

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05925

研究課題名(和文) イオン液体と活性炭の界面に形成される電気二重層容量に及ぼすメソ多孔性の影響

研究課題名(英文) Role of mesoporosity on double-layer capacitance produced between ionic liquid and activated carbon

研究代表者

熊谷 誠治 (Kumagai, Seiji)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00363739

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、発火リスクの極めて低い電気二重層キャパシタの実現を目指し、電極材料として使用される活性炭のメソ多孔性が、電解液として用いる不燃性のイオン液体との界面に形成させる電気二重層容量に及ぼす影響について調査した。さらに、異なるイオン液体種および低温環境におけるメソ多孔性の影響についても調査した。その結果、メソ多孔性は活性炭細孔中のイオンに高い拡散性を与え、細孔壁に対する隔離性を高める効果を有することが分かった。それゆえ、電気二重層キャパシタにおいて高い静電容量および低い内部抵抗を得るには、メソ多孔性の導入は必ずしも効果的ではないことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In the present study, in order to realize non-flammable electric double-layer capacitors, a role of mesoporosity on the double-layer capacitance produced between the ionic liquid electrolyte and the activated carbon electrode was investigated. In addition to this, the role of mesoporosity in different types of ionic liquid electrolytes and under low temperatures was also investigated. It was found that mesoporosity provided ions in the pores of activated carbon high diffusivity, resulting in the isolation of ions from the pore walls. Therefore, introduction of mesoporosity was not necessarily effective to realize high capacitance and low internal resistance of electric double-layer capacitors.

研究分野：環境・エネルギー工学

キーワード：電気二重層キャパシタ 活性炭 メソ孔 電解液 イオン液体

## 1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, 以下 EDLC) は、二次電池や燃料電池と組み合わせて、次世代自動車に広範に利用されると予測され、本国の経済成長と環境問題改善に寄与できる蓄電素子である。EDLC は高い入出力密度と長いサイクル寿命といった優れた諸特性を有する。その蓄電機構は、イオンを含む電解液と表面積が大きな活性炭から構成される電極の界面に形成される電気二重層容量に基づく。それゆえ、活性炭中の細孔におけるイオンの物理的吸脱着が、EDLC の充放電特性を左右する。EDLC が大きな静電エネルギー  $E$  を得るには、 $E = (1/2) \cdot CV^2$  の式から、大きな容量  $C$  と高い耐電圧  $V$  が要求される。EDLC の電解液の主流は、旧来の水系から高い耐電圧 (2.5 ~ 2.7 V) が得られる有機系になっている。

有機系電解液は一般に可燃性である。それは、過充電や破損等に起因する発熱、発煙や発火という危険性が内在する。特に車載用途では、衝突による発火事故は大きな問題になる。そのような背景から、有機系電解液の代替としてイオン液体の適用に関する研究が国内外で行われている。イオン液体は、カチオン (陽イオン) とアニオン (陰イオン) のみから構成される常温で液状のものであり、イオン伝導性を有する。それは、不燃性、揮発性、高い化学安定性 (耐熱性) といった利点を有することから、イオン液体を利用することで、発火リスクが極めて低い EDLC を実現することができる。

一方、高い生産コスト、高い粘性といった電解液として不利な点もイオン液体にはある。イオン液体は、カチオンとアニオン間に働く静電引力に起因して、本質的に粘性が高い。粘性が比較的低いイオン液体も存在し、それを電解液に用いることもできるが、この場合、導電率が低くなる傾向にある。その結果、EDLC の内部抵抗が大きくなり、入出力密度の低下とエネルギー損失が生じる。

研究代表者は、農業廃棄物のもみ殻を原料に、元来製造することが困難であったマイクロ孔とメソ孔が複合化したマイクロ・メソポーラス活性炭を安価に製造する方法を開発している。一般にナノ多孔体においては、細孔幅が 2 nm 未満のものをマイクロ孔、2 ~ 50 nm のものをメソ孔、50 nm より大きいものをマクロ孔と定義される。さらに、研究代表者は、有機系電解液を用いる EDLC の電極にもみ殻由来マイクロ・メソポーラス活性炭を利用した場合、市販 EDLC 用活性炭より大きな電気二重層容量が得られることを明らかにしている。

EDLC の電解液として有望なイオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート (EMIM・BF<sub>4</sub>) は、既存有機系電解液より高い導電率を示すが、粘度が高い。研究代表者は、マイクロ孔とメソ

孔が複合したもみ殻由来活性炭と既存の有機系電解液に適したマイクロ孔が主体の樹脂由来の市販活性炭に対して、EMIM・BF<sub>4</sub> を電解液として用いて、室温において充放電試験を行った。その結果、比表面積が小さいものの、メソ孔を導入しているもみ殻由来活性炭に大きな電気二重層容量と低い内部抵抗が発現した。それゆえ、粘性の高いイオン液体中のカチオンとアニオンの移動度を高め、それらを活性炭の細孔深部まで輸送し、大きな電気二重層容量と低い内部抵抗を得るには、活性炭のメソ多孔性が重要であるという認識に至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、EDLC の電極材料である活性炭にメソ孔を導入することで、電解液として使用されるイオン液体の適用性を大きく向上させ、発火リスクのない電気二重層キャパシタの実現を目指す。従って、本研究の目的は、イオン液体の高い粘度に起因する低いイオン移動性を緩和するため、活性炭のメソ多孔性が、どのように電気二重層容量や内部抵抗などの容量特性に影響を及ぼすか明らかにする。異なるイオン液体種において、さらには、粘度の影響が大きい氷点下での低温環境において、メソ多孔性の影響を同様に明らかにすることである。

## 3. 研究の方法

## A. EDLC セルの作製と特性評価

全細孔容積が同じで、マイクロ孔が主として発達したマイクロポーラス活性炭とメソ孔が主として発達したメソポーラス活性炭を EDLC 電極用に準備した。イオン液体の種類を EMIM・BF<sub>4</sub> の 1 種に固定し、上記試料を用いて、活性炭のナノ多孔性と容量特性の相関解明を行う。

活性炭粉末に対して、バインダのポリテトラフルオロエチレンと導電助剤のアセチレンブラックを添加し、均一の厚さのシートまたは膜に加工する。それを円形に 2 枚打ち抜き、それを EDLC セルの正負極とする。正負極間にセパレータを挿入し、アルミニウム製の集電極を設置する。そして、電解液であるイオン液体とともに 2 極式 EDLC セル内に封入する。

充放電試験システムを利用して、EDLC 電極に加工された活性炭の容量特性を室温 (約 25 °C) で評価する。具体的には、充放電電流密度を一定にする定電流法において、セル電圧の時間変化を求める。そして、その時間変化波形から、電気二重層容量および内部抵抗、さらにそれらの電流密度依存性を評価する。一方、インピーダンス計測システムを利用して、振幅が 10 mV で周波数が 10 mHz ~ 100 kHz の交流電圧を EDLC セルに印加し、インピーダンス実数部と虚数部の関係を示す

ナイキストプロットを得る。それにより、電気二重層容量の周波数依存性、さらには、電解液抵抗や細孔内部の電荷移動など、内部抵抗の発生源に関する情報を収集する。最終的には、活性炭の物性、容量特性、インピーダンス特性の評価結果を総合的に解析し、電解液として EMIM・BF<sub>4</sub> が用いられた場合における、活性炭のメソ多孔性と容量特性の関係を明らかにする。

#### B．イオン液体種が異なる場合の容量特性

異なる種類のイオン液体における活性炭中メソ多孔性と容量特性の解明を行う。高い導電率が期待できるイミダゾリウム系のイオン液体を中心に、イオン液体の種類を変えて、室温における細孔構造の異なる活性炭の容量特性を評価する。

EMIM・BF<sub>4</sub> の他、カチオンが 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン (EMIM<sup>+</sup>) と共通である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ピストリフルオロメタンスルホニルイミド (EMIM・TFSI) と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ピスフルオロスルホニルイミド (EMIM・FSI) を電解液に用いる。EMIM・FSI は近年開発されたイオン液体であり、低い粘度と高い導電率を有する。電解液の粘度および導電率が異なる条件において、活性炭のメソ多孔性と容量特性の関係を明らかにする。そして、どのような性状を有するイオン液体であれば、メソ多孔性の効果が顕著に発現するか否かを検証する。さらに、一般的な有機系電解液 (プロピレンカーボネートを溶媒に 1 mol/L の濃度でトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート を溶解したもので、1 M TEMA・BF<sub>4</sub>/PC) も使用することで、既存電解液に対するイオン液体の優位性も検証する。

#### C．低温における容量特性

イオン液体の種類と周囲温度を変化させ、メソ多孔性の異なる活性炭の容量特性を評価する。それにより、イオン液体の性状、活性炭のメソ多孔性、さらに容量特性という 3 者の相関を明らかにする。

イオン液体の粘度は温度低下に伴い増加する。従って、氷点下でのイオン液体の性能低下への対策が実用上強く求められる。活性炭へのメソ孔の導入により、イオン液体の性能低下を緩和できると予測され、低温環境下 (-10 以下) におけるメソ多孔性の容量特性への寄与度の評価を行う。低温恒温器を用いて 25 ~ -40 の低温環境を作り出し、低温環境下の容量特性の評価を行う。低温環境下におけるイオン液体の粘度と導電率の測定、さらには一般的な有機系電解液についても同様に測定する。すでに得られたメソ多孔性と容量特性の相関に関する知見も活用し、低温環境下における活性炭の容量特性に対するメソ多孔性の役割を明らかにする。

## 4．研究成果

### A．メソ多孔性と容量特性の関係

充放電試験システムを利用して、EDLC 電極に加工された活性炭の静電容量を評価した。また、インピーダンス分析システムを利用して、周波数が 10 mHz ~ 100 kHz の交流電圧を EDLC セルに印加し、インピーダンス実数部と虚数部の関係を示すナイキストプロットを得た。それにより、静電容量の周波数依存性、さらには、電解液抵抗や細孔内部の電荷移動など、内部抵抗の発生源に関する情報を収集した。

一般的な有機系電解液より粘度の高いイオン液体を使用した場合、活性炭のメソ孔比率が高くなると、低いセル電圧では静電容量が小さく、高いセル電圧では大きな静電容量が得られた。すなわち、メソ孔が発達した活性炭の静電容量に強い電界依存性が確認された。インピーダンス分析を実施した結果、低いセル電圧においては、電解液と活性炭の界面における抵抗、電解液のバルク層の抵抗、拡散層における拡散抵抗が高いことが分かった。また、セル電圧が増加するに従い、それら抵抗は減少することが分かった。一方、メソ孔比率が低い活性炭では、静電容量の電界依存性および上記抵抗のセル電圧依存性も小さかった。以上のことから、メソ孔比率が高い活性炭の場合、細孔におけるイオンの吸着トラップ効果が期待できず、セル電圧または電界の影響が顕著に現れることが分かった。すなわち、メソ孔比率の高い活性炭を使用するメリットは、高電圧動作にあることが分かった。

### B．イオン液体種が異なる場合のメソ多孔性が容量特性に及ぼす影響

高い導電率が期待できるイミダゾリウム系のイオン液体を電解液に用いた EDLC セルを組み立て、室温において、サイクリックボルタンメトリによる比静電容量評価と電気化学インピーダンス分析による静電容量の発生源、さらに、電解液抵抗や細孔内部の電荷移動などの内部抵抗の発生源の特定解析を行った。

カチオンを共通にして、EMIM・BF<sub>4</sub>、EMIM・TFSI、EMIM・FSI を EDLC 用電解液に用いた。EMIM・FSI は、室温では低い粘度と高い導電率を示した。

メソポーラス活性炭において、EMIM・BF<sub>4</sub> と EMIM・FSI を使用した EDLC は同程度の比静電容量を示した。一方、メソ孔比率が低いマイクロポーラス活性炭において、EMIM・BF<sub>4</sub> を使用した EDLC は高い比静電容量を示した。BF<sub>4</sub><sup>-</sup> アニオンはイオン径が小さいことから、細孔幅が小さいマイクロ孔主体の活性炭では、イオン液体の導電率よりイオン径が重要であることが分かった。逆にメソ孔比率が高ければ、一定程度の低い粘度と高い導電率を有することで、比静電容量は大

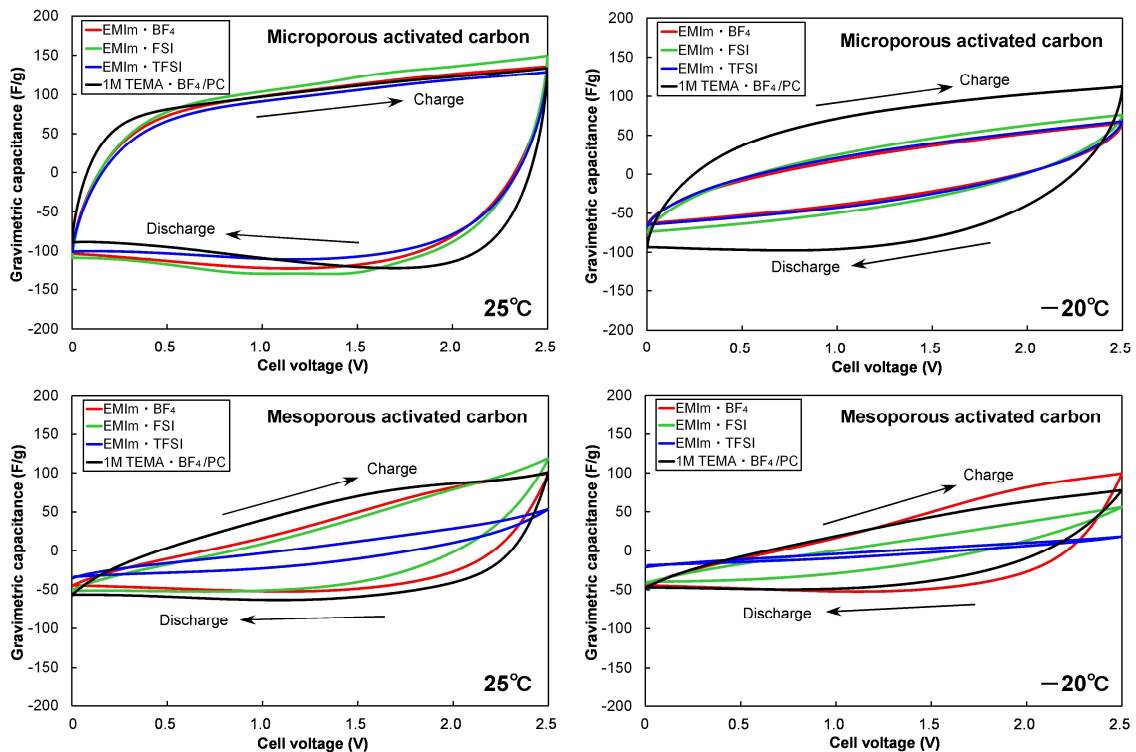


図1 異なる周囲温度と電解液におけるマイクロポラス活性炭とメソポラス活性炭の比静電容量

大きく変化しないことが分かった。

インピーダンス分析の結果、メソポラス活性炭では、イオン液体種に依らず、拡散層形成に要するバルク電解液の抵抗が大きいが、マイクロポラス活性炭はその抵抗が小さい傾向が見られた。さらに、静電容量の起源は、メソ孔比率の高低にかかわらず、電気泳動的効果より、物理吸着効果が大きい電気二重層の形成にあることが分かった。

### C. 低温環境でのメソ多孔性が容量特性に及ぼす影響

上述の三種のイオン液体を電解液に用いた EDLC セルを組み立て、-40~25 において、サイクリックボルタンメトリによる比静電容量評価と電気化学インピーダンス分析による容量および抵抗成分の発生源解析を行った。また、電解液の導電率と粘度の温度依存性についても評価した。

図1に異なる周囲温度と電解液におけるマイクロポラス活性炭とメソポラス活性炭の比静電容量を示す。マイクロポラス活性炭において、電解液の種類がその比静電容量に与える影響は室温付近においては顕著でなかった。しかし、0 以下の低温になると、電解液の種類の影響が現れた。一方、メソポラス活性炭においては、電解液の種類が活性炭の比静電容量に大きく影響を及ぼした。特に 0 以下の低温において、その影響が顕著であった。電解液の導電率と粘度の温度依存性の評価により、導電率と活性炭の比静電容量には相関性が高いことが分かった。

電気化学インピーダンス分析の結果、キャパシタ周囲温度が低下すること、電解液自体の抵抗が大きくなることは共通に観測されたが、容量および抵抗源については、電解液の種類により複雑に変化し、活性炭の細孔構造の影響も含めて今後詳細に検討する必要があることが分かった。

本研究では、イオン液体の電気二重層形成にかかわるイオン移動に及ぼすメソ孔の影響について検討してきた。その結果、メソ孔はイオンに高い拡散性を与え、細孔壁に対する隔離性を高めるため、高い比静電容量を得るには必ずしも効果的ではないことが明らかになった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

Seiji Kumagai, Koji Mukaiyachi, Daisuke Tashima, Rate and Cycle Performances of Supercapacitors with Different Electrode Thickness using Non-aqueous Electrolyte, Journal of Energy Storage, 査読有, Vol. 3, 2015, pp. 10-17.  
DOI: 10.1016/j.est.2015.08.002

Seiji Kumagai, Daisuke Tashima, Electrochemical Performance of Activated Carbons Prepared from Rice Husk in Different Types of Non-aqueous

Electrolytes, Biomass and Bioenergy, 査読有, Vol. 83, 2015, pp. 216-223. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.09.021

Seiji Kumagai, Masaki Hatomi, Daisuke Tashima, Electrochemical Performance of Microporous and Mesoporous Activated Carbons in Neat and Diluted 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 査読有, Vol. 343, 2017, pp. 303-315. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.064

〔学会発表〕(計 3 件)

向谷地晃司, 熊谷誠治, 佐藤正志, 電気二重層キャパシタのインピーダンス特性に及ぼす充電レベルの影響, 日本素材物性学会 平成 27 年度(第 25 回)年会, 2015 年 6 月 28 日, 秋田ビューホテル(秋田県・秋田市)

Seiji Kumagai, Daisuke Tashima, Electrical Double-layer Capacitance of Activated Carbon Powders Coated with Different Thicknesses, 5th International Conference on Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCC12015), July 8, 2015, Kurashiki Royal Art Hotel (Kurashiki, Japan).

向谷地晃司, 熊谷誠治, 佐藤正志, もみ殻活性炭を用いた電気二重層キャパシタのインピーダンス特性に及ぼす電解液の影響, 平成 27 年度電気関係学会東北支部連合大会, 2015 年 8 月 28 日, 岩手県立大学(岩手県・滝沢市)

熊谷誠治, もみ殻を原料としたキャパシタ電極材料の開発(招待講演), キャパシタ技術委員会 平成 28 年度第 1 回研究会, 2016 年 1 月 18 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

熊谷誠治, 向谷地晃司, 田島大輔, イオン液体を用いた電気二重層キャパシタのインピーダンス分析, 平成 28 年電気学会全国大会, 2016 年 3 月 18 日, 東北大学(宮城県・仙台市)

羽富正起, 熊谷誠治, イオン液体とメソポーラス活性炭の界面に形成される電気二重層容量, 日本素材物性学会 平成 28 年度(第 26 回), 2016 年 6 月 23 日, 秋田ビューホテル(秋田県・秋田市)

Seiji Kumagai, Koji Mukaiyachi,

Daisuke Tashima, Capacitive Performance of Mesoporous Activated Carbon in Neat and Diluted Ionic Liquid, The International Conference on Electrical Engineering 2016 (ICEE 2016 Okinawa), July 4, 2016, Okinawa Jichikaikan (Naha, Japan).

Masaki Hatomi, Seiji Kumagai, Daisuke Tashima, Effect of State of Charge on Capacitive Performance of Mesoporous Activated Carbon in Ionic Liquid, The International Conference on Electrical Engineering 2016 (ICEE 2016 Okinawa), July 4, 2016, Okinawa Jichikaikan (Naha, Japan).

羽富正起, 熊谷誠治, イオン液体中における活性炭の電気二重層容量のセル電圧依存性, 平成 28 年度電気関係学会東北支部連合大会, 2016 年 8 月 31 日, 東北工業大学(宮城県・仙台市)

熊谷誠治, 藤原宏晃, 羽富正起, もみ殻由来正負極活物質を用いたリチウムイオンキャパシタ, 第 57 回電池討論会, 2016 年 12 月 1 日, 幕張メッセ国際会議場(千葉県千葉市)

羽富正起, 熊谷誠治, イオン液体を電解液に用いた電気二重層キャパシタの電気化学インピーダンス分析, 日本素材物性学会平成 29 年度(第 27 回)年会, 2017 年 6 月 27 日, 秋田ビューホテル(秋田県・秋田市)

高橋博文, 羽富正起, 熊谷誠治, 高電圧印加による電気二重層キャパシタの静電容量低下, 日本素材物性学会平成 29 年度(第 27 回)年会, 2017 年 6 月 27 日, 秋田ビューホテル(秋田県・秋田市)

Masaki Hatomi, Mahmudul Kabir, Daisuke Tashima, Seiji Kumagai, Electric Double-layer Capacitors Using Different Types of Ionic Liquid Electrolytes, The Eighth International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2017), October 27, 2016, Akita View Hotel (Akita, Japan).

〔図書〕(計 1 件)

船岡正光, 熊谷誠治, 他 38 名分担執筆, バイオマス由来の高機能材料 - セルロース, ヘミセルロース, セルロースナノファイバー, リグニン, キチン・キト

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷 誠治 (KUMAGAI, Seiji)

秋田大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 00363739

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし