

導電性高分子ポリピロールを用いた光蓄電池電極の開発

野見山輝明・荒井陽一郎・原 成年*・森 憲亮**・
堀江 雄二・宮崎 智行
(受理 平成 8 年 5 月 31 日)

A Photo-Rechargeable Battery Electrode Using a Conducting Polymer Polypyrrole

Teruaki NOMIYAMA, Youichiro ARAI, Masatoshi HARA,
Kazuaki MORI, Yuuji HORIE and Tomoyuki MIYAZAKI

The photo-rechargeable battery (PRB) is a new type solar energy device which can convert photonic energy to electrochemical energy and store it. In this study, a conducting polymer polypyrrole (PPy) was used for the electrode of PRB. By a polymerization with an oxidizing agent, PPy was deposited on carbon fibers (CFs) in vapor phase, which has been newly developed in this work. All measurements were made on a system of (PPy-CFs composite) | an aqueous solution of HClO_4 (1M) | CFs under illumination of a xenon lamp. From the open-circuit photovoltage, the PPy-CFs composite electrode was found to have p-type semiconducting properties. The difference of the discharging current with and without illumination of a xenon lamp was of 1 mA, which shows the availability of the PPy-CFs composite as an electrode of PRB.

1. はじめに

現在、太陽光を利用したデバイスは、太陽電池などを中心に精力的に研究開発が行われている。また、最近の電子機器の小型化・携帯化に伴い、小型大容量の蓄電池の開発が急務となっている。現在の太陽電池は、単位面積当たりの発電量が小さいことや暗時では使用が出来ず安定した電力供給が出来ないなどの欠点がある。従って太陽電池を電力として使用する場合、蓄電池と充電制御回路を組み合わせたシステムが必要となり、小型化が困難になる。このため現在のところ太陽電池は時計などの小電力機器用もしくは、バックアップ用の電源としての利用にとどまっている。

このような太陽電池とは異なり、光蓄電池は光電変換と蓄電を単一電極で行うデバイスである。変換と蓄電を同時に行わせることで照射光量の不安定な太陽光

エネルギーを平均化し、大電力出力に対応させる。このような光蓄電池が実現できれば、太陽電池の欠点を補う新しい太陽光デバイスとなり得る。光蓄電池は、1980年代にトリビッツら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¹⁾。2次元結晶格子(層)が積み重なった構造を持つ層状物質では、層間への他原子・分子・イオン等の侵入・脱離反応が見られ、これをインターカレーション現象という。この現象は数オングストローム程度の層間への侵入・脱離であり、体積当たりの反応量が桁違いに大きく、高性能な蓄電体として期待されている²⁾。更に半導体性を有する層状半導体を湿式太陽電池の受光電極とすると、光励起されたキャリアの授受によるインターカレーション現象(光インターカレーション)が進行する場合がある。この光インターカレーションを光蓄電のメカニズムとしたものがトリビッツらが提案した光蓄電

* 現 防衛庁

** 現 住友軽金属株

池である。

これ以降、層状半導体を用いた光蓄電池の研究³¹⁻⁵¹が行われたが、未だ実用的な光蓄電池材料は見つからない。その主な原因として、電極の光溶解が挙げられる。湿式太陽電池のように液体の電解質中の半導体電極では、光励起キャリアが電極の結晶格子を破壊し、電極溶解が起こりやすい。この傾向は光吸収効率の高い電極ほど顕著である。特に p 型半導体において、光励起キャリアが主に電子であり、励起電子が結晶結合に関与している場合、特に溶解しやすくなる。

また、層状物質中の侵入原子（分子、イオン）は 2 次元的結晶格子と電気的に相互作用をして安定な準位を形作るためドナー-或いはアクセプタとして働き、インターカレーションの進行に伴ってその物性は大きく変化する。層状化合物におけるインターカレーションでは、層間に原子（分子、イオン）が侵入することで結晶のひずみを引き起こし、バルク電極のクラッキングなどの現象が起こりやすい。この様に層状半導体において、光インターカレーションを利用し可逆的な光蓄電反応を維持することは困難である。

層状半導体以外にも光インターカレーション（光ドーピング）現象が可能な物質として導電性高分子が挙げられる。導電性高分子においても高分子一次元鎖からなる鎖間に他の原子・分子・イオン等が侵入・脱離する現象が見られ、これらも広義のインターカレーション現象である。この場合、インターカレーションに伴う構造の変化が少なく、可逆的なインターカレーション現象が期待できる。更に導電性高分子の結合状態は比較的安定であり、溶媒に対する溶解が起こりにくい。また作製条件によって、半導体性の制御がある程度可能である。導電性高分子を利用した光蓄電池は、ポリチオフェンを用いた系など数件報告⁶¹⁻⁸¹されているが、光蓄電池電極への応用の可能性を示したのみである。

本論文では、光による蓄電機構として導電性高分子における光インターカレーションを利用し、特に層状化合物半導体において問題となる p 型半導体性を持つ光蓄電池電極の作製を目的とした。導電性高分子として、モノマーが窒素を含む複素 5 員環からなるポリピロール（以下、PPy）、電極基材として、カーボンファイバー（以下、CFs）を用いた。我々の考案した気相中での酸化重合法を用いて光蓄電池を作製し、その光起電力及び光蓄電池特性を評価した。

2. 電極作製及び測定系

2-1. 電極作製

気相中での酸化重合法に用いる重合装置の概略を図 1 に示す。CFs の繊維表面に酸化剤である FeCl_3 を塗布し、反応ガラス容器中で数 Torr 程度まで減圧した後、70°C 程度に保ったピロールより発生するピロール蒸気を反応ガラス容器中に導入する。ピロール分子が気相中から CFs 上の FeCl_3 と反応し、重合することでカーボンの単繊維上に PPy が形成される。一般に用いられる電着重合法では、重合する際の温度、電着液及び電着電位などで重合状態に影響するパラメータが多い。これに対し、本研究で用いた気相中の重合法では簡単な装置で容易に CFs 上にポリピロールを固定できる。PPy は他の導電性高分子に較べ重合反応を起こしやすく、重合後は水及び有機溶媒に不溶となる。電極基材として用いた CFs は、高い導電性を有し、耐腐食性が高く、機械的強度も十分であり、集電電極及び電極の基材として最適な性質を持つ。この電極系は軽量であり、PPy を導入しても CFs の機械的強度・柔軟性を損なわないなどの特長を持つ。

酸化剤 FeCl_3 を用いた重合では、図 2 のように FeCl_4^- イオンを鎖間に取り込んだ形で酸化脱水重合反

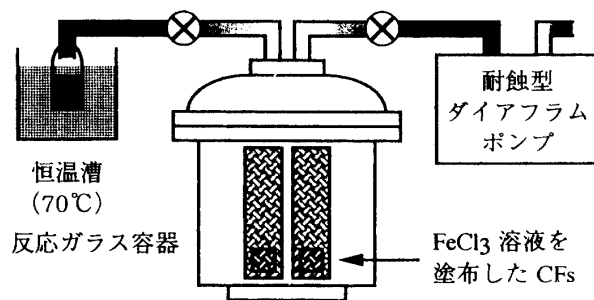


図1 気相中での導電性高分子重合装置

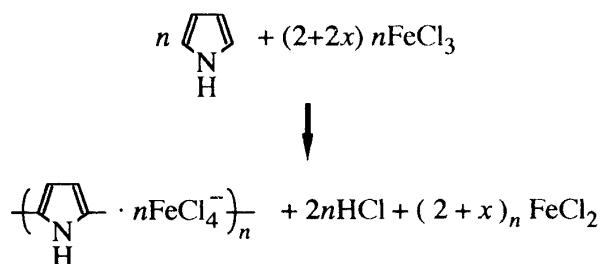


図2 酸化剤 FeCl_3 によるピロール重合反応

応が進行する。取り込まれた FeCl_4^- は 5 員環の π 電子に作用して、p 型半導体的性質を示す。

2-2. 測定系

測定用セルと電極の配置を図 3 に示す。測定は三電極法を用いた。対極は作用電極と同じ形状の CFs とした。基準電極 (Ag/AgCl 電極) は液絡 (KCl 飽和水溶液) で作用電極・対極セルに接続した。液絡の作用電極・対極セル側の先端は白金線が取り付けられている。電解質には、過塩素酸水溶液 1 (mol/l) を使用した。作用電極及び対極は、電極面 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) と端子接続部以外の部分をシリコンゴムでモールドし、電極の成形と絶縁を行った。

電位の測定及び制御は、ポテンショスタット HA 301 (北斗電工) を使い、HA301 の出力をデジタルボルトメータ HP34401A を介して、パーソナルコンピュータに取り込む。また、模擬太陽光として、キセノンショートアーク光源 (500W, 電極照射面光強度: 3 W/cm^2) を用いた。

3. 測定結果及び考察

3-1. 光起電力測定

電極電位 (作用電極と基準電極間の電位差) は、HA301 のポテンショメータにより測定し記録する。電解質を投入すると、CFs 繊維間に電解質が浸透していき、数時間後には、周期が数分の電位振動が観測される。この時点で電極電位が安定したもののみならず、このときの電極電位を自然電極電位とする。電極電位が安定した後、キセノン光を 1 分間隔で断続的に照射したときの電位の時間変化を図 4 に、この断続的な光照射に対する電位の応答の拡大図を図 5 に示す。

照射時間と共に電極電位が全体的に上昇している。

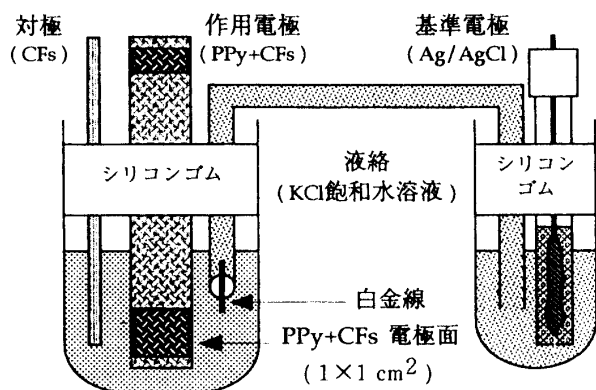


図 3 測定セルの構造と電極配置

また光照射によって電極電位が上昇し、照射を止めれば、電位が降下する矩形波状の電位変化を示している。通常、半導体-電解質界面は、ショットキー接合とみなすことが出来る。このことと光照射時に電極電位が上昇する実験結果は、作製した PPy+CFs 電極は p 型半導体的であり、期待通りの電極であることを示している。

3-2. 光充放電実験

図 6 に示したように、30 分の光照射 (光充電) と 15 分間の放電を行い、次いで比較として光を照射しない状態で同じ測定を続けて行った。これを 1 サイクルとして数回繰り返し、光照射と光照射なしの後の放電電流を比較して光蓄電性を評価した。

光充電過程は、作用電極を対極に接続しない状態 (電流=0) で行った。光インターカレーションは、 WO_3 電極などで報告^{9, 10)}されている光照射時の電極電位変化 (電流=0) を駆動力とする場合とトリビッツらの提案¹¹⁾に基づく電流を駆動力とする場合の 2 タイプ

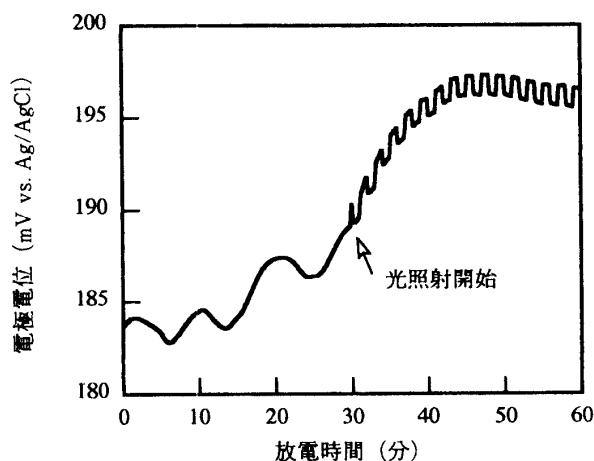


図 4 断続的な光照射による電極電位の時間変化

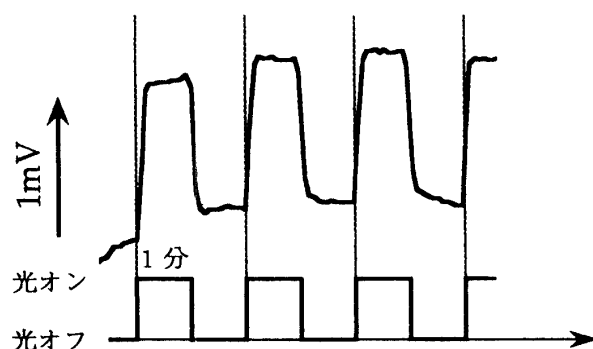


図 5 光起電力と断続的な光照射の対応

がある。今回の測定では、電極間の電流によるセルの形状や電解質抵抗などの影響を排除して PPy+CFs 電極自体の特性を測定するために、電流=0 の条件下で行った。

放電過程は、HA301 を用いて電極電位を強制的に自然電極電位に制御することで行った。基準電極に対する電位規制により放電させることで、対極の影響を排除した放電特性を測定した。

図7は、3サイクル分の放電電流をプロットしたものである。放電開始後4分程度であるが、光照射の後の放電電流は、光照射無しの後の放電に較べて大きく、キャパシタ的でなく、電池的な放電プロファイルが得られた。光による蓄電効果に基づく放電電流を光蓄電電流として、次式のように定義する。

$$(\text{光蓄電電流}) = (\text{光照射後の放電電流}) - (\text{光照射なし後の放電電流}) \quad (1)$$

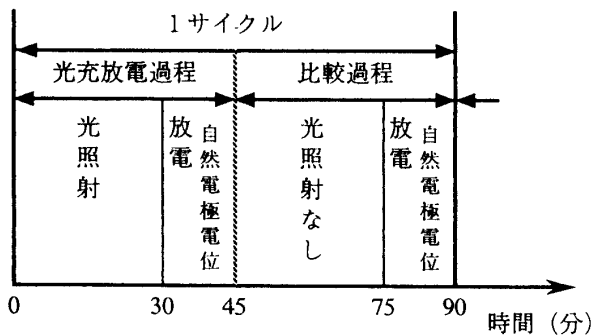


図6 光蓄電効果測定の手順

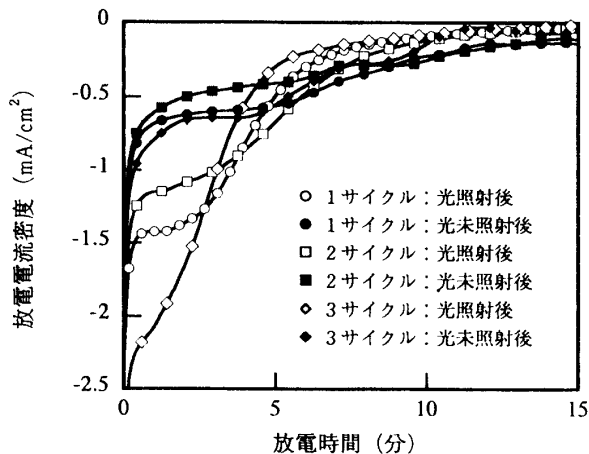


図7 放電電流のサイクル依存性。実際の測定点 (5秒間隔サンプリング) から25秒毎のデータをプロット

3サイクル目の光蓄電電流を図8に示す。最初の4分程度は、光照射の後の電流の方が大きく、mA オーダーの光蓄電効果が見られる。しかし、それ以降は、光照射なしの後の放電のほうが大きい。この原因は、今のところ不明であるが繊維状の電極を用いた場合にはよく見られる傾向であり、CFs 電極系などの反応機構を解明する上での手がかりとなると思われる。

4. 結論

今回作製した PPy 電極は当初の電極設計通りに p 型的性質を示し、mA オーダの光蓄電電流値を得た。またその放電プロフィールは、キャパシタ的でなく電池反応が起こっていることを示唆している。

層状半導体 CuFeTe₂¹¹⁾ と今回の PPy+CFs 電極の光蓄電電流と比較したのが図9である。いずれの場合も光強度は同じであるが CuFeTe₂ 電極の場合は粉末ペレット電極を用いており、光蓄電効果の測定も今回の自然電極電位に対する放電と異なり、対極との定負荷 (10 kΩ) 放電を行っている。従って、単純に比較は出来ないが、光蓄電電流は CuFeTe₂ が数十マイクロアンペア程度であるのに対し、今回の PPy+CFs 電極では数ミリアンペアと100倍以上も大きく向上している。このように PPy+CFs 系では、従来にない大きな光蓄電による電流が確認できた。

今回使用したキセノン光の強度は地球上に到達する太陽光の約10倍程度であるため、地球上での実用的な光蓄電池としての評価にはならない。しかし、十分な光強度が得られる宇宙空間などでは、PPy+CFs 系光蓄電池は、十分な実用性が期待できる。

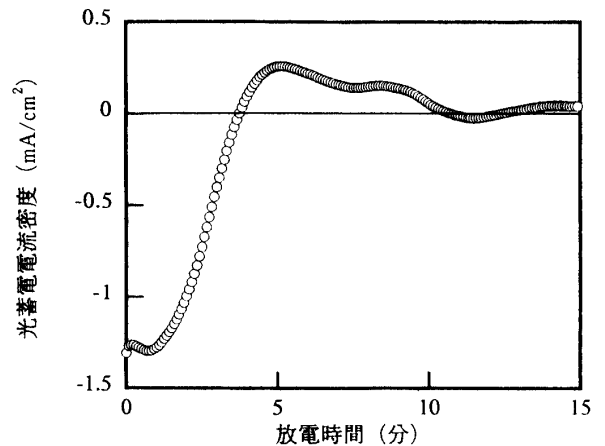


図8 3サイクル目の光蓄電電流

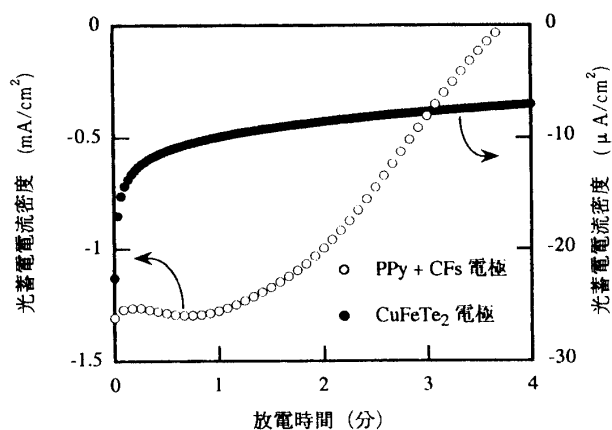


図9 PPy+CFs 電極と層状半導体 CuFeTe₂ 電極との光蓄電電流の比較

本報告では、PPy+CFs 系の電極自体の光蓄電性に注目して実験を行ったが、更に CFs 上に異なる導電性高分子を導入し、p 型、n 型の両方の半導体電極を作製し、実際の電池系としての評価を進める予定である。

References

- 1) H. Tributsch: 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) G. Betz, S. Fiechter and H. Tributsch: J. Appl. Phys. **62** (1987) 4597.
- 4) C. Levy-Clement and B. Theys: J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 1300.
- 5) H. Tributsch: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1261.
- 6) K. Kaneto, G. Ishii and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) L320.
- 7) S.N. Chen, A.J. Heeger, Z. Kiss, A.G. MacDiarmid, S.C. Gau and D.L. Peeble: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 96.
- 8) G. Betz and H. Tributsch: Solid State Ion. Diffus. React. **28-30** (1988) 1197.
- 9) M. Nagasu and N. Koshida: J. Appl. Phys. **71** (1992) 398.
- 10) M. Nagasu and N. Koshida: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1324.
- 11) T. Nomiya, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Synthetic Metals **71** (1995) 2237.