含窒素ヘテロ環化合物を電解液溶媒に用いた DSC の評価

松好 弘明,* 富田 晴雄, 西野 仁, 阪本 浩規, 真鍋 享平, 佐々木博一

大阪ガス (株) エネルギー技術研究所 (〒554-0051 大阪市此花区西島 6-19-9)

Characteristics of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds as Electrolyte Solvents of Dye-Sensitized Solar Cells

Hiroaki MATSUYOSHI,* Haruo TOMITA, Hitoshi NISHINO, Hiroki SAKAMOTO, Kyohei MANABE, and Hirokazu SASAKI

Osaka Gas Co., LTD. Energy Technology Laboratories (6-19-9 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554-0051, Japan)

* Corresponding author: hmatsu@osakagas.co.jp

ABSTRACT

Nitrogen-containing heterocyclic compounds were investigated as electrolyte solvents of dye-sensitized solar cells. 3-Methyl-2-oxazolidone (NMO) was revealed to exhibit the highest efficiency (7.0%) among the five solvents. The conversion efficiency of 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP), which has the lowest melting point, was improved from 5.0 to 6.5% by adding the high relative permittivity solvent of N-methylformamide with volume ratio 1:1.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Dye-Sensitized Solar Cell, Electrolyte Solvent, Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds

1. 緒 言

色素増感太陽電池 (DSC) は、高純度のシリコンを使用せず、製造プロセスも安価であることから、従来のシリコン系太陽電池と比較して大幅な低コスト化が期待されている。

色素増感太陽電池の電解液は、酸化還元対 I^-/I_3^- を形成するのに必要なヨウ素とヨウ化物、開放電圧を向上させるための 4-ターシャリーブチルピリジンや N-メチルベンズイミダゾール等の塩基性化合物をアセトニトリル等の溶媒に溶解したものが一般的である。筆者らは開放電圧とフィルファクターを向上させる電解質として、ヨウ化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムが有効であることを報告した¹。

ここで、DSC 電解液の溶媒に求められる特性としては、変換効率向上の観点からは、電解液中の拡散抵抗が小さい方が望ましいため、粘度が低く、比誘電率が高いこと、さらに実用性と耐久性の観点からは融点が低く、沸点が高いことが挙げられる。このような溶媒としては、3-メトキシプロピオニトリル²等のニトリル化合物、 γ -ブチロラクトン³⁻⁵やプロピレンカーボネート⁴等の環状エステル化合物、エチルイソプロピルスルホン^{6,7}等の鎖状スルホン化合物等が検討されている。また、複数の溶媒を混合して変換効率の向上を検討した研究例^{4,6}もある。

一方、Fig. 1 に示した環状アミドである 1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-メチル-ε-カプロラクタム (NMEC)、環状ウレアである 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)、1,3-ジメチル-2-ピリミジノン (DMPU)、環状ウレタンである 3-メチル-2-オキサゾリドン (NMO) 等の含窒素ヘテロ環化合物は大気圧での沸点が 200℃ 以上であり、熱的、化学的にも安定で毒性の低い溶媒であるが、系統的な報告

Figure 1. Structures of nitrogen-containing heterocyclic compounds.

例はない。本報ではこれら 5 種の含窒素ヘテロ環化合物を単独で DSC 電解液の溶媒として用いた評価と NMO と NMP に比誘電率の高い N-メチル脂肪族アミドを混合して変換効率の向上検討を行った。

2. 実 験

2.1 溶媒および混合溶媒の粘度測定

東京計器株式会社製デジタル粘度計 DV-EII 型を用いて JIS Z 8803 に準拠した方法にて測定温度 25℃ で溶媒および混合溶媒の粘度測定を行った。

2.2 溶媒および混合溶媒の比誘電率測定

Agilent 製 4284A PRECISION LCR METER を用いて測定周波数 1 MHz、測定温度 25℃、電極間隔 0.3 mm、測定電圧 1 V にて溶媒および混合溶媒の比誘電率測定を行った。

Table 1. Properties of nitrogen-containing heterocyclic compounds.

Solvent	b.p. (°C)	m.p. (°C)	Viscosity (mPa·s)	Relative permittivity
NMP	202	−24.4	1.6	33
NMEC	120*	—	4.8	30
DMI	226	8	1.9	38
DMPU	246	−23	3.0	37
NMO	270	15	2.5	78

*value at 25 mmHg

2.3 チタニア電極の作製

チタニアペーストは、文献⁸に従って、水熱合成法にて得た平均粒径約 20 nm のアナターゼ型チタニアをペースト化したものを使用した。日本板硝子製の FTO 膜付き 4 mm 厚ガラス基板にチタニアペーストをスクリーン印刷によって 5 mm 角に成膜して、550°C で 1 時間焼成した。チタニア膜厚は 14 μm とした。色素溶液はダイソル製 N719 色素をアセトニトリルとターシャリーブチルアルコールの容量比 1:1 の混合溶媒に 0.5 mM 溶解したものを用いた。色素へのチタニア電極の浸漬は 25°C で 20 時間とした。

2.4 電解液の作製

各溶媒または混合溶媒に電解質としてヨウ素 0.1 M, ヨウ化リチウム 0.1 M, ヨウ化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム 0.7 M, 4-ターシャリーブチルピリジニウム 0.5 M を溶解して電解液を調製した。

2.5 セルの組み立てと評価

色素を吸着させたチタニア電極にスペーサーとして 35 μm 厚さのカプトンテープを貼り付け、白金スパッタ加工した ITO/ATO 膜付きのガラス基板をエポキシ接着剤にて固定して、電解液を注入して評価用セルを作製した。三永エレクトリック製ソーラーシミュレータ (AM1.5, 100 mW/cm²) を用いて、電流–電圧測定を行った。遮光マスクは使用しなかった。

3. 結果と考察

3.1 含窒素ヘテロ環化合物の比較評価

含窒素ヘテロ環化合物として、1-メチル-2-ピロリドン (NMP), N-メチル-ε-カプロラクタム (NMEC), 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI), 1,3-ジメチル-2-ピリミジノン (DMPU), 3-メチル-2-オキサゾリドン (NMO) を選択し、これらの物性値を Table 1 に示した。なお、沸点と融点は文献⁹値、粘度と比誘電率は実測値である。同種の化合物である NMP と NMEC, DMI と DMPU を比較すると、環数が多い NMEC と DMPU の粘度が高くなるが、比誘電率はほぼ同じであった。

Table 2 にこれらの含窒素ヘテロ環化合物を電解液の溶媒として用いた DSC セル評価結果を示した。Table 2 のように NMO を溶媒として用いた場合に交換効率 7.0% と最も高い値になった。筆者らは、同じ評価系でアセトニトリル溶媒では交換効率 8.6% を報告している¹が、NMO のような高沸点溶媒を用いた場合でもアセトニトリル溶媒の 80% 以上の交換効率を維持できることがわかった。

Table 2. Photovoltaic parameters of DSCs using nitrogen-containing heterocyclic compounds.

Solvent	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
NMP	12.7	0.65	0.60	5.0
NMEC	13.1	0.68	0.33	2.9
DMI	14.7	0.67	0.52	5.1
DMPU	15.0	0.64	0.35	3.4
NMO	15.9	0.67	0.66	7.0

Table 3. Properties of N-methylalkylamide.

Solvent	b.p. (°C)	m.p. (°C)	Viscosity (mPa·s)	Relative permittivity
NMF	180–185	−3.8	1.732	182.4
NMAC	206	30.55	3.23*	191.3**
NMPR	148***	−30.9	5.215	172.2

*value at 35°C, **value at 32°C, ***value at 100 mmHg

NMO は同じ五員環の NMP や DMI に比べて粘度が 2.5 mPa·s とやや高い値であり、電解質の移動には不利であるが、比誘電率が 78 と NMP と DMI に比べて 2 倍以上高い値である。NMO の高い比誘電率が、短絡電流密度とフィルファクターの向上の要因のひとつと考えられるが、他の要因についても検討が必要である。

また、同種類の含窒素ヘテロ環化合物で比誘電率がほぼ同じの NMP と NMEC, DMI と DMPU を比較すると、粘度が高い NMEC と DMPU のフィルファクターがそれぞれ 0.35, 0.33 と著しく低い値になり、変換効率もそれぞれ 2.9, 3.4% と低い値に留まった。このため、DSC 電解液の溶媒に使用する含窒素ヘテロ環化合物の粘度は 3.0 mPa·s を超えないように選択することが望ましいと考えられる。そこで、複数の溶媒を混合した電解液を用いて DSC の性能を改善する検討を行うことにした。

3.2 NMP または NMO と N-メチル脂肪族アミド混合溶媒を用いた検討

比誘電率の高い溶媒としては、N-メチルホルムアミド (NMF), N-メチルアセトアミド (NMAC), N-メチルプロピオンアミド (NMPR) が知られている。Table 3 に NMF, NMAC, NMPR の文献⁹に記載された物性値を示した。いずれも比誘電率が 170 を越える高い値となっている。

また、Table 4 に NMF と NMPR を電解液の溶媒として用いた DSC セル評価結果を示した。NMAC については融点が 30.55°C であるため、単独溶媒での評価は行わなかった。Table 4 のように NMF と NMPR とともに短絡電流密度の値が低く、変換効率はそれぞれ 5.9% と 4.8% に留まった。DSC セルを確認したところ、NMF と NMPR とともに色素を固定させたチタニア電極から色素の脱離が観察された。NMF と NMPR は窒素原子に結合したプロトンがある、プロトン性極性溶媒であるため、このプロトンがチタニアと色素のエステル結合の加水分解に関与してチタニアから色素が脱離し、チタニアへ注入される電子が減少して短絡電流密度が低くなったと考えられる。

次に、3.1 の結果より、変換効率が最も高かった NMO と沸点が 202°C、融点が −24.4°C と DSC 電解液の溶媒と

Table 4. Photovoltaic parameters of DSCs using N-methylalkylamide.

Solvent	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
NMF	12.0	0.72	0.68	5.9
NMPR	12.0	0.65	0.62	4.8

Table 5. Properties of mixed solvents.

Solvent	Viscosity (mPa·s)	Relative permittivity
NMO + NMF (1:1)	2.0	129
NMO + NMAC (1:1)	2.9	113
NMO + NMPR (1:1)	2.9	101
NMP + NMF (1:1)	1.7	86
NMP + NMAC (1:1)	2.4	76
NMP + NMPR (1:1)	2.3	66

Table 6. Photovoltaic parameters of DSCs using NMO and N-methylalkylamide.

Solvent	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
NMO	15.9	0.67	0.66	7.0
NMO + NMF (1:1)	13.0	0.67	0.67	6.1
NMO + NMAC (1:1)	12.7	0.66	0.66	5.9
NMO + NMPR (1:1)	13.4	0.63	0.63	5.8

しての実用性が高いNMPを選択し、これらに比誘電率の高いNMF, NMAC, NMPRを混合した溶媒を電解液に用いた検討を行った。

Table 5にNMOとNMPにNMF, NMAC, NMPRをそれぞれ容量比1:1で混合した溶媒の粘度と比誘電率の実測値を示した。NMOにNMF, NMAC, NMPRを混合すると、粘度はNMFの場合は低下したが、NMACとNMPRの場合は向上した。比誘電率は全て向上した。NMPにNMF, NMAC, NMPRを混合すると、粘度と比誘電率は全て向上した。

Table 6にNMOとNMF, NMAC, NMPRをそれぞれ容量比1:1で混合した溶媒を電解液に用いたDSCセル評価結果を示した。NMOにNMF, NMAC, NMPRを混合すると、比誘電率が向上したが、NMO単独溶媒に比べて短絡電流密度が低下し、結果として変換効率も低下した。DSCセルを確認したところ、NMO + NMF, NMO + NMAC, NMO + NMPRとも色素を固定させたチタニア電極から色素の脱離が観察された。NMFとNMPR単独溶媒の場合と同様にチタニアから色素が脱離し、チタニアへ注入される電子が減少して短絡電流密度が低くなったと考えられる。

Table 7にNMPとNMF, NMAC, NMPRをそれぞれ容量比1:1で混合した溶媒を電解液に用いたDSCセル評価結果を示した。NMPにNMF, NMAC, NMPRを混合するとNMP単独溶媒に比べて、DSCセルの全てのパラメータが向上した。これらの中ではNMPとNMFとの混合溶媒を電解液に用いた場合に変換効率が6.5%と最も高い値になった。NMPにNMF, NMAC, NMPRを混合した場合は、DSCセルのチタニア電極から色素の脱離は観察されなかった。

Table 7. Photovoltaic parameters of DSCs using NMP and N-methylalkylamide.

Solvent	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
NMP	12.7	0.65	0.60	5.0
NMP + NMF (1:1)	13.6	0.71	0.67	6.5
NMP + NMAC (1:1)	12.9	0.70	0.63	5.7
NMP + NMPR (1:1)	14.1	0.68	0.64	6.2

NMPはNMOに比べて電子供与性が高いとの報告⁶があり、NMPのカルボニル基の孤立電子対はNMF, NMAC, NMPRの窒素原子に結合したプロトンと水素結合しやすいことが推察される。これによりチタニアと色素のエステル結合が加水分解されにくくなったと考えられる。NMP + NMACとNMP + NMPRは比誘電率と変換効率の関係が逆転しているが、この結果については、比誘電率以外の要因をさらに検討する必要がある。

4. 結 論

本研究によって以下のことがわかった。

- (1) 5種類の含窒素ヘテロ環化合物を溶媒として用いた電解液にてDSCセル評価を行った結果、NMOが変換効率7.0%と最も高い値になった。NMOの高い比誘電率が、短絡電流密度とフィルファクターの向上の要因のひとつと考えられる。
- (2) 同種類の含窒素ヘテロ環化合物で、比誘電率がほぼ同じであれば粘度が低いNMPとDMIがDSCセルの変換効率が高くなることがわかった。
- (3) NMF, NMPRは比誘電率が高いが、プロトン性極性溶媒のため、チタニアからの色素脱離が発生し、短絡電流密度が低下して変換効率はそれぞれ5.9と4.8%に留まった。NMOにNMF, NMAC, NMPRを混合した場合も比誘電率は向上するが、同様の結果となった。
- (4) NMPにNMF, NMAC, NMPRを混合すると比誘電率が向上し、NMPの電子供与性によりチタニアからの色素脱離が抑制され、DSCセルのパラメータが全て向上した。NMPにNMFを混合することで、変換効率がNMP単独の5.0から6.5%まで向上した。

文 献

1. H. Matsuyoshi, H. Tomita, H. Nishino, H. Sakamoto, K. Manabe, and H. Sasaki, *Electrochemistry*, **79**, 943 (2011).
2. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2**, 402 (2003).
3. S. Kambe, T. Sekiguchi, and K. Takahama, *Matsushitadenko Giho*, **54**, 73 (2006) [in Japanese].
4. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, and P. Li, *J. Power Sources*, **173**, 585 (2007).
5. N. Kato, Y. Takeda, K. Higuchi, A. Takeichi, E. Sudo, H. Tanaka, T. Motohiro, T. Sano, and T. Toyoda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 893 (2009).
6. K. Yanada, K. Chiba, and Y. Yamaguchi, *Sizuoka University Hakumaku kiban kenkyu konwakai*, No. 14, 17 (2011) [in Japanese].
7. K. Yanada, K. Chiba, Y. Yamaguchi, and H. Yamamoto, *Electrochemistry*, **79**, 163 (2011).
8. S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Thin Solid Films*, **516**, 4613 (2008).
9. T. Asada, N. Tokura, M. Ookawara, J. Kumanotani, and M. Senoo, *Yozai Handbook* (1976) [in Japanese].