

レーザー蒸着法による TiO_2 / カーボンファイバ光蓄電池電極の作製

邹 新 京*・前 迫 了 和**・野見山 輝 明***
堀 江 雄 二***・宮 崎 智 行***

Photo-rechargeable Battery with TiO_2 / Carbon Fiber Electrodes Prepared by Laser Deposition

Xinjing ZOU, Norikazu MAESAKO, Teruaki NOMIYAMA
Yuuji HORIE and Tomoyuki MIYAZAKI

A new solar device which has the two functions of opto-electric conversion and the storage of electrochemical energy was investigated. The two functions were attributed to a photocatalyst of TiO_2 and an electrode of carbon fibers (CFs) which has an intercalation mechanism, respectively. In this paper, TiO_2 fine particles were deposited on CFs by laser deposition method, and the performances of opto-electric conversion and the storage were measured for TiO_2 / CFs electrodes. The electrode deposited in the vacuum showed a smaller photo-charged quantity than that prepared by the sintering method, while the photo-electromotive force was comparable. On the contrary, the photo-charged quantity of the electrodes deposited in He gas was about 100 times as large as that deposited in vacuum. The difference of the mechanism of the charge between those electrodes was discussed.

Key Words : photo-rechargeable battery, laser deposition, intercalation, TiO_2 , carbon fiber

1. 緒 言

光蓄電池とは、単一電極で光電変換と蓄電を行うことが出来るデバイスで、外部蓄電池や充電制御回路を必要とせず、照射光量が不安定な太陽光エネルギーを平均化して利用できるなど、従来の太陽電池の欠点を補った新しい太陽光デバイスとして期待されている。光蓄電池は、1980年代に Tributsch [1] が層状半導体のデバイスへの応用として提案したものである。層状半導体を湿式太陽電池の受光電極とすると、半導体/電解質界面で光励起されたキャリアにより、電解質中の原子、分子あるいはイオンなどの半導体の層間へのインターカレーションが起こることがある。蓄電にインターカレーション現象を利用することで、単位体積あたりの蓄電量は非常に大きくなることが期待される [2]。しかし実際は、層状半導体による光蓄電池電極では、光励起キャリアが電極

の結晶格子自体を破壊することがあり、電極溶解が起こりやすく、また、インターカレーションを起こすことによって層状半導体自身の物性も変化するので、可逆的な光蓄電反応を維持することは困難である [3, 4]。

そこで、我々は光触媒物質を層状物質の表面に担持させ、半導体による光電変換とインターカレーションによる蓄電の2つの機能を別々の物質に担当させた複合電極を作製することによって、化学的安定性と蓄電量の向上を目指した [5]。本研究では光触媒及び蓄電材料として、ともに化学的に安定な TiO_2 とカーボンファイバ (CFs) を用いた。これまで、 TiCl_4 アセトン希釈液を CFs に塗布し、空气中で焼結する方法で TiO_2 を CFs 表面に担持した電極を作製し、光蓄電性を試験してきた [6]。しかし、光蓄電性は得られたものの、 TiO_2 粒子の直径が $1\mu\text{m}$ 程度で密度が低く、蓄電量は実用レベルよりかはるかに小さかった。光電変換を効率的に行うためには、 TiO_2 粒子のサイズを小さくし、粒子の密度を増すことによって、 TiO_2 の比表面積を拡大し、電解質との反応面積を大きくする必要がある。

最近様々な材料の薄膜作製に応用され始めたレーザーアブレーション法は、レーザー光により蒸発した原子、

平成11年5月31日受理

*博士後期課程物質生産工学専攻

**ソニー国分株式会社

***電気電子工学科

分子、クラスターなどを基板上に堆積させるため、作製パラメータを変化させることによって、任意の微粒子薄膜を作製することが出来るものと期待される。本研究では、レーザー蒸着法によってTiO₂微粒子薄膜をCFs上に作製し、TiO₂微粒子のサイズ、密度を変化させることで光蓄電性を向上させることを目指した。

2. レーザー蒸着法による電極の作製と評価方法

2.1 蒸着条件

レーザー光源にはNd-YAGレーザーの2倍高調波(波長532 nm)を用い、レーザーパルス(パルス幅7～8 ns, パルス繰り返し10Hz)をレンズでTiO₂焼結体ターゲット(30φ)上に集光し、エネルギー密度を1.43 J/cm²とした。単繊維径10μmのカーボンファイバを繊維方向に揃えたものを基板として用い、ターゲット・基板間距離を3.0 cmに固定して作製を行った。ターゲットには光触媒活性が高いアナターゼ型結晶構造のものを用了。

微粒子を堆積させるのが目的であるので、基板付着後の結晶成長を抑えるために基板温度は室温にし、真空中とHeガス(0.01～10 Torr)中で、蒸着時間を6秒から7200秒まで変化させて蒸着した。不活性ガス中で蒸着を行うことにより、ターゲットから飛び出したクラスターの運動エネルギーがHeガスとの衝突によって失われ、結晶成長が阻害されるため、より粒径の小さな微粒子薄膜ができるものと期待される。粉末X線回折法により、作製したTiO₂薄膜はいずれもアナターゼ型の結晶構造を持つことを確認した。

2.2 光起電力測定

光起電力測定はFig.1に示すセルを用いて行った。作製したTiO₂/CFs複合電極を作用電極とし、電解質にLiClO₄(0.5 mol・dm⁻³)アセトニトリル溶液を用いた。3 W/cm²のキセノン光を1分間隔で断続的に照射し、基準電極と作用電極の間に生じた起電力を測定した。

起電力の時間変化の例をFig.2に示す。光照射とともに、自然電極電位から電圧が降下するのが分かる。光照射を止めると電位は元に戻ろうとする。以下では、図中で矢印で示した最初の1分間の自然電位からの降下を光起電力(photo-electromotive force)と定義し、作製した各電極で比較した。

2.3 光充放電測定

次に、光蓄電電荷量を比較するために、光充放電測定を行った。まず、光起電力測定で用いたFig.1のセルの作用電極を開放したまま15分間光を照射して充電を行った。暗下で1分間放置したのち、作用電極と対極の間に1 kΩの負荷抵抗をつなぎ放電させ、放電電流の時間変

化の測定を行った。また引き続いて、比較過程として光を照射せずに同じ測定を行った。

Fig.3に光充放電測定における放電電流の時間変化の例を示す。図中の斜線で示した光充放電過程と光照射なしの比較過程の放電電流の差から求めた電荷量を、光蓄電電荷量(photo-charged quantity)と定義した。

3. 実験結果及び考察

3.1 真空中で作製した電極の光蓄電性

真空中で作製した電極における光起電力の蒸着時間依

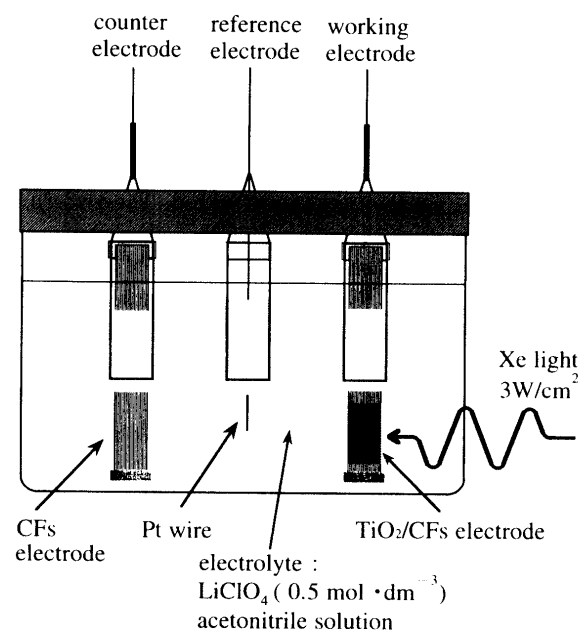


Fig.1 Experimental cell for photo-rechargeability measurements.

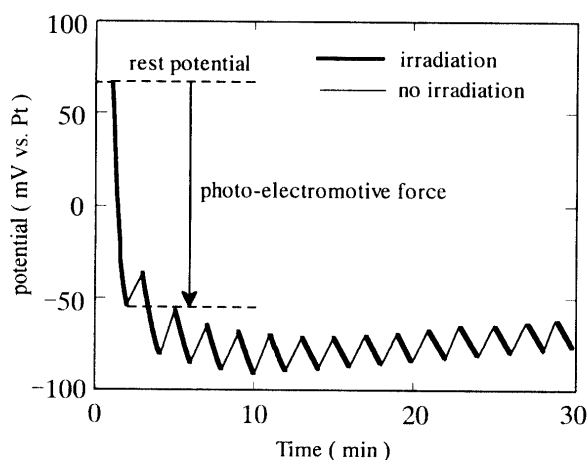


Fig.2 Example of photo-electromotive force measurements for a TiO₂/CFs electrode prepared in vacuum with the deposition time 60 min. Photo-electromotive force was defined by the voltage drop from the rest potential during the first one minute.

存性を Fig.4(a) に示す。蒸着時間が10秒付近から光起電力が見られることが分かった。光起電力は蒸着時間が長くなると大きくなり、焼結法による電極の典型的な値(約300 mV) [7] に近づいている。

蓄電電荷量の蒸着時間依存性を Fig.4(b) に示す。光起電力が発生し始める蒸着時間10秒付近から蓄電電荷量が増加し始め、約200秒以降はほぼ一定になることが分かった。しかしながら、いずれの場合も図中に矢印で示した焼結法による電極の典型的な値 [7] よりも小さかった。

Fig.5(a) に基板として用いたカーボンファイバ表面の、Fig.5(b), (c) にその上に作製した TiO_2 薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。カーボンファイバー本の直径は約10 μm で、写真はその表面1 μm 四方の部分を拡大したものである。Fig.5(a) のようにカーボンファイバの表面には、射出された繊維が固化する過程で生じた特徴的な縞状の模様が見える [8]。Fig.5(b) に示した蒸着時間60秒の電極では、直径が10から100 nm 程度の TiO_2 の結晶粒がカーボンファイバの表面をほぼ一様に覆っていることが分かった。また、Fig.5(c) に示した蒸着時間3600秒の電極では、結晶粒が直径数100 nm 程度まで成長していることが分かった。

このように TiO_2 薄膜が成長初期段階から、CFs 表面を一様に覆うように成長しており、薄膜表面で光電変換が起こるものの、電解質のCFs へのインターカレーションがCFs 表面をおった TiO_2 薄膜によって妨げられ、これが蓄電電荷量が大きくならない原因となっていることを示唆している。そして、光電変換によって発生したキャリアのほとんどは電解質との電荷のやりとりが出来ないために、再結合して消滅してしまうものと予想される。

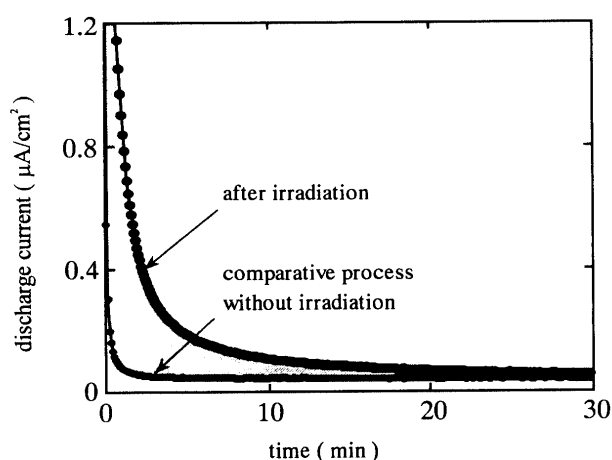


Fig.3 Example of discharge currents for a TiO_2 /CFs electrode prepared in vacuum with the deposition time 60 min.

3.2 ヘリウム雰囲気中での電極作製

ヘリウム雰囲気中でレーザー蒸着を行うと、蒸発した粒子同士が結晶成長を起こしにくく、より粒径の小さい微粒子の薄膜が作製できるものと期待される。従って、電解質が微粒子同士のすき間を通してCFsにインターカレーションを起こしやすくなるのではないかと考えられる。そこで、ヘリウムのガス圧と蒸着時間を変化させ、それ以外のパラメータは真空中で作製した電極と同じ条件で蒸着を行った。

Fig.6 にヘリウムガス圧0.01 Torr, 蒸着時間3600秒で作製した電極の表面のAFM像を示す。この電極は真空中で作製した電極 Fig.5(c) に比べて、期待通り粒径が小さくなっていることが分かった。また、さらにヘリウムのガス圧が大きい場合は微粒子のCFsの付着力が弱く、AFMでの表面の観察はできなかった。

Fig.7(a) に蒸着時間を3600秒に固定し、ヘリウムのガス圧を0.01~10 Torrの間で変化させ、蓄電電荷量を調

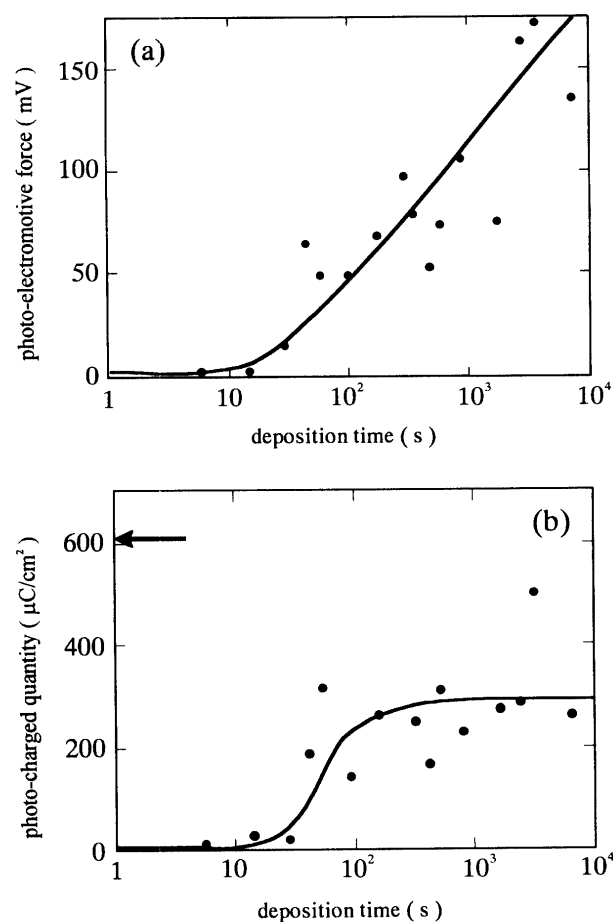


Fig.4 Deposition time dependence of (a) photo-electromotive force and (b) photo-charged quantity. The arrow represents the value obtained for the electrodes made by the sintering method [7].

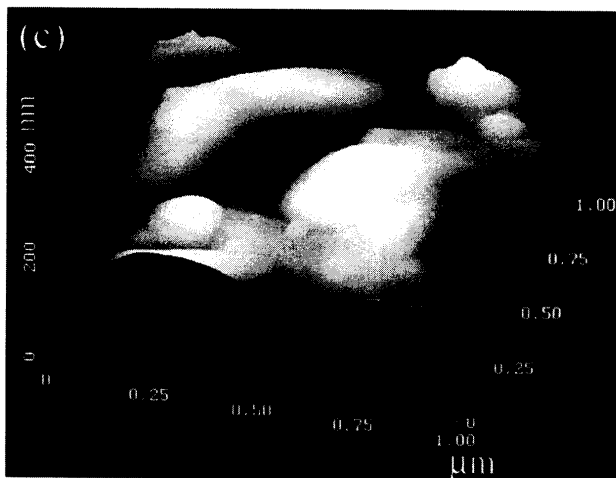
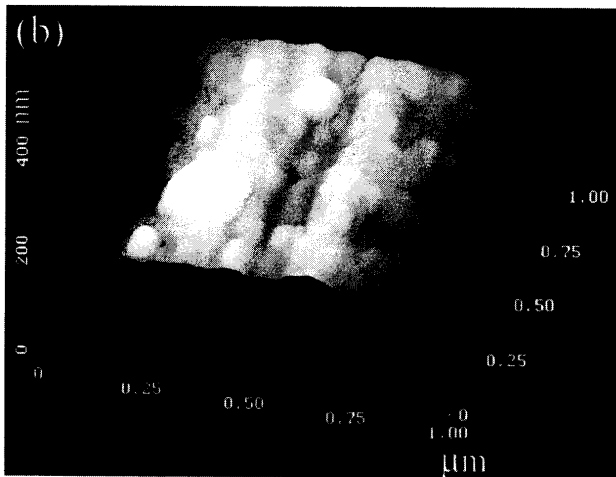
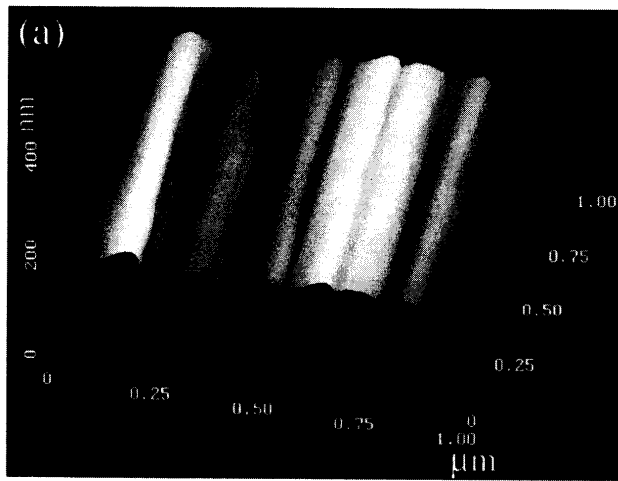


Fig.5 Surface topography of a carbon fiber (a) before deposition, (b) with deposition of 60 s and (c) 3600 s observed by AFM.

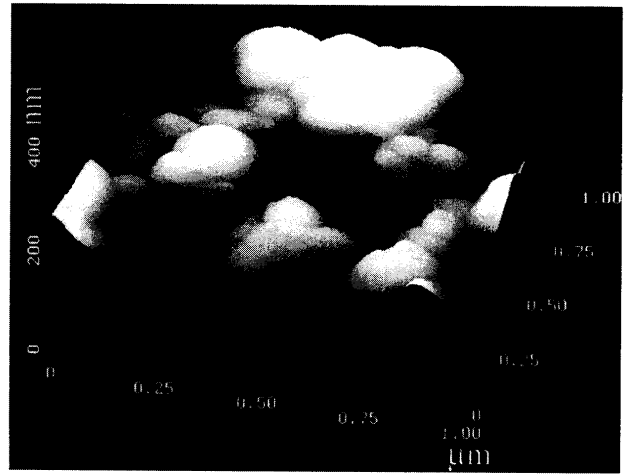


Fig.6 Surface topography of the electrode deposited for 3600 s in He gas of 0.01 Torr observed by AFM.

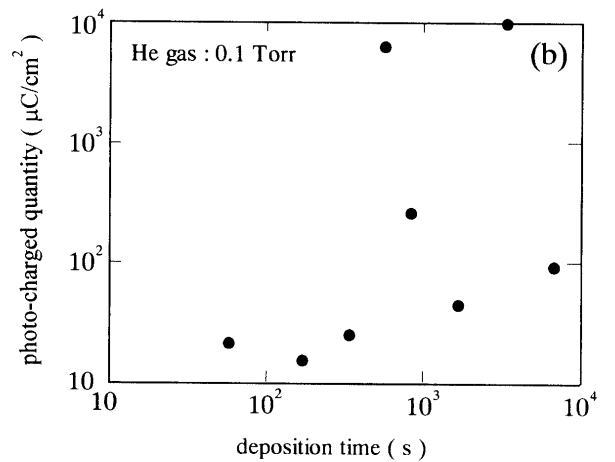
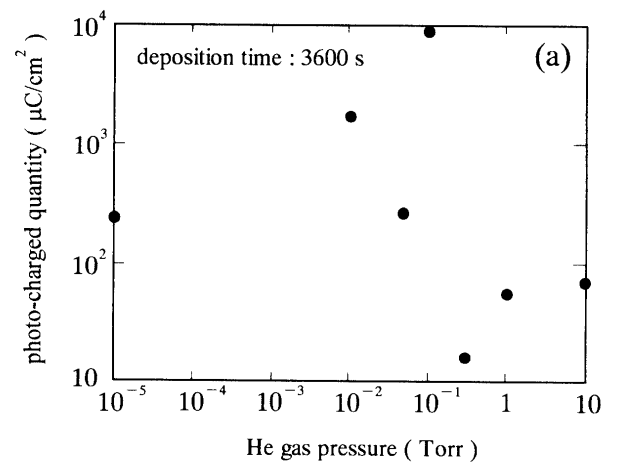


Fig.7 (a) Deposition time and (b) He gas pressure dependence of photo-charged quantity. The deposition time and the He gas pressure was fixed to 3600 s in (a) and 0.1 Torr in (b), respectively.

べた結果を示す。ここで、真空中で作製した電極はヘリウムガス圧 10^{-8} Torr としてプロットしてある。また、Fig.7(b) にヘリウムガス圧を 0.1 Torr に固定して、蒸着時間を 60~7200 秒の間で変化させ、蓄電電荷量を調べた結果を示す。Fig.7(a) のヘリウムガス圧 0.01 Torr と 0.1 Torr, Fig.7(b) の蒸着時間 3600 秒と 600 秒の電極では、蓄電電荷量が真空中で作製した電極の 10~100 倍程度となっていることが分かる。しかし、その他の電極では真空中で作製した電極よりも小さく、全体的にばらつきがあり、再現性も乏しかった。

これらの原因を調べるため、光照射時の起電力の変化を詳細に調べてみた。Fig.8(a) に真空中で作製した電極、Fig.8(b) にヘリウム中で作製し、大きな蓄電電荷量を持つ電極の典型的な起電力の変化を示す。Fig.8(a) の場合は光照射によって自然電位から電位が降下していることから、n 型半導体的性質を持つことがわかる。しかし、Fig.8(b) の場合は、最初の 1 分間は光照射によって一度電位が上昇した後、降下しているが、それ以降は光照射とともに電位が上昇する p 型半導体的性質を示す。しか

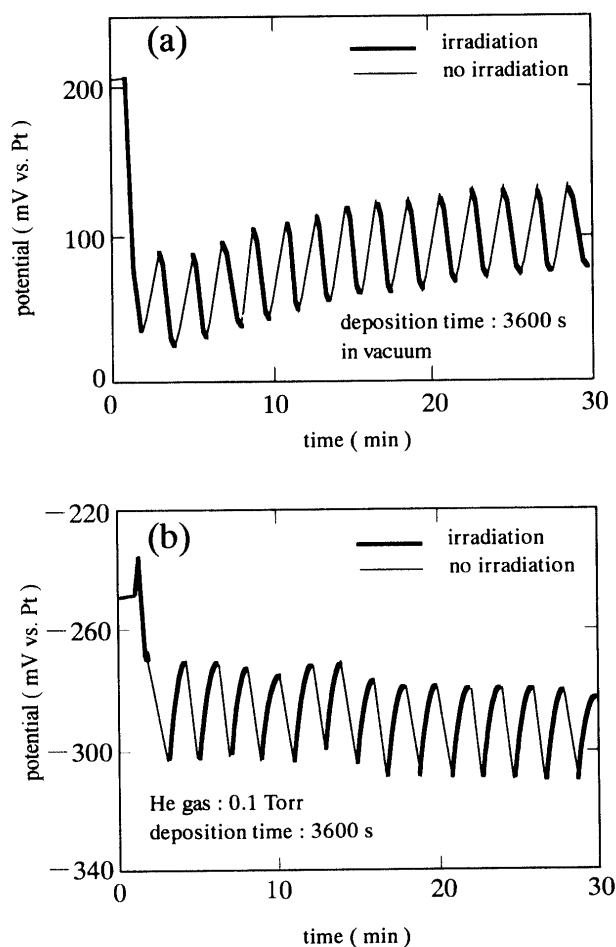


Fig.8 Potential variation of TiO_2 / CFs electrodes deposited (a) in vacuum and (b) in He gas.

しながら、Fig.8(b) の電極は長時間光照射を続けると電位が上昇から下降へ転じることから、本質的には n 型半導体的であるものと考えられる。一時的に電位の上昇が見られるのはキャリアの移動速度が遅く、局部的に逆の電界がかかるような構造が電極に生じているのではないかと考えられる。

Fig.9(a), (b) に、それぞれ Fig.8(a), (b) の電極に対して我々が予想したキャリアの動きを模式的に示す。Fig.9(a) のように、通常は TiO_2 に光を照射したことによって分離した正孔が溶液中の ClO_4^- イオンを吸着し、電子が CFs に移動することによって CFs の電位の降下が起こるものと考えられる。しかしながら、ヘリウム雰囲気中で蒸着した場合は、ヘリウム原子との衝突により蒸着粒子の運動エネルギーが小さくなり、 TiO_2 微粒子と CFs との接着が弱くなる。仮にそれらの間に電気的な絶縁層が存在した場合は、Fig.9(b) のように光照射によって発生した電子は CFs に移動できず、微粒子上に溜まって負に帯電し CFs 上に正の電荷が誘起されるため、見かけ上電極電位が上昇するのではないかと考えられる。この場合、 TiO_2 微粒子中の電子も溶液中の Li^+ イオンと結合して蓄電に寄与するため、蓄電電荷量が飛躍的に大きくなるものと考えられる。ヘリウム雰囲気中

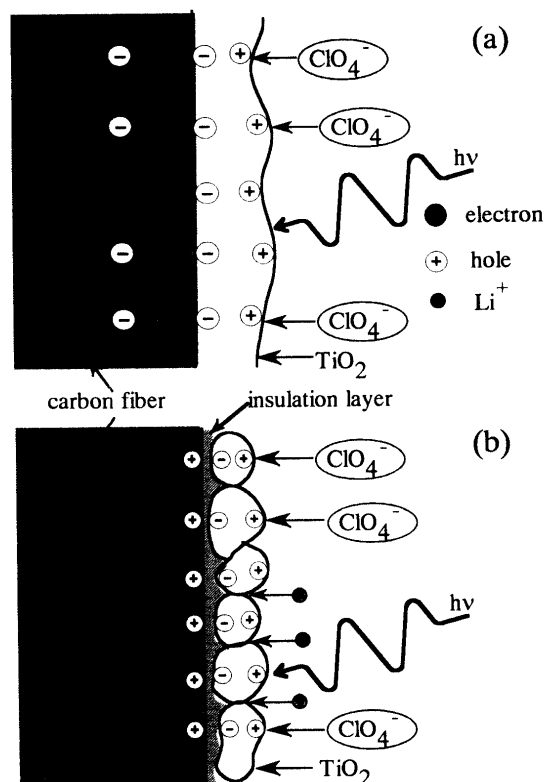


Fig.9 The motion of carriers in electrodes deposited (a) in vacuum and (b) in He.

で作製した電極の蓄電電荷量にばらつきがあったのは、 TiO_2 微粒子の CFs との電気的な接触の度合いが作製のたびに変化していたためではないかと考えられる。

4. 結 言

本研究では、レーザー蒸着法で CFs 表面に TiO_2 を製膜することにより、 TiO_2 /CFs 複合電極を作製した。真空中で作製した電極の光起電力と蓄電電荷量を測定した結果、光起電力については従来の焼結法で得られた微粒子電極と同程度の大きさが得られたものの、蓄電電荷量は小さかった。これは、AFM による表面の観察から薄膜が CFs 表面を覆ってしまったことにより、電解質がインターカレーションを起こしにくくなっていることによるものと考えられる。

そこで、微粒子の粒径を小さくすることによってインターカレーションを起こしやすくすることをねらい、ヘリウム雰囲気中で蒸着して電極を作製した。その結果、蓄電電荷量が100倍程度に増大するものがあった。それは TiO_2 微粒子と CFs との電気的な接触が良くないためではないかと考えられる。今後はこの絶縁層がどのように光蓄電性に影響するかを詳細に検討する必要がある。また TiO_2 は可視光の吸収効率が悪いため、さらに効率を上げるには色素を混入するなど、吸収帯域を広げる工夫をする必要がある。

原子間力顕微鏡による観察においては応用化学工学科の肥後盛秀助教授、電気電子工学科の大園義久技官の御助言、御協力を頂きました。ここに記して感謝致します。

引用文献

- [1] H. Tribusch : Solid State Ionics 9&10 (1983) 41.
- [2] M. S. Whittingham and L. B. Ebert : Intercalated Layered Materials (D. Reidel Pub. Co. 1979) p.533.
- [3] C. Levy-Clement and B. Theys : J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1300.
- [4] H. Tribusch : J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1261.
- [5] 野見山輝明, 盛康博, 吉見公志, 荒井陽一郎, 堀江雄二, 宮崎智行, 栗焼久夫, 平川一美 : 九州大学大学院システム情報科学研究科報告 2 (2) (1997) 305.
- [6] 米村浩一, 野見山輝明, 堀江雄二, 宮崎智行 : 第23回応用物理学会九州支部講演会予稿集 (1997) 163.
- [7] 鄒新京, 前迫了和, 米村浩一, 野見山輝明, 堀江雄二, 宮崎智行 : 第24回応用物理学会九州支部講演会予稿集 (1998) 116.
- [8] 山田恵彦 : カーボンファイバの科学 (内田老鶴圃, 1995)