

炭素材料表面の極微細エッチング過程における
担持金属の熱処理条件下での構造解析
In-situ Structure Analysis of Loaded-metals During Heat Treatment for
Nano-etching Process of Carbon Surface

丸山 純, 丸山 翔平
Jun Maruyama, Shohei Maruyama

(地独)大阪産業技術研究所
Osaka Municipal Technical Research Institute

レドックスフロー電池に使用されるカーボンペーパー中の炭素繊維表面にコバルトフタロシアニン由来炭素薄膜を被覆して空气中で熱処理すると表面が極微細にエッチングされ、レドックス反応が促進されることがわかっているが、詳細なエッチング過程、機構は不明であった。本研究において、熱処理条件化における in-situ XAFS 測定を実施することにより、エッチング機構、エッチングに寄与するコバルト種、さらに、その生成温度や、各温度におけるコバルト種の組成が明らかとなった。

キーワード： レドックスフロー電池、炭素電極、in-situ XAFS

背景と研究目的：

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、レドックスフロー電池(RFB)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、電極におけるレドックス種の反応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。

RFB の電極にはカーボンフェルト、カーボンペーパーなど、炭素繊維を加工した材料が使用されている。Figure 1(a) に炭素繊維表面の電界放出型走査電子顕微鏡(FESEM)像を示す。最近、申請者らは、Co フタロシアニン(CoPc)の昇華、析出、熱分解を利用して、炭素繊維上にコバルトを含有した炭素薄膜を被覆し、その後、空气中 550 °C で熱処理することにより、Figure 1(b) に示すように炭素繊維の表面全体にわたって極微細な凹凸を形成することに成功し、バナジウムレドックスフロー電池の負極反応である $V^{2+/3+}$ 酸化還元反応に対する飛躍的な高活性化を達成した。炭素繊維上に均一に分散担持された Co が触媒となり、ごく限られた領域の炭素表面が酸化されて消失することにより炭素表面がエッチングされた状態となり、これが、炭素繊維表面全体で進行し、極微細な凹凸が形成されたと推測される[1]。しかし、凹凸の詳細な形成機構については不明であり、今後さらなる高活性化をもたらす表面構造を形成するためには、特に、熱処理中の担持金属の状態を明らかにすることが重要である。

極微細な凹凸は、単に空气中で熱処理しただけでは生成しない。コバルト含有炭素薄膜被覆後でも、表面構造と電極の活性は熱処理温度に依存し、500 °C での空気酸化処理では微細構造の発達が不十分であり、600 °C では凹凸が過剰に形成されて活性も低下することが分かっている。一方、炭素薄膜を形成せずに Co 塩を担持して熱処理した場合には、担持が不均一となりがちで、凹凸が生じるのは炭素繊維表面の一部分に偏り、また、その凹凸は比較的大きなサイズとなって、活性はやや低くなることが分かっており、Co を含有した炭素薄膜の生成が重要であることが明らかとなっている。生成する酸化コバルト(CoO_x)粒子の微細さが、炭素繊維表面構造の微細さに反映すると予想されるが、空気酸化処理のどの時点で氧化物となるのか、炭素の酸化反応の触媒となるのはどのような状態なのかなどは不明である。そこで、今回の課題では、Co 周囲の局所構造とエッチング後の表面構造を関連させることで、極微細エッチングの全体像に迫り、RFB 電極の

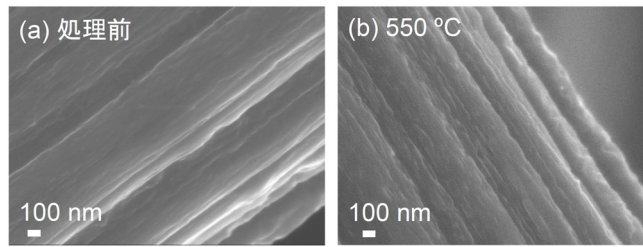


Figure 1. FESEM images of carbon fiber surface before treatment (a), and after loading Co-containing carbonaceous thin film and thermal oxidation at 550 °C (b).

高活性化のための指針を得ることを目的として、空気酸化処理中における、Co 種、酸素配位数、酸化物-炭素表面相互作用による Co-O 結合距離変化などの Co 周囲の局所構造の温度依存性を明らかにすることを試みた。

実験：

東レ製カーボンペーパー(TGP) (1 cm² 8 枚, 0.1g) と CoPc 10 mg を 15 cm³ のるつぼに入れ蓋をした上で Ar 中 700 °C で熱処理し、炭素繊維上に CoPc 由来炭素薄膜を形成し測定試料(TGP-10CoPc700)とした。比較試料として、TGP を Co(CH₃COO)₂ 水溶液へ含浸後、乾燥して Co(CH₃COO)₂ 担持 TGP(TGP-Co)を作製した。Co(CH₃COO)₂ 水溶液は Co 金属量が TGP-10CoPc700 と同量となるように調製した。Co 箔、CoPc、Co(CH₃COO)₂·4H₂O、CoO、Co₃O₄ を標準試料とした。分光結晶に Si(111)を使用し、標準試料については透過法により、TGP-10CoPc700、TGP-Co については、19 素子 SSD 検出器を使用した蛍光法により、Co-K 殻の XAFS を、大気中、温度を室温、100、200、300、400、450、500、550、600 °C の各温度で 1 時間測定を行った。各測定温度間の昇温速度は 5 °C min⁻¹ とした。

結果および考察：

Figure 2 に TGP-10CoPc700 の XANES スペクトルを示す。室温において測定した標準試料の XANES スペクトルも合わせて示した。室温では、CoPc、Co 箔、CoO の XANES スペクトル、および、Co と 4 つの N で構成され、N が Co に平面 4 配位した構造モデル(Co-N₄)に基づき FEFF により得られた XANES スペクトルの加重和で表されることがわかった。CoPc 由来炭素薄膜形成は

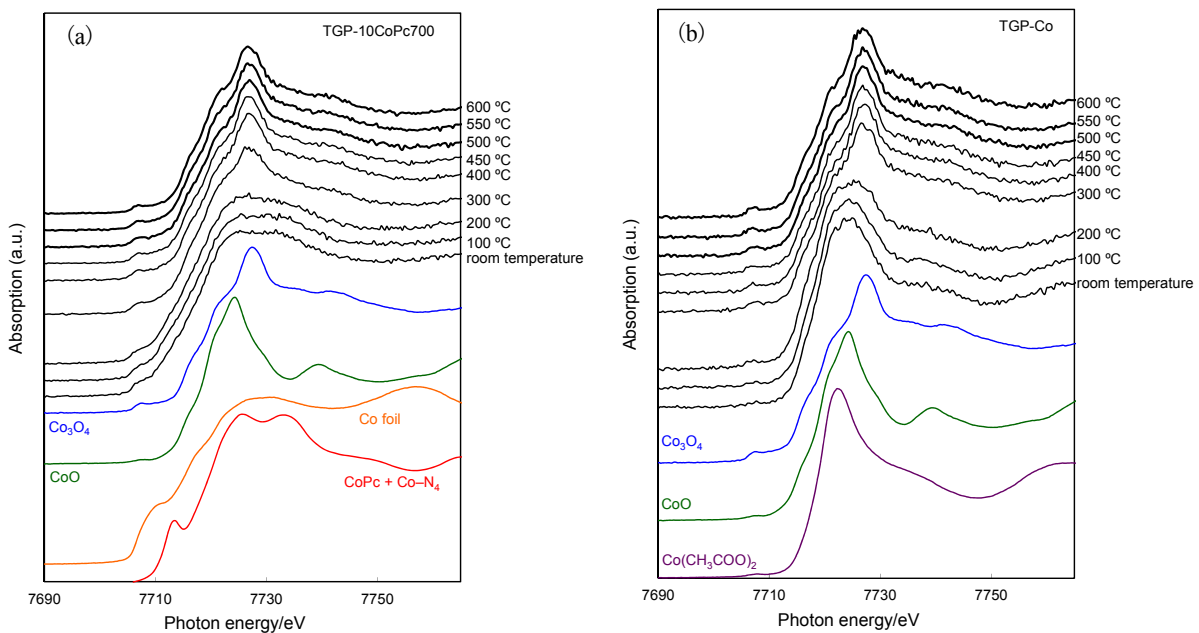
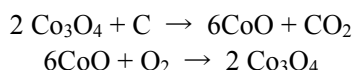


Figure 2. XANES spectra at Co-K edge for (a) TGP-10CoPc700 and (b) TGP-Co. The spectra were acquired for 1 h at each temperature. The temperature raising speed between the measurements was 5 °C min⁻¹. The spectra for Co foil, CoO, Co₃O₄, Co(CH₃COO)₂ measured at a room temperature were also shown. The spectrum labeled as CoPc + Co-N₄ was calculated by the weighted addition of the XANES spectra for CoPc (70%) and that for the Co-N₄ model obtained by FEFF (30%).

700 °Cで行ったため、実際には CoPc は熱分解しているはずであるが、CoPc スペクトル成分が現れ、Co-N₄ モデル構造のスペクトルとの合成によってよくフィッティングするようになるのは、炭素薄膜中の Co-N₄ 構造は、Co-N₄ 外周がほぼランダムなカーボンマトリックスとなっている構造と CoPc の構造の中間的な構造となっているためであると思われる。CoPc 成分と Co-N₄ 構造モデル成分の割合はそれぞれ 7:3 であった。Figure 2(a) にはこれらのスペクトルの加重和により得られたスペクトルを示した。Co 箔成分は CoPc の分解により生じた Co 微粒子によると考えられる。

測定温度が上昇すると、これらの成分は 300 °C から減少し、Co₃O₄ が生成することがわかった (Figure 3(a))。550 °C 以上で CoO が再び増加し、Co₃O₄ が減少した。エッチングは 550 °C 以上で起こることから、触媒粒子は Co₃O₄ と CoO から構成され、以下の反応機構でエッチングが進行することが見出された。



炭素表面の酸化により発生するガスは CO₂ と CO の可能性があるが、700 °C 以下では生成ギブス自由エネルギーが CO₂ のほうが大きいことから CO₂ 発生が予想され、実際に、熱重量・質量同時分析により CO₂ の発生が確認された。

TGP-Co の XANES スペクトルは、室温では、Co(CH₃COO)₂、CoO、Co₃O₄ の XANES スペクトルの合成で表されるが (Figure 2(b))、100 °C に上昇した時点で、すでに Co₃O₄ 成分の増加が始まり、400 °C 以上では、90%程度にまで増加した (Figure 3(b))。一方、TGP-10CoPc700 では 80%程度であった。炭素表面上の触媒粒子において、炭素表面に近い表面のみに CoO が存在することが推定されることから、Co₃O₄ の割合が大きいことは炭素表面に接していない部分が多い、すなわち、粒子が大きいことを意味するといえる。したがって、TGP-10CoPc700 のほうがより微細にエッチングされたのは、触媒粒子が小さかったためと考えられ [2]、さらに微細なエッチングと電極性能向上のためには、触媒粒子のさらなる高分散化が重要であることが示唆された。

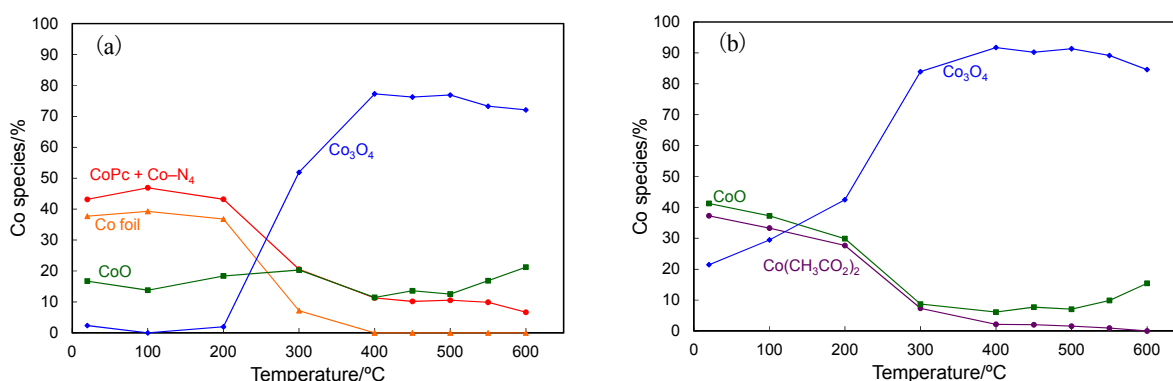


Figure 3. Dependencies of ratio of components in XANES spectra on thermal oxidation temperature for (a) TGP-10CoPc700 and (b) TGP-Co.

典型的な EXAFS 振動スペクトル $k^3\chi(k)$ を Figure 4 に示す。 $k = 3-10 \text{ \AA}^{-1}$ の $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換により動径構造関数(RSF)を求めた。種々の条件で熱処理を行った試料の動径構造関数を Figure 5 に示す。比較のため、標準物質としての、Co 箔、CoPc、Co(CH₃COO)₂·4H₂O、CoO、Co₃O₄ の動径分布関数も示す。各スペクトルは XANES の結果に対応し、XANES により明らかとなった構成成分の標準物質のピークに対応するピークが現れている。構成成分が複雑であることから、RSF からの Co-O 結合距離、配位数の算出は行わなかったが、温度の上昇とともに、出発原料から、おまに Co₃O₄ が生成してきていることが RSF から明らかとなった。

参考文献：

- [1] L. Bulut, R. H. Hurt, *Adv. Mater.* **22**, 337 (2010).
 [2] N. Koizumi, S. Suzuki, Y. Ibi, Y. Hayasaka, Y. Hamabe, T. Shindo, M. Yamada, *J. Synchrotron Rad.* **19**, 74 (2012).

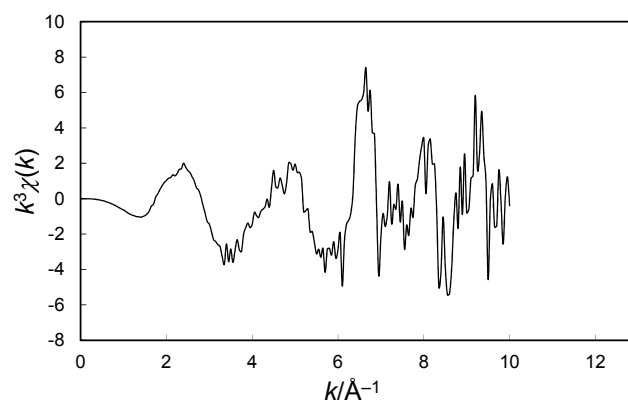


Figure 4. k^3 -weighted EXAFS spectrum, $k^3\chi(k)$, at Co K-edge for TGP-10CoPc700 measured at room temperature.

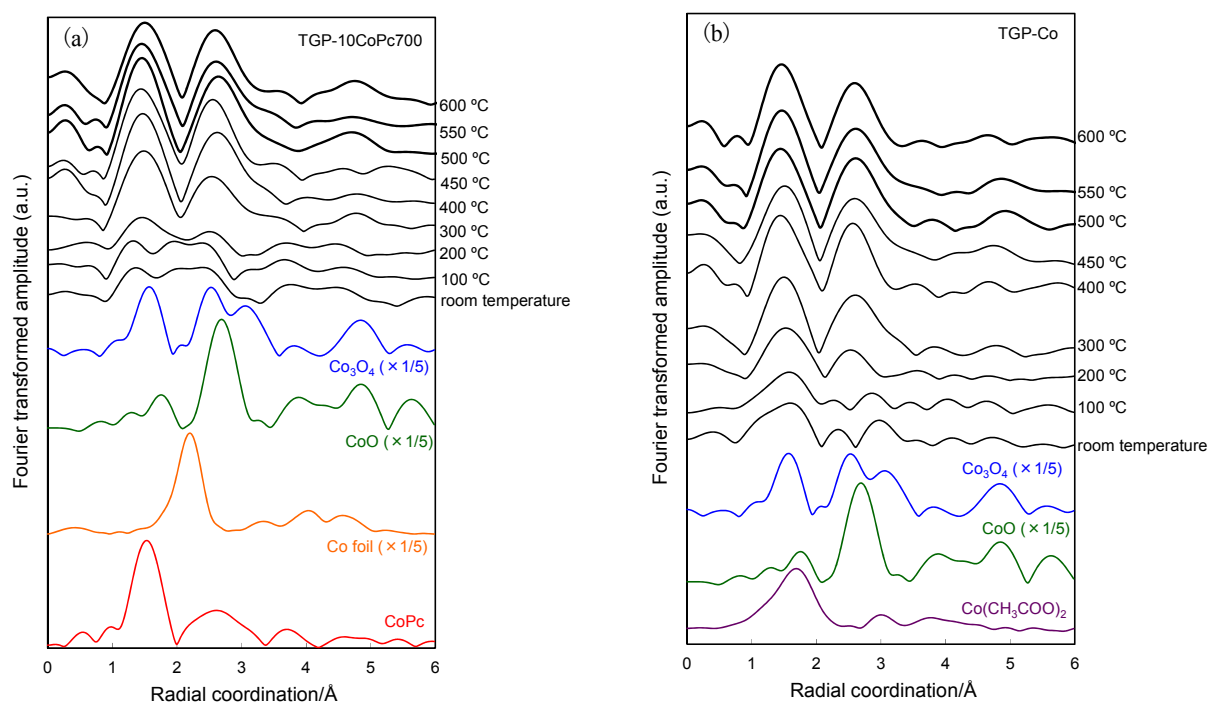


Figure 5. Pseudo-radial structural functions calculated by Fourier transformation of EXAFS spectrum at Co-K edge for (a) TGP-10CoPc700 and (b) TGP-Co.