

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：33903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870066

研究課題名(和文) 超高表面積炭素と有機金属錯体のナノ複合化による巨大電気容量キャパシタの開発

研究課題名(英文) Development of capacitor electrode materials with a huge capacitance by the nanoscale combination of a huge surface area carbon and organometallic complexes

研究代表者

糸井 弘行 (Itoi, Hiroyuki)

愛知工業大学・工学部・講師

研究者番号：40648789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライト鋳型炭素は広大な表面積を有する多孔質炭素材料であり、酸化還元反応を示す有機金属錯体を多量に吸着できる。その結果、酸化還元反応に起因する疑似容量を利用した電気化学キャパシタ電極としての利用が期待できる。本研究ではゼオライト鋳型炭素に対して100重量パーセント以上もの有機金属錯体を物理的に吸着させることで、錯体が凝集することなく高分散できることに成功した。さらに電気化学特性を評価した結果、錯体の酸化還元反応は起こるものの熱的・電気化学的に安定な錯体でも充放電過程で分解することが分かった。しかし電解液と錯体の種類の組み合わせを最適化することで、寿命特性の改善が示唆される結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Zeolite templated carbon (ZTC) is a porous carbon with a huge surface area and therefore it can adsorb a large amount of redox organometallic complexes. The resulting ZTC and redox organometallic complex composites have a potential for the use of the electrode materials of electrochemical capacitors by utilizing the pseud-capacitance derived from the redox reaction of the redox complexes. In this study, we succeeded in the fine dispersion of the organometallic complexes over ZTC, exceeding 50 percent by weight of the total content of the complexes in the composite without any agglomeration. Moreover, the electrochemical performances of the composites show the redox couples, though thermal and electrochemical stable complexes adsorbed in ZTC decompose during charge and discharge processes. However, these results infer that the appropriate combination of the redox complex and electrolyte must overcome the cyclability of the composites.

研究分野：電気化学

キーワード：ゼオライト鋳型炭素 電気二重層キャパシタ 電気化学キャパシタ レドックスキャパシタ 有機金属錯体

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギー貯蔵デバイスである電気化学キャパシタは、長寿命かつ急速充放電が可能であり、多くの電子機器に利用されている。しかし電気化学キャパシタはリチウムイオン電池などの二次電池と比較してエネルギー密度が10分の1程度と小さいために利用範囲が限られており、エネルギー密度の更なる増加が求められている。これまでに報告されている高容量電気化学キャパシタは導電性ポリマーをはじめ、マンガンやルテニウム等の高価な金属錯体を還元処理して得られる金属酸化物の微粒子、更にこれらを炭素材料と複合化したものである。しかし導電性ポリマーは金属酸化物と比較してエネルギー密度が小さく、金属酸化物は粒径の調整や高分散化が難しいという欠点があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化還元反応を示す有機金属錯体と約4000 m²/gもの超高表面積を有する多孔質炭素であるゼオライト鋳型炭素をナノレベルで複合化させることによって、巨大電気容量キャパシタを開発することである。ゼオライト鋳型炭素は広大な炭素表面上に多くのイオンを吸着することが可能であるため、電気化学キャパシタの電極として用いると極めて高い電気二重層容量を示す。更に炭素と強い親和性を有するフェロセンのような安価で可逆的に酸化還元反応を示す有機金属錯体を超高表面積炭素と複合化させることで、錯体の酸化還元反応を利用した擬似容量が加わり、巨大電気容量を有するキャパシタ電極の開発が期待できる。

3. 研究の方法

(1) ゼオライト鋳型炭素 (Zeolite Templated Carbon, ZTC) は京谷らによって報告されている手法を用いて合成した[1]。

(2) ZTCに吸着した水分を取り除くため、ZTCをガラス製アンプル管に入れて150℃、6hの真空加熱乾燥を行い、乾燥後のZTCの重量を測定した。次に図1に示すように、乾燥後のZTCの重量に対して所定量の有機金属錯体をガラス製キャピラリー管に入れ、これをアンプル管に入れて真空に引いた状態でアンプル管を封じた。続いてアンプル管を所定の温度で24h加熱して錯体を蒸気としてZTCに吸着させることでZTCと錯体を複合化した。このときの温度は、フェロセン(FeCp₂)、ルテノセン(RuCp₂)は100℃、デカメチルフェロセン(FeCp*₂)、デカメチルルテノセン(RuCp*₂)では250℃とした。複合化した試料はZTC/錯体名(複合体中の錯体の重量%)と表記する。

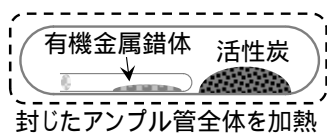


図1 試料の合成法

(3) 試料の評価

試料の構造評価はX線回折測定と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて錯体の分散状態を確認した。

試料を電気化学測定により評価するため、複合化した錯体の重量を差し引いたZTCと導電補助材(アセチレンブラック)、バインダー(ポリテトラフルオロエチレン)とを18:1:1の重量比で混合してシート状に成形し、水系電解液はSUSメッシュ、有機系電解液の場合はPtメッシュに圧着することで作用極を作成した。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、水系電解液として1M H₂SO₄、有機系電解液として1M 四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム(Et₄NBF₄) / プロピレンカーボネート(PC)を用いて三極式セルを作製した。電気化学測定は25℃で行い、サイクリックボルタムメトリー(CV)によるZTCに複合化された錯体の酸化還元反応の評価と、定電流充放電(C/D)による充放電容量の算出を行った。

4. 研究成果

(1) 試料の構造評価

代表的な試料のXRDパターンを図2に示す。ZTCは6.3°付近にZTCの周期構造である(111)面に由来するシャープなピークを示す。合成に用いた各錯体は結晶構造に基づくピークを示す。一方、ZTCの細孔内部に錯体を最大限まで吸着させて複合化した試料(ZTC/FeCp₂(63.3%)、ZTC/FeCp*₂(57.7%)、ZTC/RuCp*₂(57.5%))のXRDパターンはシャープなピークを一切示さず、代わりにブロードなピークを示すことが分かる。この結果は、各試料に50wt%以上もの錯体が複合化されているにもかかわらず、錯体が凝集することなくZTC粒子全体に高分散していることを示すものである。一方で複合体にはZTCの6.3°付近のシャープなピークが消失しているが、複合体を加熱するなどして錯体を除去することで再びこのピークが現れることから、ピークの消失はゼオライト鋳型炭素の構造規則性の低下によるものではないことが分かる。また、錯体の担持量が低い他の試料も同様に、錯体の結晶構造に由来するシャ-

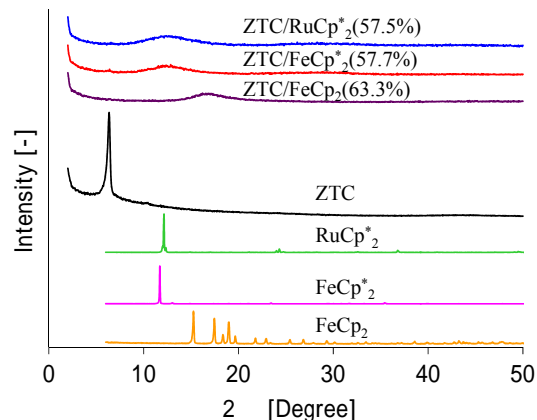


図2 試料のXRDパターン

ブなピークは一切示さず、錯体が凝集することなく高分散していることを示す結果が得られた。

図3に、ZTCに錯体を最大限まで吸着させて得られた試料 (ZTC/FeCp₂(63.3%)、ZTC/FeCp*₂(57.7%)、ZTC/RuCp*₂(57.5%)) のTEM写真をそれぞれ示す。いずれの試料においても複合体に錯体が50wt%以上も含まれているにもかかわらず凝集物は一切確認されず、錯体が高分散していることが分かる。同様に、錯体の担持量がより低い試料においても凝集物は一切確認されなかった。したがって錯体を蒸気としてZTCに吸着させる本合成手法は、錯体を多孔質炭素に高分散させて複合化する手法として極めて優れていることを示している。

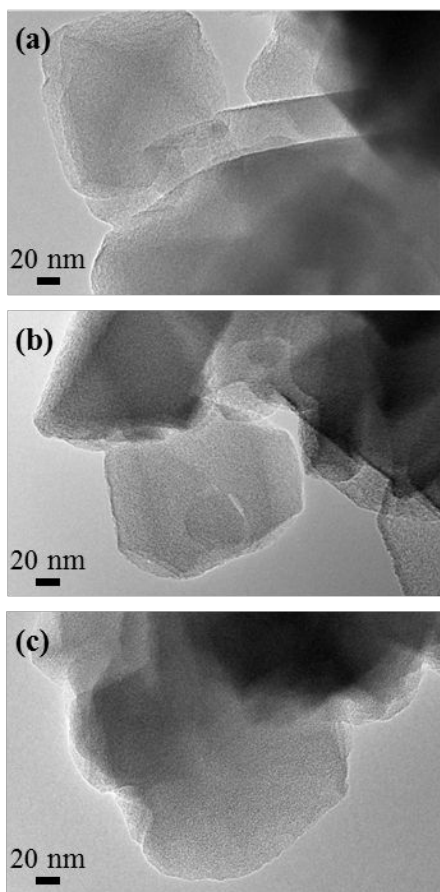


図3 各試料のTEM写真(a: ZTC/FeCp₂(63.3%), b: ZTC/FeCp*₂(57.7%), c: ZTC/RuCp*₂(57.5%)

(2) 電気化学測定結果

水系電解液による評価結果

図4にフェロセンの担持量がそれぞれ10wt%、30wt%、63.3wt%である複合体、ZTC/FeCp₂(10.0%)、ZTC/FeCp₂(30.0%)、ZTC/FeCp₂(63.3%)を、水系電解液である1 M H₂SO₄を用いて1 mV/sの掃引速度で4サイクル測定したCV結果を示す。図4aではフェロセンの酸化還元反応に起因するピークがほとんど確認できないほど小さいため、錯体の酸化還元反応による容量の寄与は極めて低いことが分かる。さらに電位幅を広げるにつれて高電位側に大きな酸化電流が確認

できるが、これはZTCが酸化されるためである[2]。このとき、酸化によってZTCには多量のキノン基が導入されるため、キノンの酸化還元反応に由来する新たなブロードなピークを0~0.6 Vに示す。複合体のフェロセンの担持量が10%と30%である試料の0~0.4 Vのボルタモグラムを比較すると、0~0.2 Vの範囲ではフェロセンの担持量が多い方が容量が小さいことが確認できる(図4a, b)。これはフェロセンの担持量の増加と共にZTCの細孔容積が小さくなった結果、二重層容量が低下したためである。しかしフェロセンの担持量が30%の試料ではフェロセンの酸化還元反応に由来するピークが0.2~0.4 Vに確認できることが分かる。フェロセンの担持量の増加によるこれらの推移はフェロセンの担持量が63.3%の試料において特に顕著に現れる(図4c)。この試料のボルタモグラムは0~0.2 Vの二重層容量に起因する容量は小さいものの、フェロセンの酸化還元反応に由来する極めて大きなピークが0.2 Vより高電位側に確認できる。しかし電位幅を0.6 Vまで広げると4サイクル目ではフェロセンの酸化還元反応に由来するピークが小さくなり、さらに電位幅を0.8 Vまで広げてサイクルを重ねると更にピークが小さくなった。0~0.8 VにおけるCD測定から算出した容量は電流密度が50 mA/gのときは199 F/gであり、ZTC単独の容量である511 F/g [2]よりもはるかに低い結果となった。この過程において、セルの電解液の色が変色して沈殿物を確認したことから、吸着したフェロセンが脱

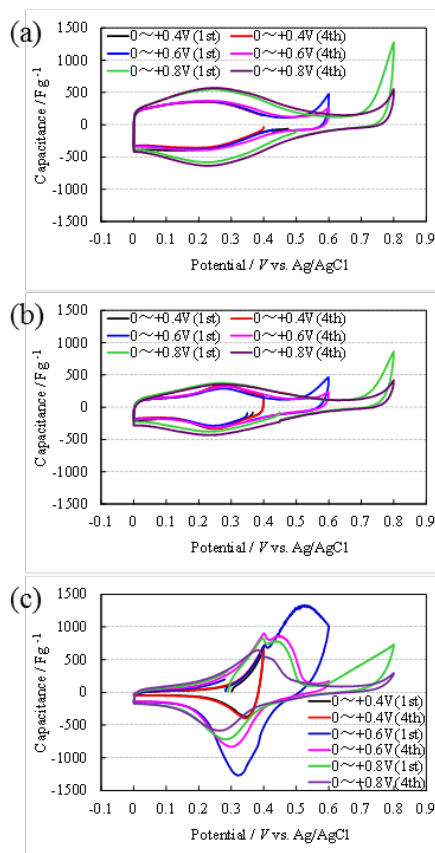


図4 各試料のCV測定結果(a: ZTC/FeCp₂(10%), b: ZTC/FeCp₂(30%), c: ZTC/FeCp₂(63.3%))

着・分解したためにフェロセンの酸化還元反応による擬似容量が有効に活かされなかったことが分かる。フェロセンは熱的・電気化学的に極めて安定であるにも関わらず分解した理由として、電位幅を広げるにつれて起こる ZTC の酸化反応がフェロセンの分解を促進するものと考えられた。そこで ZTC と比較してエッジの量のはるかに小さく 1 M H₂SO₄ 中でも酸化されにくい多孔性のカーボンブラックであるケッチェンブラック (KB、EDC600JD、ライオン(株)) を用いて同様の実験を行った。

図 5 に複合体中のフェロセンの担持量が 47.0wt% である試料、ZTC/FeCp₂(47.0%) を 1 M H₂SO₄ 中で 1 mV/s の掃引速度で -0.1 ~ 0.4 V の範囲で CV 測定を 4 サイクル行い、続いて -0.1 ~ 0.6 V の範囲で CV を 4 サイクル行った結果を示す。ZTC と異なり、図 5 のボルタモグラムでは高電位側に酸化電流が一切確認できないにもかかわらず、-0.1 ~ 0.4 V の範囲でも 1 サイクル目と比較して 4 サイクル目のピーク強度は低下し、さらに電位範囲を 0.6 V に広げてサイクルを重ねるとピーク強度が減少し、フェロセンが分解・脱着たことを確認した。

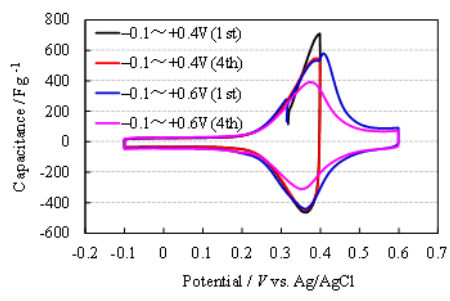


図5 KB/FeCp₂(47.0%)のCV測定結果

図 5 の結果から、フェロセンの分解は多孔質炭素担体の酸化とは無関係であることが示された。そこでフェロセンの分解が電解液である硫酸によるものであると考えられたため、水系電解液である 1 M Na₂SO₄ と 1 M KCl を用いて同じ試料を同様の測定によって評価した (図 6a, b)。図 6 が示すように他の電解液を用いても、0 ~ 0.5 V の電位範囲でもサイクル数の増加と共に酸化還元反応に起因するピーク強度が低下し、さらに電位範囲を 0.6 V まで広げるとピークがほとんど消失していることが分かる。

ZTC に吸着されたフェロセンの分解は ZTC の酸化や水系電解液の種類によるものではないことが分かったため、錯体の分解は錯体の種類によるものではないかと考えられる。そこでフェロセンの代わりにルテノセンを ZTC に吸着させた試料を用いて同じ実験条件で CV 測定を行った結果を図 7 に示す。複合体のルテノセンの担持量がそれぞれ 10% と 30% である ZTC/RuCp₂(10.0%) (図 7a) と ZTC/RuCp₂(30.0%) (図 7b) を比較すると、ルテノセンの担持量の多い試料の 0 ~ 0.6 V の範囲で測定したボルタモグラムの

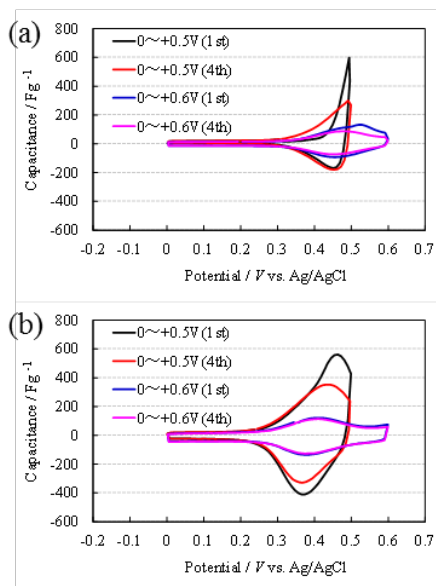


図6 KB/FeCp₂(47.0%)のCV測定結果
(a: 1 M Na₂SO₄, b: 1 M KCl)

0.6 V 付近の酸化電流に起因するピークの方がはるかに大きいため、このピークは ZTC の酸化によるものではなくルテノセンの分解・あるいは脱着によるものであることが分かる。0 ~ 0.4 V までのボルタモグラムと比較してみると、電位範囲を 0.6 V まで広げることによって 0.2 ~ 0.3 V におけるルテノセンの酸化還元反応に由来するピーク強度が低下していることから、ルテノセンの分解・脱離が裏付けられる。したがって電位幅の増加とともに錯体が分解されて錯体由来の擬似容量が低下するが、ZTC の酸化に伴う擬似容量が増加する結果、容量は 50 mA/g において 350 ~ 450 F/g と ZTC 単独よりも低い容量を示す結果となった。しかしながら、0 ~ 0.4 V の電位範囲においてはルテノセンの担持量が 10% と 30% のいずれの試料においても、サイクル数を重ねてもピーク強度が一切低下しないことを確認した。ルテノセンは酸化されると未酸化のルテノセン分子と不均化反

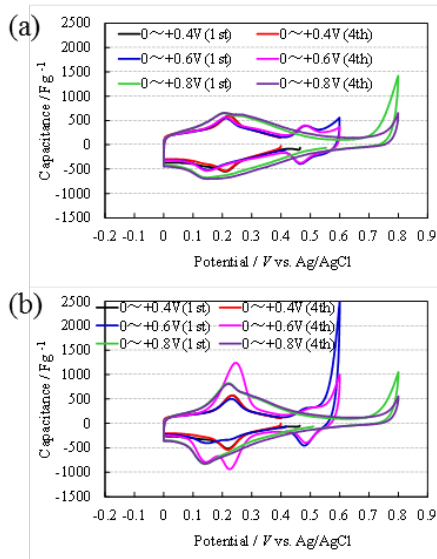


図7 各試料のCV測定結果
(a: ZTC/RuCp₂(10%), b: ZTC/RuCp₂(30%))

応を起こすため、本来は可逆的な酸化還元反応が起こらない[3]。したがって本研究で確認されたルテノセンの可逆的な酸化還元反応は、ルテノセンが ZTC のミクロ孔に強く吸着されて固定化されているため、ルテノセン分子が酸化されても、不均化反応が起こりうる距離にルテノセン分子が存在しなければ可逆的に酸化還元反応を繰り返すことを示している。

さらに他の錯体を検討するため、デカメチルフェロセンとデカメチルルテノセンを ZTC に最大限まで吸着させて複合化して得られた試料である ZTC/FeCp₂(57.7%)と ZTC/RuCp₂(57.5%)においても水系電解液である 1 M H₂SO₄を用いて同様の測定を行った。その結果を図 8 にそれぞれ示す。図 8a に示す ZTC/FeCp₂(57.7%)の 0~0.4 V の範囲におけるポルタモグラムは、ZTC とフェロセンの複合体よりも低い電位に酸化還元反応に起因するピークを示すことが分かる。これはデカメチルフェロセンの酸化還元電位がフェロセンよりも約 0.45 V 低いためである。しかしそのピーク強度は ZTC/FeCp₂(63.3%)や KB/RuCp₂(30.0%)と比較して小さく、デカメチルフェロセンでは有効に酸化還元反応が起こらないことが分かる(図 8a)。ただし、デカメチルフェロセンでは電位範囲を広げてもピーク強度がそれほど低下していないことが分かる。一方で ZTC/RuCp₂(57.5%)の CV 結果では、デカメチルルテノセンの酸化還元反応に起因するピークを全く示さないことが分かる。したがって錯体の種類によって酸化還元反応がどれほど有効に起こるか異なる結果を示すことが分かった。

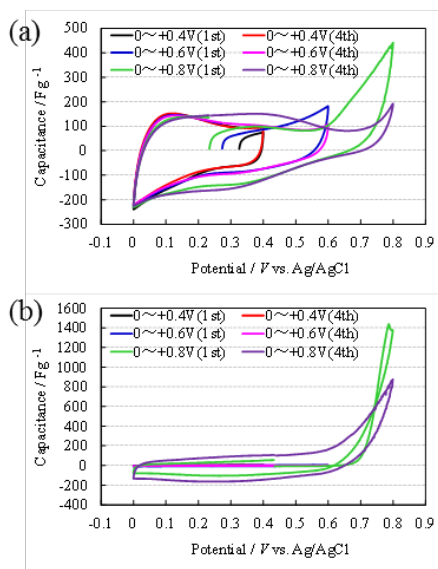


図8 各試料のCV測定結果
(a: ZTC/FeCp₂(57.7%), b: ZTC/RuCp₂(57.5%))

以上の結果から、水系電解液では電解液の種類や多孔質炭素担体、有機金属錯体の種類を変えても可逆的に酸化還元反応を繰り返すことが困難であることが示された。そこで、有機金属錯体の可逆的な酸化還元反応を有

効に電気エネルギー貯蔵に利用するため、水系電解液とは異なる電解液を用いる必要があることが示唆された。

有機系電解液における評価結果

図 6 に電解液に 1M Et₄NBF₄/ PC を用いて測定した CV 結果を示す。ZTC/FeCp₂(63.3%)は水系電解液ではフェロセンの酸化還元反応に起因する大きなピークが確認できたが(図 4c)、有機系電解液ではピークが確認できなかった(図 6a)。一方で水系電解液ではデカメチルフェロセンは酸化還元反応に起因するピークをほとんど示さなかったが(図 8a)、有機系電解液では大きな酸化還元反応に起因するピークを示すことが分かる(図 9b)。しかしながらサイクルを重ねるにつれてピーク強度が低下し、電解液の色が変色したことから錯体が分解したことが示唆された。水系電解液では全く酸化還元反応を示さなかったデカメチルルテノセンでは有機系電解液においても酸化還元ピークを示すものの、そのピーク強度は小さかった(図 9c)。しかしサイクル数を重ねても容量が低下しないことが分かった。以上の結果から、有機系電解液でも水系電解液と同様に、錯体の種類によってどの程度の錯体が酸化還元反応に寄与するかが大きく異なることが分かった。

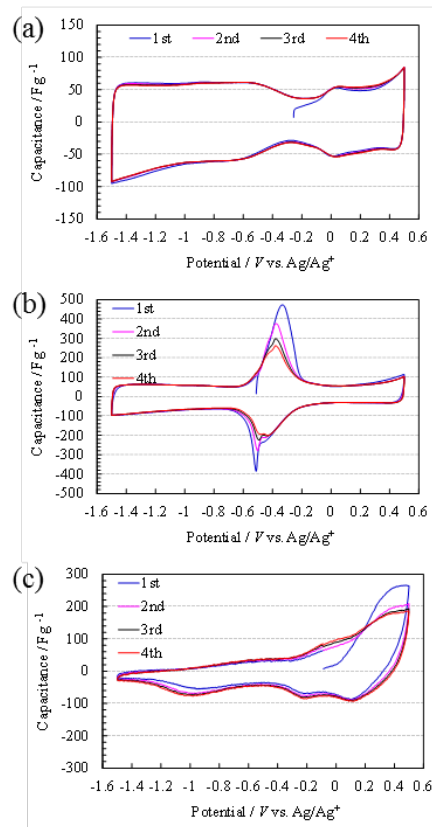


図9 各試料のCV測定結果 (a: ZTC/FeCp₂(63.3%), b: ZTC/FeCp₂(57.7%), c: ZTC/RuCp₂(57.5%))

以上の水系電解液と有機系電解液を用いた評価結果から、錯体と電解液の種類によって ZTC に複合化された錯体の酸化還元反応特性が大きく変わることが分かった。本研究では ZTC に酸化還元反応を示す有機金属錯

体を高分散化させることに成功したが、どの系においても錯体が分解するか、あるいは錯体の酸化還元反応が有効に容量に寄与することができなかった。しかし同時にこの結果は、電解液と錯体の組み合わせを最適化することで、錯体の酸化還元反応を有効にかつ可逆的に行われる可能性を示唆している。

<引用文献>

- [1] Zhixin Ma, Takashi Kyotani, 他, Preparation of a High Surface Area Microporous Carbon Having the Structural Regularity of Y Zeolite., *Chem. Comm.*, Vol 12, No. 11, 2000, pp. 2365-2366.
- [2] Hiroyuki Itoi, Hirotomo Nishihara 他, Large Pseudocapacitance in Quinone-Functionalized Zeolite-Templated Carbon, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 87, No. 2, 2013, pp. 250-257.
- [3] Jannie C. Swarts, Ayman Nafady, 他, One-Electron Oxidation of Ruthenocene, *Inorganic Chemistry*, Vol. 48, No. 5, 2009, pp. 2156-2165.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Hirotomo Nishihara, Hiroyuki Itoi 他, Experimental and Theoretical Study of Hydrogen/Deuterium Spillover on Pt-Loaded Zeolite-Templated Carbon, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, vol. 118, No. 18, 2014, pp. 9551-9559.

DOI: 10.1021/jp5016802

Hirotomo Nishihara, Hiroyuki Itoi 他, Conversion of Silica Nanoparticles into Si Nanocrystals through Electrochemical Reduction, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 6, 2014, pp. 10574-10583.

DOI: 10.1039/C4NR01687D

Hiroyuki Itoi, Hirotomo Nishihara 他, Large Pseudocapacitance in Quinone-Functionalized Zeolite-Templated Carbon, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 87, No. 2, 2013, pp. 250-257.

DOI: 10.1246/bcsj.20130292

Masashi Ito, Hiroyuki Itoi 他, Reversible Pore Size Control of Elastic Microporous Material by Mechanical Force, *Chem. Eur. J.*, 査読有, Vo. 19, No. 39, 2013, pp. 13009-13016.

DOI: 10.1002/chem.201390153

Khanin Nueangnoraj, Hiroyuki Itoi 他, Formation of Crosslinked-Fullerene-Like Framework as Negative Replica of Zeolite Y, *Carbon*, 査読有, Vol. 62, 2013, pp- 455-464.

DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.033

[学会発表](計 7 件)

大嶽 文秀、糸井 弘行 他、メタロセンを原料とする遷移金属担持炭素の調製と水素貯蔵への応用、第 41 回炭素材料学会年会、2014 年 12 月 10 日、大野城まどかぴあ(福岡県・大野城市)

糸井 弘行 他、有機金属錯体との複合化による多孔質炭素の電気化学キャパシタ容量の高エネルギー密度化、第 41 回炭素材料学会年会、2014 年 12 月 8 日、大野城まどかぴあ(福岡県・大野城市)

三岡 雅尚、糸井 弘行 他、多孔質炭素と有機金属錯体の複合化による電気化学的特性変化の考察、第 41 回炭素材料学会年会、2014 年 12 月 8 日、大野城まどかぴあ(福岡県・大野城市)

西原 洋知、糸井 弘行 他、Unique Redox Behavior of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolytes, *Carbon2014*, 2014 年 7 月 1 日、Korea (Jeju)

大嶽 文秀、糸井 弘行 他、メタロセンを前駆体とした金属ナノクラスター担持ゼオライト型炭素の水素吸着挙動、日本化学会第 94 春期年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学 東山キャンパス(愛知県・名古屋市)

西原 洋知、糸井 弘行 他、Experimental and Theoretical Analyses of the Framework of Zeolite-Templated Carbon、第 40 回炭素材料学会年会、2013 年 12 月 4 日、京都教育文化センター(京都府・京都市)

西原 洋知、糸井 弘行 他、Large Pseudocapacitance Induced by Redox Reactions on Microporous Carbon in Organic Electrolyte、*Carbon2013*、2013 年 7 月 15 日、Brazil (Rio de Janeiro,)

[図書](計 1 件)

糸井 弘行 他、他技術情報協会、LiB の高容量・高耐久化のための電極・電解液(質)の界面制御技術と解析・評価法、2015 年、pp. 35-38, 50-54, 41-49

[その他]

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

糸井 弘行 (Itoi, Hiroyuki)
愛知工業大学・工学部・准教授
研究者番号 : 40648789

(2)研究分担者

()

研究者番号 :