

E5-1 金属酸化物を強固に担持する炭素繊維触媒電極の開発 (萌芽研究)

信州大学繊維学部 精密素材工学科 杉本 渉、村上 泰、高須芳雄

1. はじめに

電気化学キャパシタ (キャパシタ=コンデンサ) はスーパーキャパシタとも呼ばれ、高エネルギー密度・高出力を特長とする蓄電デバイスである。電気化学キャパシタの出力密度は、現在広く利用されている二次電池より一桁以上高く、静電容量は従来の大容量型キャパシタよりも数桁大きい。そのため、各種電子機器のメモリーバックアップ電源やパワー用電源としてはもとより、風力発電やハイブリッド車などの大型システムの蓄電デバイスとしても威力を発揮する。現在実用されている電気化学キャパシタの電極材料は、活性炭あるいは活性炭素繊維であるが、これらの電極では電極表面に形成される電気二重層にのみに電荷を蓄積するため、静電容量は活性炭の表面積の制限を受ける。これに対し、金属酸化物は電気二重層だけでなく、金属種の酸化還元によっても電荷を蓄積し得るため、既往のスーパーキャパシタの静電容量を一桁近く大きくできる可能性がある。

そこで本研究では、電極機能を有する金属酸化物および金属酸化物と炭素との複合電極の開発を課題に掲げた。

2. 酸化モリブデン担持多孔性炭素電極の電気化学キャパシタ特性

メソ多孔性炭素は、レゾルシノールとホルムアルデヒドを水の中での重縮合により得たゲルをアルゴン気流中 800 °C にて熱分解して得た。それに塩化モリブデンのメタノール溶液を含浸し、大気中で焼成 (350 °C) することにより、酸化モリブデン/メソ多孔性炭素複合体粉末を作製した。メソ多孔性炭素の電極特性は、グラッシーカーボン上にごく微量担持させ、Nafion で固定するモデル電極法により評価した $F g^{-1}$ であったが、1.6 mass% の酸化モリブデンを担持するだけで、静電容量は $218 F g^{-1}$ に増加した。この値は、酸化モリブデンの担持による表面積の増加の寄与より大きく、酸化モリブデンの擬似二重層の付加によって静電容量が増加したものと考えられる。図 1 に酸化モリブデンの担持量と静電容量の関係を示す。

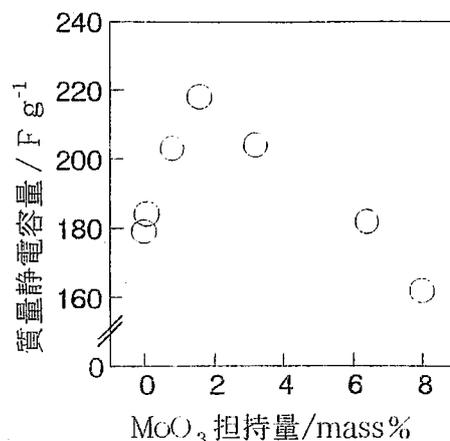


図 1 MoO₃/メソ多孔性炭素複合体の静電容量と酸化モリブデン担持量との関係
電解液 : 0.5 M H₂SO₄, 25 °C.

3. ルチル型ルテニウム-バナジウム複合酸化物超微粒子の低温合成

ルチル型ルテニウム-バナジウム複合酸化物は既に合成されてはいるが、固相法により合成されているため比表面積は非常に小さい。電気化学キャパシタ用電極として用いるには比表面積が大きな酸化物を調製した。すなわち、まず、RuCl₃ · H₂O、VO(OC₃H₇)₃、エチレングリコール (重合剤)、クエン酸 (錯形成剤) を 130 °C で熟成し樹脂を得た。これを仮焼成 (350 °C)、本焼成 (400 °C) の後、過剰の V₂O₅ を酸にて除去して酸化物超微粒子を得た。得られた酸化物

は、ルチル構造を有する単一相の $\text{Ru}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 固溶体 ($0 \leq x \leq 0.65$) であることを XRD および EDX 分析により確認した (図 2)。BET 比表面積は RuO_2 では $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となり、V の添加量の増大に伴い増加し、 $\text{Ru}_{0.35}\text{V}_{0.65}\text{O}_2$ では $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった。

4. ルテニウム-バナジウム複合酸化物電極の電気化学キャパシタ特性

上記の手順にて調製した酸化物超微粒子をバインダーの PTFE (1%) と混練し、集電体 (Pt) に塗布して電極とした。バナジウムを添加しない RuO_2 の、硫酸水溶液中での質量静電容量は 68 F g^{-1} 、表面積静電容量は $188 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ であったが、V が固溶した $\text{Ru}_{0.35}\text{V}_{0.65}\text{O}_2$ の質量静電容量は 574 F g^{-1} 、表面積静電容量は $517 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ (表面電荷量は $430 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$) となった。一般に二重層容量は $20 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ であるので、この電極の電荷蓄積には、プロトンの吸着・吸収の寄与が大部分である。また、静電容量を試料中に含まれる酸化ルテニウムあたりに換算すると、質量静電容量は $1220 \text{ F g}^{-1} (\text{RuO}_2)$ となる (図 3)。この値は、静電容量が最も大きいとされている非晶質水和 RuO_2 の値より 1.7 倍高く、しかも結晶性酸化ルテニウムでも優れた電気化学キャパシタ用材料となり得ることを見いだしたことを示している。また、本研究で見いだした $\text{Ru}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 超微粒子にアセチレンブラックを加えて導電性を高めると電極の出力特性は大幅に向上した。

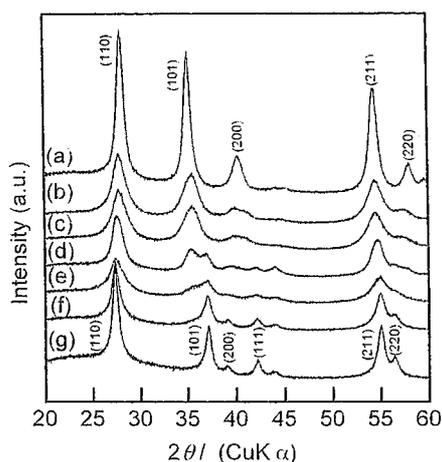


図 2 $\text{Ru}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 超微粒子の XRD パターン
(a): $x=0$, (b): $x=0.18$, (c): $x=0.20$, (d): $x=0.37$
(e): $x=0.46$, (f): $x=0.59$, (g): $x=0.64$

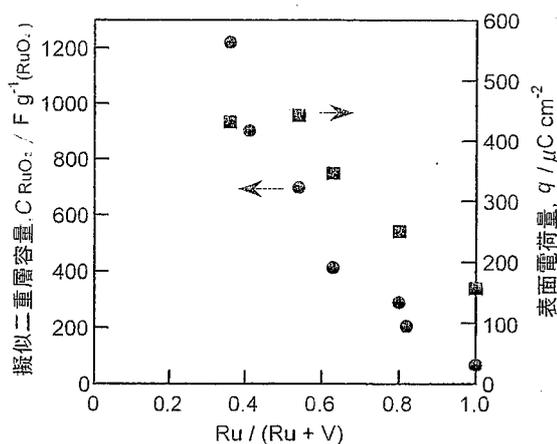


図 3 ルテニウム組成と擬似二重層容量 (質量静電容量) および表面電荷量との関係
電解液: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 25°C .

5. まとめ

本研究により、 MoO_3/C 系と $\text{Ru}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2/\text{C}$ 系の 2 つの系の新規な電気化学キャパシタ用電極の開発の展望が拓けた。前者は、現時点では既往の活性炭電極の静電容量を数十%増加させるにとどまっているが、後者の電極材料は、活性炭電極の数倍の静電容量を示している。しかも電荷蓄積機能の発現が、ルチル構造を有する複合酸化物の特性に依るところが大きく、今後新たな酸化物電極系の開発に指針を与えるものである。

参考文献

1. 松田, 高須, 森田編著, 田村監修, 「大容量電気二重層キャパシタの最前線」, NTS (2002).
2. W. Sugimoto, T. Ohnuma, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A145-A147 (2001).