Construction of photo-rechargeable battery using rhodamine B

ローダミン B/LB 膜を励起層とした光蓄電池の構築

Hiroki WATANABE 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 19, November 2001 Accepted 26, July 2002)

Photo-rechargeable battery was constituted using the Pori-Pyrrole and Rhodamine B as a photocatalyst layer and an electronic accumulation material respectively. Accumulation voltage and efficiency were measured with different polymerization voltage of 0.5~3.0[V]. At lower polymerization voltage, higher photo-voltaic efficiency was obtained.

KEYWORDS : photo-rechargeable battery, efficiency measurement, rhodamine B dye mixed LB film

I. INTRODUCTION

近年、化石燃料の枯渇と公害問題が深刻化している一方で、これからのクリーンエネルギーとして太陽エネルギーが注目されている。本研究は、太陽光を利用したデバイスである光蓄電池の素子の簡易化、蓄電性能の向上を目的としている。感光色素として知られているローダミン B (Rhodamine B NKX-736 : RB) 色素を LB (Langmuir Blodgett) 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により重合させると、導電性高分子であるポリピロール膜が得られる。

本研究では、RB 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。² また、定電位電解重合における、重合電圧の値をパラメータとした光蓄電池の充電電圧、効率を測定した。これより、重合電圧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重合電圧条件を検討した。

II. EXPERIMENTAL

II-A. The accumulation of electricity characteristic by polymerization voltage change

始めに、溶媒としてアセトニトリル 20ml、ピロール 3.0ml を用いた。支持電解質として無水ホウフッ化リチ

ウム 30mg、膜強化のためポリビニルアルコール 20mg を混入し、十分攪拌した。その後、真空引きを行い、これを電解重合溶液とした。電極は、主電極にネサガラス、対向電極に白金を用い、両電極を 2.5cm の間隔で溶液中に 1cm² 挿入した。参照電極に AgCl を用い、Fig. 1 のように配線し定電位で印加することでネサガラス面に 1.5C 電解重合を行った。重合電荷量はクーロンメータで設定した。重合電圧はサイクリック・ボルタメトリー (Cyclic Voltammetry) により、0.5~3.0V の間で変化させると共に、酸化開始電位の測定を試みた。

上記の膜上に RB 色素混合 LB 膜を累積させた。LB 膜採取時の表面圧は 30mN/cm、累積数は 5 層に固定し、作製した膜にレフレックスランプを用いて光照射した。

Fig.1. The wiring diagram of experimental apparatus.

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 分間光照射を停止した。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。

II-B. Efficiency measurement

試料面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 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ に設定した。電解質は、アセトニトリル、ホウフッカリチウムを用い、抵抗値を $0\sim 100\ \Omega$ まで変化させた場合の電圧値、電流値を求め以下の①式で効率 η を算出した。

$$\eta = 100 \cdot I_{\text{pm}} (\text{mA}) \cdot V_{\text{pm}} (\text{mV}) / S \cdot I (\%) \cdot \text{①}$$

I: 照射強度 (mW/cm^2) S: 素子面積 (cm^2)

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure2 にサイクリック・ボルタメトリーの測定結果を示す。その結果から、酸化電位、すなわちピロールの重合開始電位が 0.5V にあることが明らかである。従って、本実験における安定したピロール膜の重合開始電圧は、 0.5V 以上である。また、重合電圧 3.5V 以上では、溶液中の窒素が化学反応を生じたため測定を中止した。

以上の結果から重合電圧を $0.5, 1.0, 2.0, 3.0\text{ (V)}$ と変化させた場合の 10 分間の光照射・蓄電特性を得た。これを Fig3 に示す。同図では、重合電圧が低いほど開放電圧値が高くなることが明らかである。また、充電電圧は、蓄放電電圧の差から、開放電圧の値と同様、重合電圧値の低い場合が、高い値を示している。また、充電電圧と開放電圧の値は、共に重合電圧の低い場合が高い値を示している。

Figure4 に各重合電圧で製作した試料に対する効率特性を示す。同図から、重合電圧の値が高くなるほど効率は低くなる傾向にある。しかし、その変化量は極めて低く、約 1% 以内の変化でしかない。また、各重合電圧における最高効率は、それぞれ負荷が $50\text{ k}\Omega \sim 60\text{ k}\Omega$ の場合に表れた。これは素子の内部抵抗がかなり高いことを表しており、電極の間隔を小さくするなどの改善を要する。

以上の実験結果より、重合電圧を低く設定することにより、重合時間が長いほど、すなわち構造規則性の高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、充電電位が上昇しやすくなる。ゆえに、光蓄電池としての性能が向上したと考えられる。

IV. CONCLUSION

- i) ローダミン B L B 膜を光励起層とした場合、光蓄電池として動作することを確認した。
- ii) 重合電圧を低く設定し重合を行った場合、重合時間が長くなり、これにより、規則性の高い重合膜が得られる。これが開放電圧・重合電圧が高くなった理由であると考えられる。

Fig. 2. Voltage change of Cyclic Voltammetry.

Fig. 3. Optical irradiation-accumulation characteristics.

Fig. 4. Accumulation efficiency.

- iii) 変換効率の場合も同様、重合電圧を低く設定したほうが高い値を示した。

REFERENCES

- ¹ K. Yosino, The foundation of a conductive polymer, and application, Tokyo, (1988)
- ² S. Uegusa, Myrocyanine mixed LB film photo-rechargeable battery by current controlled polymerization method, Industry science laboratory research report, (1999)

Presented at '01 SAS Intelligent Symposium