

実施課題番号： 2005B0788

実施課題名： 高性能色素増感太陽電池に用いるヨウ素の溶存状態解析

実験責任者： シャープ株式会社 技術本部

エコロジー技術開発センター 第二開発室

古宮 良一

使用ビームライン： BL01B1

実験結果：

色素増感太陽電池は 10% 以上の変換効率を示すことから、次世代太陽電池として様々な企業、大学、研究機関で精力的に研究が行われている^{1,2)}。色素増感太陽電池は、導電性基板上に色素を吸着した多孔質半導体電極と、白金などからなる対極の間にヨウ素の酸化還元対を含む電解質溶液を挟み込むことにより形成されている。

色素増感太陽電池の電解質溶液は、ヨウ化物イオンとポリヨウ化物イオンの酸化還元反応により、電極間の電荷の輸送及び電極界面反応で電荷のやり取りを行っている。従って、電解質溶液中のヨウ化物イオンの溶存状態は色素増感太陽電池の特性に大きく影響すると考えられる。しかしこれまで電解質溶液中のヨウ化物イオンの溶存状態に関する知見は得られていない。そこで電解質溶液中のヨウ化物イオンの溶存状態に関する知見を得るために、XAFS 測定（使用ビームライン：BL01B1）を行った。

色素増感太陽電池の電解液としては、ニトリル系有機溶媒に 1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン（図 1 (a)：DMPImI）、ヨウ化リチウム(LiI)、ヨウ素(I_2)、4-tert-ブチルピリジン(図 1 (d)：TBP)を溶解した溶液が一般的に用いられている。今回の測定では、それぞれの電解質組成物から生成されるカチオンや添加物のヨウ化物イオンに対する影響について検討を行った。また、DMPImI との比較として、DMPImI と同じ分子量を持つブチルメチルイミダゾリウムアイオダイド(図 1 (b)：BMImI)、全く異なる構造のカチオンを持つテトラ-n-ブチルアンモニウムアイオダイド(図 1 (c)：TBAI)についても比較検討を行った。

(1) ヨウ化物イオン(I^-)の溶媒和構造に与えるカチオンの効果

図 2 には DMPImI のアセトニトリル溶液の XANES スペクトル濃度依存性を示す。図 2 に示すように、DMPImI は全ての濃度においてスペクトルに変化がなかったことから、 I^- はいずれの組成でも同じ配位環境にあることが分かった。また BMImI についても DMPImI と同様のスペクトルを示した。これまでに、アセトニトリル中の I^- はアセトニトリルのメチル基により配位されていることが報告されている³⁾。低濃度では溶媒のみが配位していると考えられるが、高濃度では溶媒のみが配位しているとは考えにくい。以上から推測するとイミダゾリウムカチオンも配位していると考えられる。以上から推測するとイミダゾリウムカチオンは側鎖のアシル基の先で配位しているため、 I^- から見た配位環境は溶媒が配位した状態と同じであ

ることから、スペクトルに変化がなかったものと考えられる。

図3にはTBAIのアセトニトリル溶液のXANESスペクトル濃度依存性を示す。図3より、TBAIは低濃度と高濃度でスペクトルが変化していた。低濃度ではDMPImI、BMImIなどのスペクトルと一致していることから、溶媒のみが配位していると考えられる。これに対して高濃度では、DMPImIと同様にI⁻にアンモニウムカチオンが配位していることが考えられる。しかしアンモニウムカチオンもイミダゾリウムカチオンと同様にアルキル基の先で配位しているならスペクトルに変化はないことが考えられる。しかし高濃度ではピークがシャープに変化していた。すなわちI⁻周囲の配位構造のばらつきが抑制されたと考えられる。以上より、高濃度でのアンモニウムカチオンはアルキル基の隙間にI⁻を取り込んだ形で配位しており、これによって配位構造のばらつきが抑制されていると考えられる。

図4にはLiIのアセトニトリル溶液のXANESスペクトル濃度依存性を示す。LiIについてもDMPImIと同様に濃度変化によるスペクトルの変化は確認できなかった。LiIは強電解質であることから、溶液中では殆どが解離して存在していると考えられる。従って、LiI溶液の濃度変化によるスペクトル変化が見られなかったのは、I⁻に対してLi⁺が殆ど影響していないためと考えられる。

図5と図6にはカチオンが異なるヨウ化物塩をそれぞれ20mMと600mM溶解させたアセトニトリル溶液のXANESスペクトルを示す。図5より、低濃度ではカチオンの種類によるスペクトルの違いは見られなかった。しかし図6では、TBAIのスペクトルが他のものと異なる挙動を示していた。

以上より、I⁻に対するカチオンの影響については、TBA⁺カチオンのみが高濃度組成においてI⁻に対する配位状態が異なっていることが確認された。

(2) ポリヨウ化物イオン(I₃⁻)の溶媒和構造に与えるカチオンの効果

色素増感太陽電池は、I⁻とI₃⁻の酸化還元反応により電荷輸送を行っていることから、電解液中には、I⁻とI₃⁻を含有している必要がある。通常、I⁻はヨウ化物塩を溶解することにより生成しているが、I₃⁻はヨウ化物塩とヨウ素の両方を溶解させることで溶液中に生成する。今回の測定では、ヨウ化物塩とヨウ素を同じモル数で溶解させた場合には、I₃⁻のみが生成していると仮定して検討を行った。

図7にはDMPImIとI₂を同じモル数で溶解したアセトニトリル溶液のXANESスペクトル濃度依存性を示す。図7に示すように、濃度が増加してもスペクトルに変化が見られなかった。この挙動はBMImIとI₂、TBAIとI₂、LiIとI₂をそれぞれ溶解したスペクトルにおいても同様に濃度変化によるスペクトルの変化は見られなかった。

図8にはヨウ化物塩とI₂をそれぞれ600mM溶解させたアセトニトリル溶液のXANESスペクトルを示す。ヨウ化物塩だけのときにはTBAIが他のヨウ化物塩と異なるスペクトルを示していたが、同じモル数のI₂を溶解するとこのようなスペクトル変化はみられなかった。この理由としては次のことが考えられる。I⁻はヨウ素原子1個に対して-1の電荷を持って

いるが、 I_3^- はヨウ素原子 3 個に対して -1 の電荷を持っている。つまり I_3^- は局所電荷密度が I^- と比較して小さいことになる。従って周囲のカチオンからの相互作用や溶媒和される強さが小さくなるため、周囲の影響を受けにくくなり、結果としていずれのカチオンが存在してもスペクトルに変化が見られなかったものと考えられる。

(3) I^- 、 I_3^- の溶媒和構造に与える TBP の効果

色素増感太陽電池においては、多孔質半導体電極から電解液中へ電子が移動する逆電子反応により電圧が低下するという問題がある。この問題を解決するために電解液中に TBP が添加されている。電解液中に添加された TBP は、多孔質半導体電極表面に吸着することにより逆電子反応を抑制する働きをしていると考えられている²⁾。このように逆電子反応を抑制するために電解液中に添加された TBP の、 I^- と I_3^- に対する影響を調べるため、それぞれが存在する溶液において TBP の有無によるスペクトルの変化について検討を行った。

図 9 には 100mM DMPImI のアセトニトリル溶液に TBP を添加した溶液、図 10 には 100mM DMPImI と 100mM I_2 を溶解したアセトニトリル溶液に TBP を添加した溶液の XANES スペクトルをそれぞれ示す。いずれの図においても TBP を添加してもスペクトルに変化は見られなかった。従って TBP は電解液中の I^- と I_3^- のいずれに対しても影響を及ぼしていないことが分かった。

以上より、TBAI の場合にスペクトルに変化が見られたが、一般に色素増感太陽電池の電解液に溶解させている DMPImI・LiI・ I_2 ・TBP は、いずれのカチオンや添加物も I^- や I_3^- に対して溶存状態が変化するほど大きな相互作用は確認できなかった。従って、これらのカチオンや添加物は電解液中の I^- や I_3^- ではなく、電極界面に対して影響を及ぼすことにより色素増感太陽電池の特性に影響を及ぼしているものと考えられる。

〔参考文献〕

- 1) B. O. Regan and M. Graetzel, *Nature* **353** 737 (1991).
- 2) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382.
- 3) H. Tanida and I. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2747 (2000).

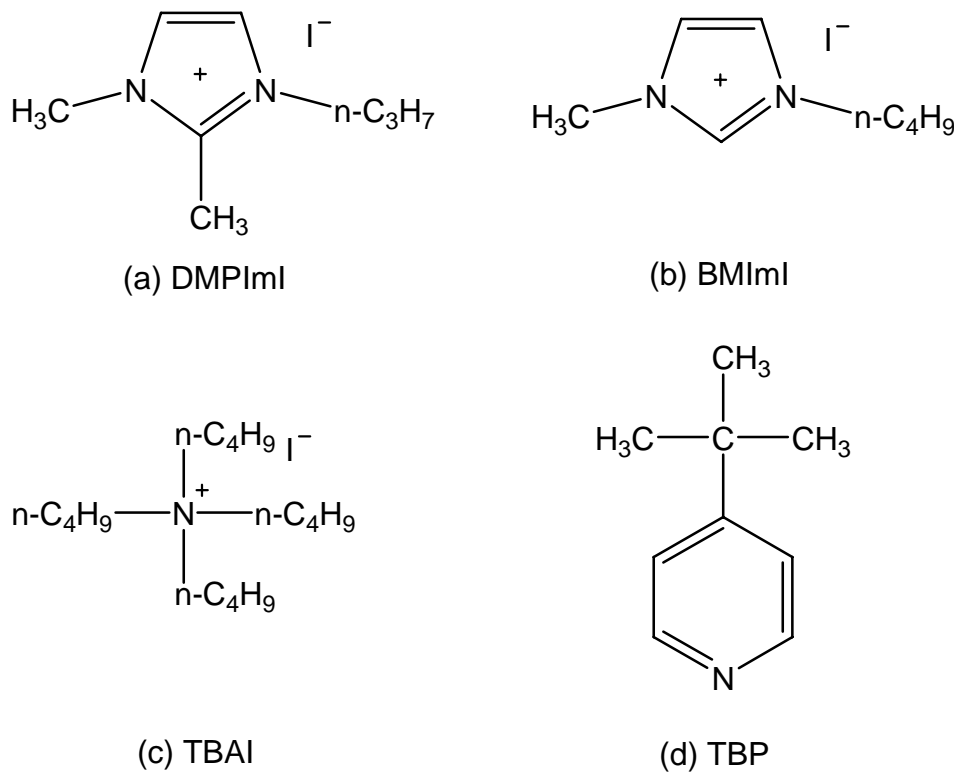


図1 検討した化合物の構造

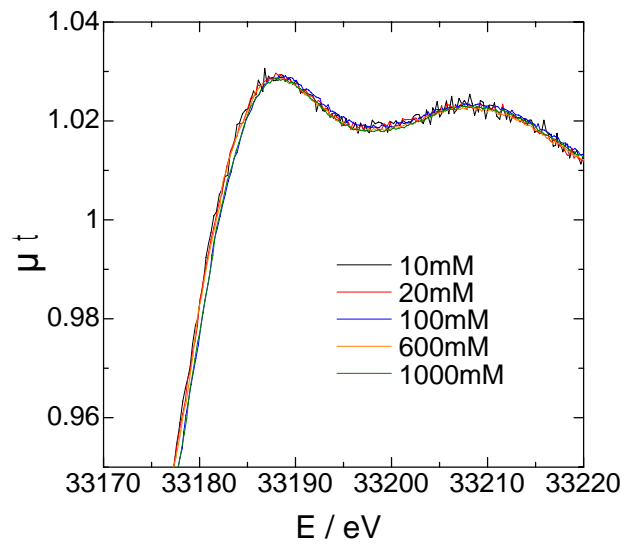


図2 x mM DMPImI アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

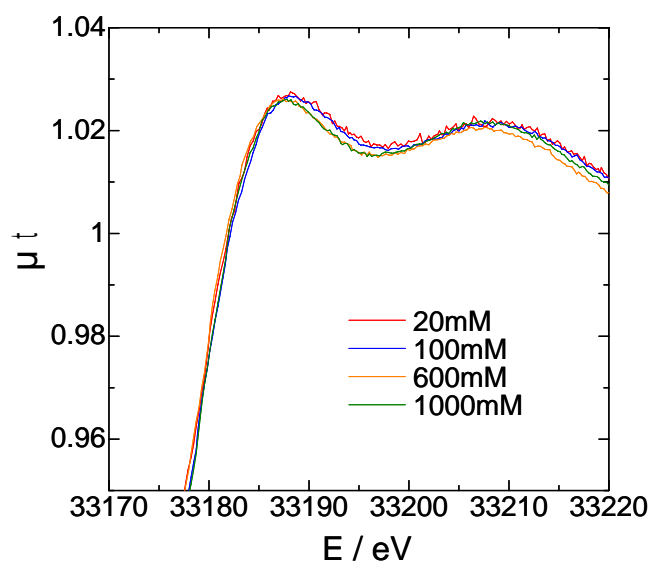


図3 x mM TBAI アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

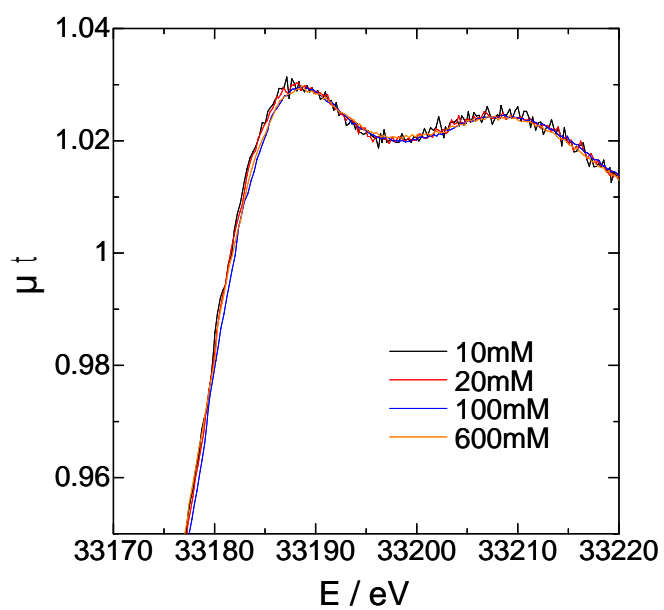


図4 xM LiI アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

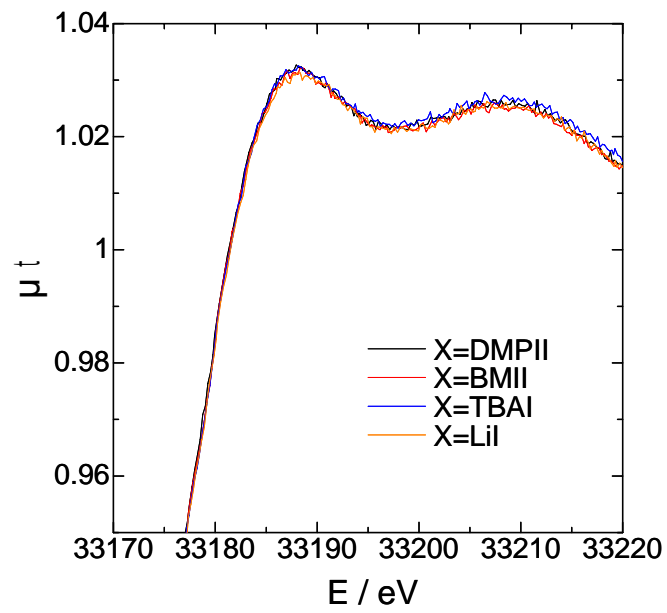


図5 20mM X アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

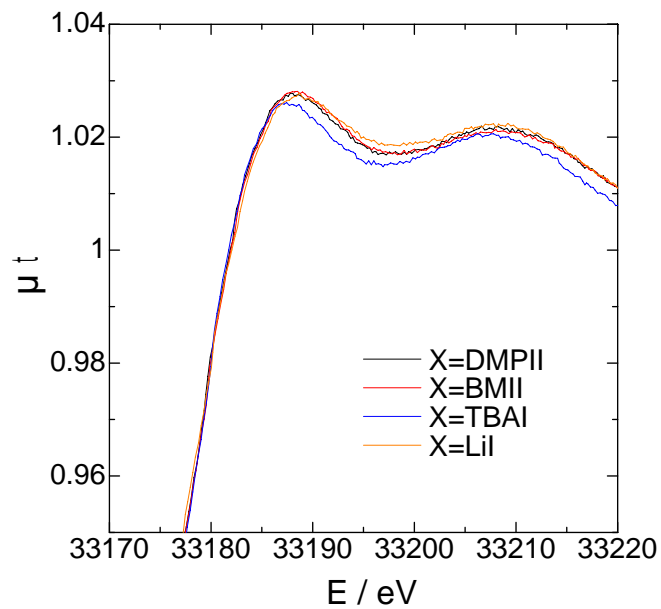


図6 600mM X アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

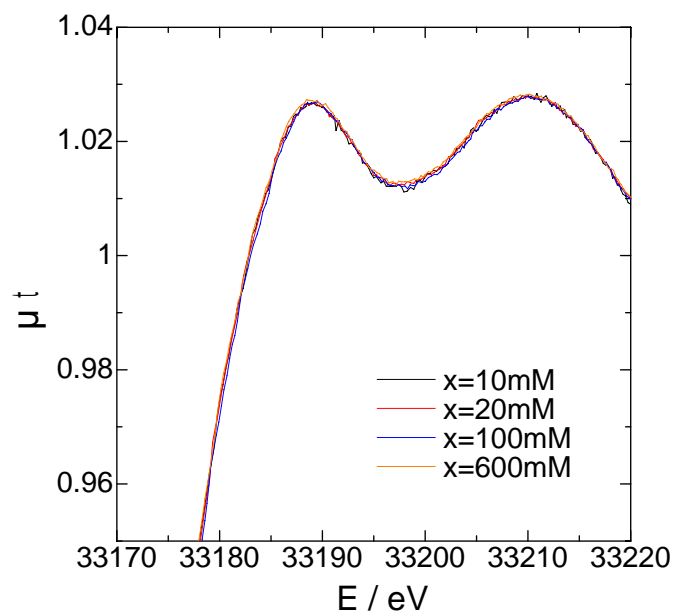


図7 xmM DMPIm, xmM I_2 アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

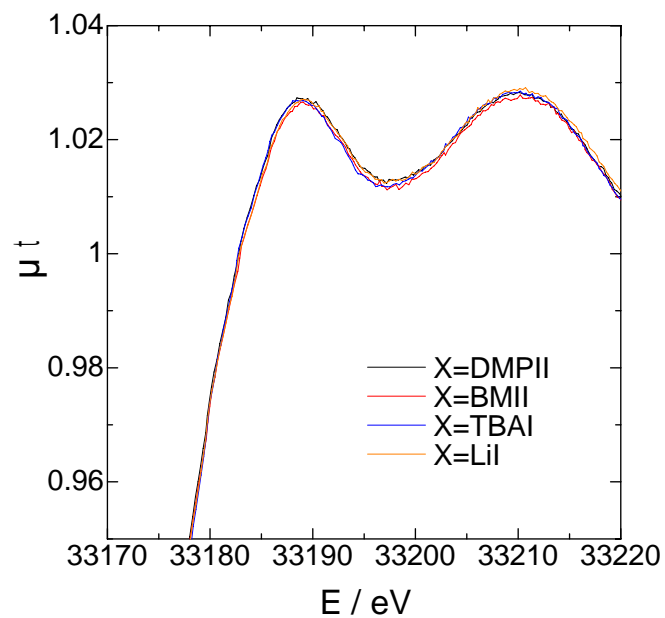


図8 600mM X, 600mM I_2 アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

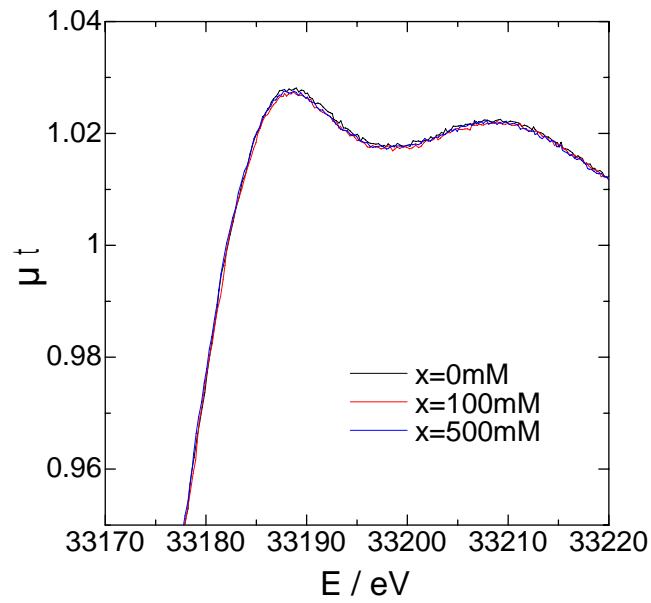


図 9 100mM DMP 1ml, x mM TBP アセトニトリル溶液の XANES スペクトル

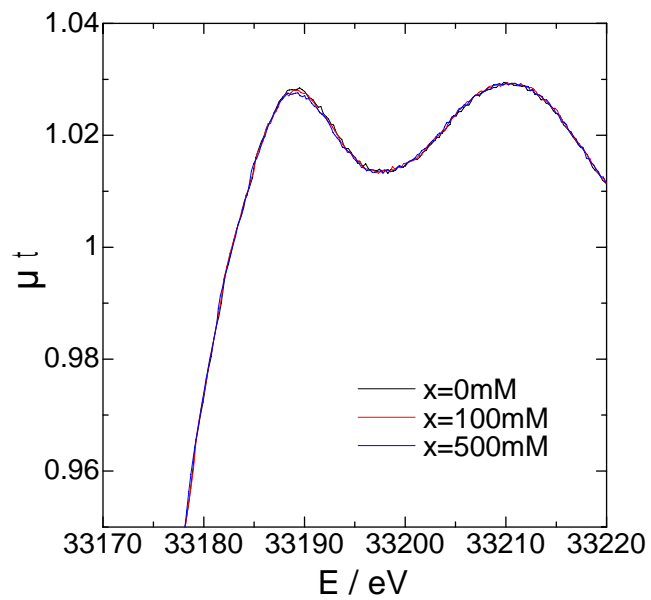


図 1 0 100mM DMP 1ml, 100mM I₂, x mM TBP アセトニトリル溶液の XANES スペクトル