研 究

キレート樹脂からのルテニウム—多孔性炭素複合材の開発とキャパシタ電極への応用

武藤 明徳, 田路 勇樹, Thallada Bhaskar, 阪田 祐作

岡山大学大学院自然科学研究科物質生命工学専攻, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Preparation of Ruthenium-Porous Carbon Composite from a Chelate Resin and Its Application to Capacitor Electrode

Akinoiri Muto, Yuki Tohji, Thallada Bhaskar and Yusaku Sakata

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,
3-1-1 Tsushima Naka, Okayama 700-8530, Japan.

Received June 15, 2006

SYNOPSIS

The ruthenium-porous carbon composites were prepared from a commercial chelate resin (IRC748) with the adsorption of aqueous ruthenium ion (Ru^{3+}) by carbonization (N_2) and activation (CO_2) at 800°C . The specific surface area and pore volume of the composites depended on the amount of Ru^{3+} adsorbed on the chelate resin. The ruthenium ion changed to metallic ruthenium when the ruthenium content of the composite (X_{Ru}) was below 10 mass%. When X_{Ru} was above 36 mass%, not only metallic ruthenium but also ruthenium oxide (RuO_2) were found in the composite. The crystalline size of the ruthenium compounds from the Scherrer equation were almost 30–33 nm by XRD analysis. The ruthenium-porous carbon composites were applied to electrode of capacitor. The specific capacitances (C_s) of the composite were stable in the charge and discharge experiment. The C_s depended on X_{Ru} ; when X_{Ru} was small (0–30 mass%), C_s decreased linearly with increasing X_{Ru} . However, C_s increased with increasing X_{Ru} (>30 mass%). The effect of ruthenium content on the capacitance was also discussed by comparing the experimental results of physical mixing of porous carbon and ruthenium oxide.

KEY WORDS

porous carbon, ruthenium, composite, capacitor, chelate resin

1 緒 言

電気二重層キャパシタは二次電池と比較して急速な充放電が可能で、繰返し充放電性能が優れる上、化学反応を利用しないという理由で寿命が長く使用温度範囲が広く、新たな蓄電デバイスとして利用され始めている¹⁾。さらに広範な用途で使用するためには静電容量の向上が重要で、特に電極開発の研究が盛んである。炭素電極の細孔制御することによる電気二重層の効率的な生成による静電容量の増大のほか、高比表面積の電極材料または電気伝導性重合体の電気吸着²⁾や、金属酸化物など³⁾の酸化還元過程と関連した擬似容量を利用する方式⁴⁾がある。金属酸化物を用いる場合は活性炭と複合化することが多い。例えば、ルテニウム化合物を用いたキャパシタ電極の研究には、ルテニウム種と炭素の混合材料を電極とするものと、ルテニウム塩の水溶液を炭素多孔体中含浸させて熱処理後、電極とする方法が多く報告されている。このとき、ルテニウム化合物の微粒化、炭素多孔体への高分散

化、および細孔表面から電解液側への露出など、微細な構造の制御が要求される。

筆者らは、炭素前駆体としてのイオン交換樹脂に金属イオンを吸着させてから熱処理すると、金属イオンが金属もしくは金属化合物に変換され(Metal Ion Exchanged Resin of Carbothemal Redaction: MIER-CTR法と略す)、ナノ微粒子となって炭素質に高分散することを見出している⁵⁾。本研究ではMIER-CTR法を用いてルテニウム—炭素複合材を調製し、キャパシタ電極として評価した。また、炭素多孔体と RuO_2 の物理的混合物をキャパシタ電極として調製し、これと比較した。

2 試料および実験方法

2.1 試薬および原料

電極用炭素材料の原料には多価金属陽イオンの吸着に優れているイミノ二酢酸型キレート樹脂(オルガノ製; IRC748)を用いた。特に3価の Ru^{3+} はキレート樹脂に強く吸着し、この

ことは希薄な Ru^{3+} 水溶液を用いても溶液中の Ru^{3+} がほとんどなくなるまで樹脂に吸着されるので、原料の調製に好都合である。Fig.1に Ru^{3+} が吸着した場合のイミノ二酢酸型キレート樹脂の化学構造を示す。イミノ二酢酸のカルボキシル基の H^+ (プロトン)と Ru^{3+} イオンがイオン交換され、イミノ構造に吸着される。 Ru^{3+} の吸着には塩化ルテニウム(III)水和物(和光純薬製 純度99.9%)を用い、蒸留後イオン交換操作により高純度化した純水を実験に供した。

また、ルテニウム-カーボンの物理混合電極を作製する際には、酸化ルテニウム(IV)無水物(和光純薬製 純度98%)を用いた。硫酸(和光純薬工業株式会社 特級)を純水で30質量%に希釈し、キャパシタの電解液として使用した。

2.2 電極用炭素材料の調製

イミノ二酢酸型キレート交換樹脂をカラムに充填し、塩酸と食塩水を交互にカラムに流しコンディショニングを行った。 H^+ 型に変換後、樹脂をカラムから取り出し、室温にて風乾後密栓できる容器内に保管した。この樹脂5gに対し、所定濃度の塩化ルテニウム水溶液を25 ml 用い、樹脂が破碎しないように攪拌しながら平衡に至るように48時間回分接触を行った。吸着操作後、溶液中の Ru^{3+} の濃度を原子吸光光度計(島津製作所製 AA6200)を用いて決定し、物質収支関係からキレート樹脂への Ru^{3+} の吸着量を求めた。

Ru^{3+} を吸着させたキレート樹脂を磁性ポートに平坦に広げ、温度制御可能な電気炉中の石英管の中に設置し、Fig.2(a)に示す昇温パターンにより熱処理を行った。昇温操作の途中で空気気流中(300 cc/min)で350℃、1時間保持し、温度を上昇に伴う樹脂の熔融を防止する処理(不融化处理)を行った⁶⁾。このようにして得た炭素材をさらに細孔構造を発達させるためFig.2(b)に示す昇温パターンにより炭素材を800℃で20分間、二酸化炭素(流量300 cc/min)による賦活を行った。

2.3 炭素材料のキャラクタリゼーション

賦活物に含まれる金属化合物をXRD測定装置(Rigaku製 RAD-2R)を用いて粉末X線回折法により同定した。また、XRDピークの幅からScherrerの式⁷⁾を用いて結晶子サイズを算出測定した。

$$\text{結晶子の大きさ } L(\text{nm}) = K \times \lambda / (B \times \cos \theta) \quad (1)$$

K: Scherrer 定数=0.9

λ : 使用X線管球の波長=1.54056 Å (Cu-K α)

B: 半価幅

θ : 回折角

2.4 賦活物中のRu含有量の評価

Ru^{3+} を吸着させていないキレート樹脂の炭素材を熱重量測定装置(島津製作所製 TGA-51/51H)により灰化し、無機成分の含有量を求めた。次に、 Ru^{3+} を吸着させたキレート樹脂の賦活物の灰分の含有量を同様に求め、先に求めた Ru^{3+} を吸着させていないで得た賦活物の無機成分の割合を差し引きし、ルテニウム含有量として算出した。

2.5 炭素材の比表面積および細孔構造の解析

調製した賦活物の比表面積および細孔分布は、自動細孔構造解析装置(日本ベル製 BELSORP 28SP)を用いて N_2 の吸脱

Fig.2 Thermal treatment profile.

Fig.1 The chemical structure of iminodiacetic acid type chelate resin adsorbing Ru^{3+} .

着等温線からBET法により比表面積を求め、DH+MP法より細孔容積を求めた。

2.6 キャパシタの充放電特性評価

賦活物を75 μm 以下に粉碎し、110 $^{\circ}\text{C}$ で24時間大気中で乾燥させた。これに電解液として30 wt%硫酸を加え、減圧下に30分保持し細孔内に電解液を十分浸透させスラリー状の試料を調製した。このスラリーを電極としてセパレーターを間にはさみ二極式セルを組み立てた⁸⁾。セルに充放電装置(インテック製)を接続し、30 $^{\circ}\text{C}$ に保持した空気恒温槽中で充放電操作を行った。操作は0 mVから900 mVまで定電流充電を行い、30分間900 mVで保持した後、0.1 mAで定電流放電を行った。静電容量は放電曲線から、電圧が0.54から0.45 Vに至るまでの時間を求め、次の式より算出した。

$$C = I \times \Delta t / ((V_1 - V_2) \times m) \quad (2)$$

C: 炭素1 gあたりの静電容量 [F/g], I: 放電電流,

m: 炭素材料の質量 [g],

Δt : V_2 から V_1 まで電圧降下に要した時間 [s]

3 実験結果と考察

3.1 Ru^{3+} のキレート樹脂への吸着等温線

室温 (約 25 $^{\circ}\text{C}$) にて回分接触法で求めた Ru^{3+} のキレート樹脂への吸着等温線をFig.3に示す。一般に金属イオンがキレート樹脂に吸着する場合、その吸着等温線はLangmuir式で相関されることが多い。Fig.3の吸着等温線も明らかにLangmuir型の等温線であり、式 (3) で相関できた。

$$q = QKC / (1 + KC) \quad (3)$$

Q: 最大交換容量 [mol/g], C: 平衡濃度 [mol],

q: 吸着量 [mol], K: 定数

回分実験の結果を(3)式を相関させ、 $Q = 1.13 \text{ mmol/g}$, $K = 205.8$ を得た。

これにより最大交換容量は1.13 mmol-Ru/g-resinとなるが、実際にはIRC748の最大交換容量は1.35 mmol-Ru/g-resinまで吸着した。水溶液中の Ru^{3+} は濃度が高くなると、例えば

のように対イオンとイオン対と錯体を形成する可能性がある。また、明確にイオン対を溶液中で形成しなくても、 Ru^{3+} と Cl^- が同時にキレート樹脂中に浸透し、結果として $[\text{Ru} \cdot \text{Cl}]^{2+}$ の形でキレート基に吸着することも考えられ、 Ru^{3+} 濃度の希薄な場合と濃厚な場合は吸着機構が少し異なる可能性があり、濃度の高い領域で実測値と計算結果に差異が生じたと思われる。しかし、図中の実線は計算線であり実験結果とほぼ一致しており、Langmuir式で相関することがキレート樹脂への Ru^{3+} の吸着量を厳密に制御できることを意味しており、炭素材料の調製には極めて有利である。

3.2 賦活物のルテニウム含有量と細孔構造解析

種々の Ru^{3+} 吸着量のキレート樹脂の各賦活物のルテニウム含有量と比表面積および全細孔容積をTable 1に示す。 Ru^{3+} 吸着量が多いほど賦活物中のルテニウム含有率は大きくなった。賦活炭素物中のルテニウムの含有量は原料樹脂への吸着量にほぼ比例することがわかった。さらにルテニウム含有量とBET比表面積および全細孔容積の関係をFig.4に示した。 Ru^{3+} の吸着量が少なく、ルテニウムの含有量が小さいときは、ルテニウムの含有量が大きくになるにつれてBET比表面積および全細孔容積は減少する傾向にあった。これはルテニウム化合物が炭素質ほど多孔性でなく、質量として複合材に占めるほど細孔表面積や細孔容積の増大には寄与しないためと思われる。ただし、ルテニウム化合物の含有量が大きくなってもBET比表面積および全細孔容積がそれほど減少しなくなるのは、ルテニウム化合物の微粒子が一部、二次粒子化して多孔構造を形成している可能性もあり^{9,10)}、今後、微細構造については詳細に検討する必要がある。

Fig.3 The adsorption isotherm of Ru^{3+} on IRC748.

Table 1 Characterization of carbonaceous materials prepared from IRC748-Ru

q_{Ru} [mmol/g]	Content of Ru [mass%]	S_{BET} [m ² /g]	V_P [mm ³ /g]
0	0	640	380
0.281	10	470	310
0.635	19	370	250
1.06	36	340	260
1.35	53	370	260

Fig.4 Effect of Ru content on specific surface area and pore volume of the activated Ru-Carbon composites.

Fig.5 XRD pattern of the carbonized samples.

3.3 賦活物の XRD 解析

各賦活物の XRD パターンを Fig.5 に示す。図中の右端の数値は賦活物中のルテニウム化合物の含有率を表している。

Ru^{3+} を吸着していない樹脂から得た賦活物の XRD パターンには炭素の乱層構造に対応するブロードなピークが観察された。 Ru^{3+} を吸着させて炭化・賦活した場合は、ルテニウム化

合物の含有率が0.10および0.19のように小さい場合、賦活物中に存在する結晶性のルテニウムは金属ルテニウムであることがわかった。さらにルテニウムの含有量が大きくなり、0.36以上の含有率では酸化ルテニウム(RuO_2)が生成していることがわかった。ルテニウムの価数に着目すると、熱処理前の Ru^{3+} が3、金属ルテニウムが0、 RuO_2 では4であることから、還元剤として作用する炭素がルテニウムに比べて多いとき(すなわちルテニウム含有量が小さいとき)、ルテニウムは0価まで還元される。逆にルテニウム含有量が多くなり炭素の相対量が減少すると、還元されないルテニウムが多くなりイミノ二酢酸基の酸素と反応して RuO_2 が生成するものと思われる。このことはキレート樹脂やイオン交換樹脂が吸着しているイオンの量の多少で還元雰囲気と酸化雰囲気を制御することを意味しており、金属化合物の生成に重要な反応場を提供していることがわかる。これらのXRDパターンについてルテニウム金属および RuO_2 の結晶子径をScherrerの式より算出したところ、いずれも30–33 nm程度でありルテニウム含有量の影響を受けずほぼ一定であった。

3.4 キャパシタ特性

3.4.1 Ru-炭素複合材

種々のルテニウム含有量の炭素をキャパシタ電極として用い充放電を繰り返し行い、各放電曲線から求めた比静電容量をFig.6に示す。ルテニウムを含まない電極を用いた場合の静電容量は約40 F/gであった。ルテニウム含有量が増えると静電容量は小さくなる傾向を示した。ルテニウム含有率が小さい場合、先に示したXRDパターンではルテニウムは金属として存在することを示した。金属ルテニウムはキャパシタの静電容量に寄与しないので、その分、質量基準の比静電容量として低下したと考えられる。しかし、ルテニウム含有率が、0.10, 0.19, ではほぼ同じ、0.36 もわずかに低いがほぼ同じ静

電容量であることは、ルテニウムの含有率が高くなると、静電容量の向上に寄与する酸化ルテニウムが生成すること、およびそのルテニウムが電解液と接触する割合が増えることなどの要因が影響しているものと思われる。ルテニウム含有量がさらに大きくなって0.51になると、静電容量は明らかに向上し、0.53では静電容量は50 F/gに近い数値を示した。このことは炭素質中に存在する酸化ルテニウムが擬似容量を発生して静電容量に大きく寄与しているためである。キャパシタ特性に寄与しないと思われる金属ルテニウムも電気化学的に酸化処理すれば酸化ルテニウムに変換でき、炭素-ルテニウム複合材として含有されるルテニウムを有効に使えると予想される。

3.4.2 RuO_2 と炭素混合材

次に本方法で調製した炭素-ルテニウム複合材の特徴を明らかにするため、炭素材料と市販の酸化ルテニウムの粒径を揃え、物理的によく混合してキャパシタ電極として用い、充放電実験を行った。種々の割合で混合して調製した電極の静電容量をFig.7に示す。酸化ルテニウムの含有率は、①100, ②0.91, ③0.75, ④0.5, ⑤0.25, ⑥0.17, ⑦, ⑧0である。明らかに酸化ルテニウムの含有率が増えるにつれ、静電容量は減少した。このことは酸化ルテニウムが単純な物理混合ではキャパシタの静電容量に寄与しにくいことを示唆している。酸化ルテニウム自身が電気伝導性が小さく電極にならないので炭素粉体と接触しなければならないことおよび粒径が大きく酸化ルテニウムの電気化学反応が起こりにくいことが原因と考えられる。

ルテニウム含有量と静電容量の関係をFig.8に示す。炭素材と酸化ルテニウムを物理的に混合した場合はルテニウムの含有量が増えるとともに静電容量は直線的に減少した。これに対し、本方法で調製した炭素-ルテニウム複合材は、ルテニ

Fig.6 The specific capacitance of carbonized ruthenium carbon composites with various Ru loading. Electrolyte: 30 mass% H_2SO_4 .

Fig.7 Specific capacitance of electrode prepared by physical mixing of ruthenium oxide and carbonaceous IRC748-Ru³⁺. Electrolyte: 30 mass% H₂SO₄.

Fig.8 Effect of Ru content of electrode on specific capacitance.

ウムの含有量が小さい場合、物理混合の場合と同様に静電容量が減少した。しかし、その減少の仕方は物理混合に比べるといくぶん小さく、ルテニウム含有量が0.36以上では逆に大きくなり、0.5付近では急激に増加した。これは本方法により調製された酸化ルテニウムが炭素質中に微粒子としてよく分散することにより、各粒子が炭素とよく接触し電極として作用すること、また、炭素細孔に浸透した電解液と効率よく接触し電気化学反応が起こることに適しており、キャパシタの電極として好適であることを示唆している。特にルテニウム含有率が高い炭素-ルテニウム複合材については、酸化ルテ

ニウム同士が炭素質と隣接しつつ細孔表面から電解液に露出しやすい構造となり、ルテニウム含有量の増加に対し静電容量が大きく向上したと思われる。

4 結 言

本研究ではRu³⁺を吸着させたキレート樹脂を熱処理したルテニウム-炭素複合材を調製し、キャパシタ電極として評価した。また、炭素多孔体とRuO₂の物理的混合物をキャパシタ電極として評価し比較した。以上の結果から以下のことがわかった。

- (1) キレート樹脂にルテニウムイオンを吸着後、賦活することで、ルテニウム化合物微粒子が含まれる炭素材を調製することができた。また、ルテニウムの含有量が大きい炭素材はRuO₂も共存していることが明らかになった。
- (2) ルテニウム—炭素複合材料のキャパシタ特性は低濃度吸着量の場合、ルテニウムの未吸着炭素材より静電容量が低くなり、高濃度吸着量の場合では、擬似容量の寄与が大きくなり静電容量は高くなった。
- (3) 物理的な混合材料は、擬似容量の効果が見られず、RuO₂の含有量の上昇に伴い静電容量は下がった。非伝導体であるRuO₂がキャパシタとして擬似容量を発現せず、容量低下を促していると言われる。

謝 辞

炭素原料としてキレート樹脂をオルガノ株式会社よりご提供いただいた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) B.E.Conway: "Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage", J. Electrochem. Soc, 138(1991)1539-1548.
- 2) Y.Takasu, C.Matsuo, T.Ohnuma, M.Ueno and Y.Murakami: "Extremely High Pseudo-Capacitance of RuO₂ Highly Dispersed on Glassy Carbon", Chem. Lett., (1998)1235-1236.
- 3) M.Wohlfahrt-Mehrens, J.Schenk, P.M.Wilde, E.Abdelmula P.Axmann and J.Garche: "New materials for supercapacitors", J. Power Sources, 105(2002)182-188.
- 4) Y.Takasu: Shingata kyapasita 3. Kagakusousetsu, 49, Nihonkagakukai, (2001)226-229.
- 5) Y.Sakata, A.Muto, Md. Azhar Uddin and K.Harino: "Modified Carbothermal Reduction for the Synthesis of Ultra Fine Particle Tungsten Compounds Dispersed in a Microporous Carbon Matrix", Journal of Materials Chemistry, 6(1996)1241-1243.
- 6) A.Muto, K.Ida, T.Baskar, Md.Azhar Uddin, S.Takashima, T.Hirai and Y.Sakata: "Preparation of Nevel TiP₂O₇ Carbon Compoiste Using Ion Exchange Resin (C467) and Evaluation for Photocatalytic Decomposition of 2- Propanol", Applied Catalysis A: General, 260(2004)163-168.
- 7) A.L.Patterson: "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Dermination", Physical review, 56(1939)978-981.
- 8) Y.Sakata, A.Muto, Md.Azhar Uddin, N.Yamada, C.Marumo, S.Ibaraki and K.Kojima: "Preparation of a carbon electrode for an electric double layer capacitor (EDLC) from carbonization of a metal ion exchanged resin", Electorchemical and Solid-State Letters, 3(2000)1-3.
- 9) A.Muto, T.Bhaskar, Y.Kaneshiro, Y.Sakta, Y.Kusano and K.Murakami: Preparation: "Characterization of Nanocrystalline CeO₂-ZrO₂ Catalysts by Dry Method: Effect of Oxidizing Conditions", Applied Catalysis A General, 275(2004)173-181.
- 10) A.Muto, T.Bhaskara, Y.Kaneshiro, Md.Azhar Uddin, Y.Sakata, Y.Kusano and M.Kazuyuki: "Utilization of Waste Biomass and Replacement of Stoichiometric Reagent for the Synthesis of Nanocrystalline CeO₂, ZrO₂ And CeO₂-ZrO₂", Green Chemistry, 5(2003)480-483.