

カーボンファイバー上のポリチオフェン膜電極による光蓄電池：電着時の温度による影響

野見山，輝明
鹿児島大学工学部

盛，康博
鹿児島大学工学部

吉見，公志
鹿児島大学工学部

荒井，陽一郎
鹿児島大学工学部

他

<https://doi.org/10.15017/1525438>

出版情報：九州大学大学院システム情報科学紀要. 2 (2), pp.305-309, 1997-09-26. Graduate School of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University

バージョン：

権利関係：



カーボンファイバー上のポリチオフェン膜電極による光蓄電池 — 電着時の温度による影響 —

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***

Photo-Rechargeable Battery with an Electrode of Polythiophene Films on Carbon Fibers — Influence of Electrochemical-Deposition Temperature —

Teruaki NOMIYAMA, Yasuhiro MORI, Masashi YOSHIMI, Youichiro ARAI,
Yuuji HORIE, Tomoyuki MIYAZAKI, Hisao KURIYAKI and Kazuyoshi HIRAKAWA

(Received June 23, 1997)

Abstract: Polythiophene (PTh) films on carbon fibers (CFs) were applied to an electrode of a photo-rechargeable battery (PRB). The PRB is a battery which can convert photonic energy to electrochemical energy and *in situ* store it. PTh/CFs electrodes were prepared by electrochemical deposition at different temperatures, 0, 25 and 40 °C. The characteristics of photo-rechargeability were measured with the irradiation of xenon lamp. The surface flatness and the electrical resistivity of PTh/CFs were estimated using the experimental results of the electrochemical impedance. It was found that PTh/CFs prepared at 0 °C had high flatness and low resistivity.

Keywords: Polythiophene, Carbon fibers, Photo-Rechargeable battery, Electrochemical impedance

1. は じ め に

ドーピングされたポリアセチレンが金属に匹敵する導電性を持つことが1970年代にShirakawaらによって¹⁾発見されて以来、導電性高分子の研究が精力的に行われている。金属と異なり導電性高分子は軽量で可塑性を持った伝導体であり、ドーピング量により絶縁体、半導体、導体と変化するユニークな物性を有している。また、高分子鎖間への他のイオン・分子種のドーピングは多量のドーピングに対しても可逆性を持つものが多く、これを利用した蓄電池が盛んに研究されている^{2),3)}。また、半導体的性質を利用したダイオード、トランジスタ、太陽電池などへの応用も試みられている⁴⁾⁻⁶⁾。

我々は、単一電極上で光電変換と蓄電を同時に行う光蓄電池の開発研究をしている。光により生じる励起キャリアによる電池反応、もしくは励起キャリアが分離した後生じる光起電力を駆動力とした電池反応によって、光エネルギーがその場で化学エネルギーとして蓄積されることに着目している。このように、光蓄電池は物理電池と化学電池の2つの性質を合せ持っている。導電性高分子は半導体的性質による光電変換能と高分子鎖間への

ドーピングによる蓄電性を持つため、光蓄電池電極に適している。

導電性高分子としてポリチオフェン (PTh) やポリピロール (PPy) を白金板上に電着させた電極が光蓄電性を持つことを確認している。しかし、膜厚が $\sim 0.1\text{mm}$ であり、半導体的でもあることから電極の自己抵抗が非常に大きい。この問題は、膜を利用する限り避けられないことであり、半導体的性質を保ちつつ自己抵抗をいかに小さくするかが大きな課題であった。また、これらの電着膜は長時間の測定において白金板から剥離するという問題もあった。

我々は、PPyが酸化試薬を用いて容易に酸化重合できることに注目し、気相中での酸化重合法を考案した⁷⁾。これによりカーボンファイバー (CFs) 単繊維 (直径 $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$) の表面に均一に薄いPPy膜電極を作製することができた。このPPy/CFs電極は、高い導電性を持つCFsが集電体となり、PPy膜厚が薄いため自己抵抗が小さく、剥離が起こりにくく、光蓄電池電極に適した性質を持っている。更に単繊維表面がすべて電極面となるため、反応比表面積が非常に大きい。PPy/CFs電極は、光蓄電池のみでなく蓄電池、センサー、機能性フィルターなどの多様な応用が考えられる。

一方、PThのエネルギーギャップ2.0 eVは太陽光の中心スペクトルとほぼ同じであり、エネルギーギャップが

平成9年6月23日受付

* 鹿児島大学工学部

** 電子デバイス工学専攻

*** 東和大学工学部

1.0 eV のPPyに比べ光蓄電池電極に適していると考えられる。CFs上へのPThの薄膜化を試みたが、PThは酸化重合しにくく気相中での酸化重合法では作製が不可能であった。そこで電着法によるPTh/CFs電極の作製を試みることにしたが、白金上へのPTh電着膜の膜質は電着温度に大きく影響されることが報告されている⁸⁾。従って、今回CFsにPThを電着させるときの温度が膜質と光蓄電性に与える影響について予備実験を行った。

この論文では、電着温度を変えて作製したPTh/CFs電極の光起電力や光蓄電性を測定し、この電極の光蓄電のメカニズムを考察している。また、膜質と電着温度との関係を電着時の電位-電流特性や電気化学インピーダンスの測定結果をもとに議論する。

2. 電極作製および特性評価

この実験で使用したCFs電極は、Fig. 1(a)に示すようにCFsの繊維束を平面状に広げ、電着面以外をシリコンゴムでモールドして用意した。用いたCFsは全てメソフェーズピッチ系である。

今回の実験において、電着溶液には LiClO_4 (0.5mol/l) ベンゾニトリル (20ml) にチオフェンモノマー (200 μl) を溶かしたものを、電解質溶液には LiClO_4 (0.5mol/l) アセトニトリル溶液を用いた。

(a) 光起電力および光蓄電性測定

氷温 0 °C または室温 25 °C において、CFs電極上に定電流電着 (1mA, 20分) を行った。この定電流法での電着温度を T_{cd} と記す。これらをFig. 1(b)のセルの作用電極として光蓄電池を構成した。

電極面上で約 0.7 W/cm²の光強度を持つキセノン光源を用いた。ポテンショスタット (北斗電工 HA301) によりPTh/CFs電極-基準電極 (CFs) 間の電位を測定し、開放状態で安定な電位を自然電極電位とした。

光起電力測定として、光を 1 分間隔で断続的に照射したときの電位変化を測定した。また、光蓄電性に関しては、Fig. 2.に示す手順で光を 15 分間照射 (光充電) した後、2 分間放置し光励起状態にある電極を緩和させた。その後、負荷抵抗 1 k Ω を介した作用-対極間の放電電流を 28 分間測定した。このようにすることで光蓄電反応による放電のみを測定する。更に同じ手順で光を照射せずに放電をおこなない電極-電解質界面の電気 2 重層による放電分を測定する。これらの過程を 1 サイクルとして、放電(I)と放電(II)における電流をそれぞれ i_{I} , i_{II} として、 $i_{\text{I}} - i_{\text{II}}$ を光蓄電電流と定義した。また電極作製直後の数サイクルは、電着時にドーピングされた ClO_4^- が、徐々に脱離していくため、測定を繰り返し、光充電-放電特性が一定になってから光蓄電性を評価した。

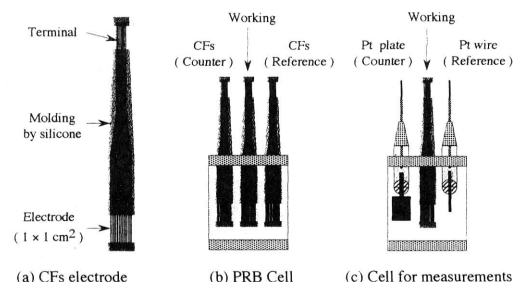


Fig.1 CFs electrode and cell configuration.

(b) 電位制御下での電着電流測定

電着時の電流がすべて重合と ClO_4^- のドーピングで消費されるならば電着電流は重合速度に比例することに着目して、電着速度の電着温度依存性の知見を得るために電位変化に対する電着電流の応答を測定した。基準電極には電位の安定性がよい白金が必要なのでFig. 1(c)のセルを用いた。この電着セル全体を氷水中または40 °Cの恒温槽に入れて、温度一定に保った。この電着温度を T_{pd} と記す。電位は、ポテンショスタットを使って自然電極電位から 2 mV/sで上昇させ、過電圧が 2 Vに達した後は一定にした。

(c) 電気化学インピーダンス測定

重合速度の測定実験に使用したセルの中の電着溶液をきれいに取り出し、電解質溶液に変えて電気化学インピーダンス測定を行った。従って、試料は、 $T_{\text{pd}} = 0^\circ\text{C}$ と $T_{\text{pd}} = 40^\circ\text{C}$ の2種類である。ポテンショスタットを使って電極電位を自然電極電位に保ったまま、作用-対極間に微小交流電流 5 μA を流し、ロックインアンプ (EG&G 7260DSP)を使って測定した作用-基準電極間の交流電圧から電気化学インピーダンスを求めた。

3. 結果及び考察

3.1 光起電力および光蓄電性

光起電力の時間変化をFig. 3に示す。断続的な光照射によって徐々に電位が上昇している。また 1 分間の照射

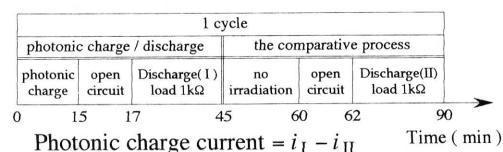


Fig.2 Experimental procedure of photo-rechargeability and the definition of photonic charge current. i_{I} and i_{II} are discharge currents in process of discharge (I) and (II), respectively.

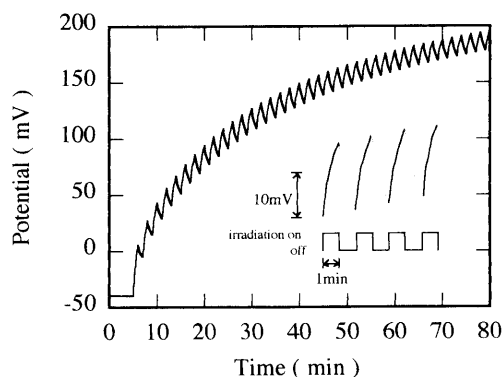


Fig. 3 Photo-electromotive force of PTh/CFs prepared at $T_{cd}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$. The insertion is a magnification plot around 80 min.

によって約20 mV上昇することを挿入図に示す。電解質中にキャリアとなるイオンが十分に存在すると仮定すると、電極-電解質界面は電極側の空乏層と電解質側の電気2重層が障壁を形作るショットキー接合であるとみなすことができる。これに従えば、光照射時の電位変化が正方向であることから、PTh/CFs電極はp型的特性となる。これより光照射によって生じるキャリアは電子であり、電極は還元力を持つことになる。Pb(ClO₄)₂ アセトニトリル溶液中において、光照射によりPTh電極表面でPb²⁺が還元されることが報告されており⁹⁾、我々の結果と一致する。

太陽電池などの固体-固体接合素子と異なり、光起電力変化の時定数が非常に大きく、電極-電解質界面での光励起キャリアの生成・分離過程で化学反応が起っていることを示している。また光照射のオン・オフを等間隔に繰り返したにもかかわらず、徐々に電位が上昇してお

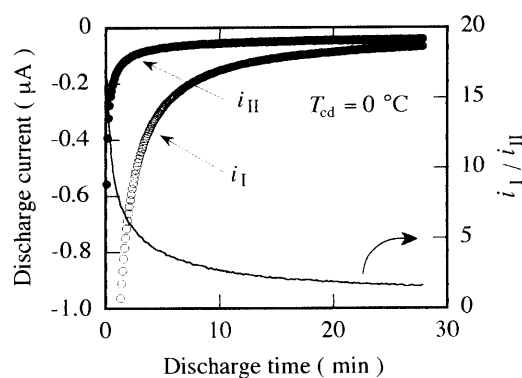


Fig. 4 Time dependence of i_I and i_{II} of PTh/CFs electrode prepared at $T_{cd}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the ratio, i_I/i_{II} .

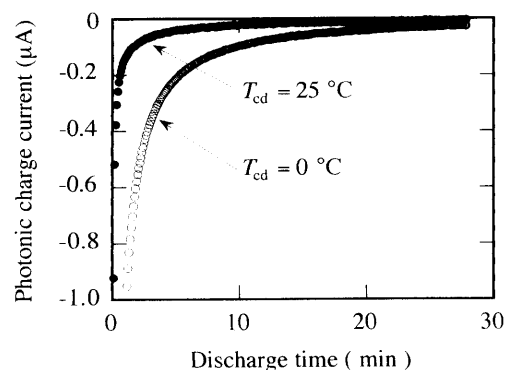


Fig. 5 Time dependence of photonic charge currents of PTh/CFs electrodes prepared at $T_{cd}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

り、不可逆的な化学反応が進行していると考えられる。

$T_{cd}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ でのPTh/CFs電極の i_I と i_{II} および i_I/i_{II} をFig. 4に示す。電流は、作用電極から電解質への流れを正とした。 i_I と i_{II} を比較すると、 i_I の方が放電開始直後で15倍、終了時で2倍程度大きく、PTh/CFs電極の光蓄電効果を確認できる。

$T_{cd}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ でのPTh/CFs電極の光蓄電電流をFig. 5に示す。明らかに $T_{cd}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ での電極の光蓄電電流が $T_{cd}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ での電極より上回っている。28分間の放電電荷量を計算すると、 $T_{cd}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ の膜では $69\text{ }\mu\text{C}$ であるのに対し、 $T_{cd}=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ では $410\text{ }\mu\text{C}$ となり、電着時の冷却による蓄電容量増大の効果が現れている。

3.2 光蓄電のメカニズム

光蓄電のメカニズムは、半導体電極に生じた光励起キャリアが直接、電解質中のイオンを酸化還元して蓄電する光電流型モデル¹⁰⁾と、光励起キャリアが分離移動したのちに生じる光起電力を駆動力として蓄電する光起電力モデル¹¹⁾の2つが提案されている。

PTh/CFs電極の光蓄電メカニズムは後者のモデルで説明できる。この模式図をFig. 6に示す。光照射によって、

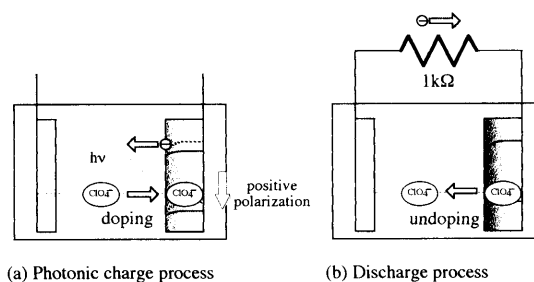


Fig. 6 Mechanism of photonic charge for PTh/CFs electrode.

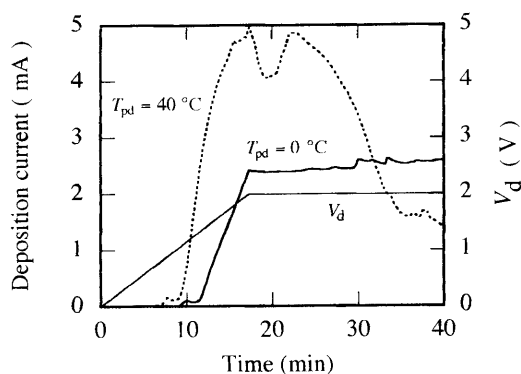


Fig. 7 Variation of deposition currents at $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$ and 40°C . V_d is a electrode potential for deposition.

PThが電解質側に電子を放出し、電極電位が上昇することが光起電力の測定結果からわかる。この放出された電子は還元力を持つが、バンド端で生じた光励起電子の還元力はバンドギャップより小さいので、PThが出す電子の還元力は2V以下である。電解質中の陽イオンは Li^+ のみであり、その酸化還元電位は3 Vであるため Li の還元反応は起こらない。従って、励起キャリアが分離するだけで電極電位が上昇し、電解質中の ClO_4^- イオンがPThにドーピングされる。放電時には、光照射時に過剰にドーピングされた ClO_4^- が電解質中に放出されるため、電解質から作用電極へ電流が流れると考えられる。

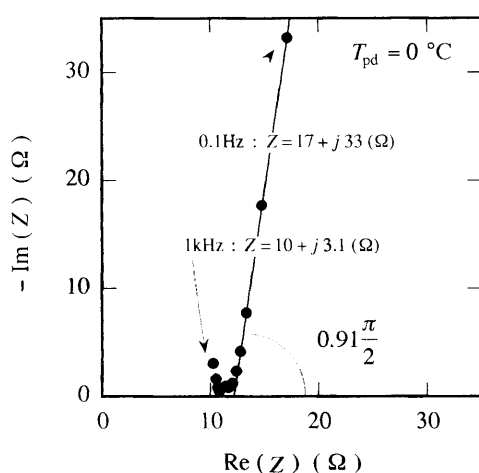


Fig. 8 Impedance plots of PTh/CFs electrode prepared at $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$.

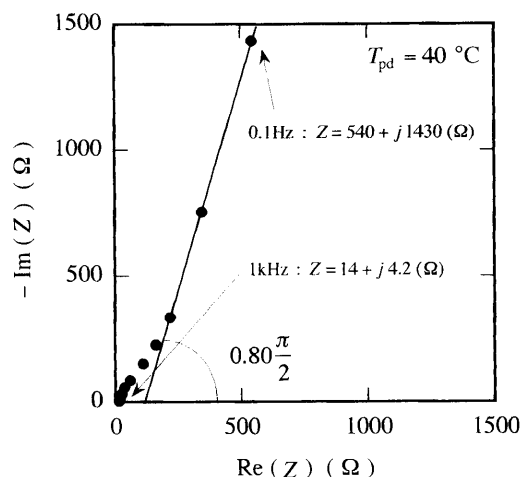


Fig. 9 Impedance plots of PTh/CFs electrode prepared at $T_{pd} = 40^\circ\text{C}$.

3.3 温度による重合反応の変化と膜質評価

電着温度が $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$ および $T_{pd} = 40^\circ\text{C}$ のときの電位変化に対する電流変化をFig. 7に示す。電着温度の違いによって電位-電流特性が大きく異なることがわかる。 $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$ においては、十分な過電圧を得て重合を開始した後は、電位変化に対してほぼ比例して電流が変化しており、一定の反応速度で重合反応している。一方、 $T_{pd} = 40^\circ\text{C}$ では $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$ に比べて重合速度が速く、電位に対して不規則に変化している。キセノン光の下で観察してみると、 $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$ での電極は均一な黒色であるのに対し、 $T_{pd} = 40^\circ\text{C}$ での電極は不均一な赤褐色となっている。ドーパントイオン(ClO_4^-)の増加に伴いPThの色は黒色に変化するので、 $T_{pd} = 40^\circ\text{C}$ においては十分なドーパントの供給が行われていないことがわかる。

Fig. 7において10分付近に重合の前駆反応のピークが見られる。ピークが現れる電位を比べてみると、 $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$ のほうが500 mV程高い。電着溶液の固化温度付近である 0°C では、 40°C に比べ溶液の粘性が高く、溶媒であるベンゾニトリル分子がチオフェンモノマーの分子運動を抑制した結果、重合反応の活性化エネルギーが大きくなったためと考えられる。

PThの半導体的性質および導電性は、2-5位で重合したPThの鎖間に規則正しくドーパントが進入することで生じる。従って、モノマーの分子運動が抑制されず、重合反応が急激に進行し、3または4位での重合が起こると半導体的性質や導電性を示さないことが白金板への電着で報告されている⁸⁾。CFsへの電着においても同様で、 $T_{pd} = 0^\circ\text{C}$ では溶媒による分子運動の抑制のため穏やかに重合が進行し、適度にドーピングされた重合膜が得られる。一方、 $T_{pd} = 40^\circ\text{C}$ では分子運動の抑制が少ない

めに不十分なドーピングとなり、不均一な重合膜になったと考えられる。

インピーダンス $Z = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z)$ の測定結果を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。1kHz での実抵抗値は、 $T_{\text{pd}} = 0^\circ\text{C}$ の膜が $10\ \Omega$ 、 $T_{\text{pd}} = 40^\circ\text{C}$ の膜が $14\ \Omega$ であり、ほぼ等しい。しかし、 $0.1 \sim 5\text{Hz}$ の周波数域では、 $T_{\text{pd}} = 40^\circ\text{C}$ の膜のインピーダンスが著しく大きい。このことから、 $T_{\text{pd}} = 40^\circ\text{C}$ で作った PTh 膜は絶縁体的であり、 $T_{\text{pd}} = 0^\circ\text{C}$ の膜は低抵抗の PTh 膜であることが確認できた。

インピーダンスプロットの解析結果をもとに膜の平滑度を比較してみた。Fig. 8, Fig. 9 いずれでも低周波域でインピーダンスプロットはほぼ直線である。このように $\text{Re}(Z)$ 軸と $\pi/4 \sim \pi/2$ の角をなすインピーダンス軌跡は、一定位相角インピーダンスと呼ばれ、次式で表される^{12),13)}。

$$Z_p = K_p \omega^{-p} [\cos(\frac{p\pi}{2}) - j \sin(\frac{p\pi}{2})]. \quad (1)$$

ここに、 K_p は定数、 ω は測定角周波数、 p は電極表面の平滑度を示すパラメータである。 $p = 1$ のとき Z_p は純容量成分となり、平滑な電極面を持つ電気2重層容量を表す。Fig. 8 と Fig. 9 の直線と (1) 式から求めた p の実験値は、 $T_{\text{pd}} = 0^\circ\text{C}$ では $p = 0.91$ 、 $T_{\text{pd}} = 40^\circ\text{C}$ では $p = 0.80$ となり、 $T_{\text{pd}} = 0^\circ\text{C}$ の膜の平滑度が高いことがわかる。

このようにインピーダンス測定結果から、 $T_{\text{pd}} = 40^\circ\text{C}$ の膜に比べ、 $T_{\text{pd}} = 0^\circ\text{C}$ の膜は抵抗が低く、表面が平滑であることがわかった。

4. 結 論

PTh/CFs 電極は、電解質界面において p 型的特性を示し、その光蓄電メカニズムは光起電力を駆動力とした

ClO_4^- の PTh 膜へのドーピングであると考えられる。また、 $T_{\text{cd}} = 0^\circ\text{C}$ での電着膜の光蓄電量は $T_{\text{cd}} = 25^\circ\text{C}$ での電着膜の 6 倍程度あり、冷却によって蓄電容量の向上が見られた。電着時の電流変化と電気化学インピーダンスの測定結果からは、 $T_{\text{pd}} = 40^\circ\text{C}$ の膜に比べ、 $T_{\text{pd}} = 0^\circ\text{C}$ での PTh 膜は抵抗が低く、表面が平滑であることがわかった。

このように、PTh/CFs 電極の特性は電着温度に大きく影響され、電着温度を下げることによって光蓄電性と膜質を向上させることができた。

参 考 文 献

- 1) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger: J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 578.
- 2) J. Caja, R. B. Kaner, A. G. MacDiarmid: J. Electrochem. Soc. **131**(1984)2744.
- 3) K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1983)L567.
- 4) K. Yoshino: Synth. Met. **28**(1989)669.
- 5) A. Usuki, M. Murase, T. Kurauchi: Synth. Met. **18**(1987)705.
- 6) K. Yoshino, K. Kaneto, Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1983)L157.
- 7) 野見山 輝明, 荒井 陽一郎, 原 成年, 森 憲亮, 堀江 雄二, 宮崎 智行: 鹿児島大学工学部研究報告 **38** (1996)21.
- 8) K. Tanaka, T. Shichiri, T. Yamabe: Synth. Met. **16**(1986)207.
- 9) K. Kaneto, G. Ishii, K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **24**(1985)L320.
- 10) H. Tributsch: Appl. Phys. **23**(1980)61.
- 11) M. Nagasu, N. Koshida: J. Appl. Phys. **71**(1992)398.
- 12) 緒方 直哉編: 導電性高分子 講談社サイエンティフィク (1990).
- 13) R. de Levie: Electrochem. Acta. **10**(1965)113.