイッチを②側にセットし、照射光をレフレックスランプで照射し、試料面における光強度を30mW/cm²に設定した。ダイヤル可変抵抗を短絡状態から開放状態まで変化させて、電圧-電流特性を測定し、そのデータから発電効率を求めた。

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Figure4に、光触媒層の重合量が0.3Cの場合の電圧-電流特性を示した。同図から、本条件における最大出力動作電流および最大出力動作電圧は0.054mA、509mVであった。また、発電効率は0.023%となった。

Figure5は同一条件における負荷抵抗-電力特性を示す。同グラフにおける電力のピーク点を与える負荷抵抗が光蓄電池のマッチング抵抗を示す。これより、同条件におけるマッチング抵抗は9kΩであった。また、このときの最大出力電力が27.5μWである。

次に、光触媒層の重合量の各条件におけるマッチング抵抗と効率の値をTable3に示した。本光蓄電池の電極間の内部抵抗はFig. 6に示すように、蓄電層、光触媒層、溶液の3部分の直列接続として表すことができる。前2者の抵抗率は、約0.01(Ω/cm)であるので、⁵溶液の抵抗が最も高いと考えられる。それは、0.1C~0.5Cの範囲の重合膜に対するマッチング抵抗の値の変化が小さいことにも現れている。また、重合量1.0Cの光触媒層の場合膜厚が最も厚く、後述のように電解溶液側の光励起電子が蓄電層まで到達しにくいいため、電流が極端に減少する傾向を示す。このため、結果的に内部抵抗が上昇したと考えられる。Figure7に光触媒層の重合量-効率特性を示す。同図から明らかなように、光触媒層の重合量が0.3C

FIG. 4. Characteristic of voltage and current.

FIG. 5. Characteristic of resistance and power.

TABLE 3. Experimental Result.

polymerization quantity of photocatalyst layer (C)	matching resistance (kΩ)	efficiency (%)
0.1	9	0.00094
0.2	8	0.01100
0.3	9	0.02338
0.35	8	0.01238
0.4	7	0.01013
0.5	9	0.00688
1.0	20	0.00542

時でピークを示している。ここで光励起電子の挙動をFig. 8を用いて考察する。同図の光触媒層が光照射されることにより、IIに記述した過程で蓄電が行われる。

このプロセスにおいて、光触媒層の電解溶液側と蓄電層側では電子の移動に違いが生ずる。すなわち、電解溶液側ではホールを埋めるための電解溶液から供給される電子は、溶液と接しているために容易に移動することが出来る。しかし、励起された電子は蓄電層に到達するのに、光触媒層の厚さに相当する距離 d を移動しなくてはならないので、その途中で寿命に至るなどして移動が困難になる。逆に蓄電層側では、励起電子は近接して蓄電層があるために容易に移動する事ができるが、逆に溶液から供給される電子でホールが埋まるためには、それと反対に、光触媒層の厚さがあるために電子移

FIG. 6. Resistance between two electrode.

FIG. 7. Characteristic of polymerization quantity of photocatalyst layer and efficiency

FIG. 8. The photoelectronic movement.

動が困難になると考えられる。

このため、光触媒層の電解溶液側と蓄電層側では励起電子密度に違いが生じると考えられる。すなわち、蓄電層側と電解溶液側それぞれの光励起により生じる一対の電子とホールの再結合を考えた場合、電解溶液側では溶液からの電子の移動が容易に行われ、ホールが埋まるので、再結合しにくいと考えられる。よって、励起電子の寿命時間も長くなると考えられる。それに比べ、蓄電層側では溶液から補充される電子の移動が難しく、光励起により生じたホールが電子で埋まりにくいので、再結合する確率が高い状態にあると考えられ、寿命時間は短くなるものと考えられる。よって、Fig. 9に示

FIG. 9. The gradient of electrons.

すように電解溶液側と蓄電層側全体を考えると、伝導帯における両者の電子に密度勾配が生じる。これにより蓄電層方向へ電子が拡散により移動すると考えられる。

ここで、電荷 q を持ったキャリアが単位体積(cm^3)あたり n 個存在するときに、導伝率を σ (S/cm)とすると、キャリアの移動度 μ [$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$]は、

$$\mu = \sigma / n q \quad (1)$$

で表わすことができる。

また、光照射により励起電子は長時間伝導帯に存在できず、ある時間が経過すると価電子帯のホールと再結合したり、禁止帯中のトラップ準位に落ちる。その平均時間を寿命時間 τ (s)とし、光未照射時の両電極物質固有のポテンシャル差を電極間隔で割った平均電界 E (V)における電子移動距離を L (cm)とすると

$$L = \mu \tau E \quad (2)$$

となる。これに(1)を代入して

$$L = \sigma \tau E / n q \quad (3)$$

となる。

ここで光触媒層の厚さを d として、3つの条件① $d < L$ 、② $d = L$ 、③ $d > L$ の場合について考察する。

- 1) ①の場合は励起された電子がすべて蓄電層まで到達することができるので、到達電子数は d が大きくなるにつれて、増えると考えられる。
- 2) ②では①において d を徐々に大きくした場合の到達電子数がピークとなった点であり、最も電解溶液側で光励起した電子が蓄電層まで到達することができる。
- 3) ③では光励起が最も多い電解溶液側の電子が時間 τ 内に蓄電層まで到達できずに、価電子帯のホールと再結合

するため、到達電子数は減少すると考えられる。

よって、②の場合が最も蓄電効率が良い、光励起電子を蓄電層に到達させることができると考えられる。

以上から、 $d = L$ で最も効率よく励起電子が移動し、蓄電層に到達すると見られ、このため、本実験条件では光触媒層の重合量0.3Cでピーク点が表れたと考えられる。

V. CONCLUSION

- 1) 本オールプラスチック光蓄電池において、以下のような電子の詳細な動きが確認された。

① 光蓄電池の光触媒層に光照射することにより、光触媒である色素の価電子帯から伝導体へ電子が励起される。そして、同時に価電子帯にホールが生じる。このホールに電解溶液から電子が受け渡され、ホールを埋めることになる。励起された電子は光触媒層からエネルギーレベルの低い蓄電層へと移動し、蓄電される。

② このプロセスにおいて、光触媒層の電解溶液側と蓄電層側では電子の移動に違いが生じ、伝導帯の電子に密度勾配が生じる。これによる拡散が生じ、蓄電層方向へ電子が移動すると考えられる。

③ この場合、光触媒層の距離が電子が寿命時間の間に伝導体を進む距離と光触媒層との距離が等しくなる場合に、最も効率よく電子が移動し、蓄電層に到達すると見られ、本実験条件では光触媒層の重合量0.3Cでピーク点が表れたと考えられる。

- 2) 電子が寿命時間の間に伝導体を進む距離と光触媒層との距離が等しくなる場合以上の膜厚にしても、効率は上がらないことが確認された。

- 3) 本オールプラスチック光蓄電池の内部抵抗を考えた場合、膜の内部抵抗よりも溶液抵抗が素子全体の内部抵抗に、より大きな影響を与えることが確認された。

REFERENCES

- ¹ D. Kaneko, The influence caused by particle diameter of TiO_2 for photo-rechargeable battery performance, Graduation thesis, (1998) p2. 3
- ² H. Tributsch, Solid state logics, (1983)
- ³ T. Nomiyama, The development of the photo-rechargeable battery electrode using the polypyrrole of electroconductive polymer, The Japan society of applied physics, (1996)
- ⁴ Y. Shimizu, Trial manufacture and property of all plastic photo-rechargeable battery, Electric academic meeting national convention, (1997) p. 1
- ⁵ K. Yosino, Base and application of the electroconductive polymer, (1987) p158~p162

Presented at '99 SAS Intelligent Symposium