

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05651

研究課題名(和文) 高コストパフォーマンス次世代蓄電池の確立に向けた新規カーバイト負極の開発

研究課題名(英文) Development of novel carbides anode for next-generation batteries with high-cost performance

研究代表者

喜多條 鮎子 (Kitajou, Ayuko)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：50446861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Liイオン二次電池の安全性を改善する一つの方法として、Li金属析出電位よりも高い作動電圧を持つ新規負極材料の開発が必要である。鉄鋼の強度に大きく寄与している炭化鉄(Fe<sub>3</sub>C)のLiイオン二次電池負極としての充放電反応機構の解明だけでなく、この結果を基に新規カーバイト負極の設計・開発の糸口を見出していく事を目的としている。その結果、Fe<sub>3</sub>C負極とLiイオン間の反応では、Fe<sub>3</sub>Cの結晶構造や鉄の電子状態には全く影響がないことが明らかとなった。このことから、Fe<sub>3</sub>Cの結晶構造へのLiイオンのインサージョン反応ではなく、Fe<sub>3</sub>C表面上などでのLiの溶解析出による反応である可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Liイオン電池の高安全性と高容量を同時に達成する新規負極材料として、炭化鉄に着目し検討を進めてきた。その結果、これまで知られている結晶構造へLiイオンの挿入脱離や体積変化が大きい合金化反応による電池反応ではなく、Fe<sub>3</sub>CはLi金属の溶解析出をスムーズに引き起こすために機能している可能性が示唆された。この反応は、電池分野だけでなく、触媒材料などとしても利用できる可能性を秘めているものと期待できる成果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The high safety and large capacity are required at same for anode material for a large-scale LIB. The Fe-Fe<sub>3</sub>C/C core shell was investigated as anode material, and its operating voltage was 0.8 V vs. Li+/Li. In addition, this anode material showed a large delithiated capacity of 500 mAh/g. On the other hand, Fe<sub>3</sub>C previously was found to store only 1/6 Li per unit (26 mAh/g). However, the Fe<sub>3</sub>C having low crystallinity showed lithiated capacity of 300 mAh/g and delithiated capacity of 230 mAh/g. In this research, the lithiated/delithiated mechanism of Fe<sub>3</sub>C was investigated by XRD and XANES measurement. The structure change of Fe<sub>3</sub>C during lithiated/delithiated reaction was not confirmed, and it clarified that the electric structure also was not change from Fe K-edge XANES spectra. There results suggested that the reaction may be due to the dissolution and precipitation of Li on the surface of Fe<sub>3</sub>C, etc., rather than the insertion reaction of Li ions to the crystal structure of Fe<sub>3</sub>C.

研究分野：無機化学

キーワード：Liイオン電池 負極材料 炭化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

我々の生活に欠かせない電気エネルギーの供給システムは、環境問題や安全性が考慮され、“脱原子力”に向けて再生可能エネルギーの高効率利用が期待されているが、太陽光や風力のような自然現象を相手に発電効率を制御していくためには、電力平準化用の大型蓄電池が必須となる。この候補の一つとして、大型 Li イオン二次電池が期待されている。現行のリチウムイオン二次電池は、層状構造を持つグラファイト負極に対し、同じ層状構造を持つ  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$  といった遷移金属酸化物を正極として利用することで、両電極間を最も卑な電位を示すリチウムイオンが行き来することによって、可逆的な充放電反応を実現している。このリチウムイオン二次電池は、実用化されている蓄電池の中で最高のエネルギー密度を実現している一方で、最も安全性の低いデバイスであるともいえる。この低い熱安定性の要因としては、複数挙げられるが、負極側の要因としては、用いているグラファイトが Li 金属析出電位 (0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) に近いレドックス電位 (0.05 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) を有していることから、過充電時にデンドライトと呼ばれる針状の Li 金属析出が起こり、これが内部ショートを引き起こすことが知られている。そのため次世代リチウムイオン二次電池の負極材料としては、高エネルギー密度化を目指すことはもちろんであるが、同時に高安全性も担保できる材料設計が望まれている。この安全性を重視した材料として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) 負極が実用化されているが、レドックス電位が 1.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  とグラファイトに比べて高く、実用量としても 150 mA/g 程度に留まっており、Li イオン二次電池の高いエネルギー密度という特徴を十分に生かすことができない。また、LTO 負極は、水分に弱いという特徴も有していることから、大気雰囲気下で安定かつ、取り扱いが容易となる負極材料が必要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究で着目している  $\text{Fe}_3\text{C}$  に関する電気化学特性は、2013 年に Su らによって Fe- $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$  コアシェル負極の電気化学特性が初めて報告されている。そのレドックス電位は、Li 金属析出電位よりも高い 0.8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  である、500 mAh/g とグラファイト負極を超える可逆容量を示すことが明らかとなっている。しかしながら、 $\text{Fe}_3\text{C}$  は 1 モル当たり  $1/6\text{Li}$  (約 26 mAh/g) の Li 貯蔵能であり、コンポジットに含まれている炭素成分のみが負極反応に寄与している可能性があった。これに対し、 $\text{Fe}_3\text{C}$  単体のみの電気化学特性を評価し、 $\text{Fe}_3\text{C}$  が 2 電子反応に相当する 300 mAh/g の Li 貯蔵能を有することを初めて見出している。この  $\text{Fe}_3\text{C}$  は、十分な Li 貯蔵能を有していることが確認しているものの、 $\text{Fe}_3\text{C}$  と Li の充放電反応機構については、いまだ明らかとなっていない。本研究では、 $\text{Fe}_3\text{C}$  の充放電反応機構について明らかとし、新規炭化物負極開発の基盤を見出すことを目的としている。

## 3. 研究の方法

市販の  $\text{Fe}_3\text{C}$  の充放電反応機構を明らかとするために、電気化学特性評価後の電極に対し、XRD 測定及び、Fe K-edge XANES 測定を行った。 $\text{Fe}_3\text{C}$  の電気化学特性評価は、 $\text{Fe}_3\text{C} : \text{AB} = 90:5 \text{ wt}\%$  を Ar 雰囲気下で 400 rpm で 15 分混合粉碎することで均一なカーボンコンポジットを調製した。電極は、調製した  $\text{Fe}_3\text{C}$  カーボンコンポジットとポリフッ化ビニリデンを重量比 95 : 5 へ N-メチル-2-ピロリドンを加え、スラリーを調製し、これを Cu 箔上に塗布・乾燥したものをを用いた。電気化学特性は、電解液に非水電解液、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した。また、 $\text{Fe}_3\text{C}$  カーボンコンポジットの合成方法を検討した。

炭素源として、炭素含有量の異なる各有機物を用いた。炭素源としては、陽イオン交換樹脂、分子量の異なるポリエチレングリコール及び、クエン酸を用いて検討した。

#### 4. 研究成果

図1に、電圧範囲 0.01-3.0 V、電流密度 50 mA/g の条件で測定した  $\text{Fe}_3\text{C}$  の充放電曲線を示す。以前の報告と同様に初回の Li 吸蔵量は、2 電子反応に相当する 310 mAh/g であり、Li 脱離量は、231 mAh/g であった。この結果を基に、図1中に示す各ポイントまで、Li 吸蔵・脱離反応をさせた電極を作成し、XRD 測定を行った。ここで、各サンプルは、電極中の鉄の価数変化を防ぐため、Ar 雰囲気下で解体し、これを DMC で洗浄したものである。また、測定中の酸化反応も防ぐため、測定は気密性セルを用いた測定している。各ポイントまで Li 吸蔵・脱離反応させた電極の XRD プロファイルを図2に示す。この結果、初期の  $\text{Fe}_3\text{C}$  電極の回折ピークは、既報の  $\text{Fe}_3\text{C}$  と一致している。しかしながら、回折ピークは、ブロードであることから結晶性が低いものと考えられる。初期の状態から、0.4 V、0.01 V と Li 吸蔵反応を進行させていっても、ピーク強度・ピーク位置ともに全く変化が見られなかった。図3に  $\text{Fe}_3\text{C}$  の結晶構造を示しているが、 $\text{Fe}_3\text{C}$  の結晶構造に存在する層間に Li が挿入されたのではないものと考えられる。また、合金化反応のように結晶構造が大きく変化し、 $\text{Fe}_3\text{C}$  に対する固溶反応も生じていないと考えられる。しかしながら、充放電曲線を見ると、Li イオンと  $\text{Fe}_3\text{C}$  間の電気化学的反応は、約 0.8 V であり、2 サイクル目以降もその放電電圧を維持している。このことから、Li イオンと  $\text{Fe}_3\text{C}$  の間で何らかの電気化学反応が進行していることは間違いない。そこで、充放電後の電極中の Fe K-edge の XANES 測定を行った（図4）。その結果、Fe の吸収端は、金属鉄の吸収端位置と同じであることから、0 価であり、充放電反応中に、鉄の価数変化は生じていないことが明らかとなった。XRD と XANES 測定の結果を合わせて考察すると、低結晶性の  $\text{Fe}_3\text{C}$  表面や非晶質成分の領域で、“ $\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$ ”の溶解析出または、合金反応のような反応が進行することによって可逆的な電気化学反応が進行しているのではないかと推測される。特に、この材料の出力特性は良好であることも明らかとなっている。この点も併せて考慮すると、 $\text{Fe}_3\text{C}$  は、Li の溶解析出反応をアシストする触媒のような機能を示している可能性がある。次に、 $\text{Fe}_3\text{C}$  カーボンコンポジットの合成を行うため、各炭素源と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  混合物を 650 °C、Ar 雰囲気下で焼成を行った。その結果、得られた試料は、すべて  $\alpha\text{-Fe}$  と炭素のコンポジットであり、 $\text{Fe}_3\text{C}$  を得ることができなかった。一般的に  $\text{Fe}_3\text{C}$  は、安定相ではなく、準安定相であるため、急冷させる必要がある。用いた電気炉でも急冷を試みたが、十分な徐冷ができず、 $\text{Fe}_3\text{C}$  の合成には至らなかった。

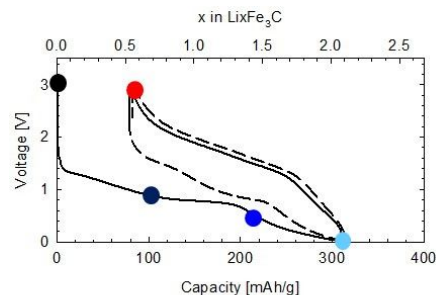


図1  $\text{Fe}_3\text{C}$  の充放電曲線

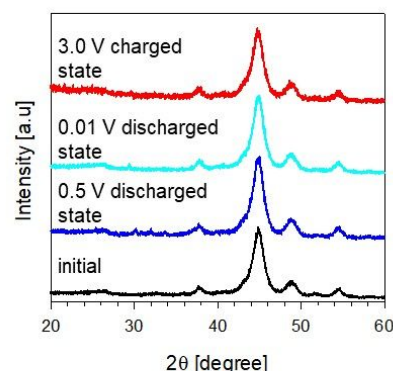


図2 Li吸蔵・脱離反応後の  $\text{Fe}_3\text{C}$  電極の XRD プロファイル

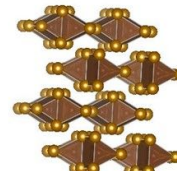


図3  $\text{Fe}_3\text{C}$  の結晶構造

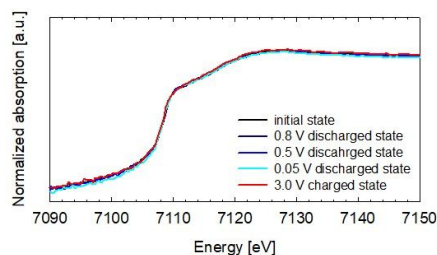


図4 Li吸蔵・脱離反応後の  $\text{Fe}_3\text{C}$  電極の Fe K-edge XANES スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------