

炭素材料表面上に吸着したオキソバナジウムイオンの配位構造の
XAFS 測定による分析Analysis of coordination structure of oxovanadium ion
adsorbed on surface of carbon materials using XAFS

丸山 純*

大阪市立工業研究所, 〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50

Jun Maruyama*

Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

1 はじめに

風力発電、太陽光発電の重要性が最近になり特に高まっている。これらの発電システムは、発電量が天候に左右される欠点を有するが、発生した電気エネルギーを化学エネルギーに変換して貯蔵する、蓄電池との併用により、この欠点が克服されると考えられている。蓄電池の中でも、バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)は、大型化が容易、長寿命、高い安全性、といった特徴を有し、上記用途に大変有望であると期待されている。しかし、電極反応速度が遅いという問題を有している。この問題を解決できれば、エネルギー効率の向上、システムのコンパクト化が可能となり、本格的実用化、さらには自然エネルギーの普及につながると期待される。

VRFB の電極にはカーボンフェルトなどの炭素材料が使用されている。電極反応速度、機構は炭素材料の表面状態に大きく影響を受けると推測される。一方、溶存オキソバナジウムイオンの化学反応、電荷移動過程を考慮した反応機構がこれまでに提案されているものの、炭素表面官能基の VO_2^+ への配位など、 VO_2^+ と炭素表面の相互作用を直接考慮した、詳細な反応機構はこれまでほとんど提案されてこなかった。また、反応機構の裏付けとなる、反応過程におけるバナジウムへの配位数など、配位状態について詳細に調べた研究例はない。これは、過去の VRFB の研究は、応用面に重きがおかれ、実用レベルの電池性能を得る取り組みが優先され、基礎研究が不足しているためである。しかし、正極反応の反応機構を基礎的に解明し、反応促進の因子を明らかにすることが、VRFB の効率向上に不可欠である。

最近、筆者は、炭素表面に官能基を付与することにより、 VO_2^+ 還元反応機構が外圏反応から内圏反応に変化することを明確に示すことに成功した [1]。 VO_2^+ 還元反応において、炭素表面のキノン状官能基からの水酸基状官能基への還元反応が起こり、この水酸基状官能基が活性点となってバナジウムイオン種が配位した状態で多段階の素過程を経て反応が進行する。しかし、炭素材料上に吸着したバナジウム種の X 線吸収微細構造(XAFS)を調べた結果はこれ

までに報告されておらず、バナジウム周囲の微視的局所構造は明らかになっていない。そこで本課題では、表面官能基を有する炭素材料表面にバナジウムイオン種を吸着させ、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定によりバナジウム周囲の微視的局所構造を明らかにし、炭素表面における反応種の明確化など、 VO_2^+ 還元反応機構に関する知見を得ることを目的とする。

2 実験

鱗片状黒鉛 (Z-5F, 伊藤黒鉛工業製, 平均粒径 $5 \mu\text{m}$)、を原料とし、Brodie 法により得られた酸化黒鉛 (GO) 0.1 g を 0.1 M NH_3 水溶液 10 mL に入れ、超音波を 3 時間照射して GO 分散液を調整した。凍結乾燥後、Ar 雰囲気中、 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温後、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5 分保持することにより、酸化黒鉛還元体 (RGO) を得た。

RGO をバナジウムイオン含有水溶液 ($5 \text{ mM VO}_2^+ + 95 \text{ mM VO}^{2+} + 1 \text{ M SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ (balance)) に 1 時間浸漬し、超純水でよくすすいだ後、真空乾燥して透過法 XAFS 測定用試料とした。XAFS 測定は BL-9C において実施した。

RGO を電極の形状とし、蛍光法による XAFS 測定も試みた。GO 分散液を、補強材としてカーボンペーパー (ドナカーボ・ペーパー, 大阪ガスケミカル製, $10 \times 10 \times 1.3 \text{ mm}$) を使用し、GO 分散液を含浸させた後、凍結乾燥させて電極前駆体 (BGOs-fd) とし、熱処理を同様にを行い、炭素電極 (BGOs-fd-1000) を得た。電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM) により観察し、電極前駆体とあわせて、X 線回折 (XRD) 測定、X 線光電子分光分析 (XPS) をおこなった。

炭素電極を、バナジウムイオン含有水溶液 ($50 \text{ mM VO}_2^+ + 50 \text{ mM VO}^{2+} + 1 \text{ M SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ (balance)) に 1 時間浸漬し、超純水でよくすすいだ後、真空乾燥して蛍光法 XAFS 測定用試料 (V-BGOs-fd-1000) とした。XAFS 測定は BL-12C において実施した。

その他、種々の炭素電極に同様にバナジウムイオンを吸着させた試料の蛍光法 XAFS 測定を BL-9A において実施した。

3 結果および考察

透過法による XAFS 測定では、RGO に吸着されたバナジウムイオン種が希薄であったため、良好な吸収スペクトルを得ることができなかった。

そこで、蛍光法による測定を実施した。測定試料作製に用いたカーボンペーパーと BGOs-fd-1000 の FESEM 写真を Fig. 1 に示す。

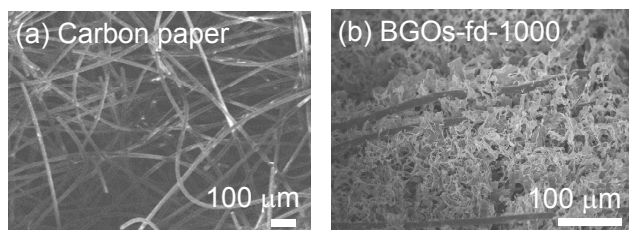


Fig. 1. FESEM images for (a) carbon paper and (b) BGOs-fd-1000.

緩く絡み合った炭素繊維からなるカーボンペーパーに GO 分散液が十分に含浸され、その後、凍結することにより、氷晶がテンプレートとなって 3 次元網目状構造が生成したことが観察された。

BGOs-fd と BGOs-fd-1000 の X 線回折図形を Fig. 2 に示す。

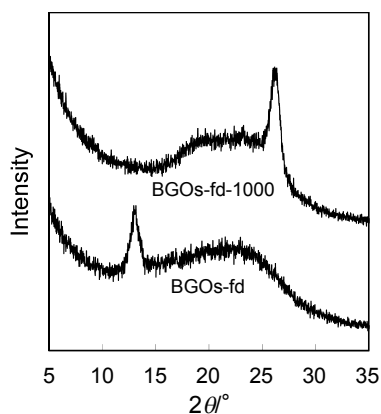


Fig. 2. XRD patterns of BGOs-fd and BGOs-fd-1000.

BGOs-fd の回折図形において、カーボンペーパーに由来するバックグラウンドと $2\theta=13.0^\circ$ のピークが観察された。ピーク位置は GO の層間が $d = 0.68$ nm であることを示し、以前の報告と一致していた[2]。BGOs-fd-1000 の回折図形では層間 $d = 0.34$ nm に対応する $2\theta=26.2^\circ$ にピークが見られ、GO が熱的に還元されて RGO となっていることが示された。

BGOs-fd と BGOs-fd-1000 の C 1s, O 1s, N 1s XPS スペクトルを Fig. 3 に、表面原子濃度を Table 1 示す。BGOs-fd における C 1s, O 1s スペクトルは典型的な GO のスペクトルであった。また、分散液調整に使用した NH_3 の影響によりアミンとして窒素が残存していた。BGOs-fd-1000 では表面酸素濃度が大きく減少し熱的に還元されたことが確認された。

V-BGOs-fd-1000 の V 2p スペクトルから、吸着バナジウムイオン種の存在が確認された。V 2p_{3/2} ピークの位置から酸化状態が 4+もしくは 5+であることが分かった。

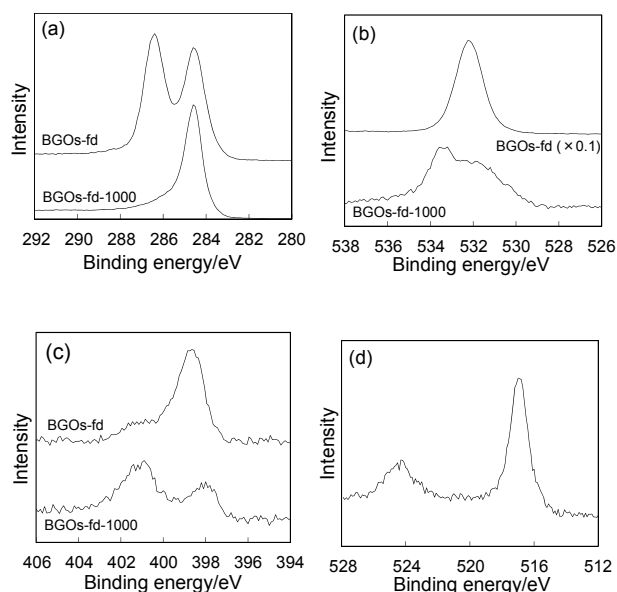


Fig. 3. XPS spectra of (a) C 1s, (b) O 1s, (c) N 1s in BGOs-fd and BGOs-fd-1000. (d) XPS spectrum of V 2p in V-BGOs-fd-1000.

Table 1. Surface concentrations of C, O, and N (atom %).

	C	O	N
BGOs-fd	73.29	25.56	1.15
BGOs-fd-1000	94.17	4.27	1.56

V-BGOs-fd-1000 における吸着バナジウムイオン種、ならびに標準試料としての VO_2 、 VOSO_4 、 V_2O_5 の X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) スペクトル、広域 X 線微細構造 (EXAFS) から求めた動径構造関数 (RSF) を Fig. 4 に示す。V-BGOs-fd-1000 の XANES スペクトルと RSF の双方とも、バナジウムイオン種の吸着に使用した VOSO_4 、 V_2O_5 のスペクトルとは異なっており、 VO_2 のスペクトルに類似していることが分かった。 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 酸化還元反応の Tafel プロットと電気化学二重層容量による分析から、炭素電極上での VO_2 吸着層の生成が、これまでに提案されており[3]、本研究において、その存在が実証されたとはいえる。

VO_2 結晶中には 4 種類の酸素があるが、V-O 結合距離は大まかに長短 2 種類あり、RSF において、約 1.6 Å の第 1 のピークと 2.2 Å の第 2 のピークが相当する。また 3.0 Å のピークは V-V 結合に由来する。V-BGOs-fd-1000 の RSF においては同様なピークが観察されたが、それらのピーク位置から、V-O、V-V 結合が短くなっていることが示唆された。 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 ZrO_2 に担持されたバナジウム酸化物

において、担体との相互作用が大きいと V-O、V-V 結合距離が短くなることが報告されており[4]、今回得られた結果も炭素材料と VO₂ との相互作用を示唆していると考えられる。

種々の炭素電極においても、BGOs-fd-1000 の場合よりもバナジウム濃度が希薄で、積算に長時間要したものの、VO₂ での吸着が同様に観察された。

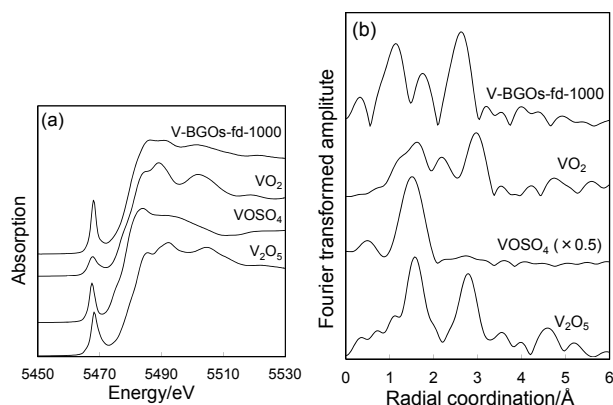


Fig. 4. (a) XANES spectra and (b) RSFs calculated by Fourier transformation of EXAFS spectra at the V-K edge for V-BGOs-fd-1000, VO₂, VOSO₄, and V₂O₅.

4 まとめ

本研究の論文発表後、その成果を参考に、炭素電極における VO²⁺/VO₂⁺酸化還元反応の阻害を VO₂ 吸着層が原因と解釈する最近の研究報告が発表されており[5]、本研究は VRFB 電極反応研究に貢献していることが分かった。今後、VO₂ 吸着による反応阻害の低減が反応促進に有効との基礎的知見が得られたことに基づき、VRFB 高効率化のための炭素電極実現のための研究を進めたいと考えている。

謝辞

大阪ガスケミカルからのドナカーボ・ペーパーの提供、兵庫県立大学松尾准教授からの GO の提供、東北大学西原准教授の XAFS 測定への協力、PF 阿部准教授、仁谷助教、丹羽技師からの実験の立案、測定への御助言、御指導に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. Maruyama, T. Hasegawa, S. Iwasaki, T. Fukuhara, M. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1293 (2013).
- [2] Y. Matsuo, K. Tahara, Y. Sugie, *Carbon* **34**, 672 (1996).
- [3] M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall, *Electrochim. Acta* **51**, 395 (2005).
- [4] D. E. Keller, S. M. K. Airaksinen, A. O. Krause, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3189 (2007).
- [5] H. Fink, J. Friedl, U. Stimming, *J. Phys. Chem. C* DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12098.

成果

(論文)

1. Jun Maruyama, Takahiro Hasegawa, Satoshi Iwasaki, Tomoko Fukuhara, Yuki Orikasa, Yoshiharu Uchimoto, Catalysis of Vanadium Ion Redox Reactions on Carbonaceous Material with Metal-N₄ Sites, *ChemCatChem*, **7(15)**, 2305–2308 (2015). (中表紙に採用)
2. Jun Maruyama, Tsutomu Shinagawa, Akihiro Hayashida, Yoshiaki Matsuo, Hiroto Nishihara, and Takashi Kyotani, Vanadium Ion Redox Reactions in Three-Dimensional Network of Reduced Graphite Oxide, *ChemElectroChem*, **3(4)**, 650–657 (2016).

(学会発表)

1. 丸山 純, 品川 勉, 松尾吉晃, 西原洋知, 京谷隆, 3次元網目状構造を有する酸化黒鉛還元体におけるバナジウムイオン酸化還元反応, 第42回炭素材料学会年会, 関西大学, 大阪府吹田市. (2015年12月2日)

* maruyama@omtri.or.jp