

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15681

研究課題名（和文）無機層状化合物を添加したゲル中における電解質イオンの運動性に対する支配因子の解明

研究課題名（英文）Elucidation of factors for the mobility of electrolyte ions in gels with inorganic layered compounds

研究代表者

大谷 優太 (Ohtani, Yuta)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：20807656

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究によって明らかになったことは、電解質ゲル中のアニオンの運動性が対カチオンの影響によって変化し、加えて無機層状化合物が対カチオンに作用することで間接的にゲル内のアニオンの運動性に影響を与えるということである。これまで、無機層状化合物を添加した場合に電解質ゲル中のアニオンの運動性に影響を及ぼすことは分かっていたが、そのメカニズムは明らかになっていなかった。本検討によってそのメカニズムを考察するための大きな足掛かりを得られたと言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の意義は、溶液中やゲル中のイオン運動性を制御するための指針を得られたことにある。本検討ではアニオンの運動性を制御するために無機層状化合物を用いて対カチオンの制御を試み、それが可能であることが示唆された。このことから、カチオンの運動性を制御するために対アニオンに作用する添加物を加えることも可能であると考えられる。したがって、本研究はカチオンを利用したリチウムイオン電池などにも応用可能な、イオン運動性制御のための基盤技術として期待できる。

研究成果の概要（英文）：This study revealed that the motility of anions in electrolyte gels is affected by cations, and in addition, inorganic layered compounds indirectly affect the motility of anions in gels by acting on cations. Although it has been known that the addition of inorganic layered compounds affects the mobility of anions in electrolyte gels, the mechanism of this effect has not been clarified. This study has provided a foothold for examining the mechanism.

研究分野：界面化学

キーワード：色素増感太陽電池 半固体電解質 ゲル 電気化学インピーダンス イオン運動性 無機層状化合物 有機無機複合体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

色素増感型太陽電池の開発では、電解液をゲル化して系の安定性を図る検討がなされてきたが、半固体化することでは系中のイオン種の運動性が低下するという欠点が存在する。N. Wangらはヨウ化イミダゾリウムを電解質として用いたゲル系で、系中に層状化合物である  $\alpha$ -zirconium phosphate ( $\alpha$ -ZrP) を添加することで  $I_3^-$  の拡散速度の増加を確認している<sup>1</sup>。この現象は  $\alpha$ -ZrP がホール輸送を担う  $I_3^-$  のカウンターカチオンであるイミダゾリウムイオンと相互作用を示し、相対的にイオン種間の相互作用が減少することに起因すると考えられている。また、他の添加剤として H. He らは無機層状化合物である Vermiculite を検討し、 $I_3^-$  の酸化還元反応を介した電子移動速度定数の向上を観測している<sup>2</sup>。しかし、これまでゲル中のイオンの運動性に対する支配因子は明らかになっていない。

申請者は、無機層状化合物として粘土鉱物(Montmorillonite: MMT)に着目し、ゲル電解質に添加することで、電気化学インピーダンス(EIS)測定によって拡散抵抗が約0.6倍になることを確認し、 $I_3^-$  の運動性の向上を観測した。ゲル系に無機層状化合物を添加することで、系内のイオンへの相互作用を制御し、ゲル中のイオンの運動性に対する支配因子を解明できるのではないかと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ゲル電解液に添加した無機層状化合物が電解質イオンである  $I_3^-$  イオンの運動性にどのように影響するのかを解明することにある。そのために添加物である無機層状化合物と電解質イオンに働く相互作用をコントロールする必要がある。そこで、申請者は添加する化合物として粘土鉱物に着目した。粘土鉱物は無機層状化合物の一種でその表面にアニオン電荷を持つため、 $\alpha$ -ZrP と同様にカチオン交換能を持つ。

本研究では MMT と構造が異なる対カチオンを用いることで  $I_3^-$  イオンのアニオン種の運動性がどのように変化するのかを検討した。この研究によって支配因子が解明されることでイオン種の異なる場合にも応用可能な設計指針を得られることにある。他のアニオン種を用いた太陽電池やリチウムイオン電池など様々な電池研究への応用が期待できる。本研究では、層状化合物である粘土鉱物をゲル電解液に添加することによる系中のヨウ素イオンの拡散過程への影響を検討する。研究の段階は大きく3つに分かれ、(1). 電解液ゲルの調製とダミーセルの作製、(2). 電極反応の観測、(3). 色素増感太陽電池の作製と評価を行った。

### 3. 研究の方法

(1)まず、電解液ゲルは有機修飾された MMT と Poly methyl methacrylate (PMMA) を溶媒 (Tetrahydrofuran) 中で混合して調製した。その分散液を乾燥し、PMMA 乾燥ゲル膜にヨウ素電解液を浸漬させた。電解質に 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium Iodide(DMPI)、LiI、1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium Iodide(HDMI)を用い、溶媒としてはアセトニトリルを用いて電解質ゲルを調製した。粘土鉱物層間へのカチオンの取り込み現象は、X-ray Diffraction (XRD) 測定によって層間距離を測定することで評価した。その試料は MMT のみを電解液に浸漬し、その後溶媒で洗浄することで作成した。

(2)次に電極反応は、EIS 測定によって評価した。FTO ガラス電極に白金をスパッタすることで白金/FTO 電極を作製後、この電極上に電解質ゲル膜を塗布し、同様の白金/FTO 電極を重ねて対称的なサンドイッチ型のセル(ダミーセル)を作製して測定を行った。特にヨウ素イオンの酸化還元反応における拡散のインピーダンスの測定を行い、 $I_3^-$  の拡散係数を評価した。また、異なる対カチオンを用いて同様の検討を行い、 $I_3^-$  の反応性に変化がないかを検討した。

(3)最後に、調製した電解液ゲルを用いて色素増感太陽電池セルを作製する。4700 K ランプ(100 mW cm<sup>-2</sup>)を用いてフィルファクターや光電変換効率を測定し、イオンの移動度との関係性を評価した。太陽電池セルは、N719 色素を吸着させた TiO<sub>2</sub> を FTO 基板上に塗布した電極と白金/FTO 電極とで電解液ゲルをはさんで作製した。

### 4. 研究成果

(1)調製された電解質ゲル内の MMT に対カチオンが取り込まれているか否かを判断するために、MMT のみを電解液へ浸漬後に溶媒で洗浄した試料の XRD 測定を行った(図1)。その結果、図1のように電解液に浸漬することで MMT の層間距離が変化することが分かった。電解液に浸漬しない場合は、MMT の層間は界面活性剤が存在しており、その結晶面間隔(d値)は約2.1 nmであった。対して、LiI や DMPI 存在下ではd値が約1.4 nmに減少した。このことは MMT 層間の界面活性剤が Li<sup>+</sup>やイミダゾリウムイオンに交換したためだと考えられる。この XRD 測定結果から、電解液中のカチオンは積極的に MMT 層間に取り込まれるのでは

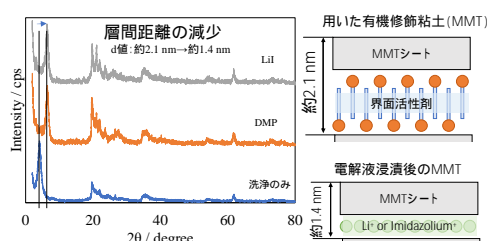


図1. 有機修飾 MMT と電解液に浸漬した MMT の XRD 測定結果

ないかと考えた。

(2)  $I^-/I_3^-$ の酸化還元反応を利用した EIS 測定を行い、 $I_3^-$ の拡散係数を評価した。求めた拡散係数の比較を図 2 に示した。PMMA のみ (0 wt%) と 10 wt% の MMT を含有した PMMA を比較すると、対カチオンがイミダゾリウム系の場合、MMT を添加することで拡散係数が低下した。しかし、 $Li^+$ の場合は拡散係数が増加することが分かった。(1)の結果からイオン種に関係なく MMT に取り込まれると考えられるので、MMT とカチオン間の相互作用に大きな変化はないと考えた。図 2 で示した結果と合わせて考えると、 $I_3^-$ と対カチオンの相互作用の影響が大きいということが考えられる。

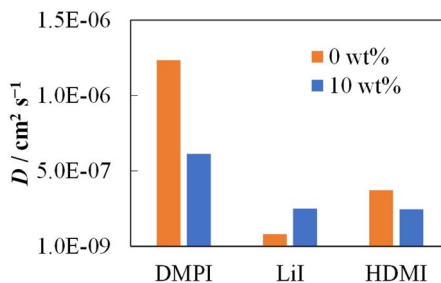


図 2 . MMT の有無による拡散係数の比較

(3)調製した電解液ゲルを用いて色素増感太陽電池を作成し、その電池特性の評価を行った(表 1)。 $I_3^-$ の拡散係数の増加によって発電効率が向上すると考えられるが、LiI においては MMT の添加により発電効率が増加した。図 3 には  $I_3^-$ の拡散係数と電池の性能の高さの指標であるフィルファクター(FF)を示した。基本的には拡散係数の増加と共に FF も増加していたが、HDMI を用いた場合には拡散係数が減少していても FF は増加していた。MMT 添加による影響が変化する理由は、現状の検討だけでは特定できない。(2)の結果は白金電極を用いたものであり、(3)では  $TiO_2$  電極も用いている。異なる電極表面でイオンの拡散係数は変化する可能性があるが、MMT 添加の影響も電極によって変化するのはないかと現在は考察している。

表 1 . 色素増感太陽電池の電池特性の比較

		$J_{sc} / mA\ cm^{-2}$	$V_{oc} / V$	FF	$\eta / \%$
DMPI	0%	2.7	0.69	0.77	1.4
	10%	2.3	0.69	0.71	1.1
LiI	0%	1.5	0.55	0.26	0.22
	10%	3.0	0.58	0.49	0.87
HDMI	0%	1.9	0.63	0.30	0.51
	10%	6.0	0.73	0.72	3.2

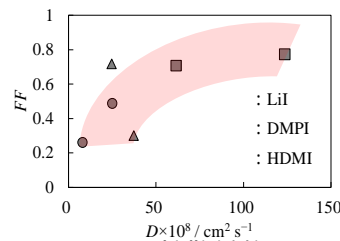


図 3 .  $I_3^-$ の拡散係数と FF

(4)本検討の結果明らかになったことは、電解質ゲル中のアニオンの運動性が対カチオンの影響によって変化し、加えて無機層状化合物である MMT が対カチオンに作用することで間接的にゲル内のアニオンの運動性に影響を与えるということである。これまで、無機層状化合物を添加した場合に電解質ゲル中のアニオンの運動性に影響を及ぼすことは分かっていたが、そのメカニズムは明らかになっていなかった。本検討によってそのメカニズムを考察するための大きな足掛かりを得られたと言える。

しかし、無機層状化合物のゲル内のイオン運動性への影響のメカニズムやゲル中でのイオン運動性の支配因子の特定には至っていない。複数のイオン種が混在する系での検討や、無機層状化合物を変更した場合の検討を進めることで明らかになると考えている。

本研究成果の意義は、溶液中やゲル中のイオン運動性を制御するための指針を得られたことにある。本検討ではアニオンの運動性を制御するために無機層状化合物を用いて対カチオンの制御を試み、それが可能であることが示唆された。このことから、カチオンの運動性を制御するために対アニオンに作用する添加物を加えることも可能であると考えられる。したがって、本研究はカチオンを利用したリチウムイオン電池などにも応用可能な基盤技術になりうると期待している。

#### 参考文献

1. N. Wang *et al.*, *App. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 194104.
2. H. He *et al.*, *Adv. Cond. Matter. Phys.*, **2014**, ID 521493.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大谷優太、菅野亨
2. 発表標題 粘土 - 高分子複合ゲルにおける三ヨウ化物イオンの運動性の評価
3. 学会等名 2022年度 日本化学会北海道支部 夏季研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------