

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号： 54701  
 研究種目： 基盤研究（C）  
 研究期間： 2010～2012  
 課題番号： 22550131  
 研究課題名（和文） 芳香族系オニウム型イオン液体の相乗的利用による色素増感太陽電池電解質の高機能化  
 研究課題名（英文） Functionalization of dye-sensitized solar cell electrolytes by synergetic use of aromatic onium based ionic liquids  
 研究代表者  
 綱島 克彦（TSUNASHIMA KATSUHIKO）  
 和歌山工業高等専門学校・物質工学科・准教授  
 研究者番号： 90550070

研究成果の概要（和文）：イオン液体は色素増感太陽電池の次世代電解質として注目されている。本研究では、ホスホニウムカチオンにフェニル基を有する種々の新規イオン液体の合成を行い、その物理化学的・電気化学的特性解析を行って色素増感型太陽電池電解質としてのポテンシャルを評価した。その結果、当該イオン液体電解液の良好な輸送特性および熱的・電気化学的安定性が見いだされた。これは、カチオン中の芳香環に関わる相互作用に起因する影響と考えられる。

研究成果の概要（英文）：Ionic liquids have been regarded as promising electrolytes for dye-sensitized solar cells. In this work, new class of ionic liquids based on quaternary phosphonium cations containing phenyl group(s) was synthesized, physicochemically and electrochemically characterized in order to evaluate the possibility of the ionic liquids as dye-sensitized solar cell electrolytes. It was found that the ionic liquids showed favorable transport property and high thermal and electrochemical stabilities, which might be attributed to the interactions associated with aromatic rings in the phosphonium cations.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学・機能物質化学

キーワード： イオン液体・四級オニウム塩・芳香族化合物・有機太陽電池・色素増感型太陽電池・電解質

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体（室温熔融塩）は、カチオンとアニオン成分のみから構成される有機化合物の塩であり、特殊な溶解性、難揮発性、高

イオン密度、難燃性等のような分子性液体には見られないユニークな物理化学特性を有することから、近年電気化学デバイスの新たな電解質として注目されている。一方、次世

代型太陽電池の一つとして期待されている色素増感太陽電池は、その電解液にアセトニトリル等の揮発性有機溶媒が用いられるためにドライアップの可能性があり、セルの耐久性の低下が指摘されている。そこで、揮発性の心配がないイオン液体を色素増感太陽電池の電解質として用いる試みが最近活発に展開されるようになってきた。しかしながら、既存の有機溶媒電解液系に比較して、イオン液体系では電解液中の輸送特性やレドックス性能が低く、変換効率も有機溶媒電解液系に及んでいないのが現状である。また、数あるイオン液体の中で色素増感太陽電池用に用いられるものとしてはイミダゾリウム塩が主流であり、アンモニウム塩やホスホニウム塩のような四級オニウム型のイオン液体が用いられることは少ないのが現状であった。

## 2. 研究の目的

四級オニウム型カチオンを主体とするイオン液体の典型例としては、四級アンモニウム型イオン液体と四級ホスホニウム型イオン液体が挙げられる。その殆どは直鎖または分岐鎖アルキル基により構成される脂肪族系カチオンに関するものであり、フェニル基のような芳香環により構成される芳香族系四級オニウムカチオンに関する報告例は稀少であった。これは、芳香環の分子サイズや対称性から高融点かつ高粘性の塩を与えると考えられてきたためである。しかしながら、電子供与性置換基の導入や特定のアニオンとの組み合わせによっては低融点化および低粘度化が達成できると考えられる。このようにして得られる芳香族系四級オニウム型イオン液体を色素増感太陽電池の電解質として用いた場合、従来の脂肪族型イオン液体電解質には見られないような芳香環由来の特異な電解質特性（イオン伝導性、レドックス特性、熱的・電気化学的安定性等）を発現すると予想される。例えば、カチオン中に存在する芳香環と電解液中に含まれるヨウ素/ヨウ化物のレドックス対との相互作用や、ホスホニウム型イオン液体の場合にはカチオン中心に存在するリン原子の空 *d* 軌道と芳香環等のような電気的に陰性な部位との相互作用などが考えられ、これらよりイオン液体電解質の物性や導電特性が大きく影響を受ける可能性がある。さらに、これらの芳香族系四級オニウムカチオンは、それら単独のみならず異種のイオン液体カチオンや高機能性アニオンと複合的かつ相乗効果的に用いられることも可能であると考えられる。そこで本研究では、イオン液体としては殆ど類を見なかった芳香族系四級オニウム塩の特異性と機能性に着目し、全く新しい芳香族系イオン液体の創製、およびそれらの物理化学特

性や電解質特性の解析を行うことによって、新たな高機能型色素増感太陽電池電解質系を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) イオン液体の設計と合成

出発物質として、*N,N*-ジメチルアニリン、トリフェニルアミン、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンを選定した。これらの三級アミン/三級ホスフィンとハロゲン化アルキルによる四級化反応（有機溶媒中、80℃、24h）、およびそれに後続するアニオン交換反応（純水中、室温）による2段階の合成反応によりイオン液体を合成した。得られたイオン液体については十分に純水洗浄および減圧加熱脱水により精製した。合成確認はNMRにより行った。比較対象の脂肪族系イオン液体についても、同様の方法で合成した。

### (2) イオン液体の物理化学特性評価

得られたイオン液体に関して、融点（DSC）、密度（振動式密度計）、粘度（コーンプレート型粘度計）、導電率（交流インピーダンス測定、白金2極式セル）、熱分解温度（TGA）の測定を不活性ガス雰囲気中で行った。粘度および導電率については、室温から100℃までの温度依存性についても検証した。

### (3) 色素増感型太陽電池電解質としての特性評価

電解質特性については、電気化学的測定法を主体として評価した。電解質の耐電圧性（電位窓）については、グラッシーカーボンを作用極とする3極式セルを用いたリニアスイープボルタンメトリー法により測定した。当該イオン液体電解液中におけるヨウ素レドックス対の電気化学的挙動については、白金2極式セルを用いた交流インピーダンス測定による輸送特性解析、およびクロノアンペロメトリーによる拡散挙動解析により行った。

## 4. 研究成果

### (1) 芳香環を有する新規イオン液体の設計と合成

本研究にて得られたカチオン種を図1に示す。ホスホニウムカチオンへの芳香環導入の効果を検証するために、異なる個数のフェ

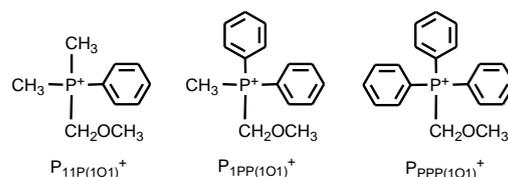


図1. フェニル基を有するホスホニウムカチオン

ニル基を有するカチオンを設計した。また、イオン液体の融点や粘度を適度に低くするために、電子供与性のメトキシメチル基もカチオン中に導入している。これらは、イオン液体電解質系としては他に類を見ない新規カチオン類として位置づけられる。(なお、対応するアンモニウムカチオン系については、前駆体芳香族アミンの求核性が著しく低く、四級化による合成が困難であることが分かった。)

加えて、芳香族系カチオンの比較対象として、側鎖にビニル基やニトリル基等の不飽和結合を有するホスホニウムカチオン類も設計して合成した(図2)。これらのカチオンは本研究では派生的に得られたものとはいえ、新規イオン液体カチオンとして重要な一群である。

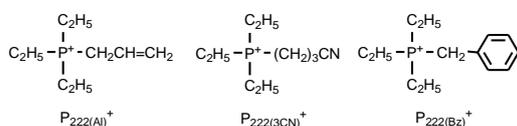


図2. 不飽和結合を有するホスホニウムカチオン

さらに、本研究で得られたカチオン類に対応するアニオン種についても探索を進めた。イオン液体研究ではよく用いられているアニオン種から、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド(TFSA,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ )、ビス(フルオロスルホニル)アミド(FSA,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ )、ジシアナミド( $\text{N}(\text{CN})_2^-$ )、テトラシアノボレート( $\text{B}(\text{CN})_4^-$ )等を選定し、これらを種々のカチオンと組み合わせる新規イオン液体類を合成した。これらの中では、FSA アニオンがホスホニウムカチオンとの組み合わせにより安定で低融点かつ低粘性のイオン液体を形成することが分かった。

## (2) 芳香環を有する新規イオン液体の物理化学特性評価

本研究で設計したカチオンは、トリフェニルホスホニウム型カチオン( $\text{P}_{\text{PPP}(101)}^+$ )を除き、いずれも室温で液体となる低融点のイオン液体を形成した。いずれのイオン液体も、図3に示すように、やや上方に凸形状のアレニウス型(VTF型)の導電率曲線を示し、典型的なイオン伝導挙動を示すことが確認された。また、組み合わせたアニオンについては、従来型のTFSAアニオンよりも近年開発されたFSAアニオンを用いた場合に、より高い導電特性を発現することも分かった。特に、 $\text{P}_{11\text{P}(101)}\text{-FSA}$  は最も低粘性かつ高導電性を示し(粘度: 60 mPa s, 導電率: 3.0 mS cm<sup>-1</sup>, 25°C)、一連の芳香族系イオン液体の中では最も高い輸送特性を有することが分かった。フェニル基含有型のイオン液体は概して高粘性か

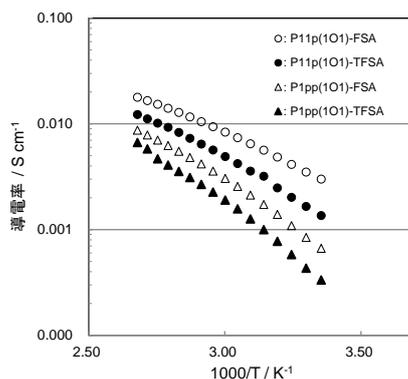


図3. 芳香族系ホスホニウムイオン液体の導電特性

つ低導電性と予想されたが、これらのFSAアニオン型ホスホニウムイオン液体は高い導電特性を有するものであり、色素増感型太陽電池電解質の一つの候補となりうるものである。

図4に、得られた芳香族系ホスホニウムイオン液体(TFSAアニオン型)の熱分解曲線を示す。導入されたフェニル基の数によって多少の差異はあるものの、この種のイオン液体は概ね熱分解温度 400°C以上の高い熱安定性を示すことが確認された。これは、無置換型のホスホニウム型イオン液体よりも高い熱分解温度を示しており、フェニル基導入による熱安定性向上の効果を示すものである。

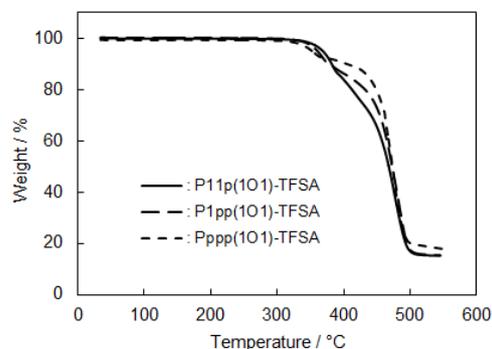


図4. 芳香族系ホスホニウムイオン液体の熱分解曲線

## (3) 色素増感型太陽電池電解質としての特性評価

まず、得られた芳香族系ホスホニウムイオン液体の電位窓をリニアスイープボルタンメトリー法により評価したところ、フェニル基導入による還元安定性の低下がみられたものの、電位窓はヨウ素の酸化還元電位領域を十分にカバーしており、色素増感型太陽電池電解質として十分に高い電気化学安定性を有することを確認した(電位窓: -1.8~+2.5 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>)。

さらに、本研究で得られた芳香族系ホスホ

ニウムイオン液体にヨウ素レッドクス対を加えて、その電解液特性を評価した。フェニル基導入の効果をより明確に検証するために P<sub>PPP(101)</sub>-TFSA を選定したが、それ自体は室温で固体であるため、対応する低粘度型ホスホニウムイオン液体 P<sub>222(101)</sub>-TFSA との二元型として電解液を調製した ( $[P_{PPP(101)}^+]=0.25M$ )。この二元系イオン液体電解液にヨウ素レッドクス対を加えて導電特性を解析したところ、通常の無置換型イオン液体の場合よりもヨウ素レッドクス対の添加による導電率低下の程度がやや高い傾向にあり、何らかの相互作用の可能性が示唆された (図5)。一方、クロノアンペロメトリー測定によりヨウ素レッドクス対の拡散係数を算出したところ、P<sub>PPP(101)</sub>-TFSA 添加による拡散係数の大幅な低下は見られなかったことから ( $\sim 4.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )、色素増感型太陽電池電解質として用いた場合の不利性は低いと考えられる。

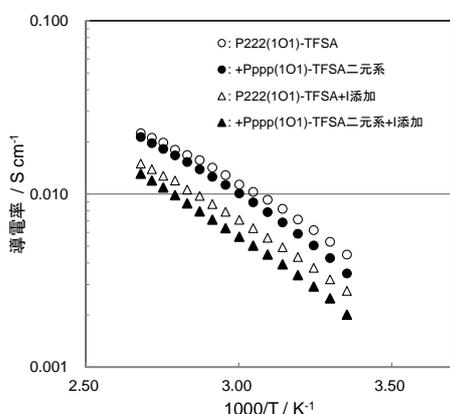


図5. ヨウ素レッドクス対を含む芳香族系ホスホニウムイオン液体電解液 ( $[I^-]=0.1M$ ,  $[I_2]=0.01M$ ) の導電特性

#### (4) まとめと今後の展望

以上のように、本研究では、イオン液体としては殆ど類を見なかった芳香族系四級オニウム塩の特殊性と機能性に着目し、全く新しい芳香族系イオン液体の創製およびそれを用いた高機能型色素増感太陽電池電解質系の構築を進めてきた。その結果、ホスホニウムカチオンにフェニル基を有する種々の新規イオン液体の合成に成功し、その物理化学的・電気化学的特性解析により、良好な導電特性や熱的・電気化学的安定性を有することを明らかにした。また、更なる展開として二元系イオン液体を調製し、ヨウ素レッドクス対の物理化学的挙動を解析したところ、当該イオン液体とヨウ素レッドクス対との相互作用の可能性も示唆された。これらの知見により、本研究で見いだされた一連の新規イオン液体系が色素増感型太陽電池電解質として一つの候補となりえることを明らかに

することができた。

しかしながら、ホスホニウムカチオンへのフェニル基導入の効果についての詳細な発現機構については推測の域を脱していない点が少ないから残されており、更なる解析が必要である。さらに、本研究で見いだされた新規イオン液体類を用いた色素増感太陽電池試験も必要であり、今後、継続的に研究開発を進めていく予定である。また、当該芳香族系イオン液体に関しては高分子ゲルやナノ材料とのハイブリッド化についても興味を持たれるところであり、その布石としてすでに導電性高分子系への検討を展開している。この観点からの発展性についても鋭意検討していく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① Katsuhiko Tsunashima, Masahiro Fukushima, Masahiko Matsumiya, Physicochemical Properties of Trialkylphosphonium-Based Protic Ionic Liquids, *Electrochemistry*, 査読有, 80 巻, 2012, 904-906, DOI:10.5796/electrochemistry.80.904
- ② Katsuhiko Tsunashima, Yasushi Ono, Masashi Sugiya, Physical and electrochemical characterization of ionic liquids based on quaternary phosphonium cations containing a carbon-carbon double bond, *Electrochimica Acta*, 査読有, 56 巻, 2011, 4351-4355, DOI:10.1016/j.electacta.2011.01.023
- ③ Katsuhiko Tsunashima, Atsuko Kawabata, Masahiko Matsumiya, Shun Kodama, Rryuichi Enomoto, Masashi Sugiya, Yoshihito Kunugi, Low viscous and highly conductive phosphonium ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)-amide anion as potential electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 査読有, 13 巻, 2011, 178-181, DOI:10.1016/j.elecom.2010.12.007
- ④ Katsuhiko Tsunashima, Shun Kodama, Masashi Sugiya, Yoshihito Kunugi, Physical and electrochemical properties of room-temperature dicyanamide ionic liquids based on quaternary phosphonium cations, *Electrochimica Acta*, 査読有, 56 巻, 2010, 762-766, DOI:10.1016/j.electacta.2010.08.106

[学会発表] (計 14 件)

- ① 永井千尋, 網島克彦, 小野恭史, 松宮正彦, ホスホニウムイオン液体の物理化学特性に及ぼすフェニル基導入の影響, 第3回イオン液体討論会, 2012年12月8日, 沖縄県男女共同参画センター
- ② 酒井祐輝, 網島克彦, 小野恭史, 松宮正彦, 米川文広, 不飽和結合を有する FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性, 第3回イオン液体討論会, 2012年12月8日, 沖縄県男女共同参画センター
- ③ 網島克彦, 松林高弘, 小野恭史, 松宮正彦, ビス(フルオロスルホニル)アミド型イオン液体を用いたポリピロールの電解重合膜の生成とその電気化学的挙動, 第3回イオン液体討論会, 2012年12月8日, 沖縄県男女共同参画センター
- ④ Katsuhiko Tsunashima, Takahiro Matsubayashi, Yasushi Ono, Masahiko Matsumiya, Electrosynthesis of Polypyrrole in Low-Viscosity Ionic Liquids, 2012 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, October 10, 2012, Honolulu, USA
- ⑤ 網島克彦, リン系イオン液体の特性と色素増感型太陽電池への応用, 有機太陽電池研究会第2回研究会, 2012年9月26日, 和歌山大学
- ⑥ Katsuhiko Tsunashima, Takahiro Matsubayashi, Yasushi Ono, Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide ionic liquid, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 21, 2012, Prague, Czech Republic
- ⑦ Katsuhiko Tsunashima, Seiya Kikuchi, Yuhei Yamanaka, Masahiko Matsumiya, Yasushi Ono, Physical and electrochemical properties of ionic liquids based on  $\pi$ -bond-containing phosphonium cations, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 20, 2012, Prague, Czech Republic
- ⑧ 網島克彦, 松林高弘, 小野恭史, 松宮正彦, ビス(フルオロスルホニル)アミド型イオン液体を用いたピロールの電解酸化重合反応, 第36回有機電子移動化学討論会, 2012年6月21日, ルミエール府中
- ⑨ 網島克彦, 山中悠平, 松宮正彦, 小玉 春, ホスホニウムイオン液体特性に及ぼすニトリル基導入の影響, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, アクトシティ

浜松

- ⑩ Katsuhiko Tsunashima, Atsuko Kawabata, Masahiko Matsumiya, Shun Kodama, Physical and electrochemical properties of bis(fluorosulfonyl)-amide-based phosphonium ionic liquids, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 13, 2011, Niigata Japan
- ⑪ Katsuhiko Tsunashima, Shinpei Yamamoto, Yoshihito Kunugi, Shun Kodama, Physical and electrochemical characterization of room-temperature phosphonium ionic liquids based on cyano-containing anions, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 12, 2011, Niigata Japan
- ⑫ Katsuhiko Tsunashima, Atsuko Kawabata, Masahiko Matsumiya, Shun Kodama, Yoshihito Kunugi, New Class of Bis(fluorosulfonyl)amide Ionic Liquids Based on Quaternary Phosphonium Cations, 4th International Congress on Ionic Liquids, June 17, 2011, WashingtonDC USA
- ⑬ 川端温子, 網島克彦, 松宮正彦, 小玉 春, FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性: アンモニウム系との比較, 電気化学会第78回大会, 2011年3月29日, 横浜国立大学
- ⑭ Katsuhiko Tsunashima, Masashi Sugiya, Yoshihito Kunugi, New class of room-temperature phosphonium ionic liquids based on a dicyanamide anion, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 16, 2010, Honolulu, USA

[図書] (計 1 件)

- ① 網島克彦, 技術情報協会, 電気化学/インピーダンス測定ノウハウと正しいデータ解釈, 第3章, 第1節[4], 非水系電解液中での電気化学測定—有機溶媒とイオン液体を使いこなす—, 2013, pp. 110-114

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

網島 克彦 (TSUNASHIMA KATSUHIKO)  
和歌山工業高等専門学校・物質工学科・准教授  
研究者番号: 90550070