
有機フィルム型光二次電池素子の開発

(研究課題番号 06650943)

平成7年度科学研究費補助金 (一般研究C)

研究成果報告書

平成8年3月

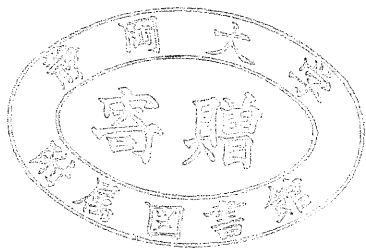
静岡大学附属図書館



030850286 3

研究代表者 藤波達雄

(静岡大学工学部)



は し が き

ここに報告する研究成果は、研究題目「有機フィルム型光二次電池素子の開発」として、平成6年度および平成7年度にわたって、文部省科学研究費補助金（一般研究C：研究課題番号06650943）の交付を受けて、静岡大学工学部において行われたものである。

研究組織

研究代表者：藤波達雄（静岡大学工学部教授）

研究経費

平成6年度	1、800千円
平成7年度	500千円
合計	2、300千円

研究発表

(1) 学会誌等

1. T. Fujinami, H. Kitagawa, M. Shibatani, M. A. Mehta, Organic Film Type Rechargeable Battery, 発表予定

(2) 口頭発表

1. 柴谷正也、北川博視、藤波達雄、光レドックス対を含むイオン伝導性有機二層膜の光二次電池機能、日本化学会第67春期年会、2B514 (1994)

2. 藤波達雄、イオン伝導性高分子の設計と応用、クラウンエーテル研究会、
(1995)
3. 藤波達雄、柴谷正也、北川博視、日下明芳、萩田正己、M. A. Mehta、アニオン
伝導性高分子膜の光電気化学的応用、第21回固体イオニクス討論会、3B05
(1995)

研 究 成 果

1 緒言

近年、化石燃料の大量使用に伴う二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物などの放出による、地球温暖化や酸性雨など地球規模での環境問題が深刻な問題となってきた。化石燃料の使用限界に対し、これに代わる代替エネルギーとして原子力エネルギーが現在かなりのエネルギーを供給してきたが、放射能の漏洩や使用済み核燃料の廃棄の深刻な環境問題が起こってきている。さらにこのまま使用を続ければ、21世紀には石油の枯渇問題に直面することになる。また、石油は長い将来にわたって炭素資源として有効に活用すべきであり、エネルギー資源としての使用を控えるべきでもある。

これらの観点より、新たなクリーンエネルギーの開発の重要性が訴えられ、様々な代替エネルギーの開発が行なわれてきている。この中で、地球上にふりそそぐ無限の太陽エネルギーの人工的利用が最も好ましいと言われている。太陽光の化学エネルギーへの変換と高エネルギー物質としての貯蔵は、植物の光合成に代表される自然界のクリーンエネルギー見事な創製法である。

一方、現在広く普及している太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変える光電変換素子であり、近代生活にとって不可欠となっている電気製品の直接

的駆動エネルギーとして利用されている。しかしながら、太陽電池といってもいわゆるエネルギーの貯蔵を意味する電池ではない。従って、光照射によって光電変換した電気エネルギーを貯蔵するには、さらに電池を連結させる必要がある。

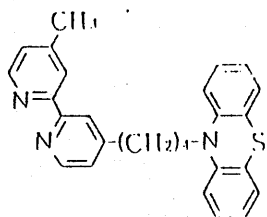
近年、携帯用電話、パーソナルコンピュータをはじめ小電力を使用する電気製品が広く普及しはじめている。これらにおいては二次電池の使用が一般的となっており、さらに小さな電気製品においても環境問題や資源の有効利用の立場から二次電池化は好ましい。現在の二次電池では充電にかなりの時間を要することから、光により自動的に充電できる軽量で形状自由度の高い光二次電池が実現できれば、電池の画期的進歩もたらされよう。

光二次電池は、光電変換、変換エネルギーの貯蔵、そのエネルギーを放電によっていつでも取り出せる三つの過程を繰り返し行なうことができる機能をそそえた光電池であり、光エネルギーの利用にとって最も望ましいものである。このような機能をもった光二次電池の提案はいくつかなされているが、軽量で、形状自由度が高く、加工性がよく大面積化が可能な有機フィルム型光二次電池についてはまだ実現されていない。

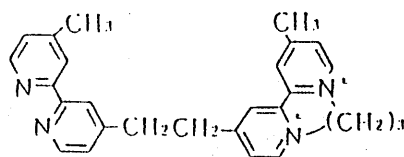
有機分子系の光電荷分離化合物としては、フェノチアジンとピピリジン構造を有する分子¹⁾、ポルフィ

リンのキノン誘導体²⁾などやこれらをLB膜に組み込んだ分子集合対モデル³⁾が知られているが、これらはいずれも分子内電荷分離であるため、逆電子移動が速く、エネルギーの貯蔵にとっては好ましくない。

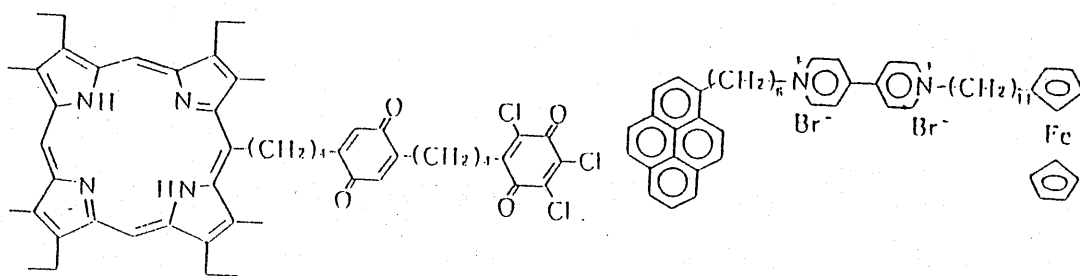
このような問題点を解消するため、有機あるいは無機分子を空間的に固定化し、定常状態での電子移動をコントロールする方法がある。フェロセン、ピオロゲン、ピレン系化合物をメチレン連鎖である距離を隔てて空間配置した化合物は、逆電子移動をコントロールし電荷分離を安定化するために精密に設計された分子である。⁴⁾



Mebpy-PTZ



Mebpy-3DQ²⁺



さらに電荷分離状態を飛躍的に安定化させるために、ピオロゲン分子をジルコニウム-ホスホン酸塩無機層の間に固定化した系が報告された。⁵⁾ この系では空

気中で加熱しても、電荷分離によって生成したビオロゲンラジカルカチオンが安定に貯蔵できることに成功した。

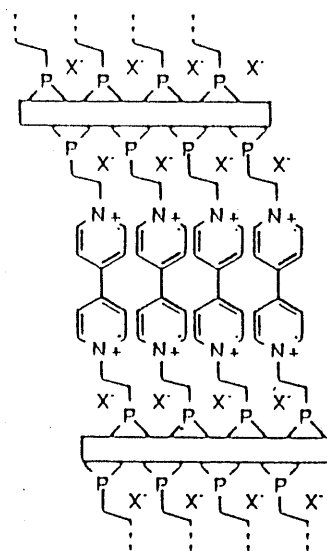
この系における電荷分離状態の安定化は画期的であったが、対ハライドイオンからビオロゲンへの光1電子移動によって、ハロゲンラジカルが

発生し、これによって系が次第に壊れることに問題がある。さらに、電荷分離状態から電気エネルギーとして放電によって取り出すことができない。

ビオロゲンの安定化にとっては、ハロゲンラジカルが別の分子との間で電荷やイオンのやり取りを行なうことによって安定化させることが必要である。また光エネルギー利用の立場からは、ビオロゲンラジカルカチオン状態から放電によって元のビオロゲン系に戻るサイクルシステムを構築する必要がある。

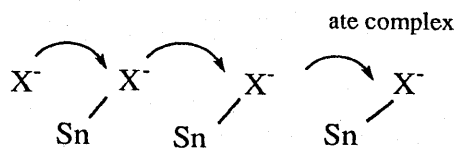
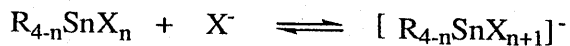
我々の研究室では、フェロセンの光レドックス性を利用した光応答性イオン伝導膜の作製を報告した。⁶⁾ フェロセンがUV光照射によって酸化されフェロセニウムイオンが生成するとの報告⁷⁾に基づき、イオン発生に伴うイオン伝導の発現を行ったものである。

また、有機スズ化合物がアニオンの配位によって5



または 6 配位錯体を可逆的に形成できることに着目し⁸⁾、ポリ塩化ビニルのような汎用高分子に第四級アンモニウム塩と共に添加することによって、室温でかなり高いアニオン伝導度が得られることを報告した。⁹⁾このような Lewis 酸の添加効果は、他の金属化合物でもみられている。¹⁰⁾

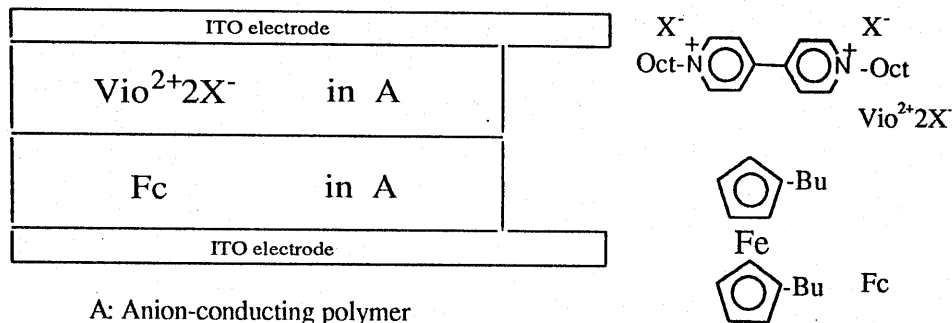
本研究は、新しいタイプの有機フィルム型光二次電池を開発するために、光レドックス性を有するフェロセン誘導体とピオロゲン誘導体をそれぞれアニオン伝



Anion transfer on Lewis acidic Sn atoms.

導膜に添加した二層膜を作製し、光二次電池機能の発現について検討したものである。

この二層膜では、紫外線照射によってフェロセンが酸化され、放出した 1 電子によってピオロゲンが還元



され、フェロセニウムとピオロゲンラジカルカチオンとの間に電位差を生ずる。フェロセニウムとピオロゲ

ラジカルカチオンは通常不安定であるが、この系においては、臭化物イオンがピオロゲン層からフェロセン層にアニオン伝導性高分子膜中を移動するため、両層ともにイオンバランスが保たれ安定となる。

本研究では、このようなアニオン伝導膜中の光レドックス対を用いて、有機フィルム型光二次電池素子を開発すると共に、この系における有機スズ化合物の多機能物質として重要な役割を果たしていることについても明らかにした。

2. 実験

2.1 試薬および装置

融点および沸点の補正は行なっていない。

直流電流、電圧の測定には、岩通-V O A C 7 4 1 3 マルチメーターを、直流電圧の印加に Kenwood - P W 1 8 - 1 . 8 Q D C P o w e r S u p p l y を使用した。吸光度測定には、鳥津 U V - 1 6 0 0 P C - S p e c t r o p h o t o m e t e r を使用した。

各種溶媒は、常法により乾燥、蒸留し、乾燥剤を用いて保存、使用した。

メタクリル酸メチル、テトラブチルアンモニウム塩、トリブチルスズクロリド、ヘキサブチルジスタノキサン、ジブチルスタノキサン、4,4'-ビピリジン、フェロセン、プロモオクタン、塩化アルミニウム、水素化リチウムアルミニウム、塩化ブチリル、無水硫酸マグネシウムは市販のものをそのまま使用した。

I T O ガラスは三容真空社製のものを使用した。サイクリックボルタモグラム (C V) は、Solartron S 1 - 1 2 8 7 型ポテンシオスタット-ガルバナスタットで測定した。U V 光照射には、浜松ホトニクス社製 2 0 0 W キセノン-水銀ランプを使用し、東芝ガラス社製の U V フィルタ (3 5 0 ~ 4 0 0 n m) を用いた。

1,1-ジブチルフェロセンは Vogel らの方法に準じて合成した。¹¹⁾ すなわち、フェロセンの塩化ブチリ

ルとの Eriedel-Craft 反応によりジブチルフェロセンを合成し、次いで塩化アルミニウム、水素化リチウムアルミニウムにより還元してジブチルフェロセンを合成した。

1,2-オクチルピオロゲンは、1,2-ピピリジンと B 口モオクタンの Menschutkin 反応により合成した。メタクリル酸エチルとメタクリル酸-2-トリメチルアミノエチルハライドとの共重合体 (PEMA2TA) は、メタクリル酸エチルとメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチルとの共重合体 (モル比 1.3 : 1.0) を、アセトン中でヨードメタンにより第四級化して合成した。ヨウ化物から臭化物への変換は、イオン交換樹脂 Amberlite IRA-410 を使用した。

トリブチルスズブロミドは、ヘキサブチルジスタノキサンと臭化水素酸との反応により、ジブチルスズジブロミドはジブチルスタノキサンと臭化水素酸との反応により合成した。

2.2 光レドックス種を含むアニオン伝導性高分子膜の調製

フェロセン層の膜は、PEMA、トリブチルスズブロミドおよびテトラブチルアンモニウムブロミドを含む THF 溶液にジブチルフェロセンを加え、ITO ガラス基板上にキャスト法によって調製した。また、ピオロゲ

ン層の膜は、同様にPEMA、トリブチルスズブロミドおよびテトラブチルアンモニウムブロミドを含むTHF-メタノール(3:1)溶液にジブチルフェロセンの代わりにジオクチルピロゲンを加えて調製した。また、PEMA2TAからなる膜は、メタノール溶液からキャスト法によって調製した。

2.3 二層膜の作成

2.2で調製したフェロセンを含むアニオン伝導性高分子膜とピロゲンを含む高分子膜を、二枚のITO透明ガラス電極の間に挟み圧着し、さらに側面をエポキシ樹脂でカバーして測定用の二層膜セル(Fig. 1)とした。

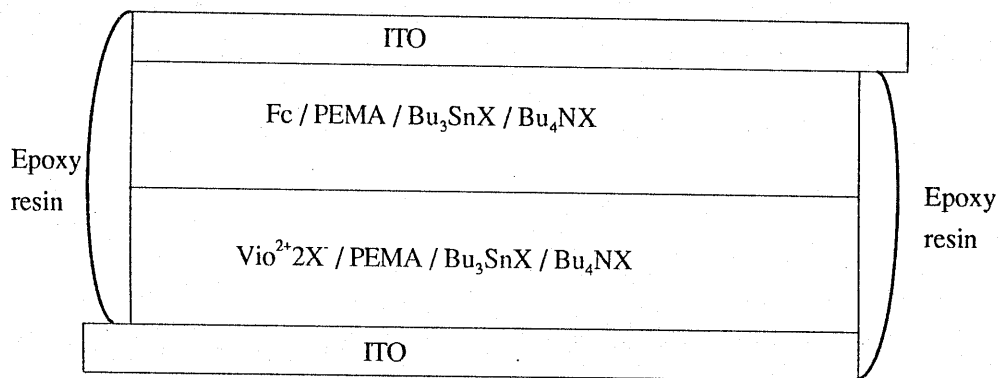


Fig. 1 Composition of bilayer cell

2.4 UV光照射による光充電特性の測定

室温で測定用セルを高源から15cm離して置き、フィルタを通してUV光照射した (Fig. 2)。その後、暗下に一定時間放置し、発生電位の経時変化を測定した。

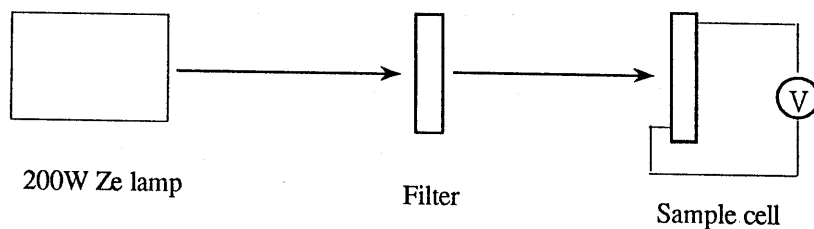


Fig. 2 Measurement of photovoltage

2.5 放電特性の測定

光照射したセルを暗下で1分間および1日放置した後、両ITO電極間を短絡し電流値を10msごとに記録した。

2.6 サイクリックボルタンメトリーの測定

アセトニトリル中、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートを支持電解質とし、作用電極と対極に白金を使用し、参照電極には銀/塩化銀電極を使用した。30分間窒素ガスでバブリングした後、測定した。

3. 結果と考察

3.1 二層膜の可視吸収スペクトル

トリブチルスズブロミドを含むアニオン伝導性高分子膜内において、ジブチルフェロセンの光酸化とビオロゲンの光還元が起こっているを確認するため、それぞれを含む膜を圧着した二層膜について可視吸収スペクトルによって、610 nm 付近に吸収を持つビオロゲンラジカルカチオンおよび625 nm 付近に吸収を持つフェロセニウムイオンの生成について測定した。この膜に1.0 Vの直流電圧を印加してもビオロゲンラジカルカチオンの生成は観測されたが、そのピークは小さかった。一方、5～10分間UV光照射した二層膜では、600～625 nm にフェロセニウムイオンとビオロゲンラジカルカチオンによるより大きな吸収が観測された (Fig. 3)。

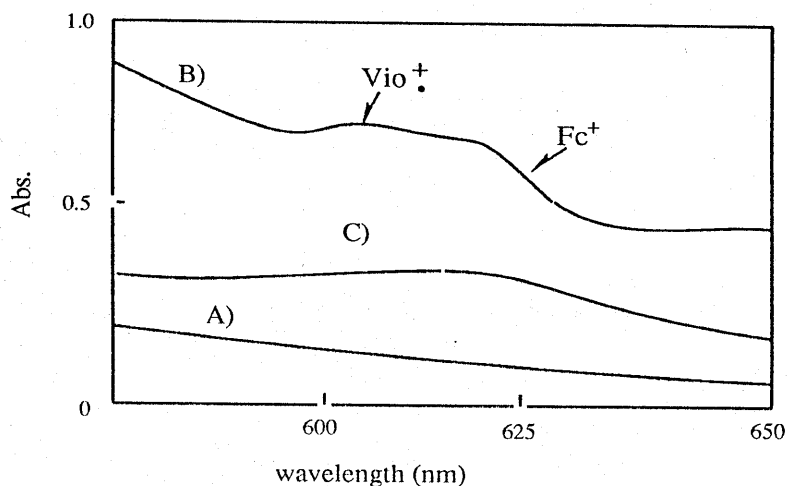


Fig. 3 Visible spectra of UV-irradiated films

A) Dround state B) 1.0 V for 10 min C) UV irradiated for 5 min

Bilayer film: $\text{Bu}_3\text{SnBr} - \text{Vio}^{2+}2\text{Br}^- / \text{PEMA} - \text{Bu}_3\text{SnBr} - \text{Bu}_2\text{Fc} - \text{Bu}_4\text{NBr}$

3.2 二層膜における光電位発生とその減衰

光二次電池機能として、まづ光照射による電位の発生速度と、発生電位の暗下における減衰について検討する必要がある。これらの特性は、光充電速度と蓄電性能に関係する。本系では、使用した有機スズ化合物によってこれらの特性が異なることがわかったので、ビオロゲン層（以下V層と略記する）にトリブチルスズハライドを用いた系とジブチルスズジハライドを用いた系について、光照射時の電位発生と、暗下での発生電位の減衰を比較検討した。

3.2.1 トリブチルスズハライド系

v層は、オクチルビオロゲンジハライドをトリブチルスズハライド、 Bu_4NX およびPEMAからなるアニオン伝導性ポリマーに溶かし製膜して調製した。一方、ジブチルフェロセンを同じアニオン伝導性ポリマーに溶かして製膜しフェロセン層（以下F層と略記する）を調製した。v層とF層を2枚のITOガラス板間に圧着して二層膜を作製した。

二層膜にUV光を照射し、発生電位の経時変化を測定した結果をFig. 4に示す。光電位の発生速度は、用いたハライドの種類によって異なり、 $Cl^- > Br^- > I^-$ の順で速くなった。このハライドによる充電速度の差は、Vermeulenらの報文⁵⁾に示されているビオロ

ゲンの層間化合物におけるハライドによる反応速度の順と同じである。イオン半径によるハライドイオンの膜内移動のしやすさに起因するとされている。

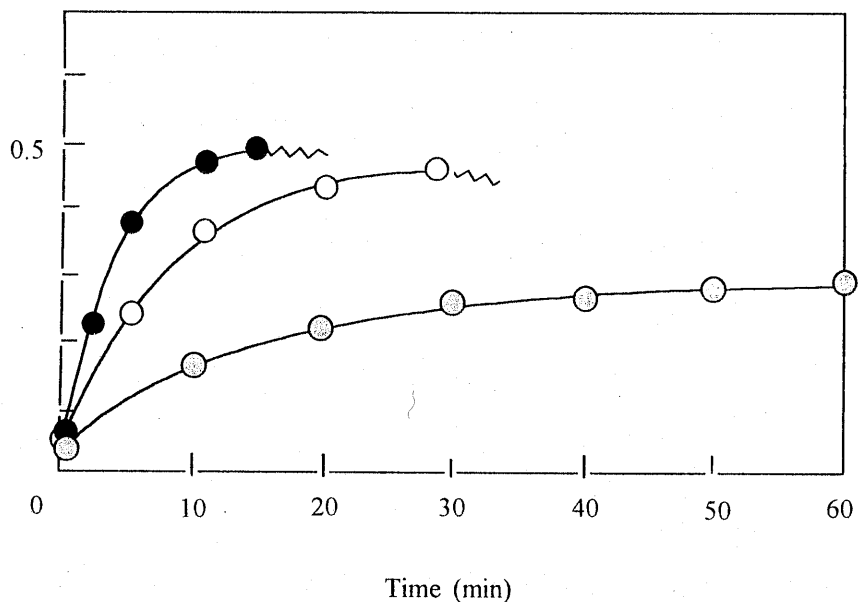


Fig. 4 Photoinduced voltages of PEMA/Bu₃SnX composite films.

PEMA(0.05g)/Bu₃SnX(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mmol)/Vio²⁺2X⁻ (0.015mmol).

● A) X=Cl ○ B) X=Br ◐ C) X=I

The counter layer film:

PEMA(0.05g)/Bu₃S(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mol)/Fc(0.06mmol).

UV照射した膜を暗下に放置すると発生電位は急激に低下することなく、ゆっくりと低下した (Fig. 5)。薄膜間で電位がかなりの時間保持されたことは興味深く、暗下で光エネルギーを保持できることを示している。減衰速度もハライドの種類によって異なり、Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ となった。しかし、I⁻ では発生電位が低いため、電位発生過程を合わせて評価するとBr⁻ が適している。

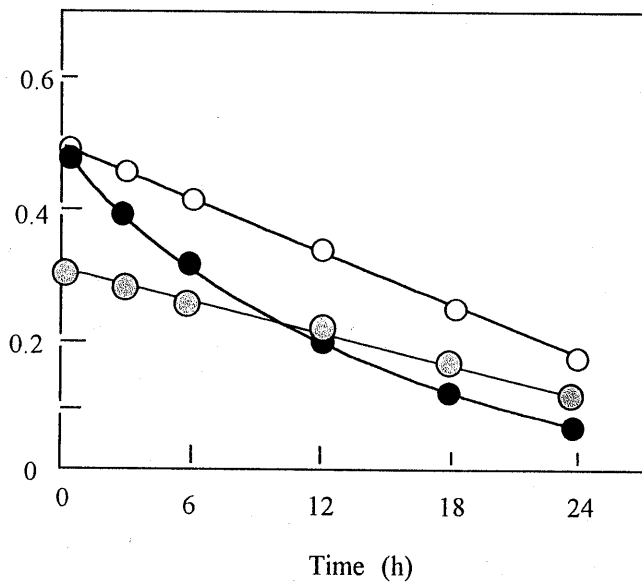


Fig. 5 The decay of photovoltage in PEMA/Bu₃SnX composite films

PEMA(0.05g)/Bu₃SnX(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mmol)/Vio²⁺2X⁻(0.015mmol)

● A) X=Cl ○ B) X=Br ⊙ C) X=I

The counter layer films: PEMA(0.05g)/Bu₃SnX(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mmol)/Fc(0.06mmol).

ビオロゲンラジカルカチオンの吸光度の経時変化を測定したところ、Fig. 6 のようになり、二層膜の電位の低下と同様に $Cl^- > Br^-$ となった。また、吸光度が90%まで減衰する時間と、電位が90%まで低下する時間がほぼ同じとなり、ビオロゲンラジカルカチオンの発生と電位発生とが対応していることが示され、観測された電位は、イオン伝導体中でのイオンの分極によるコンデンサーではなく、酸化還元に基づくエネルギーである。

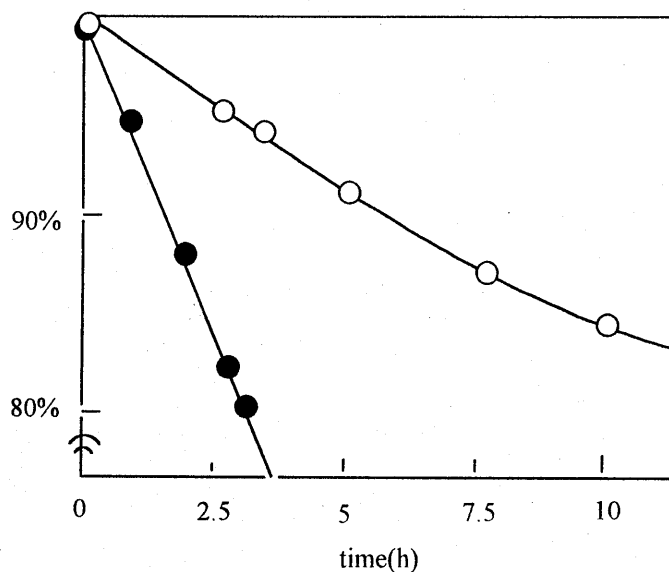


Fig. 6 Decay in absorbance of viologen cation radical

PEMA(0.05g)/Bu₃SnX(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mmol)/Vio²⁺2X⁻(0.015mmol)

● A) X=Cl ○ B) X=Br

The counter layer films: PEMA(0.05g)/Bu₃SnX
(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mmol)/Fc(0.06mmol).

3.2.2 ジブチルスズジハライド系

トリブチルスズハライドの代わりに、Lewis酸性の強いジブチルスズジハライドを等モル量用いてセルを作製し比較した。UV照射による電位発生をFig. 7に、暗下における減衰についてFig. 8に示す。

ハライドの種類による電位発生速度および暗下での減衰の相違は、トリブチルスズハライド系の場合と同様の順となった。また、ジブチルスズジハライド系のほうがトリブチルスズハライド系に比べ、電位発生速度

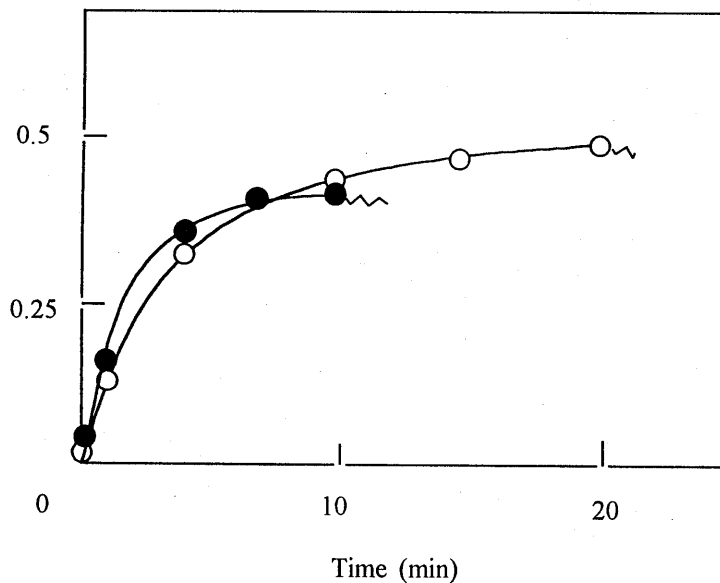


Fig.7 Photoinduced voltage of PEMA/Bu₂SnX₂ composite films
 PEMA(0.05g)/Bu₂SnX₂(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mmol)/Vio²⁺2X⁻(0.015mmol)
 ● A) X=Cl ○ B) X=Br
 The counter layer films : PEMA(0.05g)/Bu₂SnX₂(0.15mmol)/
 Bu₄NX(0.025mmol)/Fc(0.06mmol)

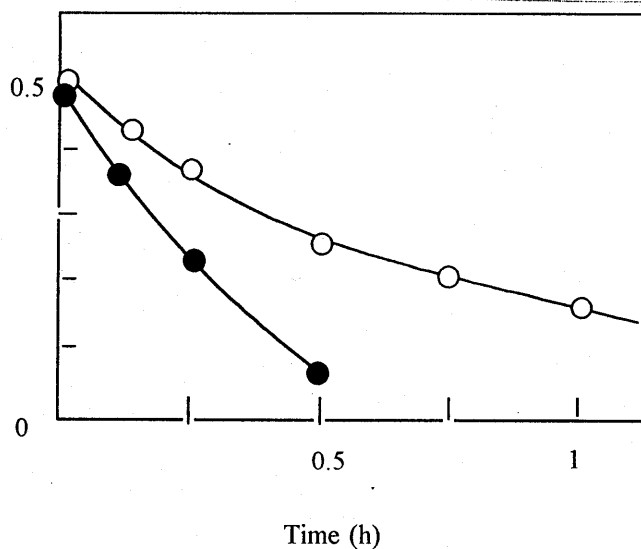


Fig. 8 Decay of photoinduced voltage of PEMA/Bu₂SnX₂ composite films.
 PEMA(0.05 g)/Bu₂SnX₂(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025m mol)/Vio²⁺2X⁻(0.015mmol)
 ● A) X=Cl ○ B) X=Br
 The counter layer films: PEMA(0.05g)/Bu₃SnX (0.15mmol)/
 Bu₄NX(0.025mmol)/Fc(0.06mmol).

も減衰速度も速くなった。これは、Lewis酸性の強いジブチルスズジハライドのほうが、より強い電子受容体のためフェロセンの光酸化を促進するためであると考えられる。

3.2.3 トリブチルスズハライド - 第四級アンモニウム塩ポリマー系

F層は前述までの系と同じで、V層として、メタクリル酸メチルとメタクリル酸(2-トリメチルアンモニウム)エチルとの共重合体 PEMA2TAとトリブチルスズハライドからなるアニオン伝導性高分子にジオクチル

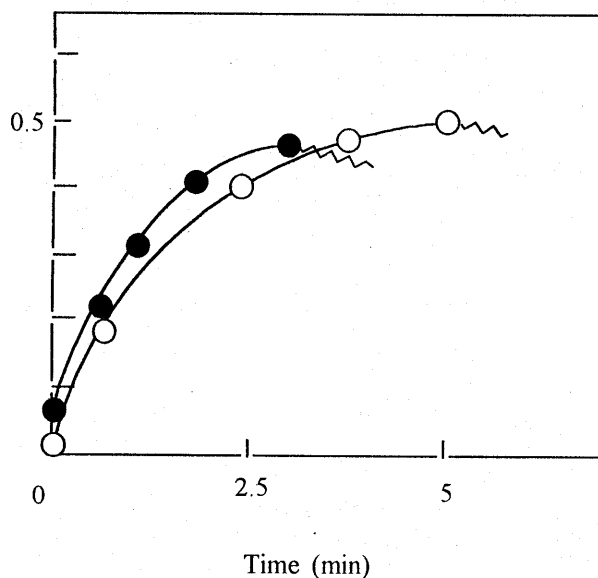


Fig. 9 Photoinduced voltages of PEMA2TA/Bu₃SnX composite films.
PEMA2TA(0.05g)/Bu₃SnX(0.20mmol)/Vio²⁺2X⁻ (0.02mmol)
● A) X=Cl ○ B) X=Br
The counter layer films: PEMA(0.05g)/Bu₃SnX (0.15mmol)/
Bu₄NX(0.025mmol)/Fc(0.06mmol).

ビオロゲンを溶かした膜を使用した。電位発生を Fig. 9 に、暗下での電位の減衰を Fig. 10 に示す。

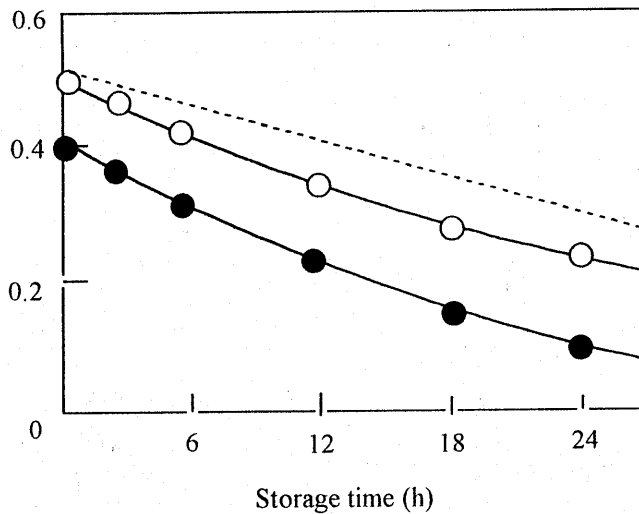


Fig. 10 Decay of photoinduced voltages of PEMA2TA/Bu₃SnX composite films.

PEMA2TA(0.05g)/Bu₃SnX(0.15mmol)/Vio²⁺2X⁻(0.02mmol)

● A) X=Cl ○ B) X=Br

Broken line: PEMA/Bu₃SnBr/Bu₄NBr/Vio²⁺2Br⁻ composite film

The counter layer films : PEMA(0.05g)/Bu₃SnX(0.15mmol)/
Bu₄NX(0.025mmol)/Fc(0.25mmol).

PEMA系アニオン伝導性ポリマーの場合と同様、電位発生速度はCl⁻のほうがBr⁻より速く、また減衰も同じ順となった。しかしながら、電位発生速度はPEMA系の場合に比べかなり速くなった。

3.3 光照射膜の放電

3.3.2 PEMA - トリブチルスズハライド系V層を用いたセル

発生電位がほぼ最大となるまでUV光照射したセルを、

暗下に1分間放置後、両ITO電極を短絡させて発生する電流を測定した (Fig. 11) .

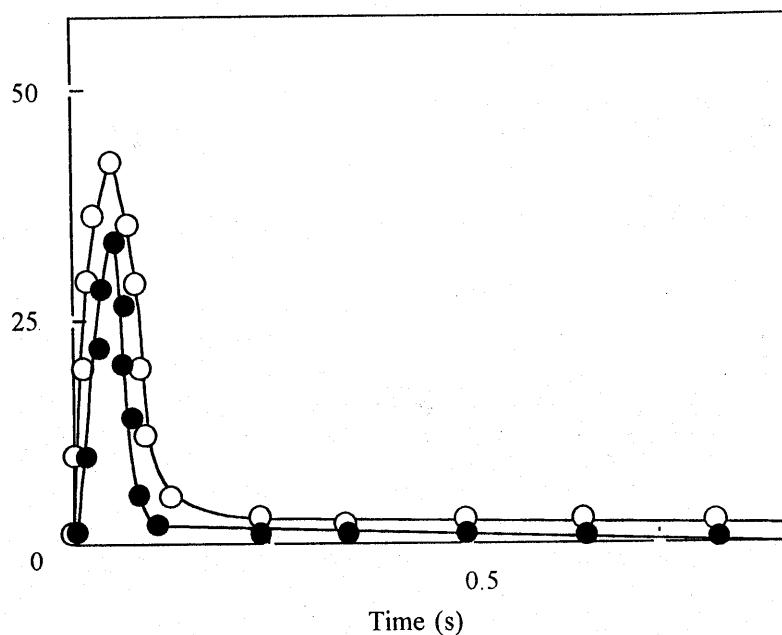


Fig.11 Photocurrent of PEMA/Bu₃SnX composite film after UV light irradiation for 10 min followed by storage for 1 min under dark .

○ A) X=Br ● B) X=Cl

PEMA(0.05g)/Bu₃SnX(0.15mmol)/Bu₄NX(0.025mmol)/Vio²⁺ 2 X⁻
(0.015mmol)

The counter layer films : PEMA(0.05g)/Bu₃SnX (0.15mmol)/
Bu₄NX(0.025mmol)/Fc(0.06mmol).

両電極を接続後は最初瞬時に電流値が増加したのち、すぐに減少した。系内のイオンをすべてBr⁻にした系では、Cl⁻にした系より電流は大きくなり、最大で39 μA/cm² となった。Cl⁻系では、前述のように自己放電が速いため電流が小さくなった。

暗下24時間放置したセルでも、放電電流が観測され

た (Fig. 12) 。 1 分後に比べ、1 日後でも約半分の電流が観測された。

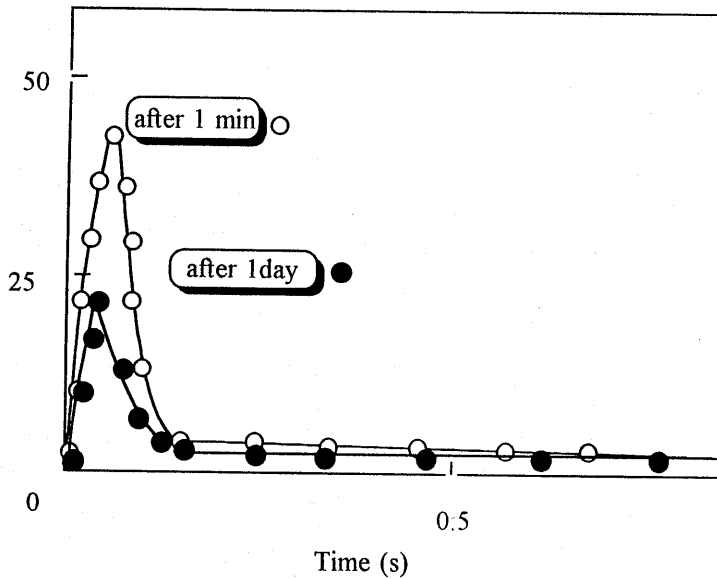


Fig. 12 Discharge of irradiated PEMA/Bu₃SnBr composite film

○ A) after UV irradiation for 30 min followed by storage for 1 min in dark condition.

● B) after UV irradiation for 30 min followed by storage for 1 day in dark condition.

The redox film was composed of PEMA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.15mmol) Bu₄NBr(0.025mmol)/Vio²⁺2Br⁻(0.015mmol) and counter layer film was composed of PEMA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.015mmol)/Bu₄NBr(0.025mmol) Fc(0.06mmol)

3.2.2 PEMA 2 TA - トリブチルスズハライド系 V 層を用いたセル

同様に放電電流の測定を行った結果を Fig. 13 に示す。この系ではピーク電流が大幅に増大し、最大で $169 \mu A / c m ^ 2$ を示した。この 1 つの理由は、膜中の

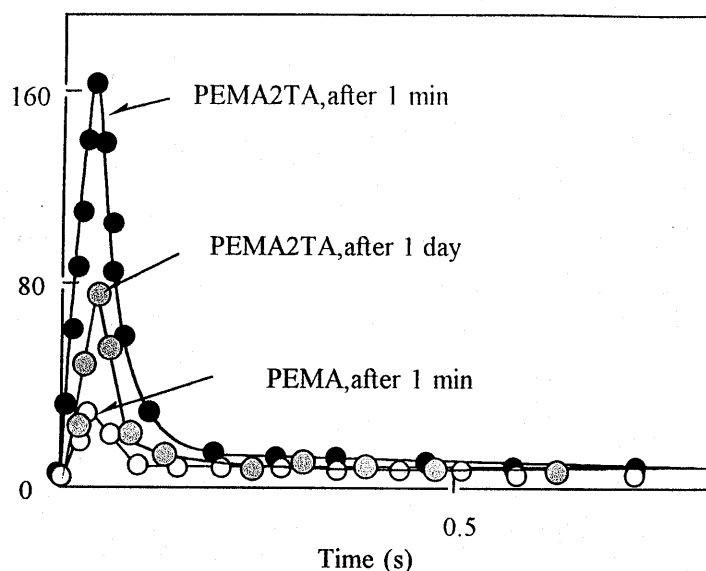


Fig 13 Discharge of irradiated PEMA2TA system

- ○ A) } The redox film was composed of PEMA2TA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.15mmol)
C) } Vio²⁺2Br⁻(0.02mmol)
- B) Composed of PEMA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.15mmol)/Bu₄NBr(0.025mmol)
Vio²⁺2Br⁻(0.015mmol)

The counter layer of A) and B) were composed of PEMA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.15mmol)/Bu₄NBr(0.025mmol)/Fc(0.06mmol)

ビオロゲン濃度による。すなわち、PEME系に比べ PEMA2TA系アニオン伝導性ポリマーにジオクチルオロゲンが1.4倍可溶である。光照射してから暗下1日放置後では、1分放置後に比べ約半分のピーク電流が観測された。

以上より、さらにビオロゲンを多く溶かすことができるアニオン伝導性高分子膜が得られれば、光エネルギー貯蔵量を大きくすることができる考えられ、電池としてのエネルギー容量改善の可能性が期待できる。

3.4 光二次電池特性

以上の結果に基づき、電荷の発生と貯蔵にとって良好であったトリブチルスズブロミド系について、光による繰り返し充放電特性を測定した。ほぼ最大電位が発生するまで光照射して電位を記録した後、10秒間両ITO電極を短絡し、再び光照射と放電を繰り返し、二層膜間の電位を測定した (Fig. 14)。PEMA系では5回の充放電を繰り返した後も0.3Vの電位を発生し、光二次電池としての機能を持つことが示された。一方、PEMA2TA系では繰り返し特性が劣った。

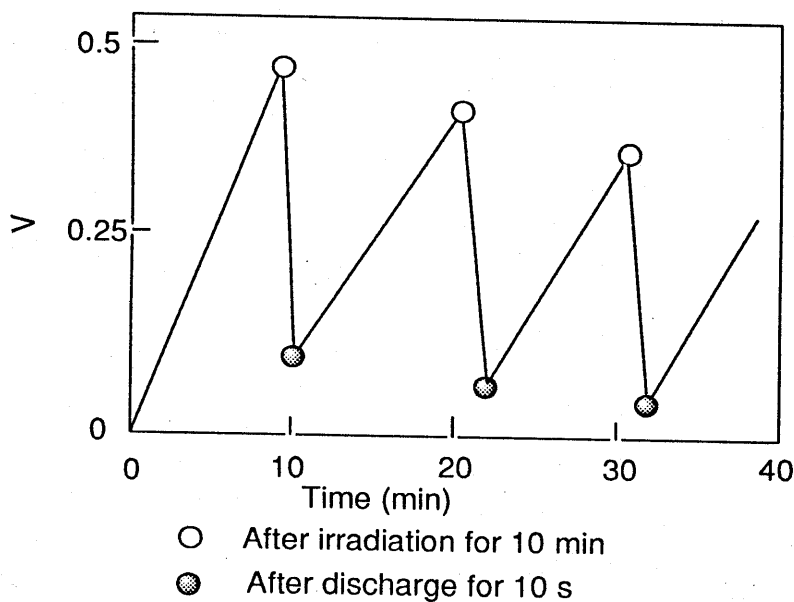


Fig. 14 Cyclability of photosecondary battery

- A) PEMA(0.05 g) / Bu₃SnBr(0.15 mmol) / Bu₄NBr(0.025 mmol) / Vio²⁺ 2Br⁻ (0.015 mmol)
F layer : PEMA(0.05 g) / Bu₃SnBr(0.15 mmol) / Bu₄NBr(0.025 mmol) / Bu₂-Fc(0.025 mmol)
 - B) PEMA2TA(0.05 g) / Bu₃SnBr(0.15 mmol) / Vio²⁺ 2Br⁻ (0.020 mmol)
F layer : PEMA(0.05 g) / Bu₃SnBr(0.15 mmol) / Bu₄NBr(0.025 mmol) / Bu₂-Fc(0.25 mmol)
- a) 10 min irradiation b) 10 s discharge c) 5 min irradiation

3.5 補助電圧印加による光充電の改善

3.5.1 電気化学的充電と光化学的充電の比較

充電方向に直流電圧を印加しながら光照射すると、ハライドイオンの逆移動が妨げられることにより自己放電を抑制できることが期待される。しかし、直流電圧印加によって、Fig. 3に示したようにピオロゲンラジカルカチオンの生成が認められたため、1.0V程度の

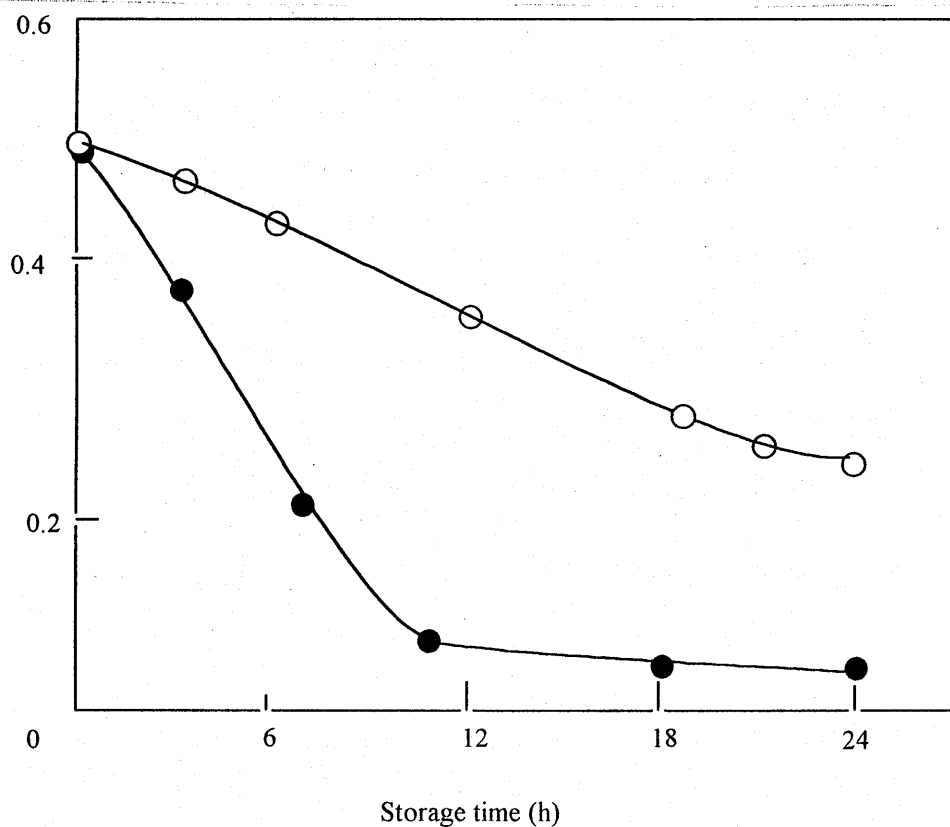


Fig.15 The difference of decay between electronically applied film and photo irradiated film

- A) After UV light irradiation (5 min). ● B) After applied voltage 1.0(V) (10 min)
The redoxed film was PEMA2TA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.15mmol)/Vio²⁺2Br⁻(0.02mmol)
The counter layer film : PEMA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.15mmol)/
Bu₄NBr(0.025mmol)/Fc(0.25mmol)

直流電圧印加のみで二層膜がどの程度充電されるかを測定し、UV光照射による充電と比較した (Fig. 15)。

電圧印加のみによる充電では、同程度の最大電圧が生じたものの、電圧OFF後は速い減衰が観測され、12時間放置後ではほぼゼロに近い値となった。直流電圧印加では、固体イオン伝導体に特有のイオンの分極すなわちイオンの電極表面への吸着が起こり、膜の抵抗が急速に増大するため、電気化学反応は電極界面付近のみしか起こっていないため、放電によるビオロゲンラジカルカチオンの消失がすばやく起こってしまうと考えられる。

一方、光照射では、フィルム内全域でレドックス反応が進行しするため、電位の保持も良好であったと考えられる。

3.5.2 光充電時における補助電圧印加の効果

トリブチルスズプロミドを用いた系について、充電方向に1.0Vの直流外部電圧を印加しながらUV光を照射し、電位発生とその暗下での減衰について測定した (Fig. 16, 17)。外部補助電圧を印加することでイオンの逆移動を妨げ、PEMA系、PEMA2TA系共に高い電圧を発生した。PEMA2TA系では最大で0.8Vの電圧を発生したが、0.5V付近までは速い減衰を示した。また、放電ピーク電流も $230 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とかなり

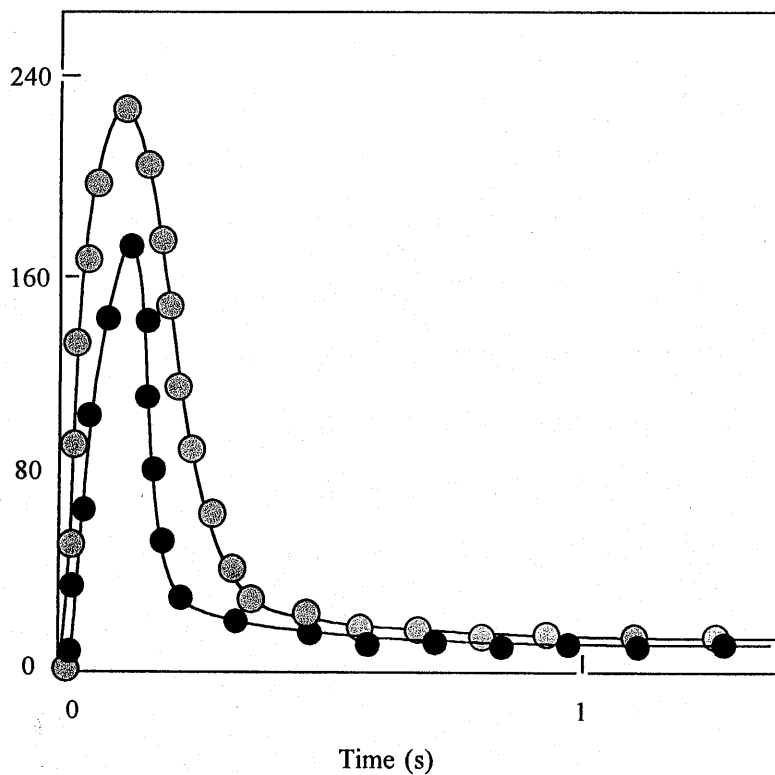
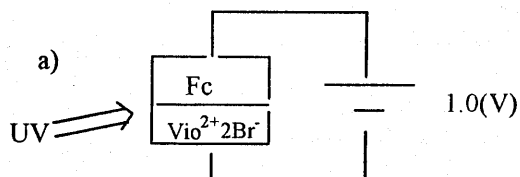


Fig. 16 Discharge of irradiated PEMA2TA composite films

This photo current of bilayer film was measured after UV irradiation (10min). The redox layer was composed of PEMA2TA(0.05g)/Bu₃SnBr(0.15mmol)/Vio²⁺2Br⁻(0.02mmol). The counter layer film was composed of PEMA(0.05g) Bu₃SnBr(0.20mmol)/Bu₄NBr(0.025mmol)/Fc(0.25mmol).

Applied field during irradiation: ● A): 0 V

● B): 1.0 V^{a)}.



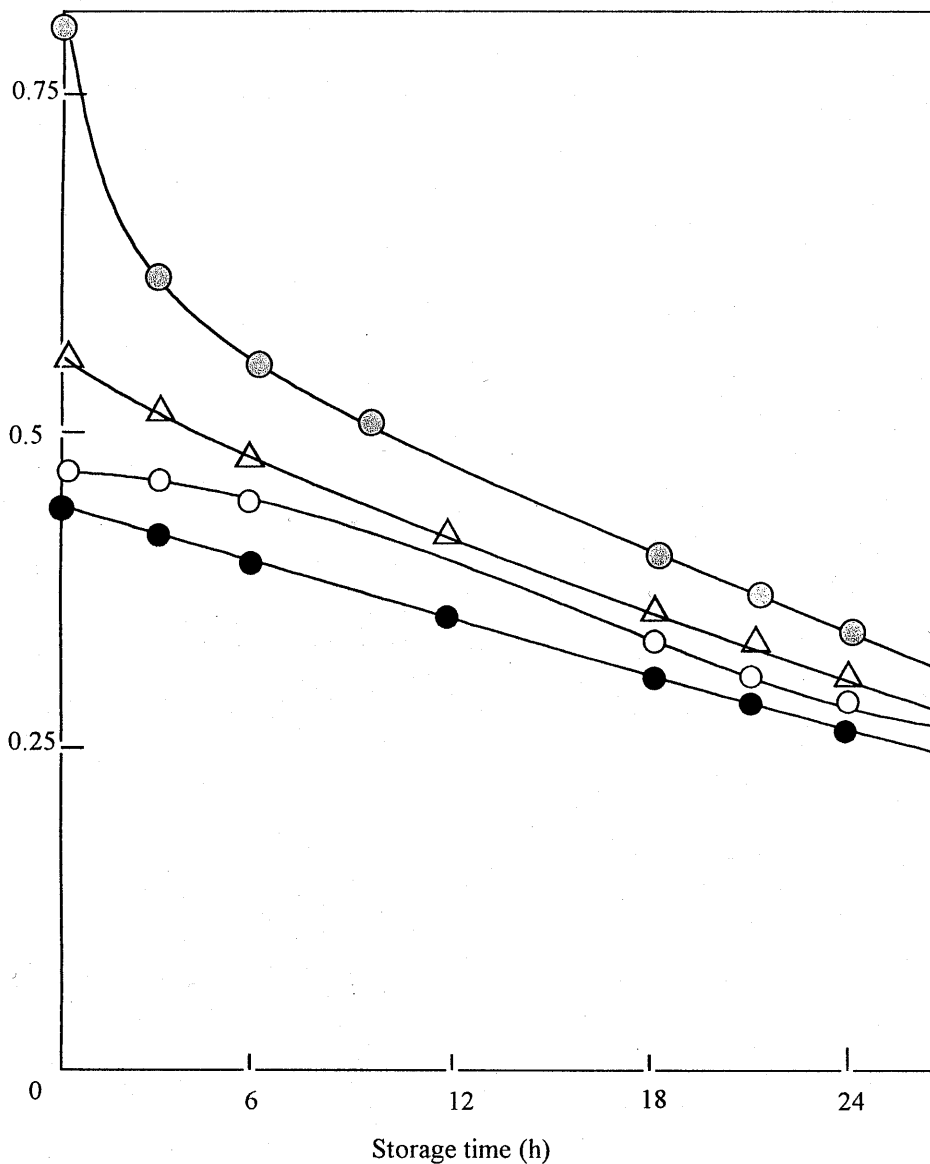


Fig. 17 Decay of voltage after irradiation

- A) ○ PEMA(0.5g)/Bu₃SnBr(0.15mmol)/Bu₄NBr(0.025mmol)/Vio²⁺2Br⁻(0.015mmol).
 B) ● PEMA2TA(0.5g)/Bu₃SnBr(0.20mmol)/Vio²⁺2Br⁻(0.02mmol) . Applied field: 0V
 D) ⊙ PEMA2TA(0.5g)/Bu₃SnBr(0.20mmol)/Vio²⁺2Br⁻(0.02mmol). Applied field 1.0(V)

The counter layer films : PEMA(0.5g)/Bu₃SnBr (0.15mmol)/
 Bu₄NBr(0.025mmol)/Fc^{a)}

a) The concentration of Fc in model B) and D) were 0.25mmol as 10 times large as that of model A) and C).

大きな値を示し、補助電圧印加の効果が認められた。

3.6 光二次電池における有機スズハライドの作用機構の検討

3.6.1 光電気化学的検討

以上のように、アニオン伝導性ポリマー中の光レドックス対が光電荷分離（光充電）と放電の両機能をもつ光二次電池として働くことがわかったので、これらの過程における反応機構について考察する。

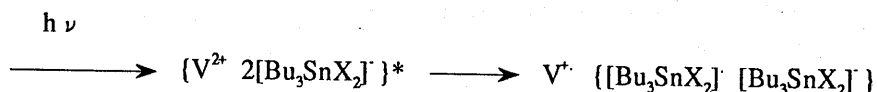
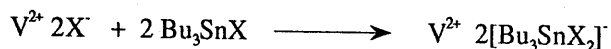
液体であるトリブチルスズハライドと固体のピオロゲンジカチオンは、室温で攪拌混合すると均一な黄色の粘性液体となった。この液体にUV光照射すると、ラジカルカチオンの生成を示す深青色が観測されるが、これは数分後には消色し、元の黄色に戻った。一方、固体のピオロゲン^aのみに光照射を行っても深青色にならない。このことから、ピオロゲン^bラジカルカチオンの発生にはトリブチルスズハライドが有効に作用していることが示された。

一方、同族の有機ケイ素化合物としてクロロトリメチルシランを使用したところ、ピオロゲンラジカルカチオンの発生は起こらなかった。

さらに、フェロセンのUV光照射下での電気化学的酸化をCVによって測定したところ、トリブチルスズブromideが存在すると、CVのピーク電流が増大し、フェロ

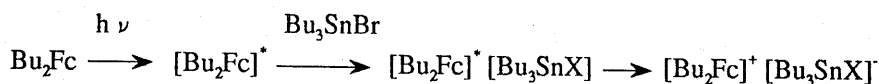
センの光酸化にトリブチルスズブロミドが有効に作用していることが示された。すなわち、光励起されたフェロセンと電子受容性のトリブチルスズブロミドが相互作用して、電荷の移動が促進されていることがわかった。

ピオロゲンの対アニオンを酸化されにくいPF₆⁻に代え、トリブチルスズハライドを加えても、光照射によるピオロゲンラジカルカチオンの発生は認められなかった。以上のことから、ピオロゲンの対アニオンが有機スズハライドとアート錯体を形成し、ピオロゲンの光還元における電子供与体として有効に作用していることが示された。



一方、フェロセン層でも光照射によるフェロセニウムイオンの生成にとって、有機スズハライドが重要な役割を担っていることがわかった。ジブチルフェロセンをトリブチルスズブロミドと第四級アンモニウム塩を含むアセトニトリル溶液中で光照射すると、625 nm にフェロセニウムに基づく吸収が現れ、フェロセンの光酸化が認められた。しかし、トリブチルスズブロミドを添加しない場合には625 nm の吸収はわずかしか現

われなかった。すなわち、フェロセンの光酸化において有機スズハライドが電子受容体として働いていることがわかった。



3.6.2 フェロセン層の電子伝導度に及ぼす有機スズハライドの影響

フェロセン層の電子伝導度を、フェロセンと有機スズハライドの濃度を変えて測定し、膜中における電子伝達機構について考察した。有機スズハライドの濃度を一定にし、ジブチルフェロセンの濃度を変えた場合と、ジブチルフェロセンの濃度を一定にしてトリブチルスズプロミドの濃度を変えた場合の電子伝導度の結果を Fig. 18 a、18 b に示す。

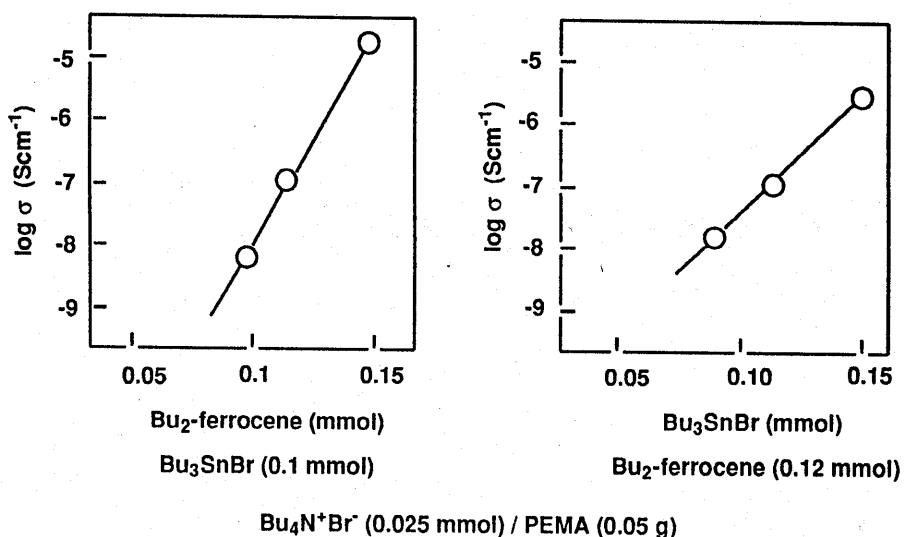


Fig. 18 Electronic conductivities of Fc / Bu_3SnBr / PEMA composite films

膜の電子伝導性は、フェロセンおよび有機スズハライドが共に存在すると発現することがわかった。さらに、フェロセンのみならずトリブチルスズプロミドの濃度にも依存することがわかった。このことは、二層膜の光充電時において、両層間でイオンと電子の授受が行われる際に、有機スズハライドはアニオン伝導のみならず電子伝導にも有効に働いていることを示している。さらに前述のようにフェロセンの光酸化およびピオロゲンの光還元にも有効に作用しており、本系の光二次電池の光充電時において、有機スズハライドは4機能を同時に発揮していることになる。言い換えれば、光二次電池構築のためには、このような特異な機能物質が必要であり、一般にはその実現はかなり難しい。従って、本系で光二次電池機能を発現できたことは、光エネルギー利用の立場からきわめて有用な知見を得たと言えよう。

3.7 電荷保持の機構についての考察

薄膜間で電圧が発生し、両層が密着しているにもかかわらず自己放電が容易に起こらないことは驚くほどであるが、一方、二層膜の外側のITO電極を短絡させると、すばやく放電が起こる。このような現象はたいへん興味深く、光二次電池構築にとって重要な必要条件となる。この現象を説明できる十分な証拠は得られ

ていない。しかしながら、短絡して放電させた後、暗下に放置すると電圧が0.1Vまで回復する現象が観察されたことから、二層の界面付近に一部放電した安定層が形成され、この層が逆電子移動の障害となっていると思われる。

3.8 光二次電池反応機構

以上の結果を元に、本系における光二次電池機能発現の反応機構を考察した (Fig. 19)。V層に光照射すると、ピオロゲンは有機スズアトアニオンから1電子を受容する。一方、F層では光照射によりフェロセンは励起され、有機スズハライドに1電子供与して酸化されフェロセニウムイオンとなる。フェロセンと有機スズハライドによって電子伝導性となった膜中を酸化で放出された電子が移動し、電子不足状態となったV層に供給される。これと同時にハライドイオンが膜

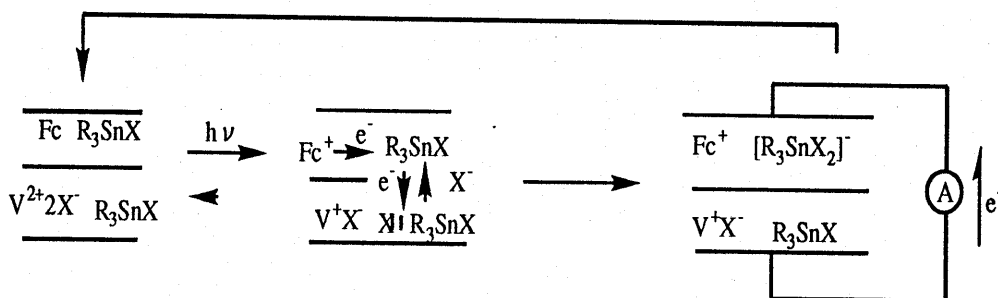


Fig. 19 Mechanism of photorechargeability of the bilayer film

中を有機スズハライドのLewis酸点を経由してV層からF層に移動し、両層の電荷バランスは保持され安定となる。電位は活性状態にあるフェロセニウムイオンとピオロゲンラジカルカチオン間のエネルギー準位によって生ずる。

光エネルギーの貯蔵は、両層における電荷バランスの保持による活性種の安定化と、両層界面付近に一部逆電子移動で生成したフェロセン - ピオロゲン安定層が逆電子移動の抵抗層となり、自己放電を抑制していると考えられる。一方、ITO電極間を短絡させた場合には、逆電子移動抵抗層となるフェロセン - ピオロゲン安定層が生成しないため、放電がすばやく起こると考えられる。

機構については十分解明されていない点もあるが、有機フィルム型光二次電池素子が構築されたことは、新しい光電池の開発にとって極めて重要な進歩をもたらすであろう。

4. 要約

本研究では、新しい概念に基づき、有機フィルム型光二次電池素子の開発を行った。高分子固体電解質中においてフェロセン誘導体がUV光照射によって酸化され、ピオロゲン誘導体は還元される過程が、いずれも有機スズハライドによって促進されることを見い出した。また、有機スズハライドはフェロセンを含む高分子中で電子伝導性を付与し、光酸化時に電子を有効に膜内を移動させることを明らかにした。

これらの現象を利用して、フェロセン誘導体と有機スズハライドを含むアニオン伝導性高分子膜と、ピオロゲン誘導体と有機スズハライドを含むアニオン伝導性高分子膜とを透明なITOガラス電極間で圧着して二層膜とすることによって、新しいタイプの光二次電池機能を発現させることに成功した。

光エネルギーの変換効率および発生エネルギーの貯蔵安定性において、まだまだ性能的には不十分であるが、系内に使用する物質系の改善によって、将来的にはより高性能な光二次電池に発展させられる可能性は残されている。高分子系は柔軟で大面積化が容易であるので、高性能化が達成されれば大きな関心もたれることになろう。さらに、エネルギー利用の立場のみならず、光電位を安定に保持できる膜素子としての新しい応用も期待できよう。

本研究では新しいコンセプトによって、これまでに
実現が困難であった光二次電池機能を有する有機二層
膜を実現できたことは大きな成果である。

5. 引用文献

- 1) Y. Harima, K. Yamamoto, K. Takeda, K. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jp., 62, 1458, (1989).
- 2) a) 山村 総一, 河合 和三郎, 日化誌, 651(1985) .
b) K. Uehara, T. Yoshikawa, M. Katoh, M. Tanaka, N. Isomatu, M. Hiraishi, Chem. Lett., 1499(1984).
- 3) a) G. A. Chambeilain, P. J. Cooney, S. Dennison, Nature, 289, 45(1981).
b) A. P. Picchowsky, G. R. Bird, D. L. Worel, E. L. Stogryn, J. Phys. Chem., 88, 934(1984).
c) S. Iijima, F. Mizutani, Y. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jp., 58, 1585(1985).
- 4) a) S. H. White, J. Leddy, J. A. Bard., J. Am. Chem. Soc., 104, 4811(1982).
b) D. P. Rillema, A. K. Edwards, S. C. Perine, A. IL. Crumblis, Inorg. Chem., 30, 4421(1991).
c) K. Naito, A. Miura, J. Am. Chem. Soc., 115, 5185(1993).
d) E. T. Mallouk, S. J. Krueger, E. J. Mayer, J. Am. Chem. Soc., 110, 8232(1988).
e) R. J. White, J. A. Bard, J. Electrochem. Chem., 197, 233(1986).
f) A. Slama-cchwok, D. Aunir, M. Ottolcnghi, Nature, 355, 240(1992)
g) T. Nakato, C. Kato, Chem. Mater., 4, 28(1992).
- 5) a) L. A. Vermeulen, M. E. Thompson, Nature, 358, 656(1992).
b) L. A. Vermeulen, J. L. Snover, L. S. Sapochak, M.

- b) L. A. Vermeulen, J. L. Snover, L. S. Sapochak, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1767(1993).
- c) L. A. Vermeulen, M. E. Thompson, *Chem. Matr.*, **6**, 77(1994).
- 6) T. Fujinami, N. Kawahara, S. Sakai, M. Ogita, *Chem. Lett.*, 585(1993).
- 7) a) T. Akiyama, Y. Hashi, G. Goto, A. Sugimori, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **46**, 1851(1973).
- b) T. Akiyama, A. Sugimori, H. Hermann, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **46**, 1855(1973).
- 8) S. G. Wilkinson, " *Comprehensive Organometallic Chemistry* ", 554(1982), Pergamon Pres.
- 9) I. Fujinami, H. Ishikawa, H. Takaoka, S. Fukuzawa, S. Sakai, M. Ogita, *Chem. Lett.*, 127(1990).
- 10) 緒方直哉ら、日本化学会第65春季年会、講演要旨集1、p. 117 (1993).
- 11) M. Vogel, M. Rausch, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, **22**, 1016(1957).

謝 辞

本研究を推進するにあたり、静岡大学工学部物質工学科M. A. Mehta助手、小杉邦雄技官、大学院修士学生であった柴谷正也君、四年生であった北川博視君、川瀬ひとみ君の協力に感謝の意を記す。