

酸化還元反応を示す有機金属錯体と多孔質炭素を利用したエネルギー貯蔵材料の開発

(愛知工業大学院・工) ○三岡雅尚・林真也・糸井弘行・大澤善美

1. 緒言

電気二重層キャパシタの電気エネルギーの貯蔵にはイオンの物理吸着から得られる電気二重層容量が利用されており、二重層容量は電極材料の表面積に大きく依存するため、電極材料としては導電性を有し表面積の高い活性炭が一般的に使われている。しかし活性炭の表面積の増加には限界があるため、電気二重層容量に加えて金属酸化物や導電性ポリマーなどの酸化還元反応から得られる擬似容量を併せた電気化学キャパシタ電極の開発が進められている。

本研究では活性炭をはじめとする多孔質炭素に酸化還元反応を示し、多孔質炭素に高分散しやすい有機金属錯体を吸着させることで、電気化学キャパシタの高容量化の検討を行った。

2. 実験

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, ECP600JD, ライオン(株), 表面積: 1340 m²/g) を用いた。試料の調製はまず、KB をガラス製アンプル管に入れて 150 °C, 6 h の条件で真空加熱乾燥し、乾燥後の KB の重量を測定した。次に乾燥後の KB と同重量のフェロセン (FeCp₂) をガラス製キャピラリー管に入れ、このキャピラリー管をアンプル管内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 100 °C, 24 h 加熱して昇華した FeCp₂ を KB に吸着させることで KB と FeCp₂ を複合化した。この試料を KB/FeCp₂ と表記する。電気化学測定セルは 3 極式セルを使用し、電解液に 1 M KCl、1 M H₂SO₄ の二つを用いた。作用極は KB/FeCp₂ 中の KB と導電補助材であるアセチレンブラック (デンカブラック, 電気化学工業(株))、バインダーであるポリテトラフルオロエチレン (デュポン(株)) の重量比が 18 : 1 : 1 となるように混合してシート状に成形し、Pt メッシュに圧着して作製した。対極は水蒸気賦活炭 (SX-2, 日本ノリット(株)) を用いて作用極と同様の操作で作製し、参照電極には銀-塩化銀電極 (飽和 KCl) を用いた。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー (CV) により評価を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に KB/FeCp₂ を 1 M KCl と 1 M H₂SO₄ 中で測定して得られた 1 サイクル目と 4 サイクル目のボルタモグラムを示す。KB/FeCp₂ は 0.2 V ~ 0.5 V にかけて FeCp₂ の酸化還元反応に由来するピークを示し、電解液の種類にかかわらず初期サイクルにおいて 1000 F/g を超える極めて高い容量を示すことが分かる。しかし 4 サイクル目にはピーク強度が大きく減少し、さらにサイクルを重ねるにつれてピーク強度がさらに減少すると同時に FeCp₂ の分解生成物に由来する沈殿を測定セルの電解液中に確認した。これは FeCp₂ が酸化されて生成したフェロセニウムイオンが対極に引き寄せられ、KB の細孔から脱着して分解したためであると考えられる。

以上の結果から、錯体を細孔内に安定に固定化することによってサイクル特性を維持した高容量の電気化学キャパシタ電極が作製できると期待できる。

本発表では酸化還元反応を有する有機金属錯体を細孔内に固定化し、電気化学キャパシタ容量の高エネルギー密度化を検討した結果について詳細に報告する。

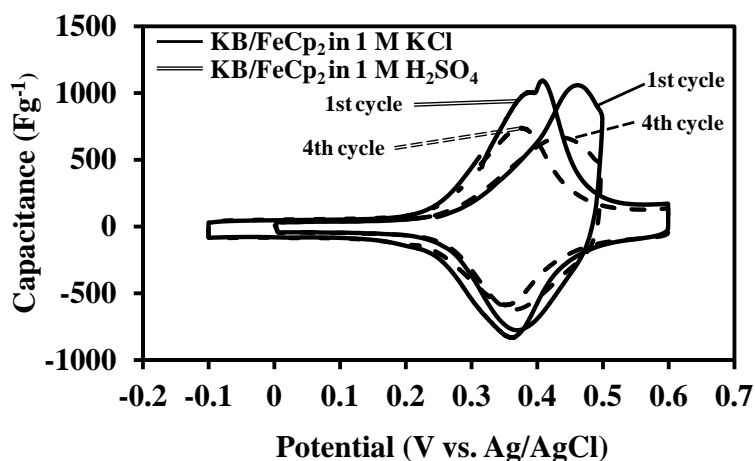


Fig. 1 Cyclic voltammograms of KB/FeCp₂ measured in 1 M KCl and 1 M H₂SO₄ at a scan rate of 1 mV/s at 25 °C.