光二次電池とその材料

昆野 昭則・藤波 達雄

光二次電池は、1980年代はじめに Tributsch により提案された¹⁾。ここでは、電極活物質（電極上での酸化・還元物質）を光電極中にインターカレーションさせて蓄積することにより、蓄電を可能にしている。その後、導電性高分子や水素の吸脱着を利用する光二次電池も報告されている。しかしながら、実用レベルの要求を満たすものは、いまだ開発されていない。その原因のひとつに光電極自身の反応性（光溶解性など）があげられる。

筆者らは、電子供与体であるフェロセンと、電子受容体のビオロゲンを高分子薄膜中に分散させ2層膜とした、きわめて単純な構造の薄膜素子が、これまでの光二次電池とは構造が異なり、光電極も液体電解質も用いない光二次電池となることを初めて見いだした²⁾。この有機薄膜型光二次電池の構造を図1に示す。この電池の特徴は、筆者らが以前に室温で高いアニオン伝導性を示すことを見いだしていた、有機スズハライド R_3SnX -4級アンモニウム塩 R_4NX 複合アニオン伝導体³⁾を用いていることである。ジブチルフェロセン/オクチルビオロゲン2層膜への紫外光照射により、光起電力は480 mV まで達した。光照射後暗所下で保存した場合、24時間後でも開放電圧は約40%保持されていた。この光二次電池の動作機構の概略を図2に示す。この系から有機スズハライドを除いても光電池にはなりうるが、蓄電特性が失われてしまう。有機スズハライドは単にアニオン伝導体としてのみならず、蓄電状態（電荷分離状態）の保持に決定的な役割を果たしていることは明白であるが、詳細についてはいまだ明らかとなっていない。次に、可視光応答性の光増感剤として広く用いられているルテニウム錯体 $[Ru(bpy)_3]Br_2$ を組込んだ有機薄膜型光二次電池を作製した⁴⁾。ルテニウム錯体を導入することにより、可視光(450 nm) 照射に対する光起電力が大幅に向上した。しかし一方で、24時間後の電圧がわずかに20 mV と大きく低下してしまった。種々検討した結果、電子供与体層として、フェロセンを含むポリピロール薄膜を電

図1 有機薄膜型光二次電池の構造

図2 有機薄膜型光二次電池の充放電機構の概略

解重合により作製してオクチルビオロゲン、ルテニウム錯体と組合せると、光起電力670 mV とこれまでで最高の値が得られ、電荷保持能も改善できることがわかった⁴⁾。

有機薄膜型光二次電池の性能は、一般の光電池および二次電池に比べると、まだまだ実用レベルからはほど遠いものといわざるをえない。しかし、新しいタイプの光二次電池も報告されており、なかでも注目されるのが、気相反応を利用するもので、光電極の工夫により電荷分離状態を保持し、電気エネルギーとして貯蔵できることも報告されており^{5, 6)}、今後の進展が期待される。

文 献

- 1) H. Tributsch: *Appl. Phys.*, **23**, 61 (1980)
- 2) T. Fujinami, *et al.*: *Solid State Ionics*, **92**, 165 (1996)
- 3) T. Fujinami, *et al.*: *Chem. Lett.*, 127 (1990)
- 4) M. A. Mehta, *et al.*: *J. Electroanal. Chem.*, **458**, 257 (1998)
- 5) K. Akuto, *et al.*: *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A121 (2001)
- 6) T. Tatsuma, *et al.*: *Langmuir*, **18**, 7777 (2002)

KONNO, Akinori 静岡大学工学部物質工学科・助教授、理学博士。専門は有機電気化学、有機光化学。

FUJINAMI, Tatsuo 同上・教授、工学博士。専門は有機材料化学（リチウム二次電池用高分子電解質、燃料電池用高分子固体電解質、有機薄膜光二次電池）。

Photorechargeable Batteries and Materials