

TiO₂ と MnO₂ からなる光電気化学キャパシタ用複合電極の充放電特性 Charge-Discharge Properties of Composite Electrodes Consisted of TiO₂ and MnO₂ for Photoelectrochemical Capacitor

鳥取大院工¹, 鳥取大院持続性科学², 鳥取大 GSC 研究センター³

○薄井洋行^{1,3}, 鈴木真^{2,3}, 道見康弘^{1,3}, 坂口裕樹^{1,3}

Graduate School of Engineering¹, Graduate School of Sustainability Science², Center for Research on Green Sustainable Chemistry³, Tottori Univ.,

○Hiroyuki Usui^{1,3}, Shin Suzuki^{2,3}, Yasuhiro Domi^{1,3}, Hiroki Sakaguchi^{1,3}

1. 緒言

低炭素社会の実現のため, 太陽光を利用したエネルギー変換・貯蔵デバイスの開発が求められている。光照射に基づく結晶格子内へのイオン吸蔵反応(光インターカレーション)が報告されているが^{1,2)}, 光電変換で生じる低い電圧ではイオン吸蔵が起こりにくい問題がある³⁾。光電気化学キャパシタは, 結晶表面へのイオン吸着により低い充電電圧でも動作可能な電気化学キャパシタに光電変換の機能を付与した新しいデバイスであり, 低消費電力の電子ペーパーへの応用が期待される。本研究では安価な光電変換材料として TiO₂ を, Na⁺を吸蔵・放出する電極材料に MnO₂ を選択し, これらを一体化させた複合電極において光照射に基づく充放電反応の発現を試みた^{4,5)}。

2. 実験方法

ルチル型 TiO₂ を水熱合成法とゾル-ゲル法により調製した。また, 市販の TiO₂ (硫酸法) も使用した。これらの TiO₂ をガスデポジション法により Ti 箔基板上に製膜し, さらに水熱合成法で得た γ-MnO₂ をその裏面に製膜することで TiO₂/MnO₂ 複合電極を得た。これを試験極とし, 対極に Ti 箔, 参照極に Ag/AgCl 電極, 電解液に 0.5 M Na₂SO₄ 水溶液を用いた三極式セルを構築した⁴⁾。このセルに負荷抵抗をつなぎ, 1.0 kW m⁻² の模擬太陽光を 30 秒間照射した後に回路に流れた放電電流を測定し, 複合電極の放電容量を求めた。一方, Na⁺吸着の駆動力となる光起電力の評価は TiO₂ のみからなる電極に対して行い, その大きさは 30 秒の光照射における電位降下幅とした。

3. 結果と考察

Fig. 1 は水熱合成法 (HT) およびゾル-ゲル法 (Sol-gel) で調製した TiO₂, また市販品 (Com.) を用いて作製した電極の光照射時の電位降下幅 (光起電力) を示す。図中の括弧内の数値はそれぞれの粒径と結晶子サイズを表す。ゾル-ゲル法で得た TiO₂ からなる電極は, 市販 TiO₂ の場合に比べ 1.4 倍高い光起電力を示した。これは, 粒径の小さい TiO₂ を用いることで, 電極の比表面積が大きくなり, 光励起の際に生じた正孔が電極表面で効率よく消費され, 電子がその内部に蓄積されやすくなったためと推察される。これに対し, 同程度の粒径を有する水熱合成法の TiO₂ の場合では, さらに光起電力の増大が認められた。得られた TiO₂ は結晶性が高く格子欠陥の密度が低いために, 電子と正孔が再結合されことなくそれらの分離状態が維持されたためと考えられる。TiO₂/MnO₂ 複合電極への光照射充放電測定の結果, 市販 TiO₂ を使用した電極では 1.4 mA h g⁻¹ の容量が得られたのに対し, 水熱合成法で調製した TiO₂ を用いた場合には, 約 2.4 倍の容量の増大を達成することができた⁵⁾。これは, 市販品に比べ約 2 倍もの高い光起電力を有する TiO₂ に代えたことで充電電圧が上がり, MnO₂ の Na⁺吸着量が増大したためと推測される。

本研究の一部は (公社) 中国電力技術研究財団の助成を受けて実施したものであり, 関係各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) H. Tributsch, *Appl. Phys.*, **23** (1980), 61.
- 2) T. Nomiya, H. Takeuchi, K. Kawazoe, Y. Horie, T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 5249.
- 3) H. Usui, O. Miyamoto, T. Nomiya, Y. Horie, T. Miyazaki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **86** (2005) 123.
- 4) H. Usui, K. Koseki, T. Tamura, Y. Domi, H. Sakaguchi, *Mater. Lett.*, **186** (2017) 338.
- 5) H. Usui, S. Suzuki, Y. Domi, H. Sakaguchi, *Mater. Today Energy*, **9** (2018) 229.

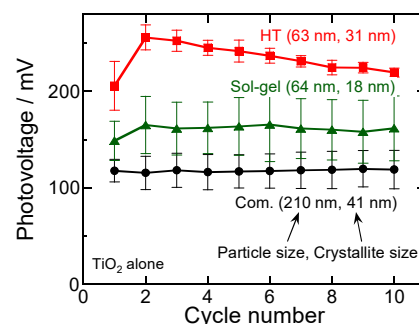


Fig. 1 Photovoltages of electrodes consisted of TiO₂ with different particle sizes and crystallite sizes.