

# 金属ナノ粒子と担体のナノレベルでの複合化により発現する物性の評価と TEM 観察による構造評価

[研究代表者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 紅谷篤史、東 相吾 (豊田中央研究所)

## 研究成果の概要

本研究では、活性炭細孔内部に酸化還元反応特性を有する酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) を複合化し、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向けの電極としての充放電特性を評価した。この手法では、はじめに活性炭に気相中で有機ルテニウム錯体を吸着させ、続いて錯体が分解する温度で熱処理することで、活性炭細孔内部にルテニウムナノ粒子を高分散させる。さらにこの試料から電極を作製して電解液中で電圧を印加することで、活性炭細孔内部で酸化ルテニウムナノ粒子に変換することができる。酸化ルテニウムは水系電解液中で可逆的な酸化還元反応を行い、その反応には電解液中のカウンターイオンが関与すると同時に導電性の高い炭素表面との間の電荷移動を伴う。したがって過剰量の酸化ルテニウムは、細孔内部のイオンの拡散抵抗を増大させるために急速充放電特性が得られなくなるが、酸化ルテニウムの導入量が少なくエネルギー密度の増加量が小さくなる。そこでマイクロ孔と呼ばれる 2 nm 以下の細孔のみを有する活性炭と、マイクロ孔に加えて 4 nm までの細孔を有する活性炭の 2 つを用いることで、酸化ルテニウムナノ粒子の増加に伴う充放電特性を調べた。その結果、酸化ルテニウムが活性炭の細孔内部に複合化されるために活性炭粒子の体積膨張が起こらないため、電極体積あたりの容量は酸化ルテニウムの量に伴って増加することが分かった。マイクロ孔のみを有する活性炭の場合、急速充放電領域ではイオンの拡散抵抗が増大するために容量維持率の低下を招く結果が得られた。4 nm までの細孔を有する活性炭では、2 nm までの細孔を有する活性炭と同量の酸化ルテニウムを複合化しても、急速充放電特性を維持した電極体積あたりの高容量化が可能であった。これは、メソ孔が活性炭細孔内部のカウンターイオンの拡散抵抗を低減したからである。本研究から、酸化ルテニウムナノ粒子と活性炭のナノレベルの複合化により、優れた電気化学キャパシタ特性を得られることが分かった。

**研究分野:** 触媒、エネルギー貯蔵・変換材料、キャパシタ、水素貯蔵

**キーワード:** 金属ナノ粒子、触媒、透過電子顕微鏡、X線吸収スペクトル測定

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、バルクの金属とは大きく異なる特性を示すことが古くから知られている。例えば金属ナノ粒子を用いた触媒反応では、金属ナノ粒子の粒径を小さくするほど触媒活性と反応選択性が大幅に増大することが多数報告されている。金属ナノ粒子のみならず有機化合物や導電性高分子においても、バルクの状態からナノレベルに微細化することで、バルクの性能と大きく異なる物性が得られることを我々も多数見出している。しかしナノレベルの微細化は表面エネルギーの増加とそれに伴う不安定化を伴うため、凝集やシンタリングが起りやすく性能の低下を

招きやすい。そこで必要とされる手法が、異なる材料とのハイブリッド化であり、ナノレベルに微細化された金属やその他の化合物をいかに安定に基板に担持するかが材料の性能を大きく左右する。ハイブリッド化において基板の物性や構造も極めて重要であり、燃料電池触媒をはじめとする電極触媒向けの基板には導電性が不可欠であり、触媒反応向けの基板にはその反応に耐える化学的安定性と耐熱性が求められる。

一方で我々は、ナノレベルに微細化した物質を安定に保持する手法として、活性炭をはじめとする多孔質の炭素材料を用いたハイブリッド化をこれまでに多数報告してき

た。多孔質炭素の1グラムあたりの表面積は最大で4000 m<sup>2</sup>/gに達し、活性炭でも1グラムあたりの表面積が3000 m<sup>2</sup>/g程度のものが市販されている。したがって複合化された化合物を導電性の高い炭素表面と高表面積で接触することができれば、接触界面における急速な電荷移動が可能になる。その結果、急速充放電が可能な電気化学キャパシタの電極材料として用いることができる。

## 2. 研究の目的

本研究では、酸化還元反応特性を有する酸化ルテニウムナノ粒子を活性炭の細孔内部に複合化し、体積あたりの高容量化と急速充放電特性を両立した電気化学キャパシタ電極の開発を検討した。酸化ルテニウムは単位重量あたりのエネルギー密度が高いため、電極材料としての利用が以前から期待されている。しかし酸化ルテニウムは急速充放電特性が得られにくいことから、実用的な応用には至っていないのが現状である。そこで我々の複合化手法によるナノレベルの複合化によって、急速充放電特性を維持した電気化学キャパシタの高容量化を検討した。

## 3. 研究の方法

活性炭はKOH賦活炭を使用し、2 nmまでの細孔を有するmACと、4 nmまでの細孔を有するmmACの2種類を使用した。ルテニウム前駆体には、ルテニウム(III)アセチルアセトナート(Ru(acac)<sub>3</sub>)を用いた。はじめに活性炭と錯体を混合して200 °Cで24 h加熱することで、活性炭への錯体の吸着を行った。このとき、mACとRuの重量比が4:1、mmACとRuの重量比は4:1と7:3になるようにそれぞれ調整した。続いて400 °Cで3 hの熱処理を行い、活性炭細孔内部にRuナノ粒子を担持させた。得られた試料に導電材とバインダーであるカーボンブラックとPTFEをそれぞれ混合して電極を作製し、1 M 硫酸水溶液と銀/塩化銀電極、活性炭から作製した対極を用いて3極式セルを作製した。ルテニウムナノ粒子の酸化は、0.8 V (vs. Ag/AgCl) で2 h保持して行った。

## 4. 研究成果

図1に、mmACとRuを4:1と7:3で複合化した後に電気化学的に酸化した試料(mmAC/RuO<sub>2</sub> (4:1)、mmAC/RuO<sub>2</sub> (7:3))のTEM写真を示す。ルテニウムの担持量が多い試

料は粒子数が多いものの、いずれの試料も2 nm程度のナノ粒子が確認された。酸化前の試料と比較すると、粒径や粒子の形状はほとんど変化せず、さらにmACから作製した試料(mAC/RuO<sub>2</sub> (4:1))も同程度の粒子サイズであった。表1に、定電流充放電測定から得られた各試料の0.2 A/gと10 A/gにおける体積あたりの容量と、0.2 A/gの容量に対する10 A/gの容量維持率を示す。細孔径の小さい活性炭を用いる場合、低電流密度領域では体積あたりの容量は増加するが、容量維持率の低下を招いた。この理由は、2 nm以下の細孔では、急速充放電領域では酸化ルテニウムの酸化還元反応に必要なカウンターイオンの拡散が困難になるためであると考えられる。より大きな細孔を有する活性炭を用いた場合、0.2 A/gでは体積あたりの容量がルテニウムの担持量に伴って増加することが分かる。酸化ルテニウムの担持量が低い試料では、多少の容量維持率の低下を伴うものの、10 A/gでも体積あたりの容量は用いた活性炭よりも高い値を示した。酸化ルテニウムの担持量を増加させた試料では、細孔内部の酸化ルテニウムナノ粒子の増大に伴うイオンの拡散抵抗の増大によって容量維持率が低下した。以上の結果から、活性炭の細孔径と酸化ルテニウムの担持量を制御することで、急速充放電特性を維持した体積あたりの高容量化が可能であることが分かった。

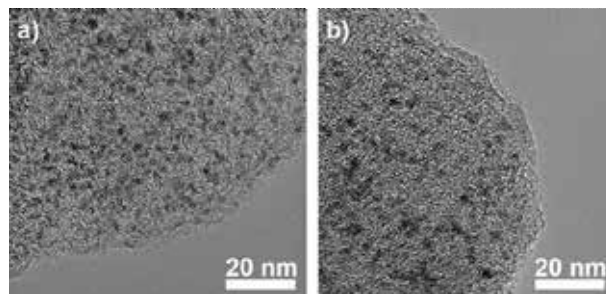


図1 mmAC/RuO<sub>2</sub> (4:1) (a) と mmAC/RuO<sub>2</sub> (7:3) (b) のTEM写真

表1 体積あたりの容量 (C<sub>v</sub>) と容量維持率

試料	C <sub>v</sub> (F/cm <sup>3</sup> )		容量維持率
	0.2 A/g	10 A/g	%
mAC	111.6	40.9	37
mAC/RuO <sub>2</sub> (4:1)	166.1	14.0	8
mmAC	94.6	54.5	58
mmAC/RuO <sub>2</sub> (4:1)	129.1	63.2	49
mmAC/RuO <sub>2</sub> (7:3)	160.4	43.2	27

## 5. 本研究に関する発表

H. Itoi, H. Iwata, Y. Ohzawa, A. Beniya, S. Higashi, et al., *Solid State Sciences* 111 (2021) 106472.