

平成22年6月1日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750151  
 研究課題名（和文） イミダゾリウムイオンを基盤とする新規な電気化学デバイスの創製  
 研究課題名（英文） Fabrication of novel electrochemical devices based on imidazolium ion  
 研究代表者  
 江頭 港 (EGASHIRA MINATO)  
 山口大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：20304842

研究成果の概要（和文）：水溶液中で大きな擬似容量を発現する酸化ルテニウム電極の、イミダゾリウム塩非水電解液中での電気化学挙動を追跡した。酸化ルテニウムを多孔質炭素上に高分散担持した複合電極とし、担持法および量を最適化することにより、酸化ルテニウムの酸化還元による擬似容量を重畳して多孔質炭素電極より大きな静電容量を示すことを見いだした。複合電極の擬似容量は、イミダゾリウムイオンの水素結合性と関連づけられることを示した。

研究成果の概要（英文）：The capacitive behavior of ruthenium oxide-based electrodes in non-aqueous imidazolium salt electrolytes has been investigated. Composite electrodes where ruthenium oxide nanoparticles are dispersed onto porous carbon provide higher specific capacitance than porous carbon electrode by including pseudo-capacitance of ruthenium oxide. Such pseudo-capacitance is indicated to be correlated with the forming ability of hydrogen bond for imidazolium ion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電池，電気化学キャパシタ，非水系電解液

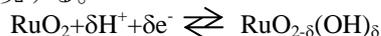
## 1. 研究開始当初の背景

電気自動車や電力平準化などの幅広い応用分野において、エネルギー密度や出力特性など、次世代エネルギー貯蔵デバイスへも多様な特性が求められている。その中で金属酸化電極を用いる電気化学キャパシタは、従

来の電気二重層キャパシタと比較して大きなエネルギー密度を有し、二次電池より高速充放電特性やサイクル寿命に優れるものと期待されている。

金属酸化物を電極とする電気化学キャパシタは、表面での速い酸化還元過程を利用し

て充放電を行う。この過程による静電容量は「擬似容量」と呼ばれる。大きな擬似容量(720 F g<sup>-1</sup>)を示す酸化ルテニウム RuO<sub>2</sub> では、下記に示すプロトンの吸脱着により擬似容量が発現する。



こうした酸化還元過程ではプロトンが関与することが多いため、金属酸化物電極の電気化学キャパシタでは水溶液を電解液とする例がほとんどである。電気化学キャパシタの作動電圧は電解液の耐電圧で規定され、水溶液系では 1.2 V が上限となる。キャパシタの貯蔵エネルギー密度  $E$  は静電容量  $C$  および作動電圧  $V$  を用いて以下の式で記述できる。

$$E = (1/2)CV^2$$

これより電解液を非水系に代えることで作動電圧が高くなり、エネルギー密度が向上することが示される。研究代表者は以前の研究で、1,3-置換イミダゾリウム塩を含む非水系電解液中で結晶性の RuO<sub>2</sub> 電極の擬似容量を観測した。1,3-置換イミダゾリウムイオンがプロトンの代替として機能し上記反応が進行したものと推測される。以前の研究では元来高い容量を示さない結晶性の RuO<sub>2</sub> で試験しており、観測された容量は実用レベルと比較して低いものにとどまっていた。

## 2. 研究の目的

本研究は、研究代表者が新規に見出した前述のイミダゾリウムイオンと金属酸化物との間の特異な酸化還元反応に着目し、この反応のエネルギー貯蔵デバイスへの適用可能性を探ることを目的とした。また、非水系電解液中での擬似容量の発現機構を解明することを学術面での目的とした。

具体的には、a) 金属酸化物の複合化および調製法の最適化、b) イミダゾリウムイオンの最適設計、および c) セル構成の最適設計を行うことにより、実用的なレベルまで静電容量を向上させること、およびイミダゾリウムイオンの構造および電極構成が電気化学特性に及ぼす影響を明らかにし、酸化還元過程を描像することを試みた。

本研究は、金属酸化物電極と非水溶媒系電解液の組み合わせからなる擬似容量の適用という点に独創性がある。擬似容量の本質を探る観点から学術的に興味深いのみならず、新規なエネルギー貯蔵デバイスへの可能性も秘めているものである。分子設計により特性制御が可能なイミダゾリウムイオンを用いることで、擬似容量について新規な情報を得ることが期待でき、これが学術面での特色である。

## 3. 研究の方法

本研究では、以下の新規材料の調製を通じて、非水系電解液—金属酸化物電極系での擬

似容量の様相の解明を試みた。

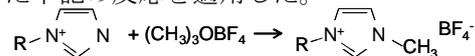
A) 金属酸化物 (酸化ルテニウム RuO<sub>2</sub>) 微粒子を高分散担持した電極材料の調製

B) 側鎖に官能基を有する 1,3-イミダゾリウム塩の合成

これらの手法によりキャパシタセルの最適設計を検討した。高容量を目指すとともに、イミダゾリウム塩の電子構造、RuO<sub>2</sub> の分散状態と擬似容量の相関についての情報を得た。

酸化ルテニウムを微粒化し高分散担持させるため、基質には活性炭(AC)を使用した。活性炭上に酸化ルテニウムをゾルーゲル法により担持することにより、種々の担持量での RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極を調製した。ゾルーゲルプロセスにおいて、中和剤として水酸化ナトリウム NaOH あるいは炭酸水素ナトリウム NaHCO<sub>3</sub> を適用した。以後前者のものを RuO<sub>2</sub>/AC(OH)、後者を RuO<sub>2</sub>/AC(HCO)と記す。燃焼分析により、いずれの担持法を適用した場合でも仕込み比とほぼ同量の酸化ルテニウムが担持されていることを確認した。窒素吸着等温測定より、得られた複合電極の比表面積を評価した。また透過型電子顕微鏡(TEM)により、複合電極の構造評価を行った。

側鎖に置換基を導入した 1,3-置換イミダゾリウム塩の合成には、申請者らが以前見出した下記の反応を適用した。



本手法により、四フッ化ホウ酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMIBF<sub>4</sub>)あるいは数種の電解質塩を合成して用いた。種々の置換基を有する塩の合成を試みたものの、合成反応が進行しない系もあった。こうしたものについて市販品で対応可能なものは、そちらを使用した。

得られた電解質塩をアセトニトリル(AN)に溶解し、電解液として使用した。電解液の調製はアルゴン雰囲気下グローブボックスにて行った。種々の機器分析や量子化学計算を適用して、

上記のように調製した RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極およびイミダゾリウム塩電解液を用いて、3 極式ビーカーセルあるいは 2 極式セルを構成して電極試験を行った。比較として典型的非水溶媒の電解質塩である四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム(TEABF<sub>4</sub>)を用いて電解液を調製し、同様の試験を行った。サイクリックボルタンメトリーおよび種々の電流密度での定電流充放電試験により、RuO<sub>2</sub>/AC 電極の電極特性を評価した。

## 4. 研究成果

(1) RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極の調製および電極特性

典型的な RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極の TEM 像を図 1 に示す。活性炭マトリクス中に、黒色スポットとして表示される RuO<sub>2</sub> の

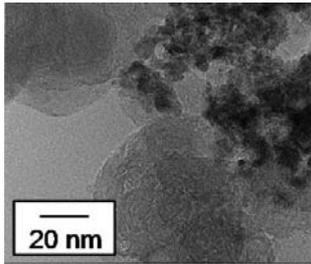


図1 RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極の TEM 像

微粒子が分散している様相が観察される。RuO<sub>2</sub>の担持量によっても異なるものの、数ナノメートルから数十ナノメートルの粒子径の RuO<sub>2</sub> が担持されていることを確認した。

RuO<sub>2</sub>/AC(OH) に比べて RuO<sub>2</sub>/AC(HCO)では、RuO<sub>2</sub>がより高度に分散している様相が観察された。担持法によらず、電極の比表面積は RuO<sub>2</sub>の担持量に対応して減少していた。

種々の担持量で調製した RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極につき、EMIBF<sub>4</sub>/AN および TEABF<sub>4</sub>/AN 電解液中での静電容量をサイクリックボルタンメトリーにより測定した。電解液の種類により静電容量の挙動は大きく異なっていた。TEABF<sub>4</sub>/AN 電解液中では担持量の増大に伴い静電容量が単調に減少したのに対し、EMIBF<sub>4</sub>/AN 電解液中では担持量 20%付近で極大を示す傾向が見られた。電極表面での様相をより明確に示すために、窒素吸着により測定した実表面積の単位面積当たりの静電容量の値について、担持量に対してプロットしたものを図2に示す。

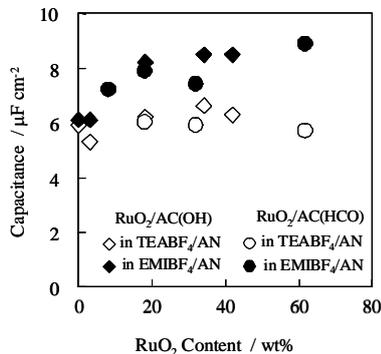


図2 RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極の種々の電解液中での単位表面積あたり静電容量

RuO<sub>2</sub>の担持法によらず、TEABF<sub>4</sub>電解液中での単位表面積当たりの容量は 6 μF cm<sup>-1</sup>程度であった。活性炭そのものを電極とした場合と同程度の容量であることから、この電解液中では電気二重層に基づく容量のみが発現しているものと考えられる。これに対して EMIBF<sub>4</sub>/AN 電解液中では、担持量の増大に対して単位表面積当たりの静電容量も向上していることが分かる。特に担持量 20%程度までにおいて、担持量に対して静電容量が顕著に増大している。これらの場合の単位表面積当たりの静電容量は 8-10 μF cm<sup>-1</sup>程度であり、電気二重層に基づく容量に比べて大きい値を示している。この付加的な容量が、イミダゾリウムイオンと酸化ルテニウムの表面反応に基づく擬似

容量と見なすことができる。担持法による擬似容量の相違は明確には見られない。

容量と見なすことができる。担持法による擬似容量の相違は明確には見られない。

最大容量を示した担持量 18%の RuO<sub>2</sub>/AC(OH)電極を両極とした2極式セルを構築して、定電流充放電試験により容量を評価した。電流密度を種々変えた場合の、充放電サイクルに対するセルの静電容量をプロットしたものを図3に示す。セル容量は通常電極容量の1/4程度となることが知られており、活性炭あるいは複合電極を用いたセルについていずれも 20 F 程度の容量を示している。RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極は電流密度が低い場合には活性炭電極を超える容量を安定して示しており、酸化ルテニウムとイミダゾリウムイオンの反応に基づく擬似容量は実用の電気化学デバイスに適用可能であることが示唆された。化学反応に基づく容量であるため大電流充放電時には容量低下が顕著であり、今後さらなる電解液の最適設計により大電流特性の向上を図る必要がある。

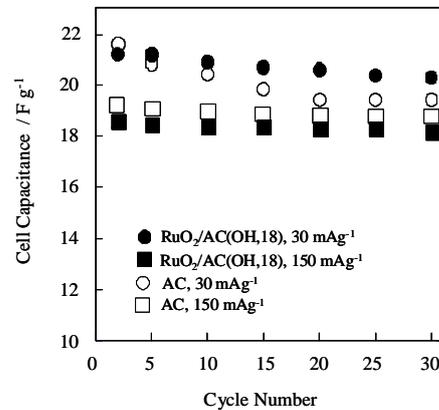


図3 活性炭(AC)および RuO<sub>2</sub>/AC 複合電極を用いた試験セルの静電容量の充放電サイクル依存性

(2) イオン構造が擬似容量に及ぼす影響

酸化ルテニウムとの反応において、イミダゾリウムイオンのどのような因子が寄与するのかを確認する目的で、種々のイミダゾリウム塩電解液について担持量 18% の

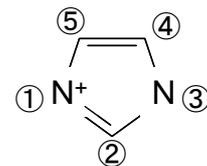


図4 イミダゾリウムイオンの骨格モデル

RuO<sub>2</sub>/AC(OH)複合電極を用いて特性を評価した。図4にイミダゾリウムイオンの骨格モデルを示す。用いたイオンについて、略称に加えてどの位置にどの基が置換したものを示す。

例えば EMI イオンであれば、(①C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>③CH<sub>3</sub>) (記してない箇所は H が結合) と記載する。電解質塩として EMIBF<sub>4</sub>, TEABF<sub>4</sub>, あるいは EDM (①C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>②③CH<sub>3</sub>) BF<sub>4</sub>を用いた電解

液中での容量を比較して図5に示す。2位(図の②)のHを置換したものでは、静電容量が大きく低下している。イミダゾリウム環の2位のHは水素結合形成能が高いことが知られており、こうした水素結合性と酸化ルテニウムとの反応性に相関があることを窺わせる。4-および5-位のHも水素結合性を有してはいるため、それらにより擬似容量が発現しているものと推測される。

側鎖に電子吸引性の置換基を導入することにより2位のHの水素結合性が向上することを、量子化学計算などで見出した。この成果を援用し、CmMI (①CH<sub>2</sub>CN③CH<sub>3</sub>) イオンを有する塩を電解液に用い、2極式セルにより容量を評価した。この塩を含む電解液

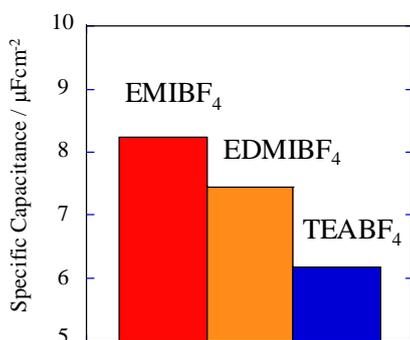


図5 各種イミダゾリウム塩電解液中でのRuO<sub>2</sub>/AC電極の単位表面積あたり静電容量

を用いたセルでは、EMI系の電解液のものと比較してセル容量が若干向上しており、分子設計による擬似容量の改善効果が確認できた。

#### 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)

- ① M. Egashira, Y. Matsuno, N. Yoshimoto, M. Morita, Pseudo-capacitance of composite electrode of ruthenium oxide with porous carbon in non-aqueous electrolyte containing imidazolium salt, *Journal of Power Sources*, 査読有, Vol.195, No.9, pp.3036-3039.
- ② M. Egashira, N. Sawada, K. Ueda, N. Yoshimoto, M. Morita, Capacitance of porous carbon electrode in mixed salt non-aqueous electrolytes, *Journal of Power Sources*, 査読有, Vol.195, No.10, 2010, pp.1761-1764.
- ③ M. Egashira, M. Sumimoto, N. Yoshimoto, M. Morita, K. Hori, Characterization of Functionalized Imidazolium Ionic Liquids and Their Lithium Salt Solution, *Electrochemistry*, 査読有, Vol.77, No.3, 2009, pp. 205-304.

[学会発表] (計4件)

- ① Y. Matsuno, M. Egashira, N. Yoshimoto, M. Morita, Capacitance of Ruthenium Oxide/Activated Carbon Composite Electrode in Non-aqueous Electrolyte Containing Imidazolium Salt, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemical Power Sources(ACEPS-4), 2009年11月12日, Taipei
- ② M. Egashira, Y. Matsuno, K. Ueda, N. Yoshimoto, M. Morita, Unique Pseudo-capacitive Reactions in Non-aqueous Electrolyte (依頼講演), 4<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemical Power Sources(ACEPS-4), 2009年11月11日, Taipei
- ③ 松野有希, 江頭港, 吉本信子, 森田昌行, イミダゾリウム塩を含む非水系電解液中における酸化ルテニウム複合電極の特性, 第49回電池討論会, 2008年11月5日, 堺
- ④ 江頭港, 松野有希, 吉本信子, 森田昌行, 有機溶媒電解液中における酸化ルテニウム/炭素複合電極の特性, 第45回化学関連支部合同九州大会, 2008年7月5日, 北九州

[図書] (計1件)

- ① 江頭港 他, 丸善株式会社, キャパシタ便覧 (8.2.6 イオン液体を用いた電気二重層キャパシタ), 2009年, pp.442-445

[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  
江頭 港 (EGASHIRA MINATO)  
山口大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 20304842
- (2) 研究分担者  
なし
- (3) 連携研究者  
なし