

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14188

研究課題名（和文）イオン液体中の合金電析による水素スーパーキャパシタの創製

研究課題名（英文）Formation of hydrogen super capacitor by electrodeposition in ionic liquid

研究代表者

上田 幹人 (Ueda, Mikito)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：00292053

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナトリウムを主体とした新たな水素吸蔵合金として水素化ナトリウムを電気化学的に形成することを試みた。実施期間において、その基礎的研究として、NaTFSI-TEATFSIイオン液体中で電気化学反応によるナトリウム水素化物の合成について、水素ガスを導入させて反応を調べた。その結果、アルゴン雰囲気では観察出来なかった還元電流が、水素雰囲気において観察され、水素化ナトリウムの形成の可能性を示すものと考えられた。

研究成果の概要（英文）：In this study, formation of sodium hydride was investigated by electrochemical method. Electrochemical measurements as basic study were carried out in NaTFSI-TEATFSI mixture ionic liquid with hydrogen bubbling or argon bubbling. In the argon bubbling, cathodic current of only sodium electrodeposition was observed. In the hydrogen bubbling, the other cathodic current was observed at higher potential than it of sodium electrodeposition. This result suggests the formation of sodium hydride by electrochemical method.

研究分野：応用電気化学

キーワード：水素化ナトリウム イオン液体

1. 研究開始当初の背景

近年、水素エネルギー社会実現に向けた動きが活発化している。しかし、広く水素エネルギーが社会に普及するために克服しなければならない課題はいくつも残されている。その一つが、水素の貯蔵、輸送の方法である。水素は、原子半径が小さいため、容器を透過し、容器の劣化、破壊を招くことがある。また、爆発限界や燃焼速度を含めた安全性についても考慮しなければならない。水素の貯蔵、輸送には超高压が伴い、また体積エネルギー密度も小さい課題もある。液体水素に関しては、気体よりも体積エネルギー密度が高いが、水素の沸点が 20 K と超低温であるため、冷却する際に要するエネルギーを可能な限り小さくする技術的課題が存在する。

この問題を解決するため、水素の貯蔵方法として現在、水素吸蔵合金に関する研究が多く行われている。水素吸蔵合金は水素を原子状態で貯蔵するため、気体水素や液体水素と比較して高いエネルギー体積密度を実現でき、コンパクト化できる利点がある。しかし、既存の水素吸蔵合金はニッケル等の重い金属を使うため、実用化には適さない。そのため、軽量金属を主体とした高容量合金の開発が求められている。本研究のナトリウムに着目したのは、その軽量な部分と資源として豊富に存在する点にある。

2. 研究の目的

本研究における背景として、エネルギー体積密度が非常に高い NaH 金属水素化物に着目することを記述した。そしてこの NaH が電気化学的に形成させることを本研究の目的とした。Na の電析には水溶液は使用できないため、非水系であるイオン液体を利用した。この中で新しい水素キャパシタである NaH の形成を検討した。

3. 研究の方法

NaTFSI (sodium bis(trifluorometanesulfonyl)imide) は、ナ

トリウムカチオンと TFSI アニオンからなる融点 250 のイオン液体である。NaTFSI だけでは融点が高いため、以前の研究で、ナトリウムの電析電位よりも卑な電位で安定に存在する第四級アンモニウムイオンの TEA⁺ を含んだイオン液体 TEATFSI (tetraethylanmonium -bis(trifluorometanesulfonyl)imide) を混合することによって融点の低下を期待し、その混合イオン液体の物性を調査した。

NaTFSI-TEATFSI 混合イオン液体の組成による物性の変化を調べるため、NaTFSI を 10-50 mol% の組成で添加した際の、融点の変化を調査した。この結果によると、20 mol% の組成において、36 において初晶が観察され、最も低い融点を示すことがわかった。次に、電気伝導度を調べるため、160 において NaTFSI を 10-30 mol% の組成で添加した混合イオン液体に対し、インピーダンス測定を行った。この結果より、20 mol% の組成を持つイオン液体が、36 mS/cm で最大値を示すことがわかった。電気伝導度が高いほど、効率よく Na を電析可能であると考えられるため、本研究においても、20 mol% NaTFSI-TEATFSI 混合イオン液体を電解液として採用した。

イオン液体中における NaH 金属水素化物の形成を、電気化学的手法を用いて調査するために、三電極式のセルを用いた。W.E (Working Electrode: 作用極)、サイクリックボルタメトリー (CV)、クロノポテンシオメトリー (CP) においては、Pt メッシュ、Ti メッシュ、Mo メッシュ、の三種類のメッシュ電極を、極板面積を 0.6 cm² として使用した。また、CV 測定およびインピーダンス測定の W.E として、テフロン被覆 Cu 線 (1.0 mm) も使用した。C.E (Counter Electrode: 対極) には、Pt 線 (1.0 mm) のものをコイル状に折り曲げたものを使用した。R.E (Reference Electrode: 参照極) には、擬似参照極としてテフロン被覆 Cu 線 (1.0 mm) のものを使用した。電解液には、20mol% の NaTFSI-TEATFSI イオン液体

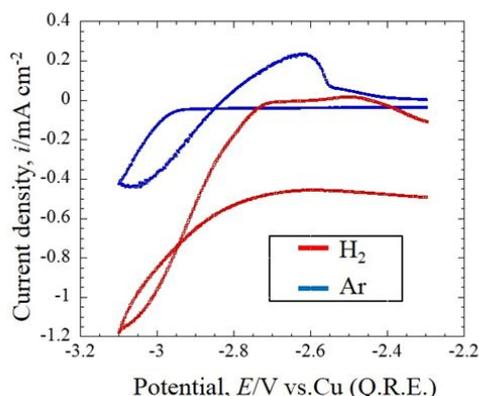
を 24 時間真空乾燥させたものを使用した。電解温度は 100 とし、Ar ガスおよび H₂ ガス(ともに 99.99 %)を二時間程度バブリングすることで、Ar 雰囲気または H₂ 雰囲気として実験を行った。また、すべての電気化学実験は、ポテンショスタット (biologic, SP-240)を用いてグローブボックス内で実験を行った。

グローブボックス内は、本研究室に備えてある窒素源からガスラインをつなげ窒素雰囲気とすることで、相対湿度を 5 %以下に保持した。セルは、25 mL のデュランボトルを改良したものを用いた。イオン液体が入ったボトルに三電極およびガスラインをつなげ、Ar ガスおよび H₂ ガスをバブリングできるようなランスを設置した。容器の温度調整は、リボンヒーターで周辺を覆い、温度が 100 になるように調節した。また、ガスの流量は、流量計 (KOFROC RK-1250) を用い、およそ 10 mL/min となるように調節した。

4. 研究成果

4.1 サイクリックボルタンメトリー

まず H₂ 雰囲気にしてサイクリックボルタンメトリー測定を行い、その後 Ar 雰囲気にして測定を行った際のボルタモグラムを以下に示す。この際の参照電極は銅を用い、擬似参照極とした。

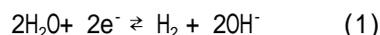


水素雰囲気下においては、-0.5 V、-1.7 V 付近にピークが見られ、アノードの走査において -3 V ~ -2.5 V 付近でブロードなピークが

見られた。また、サイクル数に応じてピーク電流の低下が見られた。

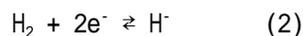
一方、Ar 雰囲気下では、-3 V 付近にのみピークが見られた。また、サイクル依存性は見られなかった。

この測定を繰り返しサイクルさせた結果、H₂ 雰囲気の -0.5 V 付近においては、混入した水の酸化還元反応に関するピークが見られた。この反応式は以下のものである。



Ar 雰囲気下で、サイクルさせても上述の反応が見られなかった。イオン液体中にわずかな水が存在し、還元反応によって金属ナトリウムが電析すると、イオン液体中で水酸化ナトリウム (NaOH) が生成するものと考えられる。

-1.7 V 付近の反応は、Ar 雰囲気では見られないものであるため、おそらくヒドリドイオン H⁻ が関与する反応が進行するものと考えられる。反応式は以下のものである。



式(2)の反応の標準電極電位は、-2.25 V とされる。本研究では、電位の校正を行っていないため、相対値で考えるとこの反応の標準電極電位は -0.828 V とされ、その反応よりもおよそ 1.4 V 程度卑な電位で起こると考えられる。すなわち -2.2 V 付近の酸化還元電流がこのヒドリドに関与するものと考えられる。また、本実験は気体水素をバブリングすることにより水素雰囲気としており、イオン液体中に溶けている水素が反応に寄与していると考えられ、水素の活量が小さいことが予想される。そのため、平衡電位の相対値から多少シフトした値になることが予想される。さらに、カソードのスキャンにおいて、ヒドリド生成の反応のピークの直後の電位より、電流値が一定となっている電位範囲が見られた。ボルタモグラムの還元ピークは、溶液内の物質移動が拡散に支配されるため、電位の

走査速度に応じてまず還元方向の反応速度が指数関数的に増大していくことが予想される。

H₂雰囲気下において-2.5 V付近における反応では、H₂雰囲気のカソードの走査とAr 雰囲気のカソードの走査を比較すると、H₂雰囲気では-2.7 V付近からブロードなピークが見られるのに対し、Ar 雰囲気下では-3.0 V付近から鋭いピークが見られた。また、アノードの走査においても、H₂雰囲気ではブロードなピークが見られるのに対し、Ar 雰囲気ではそのようなピークは見られなかった。このことから、H₂の走査においては、反応が二つ起こっていると判断した。一つはNaの溶解/析出反応と考えられ、もう一つはNaHの溶解/析出反応と考えた。反応をそれぞれ以下に示す。

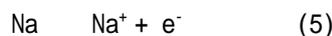


式(3)の反応の標準電極電位は-2.71 Vである。一方、式(4)の標準電極電位は、標準生成ギブズエネルギーより導出できる。NaHの標準電極電位は、ギブズの自由エネルギーから算出すると-1.65 Vとであった。式(3)の反応は、式(2)の反応との相対値を考えることにより推定できる。一方、式(4)の反応は、標準電極電位からでは推定できないが、本実験の系において標準電極電位の電位近傍ではNaは存在しないため、式(4)の反応は進行しないと考えられる。そのため、Naが電析するのに付随して式(4)の反応も進行し、カソードの走査において二つの反応ピークが重なったようなものが見られると考えられる。そして、アノードの走査においては式(3)と式(4)の反応の標準電極電位差を考慮すると式(3)の反応が先に起こると考えられる。式(4)の反応が式(3)に付随して起こる原因は、未だ解明できていない。

4.2 クロノポテンシOMETRY

前節にボルタモグラム測定の結果を示したが、電気化学反応を調査するために、クロノポテンシOMETRY測定を行った。実験条件は、前節のボルタモグラム測定結果よりナトリウムを十分に析出させるため、Ar 雰囲気下では-0.3 mAの電流を、H₂雰囲気下では1 mAの電流を5分間印加し、その後電流を0 mAとすることで開回路にし、その際の電位-時間変化をプロットした。

この結果から、まずAr 雰囲気下およびH₂ 雰囲気下において、-2.8 V付近で電位の停滞部分が見られた。この反応は、ナトリウムの溶解反応と考えられ、反応式は以下のようである。



次に、-2.7 V付近でH₂雰囲気下では電位のシフトが見られたが、Ar 雰囲気下では見られなかった。この反応はNaHの還元反応と考えられる。反応式は以下のようである。



従って、NaHの形成および分解反応が電位によって可逆性について興味深い結果が得られた。

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 0件)

[学会発表](計 2件)

- (1) 松島永佳, Mirko Ante, Andreas Bund, 上田幹人, NaTFSI-TEATFSI イオン液体におけるNaHの電気化学的形成, 日本化学会北海道支部 2016年夏季研究発表会, 2016年7月23日, 室蘭市
- (2) 本田健太, 松島永佳, 上田幹人, NaTFSI-TEATFSI イオン液体における金属

水素化物の形成,化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 2017 年 1 月 17 日～18 日,札幌市

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

上田幹人(Ueda Mikito)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 00292053

(2)研究分担者

松島永佳(Matsushima Hisayoshi)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 30578026