

信州大学審査学位論文

液液界面におけるフラレーンの光反応を利用した
光電気化学蓄電池の開発とその光化学反応の電気化学的研究

2016 年 3 月

渡口 繁

目次

1	緒言	1
1.1	光照射によるフラーレンの陰イオンラジカルの生成.....	1
1.2	液液界面の電気化学.....	7
1.3	研究の目的	8
2	フラーレンの光化学反応を利用した光電気化学蓄電池の開発.....	9
2.1	緒言	9
2.2	原理	10
2.3	実験	12
2.3.1	装置	12
2.3.2	試薬	15
2.3.3	起電力および短絡電流の測定.....	15
2.3.4	電流－電圧特性 (I - V 特性) の測定.....	17
2.3.5	近赤外吸収スペクトルの測定.....	19
2.4	結果と考察	20
2.4.1	PEC の発電機能	20
2.4.2	暗電流の発生機構.....	24
2.4.3	水相の酸化剤の選択 : I_3^-/I^- (ヨウ素系 PEC)	26

2.4.4	水相の酸化剤の選択： $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ （鉄系 PEC）	31
2.4.5	PEC の蓄電機能	34
2.4.6	水相の酸化剤濃度依存性	37
2.4.7	PEC の I - V 特性	39
2.4.8	PEC の改良：フィルファクターの改善	41
2.4.9	PEC の改良：暗電流のさらなる低減	46
2.5	結論	50
3	液液界面におけるフラレーンの光誘起電子移動反応に関する研究	52
3.1	緒言	52
3.2	実験	53
3.2.1	試薬	53
3.2.2	液液界面のボルタンメトリー	53
3.2.3	可視－近赤外吸収スペクトル測定	57
3.2.4	^{11}B NMR スペクトル測定	57
3.2.5	^1H NMR スペクトル測定	57
3.3	結果と考察	58
3.3.1	光反応によって生成した TPB $^-$ の分解物のイオン移動（IT）	58
3.3.2	NB 相中の $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ から水相中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ への電子移動（ET）	66

3.3.3	[Fe(CN) ₆] ³⁻ を酸化剤としたときの可視－近赤外吸収スペクトル測定	68
3.3.4	Electron conductor separating oil-water system (ECSOW 系)を用いた電子移動(ET) の確認	72
3.3.5	NB 相中の C ₆₀ ^{•-} から水相中の H ⁺ への電子移動 (ET)	75
3.4	結論	78
4	結言	79
5	参考文献	81
6	謝辞	89

1 緒言

ニトロベンゼン (NB) 中において、フラーレン C_{60} は tetraphenylborate (TPB^-) 共存下で光照射されると、三重項励起状態 ($^3C_{60}^*$) となり TPB^- を酸化して自らは陰イオンラジカル ($C_{60}^{\bullet-}$) となる。 $C_{60}^{\bullet-}$ は強い還元剤として作用するが、大気中の酸素などの酸化剤と接しない限り安定に存在できる。この性質に着目し、光エネルギーを活性物質である $C_{60}^{\bullet-}$ として蓄え、発電と蓄電の両方の機能を備えた光電気化学蓄電池 (Photoelectrochemical condencer, PEC) を考案した。本研究では、PEC の開発およびその諸性能の改良を行った。また、PEC はその内部に C_{60} を含む NB 相と酸化剤を含む水相の界面を含んでおり、PEC の性能を向上させるためには、その界面での反応を明らかにすることが必要である。一方、 C_{60} を含む界面における光照射下の界面反応そのものについても研究例は少なく、この界面反応を研究することは有意義である。本研究では PEC の開発、改良に加え、光照射によって生成した $C_{60}^{\bullet-}$ の液液界面における新しい電子移動反応について検討した。

1.1 光照射によるフラーレンの陰イオンラジカルの生成

C_{60} (Figure 1 (a)) は、12 個の五員環と 20 個の六員環から成るサッカーボール型の構造を持つナノカーボン化合物であり、グラファイトとダイヤモンドに次ぐ第三の炭素の同素体である。1970 年に大澤によりその存在が理論的に予言され¹、1985 年に Kroto らによって実験的にその存在が示されると²、その特異的な構造に研究者たちは興味を示した。1990 年に Krätschmer らによって C_{60} の多量合成法が報告されると³、フラーレンの研究は世界中で急激に発展し、フラーレン類似体や誘導体が次々と合成され、これらは現在、ナノテクノロジー材料として注目されている。 C_{60} は、非常に高い対称性と際立った物性を多く有することから、物質科学の分野だけでなく、生命科学、宇宙科学など、非常に広範囲の科学者の興味を集め、現在も様々な研究が進められている^{4,5}。

C_{60} の物性は、その特異的な分子構造に由来する。化学的観点から見ると C_{60} は 60π 電子系という大きな芳香族共役系を持つため、その電子受容性が最も特徴的な性質である。 C_{60} は五重縮退の最高被占分子軌道 HOMO と三重縮退の最低空分子軌道 LUMO を持ち (Figure 1 (b))⁶、そのエネルギーギャップ

が約 2 eV と比較的小さいため、電子を受容しやすく安定な電子受容体になり得る。そのため、酸化還元特性が研究されたが、その中でも早くから研究されてきたのが非水溶媒中でのボルタンメトリーであった。C₆₀は三重縮退の LUMO を持つことから、最大で六個の電子を受容し得る。実際に、Figure 2 に示すようにサイクリックボルタモグラムおよび微分パルスボルタモグラムでは、C₆₀の六つの段階的かつ可逆な還元過程が観測された⁷⁻⁹。

一方、フラーレンの光励起状態の研究も活発に行われ、1990 年代初頭には、C₆₀や C₇₀の溶液中での各種スペクトルの測定が盛んに行われた¹⁰⁻¹³。C₆₀は可視光照射により光励起されて一重項励起状態 (¹C₆₀^{*}) となる。¹C₆₀^{*}は寿命が 1.3 ns と短く¹⁴、ほとんど蛍光を発することなく項間交差により三重項励起状態 (³C₆₀^{*}) に変換される。³C₆₀^{*}の寿命は 40 μs (Ar ガス飽和ベンゼン中) と比較的に長い¹⁵、励起状態が関与した電子移動反応が容易に起こる^{16,17}。C₆₀は電子を受容しやすいと言うものの、その電子受容体としての能力は決して高くない。そのため C₆₀への電子移動には強力な電子供与体が必要となる。一方、³C₆₀^{*}はその酸化還元電位が +1.14 V vs. SCE と^{16,17}、¹C₆₀^{*}の -0.42 V vs. SCE より高く、酸化還元電位がそれ以下の種々の電子供与体からの^{ひかり}光電子移動反応が可能となる。実際に、電子供与体から³C₆₀^{*}への光電子移動反応により、C₆₀^{•-}が生成することが確かめられている^{18,19}。

さらに、tetraphenylborate (TPB⁻) はホウ素と 四つのフェニル基からなる物質である。アルカリ金属イオンの沈殿試薬²⁰⁻²²、電気化学測定における支持電解質、パラジウムを触媒としたクロスカップリング反応におけるフェニル基供与体として利用されている²³。また、この物質は電子供与性を持つことが知られている^{24,25}。極性溶媒中、C₆₀が TPB⁻共存下で光照射されると、励起された C₆₀への電子移動が誘導されることが報告されている²⁶。TPB⁻は光照射下で電子供与後、効率的にアルキルラジカルを生成する。Figure 3 に、蛍光灯の光照射による溶液の色の変化を示す²⁷。写真右に示すように、溶液に C₆₀と TPB⁻の両方を含むときにのみ、光照射によって刻々と溶液の色が変化した。これは、光照射することで、励起された C₆₀が、共存する TPB⁻から電子を受け取り、C₆₀^{•-}が生成するためである。実際に、Figure 4 に示すように、C₆₀と TPB⁻を含む NB 溶液に卓上用蛍光灯によって光照射したときの可視-近赤外吸収スペクトルには、935, 1004, 1042 および 1077 nm に C₆₀^{•-}に特徴的な四つの吸収帯が現れ、

$C_{60}^{\bullet-}$ の存在が確認された。このとき、励起された C_{60} へ電子を渡したあとの TPB⁻は、一旦はテトラフェニルボーレートラジカル (TPB[•]) を生成するものの、速やかに分解すると考えられる。TPB⁻の光による分解生成物に関する報告によれば、生成物として、biphenyl や diphenylboric acid が提案されている^{28,}

²⁹。

光照射によって生成させた $C_{60}^{\bullet-}$ は、溶液に空気を通気することによって容易に消失することがわかっている。これは、大気中の酸素によって $C_{60}^{\bullet-}$ が酸化され、 C_{60} に戻ったことによる。ただし、酸化剤と接しない限り $C_{60}^{\bullet-}$ は NB 中に安定に存在する。実際に、十分に除酸素した後、TPB⁻および C_{60} を溶解させた NB 溶液に光を照射して $C_{60}^{\bullet-}$ を生成させた後、密閉して保存し、 $C_{60}^{\bullet-}$ に由来する 1077 nm における吸光度の変化を測定した。Figure 5 に示すように、 $C_{60}^{\bullet-}$ の吸収は徐々に低下したものの、10 日後も半分を維持した。器具の都合上、微量の酸素が混入したことで $C_{60}^{\bullet-}$ が酸化し、吸収が低下したものと考えられるが、完全な無酸素状態であれば半永久的に $C_{60}^{\bullet-}$ の状態で存在し続けられるものと考えられる。

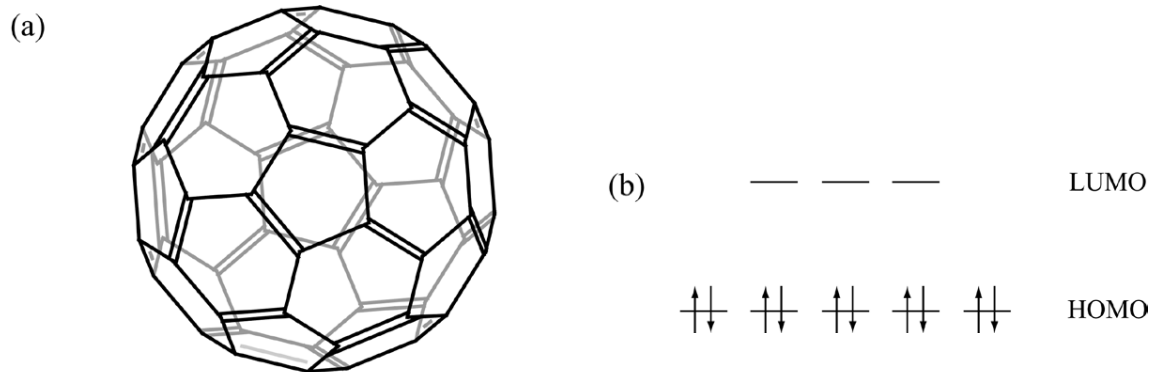


Figure 1. フラーレン (C_{60}) とその分子軌道.

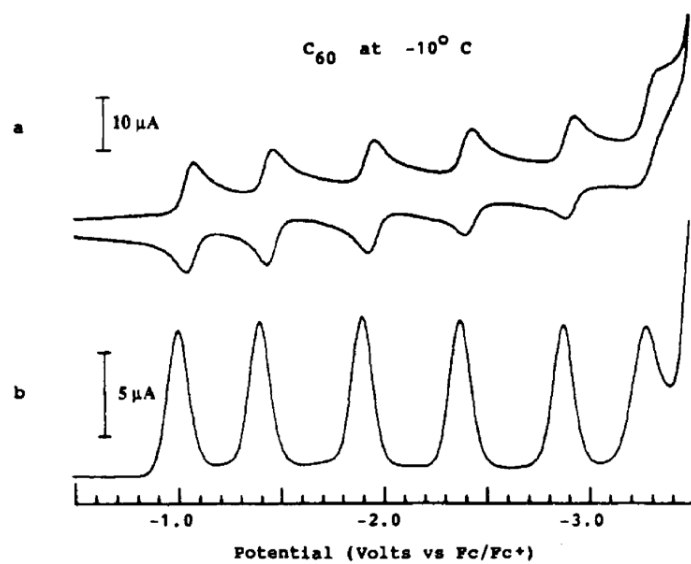


Figure 2. C_{60} の(a) サイクリックボルタモグラム, および(b) 微分パルスボルタモグラム⁷. 支持電解質は 0.1 mol dm^{-3} tetrabutylammonium hexafluorophosphate, 溶媒はアセトン/トルエン, 作用電極にグラッシーカーボン電極 ($\phi = 3 \text{ mm}$), 対極に白金線, 凝参照電極に銀線を用いた.



Figure 3. 光照射による溶液の色の変化. 写真左は溶液に TPB⁻のみを含み, 中は C₆₀ のみを含む. 右は C₆₀ と TPB⁻の両方を含む. 溶媒はすべて NB で, 卓上用蛍光灯による光照射が 300 分の状態である。

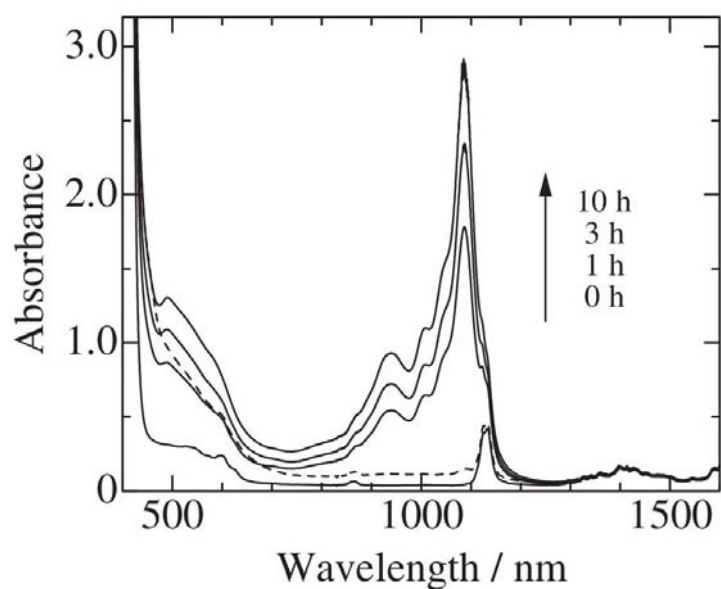


Figure 4. 可視－近赤外スペクトルの時間変化. 0.2 mM C₆₀ と 2 mM tetraoctylammonium tetraphenylborate を含む NB 溶液に卓上用蛍光灯を用いて光を照射. 光照射前に, 溶液は Ar ガスを用いて十分に除酸素を行った。

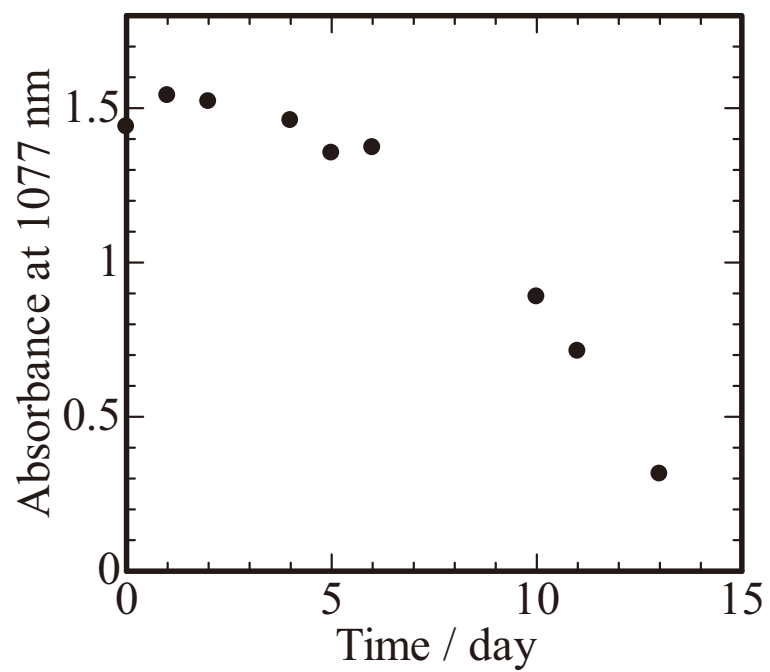


Figure 5. 1077 nm における吸光度の時間変化. 0.2 mM C_{60} および 100 mM TPATPB を含んだ NB 溶液に一旦光を照射してから暗所にて放置した。

1.2 液液界面の電気化学

約 40 年前から、水と油のように互いに混じり合わない二液の界面、すなわち液液界面における電気化学が発展してきた³⁰⁻³⁷。固液界面の電気化学においては、溶液中の化学種が固体電極表面で酸化もしくは還元される際に、固体電極と反応物質で授受される電子を電流として捉える。一方、液液界面の電気化学における電流は、一方の相から他方の相へのイオン移動もしくは電子移動の両方に起因する。界面を横切るイオン移動が検出できることを利用し、液液界面のイオン移動ボルタンメトリーによってイオンの定性や定量が可能である。イオン移動ボルタンメトリーとは、移動エネルギーを界面電位差、移動量を電流として測定し、ボルタモグラムとして観察する手法である。また、ボルタモグラムにおける半波電位 ($\Delta^W_0\phi_{1/2}$) から、標準イオン移動エネルギー ($\Delta G^{\circ,0\rightarrow W}_{tr}$) を求めることができる。従来、イオン移動の研究対象は第 4 級アンモニウムイオンやハロゲン化物イオンなどの比較的分子量の小さなイオンに限られてきた。しかし、近年ではタンパク質やミセルなどの高分子や分子会合体も研究対象として取り上げられるようになっている³⁸⁻⁴²。一方で、液液界面における電子移動ボルタンメトリーでは、一方の相に含まれる還元剤から他方の相に含まれる酸化剤への界面を横切る電子移動を電流として検出する。液液界面は、生体の電子伝達反応における膜電位の役割を解明するためのモデルとして期待されており⁴³、液液界面における電子移動反応の研究も盛んになってきている⁴⁴⁻⁴⁹。

さらに、液液界面に光を照射することにより、光合成の基礎的研究や、液液界面に光を照射したときに誘起されるイオン移動や電位変化などに関する研究なども行われている⁵⁰⁻⁵³。当研究室でも、液液界面に光を照射したときに起こる現象に注目した研究を行ってきた。液液界面に光を照射した場合、二つの効果が期待できる。一つは、電荷を持たない中性分子のイオン化である。イオン移動ボルタンメトリーでは、イオンの界面移動のみが検出され、中性分子を検出することができないが、光の照射によって中性分子のイオン化が可能であれば、イオンの移動として元の中性分子の定量が可能となる。この方法は液液界面の Laser photo-modulation voltammetry (LPMV) として提案した^{54,55}。また、光照射のもう一つの効果として、光源として油相の溶媒が吸収する波長の光を用いれば、光の吸収およびその後の無放射過程を経て、界面の微小な温度上昇が期待できる。界面温度が変化すると、注目したイオンの標準イオン移動エントロピー

($\Delta S_{tr}^{0 \rightarrow W}$) に応じて、ボルタモグラムが変化し、その変化から $\Delta S_{tr}^{0 \rightarrow W}$ を見積もることが可能である。本方法は、液液界面の Thermal modulation voltammerty (TMV) として提案され、種々のイオンの $\Delta S_{tr}^{0 \rightarrow W}$ の値とともに報告した⁵⁶⁻⁵⁸。

また、液液界面において、光照射によって誘起される電子移動の研究も行われている⁵⁹⁻⁶²。しかし、イオン移動の研究に比較するとその報告は少なく、光を吸収し励起される化合物としては、ポルフィリン類やルテニウム錯体などに限られている。

1.3 研究の目的

本研究の第一部では、光照射により生成した $C_{60}^{\bullet-}$ が安定であることから、太陽エネルギーを $C_{60}^{\bullet-}$ のかたちで蓄え、発電と蓄電の両方の機能を有した光電池である PEC を開発し、その性能評価及び改良を行った。また、PEC には C_{60} を含む NB 相と酸化剤を含む水相からなる液液界面を含んでいるため、PEC を改良するためには、PEC 内部の油水界面で起こる得る電気化学的な現象を理解する必要がある。さらに、油水界面において、 $C_{60}^{\bullet-}$ の電子移動反応を電気化学的に直接捉えた報告例がなく、それそのものが興味深い。そこで、第二部では、 $C_{60}^{\bullet-}$ と水相の酸化剤との界面電子移動を確かめ、その機構を明らかにした。水相の酸化剤には $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を用い、液液界面のボルタンメトリーにより光照射下での電流－電位曲線を測定するとともに NB 及び水相の可視－近赤外吸収スペクトル測定によりこの反応を検討した。

2 フラーレンの光化学反応を利用した光電気化学蓄電池の開発

2.1 緒言

昨今、地球環境問題が大きく取り上げられている中で、太陽電池は太陽光エネルギーを電気エネルギーに直接変換するデバイスであり、安全かつクリーンなエネルギー源として最も期待される技術の一つである。パネルを住宅の屋根に設置するなど、一般にも普及しつつある。太陽電池は、シリコン型、化合物型、色素増感型などの種類が存在し、エネルギー変換効率を最大化するための研究が種々行われている^{63,64}。しかし、これらの物理型の太陽電池は、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換することのみを機能としたデバイスであり、原理的に電気エネルギーを蓄積する能力は有していない。したがって、悪天候時や夜間など太陽光が届かない状況ではエネルギー源として機能しにくく、その発電効率は不安定である。そのため実用上は、電気エネルギーを貯蔵するための蓄電器を同時に設置する必要がある。

1.1 項で述べたように、ニトロベンゼン (NB) 中において、tetrapentylammonium tetraphenylborate (TPATPB) と共存するとき、フルーレン (C_{60}) は光照射によって容易に還元され、 $C_{60}^{\bullet-}$ を生じる²⁶。また、この $C_{60}^{\bullet-}$ は、脱気によって溶存酸素が取り除かれた NB 中では、少なくとも数日間は安定に存在するが、空気を吹き込むことで速やかに酸化され、もとの C_{60} へと戻ることを確認している²⁷。 C_{60} の持つこれらの性質に着目し、光化学反応によって $C_{60}^{\bullet-}$ を生成させ、その $C_{60}^{\bullet-}$ の酸化をアノード反応とする化学電池型の光電池を提案し、これを光電気化学蓄電池 (Photo electrochemical condenser, PEC) と名付けた²⁷。PEC では、光反応によって生成した $C_{60}^{\bullet-}$ が酸化剤と接触しない限りは安定であることから、光エネルギーを $C_{60}^{\bullet-}$ という物質の形で貯蔵することができる。したがって、PEC は、発電能力に加えて蓄電能力を有する光電池である。ここでは、PEC の基本原理を検証し、その諸性能について検討した。また、電池としての特性改良を行った。

2.2 原理

Figure 6 は、光電気化学蓄電池（PEC）の模式図である。PEC は、NB 相と水相から構成される。NB 相は C_{60} と TPB^- および過塩素酸テトラブチルアンモニウム（tetrabutylammonium perchlorate, $TBAClO_4$ ）を含み、水相は適当な酸化剤と過塩素酸を含む。両相の界面は隔膜によって仕切られる。

NB 相において、 C_{60} は可視光により、まず一重項状態へ励起されたのち、項間交差を経て三重項状態となる。三重項励起状態のフラーレン（ $^3C_{60}^*$ ）は、次の反応のように、共存する TPB^- から電子を受け取り、 $C_{60}^{\bullet-}$ とテトラフェニルボーレートラジカル（ TPB^{\bullet} ）生成する。 $C_{60}^{\bullet-}$ と同時に生成した TPB^{\bullet} は、非可逆的に分解すると考えられる。なお、 TPB^{\bullet} の分解挙動については、3.3.1 項で詳細に述べる。



PEC のアノード反応は、次式で示されるように、NB 相中で生成した $C_{60}^{\bullet-}$ の酸化反応である。



一方、水相中でのカソード反応は、任意の酸化剤の還元である。

PEC は化学電池であり、原理的にはアノード反応とカソード反応の酸化還元電位の差によって起電力が決定される。したがって、カソード反応の酸化還元対を変更することで、起電力を変化させることが可能である。酸化剤として、鉄（III）イオン Fe^{3+} を用いれば、全体の電池反応は以下の通りとなる。



それぞれの相に挿入された電極を通じ、NB 相のアノード反応と水相のカソード反応によって電子が移動し、電流が生成する。このとき、NB と水の界面では過塩素酸イオンが移動し、これにより両相の電荷収支を満たす。

NB 相に酸素などの酸化剤が存在しないとき、光反応で生成した $C_{60}^{\bullet-}$ は安定である。したがって、電気回路を閉じない限り、光エネルギーは光照射によって生成した $C_{60}^{\bullet-}$ の形で NB 中に蓄えられるが、ひとたび回路が閉じれば、反応が進行し、電流が流れることになる。この原理により、蓄電が可能となる。PEC

は発電と蓄電を一つの系で実現する光電池であるといえる。

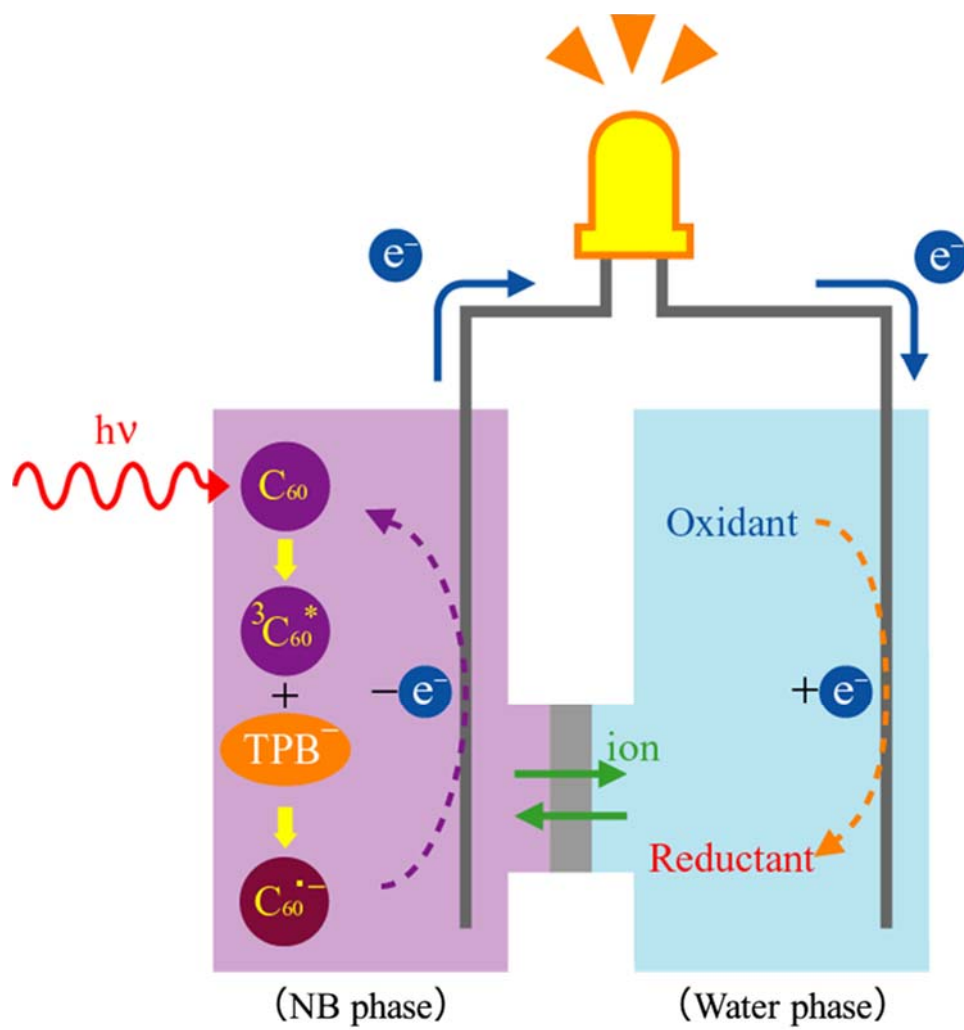


Figure 6. PEC の動作原理モデル.

2.3 実験

2.3.1 装置

疑似太陽光としては、キセノンランプ (Asahi Spectra Co., Ltd., LAX-C100) を使用した。太陽分光放射計 (Soma Optics, LTD., S-2441) を用いて照度測定を行ったところ、Figure 7 に示すように、光源は 400-700 nm の範囲において約 23.4 mWcm^{-2} の出力をもつことが確認された。なお、晴天時における実際の太陽光を測定したところ、太陽光はさらに長波長領域の成分を多く含むが、400-700 nm においては 260 mWcm^{-2} であり、使用した光源は太陽光と近い強度をもつといえる。

Figure 8 は PEC セルの組立図と分解図である。光は NB 相側から照射される。受光部である光学窓の面積は 15.9 cm^2 である。セルはダイフロンで作製され、NB 相と水相を分ける隔膜には、焼結ガラス (G3, 厚さ 4 mm, $\phi 50 \text{ mm}$)、陽イオン交換膜 (Nafion 117, SIGMA-ALDRICH Corporation)、もしくは疎水性のろ紙 (Whatman, Phase Separator Paper 1PS) を用いた。正極および負極には白金メッシュ (Nilaco corporation, 55 mesh) を用いた。以下に PEC の基本的な電気化学セル系を示す。

Pt (anode)	100 mM	TPATPB	1 M	H ₂ SO ₄	Pt (cathode)
	100 mM	TBAClO ₄	1 M	HClO ₄	
	1 mM	C ₆₀	x mM	Oxidant	
	(NB)		(W)		

ここで、 $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ である。NB 相に TBAClO₄、水相に過塩素酸を加えたのは、過塩素酸イオンを電池内部の電荷の担体とするためであり、さらに NB 相の導電性を増すためである。

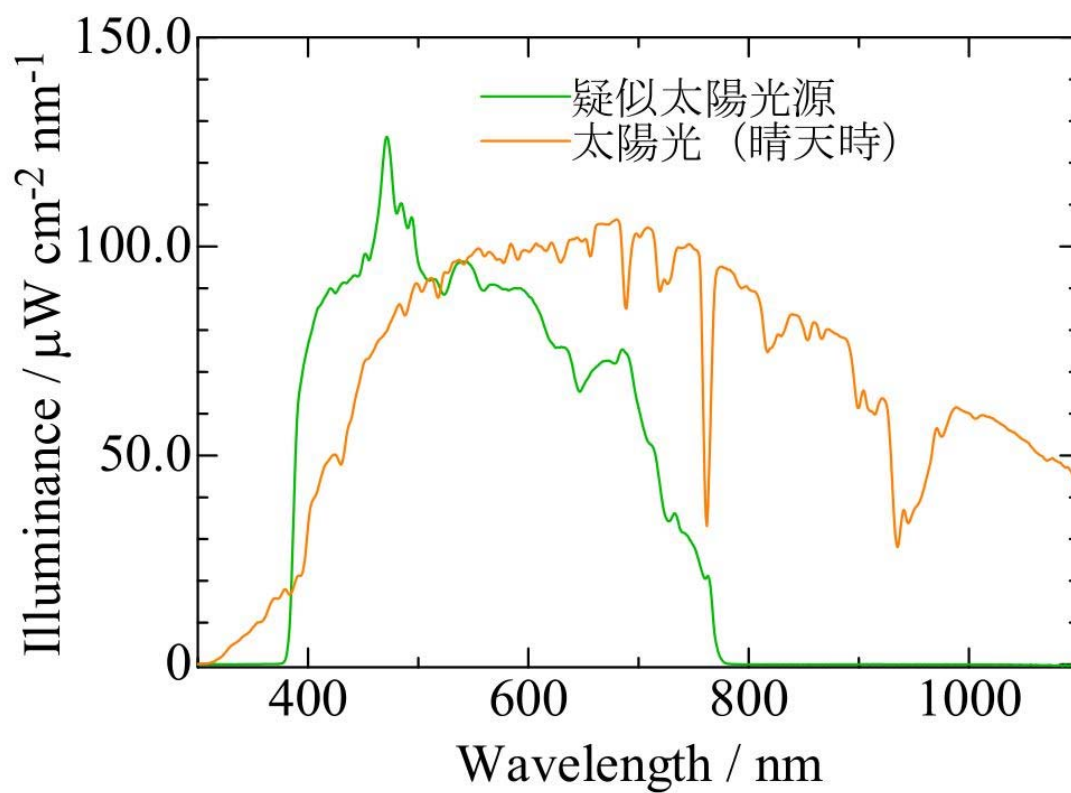


Figure 7. 疑似太陽光と太陽光のスペクトル比較.

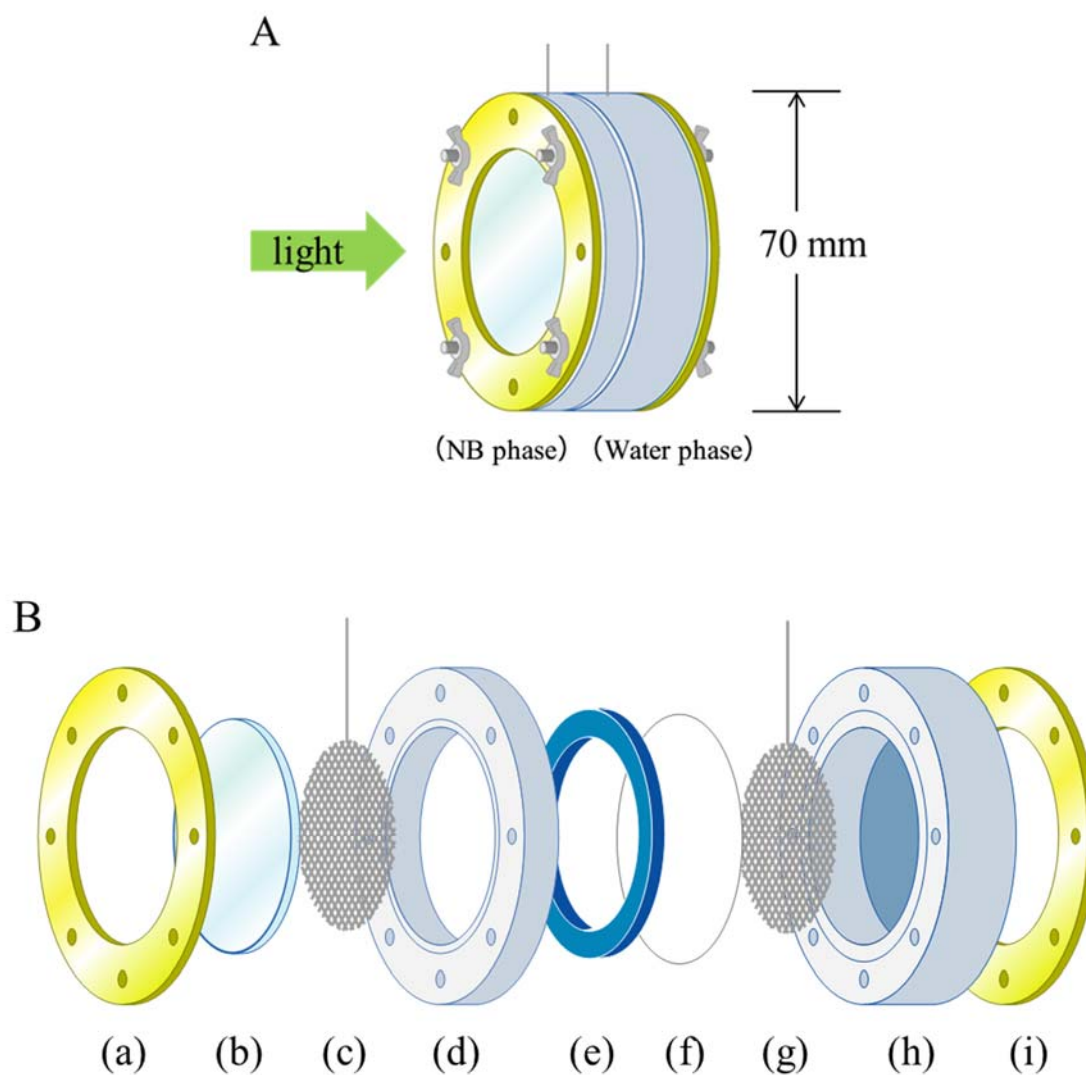


Figure 8. PEC の実験セル. A : PEC セルの組立図, B : PEC セルの分解図 (a)と(i) フランジ, (b) ガラス製光学窓, (c)と(g) 白金メッシュ電極, (d)と(h) ダイフロン樹脂, (e) シリコンゴム製パッキン, (f) 隔膜。図中(b)～(f)が NB 相, (i)～(h)が水相である。

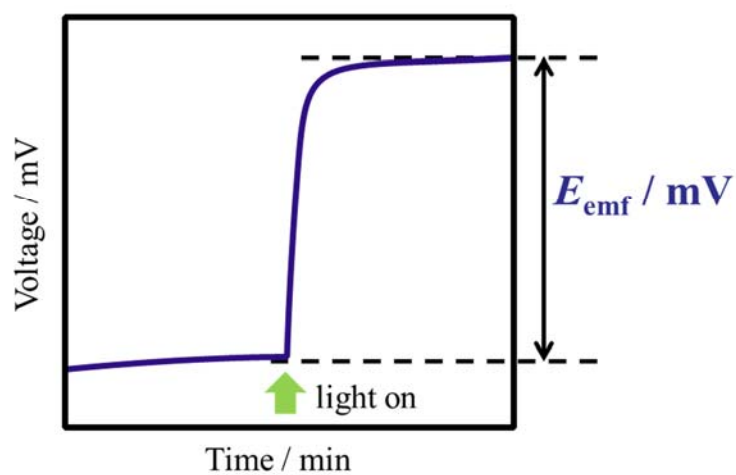
2.3.2 試薬

TPATPB は tetrapentylammonium bromide および sodium tetraphenylborate から合成し、アセトンから再結晶した。フラーレン (Aldrich, 99.8 %) は、超音波洗浄機を使用して NB に溶解し、保存溶液とした。 C_{60} の保存溶液は暗所に保存した。水相の Fe^{3+} および Fe^{2+} はともに硫酸塩 ($Fe_2SO_4 \cdot nH_2O$ もしくは $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) として添加した。その他の試薬は特級試薬をそのまま使用した。水溶液はすべてイオン交換水を用いて調製した。

2.3.3 起電力および短絡電流の測定

起電力および短絡電流は、デジタルマルチメーター (KEITHLEY, 2100 6 1/2) を用いて測定した。水相の電極が正極となり、NB 相の電極が負極となる。ここで、電池の起電力は光照射前後の電圧の差とした。短絡電流の測定は、両極を直接デジタルマルチメーターに接続して行った。典型的な測定例を Figure 9 に示す。測定では、電圧が安定するまで待ち、30 分後に光照射を開始した。30 分間の光照射を行った時の電圧と光照射前の電圧との差を電池の起電力とした。その後、光照射を続けたまま、セルの短絡電流を測定した。また、ここでは、光照射しないで測定した電流を暗電流とよび、光照射しながら測定した短絡電流を明電流とよぶ。さらに、明電流と暗電流の差を光電流とする。電池の性能は、主に、1 時間の電流を積算した電気量 ($C h^{-1}$) を用いて評価した。

起電力の測定



短絡電流の測定

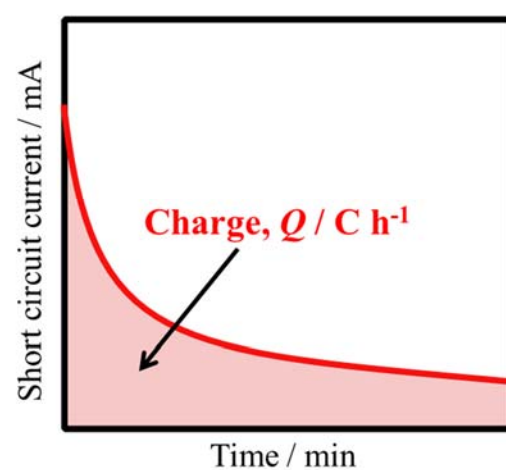


Figure 9. PEC の電圧と短絡電流の測定例.

2.3.4 電流－電圧特性（ I - V 特性）の測定

PEC の出力特性を評価するために、 I - V 曲線の測定を行った。出力特性測定の際の回路図を Figure 10 に示す。出力特性の測定では、十分に光を照射した PEC に 0-15 k Ω の可変抵抗を接続し、二台のデジタルマルチメーターを用いて、電圧と電流を同時に測定した。得られた I - V 曲線から出力特性を評価した。

出力特性とは、太陽電池の性能評価をする上で重要なパラメータであり、太陽電池における曲線因子（フィルファクター、 FF ）と光電変換効率、その電池における最大出力電力を示すものである。Figure 11 に、一般的な出力特性曲線の形を示す。理想的な一次電池の場合、出力特性は黄色で示す四角形を描くようになる。しかし、実際の太陽電池の場合、電池の内部抵抗によって電力の一部を損失して、点線で示すような曲線を描く。この曲線上における最大出力点 P_{MAX} [W]（橙色の面積が最大となる点）から、太陽電池における最大出力電流 I_{MAX} [A] と最大出力電圧 V_{MAX} [V] が得られる。下式に示すように、この時、最大出力（橙色の四角形の面積）と、短絡電流密度 I_{SC} と開放電圧 V_{OC} の積（黄色の四角形の面積）の比が FF として求められる。 FF は、100 % に近いほど電池の内部損失が少ないと考えられ、性能に優れた太陽電池と言える。

$$FF = \frac{V_{MAX} \times I_{MAX}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (6)$$

また、太陽電池の最大出力と、照射する光のエネルギーから、光のエネルギーをどれだけ電力として出力可能であるかが計算できる。これが、光電変換効率（ η ）であり、この値が高いほど、効率よく光のエネルギーを電力に変換できる太陽電池となる。

$$\eta = \frac{V_{MAX} \times I_{MAX}}{(\text{照射光のエネルギー}/\text{W cm}^{-2}) \times (\text{照射面積}/\text{cm}^2)} \quad (7)$$

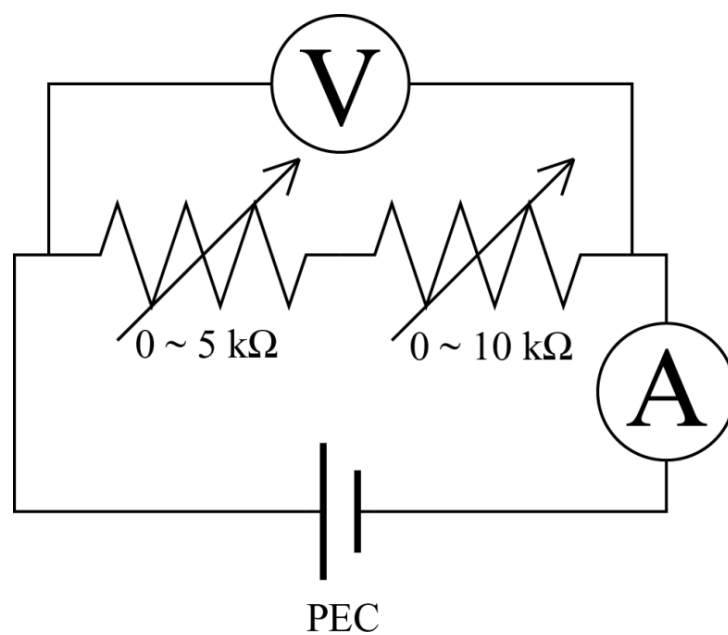


Figure 10. 出力特性 (I - V 特性) 測定時の回路図.

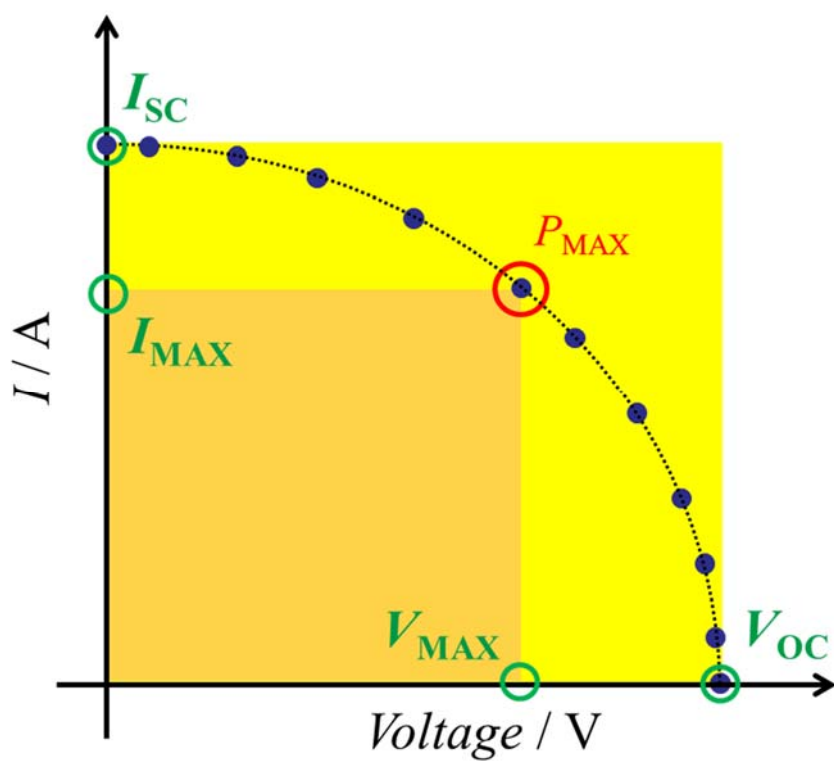


Figure 11. 出力特性曲線 (I - V 曲線).

2.3.5 近赤外吸収スペクトルの測定

近赤外吸収スペクトルの測定には，自作のシングルビーム型分光光度計を用いた。装置の写真を

Figure 12 に示す。

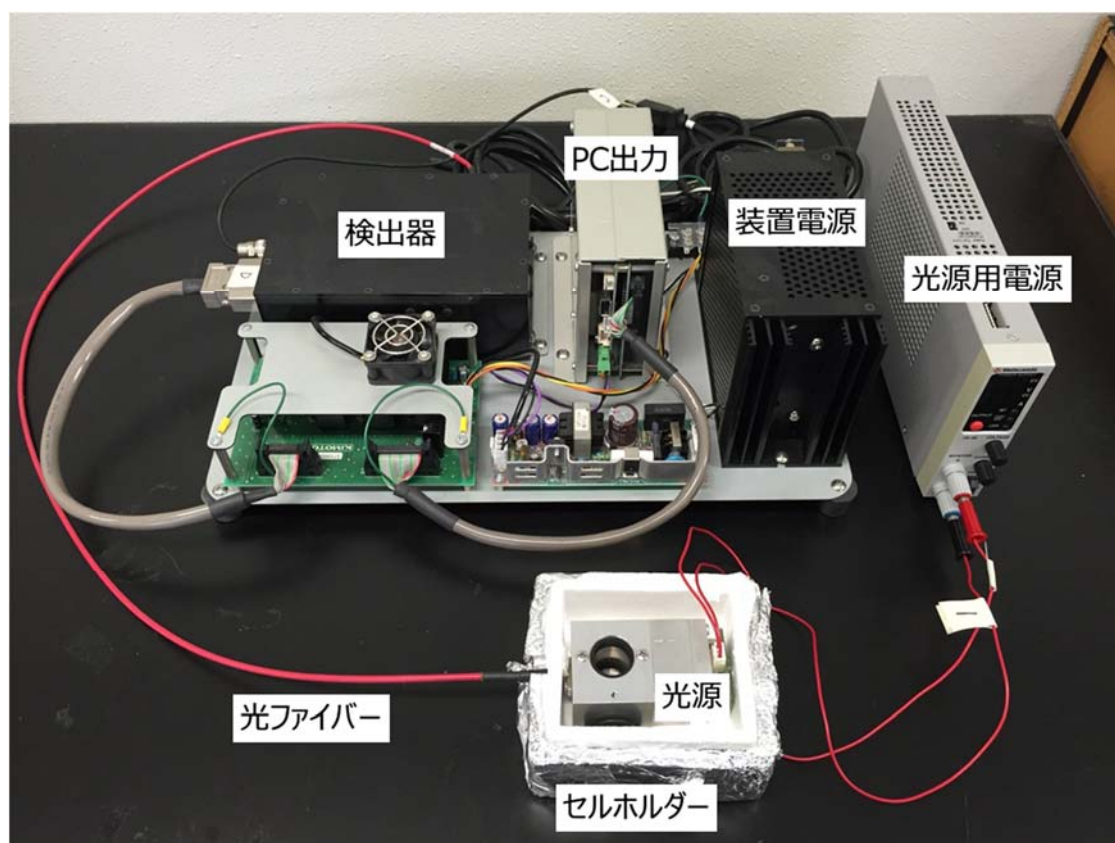


Figure 12. 近赤外吸収スペクトル測定に使用した自作の分光光度計.

2.4 結果と考察

2.4.1 PEC の発電機能

PEC が電池として機能することを確認するため、水相の酸化剤として過マンガン酸イオン (MnO_4^-) を用いて検証を行った。 MnO_4^- を酸化剤とした過マンガン酸系 PEC の電気化学セル系を以下に示す。

Pt (mesh)	100 mM	TPATPB	1 M	H ₂ SO ₄	Pt (mesh)
	100 mM	TBAClO ₄	1 M	HClO ₄	
	1 mM	C ₆₀	75 mM	KMnO ₄	
	(NB)		(W)		

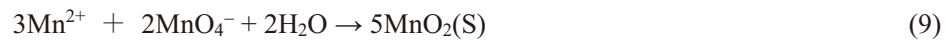
水相を強酸性としたため、水相におけるカソード反応は以下の通りと考えられる。



なお、過マンガン酸カリウム濃度は、ほぼ飽和の 75 mM とし、ここでは、隔膜として焼結ガラスを用いた。

過マンガン酸系 PEC の測定結果を Figure 13 に示す。Figure 13 (a)に示すように、光照射の開始と同時に、電圧応答は約 1000 mV から約 2000 mV に急激に上昇した。この電圧上昇は、光照射によって NB 相中で $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ が生成し、起電力が生じたためである。最終的な起電力は 1000 mV であった。実際に Figure 14 に示すように、このときの NB 相の吸収スペクトルを測定したところ、 $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ に特徴的な 935, 1004, 1042, 1077 nm の各波長で吸収極大が認められ、 $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ の存在が確認された。次に、Figure 13 (b)に示すように、PEC を短絡すると電流が流れた。光非照射下でも約 14 mA の暗電流が観測されたが、光照射下では、電流値が大幅に増加し、約 14-17 mA の明確な明電流が観測された。光電流が観測されたことから、PEC が発電機能を持ち、光電池としてはたらくことが確かめられた。なお、1 時間に流れた明電流を積算した総電気量は 55.8 C h⁻¹ であった。そのうち、暗電流の電気量は 49.4 C h⁻¹ であったので、光による正味の電気量は 6.4 C h⁻¹ であった。

なお、過マンガン酸系 PEC においては、実験後にセルを分解すると、二酸化マンガンと思われる茶色の沈殿物が見られた。これは、下式に示すように、電池の反応によって生成した Mn^{2+} ともとの MnO_4^- が反応して生成したものと考えられる。



二酸化マンガンと思われる沈殿は、隔膜として使用した焼結ガラスフィルターの目詰りの原因となる。測定後は、測定ごとにシュウ酸ナトリウムの硫酸溶液やクロム混酸に浸すことで洗浄した。暗電流の大きさだけでなく、沈殿生成による不安定さや、繰り返し使用の煩雑さなどにおいても、過マンガン酸系 PEC には課題が認められた。

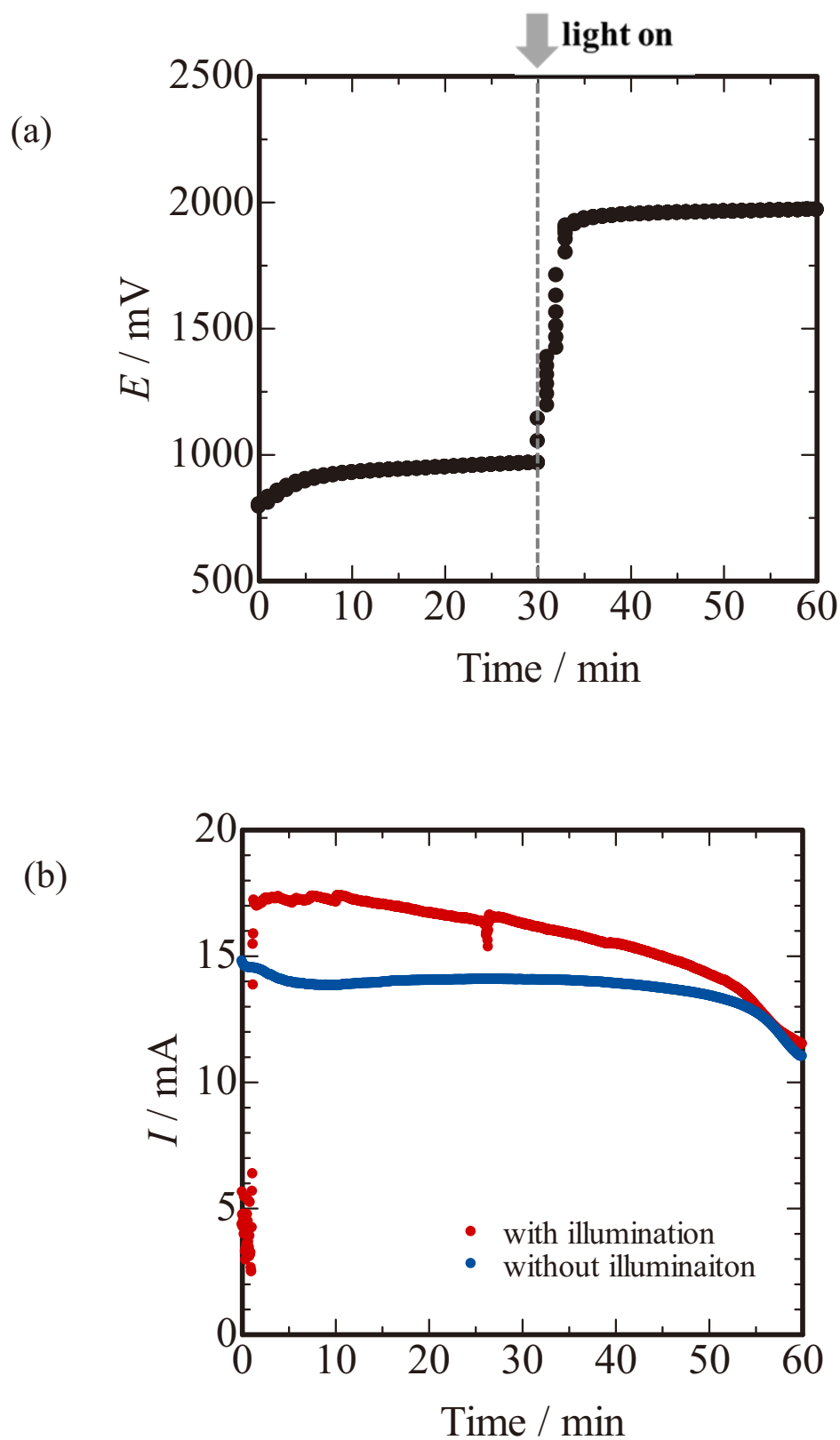


Figure 13. 酸化剤として MnO_4^- を用いた PEC の (a) 電圧応答と (b) 電流応答. 水相には 75 mM KMnO_4 , 1M H_2SO_4 , 1 M HClO_4 を含む. NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO_4 を含む。

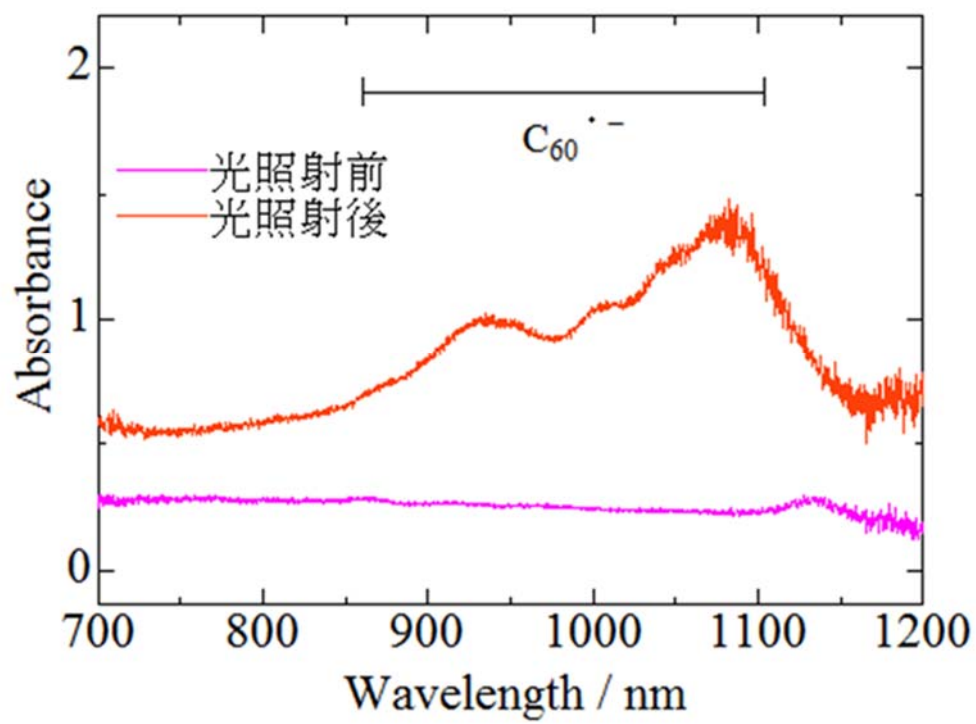


Figure 14. NB 相内部溶液の吸収スペクトル. 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO₄ を含む NB 溶液。

2.4.2 暗電流の発生機構

前項の通り, PEC の光による発電機能が確認されたが, 光非照射下においても大きな電流が観測され, その大きさは全電気量の 78.9 %を占めた。PEC の光電池としての効率を高めるためには, 暗電流を小さくする必要がある。過マンガン酸系 PEC において光非照射下で観測された暗電流は, 系から C_{60} を除いた時も観測され, 油相の TPB^- もしくは水相の MnO_4^- のどちらかが含まれない場合は観測されなかった。このことから, 暗電流は, MnO_4^- による TPB^- の酸化により生じたものと考えられる。Figure 15 に PEC のエネルギー準位図を示す。ここで, 縦軸は標準電極電位を表す。水中と NB 中では内部電位が異なり, 標準電極電位を単純に比較することはできないため, 標準電極電位は, 各溶媒中のフェリシニウムイオン/フェロセン (Fc^+/Fc) 電位を基準として表した。水中での Fc^+/Fc の標準電極電位は, P. Yeh らによって 0.42 V vs. SHE と見積もられている⁶⁵。また, NB 中における $C_{60}/C_{60}^{\bullet-}$ および TPB^+/TPB^- の標準電極電位は, 微小電極を用いたボルタンメトリーにより実測し, 半波電位が標準電極電位に等しいとして求めた⁶⁶。 ${}^3C_{60}^*/C_{60}^{\bullet-}$ の標準電極電位は, 熱力学的な算出によって求めた^{16, 67, 68}。光照射によって生成した ${}^3C_{60}^*$ の標準電極電位は TPB^+/TPB^- より低いため, 電子は C_{60} へと移動し, $C_{60}^{\bullet-}$ が生成する。さらに, 水相の MnO_4^-/Mn^{2+} の標準電極電位は, $C_{60}/C_{60}^{\bullet-}$ より低いため, 電子は電極を通して MnO_4^- へ移動し, 電流が発生する。これが光電流 (photo current) である。しかし, 水相の酸化剤として MnO_4^- を用いるとき, MnO_4^-/Mn^{2+} の標準電極電位が TPB^+/TPB^- よりも低いため, 光を照射しないときにおいても, TPB^- から MnO_4^- への電子移動が起こり, 電流が発生する。これが暗電流 (dark current) の原因であると考えられる。したがって, 暗電流の発生を防ぐためには, TPB^+/TPB^- の標準電極電位より高く, かつ $C_{60}/C_{60}^{\bullet-}$ よりも低い標準電極電位をもつ酸化還元対が必要となる。すなわち, 油相中の $C_{60}/C_{60}^{\bullet-}$ の酸化還元電位を下回らない程度に低い酸化還元電位の酸化還元対を選択しなければならない。今回, この条件に適した酸化剤がなかったため, 適切な酸化剤より正側であるが, MnO_4^-/Mn^{2+} の標準電極電位である 1.09 V vs. Fc^+/Fc よりも十分に低い標準電極電位を持つ I_3^-/I^- (0.12 V vs. Fc^+/Fc) と Fe^{3+}/Fe^{2+} (0.35 V vs. Fc^+/Fc) の 2 種類の酸化還元対を使用してこの暗電流抑制に関する検討を行った。

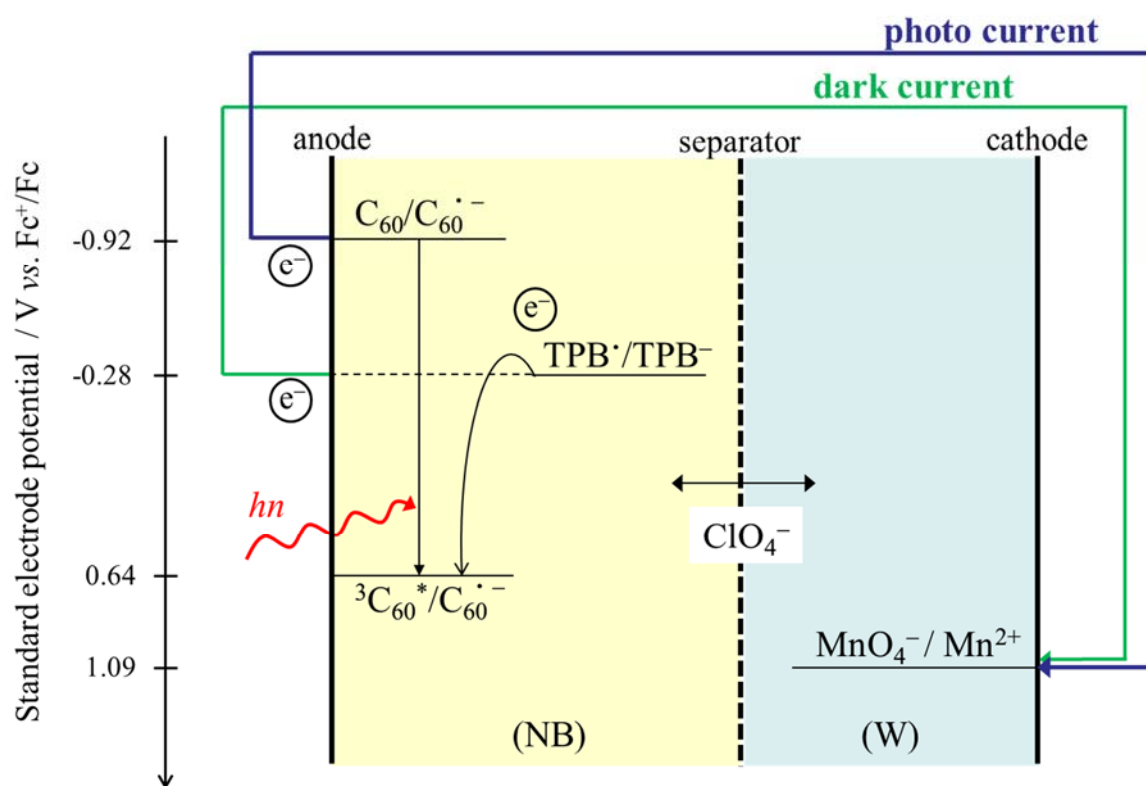
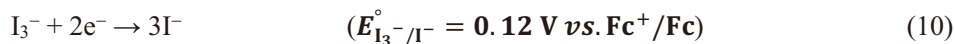


Figure 15. 過マンガン酸系 PEC のエネルギー準位図.

2.4.3 水相の酸化剤の選択：I₃⁻/I⁻（ヨウ素系 PEC）

水相の酸化剤として I₃⁻を用いた。酸化剤となる I₃⁻を生成させるため、ヨウ化ナトリウムとヨウ素を水相に溶解した。酸化剤に I₃⁻を用いるヨウ素系 PEC のカソード反応は以下の通りである。



ヨウ素系 PEC の電気化学セル系は以下の通りである。

Pt (mesh)	100 mM	TPATPB	1 M	HClO ₄	Pt (mesh)
	100 mM	TBAClO ₄	500 mM	NaI	
	1 mM	C ₆₀	100 mM	I ₂	
	(NB)		(W)		

ここでは、隔膜として焼結ガラスを用いると、I₃⁻が NB 相に分配したため、それを防止するために隔膜には陽イオン交換膜を用いた。

ヨウ素系 PEC での測定結果を Figure 16 に示す。Figure 16 (a)に示すように、過マンガン酸系 PEC と同様に、光照射と同時に電圧が上昇し、起電力が得られた。最終的に起電力は 749 mV となり、MnO₄⁻を酸化剤とした場合の 1000 mV よりも低くなった。これは、MnO₄⁻/Mn²⁺の酸化還元電位より I₃⁻/I⁻の標準酸化還元電位が小さいことが原因であると考えられる。

Figure 16 (b)に、ヨウ素系 PEC の電流応答を示す。光照射の有無によって電流値に明確な差が生じ、それぞれ明電流により 5.4 C h⁻¹、暗電流により 0.36 C h⁻¹の電気量が発生した。MnO₄⁻/Mn²⁺の場合の約 80% に比べ、暗電流による電気量は全体の約 6.8 %であり、その影響が大きく抑制されたことが確認できた。なお、明電流と暗電流の差である光電流による電気量は 5.0 C h⁻¹であった。

酸化剤を標準電極電位の低い酸化還元対に変更にしたことにより、暗電流が低下することを確認したが、さらに暗電流を抑制することを目的として、酸化剤 I₃⁻/I⁻の比率を変化させて測定を行なった。以下の Nernst の式に従って、酸化体と還元体の比率を変化させることにより、酸化剤の酸化還元電位が変化する。

$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ - \frac{0.059}{2} \times \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]} \quad (11)$$

この式より、[I⁻]/[I₃⁻]を大きくすれば、酸化還元電位を低下させることが可能である。Figure 17 に、各

$[I^-]/[I_3^-]$ 比における光非照射下における電圧の変化を示す。 $[I^-]$ が大きくなるに従って、電圧の低下が確認された。この測定の最終電圧を $\log([I^-]^3/[I_3^-])$ に対してプロットしたものを Figure 18 に示す。電圧は $\log([I^-]^3/[I_3^-])$ に対して直線的に低下し、その傾きは理論値である -29.5 mV に近い -21.2 mV となった。この結果より、期待したように、酸化還元電位が Nernst の式に従って低下することが確認された。

次に、 $[I^-]/[I_3^-]$ の変化による暗電流への影響を検討した。Figure 19 に、各 $[I^-]/[I_3^-]$ における暗電流の測定結果を示す。この図からわかるように、 $[I^-]/[I_3^-]$ 比の低下による暗電流低下の傾向は見られなかった。しかし、電圧の測定結果より、 $[I^-]/[I_3^-]$ 比の影響がないとは考えにくい。この原因としては、以下を考えている。PEC において、電極反応によって変化する両相の電荷の収支は、隔膜を横切ってイオンが移動することで保たれる。電池が発電する際に電荷の収支を得るには、水相から油相へ陰イオンが移動するもしくは、油相から水相へ陽イオンへの移動が必要である。イオン移動の担体として、両相には比較的疎水的なイオンである ClO_4^- を加えた。 ClO_4^- は、NB/水系での標準イオン移動電位 ($\Delta_0^W \phi_{\text{ClO}_4^-}^\circ$) が -0.082 V と 0に近い値のため、どちらの相にも分配しやすい⁶⁹。しかし、ヨウ素 PEC では、隔膜に陽イオン交換膜を用いたため、界面を陰イオンである ClO_4^- が移動しにくい。そのために、イオン移動は、 TBA^+ もしくは TPA^+ イオンが担っていると考えられる。これらはそれぞれ、 $\Delta_0^W \phi_{\text{TBA}^+}^\circ = -0.275\text{ V}$, $\Delta_0^W \phi_{\text{TPA}^+}^\circ = -0.408\text{ V}$ と疎水的で、水相へ移動しにくい。なお、これらの標準イオン移動電位の値は、 TBA^+ を内部標準としてイオン移動ボルタンメトリーを行い、 TBA^+ の移動電位との比較から求められた値である^{70, 71}。また、電荷収支を担うイオンの界面移動しにくさに加え、水相中の ClO_4^- 濃度に比較して、NB 相中の TBA^+ , TPA^+ は濃度も低い。これらのことから、隔膜に陽イオン交換膜を採用したことにより、界面を移動するイオン種が限られ、その結果、電池の内部抵抗が上昇したことが、 $[I^-]/[I_3^-]$ 比を変化させても暗電流があまり変化しなかった原因であると考えられる。しかし、酸化剤として I_3^- を使用するためには陽イオン交換膜が必要である。そのため、 I_3^- の使用は断念し、以後は、事項から示す Fe^{3+} での検証を行うこととした。

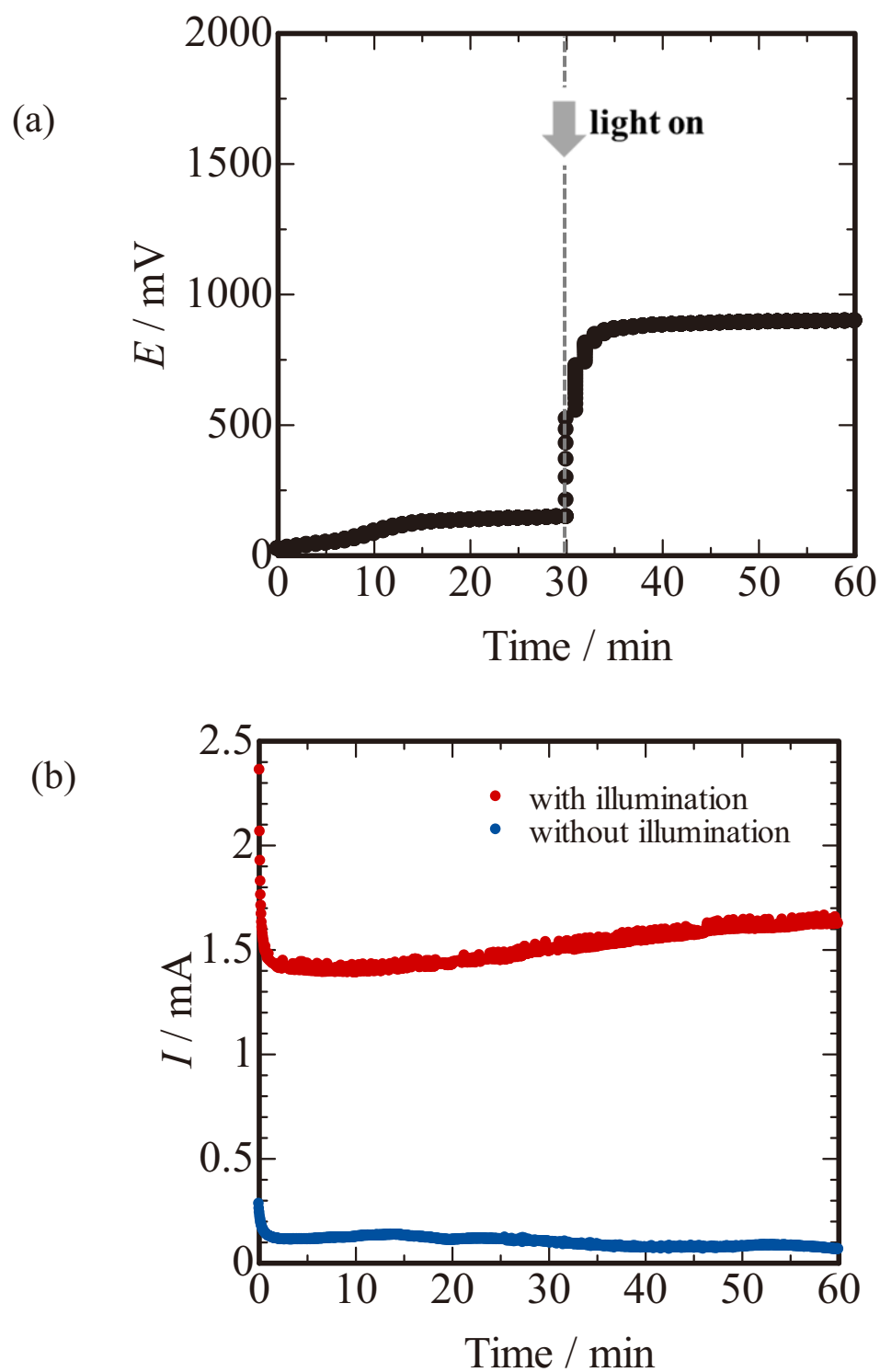


Figure 16. 酸化剤として I^- を用いた PEC の (a) 電圧応答と (b) 電流応答. 水相には 100 mM I_2 , 500 mM NaI, 1 M HClO_4 を含む。NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO_4 を含む。

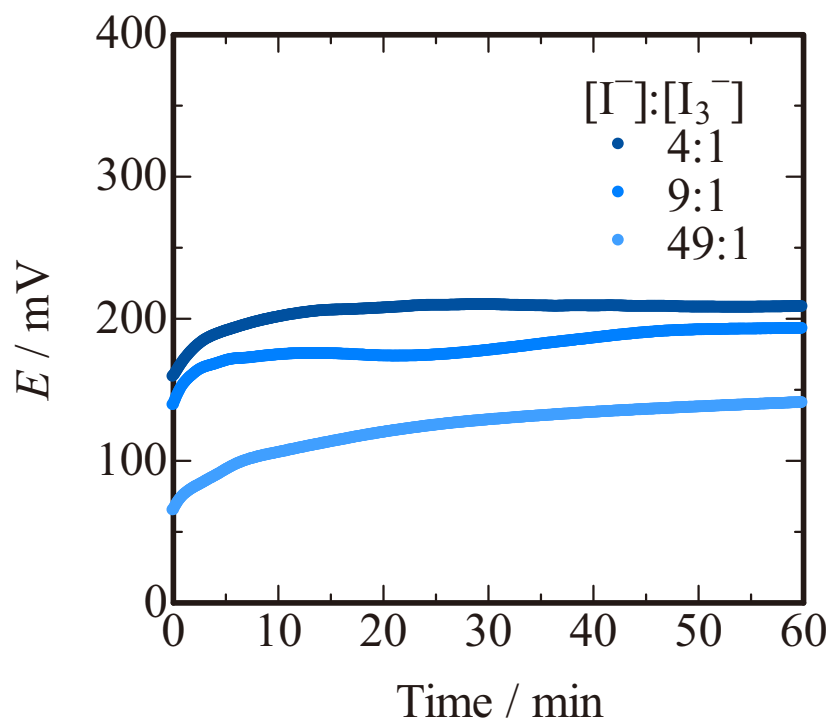


Figure 17. $[\text{I}^-]/[\text{I}_3^-]$ 比を変化させたときの光非照射下の電圧

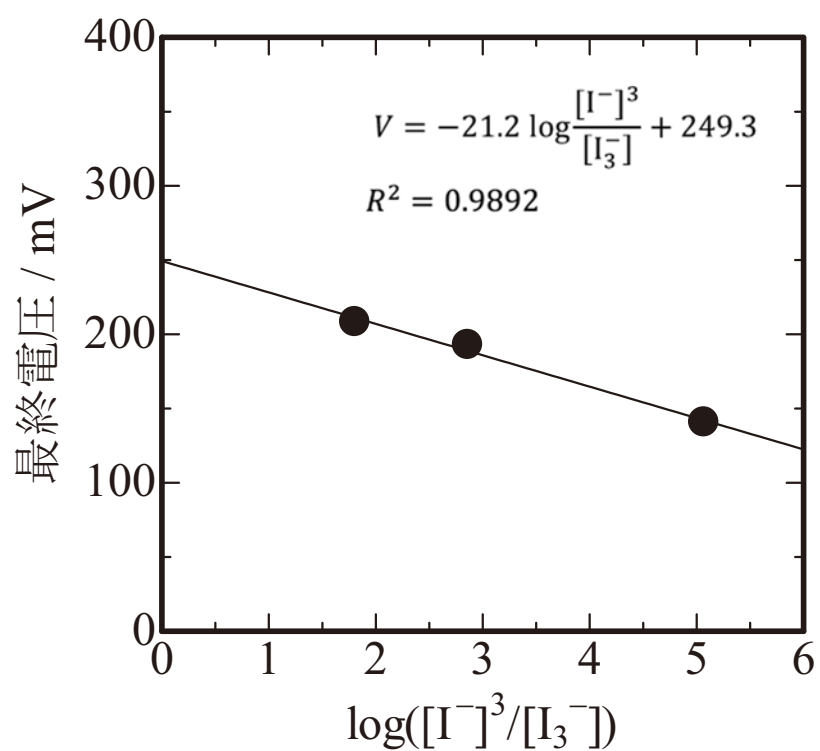


Figure 18. $\log([\text{I}^-]^3/[\text{I}_3^-])$ に対する光非照射下における最終電圧の変化

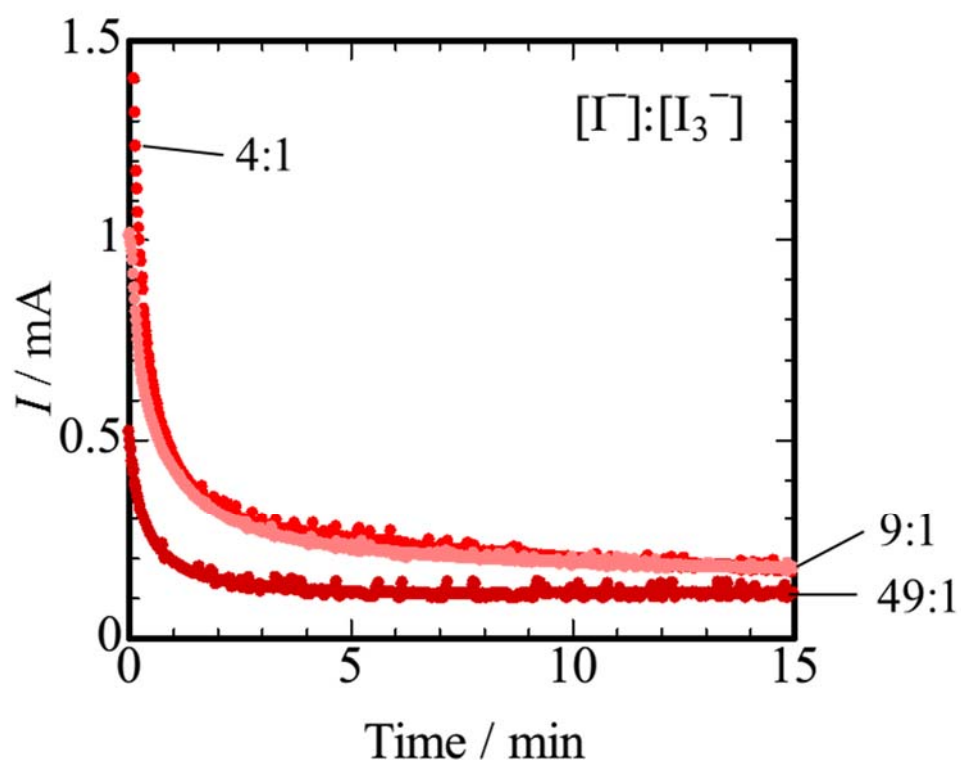
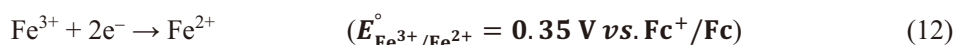


Figure 19. $[I_3^-]/[I^-]$ 比を変化させたときの光非照射下の電流の時間変化

2.4.4 水相の酸化剤の選択：Fe³⁺/Fe²⁺（鉄系 PEC）

水相の酸化剤として Fe³⁺を用いた鉄系 PEC の電気化学セル系は以下の通りである。また、鉄系 PEC のカソード反応も示す。

Pt (mesh)	100 mM	TPATPB	1 M	H ₂ SO ₄	Pt (mesh)
	100 mM	TBAClO ₄	1 M	HClO ₄	
	1 mM	C ₆₀	50 mM	Fe ₂ (SO ₄) ₂	
	(NB)		(W)		



ここでは、隔膜として、疎水性のろ紙を用いた。陽イオン交換膜のように通過するイオンを制限せず、焼結ガラスフィルターよりも大幅に薄いため、内部抵抗の低減が期待できる。なお、Fe³⁺の供給源として、塩化鉄も検討したが、濃厚溶液になると塩化鉄錯体として NB 相に分配するため、Fe³⁺は硫酸塩として添加することとした。

鉄系 PEC での測定結果を Figure 20 に示す。Figure 20 (a)に示すように、過マンガン酸系 PEC，ヨウ素系 PEC と同様に、光照射によって 1225 mV の起電力を生じた。また、Figure 20 (b)の結果のように、光照射の有無によって電流値に明確な差が生まれ、それぞれ明電流により 8.1 C h⁻¹，暗電流により 0.56 C h⁻¹ の電気量が発生した。暗電流による電気量は全体の約 6.9 %であり、ヨウ素系 PEC と同様にその影響は大きく抑制された。なお、明電流と暗電流の差である光電流による電気量は、7.5 C h⁻¹ とこれまでで最も大きくなった。ここまでに検討した 3 種類の酸化剤についての結果を Table 1 に示す。

Table 1. 各酸化剤を用いた PEC における起電力と得られた電流量

		75 mM MnO ₄ ⁻	100 mM I ₃ ⁻	100 mM Fe ³⁺
$E_{\text{emf}} / \text{mV}$	theoretical value	2010	1040	1270
	measured value	1000	751	1125
$Q / \text{C h}^{-1}$	Q_{total}	55.8	5.4	8.1
	Q_{dark}	49.4	0.36	0.56
	Q_{net}	6.4	5.0	7.5
	$Q_{\text{dark}} / Q_{\text{total}}$	88.5%	6.7%	6.9%

この表において、 E_{emf} は起電力を示し、理論値はNB中の $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}^{\bullet-}$ と水相の酸化剤の酸化還元対の標準電極電位の差として求めた。また、 Q_{total} は光照射時に得られた全電流である明電流、 Q_{dark} は光非照射下における暗電流、 Q_{net} は光照射によって得られた光電流であり、明電流と暗電流の差として求めた。

Table 1 に示すように、起電力は過マンガン酸系 PEC のみ理論値と大幅に異なる値を示した。これは、過マンガン酸系 PEC では暗電流の寄与が非常に大きく、NB 中の $\text{TPB}^{\bullet}/\text{TPB}^-$ と水相中の $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ によって起電力が決定されたためと考えられる。ヨウ素系 PEC に比較して鉄系 PEC の起電力が高いのは、標準電極電位の差のみならず、隔膜を疎水性ろ紙に変更したことにより、PEC の内部抵抗が低下したためと考えられる。電流については、暗電流発生機構の予測通り、 I_3^-/I^- もしくは $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の標準電極電位の低い酸化還元対を選択することにより、大幅に低減することができた。これらの結果より、最も大きい起電力と小さな暗電流が得られ、取り扱いも容易な鉄系 PEC を用いて詳細な評価を行うこととした。以後、特に断りがない限り、本項での組成を鉄系 PEC の標準組成とした。

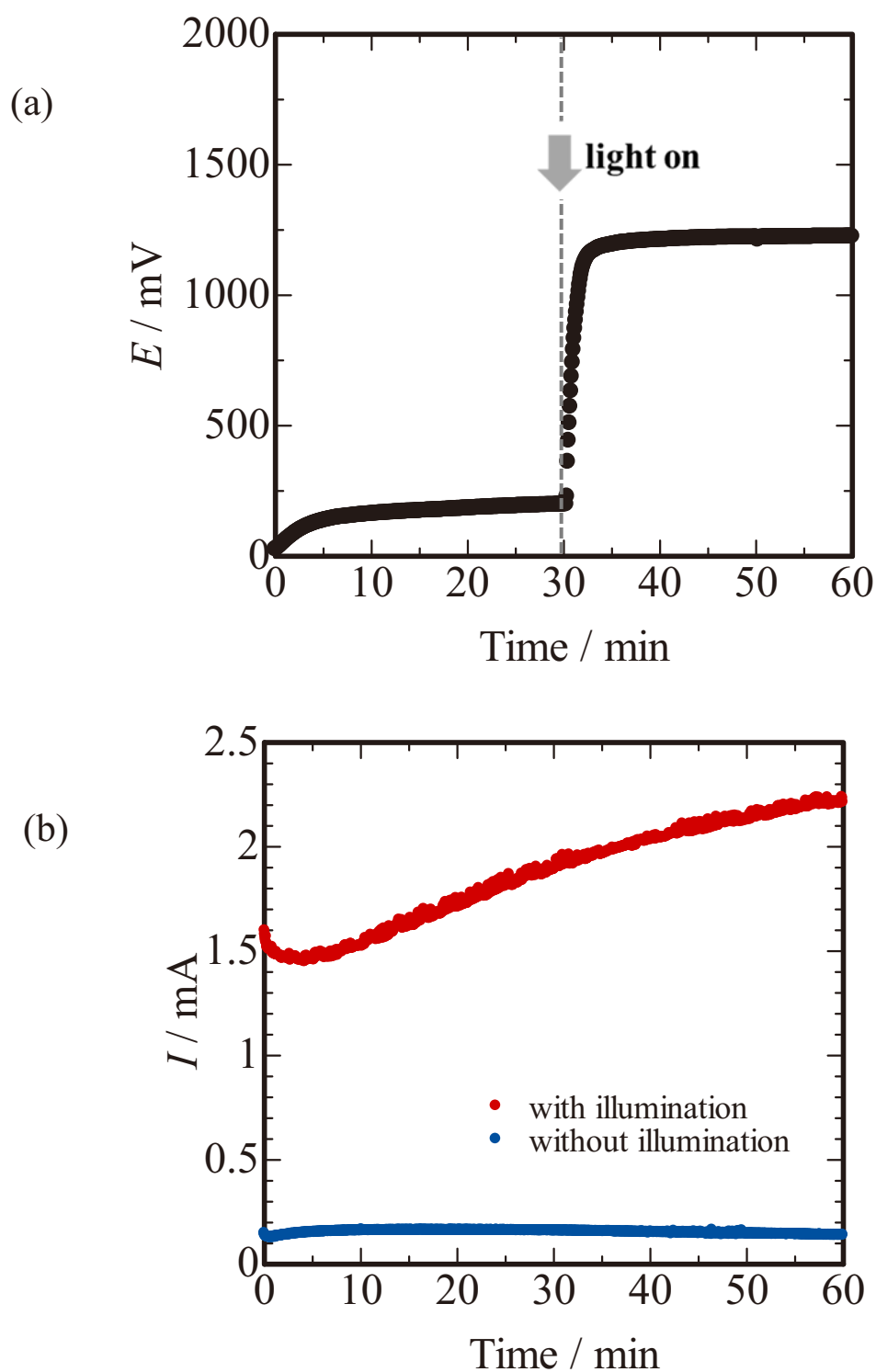


Figure 20. 酸化剤として Fe^{3+} を用いた PEC の(a)電圧応答と(b)電流応答. 水相には 50 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 , 1 M HClO_4 を含む. NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO_4 を含む。

2.4.5 PEC の蓄電機能

これまでの結果により、PEC には光によって発電する機能を備えていることを示した。ここでは、PEC の蓄電機能を確認する。

Figure 21 に市販品のアモルファスシリコン型太陽電池および鉄系 PEC に対して、約 60 分ごとに断続的に光照射したときの電流応答を示す。

Figure 21 (a)アモルファスシリコン型太陽電池では、電流は光の照射、非照射に対して迅速に応答し、光照射時しか発生は認められなかった。これは、従来型の太陽電池には蓄電能力はなく、光照射下でのみ電流が発生することを示している。それに対して、

Figure 21 (b)に示す鉄系 PEC での電流応答は、一旦光を照射して電流が得られた後は、光非照射下においても電流の発生が見られた。このことは、PEC が蓄電能力を有していることを示す。光非照射下での電流は光の OFF と同時に徐々に低下し、最終的には光照射前まで低下した。電流の低下は、単調ではなく、一旦上昇した後再度低下した。これは、 $C_{60}^{\bullet-}$ の電極への拡散や C_{60} の電極からの拡散が、セルの構造上の原因によって単調にはならなかったためと考えている。

さらに、蓄電特性を確認するため、事前に 60 分の光照射をした後、光非照射化で短絡電流を測定した結果を Figure 22 (a)に示す。事前に光照射を行ったときは、光照射を行わなかったときと比較して電流値が増加した。電流は時間とともに減衰し、事前照射を行わなかった場合とほぼ同じ電流値まで達した。事前の光照射によって、光を止めていても短絡電流が上昇することは、PEC に蓄電機能があることを示している。事前の照射時間を変化させ、電流値が減衰するまでの光電流の電気量の変化を Figure 22 (b)に示す。事前照射を行わなかった時に流れた電気量をブランクとし、ブランク補正した光照射による電気量をプロットした。事前の光照射時間が長くなるほど光電流の電気量は増加し、光照射によって蓄電が進んだことを示している。光電流の電気量は事前照射時間 30 分以後ではほぼ一定の値を示した。十分に光が照射されたと思われる事前照射 60 分のとき、光電流の電気量は 1.4 C であった。セル内で NB 相は約 15 ml であり、 C_{60} 濃度は 1 mM であるので、すべての C_{60} が光照射によって $C_{60}^{\bullet-}$ となり、電極で放電したとすると、1.44 C の電気量が得られる。実験値は計算値とほぼ一致したため、30 分以上の光照射でほぼすべ

ての C_{60} が $C_{60}^{\cdot-}$ となったと考えられる。1.1 項で述べた通り、光照射によって生成した $C_{60}^{\cdot-}$ は、完全な無酸素下であれば半永久的に存在する。このため、PEC においても、この間は光エネルギーを $C_{60}^{\cdot-}$ として貯蔵できることを示している。

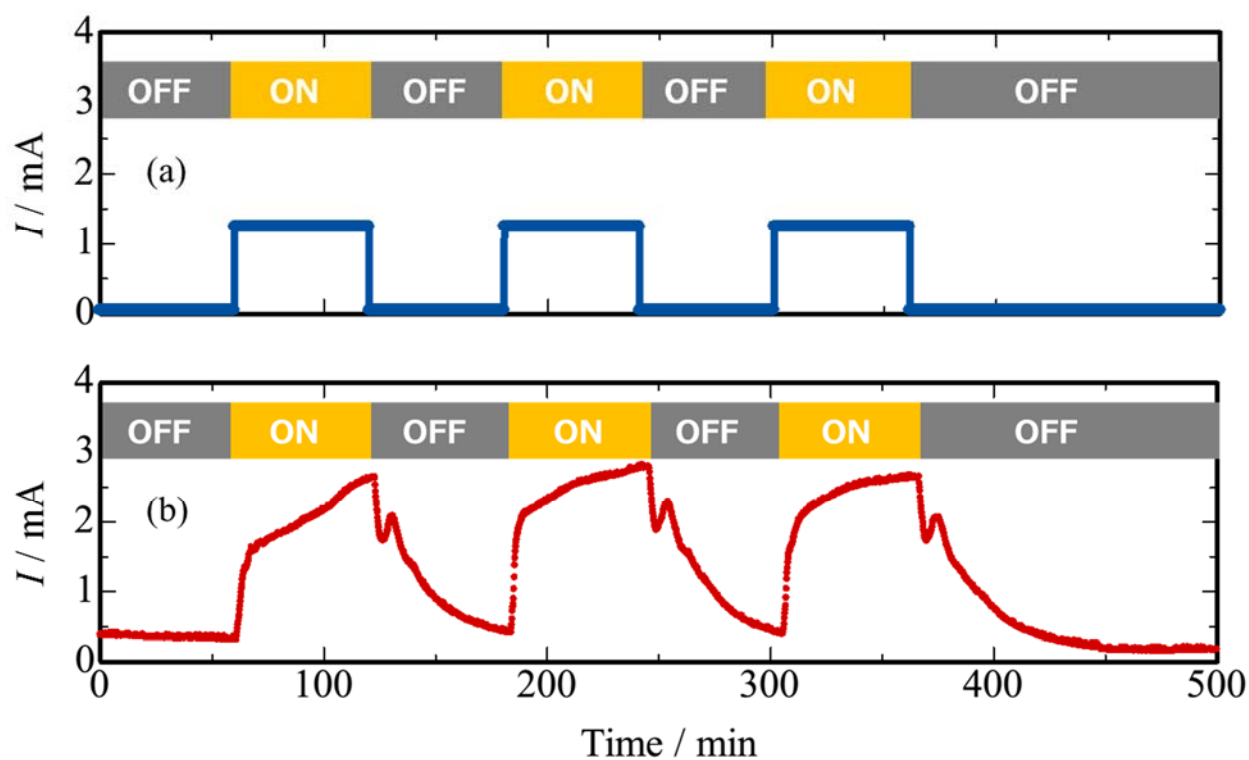


Figure 21. 光照射の ON, OFF に対する電流応答. (a) アモルファスシリコン型太陽電池, (b) 鉄系 PEC. 鉄系 PEC は、水相に 50 mM $Fe_2(SO_4)_3$, 1 M H_2SO_4 , 1 M $HClO_4$, NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM $TBAClO_4$ を含む。

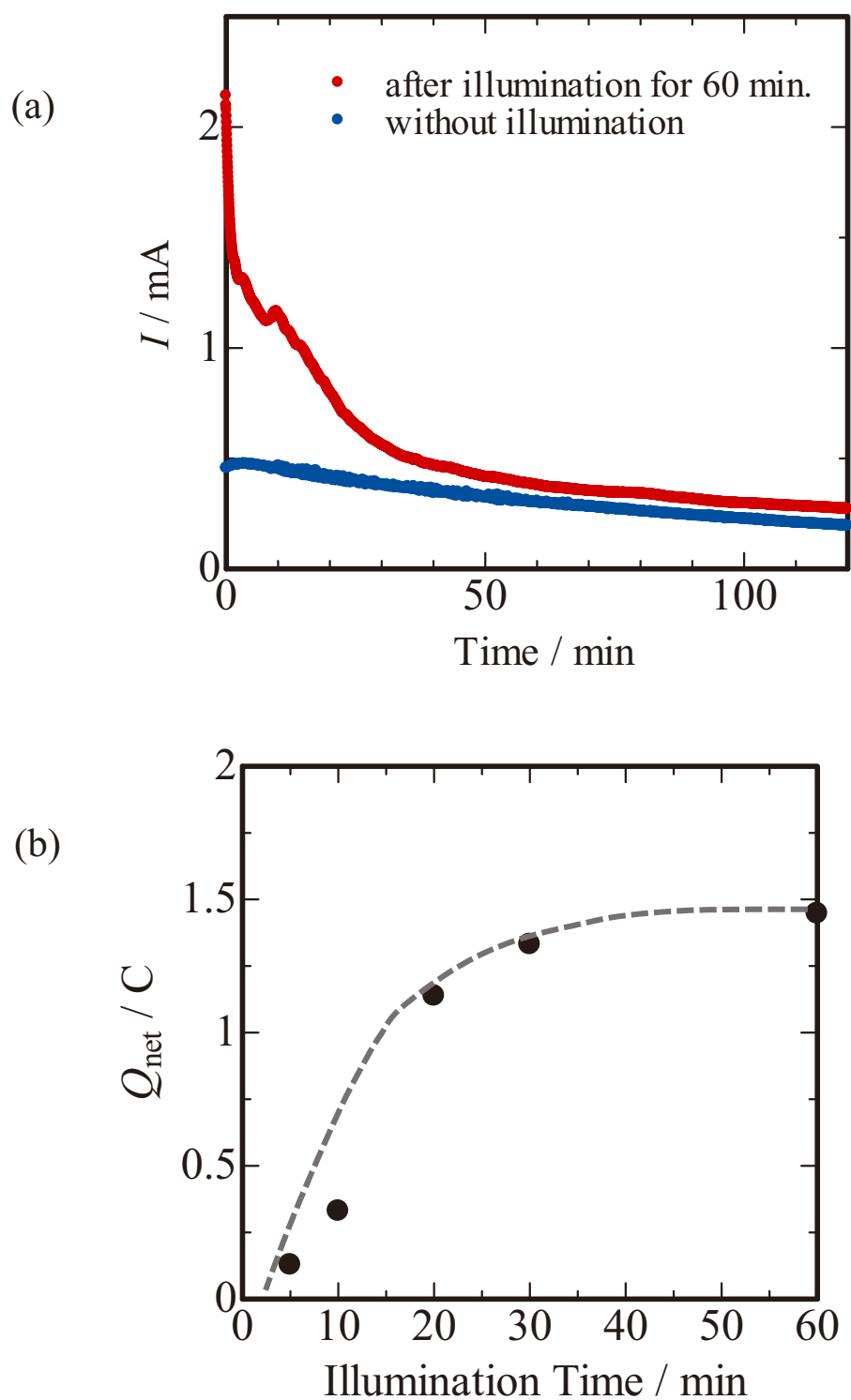


Figure 22. (a)鉄系 PEC に対し，60 分間の事前照射を行ったときと行わなかったときの光非照射下での電流応答．(b) 事前の光照射時間を変化させたときの光電流の電気量の変化（光非照射下の電流値まで減衰するまでの電流の積算値）

2.4.6 水相の酸化剤濃度依存性

これまでの結果により，PEC は発電および蓄電の機能を有していることが確認できた。PEC を実用電池に近づけることを考えた場合，最大電流値を増加させなければならない。ここで，短絡電流値を増加させるため，水相の酸化剤である Fe^{3+} 濃度を増加させた。Figure 23 に水相の Fe^{3+} 濃度を増やした際の，光照射下および非照射下での電流の積算値変化を示す。Figure 23 に示すように，明電流は水相の Fe^{3+} 濃度に依存して直線的に増加したが，同様の傾向で暗電流も増加した。この時，暗電流と明電流の差である光電流はほぼ一定であった。このことから，水相中の Fe^{3+} 濃度の増加に伴って上昇した電流は，光を照射していないときに流れる暗電流であり，光電流の増加には，影響を及ぼさなかった。過マンガン酸系 PEC から，鉄系 PEC に変更したことにより，暗電流を減少させることができたが，最大電流値を増やすためには，さらに暗電流を減少させる必要があることがわかった。

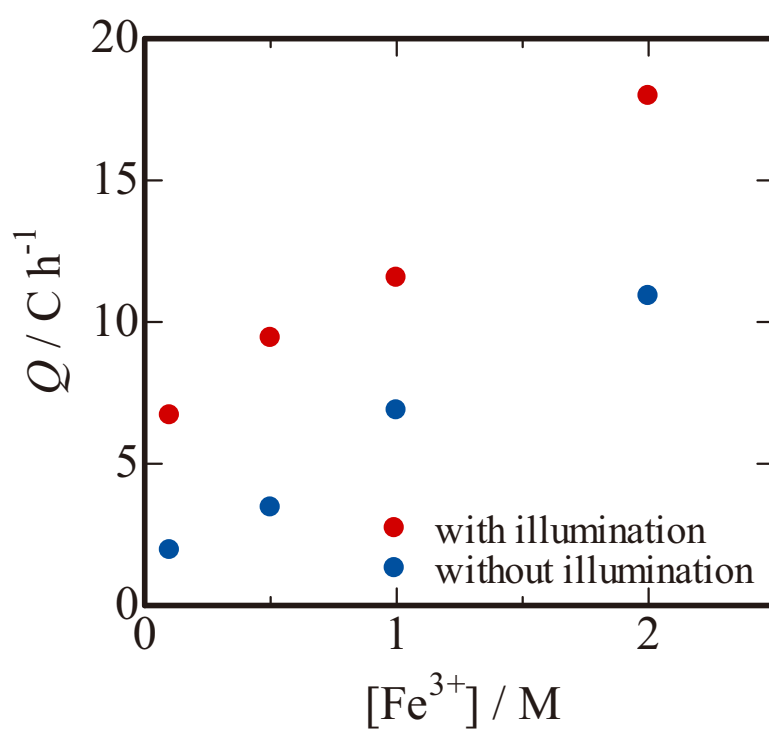


Figure 23. 暗電流および明電流に対する水相中 Fe^{3+} 濃度の影響.

2.4.7 PEC の I - V 特性

Figure 24 に、PEC の出力特性を示す。赤丸で示す曲線が、光照射下での出力特性であり、青丸で示す曲線は光非照射下での出力特性である。また、破線の曲線は、両者の差である。従来型の太陽電池では、矩形に近い I - V 特性を示し、理想的な一次電池であれば、電流値によらず一定の電圧を示すはずである。PEC では、負荷となる外部抵抗の抵抗値を小さくし、電流が大きくなるほど電圧が単調に減少した。これは、PEC の内部抵抗が高いことを示していると考えられる。その原因としては、NB 相の電気伝導性が低いこと、アノードでの電極反応物質である C_{60} 濃度が低いことが考えられる。

得られた光電流の I - V 曲線より、開放電圧は 1226 mV、短絡電流は 2.31 mA、最大出力点 692 mV での電流値は 1.22 mA であった。これらの値から、フィルファクターと光電変換効率を計算したところ、フィルファクターは 30 %、光電変換効率は 0.23 % であった。PEC においては、照射された光エネルギーは一旦 $C_{60}^{\bullet-}$ として NB 相に蓄積され、 $C_{60}^{\bullet-}$ は生成した場所からの拡散を経て電極で反応するため、従来の太陽電池のように光を照射した時のみ電流を生成するわけではない。例えば、十分に光が照射された状態においては、PEC 中の C_{60} はすべて $C_{60}^{\bullet-}$ へと変化していると考えられるため、それ以上照射された光をエネルギーへと変化させることができない。従って、PEC においては、従来の計算式 (2.3.4 項 式 7) を用いた算出方法では厳密な変換効率を求めることができず、他の太陽電池とその能力を単純に比較することができない。

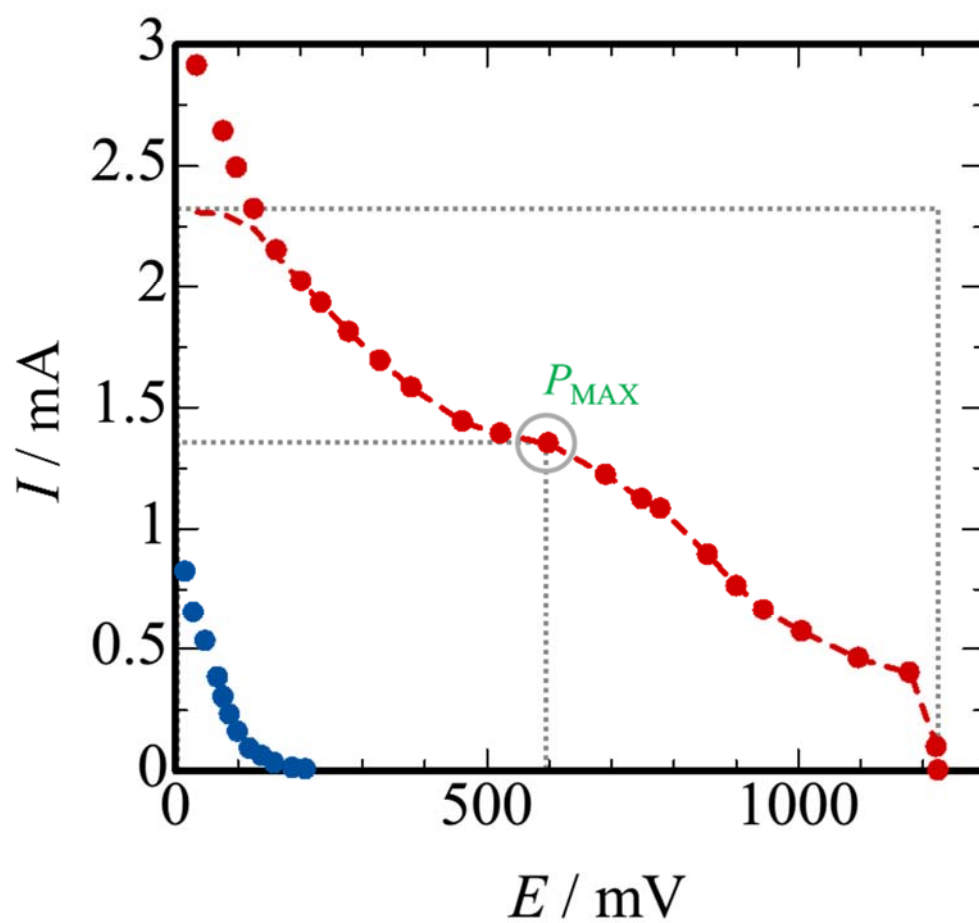


Figure 24. 鉄系 PEC の I - V 曲線. 水相には 50 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 , 1 M HClO_4 を含む。NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO_4 を含む。

2.4.8 PEC の改良：フィルファクターの改善

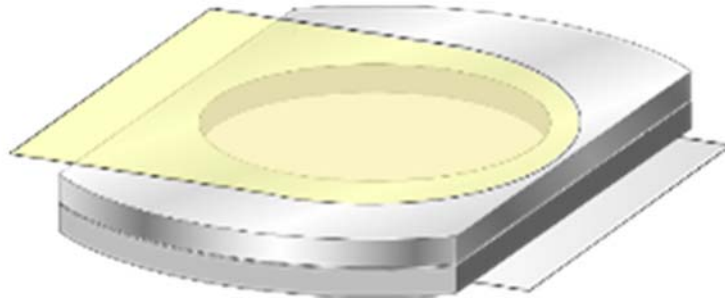
ここまで、鉄系 PEC の評価を行ったが、二つの課題が明らかになった。一つは、フィルファクターが低いこと、もう一つは暗電流が依然として無視できない大きさで存在していることである。ここでは、フィルファクターの改良を試みた。フィルファクターはセルの内部抵抗に大きく依存し、内部抵抗が小さくなればフィルファクターは向上すると考えられる。PEC においては、内部に水相と NB 相が存在するが、NB 相は支持電解質を含んでいるものの、その電気伝導性は低い。そこで、内部抵抗を低減するためには、セルを薄くし、電極と界面の距離を短くすることが有効であると考えられる。このような考えのもと、Figure 25 に示す新しいセル（以後、これまでのものを旧型セル、新しいセルを新型セルと呼ぶ）を設計した。セルは、厚さ 2 mm、 $\phi 70$ mm の円盤の 2 方を垂直に切り取った形状をしたステンレス鋼製と塩化ビニル樹脂製の部分を持ち、それぞれを油相部と水相部とした。溶液相は $\phi 38$ mm の円盤状として、隔膜には疎水性ろ紙を用いた。油相側の電極には透過性導電膜 ITO を塗布した PET シート (SIGMA-ALDRICH Corporation, $60 \Omega/\text{sq}$) を、水相側の電極にはステンレス鋼板 (株式会社ニラコ、厚さ 1 mm) を成型し、使用した。セル、隔膜、電極は全て 2 種類の化学反応型接着剤 (Scotch, 住友スリーエム株式会社, アラルダイト, ニチバン株式会社) を部位ごとに使い分けながら接着した。溶液は、セルを組み立て接着した後、シリンジポンプを用いて注入した。

まず、旧型セルと同様に、新型セルが電池として機能するかを確認した。結果を Figure 26 に示す。図に示すように、新型セルは明確な起電力と光電流を示し、光電池として機能することが確かめられた。この時、電池の起電力は 901 mV、明電流の電気量は 1.4 C h^{-1} 、暗電流の電気量は 0.035 C h^{-1} であった。明電流における暗電流の割合は 2.5 % と最も低い結果となった。新型セルの起電力が旧型セルに対して低いのは、新型セルが光照射による電圧上昇後、時間経過につれて少しずつ電圧が低下傾向にあったことによると考えられる。この原因については不明であるが、新型セルを用いることで溶液量が小さくなったため、NB 相の $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ と水相の Fe^{3+} との液液界面における電子移動反応の効果が旧型セルに比べて顕著に現れたと考えられる。

新型セルの I - V 曲線を測定した結果を Figure 27 に示す。ここでは、新セルと旧セルを比較するため、

縦軸は電流ではなく、得られた電流を油相側の電極面積で割った短絡電流密度 [mA cm^{-2}] を用いた。結果の通り、新型セルは旧型セルに比べ、短絡電流密度が小さくなった。この理由としては、旧型セルの両相に使用している白金メッシュに比べ、新型セルの油相側の ITO 蒸着 PET 樹脂電極およびステンレス鋼製電極の抵抗値が高いことにあると考えられる。そのため、電極材料を改良することで、短絡電流密度を増加させることができると予想されるが、光透過性を持ちながら抵抗の低い電極材料が見つかっておらず、今後の課題である。Table 2 に新旧セルでの出力特性の比較を示す。新型セルの I - V 曲線は旧型よりも矩形に近くなった。それにより、意図したように、セルが薄くなったことによりフィルファクターが 42% に改善した。電流密度や起電力など、旧型セルよりも低くなった特性もあるが、これはセルの構造や材料に由来するため、改善が可能であると考えられる。ここでは、セルの薄型化によって、フィルファクターを向上することができた。

A



B

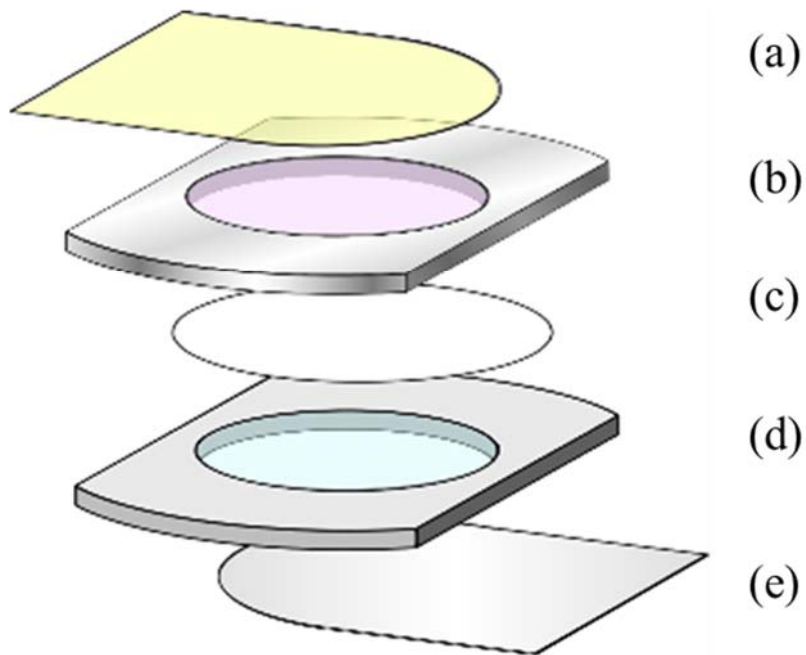


Figure 25. PEC の新型実験セル. A : 新型 PEC セルの組立図, B : 新型 PEC セルの分解図 (a) ITO 付き PET フィルム, (b) ステンレス鋼板 (SUS304), (c) 隔膜 (疎水性ろ紙), (d) 塩化ビニル樹脂, (e) ステンレス鋼板 (SUS304)。図中(b)が NB 相, (d)が水相となる。

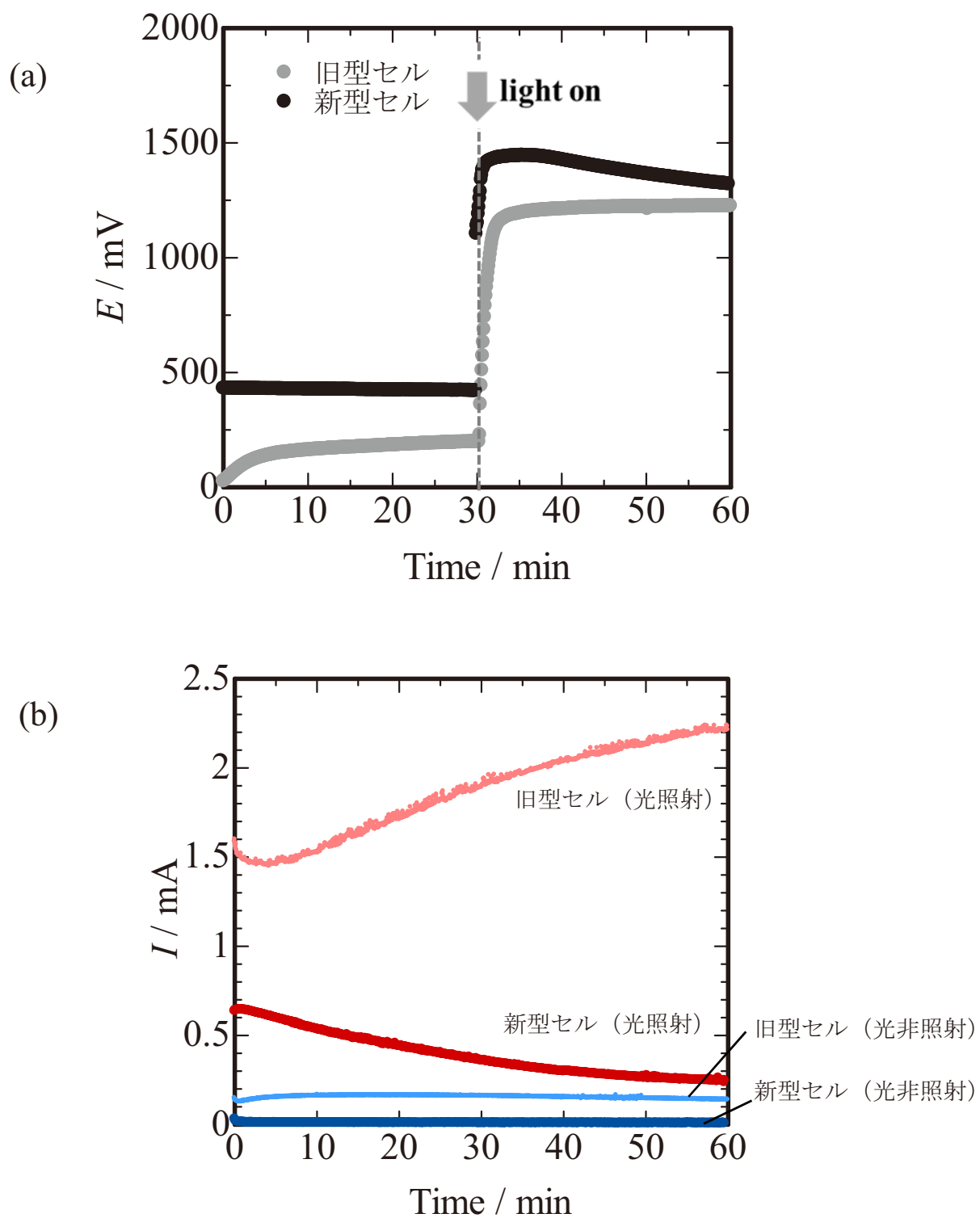


Figure 26. 新型セルと旧型セルの比較. (a)電圧応答, (b)電流応答

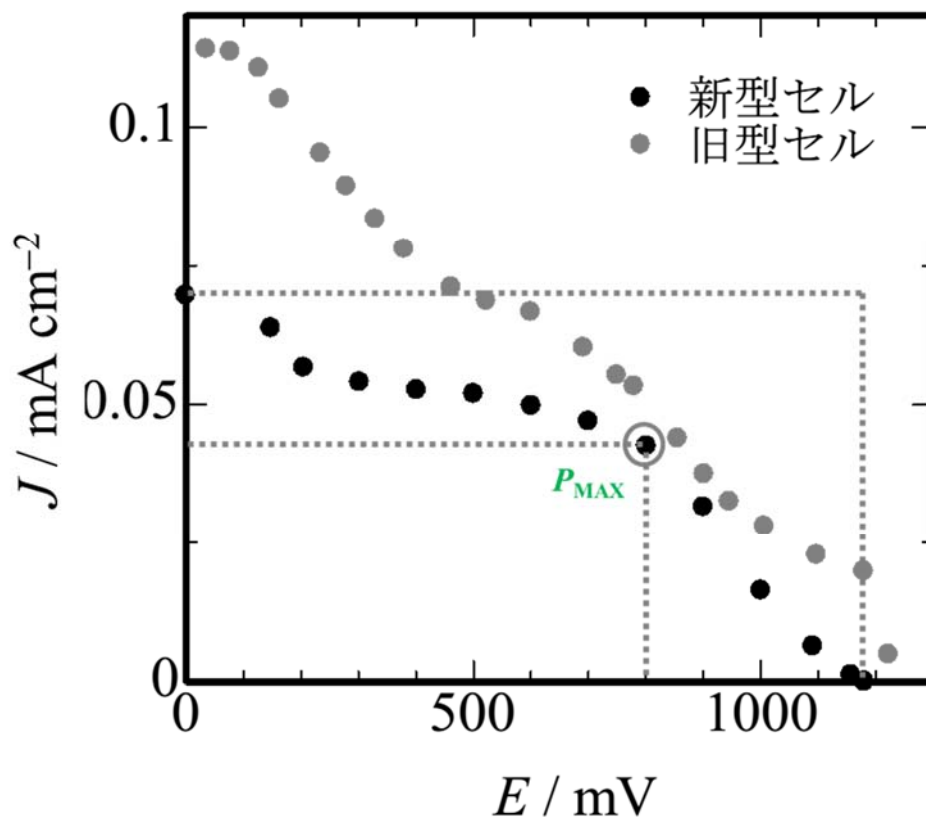


Figure 27. 新旧セルの I - V 曲線. 水相には 50 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 M H_2SO_4 , 1 M HClO_4 を含む。NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO_4 を含む。

Table 2. 新旧セルの出力特性

	新型セル	旧型セル
$V_{\text{OC}} / \text{mV}$	1180	1220
$J_{\text{SC}} / \text{mA cm}^{-2}$	0.07	0.11
$FF / \%$	42	30
$\eta / \%$	0.13	0.23

2.4.9 PEC の改良：暗電流のさらなる低減

フィルファクターの向上以外の課題として、暗電流の存在がある。暗電流を小さくするためには、 Fe^{3+} を用いた現状の系よりもさらに低い酸化還元電位をもつ酸化還元対を選択する必要がある。2.4.3 項におけるヨウ素の場合と同様に、 Fe^{3+} 溶液に鉄 (II) イオン Fe^{2+} を共存させ、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比を大きくすれば、酸化還元電位を下げる事が可能である。次式に示すように、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比が 10 倍変化すれば、 25°C では 59 mV の起電力の低下が予想される。

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (13)$$

各 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比における暗電流の変化を Figure 28 に示す。なお、ここでは Fe^{2+} 濃度との差を大きくするため、 Fe^{3+} 濃度を 10 mM に固定した。Figure 28 に示すように、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比が小さくなるにしたがい、暗電流は減少し、比が 0.1 以上では暗電流がほとんど観測されなくなった。各 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比の実験における起電力および流れた電気量を Table 3 に示す。結果のように、 Fe^{2+} 濃度が高いと、暗電流が非常に小さくなった。PEC の起電力は NB 相中での $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}^{\bullet-}$ の酸化還元電位と、水相中での $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元電位の差である。 C_{60} の濃度は一定であるため、起電力は $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元電位の低下にともなって低下すると考えられる。Nernst の式にしたがえば、その傾きは $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比が 10 倍変化すれば、 25°C では 59 mV の起電力の低下が予想されるが、結果は Fe^{2+} の共存により起電力が大きく低下した後は、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比を変化させても大きな変化は見られなかった。この原因は現在のところ不明であるが、イオン強度の増大による活量の低下や Fe^{2+} と硫酸イオンとの錯形成が考えられる。なお、起電力の低下に対応して、予想通り光電流も低下した。

このように、PEC において、暗電流は、水相の酸化還元電位の調整により減少させることができる。酸化還元電位の調整には、酸化体と還元体の濃度比を変化させるほか、酸化剤として作用する金属イオンに対して錯形成能力をもつ錯化剤を添加する方法も考えられる。錯化剤としてクエン酸を用いれば、酸化還元対の式量電位は $-0.33 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ まで低下する⁴⁸。Figure 29 に、 Fe^{3+} 濃度を 100 mM に保ったまま、錯化剤としてクエン酸を共存させた場合の電流応答を示す。結果のように、クエン酸の添加によって、暗電流が大きく低下し、ほとんど観測されなくなった。暗電流の電気量は、 0.99 から 0.04 C h^{-1} と

なった。なおこのとき、光電流の電気量は、 Fe^{3+} のみのときとほぼ同様の 8.0 C h^{-1} であった。錯化剤を添加することで、酸化剤濃度を維持し、光電流を低下せずに暗電流を低下させることが可能であった。

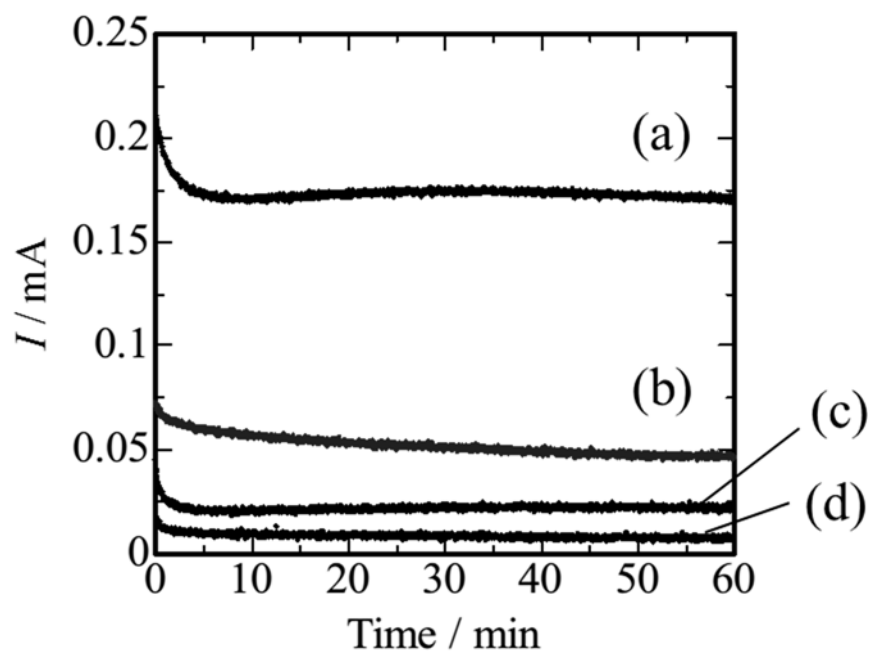


Figure 28. $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比を変化させたときの光非照射下の電流. 水相の Fe^{3+} 濃度を 10 mM に固定し, Fe^{2+} 濃度を(a)0 mM, (b)10 mM, (c)100 mM, (d)1000 mM と変化させた. その他, 水相には 1 M H_2SO_4 , 1 M HClO_4 を含む. NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO₄ を含む。

Table 3. $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比を変化させたときの起電力および電気量

$[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$		0 / 1	1 / 1	10 / 1	100 / 1
$E_{\text{emf}} / \text{mV}$		918	780	788	775
$Q / \text{C h}^{-1}$	Q_{total}	6.71	3.99	4.17	4.20
	Q_{dark}	0.62	0.19	0.08	0.02
	Q_{net}	6.08	3.80	4.09	4.18
	$Q_{\text{dark}} / Q_{\text{total}}$	9.3%	4.7%	1.9%	0.5%

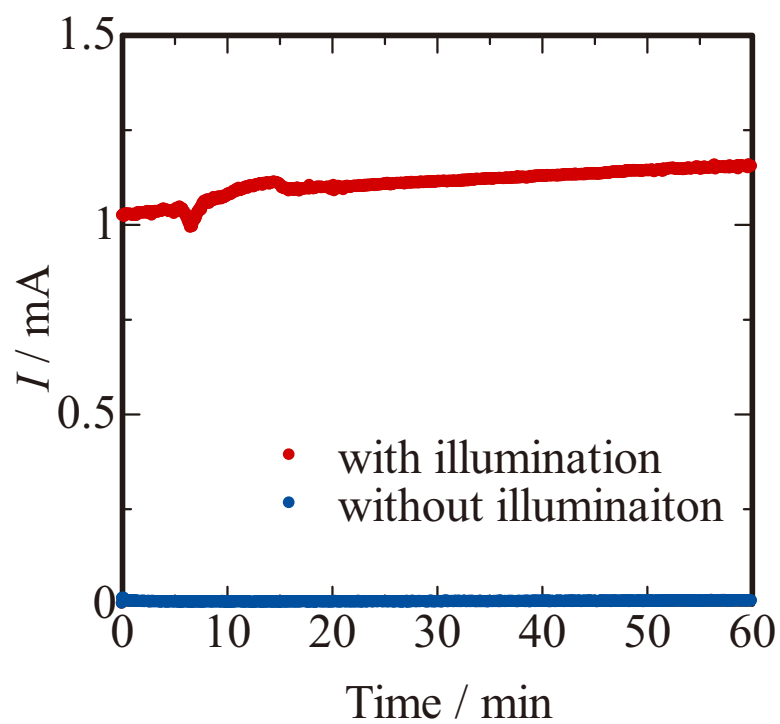


Figure 29. クエン酸を含む鉄系 PEC の電流応答. 水相には 100 mM Fe^{3+} , 100 mM クエン酸ナトリウム, 1 M H_2SO_4 , 1 M HClO_4 を含む。NB 相には 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TBAClO_4 を含む。

2.5 結論

ニトロベンゼン (NB) 相中のフラーレンアニオンラジカルの酸化をアノード反応、水相の酸化剤の還元反応をカソード反応とする光電気化学蓄電池 (PEC) を提案した。光を照射すると電流値の増大が見られ、光電流を発生したことから、PEC には光による発電の機能があることが示された。また、光の照射を止めても、電流が直ぐに減衰しなかったことから、PEC に蓄電機能があることが示された。PEC においては、電流は光により励起されたフラーレン (C_{60}) がテトラフェニルポーレート (TPB^-) より電子を供与されて生成した $C_{60}^{\bullet-}$ の形で NB 相に貯蔵されることが考えられる。以上のことから、PEC は発電と蓄電を兼ね揃えた光電池デバイスであると言える。

NB 相中の TPB^- と水相の酸化剤との反応により、光照射をしなくても暗電流が生成することが分かったが、水相の酸化剤の酸化還元電位を低くすることで暗電流を小さくできることが確認された。特に、錯化剤を共存させることにより、光電流を低下させることなく暗電流をなくすことができた。太陽電池の特性を評価する上で重要な特性であるフィルファクターは、セルを薄型することにより向上することを示した。起電力や電流値などは逆に低下したが、セルの構造や材料を変化させることで、改善が可能であると思われる。

ここでは、PEC の原理を示してその評価を行い、特性改善の方向を示すための基本的な検討を行った。今後、実用的な光電池を目指すためには、電流値の増大が不可欠である。そのためには、 C_{60} および酸化剤濃度の増加や電極面積、界面面積の増大など、電池の構造の改良が必要である。また、Figure 30 に示すように、現在の PEC では、電子供与体である TPB^- は犠牲試薬であり、 C_{60} に電子を与えると不可逆的に分解する。今後、PEC の二次電池化を考えると、可逆的な電子供与体の探索が不可欠である。

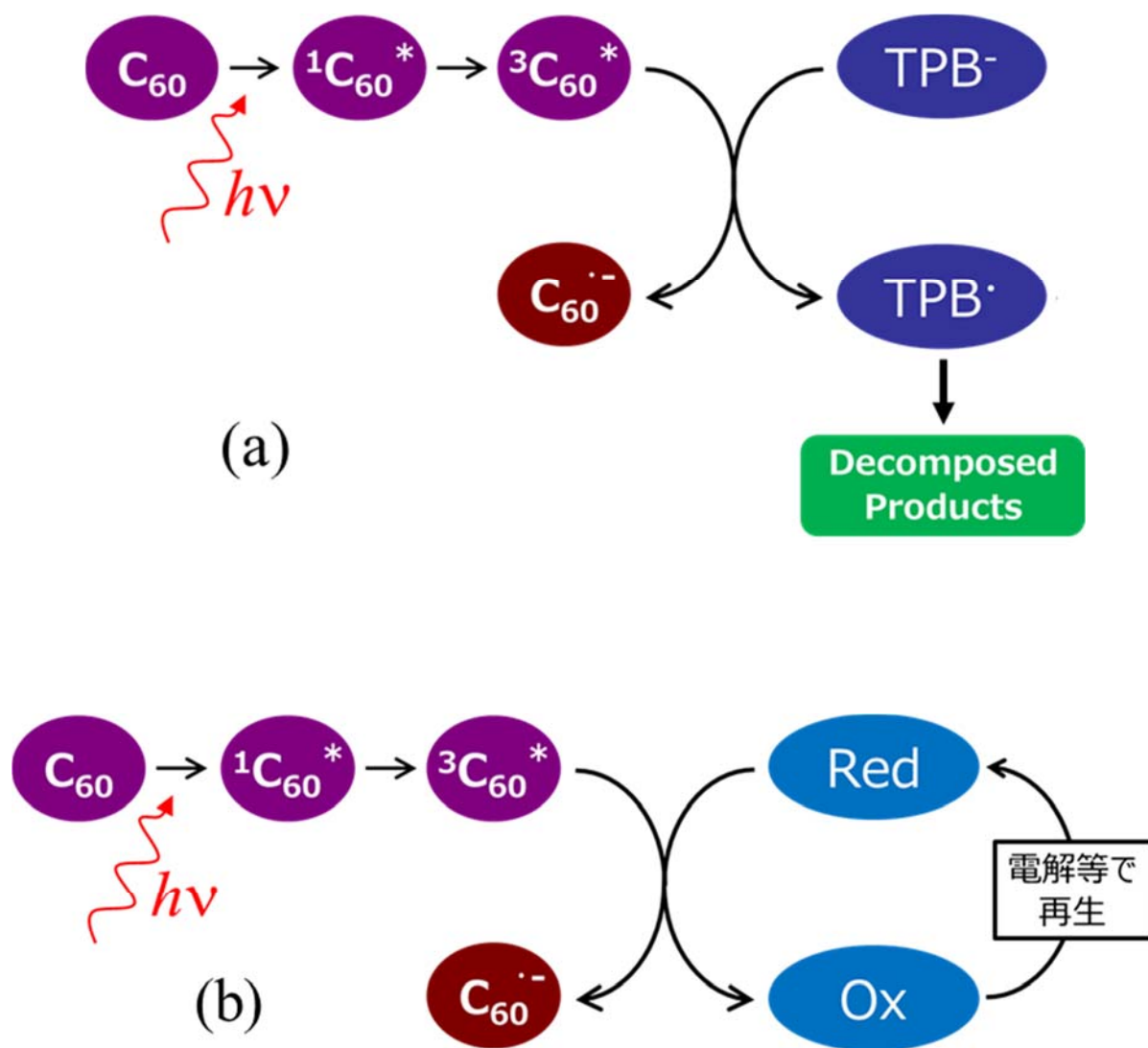


Figure 30. PEC におけるフラーレンアニオンラジカル生成スキーム. (a)現在の PEC, (b)2 次電池化の可能性。

3 液液界面におけるフラーレンの光誘起電子移動反応に関する研究

3.1 緒言

フラーレン (C_{60}) は, tetraphenylborate (TPB^-) の塩を含む極性非水溶媒 (ニトロベンゼンやクロロベンゼンなど) 中において光照射されると, 一重項励起状態 ($^1C_{60}^*$) を経て三重項励起状態 ($^3C_{60}^*$) となり, TPB^- を酸化して自らは陰イオンラジカル ($C_{60}^{\bullet-}$) を生成する。 $C_{60}^{\bullet-}$ は還元剤であるが, 酸素などの酸化剤と反応しない限り安定である。2 項においては, この性質を利用し, 発電と蓄電を同時に実現する光電池として, 光電気化学蓄電池 (photoelectrochemical condenser, PEC) を提案し, その開発と改良を行った。PEC は, 内部にニトロベンゼン (NB) と水 (W) の液液界面を有している。そのため, PEC の諸性能を高めるには, PEC 内部の液液界面で起こる様々な電気化学的現象を理解することが不可欠である。一方, 液液界面は, 化学的, 生物学的な系において重要な役割を果たしており, 液液界面のイオン移動 (IT) ^{72,73} や電子移動 (ET) ^{47,48} が多く研究されている。しかし, C_{60} の光化学反応を利用した ET の報告は少ない。 C_{60} および $C_{60}^{\bullet-}$ は非常に疎水的であるため, 液液界面のボルタンメトリーが可能な電位範囲では, 水相に移動しないものと考えられる。また, $C_{60}^{\bullet-}$ は強い還元剤であるため, 水相に酸化剤が存在すれば, 液液界面での ET 反応が期待できる。液液界面において, 白金電極により有機溶媒中で電気化学的に生成された $C_{60}^{\bullet-}$ と, 水中の酸素やフェリシアン化物イオン ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) との液液界面における ET を走査型電気化学顕微鏡 (scanning electrochemical microscopy, SECM) を用いて間接的に検出した例が報告されている ^{74,75}。本研究では, $C_{60}^{\bullet-}$ の界面での ET を液液界面のボルタンメトリーを用いて直接検出することを試み, 可視-近赤外吸収スペクトル測定を用いてこれを確認した。また, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ だけでなく, プロトン (H^+) も液液界面において $C_{60}^{\bullet-}$ と ET をし得ることを見出した。

3.2 実験

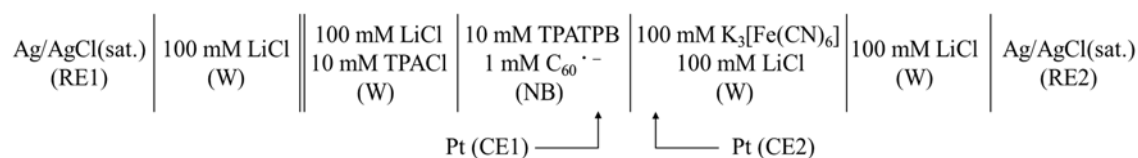
3.2.1 試薬

TPATPB は, tetrapentylammonium bromide (GR, Tokyokase) と sodium tetraphenylborate (Kalibor, Dojindo) から, Tetrapentylammonium (trihydroxy)phenylborate (TPAPhB(OH)₃) は, tetrapentylammonium chloride と sodium (trihydroxy)phenylborate からそれぞれ合成し, アセトンから再結晶した。フラーレン (Aldrich, 99.8 %) は, 超音波洗浄器を使用して NB に溶解し, 保存溶液とした。C₆₀ の保存溶液は暗所に保存した。その他の試薬は特級試薬をそのまま使用した。水溶液はすべてイオン交換水を用いて調製した。

3.2.2 液液界面のボルタンメトリー

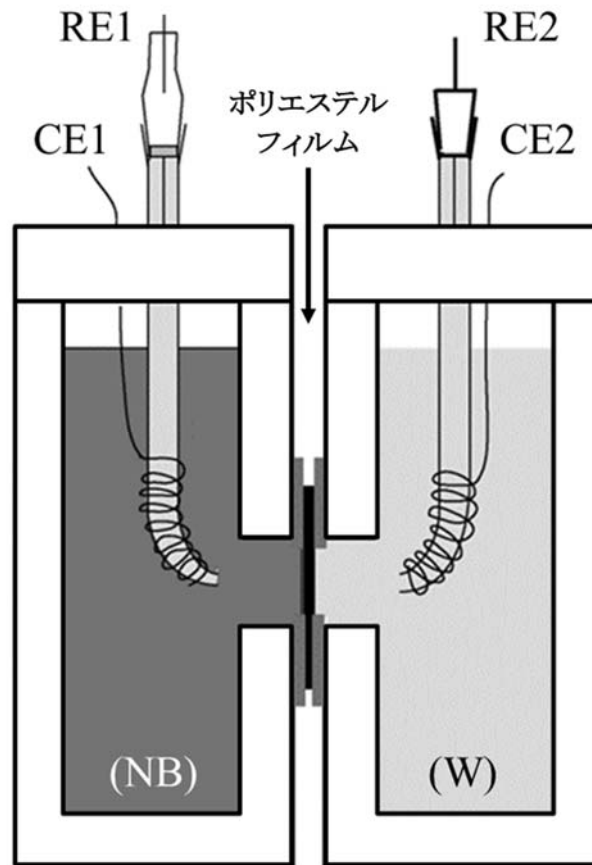
NB/W 界面におけるボルタンメトリーには, 四電極式のポテンショスタット (Hokuto, HA1010mM1A) を用いた。測定に用いたセル図を Figure 31 (a)に示す。セルはダイフロンで作製し, NB 相と水相が厚さ 16 μm のポリエステルフィルムで縦に隔たれた構造になっている。フィルムには Figure 31 (b)に示すように, 0.5 mm の間隔で直径 30 μm の孔が 120 個, レーザー加工 (Laserx Co., Ltd.) により開けられており⁷⁶, この孔の一つ一つが微小界面として作用する。なお, このフィルムによるマイクロ界面アレイを用いた場合, イオンの種類やセル構成によって異なるが, ボルタンメトリーにおいて 1 mM の一価のイオンが NB/W 界面を移動した場合に 0.1 μA 程度の限界電流が得られる。

下記に, ボルタンメトリーで用いた典型的な電気化学セル系を示す。

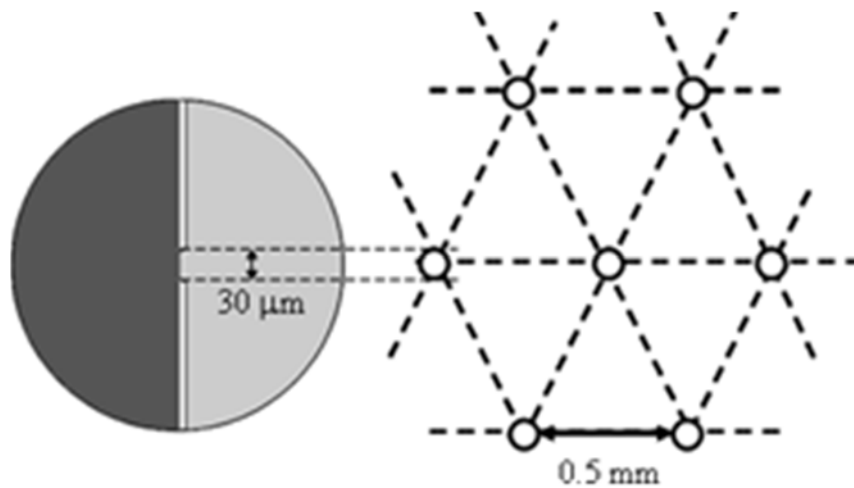


ここで, M = mol dm⁻³ を表す。10 mM の TPATPB と 1 mM の C₆₀^{•-}を含む NB 相と, 100 mM の K₃[Fe(CN)₆] と 100 mM の LiCl を含む水相との界面が注目する界面である。ボルタンメトリーにおいては, 調製した NB 溶液に対して事前に光照射し, 予め C₆₀^{•-}を生成させた溶液を使用した。C₆₀^{•-}を含むNB相の調製方法は以下の通りである。まず, 10 mM の TPATPB と 1 mM の C₆₀ を溶解した NB 溶液に対し, 3 h 以上 N₂ ガ

スを通すことで除酸素した。除酸素は、暗室内で行い、空気に触れないように市販の簡易型グローブボックス内で作業した。除酸素した後、キセノンランプ（Asahi Spectra Co., Ltd., LAX-C100, 2.2 項で使用した光源と同じ）を用いて、光照射を行った。 C_{60} と TPATPB を含む NB 溶液に対し、時間を変化させて光照射したときの、1088 nm における吸光度変化を Figure 32 に示す。この図からわかるように、 $C_{60}^{\bullet-}$ に特徴的な 1088 nm の吸収は 5 分以上でほとんど一定となり、これ以上の照射時間では、NB 溶液中の C_{60} はすべて $C_{60}^{\bullet-}$ へと変化すると考えられる。すべての C_{60} が確実に $C_{60}^{\bullet-}$ に変化した溶液を測定に用いるため、事前の光照射時間は 1 h とした。なお、NB 相のみならず、水相も N_2 ガスを用いて除酸素をしてから測定した。



(a)



(b)

Figure 31. (a) 液液界面ボルタンメトリーに使用したセル. RE1 および RE2 は参照電極 (銀／塩化銀電極), CE1 よび CE2 は対極 (白金線) を示す. (b) 界面の構造. 厚み $16\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムに $30\text{ }\mu\text{m}$ の孔が 120 個開けられており, 孔のそれぞれが微小界面となる. それぞれの孔の間隔は 0.5 mm である.

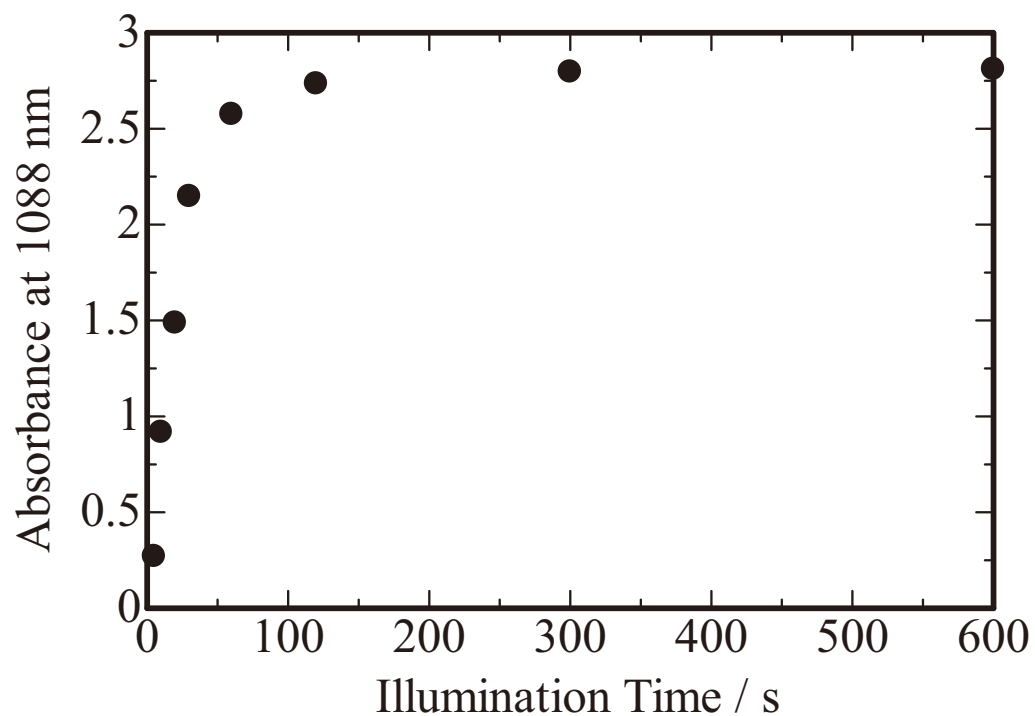


Figure 32. 光照射時間と $C_{60}^{\bullet-}$ に由来する 1088 nm における吸光度変化. NB 溶液は, 0.2 mM C_{60} と 10 mM の TPATPB を含む。

3.2.3 可視－近赤外吸収スペクトル測定

可視－近赤外吸収スペクトルの測定には、ダブルビーム型分光光度計（JASCO 製 V-670）を用いた。測定したすべての溶液は、N₂ ガスもしくは Ar ガスを 3 h 以上通気することによって除酸素した。吸収スペクトル測定する直前に、C₆₀^{•-}を含む NB 溶液と、LiCl と [Fe(CN)₆]³⁻，もしくは 100 mM Na₂SO₄ と H₂SO₄ を含む水溶液を各 2 ml ずつ混合して振り混ぜ、静置した後に各溶液について測定した。水溶液に対しては、液中に溶解した NB を取り除くために測定前にヘキサンとともに振り混ぜ、分離したのちに測定した。なお、混合は、空気との接触を遮断するために Ar ガスを充満させた簡易型グローブボックス中で行った。なお、2 項で用いた分光高度系とは装置が異なり、波長分解能が向上したことにより、ピーク位置が 2 項の結果とやや異なる値となった。

3.2.4 ¹¹B NMR スペクトル測定

¹¹B NMR の測定には、日本電子製 ECA500 を用いた。共鳴周波数 160.5 MHz，積算回数 100,000 回，外部標準物質として BF₃O(C₂H₄)₂ ($\delta = 0$ ppm) を用いた。溶媒には NB を用いた。石英製 NMR 試料管 ($\phi = 5$ mm) に、試料溶液約 600 μ L を入れて測定した。光は前述したキセノンランプを用いて試料管中の溶液に照射した。

3.2.5 ¹H NMR スペクトル測定

¹H NMR の測定には、日本電子製 ECA500 を用いた。積算回数 20 回，内部標準として tetramethylsilane (TMS, $\delta = 0$ ppm) を測定溶液に 0.03 % となるように加えた。溶媒は重水素化ニトロベンゼン (Sigma-Aldrich, 99.5 atom% D) を用いた。石英製 NMR 試料管 ($\phi = 5$ mm) に、試料溶液約 600 μ L を入れて測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 光反応によって生成した TPB⁻の分解物のイオン移動 (IT)

NB 相中の C₆₀^{•-}水相中の酸化剤との電子移動 (ET) をボルタンメトリーによって捉えることを目的としたが、水相に酸化剤を含まない場合においても電流が観測された。得られたボルタモグラムの Figure 33 に示す。図中(a)は NB 相中に C₆₀ を含む場合、(b)は NB 相中に C₆₀^{•-}を含む場合であり、ともに水相には支持電解質として LiCl を含むのみで酸化剤を含まない。この図からわかるように、水相に酸化剤を含まずとも、NB相に C₆₀^{•-}を含む場合には、電流増加が確認された。これは、C₆₀^{•-}を生成させるために行った事前の光照射によって生成した TPB⁻の分解物の IT であると考え検討を行った。なお、この系では、負側の最終放電は TPA⁺の、正側の最終放電は TPB⁻の、ともに NB 相から水相への IT である。Figure 34 に示すように、液液界面のボルタンメトリーにおける正の電流は、NB 相から水相への陰イオンの移動もしくは水相から NB 相への ET を示す。従って、電流の原因が TPB⁻の分解生成物であるとする、陰イオンの NB 相から水相への IT であると考えられる。

C₆₀ は、可視光によって励起され、¹C₆₀*を経て ³C₆₀*となる。³C₆₀*の寿命は 40 μs であり ¹C₆₀*の寿命である 1.3 ns に比較して長い¹⁴。そのために、三重項励起状態が関与する電子移動反応が起こりやすい。³C₆₀*は TPB⁻から電子をもらい、C₆₀^{•-}を生成すると同時に、テトラフェニルボーレートの中性ラジカル (TPB[•]) を生成する。反応式を下式に示す。



生成した TPB[•]は速やかに分解し、分解物を生成すると考えられる。ここでは、¹¹B NMR 測定によって、TPB⁻の分解物について検討した。Figure 35 に各 NB 溶液に対して測定した ¹¹B NMR スペクトルを示す。ここで、(a)の破線と実線は、10 mM TPATPB と 1 mM C₆₀ を含む NB 溶液に対し、キセノンランプにより可視光を 12 h 照射した前後のスペクトルを示す (破線：照射前、実線：照射後)。(a)の破線における -6 ppm のピークは、TPB⁻に由来するピークである。(a)の実線のように、光照射後は、TPB⁻のピークは完全に消失した。ピークが消失したことは、TPB⁻が C₆₀ との光反応によって、消失したことを示す。この実験においては、溶液の除酸素は行わず、長時間の光照射を行った。そのた

め、生成した $C_{60}^{\cdot-}$ は、溶液中もしくは大気中の酸素によって酸化され C_{60} へと戻り、光照射が継続している間は、 C_{60} は励起され TPB^- と反応して $C_{60}^{\cdot-}$ を生成し、酸素によって酸化され C_{60} に戻るサイクルが、 TPB^- が完全に消失するまで続いたと予想される。このために、光照射後のスペクトルには、 TPB^- のピークが現れなかったと考えられる。光照射後のスペクトルである(a)の実線には、5 ppm 周辺にブロードなピーク、30 ppm には頂点が割れたピークが観測された。このことは、ホウ素原子を含む化合物が少なくとも二種類新たに生成したことを示している。これらのピークの同定のため、種々ホウ素化合物について NB 溶液中の ^{11}B NMR 測定を行った。Figure 35 (b)に 5 mM (trihydroxy)phenylborate ($[TPAPhB(OH)_3]^-$) を溶解した NB 溶液、(c)に 1 mM phenylboronic acid ($[PhB(OH)_2]$) を溶解した NB 溶液の測定結果を示す。図のように、 $[PhB(OH)_3]^-$ は 6 ppm に、 $[PhB(OH)_2]$ は 29 ppm にピークを示した。それぞれの化学シフト値は、(a) 中のピークの化学シフト値によく一致しており、 C_{60} と反応後の TPB^- 分解物として、少なくとも $[PhB(OH)_3]^-$ と $[PhB(OH)_2]$ があるとわかる。Wilkey²⁸ ら、Williams²⁹ ら、および Samec ら⁵¹ によって、 TPB^- の光反応の分解生成物として、biphenyl および diphenylborinate ($[Ph_2BO]^-$) が提案されている。実際に、光照射後の NB 溶液の 1H NMR を測定したところ、biphenyl の存在が確認された。しかし、 $[Ph_2BO]^-$ については単体のサンプルを合成することができず、NMR による存在の確認を行うことはできなかった。同様に、他に存在が疑われる(dihydroxy)diphenylborate ($[Ph_2B(OH)_2]^-$) についても測定を行うことができなかった。(各ホウ素化合物の構造を Figure 36 に示す。)

^{11}B NMR の結果にもとづき、 TPB^- の分解物と $[PhB(OH)_3]^-$ について NB/W 界面のイオン移動ボルタメトリーを測定した。結果を Figure 37 に示す。図中(a)は、NB 相に $[PhB(OH)_3]^-$ を溶解させた場合、図中(b), (c), (d)は TPB^- 分解物を含む NB 溶液の液液界面のボルタモグラムである。分解物のボルタモグラムは、 TPB^- を含む溶液にそれぞれ(a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h 光照射してから測定を行った。なお、この実験においては、光照射に 30 mW の出力を持つ波長 532 nm のダイオード励起固体レーザー (LightVision Technologies, JST-30A) を使用し、ボルタモグラムは、NB 溶液を 10 mM TPATPB としたボルタモグラムを用いてブランク補正を行った。分解物のボルタモグラムには、それぞれ 15, 100,

400 mV に三つの正の波が見られ、波は照射時間が増えるに従って大きくなった。これらの結果は、分解物は陰イオンであり、 C_{60} と TPB^- の光反応が進行にすると従って増加していることを示している。一方、 $[PhB(OH)_3]^-$ のボルタモグラムには、測定した電位範囲全体で、ほとんど一定の正の電流が観測された。この電流は $[PhB(OH)_3]^-$ の NB 相から水相への IT であることが明らかである。これらの結果より、 $[PhB(OH)_3]^-$ は分解物のうちの一つではあるが、分解物としては他の構造を持つ陰イオンも存在していることが示唆される。その陰イオンは、恐らく $[Ph_2B(OH)_2]^-$ や $[Ph_2BO]^-$ であると考えられ、これらの物質が、Figure 35(a)の実線で示された ^{11}B NMR の 5 ppm 付近のピークの割れに相当すると予想される。以上の結果から、 C_{60} と TPB^- を含む NB 溶液に対してキセノンランプで光照射した場合、 $C_{60}^{\bullet-}$ のみならず TPB^- の分解物が生成し、その分解物の陰イオンが NB/W 界面を移動すると結論づけた。

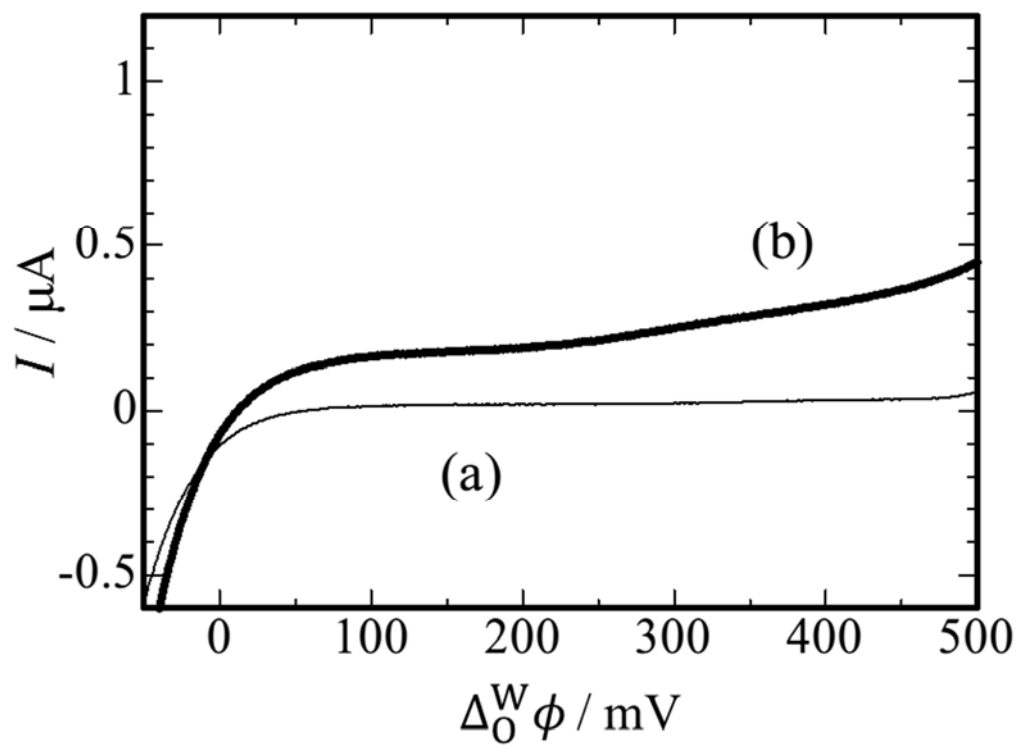


Figure 33. 水相に酸化剤を含まない場合の液液界面のボルタンメトリー. (a) NB 相に 1 mM C_{60} と 10 mM TPATPB を含む場合, (b) NB 相に 1 mM $C_{60}^{\bullet-}$ と 10 mM TPATPB を含む場合。水相には, 100 mM LiCl を含む。電位走査速度は 5 mV/s とした。

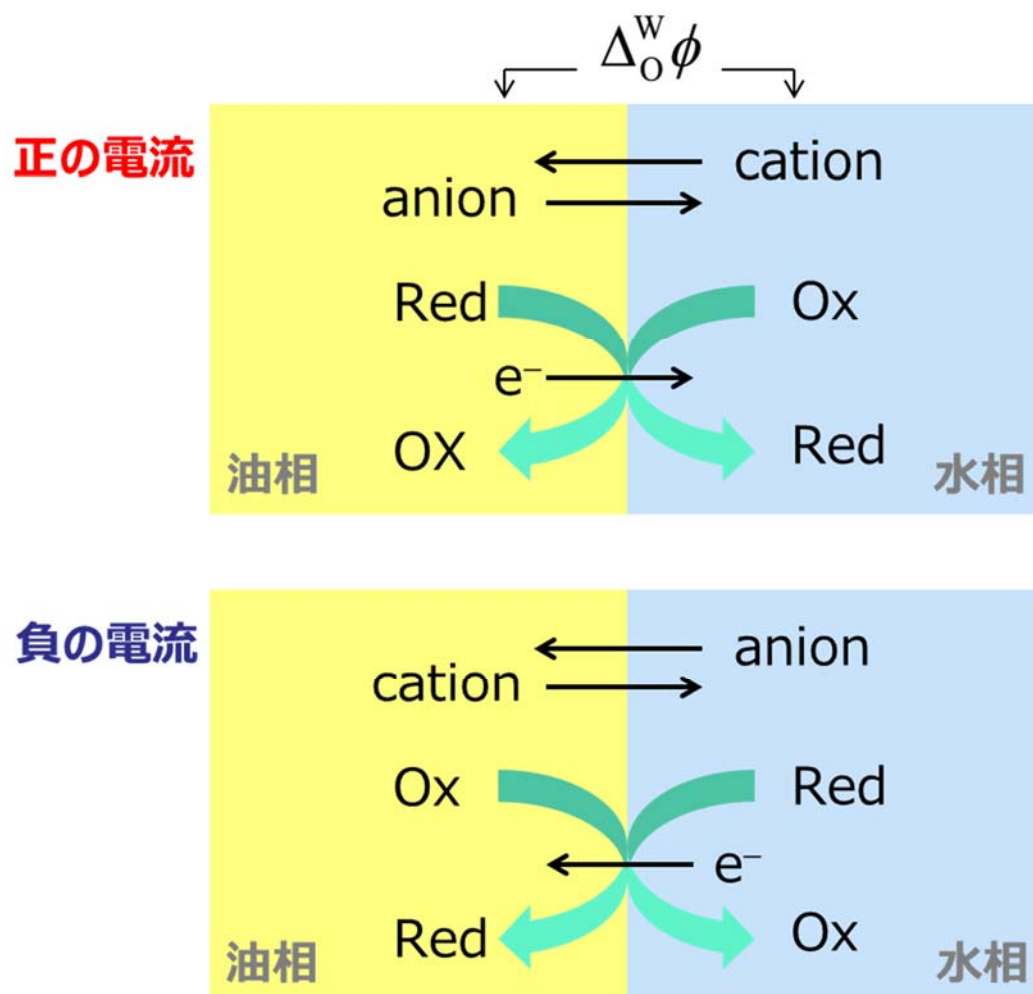


Figure 34. 液液界面のボルタンメトリーにおける電流の定義

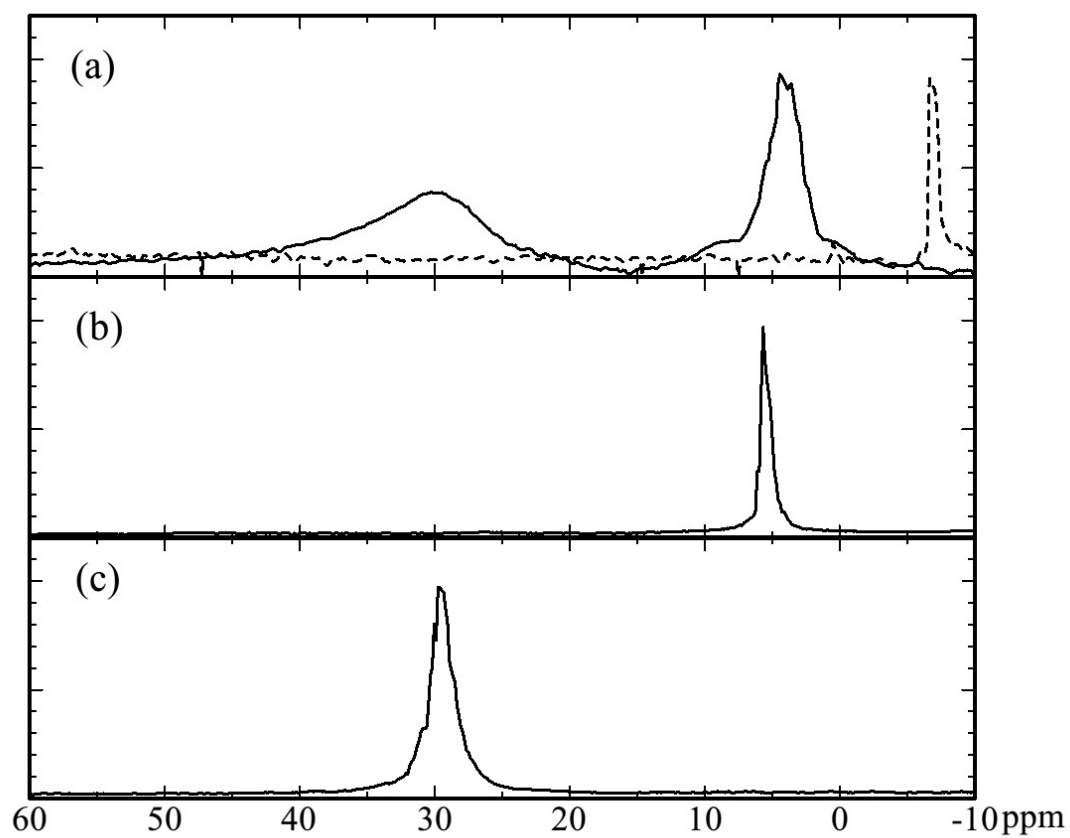
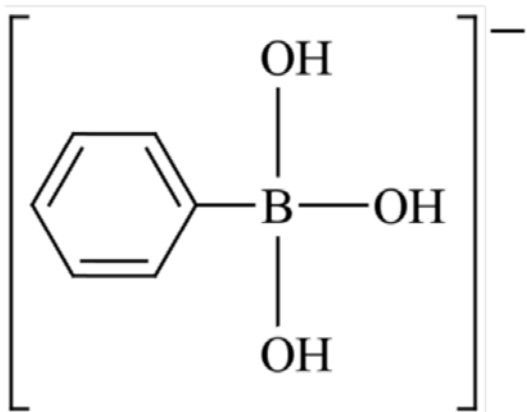
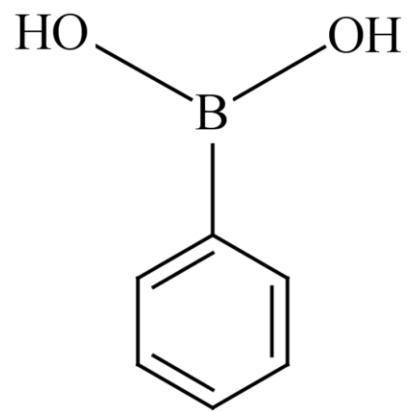


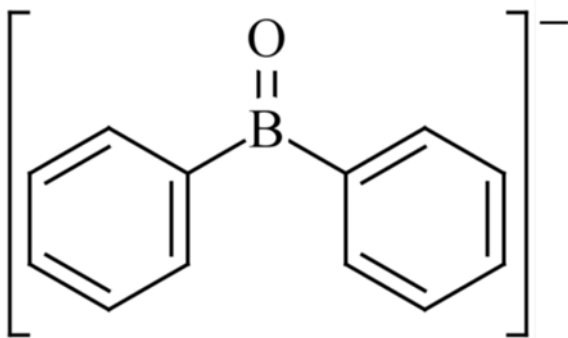
Figure 35. NB 溶液の ^{11}B NMR スペクトル. (a) 10 mM TPATPB と 1 mM C_{60} を含む NB 溶液に、可視光を 12 h 照射した場合（実線）と 10 mM TPATPB の NB 溶液（破線），(b) 5 mM TPAPhB(OH) $_3$ の NB 溶液，(c) 1 mM PhB(OH) $_2$ の NB 溶液。



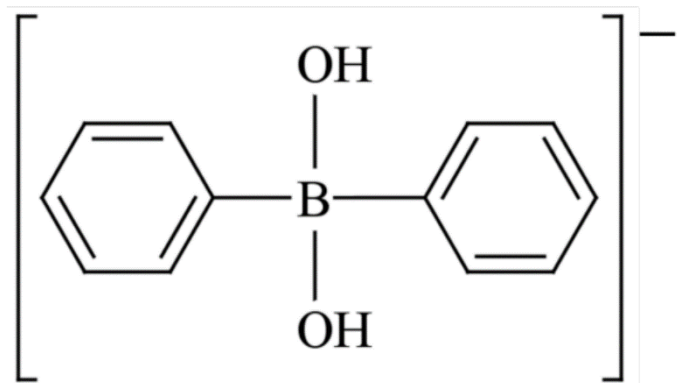
$[\text{PhB}(\text{OH})_3]^-$



$[\text{PhB}(\text{OH})_2]$



$[\text{Ph}_2\text{BO}]^-$



$[\text{Ph}_2\text{B}(\text{OH})_2]^-$

Figure 36. 各ホウ素化合物の構造.

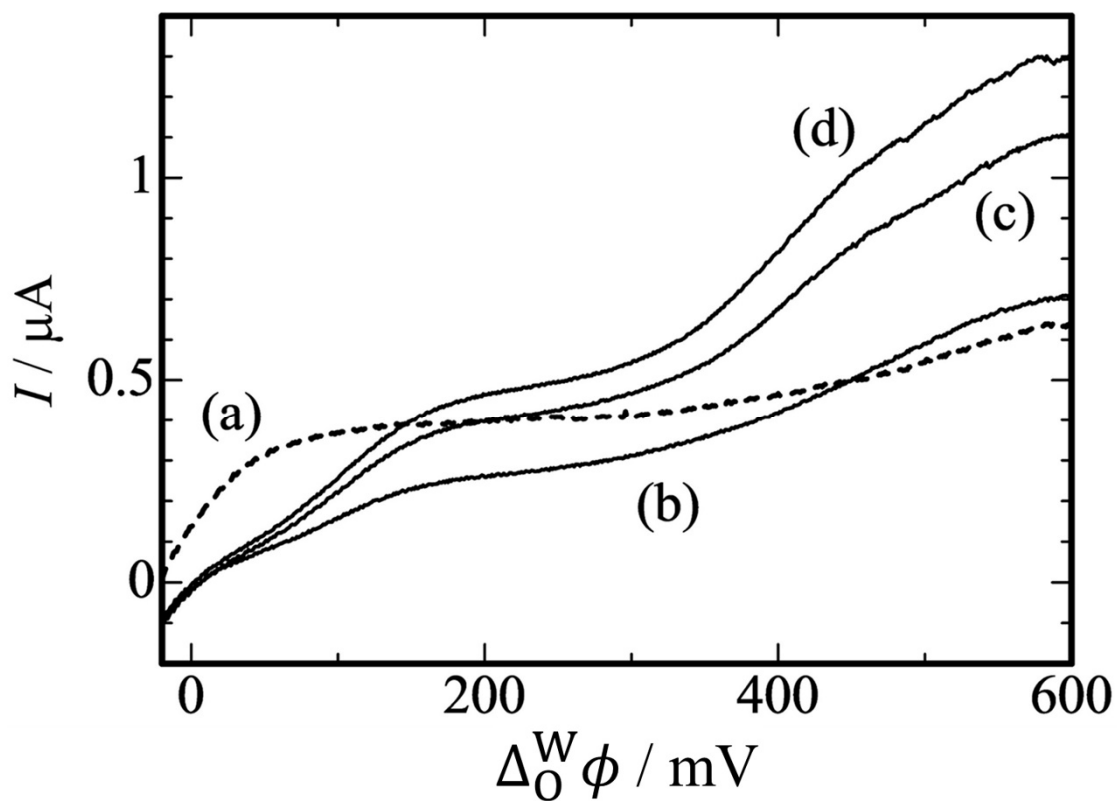


Figure 37. NB/W 界面のボルタモグラム. 破線(a)は NB 相に 4 mM $[\text{PhB}(\text{OH})_3]^-$ を含む場合, 実線は TPB $^-$ を含む NB 溶液の照射時間を変化した場合 (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h. 電位走査速度は, 5mV/s とした。

3.3.2 NB 相中の $C_{60}^{\bullet-}$ から水相中の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ への電子移動 (ET)

Figure 38 に水相の酸化剤として $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を用いたときの液液界面のボルタモグラムを示す。(a)は、NB 相に $C_{60}^{\bullet-}$ ではなく C_{60} と TPATPB を含み水相に $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含む場合、(b)は NB 相に $C_{60}^{\bullet-}$ と TPATPB を含み水相には $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含まない場合、(c)は NB 相に $C_{60}^{\bullet-}$ と TPATPB を含み水相に $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含む場合のボルタモグラムである。(b)における負側の最終放電は、 TPA^+ の NB 相から水相へのイオン移動 (IT) であり、(a)および(c)の負側の最終放電は、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の水相から NB 相への IT である。逆に、(a)および(c)の正側の最終放電は、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 由来の K^+ 水相から NB 相への IT、(b)の正側の最終放電は、 TPB^- の NB 相から水相への IT である。水相に含まれる Li^+ は親水性が高いため、測定に用いた電位範囲では界面を移動しない。また、 $C_{60}^{\bullet-}$ も非常に疎水的であり、水相への IT は起きにくいと考えられる。実際、今まで $C_{60}^{\bullet-}$ の界面 IT は報告されていない。Figure 38 (b)を(a)と比較すると、0 から 350 mV 付近に正の電流が見られる。これは前述のように、電流は TPB^- が C_{60} と光反応した際に生成した分解生成物の IT と考えられる。

Figure 38 (c)を(b)と比較すると、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ が含まれることにより、50 から 400 mV の領域で、電流増加が観測された。この電流増加が下式に示す NB 相中の $C_{60}^{\bullet-}$ から水相中の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ への ET に起因すると考えられる。



NB 相中の $C_{60}/C_{60}^{\bullet-}$ の標準電極電位は $-0.92 \text{ V vs. } Fc^+/Fc$ と見積もられるのに対し⁶⁶、水相中の $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ の標準電極電位は $-0.17 \text{ V vs. } Fc^+/Fc$ であり、ET が起こりうる。加えて、200 から 300 mV の範囲で見られる定常的な電流の増加分は、約 $0.12 \mu A$ であり、本セルを使用した時に得られる一電子の ET として妥当な値である。

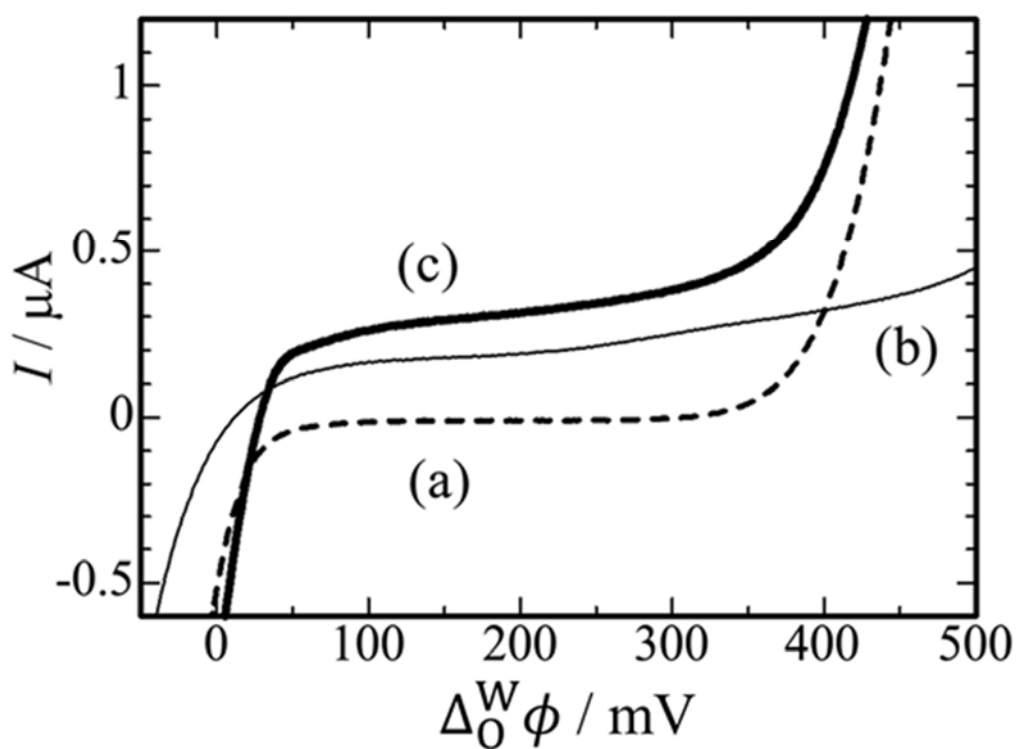


Figure 38. 水相の酸化剤として $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を用いたときの液液界面のボルタモグラム. (a) NB 相に C_{60} と TPATPB を含み水相に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む場合, (b) NB 相に $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ と TPATPB を含み水相には $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含まない場合, (c) NB 相に $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ と TPATPB を含む場合。NB 相には, 10 mM TPATPB と 1 mM C_{60} もしくは $\text{C}_{60}^{\cdot-}$, 水相には 100 mM LiCl と 0 もしくは 100 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む。電位走査速度は 5 mV/s とした。

3.3.3 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を酸化剤としたときの可視－近赤外吸収スペクトル測定

前項において、ボルタモグラムで得られた電流増加が、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ へのETであることを確認するため、可視－近赤外吸収スペクトル測定を行った。0.2 mM の C_{60} と 10 mM の TPATPB を含む NB 溶液にキセノンランプを用いて 1 h の光照射を行い、すべての C_{60} を $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ に変化させた後に測定したスペクトルを Figure 39 に示す。(a)に示すように、スペクトルには、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ に特徴的な 940, 1015, 1043, 1088 nm 付近の 4 つの吸収帯が観測され、溶液中に $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ が存在することが確認される⁷⁷⁻⁷⁹。この NB 溶液を 100 mM の LiCl と 0.5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む水溶液と混合して振り混ぜると、(b)に示すように、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ に起因する四つの吸収帯が消失したため、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ が C_{60} になったことが確認された。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含まない水溶液を用いて同様の実験を行ったところ、元のスペクトル(a)とほとんど変わらないスペクトル(c)が得られ、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ がそのまま存在することが確認された。このため、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ によって酸化され、 C_{60} になったと結論づけられる。なお、スペクトルに見られる 1130 nm 付近の吸収は NB の C-H 伸縮振動の 3 倍音である。

混合後の水相は、ヘキサンと混合して溶解した NB を取り除いた後に、可視－近赤外吸収スペクトルを測定した。Figure 40 に示すように、混合前(a)に見られた 400 nm 付近の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ による吸収帯が、混合後(b)では減少しており、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の反応を裏付ける結果となった。NB 相中の C_{60} 濃度を 0.2 mM に固定し、水相中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 濃度を変化させ、混合後の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 濃度の減少量を測定した。Figure 41 にその結果を示す。結果からわかるように、初期の水相中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 濃度が増加するにつれて、混合後の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の減少量は増加した。減少量は、初期濃度が 0.4 mM を超えたところから、0.3 mM 程度の一定値を取った。 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の ET が 1:1 で進行しているとする、NB 中の C_{60} 濃度が 0.2 mM であるため、減少量も 0.2 mM となるはずであるが、結果はおおよそ 1:1.5 となった。この原因として、 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ だけでなく、NB 中に存在している TPB⁻の分解物と反応したためと考えている。

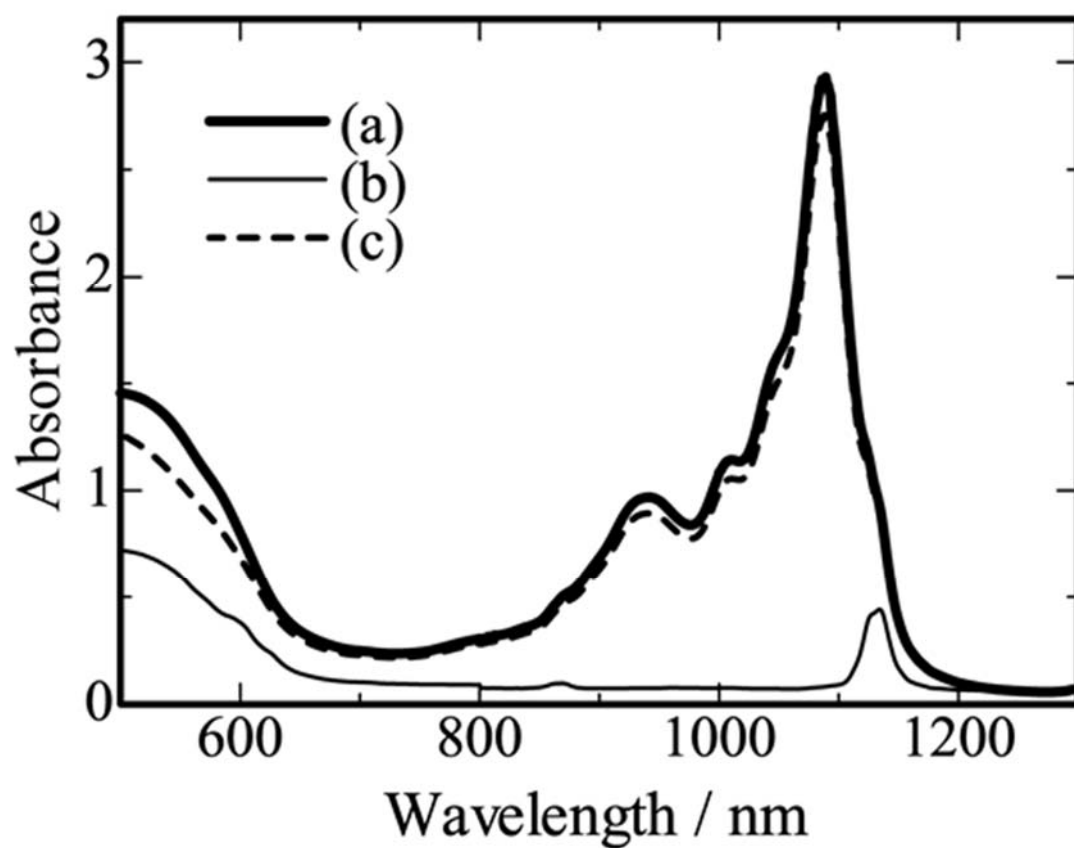


Figure 39. 0.2 mM $C_{60}^{\bullet-}$ および 10mM TPATPB を含む NB 溶液の可視－近赤外吸収スペクトル. (a) 混合前, (b) 100 mM LiCl および 0.5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ を含む水溶液と混合後, (c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含まず 100 mM LiCl のみを含む水溶液と混合後。

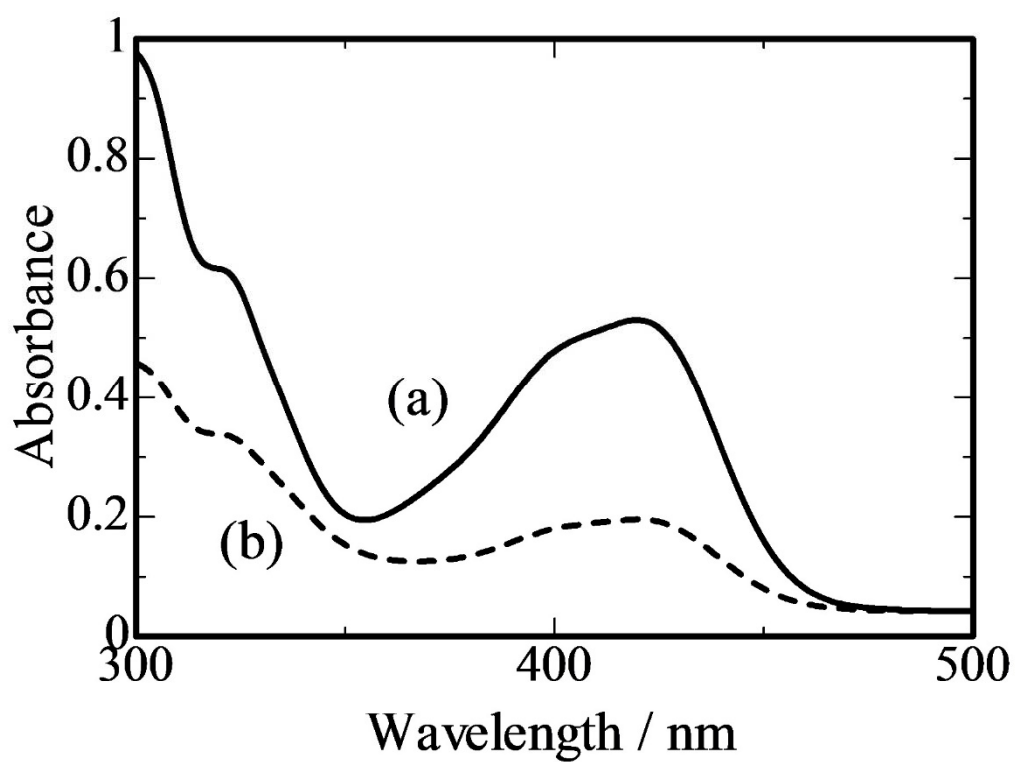


Figure 40. 100 mM LiCl および 0.5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む水溶液の可視吸収スペクトル. (a) 混合前, (b) 0.2 mM $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ と 10 mM TPATPB を含む NB 溶液と混合後。

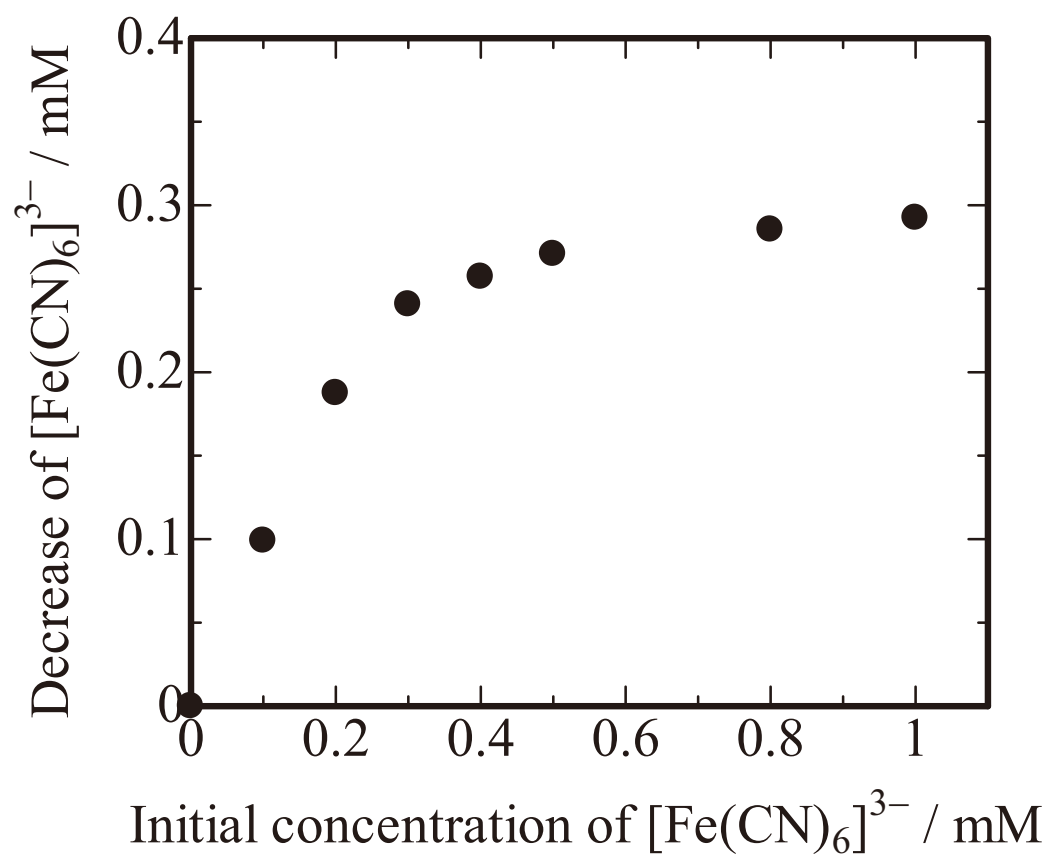


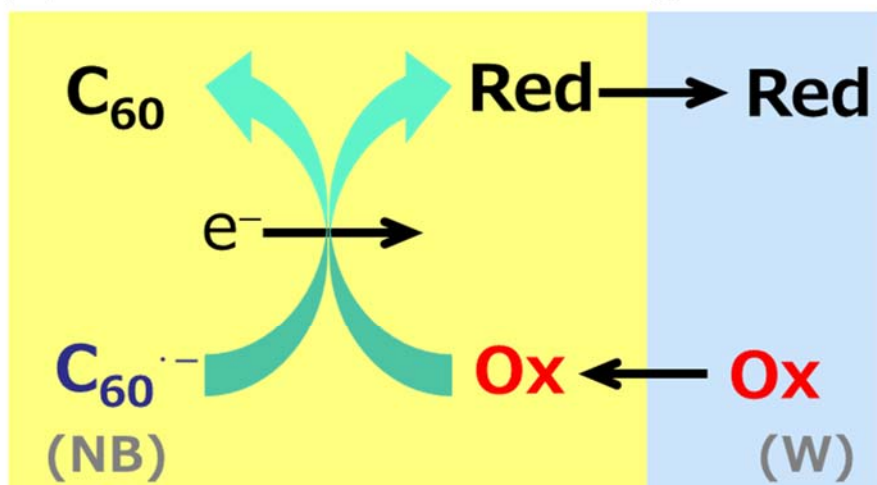
Figure 41. 水溶液中の初期 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 濃度に対する NB 溶液と混合後の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 濃度減少量. NB 溶液には 0.2 mM $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ と 10 mM TPATPB を含み, 水溶液には 100 mM LiCl と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む。

3.3.4 Electron conductor separating oil-water system (ECSOW 系) を用いた電子移動 (ET) の確認

前項までで、NB/W 界面において、NB 相中の $C_{60}^{\bullet-}$ から水相中の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ への ET が起こることが確認された。液液界面の ET では、Figure 42 に示す二種類の反応メカニズムが考えられる。一つは図中(a)に示すイオン移動過程であり、反応する酸化剤もしくは還元剤が他の相へ IT をしてから ET が起こるメカニズムである。また、もう一つは、(b)に示す各相に存在する酸化剤と還元剤が界面で ET が起こるメカニズムである。イオン移動メカニズムでは均一な、電子移動メカニズムでは不均一な ET が起こると言える。界面における ET 反応の有無を確認し、そのメカニズムを解析するための手法として、ECSOW 系 (Electron conductor separating oil-water system) による測定が提案されている⁸⁰。この方法では、二液の界面を直接に接するのではなく、間に導体を挟んでボルタンメトリーを行う。これにより、IT の寄与をなくし、ET のみを捉えることが可能となる。

Figure 31(b)の界面を白金板で仕切り、測定したボルタモグラムを Figure 43 に示す。NB 相中に $C_{60}^{\bullet-}$ を含まない場合 ((a)および(b)) は、水相の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の有無によらず電流はみられず、ET が起こっていないことがわかる。一方、NB 相中に $C_{60}^{\bullet-}$ を含む場合、水相に $[Fe(CN)_6]^{3-}$ が含まない場合(c)でも電流が観測されたが、含む場合(d)にはさらに大きな電流が観測された。この(c)と(d)の差分が $C_{60}^{\bullet-}$ から $[Fe(CN)_6]^{3-}$ への ET に相当すると考えられる。このことから、ET におけるメカニズム解明には至らないものの、 $C_{60}^{\bullet-}$ から $[Fe(CN)_6]^{3-}$ への ET が裏付けられ、これまでの結果を指示する。なお、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含まない場合でも見られた電流増加は、次項において議論する $C_{60}^{\bullet-}$ から水相の H^+ への ET に起因すると考えられる。

(a) イオン移動メカニズム (homogenous)



(b) 電子移動メカニズム (heterogeneous)

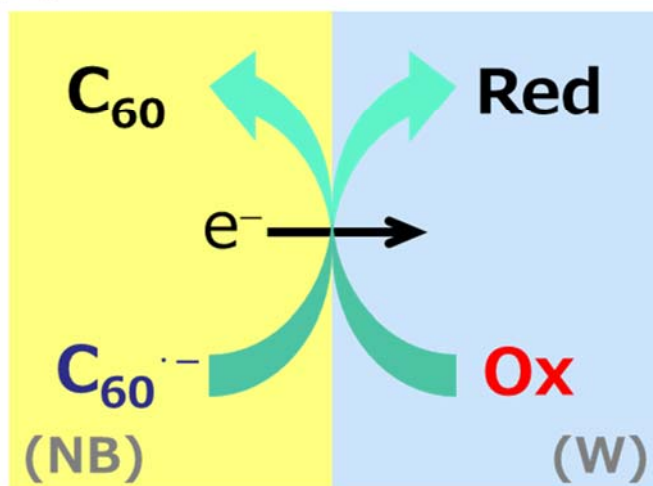


Figure 42. 液液界面の電子移動における二種類の反応メカニズム.

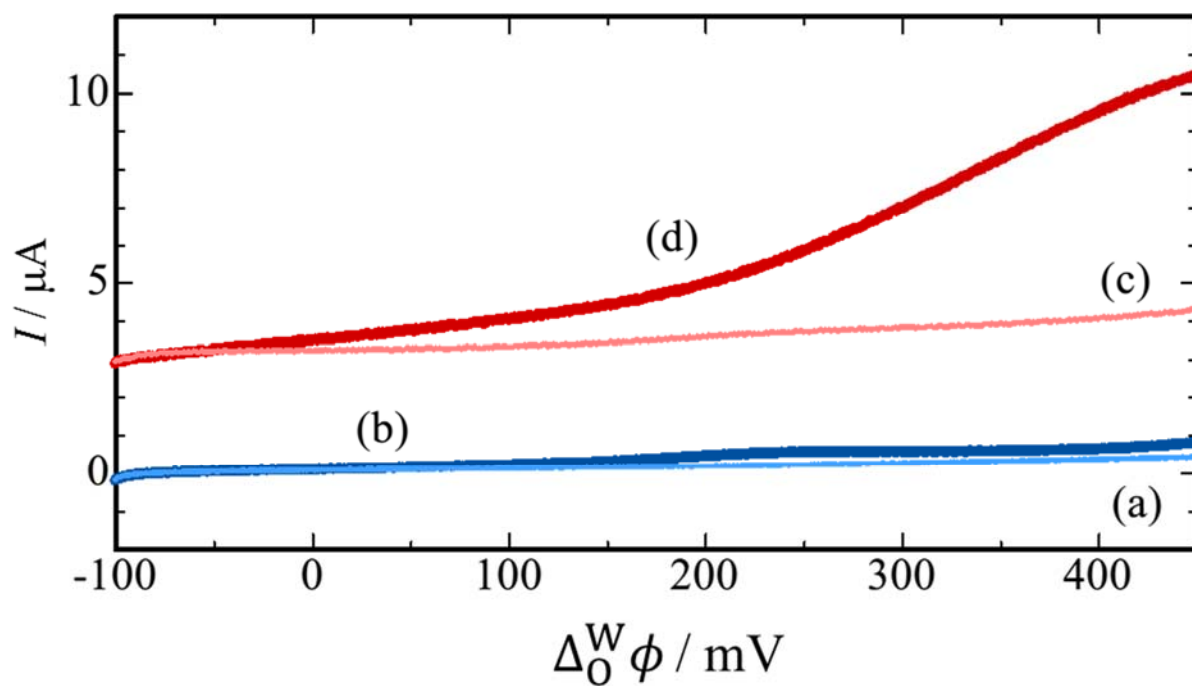


Figure 43. ECSOW 系による NB/W 界面のボルタモグラム。青線のボルタモグラムは NB 相に C_{60} を含み、(a)水相に $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含まない場合と (b)含む場合、赤線のボルタモグラムは NB 相に $C_{60}^{\bullet-}$ を含み、(c)水相に $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を含まない場合と (d)含む場合。

3.3.5 NB 相中の $C_{60}^{\bullet-}$ から水相中の H^+ への電子移動 (ET)

水相を硫酸溶液にした際の液液界面ボルタンメトリーを Figure 44 に示す。 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を酸化剤としたときと同様に、 H_2SO_4 を含まない場合でも光照射によって電流が観測されたが、 H_2SO_4 を含む場合は、さらに電流値が大きくなった。この増加分が、光照射によって NB 相に生成した $C_{60}^{\bullet-}$ と水相中の H^+ との ET によると考えられる。同様に、 $2H^+/H_2$ の標準電極電位も、 $-0.53\text{ V vs. }Fc^+/Fc$ に対して、 $C_{60}/C_{60}^{\bullet-}$ の標準電極電位は $-0.92\text{ V vs. }Fc^+/Fc$ でありその差は、十分大きく ET が起こりうる。Figure 45 に示すように、可視-近赤外吸収スペクトルにおいても、酸化剤を $[Fe(CN)_6]^{3-}$ とした時と同様に、光照射によって $C_{60}^{\bullet-}$ を生成させた NB 溶液と、 H_2SO_4 を含む水溶液を混合することで、 $C_{60}^{\bullet-}$ の吸収帯が消失したことから、界面での $C_{60}^{\bullet-}$ から H^+ への ET が起こっているものと考えられる。混合後の水溶液の pH を確認したところ、硫酸溶液を含む場合は初期が 3.21 に対して 3.41 へと低下した。このときの H^+ 濃度の減少量は 0.23 mM であり NB 溶液中 $C_{60}^{\bullet-}$ 濃度とである 0.2 mM とほぼ一致した。従って、反応は以下のとおりと考えられる。



式 16 の反応により H_2 の発生が予想される。混合する溶液量を大きくして、 H_2 ガスの検出を試みたが、現在のところ検出には至っていない。 H_2 ガスの検出には、ガスクロマトグラフィーやマススペクトル測定を用いて H_2 ガスの検出を検討中である。

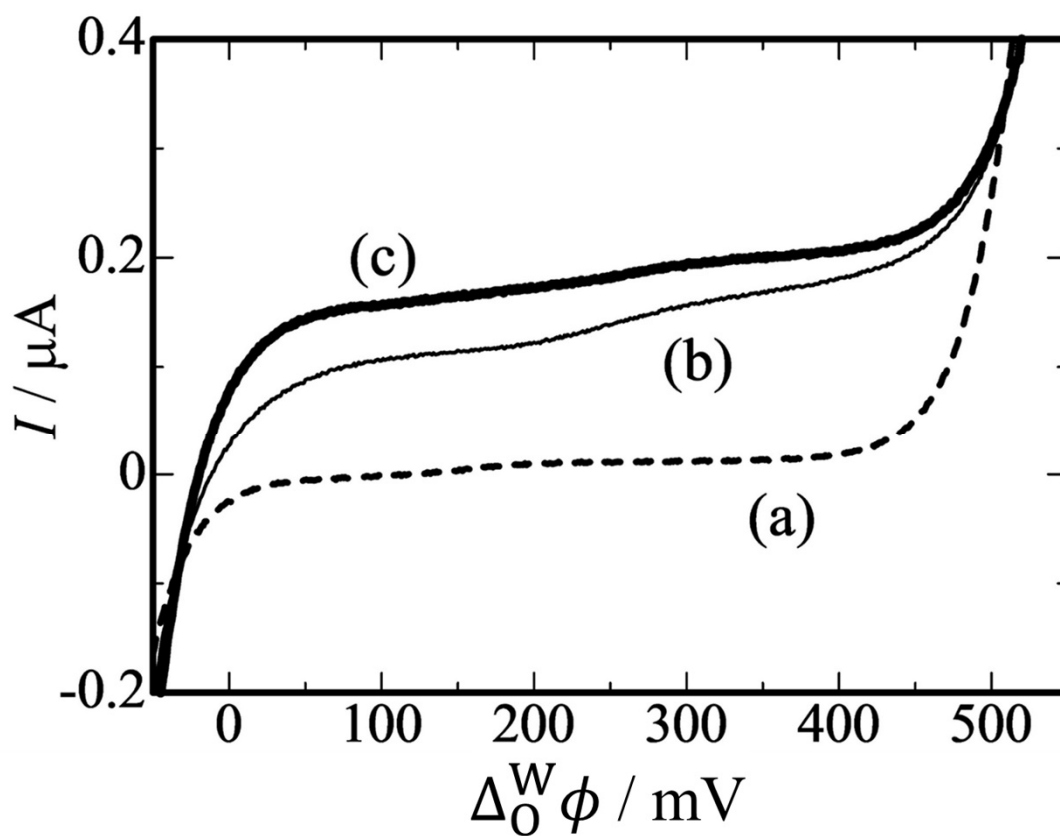


Figure 44. 水相の酸化剤として H^+ を用いたときの液液界面のボルタモグラム. (a) NB 相に C_{60} と TPATPB を含み水相に H_2SO_4 を含む場合, (b) NB 相に $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ と TPATPB を含み水相には H_2SO_4 を含まない場合, (c) NB 相に $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ と TPATPB を含み, 水相に H_2SO_4 を含む場合. NB 相には, 10 mM TPATPB と 1 mM C_{60} もしくは $\text{C}_{60}^{\bullet-}$, 水相には 0 or 50 mM H_2SO_4 と支持電解質として 100 mM Na_2SO_4 を含む。

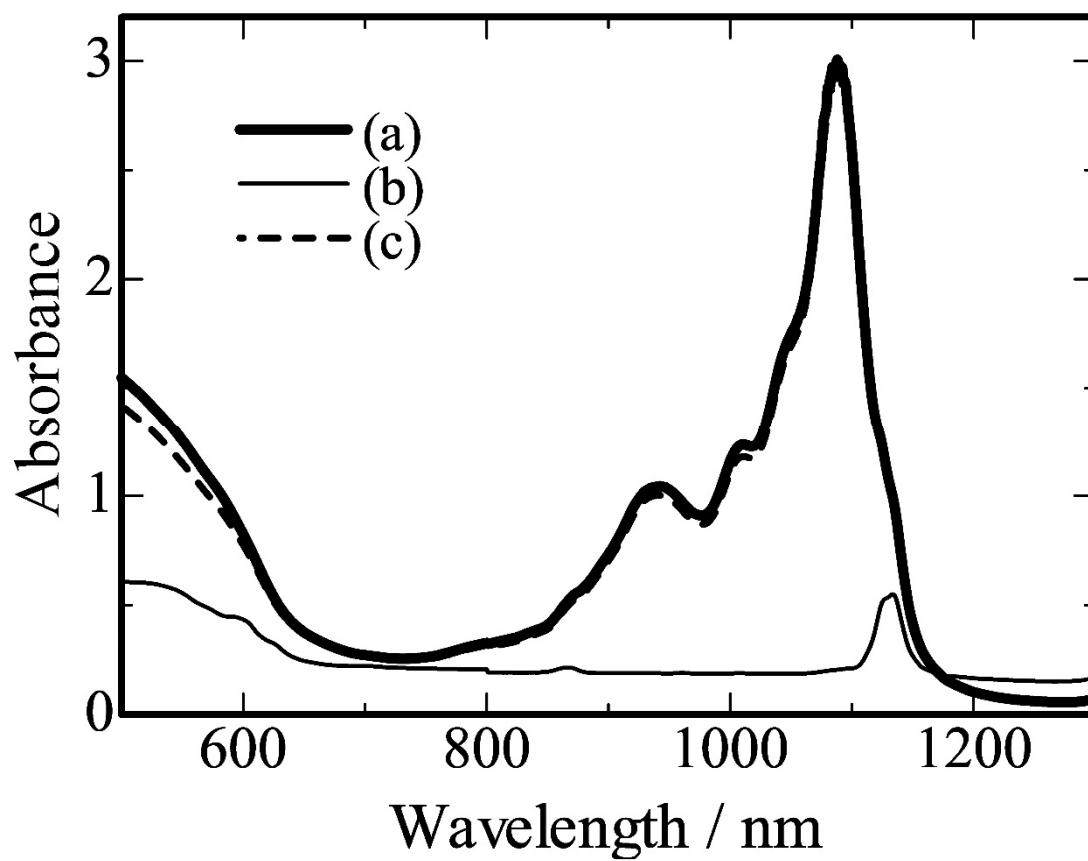


Figure 45. 0.2 mM $C_{60}^{\bullet-}$ および10mM TPATPB を含む NB 溶液の可視－近赤外吸収スペクトル. (a) 混合前, (b) 100 mM Na_2SO_4 および 0.5 mM H_2SO_4 を含む水溶液と混合後, (c) H^+ を含まず 100 mM Na_2SO_4 のみを含む水溶液と混合後。

3.4 結論

C_{60} と TPB^- が共存する NB 相に可視光を照射することで生じた $C_{60}^{\bullet-}$ と、水相に含まれる酸化剤との液液界面における電子移動 (ET) について検討した。水相の酸化剤として、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ を用いた場合、液液界面のボルタンメトリーでは、電流の増加が観測され、可視-近赤外吸収スペクトル測定においても、反応によって $C_{60}^{\bullet-}$ の吸収帯が消失したことから、NB 中 $C_{60}^{\bullet-}$ と水相中の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の ET であると結論づけた。なお、この電子移動反応は水相の酸化剤を H^+ にしても生じることを確かめた。また、液液界面のボルタンメトリーにおいては、水相に酸化剤を含まない場合にも光照射によって電流増加が見られた。これは、光照射によって、 TPB^- が分解した光分解生成物のイオン移動に起因すると考えられる。 ^{11}B NMR の測定により、界面移動するイオンの一つとして、 $[PhB(OH)_3]^-$ が明らかとなった。

以上、NB 相中の $C_{60}^{\bullet-}$ は $[Fe(CN)_6]^{3-}$ のみならず H^+ との界面電子移動も起こすこと及びその機構を明らかにした。

4 結言

本研究の第一部では、新しい光化学蓄電池 (PEC) の開発とその性能について検討した。ニトロベンゼン (NB) 相中のフラレーンアニオンラジカル ($C_{60}^{\bullet-}$) の酸化をアノード反応、水 (W) 相の酸化剤の還元反応をカソード反応とする光電気化学蓄電池 (PEC) を提案した。光を照射すると電流値の増大が見られ、光電流を発生したことから、PEC には光による発電の機能があることが示された。また、光の照射を止めても、電流が直ぐに減衰しなかったことから、PEC に蓄電の機能があることが示された。PEC においては、電流は光により励起されたフラレーン (C_{60}) がテトラフェニルボーレート (TPB^-) より電子を供与されて生成した $C_{60}^{\bullet-}$ の形で NB 相に貯蔵されることが考えられる。以上より、PEC は発電と蓄電を兼ね揃えた光電池デバイスであると言える。NB 相中の TPB^- と水相の酸化剤との反応により、光照射をしなくても暗電流が生成することが分かったが、水相の酸化剤の酸化還元電位を低くすることで暗電流を小さくできることが確認された。特に、錯化剤としてクエン酸を共存させることにより、光電流を低下させることなく暗電流をほとんどなくすることができた。今後、実用的な光電池を目指すためには、電流値の増大が不可欠である。そのためには、 C_{60} および酸化剤濃度の増加や電極面積、界面面積の増大など、電池の構造を改良する必要がある。また、現在の PEC では、電子供与体である TPB^- は犠牲試薬であり、 C_{60} に電子を与えると不可逆的に分解する。今後、PEC の二次電池化を考えると、可逆的な電子供与体の探索が不可欠である。

第二部においては、 $C_{60}^{\bullet-}$ を含む NB 相と酸化剤を含む水相との界面で起こる電子移動反応について検討した。まず、 ^{11}B NMR および 1H NMR の測定により、光照射によって励起した C_{60} へ電子を渡した後に生成する TPB^- の分解物の構造を同定した。分解生成物の一つである $[Ph(OH)_3]^-$ の界面を横切るイオン移動が、光照射した後に測定したボルタモグラムに現れる波の原因であると考えられる。ボルタモグラムを測定した系の NB 相に C_{60} を、水相に酸化剤が含まれると、 TPB^- の分解物の移動による電流以上に波が大きくなった。測定した電位窓の範囲内で、他に界面を移動できるイオンがないことから、 TPB^- と共存下で光を照射されることで生成した $C_{60}^{\bullet-}$ から水相に存在する酸化剤への電子移動 (ET) に起因する電流であると結論づけた。可視—近赤外吸収スペクトルの測定により、光照射した NB 相に、 $C_{60}^{\bullet-}$ が存在するこ

とを確認した後、酸化剤として $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む水相と振り混ぜたところ、 $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ に特徴的な4つの吸収帯が消失したことから、界面において $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ へのETが起こったと結論づけた。このように、ボルタモグラムによって $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ へのETを直接電流として観測した上、可視-近赤外吸収スペクトル測定にてこの反応を確認した。同様に、水相の酸化剤として H^+ を用いた場合でも、ボルタモグラム上の電流および混合した際の $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ の吸収帯の消失を確認した。このことから、NB相中で生成した $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のみならず、 H^+ とも界面でのETを起こすことが確かめられた。 H^+ との電子移動の結果、 H^+ は還元されて、 H_2 を生成すると考えられる。本研究においては、 H_2 ガスの生成を確認することはできなかったが、 H_2 が確認されれば、光照射による新しい水素発生反応として期待できる。

5 参考文献

1. 大澤映二, 超芳香族, *化学*, 25, 850 (1970).
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, C₆₀ Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, 162 (1985).
3. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature*, **347**, 354 (1990).
4. A. Hirsch and M. Brettreich, Fullerenes, *Chemistry and Reactions*, WILEY-VCH (2005).
5. F. Langa and J. F. Nierengarten, *Fullerenes: Principles and Applications*, RSC publishing (2007)
6. A. D. J. Haymet, C₁₂₀ and C₆₀: Archimedean Solids Constructed from sp² Hybridized Carbon Atoms, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 421 (1985).
7. Q. Xie, E. Pérez-Cordero, and L. Echegoyen, Electrochemical Detection of C₆₀⁶⁻ and C₇₀⁶⁻: Enhanced Stability of Fullerides in Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3978 (1992).
8. Y. Ohsawa and T. Saji, Electrochemical Detection of C₆₀⁶⁻ at Low Temperature, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **781** (1992).
9. F. Zhou, C. Jehoulet, and A. J. Bard, Reduction and Electrochemistry of C₆₀ in Liquid Ammonia, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 11004 (1992).
10. J.P. Hare, H.W. Kroto and R. Taylor, Preparation and UV/visible spectra of Fullerenes C₆₀ and C₇₀, *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 394 (1991).
11. D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown and M. S. de Vries, Vibrational Raman and Infrared Spectra of Chromatographically Separated C₆₀ and C₇₀ Fullerene Clusters, *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 181 (1991).
12. T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walto, The Vibrational Raman Spectra of C₆₀ and C₇₀, *Spectrochim. Acta*, **47A**, 1289 (1991).
13. S. G. Kukolich and D. R. Huffman, EPR spectra of C₆₀ anion and cation radicals, *Chem. Phys. Lett.*, **182**,

- 263 (1991).
14. M. Lee, O. Song, J. Seo, D. Kim, Y. D. Suh, S. M. Jin, S. K. K., Low-lying Electronically Excited States of C₆₀ and C₇₀ and Measurement of Their Picosecond Transient Absorption in solution, *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 325 (1992).
 15. J. W. Arbogast, A. P. Darmany, C. S. Foote, F. N. Diederich, R. L. Whetten, Y. Rubin, M. M. Alvarez, S. J. Anz, Photophysical Properties of C₆₀, *J. Phys. Chem.*, **95**, 11 (1991).
 16. J. W. Arbogast, C. S. Foote, and M. Kao, Electron Transfer to Triplet C₆₀, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2277 (1992).
 17. C. S. Foote, *Top. Curr. Chem.*, Photophysical and photochemical properties of fullerenes, **169**, 347 (1994).
 18. A. Watanabe and O. Ito, Photoinduced Electron Transfer between C₆₀ and Polysilane Studied by Laser Flash Photolysis in the Near-IR Region, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7736 (1994).
 19. O. Ito, Y. Sasaki, A. Watanabe, R. Hoffmann, C. Siedschlag, and J. Mattay, Photoinduced Electron Transfer from Tetraethoxyethene to C₆₀ and C₇₀ Studied by Laser Flash Photolysis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1007 (1997).
 20. 上野景平, 斉藤幹彦, 玉奥克己, テトラフェニルホウ素ナトリウム –その分析科学的応用– (その1), *Jpn. Anal.*, **17**, 1550 (1968).
 21. 上野景平, 斉藤幹彦, 玉奥克己, テトラフェニルホウ素ナトリウム –その分析科学的応用– (その2), *Jpn. Anal.*, **18**, 81 (1969).
 22. 上野景平, 斉藤幹彦, 玉奥克己, テトラフェニルホウ素ナトリウム –その分析科学的応用– (その3), *Jpn. Anal.*, **18**, 264 (1969).
 23. P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortari, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Vinyl and Aryl Triflates with Tetraarylborates, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4815 (1992).
 24. D.H. Geske, Evidence for the Formation of Biphenyl by Intramolecular Dimerization in the Electrooxidation of Tetraphenylborate Ion, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1743 (1962).

25. J.C. Doty, P.J. Grisdale, T.R. Evans and J.L.R. Williams, Boron photochemistry VII Photochemically Induced Electron Transfer from Tetraphenylborate Anion to Singlet Oxygen, *J. Organometal. Chem.*, **32**, C35 (1971).
26. T. Konishi, Y. Sasaki, M. Fujitsuka, Y. Toba, H. Moriyama, and O. Ito, Persistent C₆₀ Anion-radical Formation via Photoinduced Electron Transfer From Tetraphenylborate and Triphenylbutylborate, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 551 (1999).
27. S. Furuhashi, H. Tatsumi, T. Kimoto, and T. Hinoue, Current Generation by Fullerene in the Presence of Tetraphenylborate at a Nitrobenzene|Water Interface under Illumination with a Fluorescent Light, *Chem. Lett.*, **39**, 1104 (2010).
28. J. D. Wilkey, and G. B. Schuster, Irradiation of Tetraphenylborate Does Not Generate a Borene Anion, *J. Org. Chem.*, **52**, 2117 (1987).
29. J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ, and D. P. Maier, Boron Photochemistry. I. Irradiation of Sodium Tetraarylborates in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5153 (1967).
30. J. Koryta, Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions - II. Progress since 1978, *Electrochim. Acta*, **29**, 445 (1984).
31. J. Koryta, Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions - III. Progress since 1983, *Electrochim. Acta*, **33**, 189 (1988).
32. S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, and M. Matsui, Fundamental factors in the polarographic measurement of ion transfer at the aqueous/organic solution interface, *Anal. Chem.*, **58**, 2954 (1986).
33. H. H. Girault, and D. T. Schiffrin, Electrochemistry of Liquid-Liquid Interfaces, in “*Electroanalytical Chemistry*”, ed. by A. J. Bard, Marcel Dekker (1989), Vol.15, p 1.
34. M. Senda, T. Kakiuchi, and T. Osakai, Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte

- solutions, *Electrochim. Acta*, **36**, 253 (1991).
35. Z. Samec, and T. Kakiuchi, Charge Transfer Kinetics at Water/Organic Solvent Phase Boundaries, in "Advances in Electrochemical Science and Engineering", ed by H. Gerischer, and C. W. Tobias, VCH (1995), Vol 4, p 297.
 36. F. Reymond, D. Fermin, H. J. Lee, and H. H. Girault, Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications, *Electrochim. Acta*, **45**, 2647 (2000).
 37. 大塚 利行, 片野 肇, 油水界面の電気分析化学における最近の進歩, *分析化学*, **54**, 251 (2005)
 38. Z. Samec, A. Trojánek, J. Langmaier, and E. Samcová, Cyclic voltammetry of biopolymer heparin at PVC plasticized liquid membrane, *Electrochem. Commun.*, **5**, 867 (2003).
 39. S. Amemiya, X. Yang, and T. L. Wazenegger, Voltammetry of the Phase Transfer of Polypeptide Protamines across Polarized Liquid/Liquid Interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11832 (2003).
 40. Y. Yuan and S. Amemiya, Facilitated Protamine Transfer at Polarized Water/1,2-Dichloroethane Interfaces Studied by Cyclic Voltammetry and Chronoamperometry at Micropipet Electrodes, *Anal. Chem.*, **76**, 6877 (2004).
 41. M. Shinshi, T. Sugihara, T. Osakai, and M. Goto, Electrochemical Extraction of Proteins by Reverse Micelle Formation, *Langmuir*, **22**, 5937 (2006).
 42. M. Y. Vagin, E. V. Malyh, N. I. Larionova, and A. A. Karyakin, Spontaneous and facilitated micelles formation at liquid/liquid interface: towards amperometric detection of redox inactive proteins, *Electrochem. Commun.*, **5**, 329 (2003).
 43. A. G. Volkov, *Liquid Interfaces in Chemical Biological, and Pharmaceutical Applications*, Marcel Dekker, Inc. (2001)
 44. H. H. Girault, and D. J. Shiffrin, Electron transfer Reactions at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 15 (1988).
 45. S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, M. Matsui, and Z. Yoshida, The electron transfer at a liquid/

- liquid interface studied by current-scan polarography at the electrolyte dropping electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 107 (1989).
46. T. Solomon, and A. J. Bard, Reverse (Uphill) Electron Transfer at the Liquid/Liquid Interface, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17487 (1995).
 47. B. Quinn, and K. Kontturi, Aspects of electron transfer at ITIES, *J. Electroanal. Chem.*, **483**, 124 (2000).
 48. T. Osakai, and H. Hotta, Electron Transfer at Liquid/Liquid Interface, *Interfacial Nanochemistry*, ed. by H. Watarai, N. Teramae, and T. Sawada, Kluwer, 2005, Chap. 8, Plenum, New York, 171.
 49. H. Tatsumi, Voltammetric Studies on the Mechanism of Electron Transfer Reactions at Liquid|liquid Interfaces, *Review of Polarography*, **54**, 89 (2008).
 50. V. Mareček, A. H. De Armond, and M. K. De Armond, Photochemical Electron Transfer in Liquid/Liquid Solvent Systems, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2561 (1989).
 51. Z. Samec, A. R. Brown, L. J. Yellowlees, and H. H. Girault, Photochemical transfer of tetraaryl ions across the interface between two immiscible electrolyte solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **288**, 245 (1990).
 52. N. A. Kotov and M. G. Kuzmin, A photoelectrochemical effect at the interface of immiscible electrolyte solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **285**, 223 (1990).
 53. N. A. Kotov and M. G. Kuzmin, Nature of the processes of charge-carrier generation at ITIES by the photoexcitation of porphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 99 (1992).
 54. S. Watariguchi, E. Ikeda, and T. Hinoue, Ultraviolet Laser Photo-Modulation Voltammetry of Tetraphenylborate at a Liquid/Liquid Interface, *Anal. Sci.*, **21**, 1233 (2005)
 55. S. Watariguchi, Y. Kibune, and T. Hinoue, Observation of Ion-Transfer of Photochemical Reaction Products of *p*-Aminodiphenylamine across an Aqueous | 1,2-Dichloroethane Solution Interface by Photo-Modulation Voltammetry with an Ultraviolet Laser, *Anal. Sci.*, **23**, 1143 (2007)
 56. T. Hinoue, E. Ikeda, S. Watariguchi, and Y. Kibune, Thermal Modulation Voltammetry with Laser Heating at an Aqueous|Nitrobenzene Solution Microinterface: Determination of the Standard Entropy Changes of

- Transfer of for Tetraalkylammonium Ions, *Anal. Chem.*, **79**, 291 (2007).
57. S. Furuhashi, Y. Terauchi, N. Makita, H. Tatsumi, and T. Hinoue, Thermal Modulation Voltammetry at a 1,2-Dichloroethane/Water Microinterface Using Visible Laser Heating with Optically Absorbing Supporting Electrolyte, *Anal. Chem.*, **82**, 6717 (2010).
 58. R. Watanabe, Y. Terauchi, M. Sakaue, and T. Hinoue, Determination of the Standard Entropy Changes of Ion Transfer for 1-Alkylpyridinium Ions by Thermal Modulation Voltammetry with Laser Heating at a Water 1,2-Dichloroethane Interface, *Anal. Sci.*, **30**, 595 (2014)
 59. D. J. Fermín, Z. Ding, H. D. Duong, P-F. Brevet, and H. H. Girault, Photoinduced Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces. 1. Photocurrent Measurements Associated with Heterogeneous Quenching of Zinc Porphyrins, *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 10334 (1998).
 60. H. Jensen, D. J. Fermin, and H. H. Girault, Photoinduced Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces. Part V. Organisation of water-soluble chlorophyll at the water/1,2-dichloroethane interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2505 (2001).
 61. H. Nagatani, S. Dejima, H. Hotta, T. Ozeki, and T. Osakai, Photoinduced Electron Transfer of 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato Zinc(II) at the Polarized Water/1,2-Dichloroethane Interface, *Anal. Sci.*, **20**, 1575 (2004).
 62. J. K. Cooper, and I. Benjamin, Photoinduced Excited State Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces, *J. Phys. Chem. B.*, **118**, 7703 (2014).
 63. P. K. Nayak, J. Bisquert, and D. Cahen, Assessing of Possibilities and Limits for Solar Cells, *Adv. Mater.*, **23**, 2870 (2011).
 64. P. K. Nayak and D. Cahen, Updated Assessment of Possibilities and Limits for Solar Cells, *Adv. Mater.*, **26**, 1622 (2014).
 65. P. Yeh and T. Kuwana, The Electrochemistry of Micelle-Solubilized Ferrocene, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1334 (1976).

66. 木内美奈, 種々の電子供与体共存下におけるフラーレンの光化学反応の電気化学的研究修士論文, 修士論文, 信州大学大学院工学系研究科 (2012).
67. C. S. Foote, Photophysical and photochemical properties of fullerenes, *Top. Curr. Chem.*, **169**, 347 (1994).
68. 伊藤攻, フラーレン C₆₀ および C₇₀ の励起状態と光化学反応, *炭素*, **174**, 225 (1996).
69. 大塚利行, 油水界面イオン移動の標準電位, *Review of Polarography*, **52**, 3 (2006).
70. Z. Samec, D. Homolka, V. Mareček, and L. Kavan, Charge Transfer Between Two immiscible Electrolyte solutions: Transfer of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II) and Alkyl Viologen Dications Across the Water/Nitrobenzene, Water/Dichloromethane and Water/Dichloroethane interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 213 (1983).
71. T. Osakai, and K. Ebina, Non-Bornian Theory of the Gibbs Energy of Ion Transfer between Two Immiscible Liquids, *J. Phys. Chem.*, **102**, 5691 (1999).
72. P. Peljo, and H. H. Girault, Electrochemistry at Liquid/Liquid Interface, "Encyclopedia of Analytical Chemistry", ed. by R. A. Meyers, Wiley, New York (2012).
73. L. J. Sanchez Vallejo, J. M. Ovejero, R. A. Fernández, and S.A. Dassie, Ion Transfer at Liquid | Liquid Interfaces, *Int. J. Electrochem.*, **2012**, 1 (2012).
74. J. Zhang and P. R. Unwin, Investigation of the kinetics of electron transfer processes involving fullerenes at liquid-liquid interfaces using scanning electrochemical microscopy: evidence for Marcus inverted region behavior, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **9**, 1608 (2001).
75. P. Liljeroth, B. M. Quinn and K. Kontturi, Two-Phase Oxidation of C₆₀⁻ by Molecular Oxygen at the Electrified Liquid-Liquid Interface, *Langmuir*, **19**, 5121 (2003).
76. M. D. Osborne, Y. Shao, C. M. Pereira, and H. H. Girault, Micro-hole interface for the amperometric determination of ionic species in aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 155 (1992).
77. H. Kondo, T. Momose, T. Shida, Reinvestigation of the low-lying electronic states of C₆₀⁻, *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 111 (1995).

78. R.D.Bolskar, S. H. Gallagher, R. S. Armstrong, P. A. Lay, C. A. Reed, Analysis of the near-infrared spectra of C_{60}^- , *Chem. Phys. Lett.*, 247, 57 (1995).
79. T. Kato, T. Kodama, T. Shida, Spectroscopic studies of the radical anion of C_{60} . Detection of the fluorescence and reinvestigation of the ESR spectrum, *Chem. Phys. Lett.*, 205, 40 (1993).
80. H. Hotta, N. Akagi, T. Sugihara, S. Ichikawa, and, T. Osakai, Electron-conductor separating oil-water (ECSOW) system : a new strategy for characterizing electron-transfer processes at the oil/water interface, *Electrochemm. Commun.*, 4, 472 (2002)

6 謝辞

本研究を行うにあたり、直接ご指導いただきました信州大学理学部化学科 樋上照男先生に深く感謝し、謹んで御礼申し上げます。また、学位取得の機会を与えていただいたメルテックス株式会社 岩城慶太郎会長に深く感謝致します。

ならびに、金継業先生、巽広輔先生には、研究および日々の学生生活において大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。最後に、仕事との二重生活をあらゆる点でサポートいただいた分析化学研究室の皆さん、大学職員の方々、メルテックス株式会社の皆様に深く感謝致します。

2016年1月12日