

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410250

研究課題名(和文) 二次電池への適用に向けた鉄の酸化還元過程の制御

研究課題名(英文) Control of Redox Process of Iron for Application on Secondary Batteries

研究代表者

江頭 港 (EGASHIRA, Minato)

日本大学・生物資源科学部・准教授

研究者番号：20304842

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：低コスト、高エネルギー密度二次電池への適用が期待される、アルカリ電解液中での鉄の酸化還元反応に着目し、電池で言えば使用時間拡大に相当する鉄の利用効率の向上を目的とした研究を行った。鉄を微細化して導電性の高い繊維状ナノ炭素上に担持し、鉄/繊維状ナノ炭素複合電極を調製した。鉄の含有量が少ない場合は溶液中で鉄を析出させる調製法により大きな鉄あたり容量が得られ、多い場合にはナノFe₃O₄の超音波分散による複合が有効であった。鉄含有量に対し鉄の利用効率が向上する傾向が確認され、これより中間的に生成するFe²⁺による鉄の酸化促進効果が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Iron negative electrode for alkaline secondary batteries suffers from its low utilization due to passivation. In order to improve the utilization of iron, composite electrodes based on nano-particles of iron species and carbon nano-fiber (CNF) were prepared. The sol-gel precipitation compositization is favorable for iron utilization until 0.45 mass ratio of iron, while the mixing of nano-sized Fe₃O₄ with CNF is effective for higher iron loading. The iron content above which iron utilization abruptly increases exists regardless of the compositizing method. Further investigation on this phenomenon indicates some acceleration effect of intermediate ferrous species on the oxidation (discharge) process.

研究分野：機能材料・デバイス

キーワード：鉄電極 アルカリ二次電池

1. 研究開始当初の背景

(1) 鉄は資源的に豊富に存在し、下記の酸化還元過程を想定すると約 960 mAh g⁻¹ の高い理論容量が得られることから、アルカリ電解液での二次電池負極として期待される。



標準電極電位 E° = -0.891 V vs. SHE

亜鉛など多くの遷移金属と異なり、鉄の酸化生成物はアルカリ中に難溶であるため、充放電は析出溶解を伴わず固相で進行する。充放電での巨視的形態変化がない点は二次電池負極に適しているが、一方でこれは放電時に導電性の低い酸化生成物が電極表面に堆積し、内部の反応を阻害することを意味する。

(2) 鉄負極を容量密度に優れた空気極と組み合わせることにより、1000 Wh kg⁻¹ を超える理論エネルギー密度をもつ鉄-空気二次電池が期待される。この電池の電気自動車用途への実用化に向け、1970年代にいくつかの企業で検討が行われ、プロトタイプ電池が作成された。しかしながら、高エネルギー密度二次電池に向けては課題が多く、現在まで実用化された例はない。実用化に向けての最大の課題は、実際の電池において得られるエネルギー密度が理論エネルギー密度の 1/10 程度にとどまる点である。これは主に鉄の不動態化によるものと考えられ、鉄の利用効率の向上がこの電池の高エネルギー密度化の鍵となる。

(3) 鉄負極の利用効率の向上を企図して、これまで導電性を確保する成分との複合化が主に検討されている。銅との合金化による利用効率の大幅な向上が報告されているものの、次報がなく再現できていない。多くの場合、導電性の確保には化学的安定性に優れた炭素材料、特に高表面積かつ高導電性のナノ炭素が選択されている。

(4) それに加えて、電池の電極反応としての鉄の充放電過程は、まだ十分に理解されていない。例えば鉄の放電曲線には、図1に模式的に示すように2段の平坦部が現れる。この1段目の平坦部での反応および生成物については種々提案されているものの、未だに明確ではない。

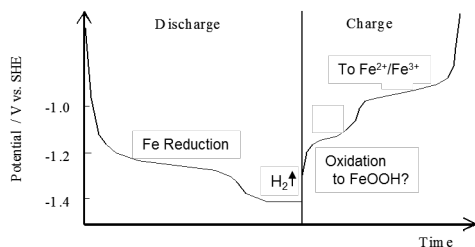


図1 鉄電極の模式的な充放電曲線

2. 研究の目的

(1) 鉄/繊維状ナノ炭素の構造最適化による鉄電極の利用効率の向上が、本研究の第一義の目的である。繊維状ナノ炭素は高い比表面積と軸方向での高い導電性、高強度を兼ね備えており、ここでの複合電極の基質として選択した。電子伝導距離を短くするため、繊維状ナノ炭素

上に種々の手法により酸化鉄ナノ粒子を担持し、図2に模式的に示すような鉄/ナノ炭素複合電極を調製した。調製法、鉄の担持量などを種々変更して鉄/ナノ炭素複合電極を調製し、鉄の担持状態が利用効率におよぼす影響を系統的に理解する。そうした理解に基づき、鉄の利用効率を最大化するための鉄/ナノ炭素複合電極の設計指針を得ることが期待される。

(2) 学術的には、様々なナノレベル形状および構造を有する鉄/繊維状ナノ炭素複合電極の電気化学的挙動の調査を通じて、アルカリ環境中で鉄がどのような過程を経て酸化還元するかを明らかにすることが、本研究のもうひとつの目的である。

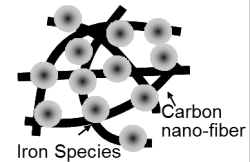


図2 鉄/ナノ炭素複合電極モデル

3. 研究の方法

(1) 繊維状ナノ炭素担体として、気相成長法により調製された繊維径約 20 nm の炭素ナノ繊維 (昭和電工 VGCF-X®, 以下 CNF) を、エタノール中で超音波分散処理後乾燥させて用いた。

(2) CNF 上へのナノ径酸化鉄の担持には、次の2通りの方法を適用し、それぞれで得られた複合電極を比較した。ひとつは液相を経由するゾル-ゲル共沈法であり、1 mol dm⁻³ HCl 水溶液中に所定量の FeCl₃·6H₂O を溶解し、さらに CNF を懸濁させた上で 1 mol dm⁻³ KOH 水溶液を平均滴下速度 0.25 mL min⁻¹ で、pH=10 まで滴下した。得られた液をろ過し、イオン交換水で洗浄後 110°C で減圧乾燥し、鉄を担持した CNF を調製した。担持した鉄種の同定は困難であるものの、見かけ上水酸化鉄 Fe(OH)_x と規定できるため、複合電極を以後 Fe(OH)_x/CNF と表記する。懸濁液において HCl 濃度を同様にしつつ、場合によっては溶媒に水 80 vol%/ポリエチレングリコール (平均分子量 300) 20 vol% の混合溶媒を用いた。溶媒を水とした場合、混合溶媒とした場合の複合電極をそれぞれ Fe(OH)_x(w)/CNF, Fe(OH)_x(p)/CNF と表記する。

(3) また場合によっては、Fe³⁺ からなる FeCl₃ に加えて Fe²⁺ からなる FeCl₂·4H₂O を懸濁液に溶解し、同様に複合電極を調製した。

(4) もうひとつの調製法は、ナノサイズの Fe₃O₄ (平均粒子径 50 nm, IoliTec Inc.) と CNF をエタノール中超音波照射により混合する方法である。この方法で調製した複合電極を Fe₃O₄/CNF と表記する。得られた材料の形態を、透過型電子顕微鏡 (TEM; JEOL JEM-2010) にて評価した。鉄の含有量は複合材料約 10 mg を 1 mol dm⁻³ HCl 水溶液に溶解した後、溶液を JIS 規格に準拠したフェナントロリン法により定量した。

(5) 得られた鉄/CNF 複合電極を 90 wt%, ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 10 wt% の比でめのう乳鉢内で混合し、ペレット状に成型した。直径 7 mm に切ったペレットを白金メッシュに張り付け、作用極とした。プレート電極評価用セル

(BAS)を用い、白金線を対極、Hg/HgO を参照極、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH} + 2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ 水溶液を電解液として、複合電極の電気化学的評価を行った。電気化学評価法としては、電位走査法(サイクリックボルタンメトリー, CV)および定電位充電 - 定電流放電法を主に用いた。これらの測定は電気化学測定システム(Solartron 1286)により制御され、また記録された。測定中セルの温度は恒温水槽により 25°C に制御した。

4. 研究成果

(1) 鉄の担持方法および担持量の影響に関して検討した。鉄の含有量が同程度(Fe: 約 0.22-0.27)である $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{w})/\text{CNF}$, $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{p})/\text{CNF}$, および $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ の TEM 像を図3(a), (b), (c)にそれぞれ示す。いずれの TEM 像においても、直径 20 nm 程度の CNF 繊維およびその上に数十 nm 程度の大きさの粒子が担持された様相が見られる。この図から、ここで用いた複合手法により図2の目標とする構造に類似した形態の Fe/CNF 複合材料が得られたことが分かる。 $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{w})/\text{CNF}$ と比較して $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{p})/\text{CNF}$ は担持された粒子がより微細化し高度に分散されており、沈殿過程でのコロイド保護剤の導入が有効であることが示された。

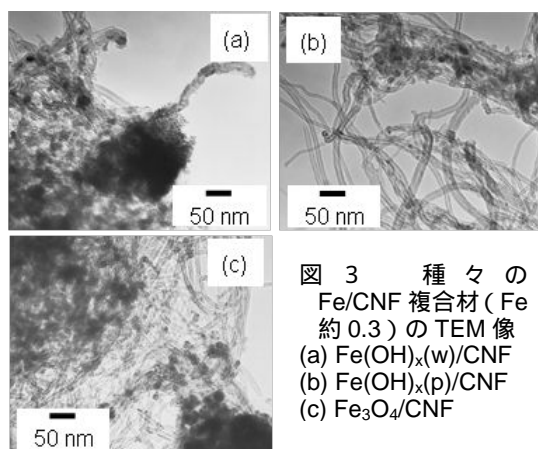


図3 種々の Fe/CNF 複合材 (Fe 約 0.3) の TEM 像
(a) $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{w})/\text{CNF}$
(b) $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{p})/\text{CNF}$
(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$

(2) $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{p})/\text{CNF}$ (Fe 0.35) および $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ (Fe 0.42) と、より Fe 含有量が多い場合の TEM 像を図4(a)(b)にそれぞれ示す。いずれの担持方法においても、鉄の担持量の増大により鉄粒子のサイズは変わらず、粒子が繊維上に並ぶ様相が見られる。

(3) Fe/CNF 複合電極のアルカリ電解液中での比容量について、複合電極全体の重量をベースとした値を、鉄の担持量に対してプロットしたものを、図5(a)に示す。この電極では鉄のみが活性種であるため、いずれの担持方法においても鉄の担持量増大に伴い容量が増大傾向にある。ただし湿式法で 35 wt%以上鉄を担持した電極では、容量が減少している。これは導電性の低い鉄粒子の凝集が進み、一部の鉄が利用されなくなったためと考えられる。導電性の Fe_3O_4 を担持した電極では、ある程度高い鉄担持量においても容量は増大し続ける。複合電極中の鉄の重量のみをとり比容量をまとめると、その比容量は鉄の利用効率を反映した値となる。鉄の重量あたり

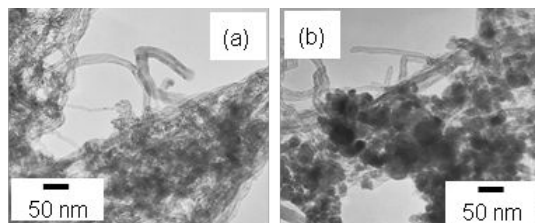


図4 Fe量の多い Fe/CNF 複合材の TEM 像
(a) $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{p})/\text{CNF}$ (b) $\text{pFe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$

比容量に換算したプロットを図5(b)に示す。上記の理由により鉄ベースでの容量は鉄担持量に対し減少傾向か、あるいは変化しないものと予想されたが、それに対して鉄担持量がある程度以下の場合には、鉄担持量の増大に対して利用効率も向上する傾向が見られた。鉄重量に対する比容量は、鉄担持量が同程度であれば湿式で $\text{Fe}(\text{OH})_x$ を担持したものの方が大きく、 $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{p})/\text{CNF}$ (Fe 0.33)にて最大値 $440 \text{ mAh (g Fe)}^{-1}$ を示した。一方 Fe_3O_4 を混合した電極では、Fe 0.54 において $400 \text{ mAh (g Fe)}^{-1}$ 程度で最大となった。

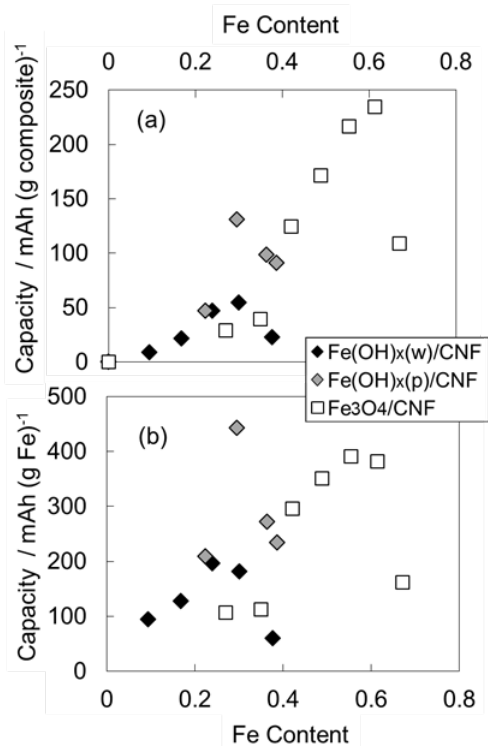


図5 Fe/CNF 電極の放電容量の鉄担持量依存性
(a) 電極重量あたり
(b) 鉄の重量あたり

(4) 鉄の担持量増大に対する利用効率の向上は、中間体と想定される2価の鉄 Fe^{2+} が、 Fe^{3+} の酸化をも促進することによるものとの仮説を立てた。これを実証するため、 Fe^{2+} を含有した浴を用いて $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{p})/\text{CNF}$ 複合電極の湿式合成を行い、 Fe^{2+} の共存効果を検討した。浴中での全鉄含有量に対する Fe^{2+} の仕込比を横軸にとり、複合電極の鉄重量ベースの比容量をプロットしたものを図6に示す。 Fe^{2+} の導入により鉄の粒子径が増大するため変化は一様ではないものの、

Fe²⁺の共存により鉄の利用効率が向上する傾向が明らかである。また中間的生成物のひとつに想定されるFeO(OH)の微量添加によっても、鉄の利用効率は顕著に

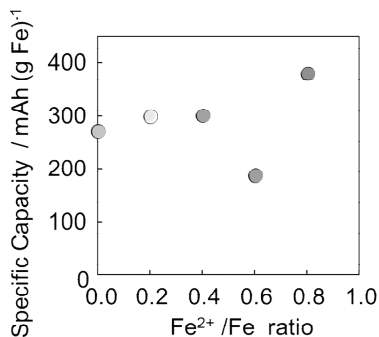


図6 Fe²⁺を含むFe(OH)_x(p)/CNF電極の放電容量のFe²⁺仕込比依存性

増大した。こうした結果より、Fe²⁺を含む中間的酸化種が充電(酸化)過程で生成し、それが更なる酸化を促進するメカニズムを提案した。この効果の発現には鉄粒子同士の接触が必要であり、それが鉄担持量の増大による利用率向上の原因であると推測している。

(5) ナノサイズFe₃O₄をCNF上に分散させる複合法についても、種々の観点から手法の最適化を図った。CNFを2 mol dm⁻³ HCl水溶液中で超音波照射することで表面を酸化したところ、Fe₃O₄の密着性をより向上させた。このFe₃O₄/CNF電極を48回充放電したときの、放電容量(鉄の重量あたり)の変化を図7に示す。初期サイクルでは300 mAh (g Fe)⁻¹近い放電容量を示すものの、次第に減少し48サイクル後では50 mAh (g Fe)⁻¹程度となる。サイクル後の電極につき、担持された鉄の形態や担持量を測定したところ、形態は大きく変化していないものの、担持量は大きく減少していることが分かった。サイクルによる容量減少の原因は、放電時に生成するFe²⁺種はアルカリ中への溶解度が若干高いため、この過程での電解液中への溶出であることが示唆された。Fe²⁺の溶出抑制が、次の大きな課題のひとつとなる。

(6) 研究ではさらに、充電時の副反応である水素発生を抑制するための高分子被覆剤などに関して検討を行い、実用展開に向けた電極設計に対して一定の成果を得た。

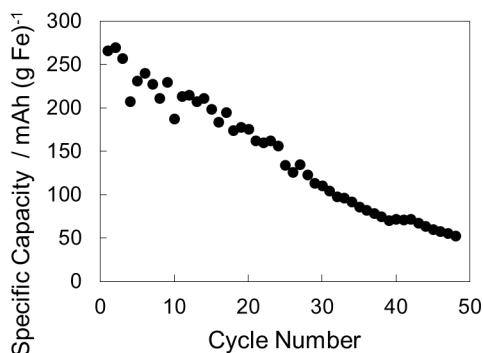


図7 Fe₃O₄/CNF電極の放電容量の充放電サイクル依存性

<引用文献>

M. Egashira, Secondary batteries-Metal Air Systems: Iron-Air Batteries, in Encyclopedia of

Electrochemical Power Sources (ed. J. Garche), Elsevier, 2009.

M. Egashira, Factors Influencing Iron Utilization on Iron Compound/ Carbon Nanofiber Composite Electrode, *Electrochemistry*, 83 (11), 2015, 984-988.

M. Egashira, Effect of Cation Mixing on Utility of Iron in Iron/ Carbon Nano-Fiber Composite Electrode, *Electrochemistry*, 83 (5), 2015, 354-356.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 4 件)

M. Egashira, Factors Influencing Iron Utilization on Iron Compound/ Carbon Nanofiber Composite Electrode, *Electrochemistry*, 査読有, Vol. 83, No. 11, 2015, 984-988.

M. Egashira, Effect of Cation Mixing on Utility of Iron in Iron/ Carbon Nano-Fiber Composite Electrode, *Electrochemistry*, 査読有, Vol. 83, No. 5, 2015, 354-356.

M. Egashira, Y. Tsubouchi, N. Yoshimoto, M. Morita, Electrode Behavior of Iron Oxide/ Carbon Nanotube Composite in Ionic Liquid Electrolyte, *Electrochemistry*, 査読有, Vol. 83, No. 4, 2015, 244-248.

M. Egashira, S. Nakayama, N. Yoshimoto, M. Morita, Influence of Preparation Condition of Iron Hydroxide/Nano-Carbon Composite on Its Properties, *Electrochemistry*, 査読有, Vol. 82, No. 4, 2014, 273-275.

(学会発表)(計 4 件)

M. Egashira, Design of Iron/Nano-fibrous Carbon Composite Electrode in Alkaline Electrolyte(依頼講演), International Conference on Small Science, , Phuket (Thailand), 2015年11月3日.

江頭 港, 鉄/ナノ炭素複合電極の高容量化への試み, 2014年電気化学会秋季大会, 北海道大学(北海道札幌市), 2014年9月28日

M. Egashira, Iron Utilization on Iron/Nano-fibrous Carbon Composite Electrode in Alkaline Media, The 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne (Switzerland), 2014年9月3日.

江頭 港, 鉄/ナノ炭素複合電極のアルカリ電解液中での電極特性に及ぼす調製条件の影響, 電気化学会第81回大会, 関西大学(大阪府吹田市), 2014年3月29日

(図書)(計 1 件)

江頭 港, リチウム空気電池の最前線, 周豪慎監修, 第6章3 鉄空気電池(pp. 133-140), シーエムシー出版, 2013年8月

(産業財産権)

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江頭 港 (EGASHIRA, Minato)

日本大学・生物資源科学部・准教授

研究者番号: 20304842