酸化ルテニウム担持カーボン電極擬似電気化学キャパシタ

岩田 友夫^{a,*}, 広瀬 隆之, 植田 厚, 佐渡 直彦

(株)富士電機総合研究所 (〒240-0194 横須賀市長坂 2-2-1)

^a現在: 富士電機(株) (〒141-0032 東京都品川区大崎 1-11-2)

Ruthenium Oxide Impregnated Carbon Pseudocapacitors

Tomoo IWATA,^{a,*} Takayuki HIROSE, Atushi UEDA, and Naoahiko SAWTARI

Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd. (2-2-1 Nagasaka, Yokosuka-City, Kanagawa 240-0194, Japan)

^aPresent address: Fuji Electric Co., Ltd. (11-2, Osaki 1-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0032, Japan)

Received June 14, 2000 ; Accepted November 21, 2000

RuO₂-impregnated carbon electrodes for an electrochemical capacitor were prepared by the direct impregnation of RuO₂ on carbon with the alkaline neutralization in the RuCl₃ aqueous solution, and have a high specific capacitance (180 Fg⁻¹ for 11.0 wt% RuO₂/C). RuO₂ particles on the carbon are 2 or 3 nm in diameter, and their structure was amorphous even after annealing at 573 K. The specific pseudocapacitances per RuO₂ of the 1.45, 5.03 and 11.0 wt% RuO₂-impregnated carbon electrodes were 1079, 1055 and 785 Fg⁻¹ RuO₂, respectively. They were twice and more as high as calculated value on the basis of a model of hydrogen adsorption on the surface ruthenium and oxygen. This suggests that hydrogen not only adsorbs on the surface but also intercalates into the inner lattice sites of ruthenium and oxygen due to the ultra-fine and amorphous structure of RuO₂ particles on the carbon.

Key Words : RuO₂, Carbon, Impregnation, Pseudocapacitor

1 緒 言

電気二重層キャパシタは、これまでIC/LSI回路、玩具、時計、カメラなどに用いられ、近年、電気自動車やハイブリッド自動車あるいは燃料電池自動車の補助電源に用いられようとしている^{1,2)}。一方、擬似二重層容量を原理とする擬似電気化学キャパシタも、最近、それらの用途を目指した研究開発が盛んとなっている。

擬似電気化学キャパシタはこれまで酸化ルテニウムを用いた研究が多い。Hepelらは単結晶酸化ルテニウムの結晶面と水素イオンの配向性の関係を報告している³⁾。またTrasattiらは擬似二重層容量と電気二重層容量との詳細な比較を検討している⁴⁾。一方、Conwayは擬似電気化学キャパシタの電極材料として酸化ルテニウムを提案している⁵⁾。そしてZhengらはゾルゲル法で酸化ルテニウムを調製し、単位重量当たり720 Fg⁻¹の擬似二重層容量を得ている^{6,7)}。また高須らは酸化バナジウムを化合した酸化ルテニウムで高い擬似二重層容量を得ている⁸⁾。

酸化ルテニウムの擬似二重層容量は水素イオンが酸化ルテニウム表面に吸着することにより生じる。これより、酸化ルテニウム単位重量当たりの擬似二重層容量は酸化ルテニウムの比表面積に比例することが考えられ、単位重量当たりの擬似二重層容量の増大には酸化ルテニウムの比表面積の増大が重要となり、比表面積を増大するには酸化ルテニウムの微粒子化が鍵となる。Zhengらは低温ゾルゲル法により酸化ルテニウムの微粒子化を図っており^{6,7)}、高須らは酸化バナジウムの化合で酸化ルテニウムを微粒子化して⁸⁾、いずれも前

述の高い擬似二重層容量を得ているのである。このように酸化ルテニウム単位重量当たりの擬似二重層容量の増大には酸化ルテニウムの微粒子化が重要となる。

一方、Zhengらはまた、アルカリ中和法であらかじめ酸化ルテニウム粉末を作製しこれにカーボンブラック粉末を混合して電気化学キャパシタの電極を作製している。これはカーボンブラックを添加して電極の空孔率を増加し、電解液中のイオン移動抵抗を減少させているのである。その結果、彼らは酸化ルテニウム重量当たり10 kWkg⁻¹の高出力密度を得ている⁹⁾。

ところで、酸化ルテニウムの価格は1g当たり100円から200円であり、カーボンの1円ないし2円と比較して高価である。このため酸化ルテニウムを電気化学キャパシタの電極材料に用いるには、できるだけ酸化ルテニウムの使用量を少なくすることが工業的に重要となる。

そこで酸化ルテニウムをカーボンに担持することが極めて重要となる。何故なら酸化ルテニウムをカーボンに担持すると、酸化ルテニウムが超微粒子化されてカーボンに担持されるためその広大な比表面積で高擬似二重層容量が期待され、また高空孔率のカーボンマトリックスによりイオン移動抵抗の減少で電極内部抵抗の低減が期待でき、しかも電極コストの低価格が期待されるからである。

MillerらはCVD法によりナノサイズの酸化ルテニウム超微粒子をカーボンに形成して206 Fg⁻¹の擬似二重層容量を得ている。また、Linらはカーボンに酸化ルテニウムのキセロゲルを形成して256 Fg⁻¹の擬似二重層容量を得て、しか

もサイクリックボルタモグラムで2000回以上の充放電を達成している¹¹⁾。

このように酸化ルテニウムをカーボンに担持する方法は、電気化学キャパシタの開発にとって重要であり、製法の簡便さも求められる。そこで本報では工業的な観点、すなわち性能とコストと製法に鑑み、アルカリ中和法でカーボンに直接酸化ルテニウムを担持する方法をあらたに開発し、それによって得られた酸化ルテニウム担持カーボン電極の擬似電気化学キャパシタ特性について述べる。

2 実験

酸化ルテニウムの出発原料には徳力製の $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用い、カーボンにはキャボット社のVulcan-XC72^RとBlack Pearls-2000の2種類を用いた。これらのカーボンはあらかじめ窒素ガスによりBET比表面積を測定した。

酸化ルテニウム担持カーボン電極は次のようにして作製した。

所定量のVulcan-XC72^Rカーボン粉末を所定量の三井フロロケミカル社のテフロン分散溶液と混合し、これを十分に攪拌混練して、高粘性を有するペーストが作製された。次にこれをカレンダーロール法によりカーボンシートに成形し、真空乾燥して、テフロン含有カーボンシートを得た。こうして得られたカーボンシートを0.1 Mの $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に浸漬して、ついでpHを7から8に維持しながら0.1 MのNaOH水溶液を少量ずつ添加してカーボン上に酸化ルテニウムを形成した。この後、カーボンシートは硝酸銀水溶液にて Cl^- が検知できなくなるまで純水で Na^+ と Cl^- を洗い落とした。洗浄後、カーボンシートは窒素ガス雰囲気下、423 Kで10時間加熱乾燥した。こうして得られた酸化ルテニウム担持Vulcan-XC72^Rカーボン電極は厚さが0.3 mmから0.5 mmであった。なおこの電極の一部はさらに473 Kまたは573 Kで1時間、加熱乾燥された。

一方、所定量のBlack Pearls-2000カーボン粉末を0.1 Mの $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に浸漬した後、このカーボン分散溶液を攪拌しながら、前述と同様にpHを7から8に維持しながら0.1 MのNaOH水溶液を少量ずつ添加してカーボン上に酸化ルテニウムを形成した。この後、酸化ルテニウム担持カーボン分散溶液は濾紙で濾過され、前述のように純水で Na^+ と Cl^- を洗い落とした。得られた酸化ルテニウム担持カーボン粉末は、窒素ガス雰囲気下、423 Kで10時間加熱乾燥された。次に乾燥後の酸化ルテニウム担持カーボン粉末の所定量を所定量のテフロン分散溶液と混合し、これを十分に攪拌混練してペーストを作製し、カレンダーロール法にてカーボンシートを成形し、これを真空乾燥して、酸化ルテニウム担持Black Pearls-2000カーボン電極を得た。この電極の厚さは0.4 mmから0.6 mmであった。またこの電極の一部はさらに573 Kで1時間、加熱乾燥された。

それぞれのカーボンの電気二重層容量を評価するために、酸化ルテニウムを担持しないカーボンのみの電極も作製した。

ICP (誘導結合高周波プラズマ分光分析) により酸化ルテニウム担持カーボン電極の組成を分析した。

カーボンに担持された酸化ルテニウムの結晶性と結晶子のサイズを評価するため、それぞれの酸化ルテニウム担持カーボン電極のXRD (X線回折) を測定した。

XPS (X線光電子分光) 分析のために、酸化ルテニウムを

アモルファスシリコンに担持した。酸化ルテニウムを担持した試料では、ルテニウムの3dに起因する光電子ピークとカーボン1sに起因する光電子ピークが重なってルテニウムの価数が分析できない。0.1 Mの $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に0.1 MのNaOH水溶液を添加して酸化ルテニウムの沈殿を作製し、デカンテーションによりペーストを作製して、これをアモルファスシリコンウエハーに塗り、窒素ガス雰囲気下、423 Kで10時間加熱乾燥した。この試料についてもXRDを測定した。

カーボンに担持された酸化ルテニウムのモロホロジーを観察するため、酸化ルテニウム担持カーボン電極のTEM (透過型電子顕微鏡) 観察がなされた。

酸化ルテニウム担持カーボン電極の擬似電気容量は次のようにして評価された。

打ち抜きポンチにより直径10 mmの酸化ルテニウム担持カーボン電極を打ち抜き、これを2枚の10 mm×10 mmサイズの白金ネットで挟んで四角をスポット溶接し、その一端に白金リード線をスポット溶接して擬似二重層容量測定電極とした。擬似二重層容量の測定に用いた電解セルは通常のH型セルで、電解液には窒素ガスで脱酸素された0.5 Mと30 wt% H_2SO_4 水溶液が用いられた。参照電極にはAg/AgCl電極を用い、飽和KCl塩橋でルギンキャピラリーと参照電極を接続した。電位はAg/AgCl基準で示した。電極の電気二重層容量および擬似二重層容量は後述するようにサイクリックボルタモグラム法により求めた。すべての測定は液温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で行われた。

3 結果と考察

Fig. 1にアモルファスシリコンウエハーに担持した酸化ルテニウムのXPSスペクトルを示す。281.0 eVと284.9 eVに示される電子スペクトルピークは、文献¹²⁾の RuO_2 のルテニウム3d_{5/2}と3d_{3/2}のスペクトルピーク位置とそれぞれほぼ一致した。また529.4 eVのピークは RuO_2 の酸素1sのスペクトルピーク位置¹³⁾とほぼ一致した。これよりカーボンに担持された酸化ルテニウムは RuO_2 と推定された。

Table 1にそれぞれのカーボンのBET比表面積とICP法で分析した RuO_2 担持カーボン電極の組成を示す。もし RuO_2 の担持量がカーボンの比表面積に比例し、 RuO_2 の担持効率がカーボンによらず100%であるなら、Vulcan-XC72^Rの測定値1.45 wt%を基準にすると、Black Pearls-2000の RuO_2 の担持量 W_{RuO_2} はVulcan-XC72^RとBlack Pearls-2000のBET比表面積 $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と $1370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ より

$$W_{\text{RuO}_2} = \frac{1.45 \times 1370}{219} = 9.07 \quad (1)$$

の9.07 wt%と計算される。実測値は11.0 wt%であった。また $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の量を半減したものでは5.03 wt%であった。このように、アルカリ中和法による酸化ルテニウムの担持は、カーボンの比表面積と $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の量により制御できる。

Fig. 2にBlack Pearls-2000カーボン電極の典型的なサイクリックボルタモグラムを示す。 RuO_2 の担持量は無担持つまり0 wt%と11.0 wt%である。電解液は30 wt% H_2SO_4 水溶液であり、掃引速度は 20 mVs^{-1} である。なお同図には白金ネットのみのボルタモグラムは電流値の絶対値が1 mA以下であったため図示してない。またFig. 2で、0.8 Vから

Fig. 1 XPS profiles of ruthenium oxide thin film on amorphous silicon wafer. (a): ruthenium XPS profile, (b): oxygen XPS profile.

1.1 Vのアノード電流には、RuO₂ 近傍のカーボンの酸化電流も含まれているものと思われる。

一方、0.5 M H₂SO₄ 水溶液電解液での 1.45 wt%-RuO₂ 担持 Vulcan-XC72^R カーボン電極や、30 wt% H₂SO₄ 水溶液電解液での 5.03 wt%-RuO₂ 担持 Black Pearls-2000 カーボン電極のサイクリックボルタムグラムも同様に得られ、また RuO₂ 無担持のカーボン電極のサイクリックボルタムグラムも同様に測定されて、それぞれの電気容量を (2) 式により算出した。

Fig. 2 Cyclic voltammogram curves of 11.0 wt% RuO₂-impregnated carbon electrode and carbon electrode without impregnation in 30 wt% H₂SO₄ solution with sweep rate of 20 mV s⁻¹.

$$C_{\text{electrode}} = \frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} \frac{I_a}{S_E} dE \quad (2)$$

ここで $C_{\text{electrode}}$ は電極の電気容量であり、 S_E は掃引速度、 I_a はアノード電流、 $E_2 - E_1$ は掃引電位幅で、 E_1 と E_2 は参照電極に対してそれぞれ 0 V と 1 V とした³⁾。これによりカーボン電極の電気二重層容量は RuO₂ 無担持のカーボン電極の電気容量により求められ、RuO₂ 担持カーボン電極の電気容量からそれを差し引くことで RuO₂ の擬似二重層容量が算出される。

このようにして求めた電気二重層容量は、Vulcan-XC 72^R カーボン電極と Black Pearls-2000 カーボン電極でそれぞれ 8 Fg⁻¹ と 93 Fg⁻¹ であった。そして RuO₂ 担持カーボン電極の RuO₂ 単位重量当たりの擬似二重層容量と電極単位重量当たりの電気容量は Table 2 に示す。

Table 2 より RuO₂ 単位重量当たりの擬似二重層容量は RuO₂ 担持量が 1.45 wt% と 5.03 wt% と 11.0 wt% でそれぞれ 1079 Fg⁻¹ と 1055 Fg⁻¹ と 795 Fg⁻¹ であり、これまで報告されている値⁶⁻¹¹⁾と同様に大きいことがわかる。またカー

Table 1 Carbon BET area and composition of RuO₂-impregnated carbon sheet.

No	Carbon	BET area/m ² g ⁻¹	Composition/wt%
1	Vulcan-XC72 ^R	219	1.45-RuO ₂ /32.85-PTFE/65.7-carbon
2	Black Pearls-2000	1370	5.03-RuO ₂ /14.5-PTFE/80.47-carbon
3	Black Pearls-2000	1370	11.0-RuO ₂ /14.5-PTFE/74.5-carbon

Table 2 Specific pseudocapacitance and specific electrode capacitance.

No	Carbon	RuO ₂ content /wt%	RuO ₂ pseudocapacitance /Fg ⁻¹	RuO ₂ impregnated carbon electrode capacitance /Fg ⁻¹
1	Vulcan-XC 72 ^R	1.45	1079	18.5
2	Black Pearls-2000	5.03	1055	152.9
3	Black Pearls-2000	11.0	795	179.8

Fig. 3 XRD profiles. a: RuO₂ thin film on amorphous silicon, b: carbon sheet without impregnation dried at 423 K, c: 11.0 wt% RuO₂-impregnated carbon sheet dried at 423 K, d: 11.0 wt% RuO₂-impregnated carbon sheet additionally annealed at 573 K.

ボン担体が Black Pearls-2000 では、RuO₂ 単位重量当たりの擬似二重層容量は RuO₂ の担持量とともに減少し、RuO₂ 担持量が 11.0 wt% では電極単位重量当たりの電気容量は 180 Fg⁻¹ となる。

Fig. 3 にスムージング処理なしの XRD スペクトルを示す。アモルファスシリコンウエハーに担持された RuO₂ は、アモルファスであることがわかる。423 K で加熱乾燥した RuO₂ 無担持のカーボン電極の 2θ が 18° のピークは、バインダー材であるテフロンによるものである。423 K で加熱乾燥した 11.0 wt%-RuO₂ 担持カーボン電極の XRD スペクトルは RuO₂ 無担持の場合とほぼ同じであった。573 K で加熱アニールした電極では、テフロンによるピークが消失し、2θ が 28°, 35°, 55° にそれぞれ RuO₂ の (110), (101), (211) に帰属するピーク⁷⁾がわずかに認められた。テフロンピークの消失は、テフロンが熱分解したことによるものと推察される。一方、図示はしていないが、1.45 wt%-RuO₂ 担持カーボン電極では、573 K で加熱アニールしても RuO₂ に帰属するピークはまったく認められなかった。

Zheng らは本報と同様にアルカリ中和法によりカーボン担持なしで RuO₂ を作製して、加熱アニール温度 423 K 以下では RuO₂ に帰属する XRD ピークを観測していないが、448 K 以上では RuO₂ に帰属するピークを観測している⁷⁾。以上のことからカーボンに担持された RuO₂ はアモルファスの超微粒子であり、かつその RuO₂ 超微粒子はカーボンに担持されることにより焼結が抑制されるものと推察され、これが RuO₂ のカーボン担持効果であると考えられる。

Fig. 4 に 1.45 wt%-RuO₂ 担持カーボン電極の典型的な TEM 写真を示す。RuO₂ 担持量は 1.45 wt% である。XRD で予想されたようにカーボンに担持された RuO₂ は超微粒子化していることがわかる。RuO₂ の担持量が 5.03 wt% と 11.0 wt% のカーボン電極でも同様に超微粒子化が認められ、RuO₂ の担持量が 1.45 wt% と 5.03 wt% ではそれらの一次粒子径は 2 nm で 11.0 wt% では 3 nm であり、RuO₂ の粒子径は担持量とともに増大する。

Fig. 4 TEM picture of 1.45 wt% RuO₂-impregnated carbon sheet.

Hepel らは RuO₂ の結晶面と水素イオンの吸着配向性について議論している³⁾。サイクリックボルタモグラムによって評価されるカーボンに担持された RuO₂ の擬似二重層容量は RuO₂ の粒子径に依存し、その関係は (3) 式で与えられる。

$$C = \frac{6}{\rho d} \frac{q}{E_2 - E_1} \quad (3)$$

ここで ρ は RuO₂ の密度であり、 d は RuO₂ 粒子径で、 $E_2 - E_1$ は前述の掃引電位幅で、 q は次の (4) 式で与えられる。

$$q = q_0 \frac{\sum m_{ijk} n_{ijk}}{\sum n_{ijk}} \quad (4)$$

ここで q_0 は素電荷であり、 m_{ijk} は RuO₂ 単結晶の結晶面 (ijk) での単位面積当たりのルテニウムと酸素のサイト数であり、 n_{ijk} は RuO₂ 単結晶の単位ユニット中における結晶面 (ijk) の数である。Table 3 に結晶面 (ijk) の m_{ijk} と n_{ijk} を示す。なおここで RuO₂ 単結晶形はルチル形としている。

Table 3 の m_{ijk} と n_{ijk} を用い、(4) 式より q を算出すると 167 $\mu\text{C cm}^{-2}$ と求まる。Fig. 5 に RuO₂ の粒子径と RuO₂ の擬似二重層容量の関係を示す。実線は水素イオンがルテニウムサイトと酸素サイトに吸着するものと仮定して (3) 式と (4) 式により算出したものであり、丸印は実測値である。実測値の擬似電気容量は計算値の約 2 倍となり、これより水素

Table 3 Face (ijk), m_{ijk} and n_{ijk} of RuO₂.

face (ijk)	m_{ijk}/cm^{-2}		n_{ijk}
	Ru	O	
(100)	7.17×10^{14}	—	4
(001)	4.96×10^{14}	9.92×10^{14}	2
(110)	10.1×10^{14}	10.1×10^{14}	1
($\bar{1}10$)	10.1×10^{14}	10.1×10^{14}	1
(101)	8.16×10^{14}	—	4
($\frac{1}{2}01$)	7.17×10^{14}	—	4
($00\frac{1}{2}$)	4.96×10^{14}	9.92×10^{14}	1
(111)	10.6×10^{14}	—	8

Fig. 5 Relationship between diameter of impregnated RuO₂ on carbon and specific pseudocapacitance of RuO₂-impregnated carbon. Solid line: theoretical specific pseudocapacitance, Closed circle: experimental data.

イオンは粒子の表面に吸着するのみならず粒子内にもインターカレートしているものと推察される。そしてこれは RuO₂ をカーボンに担持したことによるものであり、RuO₂ のカーボン担持は RuO₂ の超微粒子化をもたらし、これにより前述の RuO₂ 粒子焼結防止効果のみならず、水素イオンのインターカレーションによる擬似二重層容量の増大効果が生じることになる。

4 結 論

アルカリ中和法により RuO₂ をカーボンに直接担持した 1.45, 5.03, 11.0 wt%-RuO₂ 担持カーボン電極の RuO₂ 単位重量当たりの擬似二重層気容量は、サイクリックボルタモグラムによりそれぞれ 1079, 1055, 795 Fg⁻¹ であり、TEM 観察により RuO₂ の粒子径は 2~3 nm であることがわかつ

た。また XRD により、カーボンに担持された RuO₂ 超微粒子は、573 K の加熱アニールでもほとんど焼結しないことがわかった。さらにサイクリックボルタモグラムより水素イオンは RuO₂ 粒子の表面に吸着するのみならず、RuO₂ 粒子内にもインターカレートする^{3, 6, 7)}ことが示唆され、それが RuO₂ 単位重量当たりの擬似二重層容量を増大する要因であることが推察された。このようにアルカリ中和法による RuO₂ の直接カーボン担持は、RuO₂ 粒子の焼結防止と擬似二重層容量の増大に有効であるものと考えられる。なお 11.0 wt%-RuO₂ 担持カーボン電極の電極単位重量当たりの電気容量は 180 Fg⁻¹ であった。

文 献

- 1) A. F. Burke, in *12th International Electric Vehicle Symposium*, p.27 (1995).
- 2) R. A. Sutula, K. L. Heintner, S. A. Rogers, T. Q. Duong, P. G. Patil, and S. R. Venkateswaran, in *15th International Electric Vehicle Symposium*, CD-ROM (1998).
- 3) T. Hepel, F. H. Pollak, and W. E. O'Grady, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2094 (1984).
- 4) B. S. Trasatti and P. Kurzweil, *Platinum Metals Rev.*, **38**, 46 (1994).
- 5) B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
- 6) J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
- 7) J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
- 8) Y. Takasu, T. Nakamura, H. Ohkawauchi, and Y. Murakami, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2601 (1997).
- 9) J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Power Sources*, **62**, 155 (1996).
- 10) K. M. Miller, B. Dunn, T. D. Tran, and R. W. Pekala, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L309 (1997).
- 11) C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3155 (1999).
- 12) K. S. Kim and N. Winograd, *J. Catal.*, **35**, 66 (1974).
- 13) K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy, and N. Winograd, *J. Elect. Spectrosc.*, **5**, 351 (1974).