

有機金属錯体を複合化した多孔質炭素の電気化学特性評価

Investigation of the Electrochemical Properties of Organometallic Complexes-Loaded Porous Carbons

糸井弘行[†], 三岡雅尚[†], 猪飼智三[†], 静山寛大[†], 大澤善美[†]
Hiroyuki Itoi[†], Masanao Mitsuoka[†], Tomomi Ikai[†], Motohiro Shizuyama[†], Yoshimi Ohzawa[†]

Abstract Porous carbons including activated carbons have the pores of various sizes and large surface areas. Especially, the pores less than 2 nm in diameter, which are called micropore, have the strong interaction with molecules and ions because the van der Waals radii faced together overlap in the pore. In this study, we investigated the electrochemical properties of organometallic complexes-loaded porous carbons.

1. 緒言

活性炭をはじめとする多孔質炭素は様々な大きさの細孔を有し、高い表面積を有する多孔性の炭素材料である。細孔の中でも特に2 nm以下のマイクロ孔と呼ばれる細孔は、細孔内部で向かい合う細孔壁のファンデルワールス半径が重なるために分子やイオンと強く相互作用し、強い吸着能を有する。本研究では、酸化還元反応を有する有機金属錯体を担持した多孔質炭素がどのような電気化学特性を示すかの評価を行った。

2. 実験

2.1 試料の調製

本研究では多孔質炭素として中空状の多孔性カーボンブラックであるケッチェンブラック (KB, BET 表面積: 1270 m²/g)、有機金属錯体としてフェロセン (FeCp₂) およびルテノセン (RuCp₂) を用いて試料を調製した。はじめに KB を減圧下で 150 °C、6 h の真空加熱処理を行うことで、KB に吸着した水分を取り除いて乾燥させた。続いて乾燥後の KB の重量と同じ重量の錯体を量り取ってアンプル管に封入し、100 °C で 24 h 保持して錯体を蒸気として KB に吸着させることで、錯体を KB に担持させた。このとき、錯体をキャピラリー管に入れてからアンプル管に加えることで、KB と錯体が接触しないようにした。

尚、KB に FeCp₂ と RuCp₂ を担持させた試料をそれぞれ KB/FeCp₂、KB/FeRu₂ と表記する。

2.2 分析・評価

KB に担持させた錯体の分散状況を確認するために、X 線回折 (XRD) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) による試料の観察を行った。尚、TEM 観察における加速電圧は 200 kV とした。電気化学測定は水系電解液を用いて 3 極式セルにより評価を行った。はじめに、調製した試料中の錯体の重量を差し引いた KB の重量に対し、導電補助剤であるカーボンブラック (CB) とバインダーである PTFE とを 18:1:1 の重量比で量り取り、混練することで試料をシート状に成形した。この電極シートを KB の重量が 8~9 mg になるように切り出し、白金メッシュに圧着 (4.3 kN) することで作用極を作製した。対極は市販の活性炭を用いて作用極と同様の操作で作製した。作用極と対極は間にセパレーターを挟み、ガラススリットで固定した。電解液は 1 M KCl 水溶液と 1 M H₂SO₄ を用いてそれぞれ評価を行った。尚、参照電極には銀-塩化銀電極 (飽和 KCl) を用いた。測定はサイクリックボルタンメトリー (CV) により、1 mV/s の掃引速度で電位幅を徐々に広げながら測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 試料の評価結果

Fig. 1 に各試料の XRD パターンを示す。KB は 23.5° 付近に炭素の (002) 面に由来するブロードなピークが確認でき

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

る。また、 FeCp_2 と RuCp_2 はそれぞれの結晶構造に由来するシャープなピークを示すことが分かる。一方で KB/FeCp_2 と KB/RuCp_2 は 16° 付近にブロードなピークを示し、錯体の結晶構造に由来するピークを示さないことが分かる。この結果は、担持された錯体が数分子程度の極めて小さい微粒子としてKB全体に高分散していることを示唆している。Fig. 2にTEMによる観察結果を示す。TEM写真が示すように、錯体の担持量が50wt%であるにもかかわらず、担持前後で全く変化が確認できず、担持された錯体がTEMで確認できない程小さな微粒子として高分散していることが分かる。

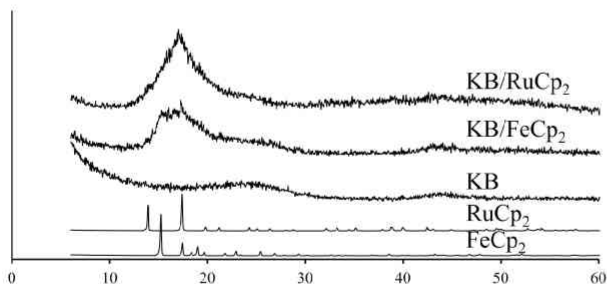


Fig. 1 XRD patterns of each samples.

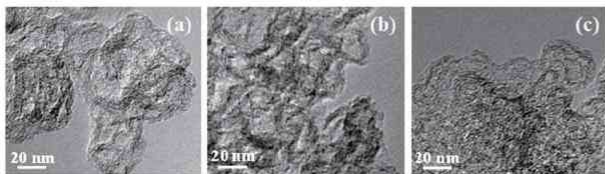


Fig. 2 TEM images of KB (a), KB/FeCp_2 (b), and KB/RuCp_2 (c).

3.2 電気化学測定評価結果

Fig. 3に1M KOH水溶液中で測定した KB/FeCp_2 のサイクリックボルタモグラムを示す。また、比較としてKBのCV結果も示した。ボルタモグラムにおける縦軸は電気化学容量 ($\text{Capacitance} / \text{F g}^{-1}$) に対応しており、値が大きいほど電気化学キャパシタ容量としてより多くの電気エネルギーを貯蔵できることを示している。KBのみでは電気化学キャパシタ容量はイオンの物理的な吸脱着による電気二重層に起因する電気二重層容量のみに対応する。一方、KBに FeCp_2 を複合化させることで二重層容量にさらにフェロセンの酸化還元反応による疑似容量が加わり、より多くの電気エネルギーが貯蔵できることが分かる。しかしながらサイクル数を重ねるにつれて容量が低下し、測定電位を広げることさらに容量が低下することから、担持されたフェロセンが電気化学的に不安定で分解しやすいことが分かった。Fig. 4に KB/RuCp_2 のサイクリックボルタモグラムを示す。 KB/RuCp_2 は KB/FeCp_2 よりもはるかに高い電気化学キャパシタ容量を示すが、 FeCp_2 と同様にサイクル数と電位幅を増加させるにつれて電気化学容量が低下することから、KBに担持された RuCp_2 も電気化学的に分解しやすいことが分かる。1M H_2SO_4 中でも同様に KB/RuCp_2 のCV測定を行った

ところ、 $0.5 \sim 0.6 \text{ V}$ における錯体の酸化還元反応に起因するピークがサイクル数とともに低下すると同時に、 $0.1 \sim 0.3 \text{ V}$ において徐々に増加するピークを確認した。この $0.1 \sim 0.3 \text{ V}$ における新たなピークは担持された RuCp_2 が徐々に分解して生成した RuO_2 の硫酸中における酸化還元反応 ($\text{RuO}_2 + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{RuO}_{2-x}(\text{OH})_x$) によるものである。以上のことから、KBに担持された錯体は電気化学キャパシタ容量を増大させるものの、電気化学的に分解されて金属酸化物になりやすく、サイクル特性に優れないことが分かった。

一方、錯体本来の酸化還元電位とKBに担持された錯体の酸化還元電位が大きく異なることが分かった。また、同じ錯体でも電解液を変えることにより酸化還元電位に変化が現れることから、錯体がマイクロ孔に吸着することで細孔壁から強く相互作用を受け、錯体の電子状態が変化したことが示唆された。

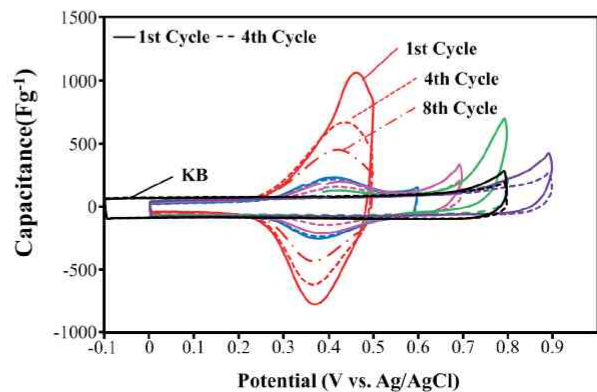


Fig. 3 CVs for KB/FeCp_2 measured in 1M KCl at 25°C .

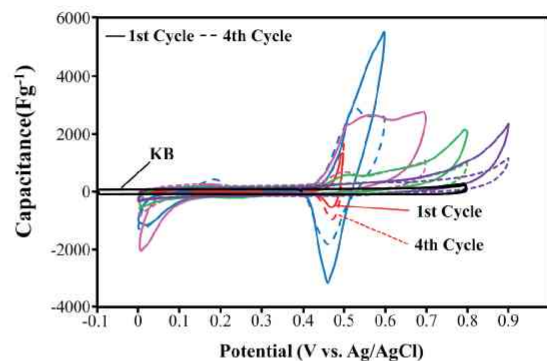


Fig. 4 CVs for KB/RuCp_2 measured in 1M KCl at 25°C .

4. 結言

本研究結果から、酸化還元反応を示す金属錯体を担持した多孔質炭素は極めて高い電気化学キャパシタ容量を示したが、電気化学的に分解されやすいことが分かった。したがってより安定な錯体の担持がサイクル特性の向上につながることを期待できる。一方、マイクロ孔に吸着されることで酸化還元電位が大きく変化することから、マイクロ孔内では錯体の電子状態が大きく変化していることが示唆された。