

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20960

研究課題名(和文) 色素増感太陽電池における電解液の可逆ゲル化

研究課題名(英文) Reversible Gelation of Electrolyte in Dye-Sensitized Solar Cell

研究代表者

廣瀬 裕二 (Hirose, Yuji)

千葉大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60400991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)： 振るとゲル状になり、しばらく置くと元の液体に戻る試料(可逆ゲル)に電解質を加え、色素増感太陽電池に導入することで振動発生時の液漏れ抑制と通常時の発電効率の向上を目指した。電解質を加えると通常の方法では沈殿が生じ、均一な試料が出来なかったことから様々な有機溶媒を加えたところ、一部の溶媒で振るとゲルになる性質を保ちつつ均一な電解液となった。  
この電解液を太陽電池に導入すると、時間の経過とともに発生電圧が徐々に増大するという、通常の太陽電池では見られない現象が現れた。電解液は注入時にゲル状態となっていたことから、粘度低下によって発電効率が上がったと考えられる。

研究成果の概要(英文)： To prevent the leakage of electrolyte solution and improve the power generation efficiency of a dye-sensitized solar cell (DSSC), electrolyte was added to "reversible gel" which turns into gel by shaking and regains the fluidity after a certain time. When the electrolyte was added in the reversible gel sample, precipitation was observed. However, the homogeneous sample can be prepared by adding some organic solvents. In addition, the sample was kept the behavior of reversible gel.

This sample was injected in DSSC and the voltage was measured by irradiating the light. The voltage increased gradually as time was elapsed. It is supposed that this unique phenomenon was occurred by lowering of viscosity of sample which turned into gel when it was injected to DSSC.

研究分野：レオロジー

キーワード：色素増感太陽電池 可逆ゲル 電解液 ダイラタント流体 発電効率 ヨウ素 ゲル化剤

## 1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池(DSSC)は、シリコン系太陽電池と比べて発電効率は低いものの安価な材料で作成でき、構造も簡易であるため広範な利用が期待されている。しかし電解液を透明電極で挟む構造のため、液漏れなど長期耐久性に問題がある。そのためゲル化剤により電解液を固めて液漏れを防ぐ研究が試みられているが、通常の高分子ゲル化剤ではエネルギー変換効率が低下することが分かっている。

我々は振盪時にのみゲル化し、その後静置すると流動性が元に戻る「可逆ゲル」の開発に成功した。この可逆ゲルはシリカナノ粒子と高分子水溶液から成り、色素増感太陽電池の電解液がこの可逆ゲルの性質を有すると、輸送時および地震等による振動発生時にのみゲル化することで液漏れを防ぎ、設置(静置)時には低粘度の電解液となって発電効率の低減を抑えることが可能となると期待される。

## 2. 研究の目的

可逆ゲルに微量の塩を加えると、より低速の流動によってゲル化する。一方で塩はシリカ粒子の凝集を促進することから、濃度を高くすると均一な試料を調製することが出来ない。そこでまず、色素増感太陽電池に用いられるヨウ素およびヨウ化リチウムを含む可逆ゲルを調製し、実際に振盪によってゲル化する性質を持たせることを目指した。

次にこの可逆ゲル試料を太陽電池に導入した際に実際に発電するか、および発電性能に変化が見られるかを調べるために、実際に透明電極と半導体である二酸化チタン薄膜に色素を吸着させたものを用いて太陽電池を組み立て、光を照射してその発電性能を測定し確認を行った。

さらに、高分子を用いずに電解液をゲル化させる材料として、低分子ゲル化剤を用いて電解液を固めた場合の発電性能についても調べた。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料の粘度測定

可逆ゲルの性質を有する試料の粘性を、その流動速度(せん断速度)を上昇させながら測定すると、値が急激に上昇する「粘度ジャンプ」が発現する。太陽電池に用いられる塩や溶媒など様々なものを添加した試料の粘性を測定し、主にゲル化発生前後の様子からゲル化発生の難易を評価した。

試料はあらかじめ水溶性高分子のポリエチレングリコール(PEG)およびヨウ化リチウムやヨウ素等、水溶性物質を水に溶かした後、最後にシリカナノ粒子分散系試料を加え、ゲル化しない程度の低速(40 rpm)で24時間以上回転させ均一な試料の調製を試みた。

粘性測定は試料が微粒子を含むことを考慮し、試料を挿入する間隙が著しく狭くなら

ない二重円筒型レオメーターを用いて行った。各せん断速度における粘度の値はレオメーターを一定の速度で20秒間回転させ、粘度が安定した値を示した際のものを用いた。

### (2) ヨウ素を含む可逆ゲルの調製

DSSCの電解液には流れた電子を受け渡すために単体ヨウ素を含む必要がある。ヨウ素は水には溶けにくいがヨウ化リチウムとの共存により溶解することが知られている。ところが(1)の研究に際し、PEGとの共存により再度ヨウ素が溶解しなくなることが分かった。そこでヨウ素の溶解を促進する手法として、有機溶媒の混和およびヨウ素・ヨウ化リチウムの配合比の変更という2つの手法を試し、均一な試料の調製を試した。

まずはヨウ素が析出したPEG、ヨウ化リチウム水溶液に種々の有機溶媒を滴定し、均一にするために必要な溶媒量を調べた。その上で溶媒の汎用性、有害性なども考慮し一部溶媒を加えた試料について(1)と同様の粘性測定を行った。ヨウ素・ヨウ化リチウムの配合比を変えた試料についても滴定と粘性評価を実施した。

### (3) 太陽電池の性能評価

DSSCは透明電極の片面に色素を付着させた二酸化チタン粒子を焼き付け、もう1枚の透明電極との間に電解液を満たすことで作ることが出来る。そこでヨウ素・ヨウ化リチウムを含む可逆ゲル試料の一部を太陽電池に導入し、その発電性能(開放電圧など)の測定を行った。作成したDSSCの材料、大きさなどは過去の研究(引用文献)と同じもので、片方の透明電極(ITOネサガラス)に1cm角の二酸化チタン(アナターゼ型)半導体膜を焼成により作成し、そこに色素を吸着させた。電解液は容易にゲル化するものを選ぶことで、初期のゲル状態から時間を置いて徐々に流動性が回復することによって発電性能に時間変化が見られるかを確認した。

合わせて実施した低分子ゲル化剤を含む電解液を用いた実験では、重量比1:1のアセトニトリルとPEG(分子量200)の混合溶媒にヨウ化リチウムとヨウ素をそれぞれ0.5M、0.05Mの濃度となるように加えた後、ラウロイル-L-グルタミン酸- $\alpha,\gamma$ -ジブチルアミドをゲル化剤として加えた。

発電性能の測定の際はランプ電力100Wの人工太陽照明灯((株)SERIC SOLAX XC-100E)の光を、距離20cmで照射した。ただし可逆ゲル電解液を用いた場合はこの距離を10cmとした。

なお実際に太陽電池を組み立てた際、透明電極の間隙にスポイトを用いて電解液を加えようとしてもゲル化によってうまく入らなかったことから、可逆ゲル試料では1枚の電極の上にゲルとなった電解液を置き、上からもう一枚の電極をかぶせた。また、低分子ゲル化剤を用いた電解液は加熱で流動性が

得られるため、温めた電解液を透明電極の間隙に加えた後、自然冷却により固めた。

#### 4. 研究成果

##### (1) ヨウ化リチウムを加えた試料の粘度

ヨウ化物イオンは他のハロゲンイオンよりも大きく、またリチウムイオンと比較して著しく大きさが異なる。そのため過去に行った塩化ナトリウムなどの塩を加えた場合と流動性が異なる可能性がある。そこでまずヨウ化リチウムを加えた可逆ゲル試料を調製し、レオメーターによりその粘度を調べた。

図1は様々なヨウ化リチウム(LiI)濃度のナノシリカ重量比15%(以下15wt%と表す)およびPEG 0.5 wt%水溶液分散系の粘度のせん断速度依存性を示したものである。塩を加えない場合は $631\text{ s}^{-1}$ 以下のせん断速度で粘度ジャンプが確認できないことが分かっているが、LiIにより測定範囲内でこの粘度ジャンプが現れた。またLiIの代わりにNaClを加えた場合では、1.0 wt%程度の塩濃度ではシリカ粒子が強く凝集して均一な試料の調製が出来なかったのに対し、LiIの場合は同濃度でも均一な状態を保つことができた。せん断速度が小さくゲル化していない時の粘度は、LiI濃度の高い領域でもその増加に伴い増大した。さらにLiI濃度2.0 wt%では均一な分散系とならず、シリカが凝集沈殿した。シリカ表面は水中では負に帯電するため、その周囲にはカチオン、LiIでは小さなリチウムイオンが取り囲んでシリカと電気二重層を形成していると考えられる。LiIはNaClより式量が大きいため、より高い重量濃度の水溶液でもリチウムイオンのモル濃度が低く、シリカの分散性が保たれたと考えられる。

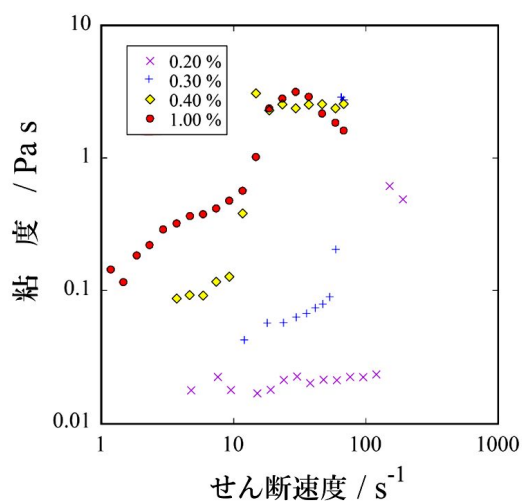


図1. ヨウ化リチウム濃度の異なるPEG(分子量500,000,重量濃度0.50%)とシリカ(粒径11 nm,重量含率15%)微粒子分散系の粘度曲線(温度25)

##### (2) 有機溶媒によるヨウ素とヨウ化リチウムを加えた試料の均一化

ヨウ素は通常水に溶けないが、ヨウ化リチウム水溶液中では三ヨウ化物イオンとなって溶解することが知られている。一方、この双方を含む可逆ゲル試料の調製のために、ヨウ化リチウムとヨウ素をPEG水溶液に加えた場合、図2のようにヨウ素の量が増えるとヨウ素が溶解せずに黒い凝集体が生成した。ポリエチレングリコールが加わることで水溶液中におけるヨウ化リチウムとヨウ素の混合物でイオンとなる際の平衡が、水に不溶なヨウ素側に偏ったためと推測される。

図3はヨウ素0.1 mol/kgのPEG水溶液を均一にするために必要であった溶媒量を、LiIの濃度を変えて測定した結果を示したものである。LiIの割合を高めることによって、より少ない溶媒量で試料が均一になることを見出した。

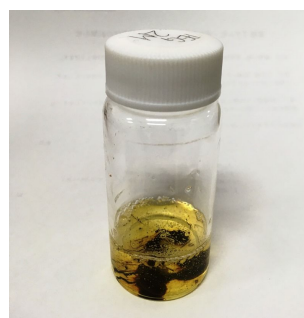


図2 ヨウ素(0.1 mol/kg) / ヨウ化リチウム(0.5 mol/kg)溶液を0.3 g加えた、ポリエチレングリコール(分子量2,000,000)水溶液(10 g, 重量濃度1.0%)の写真

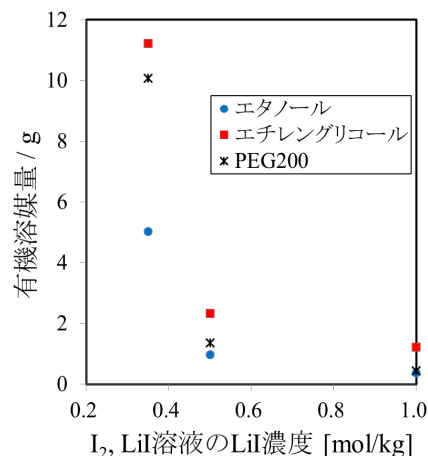


図3 ヨウ化リチウム濃度の異なるヨウ素(0.1 mol/kg) / ヨウ化リチウム溶液を0.1 g加えたポリエチレングリコール(分子量500,000)水溶液(10 g, 1.0 wt%)を均一にするのに必要な有機溶媒量(温度20)

##### (3) 有機溶媒を加えた試料の粘弾性

図4はエチレングリコールと分子量200のPEGオリゴマーを30 wt%含む可逆ゲル試料の粘度曲線である。エチレングリコールでは粘度がせん断速度とともに低下する擬塑性を

示したのに対し、PEG オリゴマーは逆に粘度が増大した。特にせん断速度の増大によって粘度ジャンプのような急激な粘度上昇ではなく、ゆるやかな増大というユニークな現象が見られた。PEG オリゴマーはせん断速度の増大により徐々に粒子表面から外れ、代わりにポリマーが吸着することによって、緩やかに粘度が増大したと推測される。

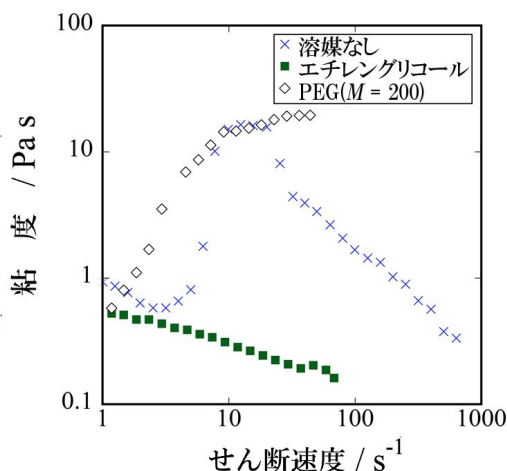


図 4 エチレングリコールとポリエチレングリコール (分子量 200) を 30 wt%含む可逆ゲル試料の粘度曲線 (温度 25 )

(4) ヨウ素とヨウ化リチウムを加えた試料の粘弾性

図 5 はヨウ素(0.050 wt%)、ヨウ化リチウム(0.50 wt%)にエチレングリコールを 10 wt%含む試料の粘度曲線である。塩を加えていない場合、エチレングリコール濃度が 10 wt%程度であれば図 4 の 30 wt%のときと異なり可逆ゲルの性質を示した。この場合、ヨウ素及びヨウ化リチウムの割合を重量比で 1:20 とすることで、ヨウ素は完全に溶解し均一な試

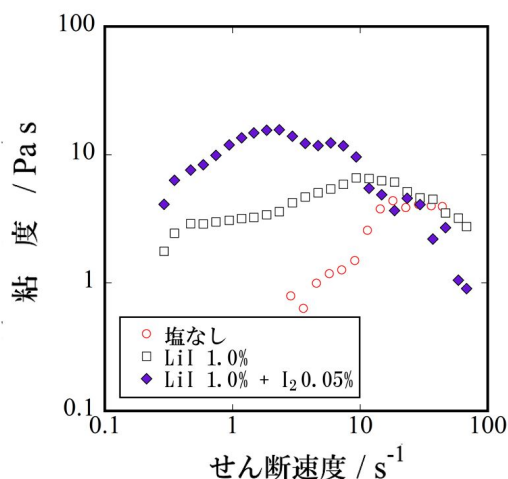


図 5 エチレングリコール(10 wt%)、ポリエチレングリコール (分子量 2,000,000, 0.50 wt%) およびヨウ化リチウムとヨウ素を含む可逆ゲル試料の粘度曲線 (温度 25 )

料を得ることが出来た。この試料も粘度ジャンプ並びに可逆ゲルの性質を示すことが確認された。

(5) 可逆ゲル電解液を含む太陽電池の性能評価

太陽電池に可逆ゲル電解液を導入する際、地震や輸送時の振動では高速で流動が起きることは考えにくいことから、この研究ではより少量の PEG で低速でゲル化が起こることを狙い、PEG には平均分子量 2,000,000 のものを重量濃度 0.20%で加えた。この場合ヨウ素 0.10 wt%、ヨウ化リチウム 1.0 wt%、エチレングリコール 10 wt%で均一な試料を調製することが出来た。研究の方法の欄で述べたとおりスポットに取って太陽電池に挟み込む作業においてもこの試料はゲル化し、低速でゲル化する様子が確認できた。

図 6 は上記の可逆ゲル電解液試料を用いて作製した太陽電池の開放電圧の、光照射を開始してからの時間変化を示したものである。なお光照射は太陽電池を組み立てた直後に開始し、その後電圧等の測定のため配線を取り付けた。

照射開始直後は小さな値を示した開放電圧は徐々に大きくなり、5 分程度上昇を続けた。このような現象は通常の低粘性の電解液を用いた太陽電池では見られないことから、ゲル化した電解液が透明電極間の狭い間隙においても徐々に流動性を回復し、それに伴って開放電圧の値も上昇したものと推測される。上昇した原因が粘性低下によって直接発電効率が向上したためか、粘性の低下に伴い半導体電極と電解液の親和性が高まったことによるかは不明であるが、電解液の可逆ゲルの性質が狭い電極間の間隙においても現れているものと推測される。

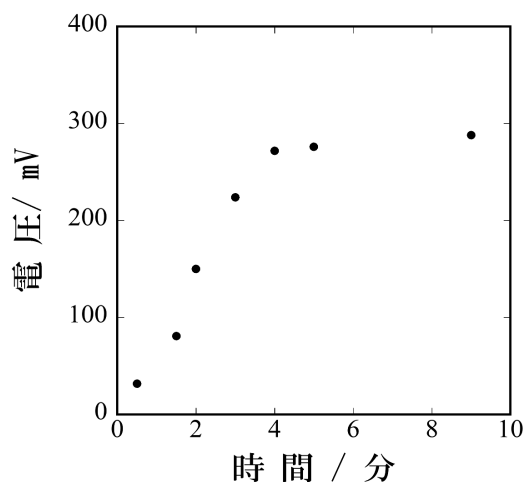


図 6 エチレングリコール(10 wt%)、ポリエチレングリコール (分子量 2,000,000, 0.20 wt%), ヨウ化リチウム(1.0 wt%)およびヨウ素(0.10 wt%)の電解水溶液を導入した色素増感太陽電池の開放電圧の時間変化



図7は照射後14-15分経過後に測定した発生電流、電圧をプロットしたものである。この測定は太陽電池に直列につないだ可変抵抗器の抵抗値を変えて得たものである。通常の電解液を用いた太陽電池同様、電流、電圧双方が観測され、発電がおこなわれている様子が確認できた。ただし電流電圧特性を示す曲線因子はおよそ0.25と小さくなった。本研究で用いた電解液の分散媒の主成分が水であり、太陽電池でよく用いられるアセトニトリルなどの有機溶媒はあまり用いていない。有機溶媒を主成分にするとナノシリカの分散性に変化が生じるものの、さらなる改良が可能であると考えられる。

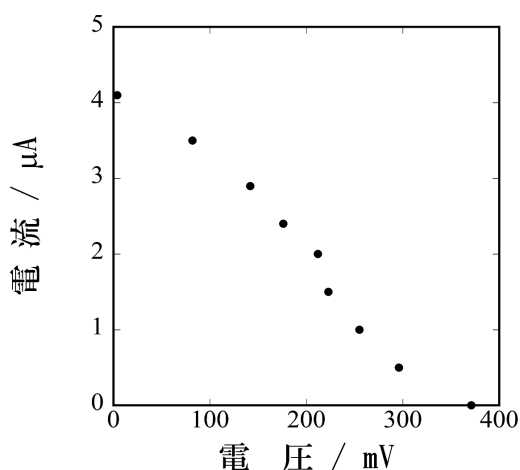


図7 エチレングリコール(10 wt%)、ポリエチレングリコール(分子量 2,000,000, 0.20 wt%), ヨウ化リチウム(1.0 wt%)およびヨウ素(0.10 wt%)の電解水溶液を導入した組み立てから14-15分後の色素増感太陽電池の電流-電圧曲線

#### (6) 低分子ゲル化剤を含む電解液の太陽電池の性能評価

本研究で使用した低分子ゲル化剤を含む電解液の粘度を、ゲル化剤濃度を変えて測定したところ0.25 wt%では流動性が保たれていた一方で0.50 wt%以上で固まる様子が確認された。

図8はゲル化剤濃度の異なる電解液を加えた太陽電池の電流-電圧曲線を示したものである。電解液中のゲル化剤濃度が高くなるにつれて曲線は原点に近づき、短絡電流、開放電圧並びに最大出力の低下が見られた。ただし電解液が流動性を有するゲル化剤0.25 wt%の場合と、固化した0.50 wt%の場合を比較すると、0.50 wt%の方が性能は低下したものの、その低下はゲル化剤濃度を0から0.25 wt%にした場合、つまり状態変化を伴わないゲル化剤添加の場合と大きな違いは見られなかった。このことから、電解液のゾル状態からゲル状態への変化に伴う顕著な性能低下はないことが示された。

以上のことから、低分子ゲル化剤を使用す

る事でDSSCの性能は低下するが、ゲル化剤の濃度を低く抑える事によって性能低下を最小限に抑える事が可能であると言える。

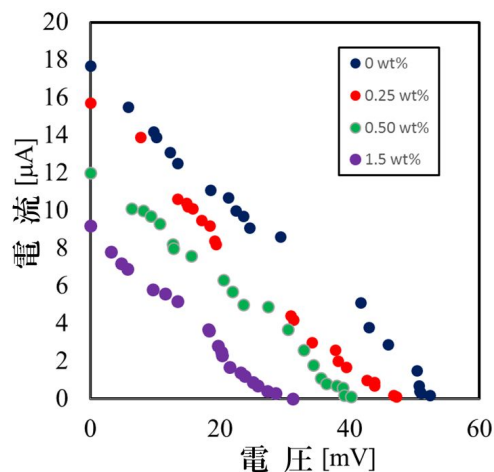


図8 低分子ゲル化剤濃度を変えたエチレングリコール(10 wt%)、ポリエチレングリコール(分子量 2,000,000, 0.20 wt%), ヨウ化リチウム(1.0 wt%)およびヨウ素(0.10 wt%)の電解水溶液を導入した色素増感太陽電池の電流-電圧曲線

#### <引用文献>

城ヶ崎 匠、廣瀬 裕二、酸化スズを用いた色素増感太陽電池の性能評価、化学工学会第49回秋季大会講演要旨、2017、PB101

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

HIROSE Yuji, Rheological Behavior of Nanosilica Suspensions in Poly(Ethylene Oxide) Solutions with Sodium Chloride, Materials Sciences and Applications, 査読有、8巻、2017、333-341  
DOI: 10.4236/msa.2017.85022

〔学会発表〕(計 6件)

HIROSE Yuji, JOGASAKI Takumi, OGURA Hironao, DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON ELECTROLYTE SOLUTION, Grand Renewable Energy 2018, 2018(予定)

廣瀬 裕二、ポリエチレングリコールオリゴマーを添加したナノシリカ分散系のダイラタント流動、日本レオロジー学会第45年会、2018

HIROSE Yuji, Rheological Properties of Nanosilica Shaking Gels with Poly(Ethylene Glycol) and Lithium Iodide, 10th World Congress of Chemical Engineering, 2017

廣瀬 裕二、ポリエチレングリコール/ナ

ノシリカ系可逆ゲルのゲル化機構、化学工学会第 49 回秋季大会、2017

城ヶ崎 匠、廣瀬 裕二、酸化スズを用いた色素増感太陽電池の性能評価、化学工学会第 49 回秋季大会、2017

廣瀬 裕二、ヨウ化リチウムを加えたナノシリカ系振盪ゲルの粘度、第 66 回高分子学会年次大会、2017

〔図書〕(計 1 件)

廣瀬 裕二 他、技術情報協会、ゲル化・増粘剤の使い方、選び方 事例集、2018

〔その他〕

ホームページ等

<http://hirose-lab.tu.chiba-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

廣瀬 裕二 (HIROSE, Yuji)

千葉大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60400991

### (4) 研究協力者

城ヶ崎 匠 (JOGASAKI, Takumi)

千葉大学・大学院工学研究科・大学院生