

多孔質炭素への有機金属錯体の固定化の検討

愛工大院工 ○林 真也・三岡 雅尚・糸井 弘行・大澤 善美

1. 緒言

導電性を有する炭素材料と触媒活性あるいは酸化還元反応特性を有する有機金属錯体との複合材料は、電極触媒や電気エネルギー貯蔵デバイスとしての応用が期待できる。しかしながら炭素材料は化学的に安定であるため、化学結合によって有機金属錯体を複合化することは困難である。そこで活性炭をはじめとする多孔質炭素の細孔の有する強い吸着力を利用し、有機金属錯体を多孔質炭素の細孔に物理的に吸着させることで容易に複合化することができる。我々のこれまでの研究から、酸化還元反応を示す有機金属錯体を吸着させた多孔質炭素は電極材料として高いエネルギー密度を有することが分かっている。しかし酸化還元反応過程でイオン化した錯体が細孔外へ脱着することが寿命特性の低下の原因となるため、錯体を細孔内に保持することが必要となる。そこで本研究では多孔質炭素に酸化還元反応を示す有機金属錯体を吸着させた後、ポリマーを細孔に充填することで錯体を保持する検討を行った。

2. 実験操作

実験では、炭素材料として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、BET 比表面積: 1340 m²/g)に有機金属錯体であるビニルフェロセン(VF)を吸着させ、さらにモノマーとしてスチレン(St)を吸着させた後に熱処理して St を重合させることで KB への VF の固定化を試みた。はじめに吸着水を取り除くために事前に真空加熱乾燥して重量を測定した KB と、KB と VF の複合体に含まれる VF が 20wt% になるように VF を量り取ってアンプル管に加え、減圧下でアンプル管を封じ切った。続いてアンプル管を 100 °C で 24 h 保持し、VF を蒸気として KB の細孔に吸着させることで複合体 KB/VF を得た。

続いて調製した KB/VF にスチレン(St)を吸着させ(25 °C、24 h)、得られた試料(KB/VF/St)の重量測定を行い、St の吸着量を算出した。吸着した St の重合を検討するため、KB/VF/St を 200°C で 3 h または 120 h の熱処理を行った。これらの試料をそれぞれ KB/VF/St-H(3)、KB/VF/St-H(120)と表記する。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各試料の XRD パターンを示す。KB は 26°と 44°付近にそれぞれ炭素の(002)面(10)に由来するブロードなピークを示す。一方、合成した試料の XRD パターンは VF の結晶構造に由来するピークを示さないが、代わりに 17°付近にブロードなピークを示す。この結果は試料に VF の結晶は存在せず、VF が KB に高分散していることを示している。また、KB と KB/St、KB/VF と KB/VF/St をそれぞれ比較すると、VF の吸着により 24°付近にわずかなピークの変化が見られるが、これは KB に St が吸着したことによるものである。一方で、熱処理した試料 (KB/VF/St-H(3)、KB/VF/St-H(120)) は KB/St や KB/VF/St では確認できなかったブロードなピークが 18°付近に確認できる。これは、バルクのポリスチレン(Ps)が示す 20°付近のブロードなピークと異なることから、KB に吸着した St が細孔内で重合したことが示唆される。以上の結果から、KB に吸着した VF が Ps によって固定化することができたと考えられる。

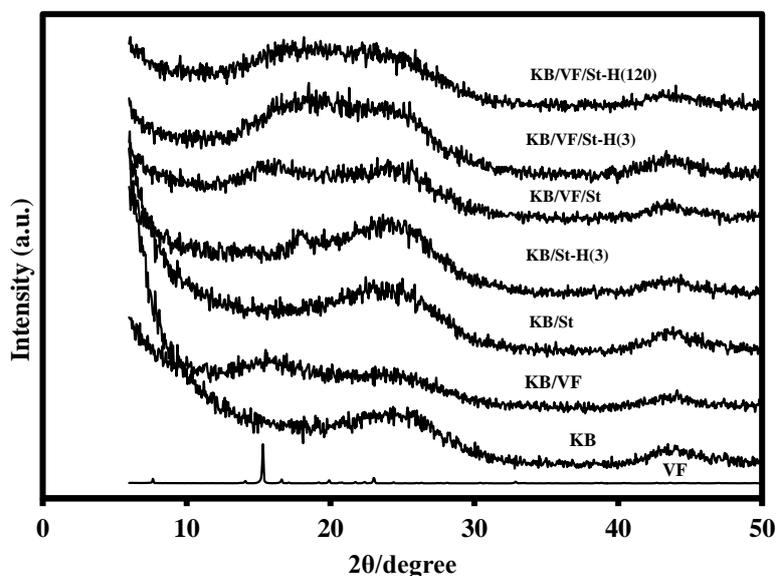


Fig1. 各試料の XRD パターン