

令和 5 年 6 月 17 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05617

研究課題名（和文）湾曲グラフェン繊維を用いた次世代電池の創出

研究課題名（英文）Development of warped nano-graphene for advanced batteries

研究代表者

服部 義之（Hattori, Yoshiyuki）

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：20456495

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、優れたリチウムイオン二次電池（LIB）電極特性を示すフッ化鉄系材料に注目し、その電極特性を最大限に引き出すための物質調製法を提案した。コットン繊維の微細構造の利用と、フッ素ガスの反応性の制御により、グラフェン状物質を含むカーボン-フッ化鉄ナノ粒子複合体繊維の調製に成功した。この複合体繊維は、平均繊維長が約52 μm 、平均繊維径が約10 μm であり、フッ化鉄ナノ粒子はグラフェン状物質を含むカーボン被覆された構造を有する。この複合体繊維のLIB特性を評価したところ、可逆的に充放電反応が進行することが確認でき、最大でフッ化鉄重量当たり186 mAh/gの容量が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、グラフェン状物質から構成された制約空間中における化学反応、および天然繊維の微細構造を利用した物質調製に成功した。これらの成果は、新奇な物質合成手法を実現した点において、学術的な価値があるといえる。また、研究対象としたフッ化鉄は次世代電池の電極として期待されている材料の一つである。それをグラフェン状物質で被覆し、さらに複合体繊維することに成功した。この複合体繊維が、リチウムイオンを可逆的に充放電することが確認できたことから、次世代革新電池の研究開発にも貢献するという社会的意義もある研究成果となった。

研究成果の概要（英文）： We have developed the strategies to prepare the graphene-iron fluoride composite fibers for advanced lithium ion battery (LIB) and have demonstrated the application in LIB using the composite fibers. The iron dispersed carbon fibers were fluorinated at 573 K using fluorine gas, and their structural properties were investigated by scanning and transmission electron microscopic methods (SEM and TEM), X-ray diffraction (XRD), and so on. The SEM images indicated the formation of the fibrous structures. The average fiber length and thickness were 52 μm and 10 μm , respectively. The TEM images showed that the fibers have the nanoparticles with an average diameter of 40 nm, and the XRD results identified the particles as iron trifluoride (FeF_3). The TEM images also showed that the FeF_3 particles are covered with graphene-like and amorphous carbon matrices. The FeF_3 -dispersed composite fibers were applied in lithium ion battery and found to exhibit the interest electrochemical performance.

研究分野：無機フッ素化学

キーワード：リチウムイオン二次電池 フッ化鉄 グラフェン

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、自動車および電力貯蔵用などへの利用が広がるにつれ高エネルギー密度化が課題となっている。現行の LIB は、充放電可逆性に優れた電池を構築できる一方、高容量化には課題が多い。よって現在、革新的な LIB の創出に向けた種々の研究開発が展開されている。その中の一つに、多電子反応が容易なコンバージョン反応をベースとする電池がある[1-4]。中でも鉄系オキシフロライドやフッ化物(以降、両物質を FeO_xF_y と表記する)は、豊富な資源量と、高容量および高電位を示す電極材料として注目されている(容量: FeF_2 571 mAh/g, FeF_3 712 mAh/g, FeOF 885 mAh/g) [5-16]。しかし FeO_xF_y の生成は高温や高圧条件など特殊な調製方法が必要である。また、バルクでは著しく電気伝導性が低いことや、充放電中の構造変化ため、電極として利用するにはナノサイズ化など構造制御が必要である。

ナノ空間は細孔壁からの吸着ポテンシャルの重ね合わせ効果により、特異な物性を発現する。例えば、ナノカーボンの一種であるカーボンナノホーンのナノ空間は、1 万気圧以上の擬似的な高圧場(擬高圧効果)を誘起する[17-19]。よってナノ空間は、高圧条件を必要とする物質合成の反応場として利用できる可能性がある。また炭素材料、特にグラフェンからなるナノ空間は、高い電気伝導性が確保できるため電気化学分野への利用が可能である。よってグラフェンナノ空間は、擬高圧効果を利用した FeO_xF_y の合成空間に加え、グラフェンの高い電気伝導性を利用した FeO_xF_y の電気化学反応場として利用できる可能性が高い。この様にグラフェンナノ空間の特異性を利用することで、 FeO_xF_y の電気化学特性を引き出すことができ、革新的な LIB の開発が期待される。

ただし、炭素 6 員環からなる一般的なグラフェンは二次元 π 電子系を有し、層間の van der Waals 力により積層しやすいため、グラフェン層間をナノ空間として利用することは困難である。しかしグラフェン中に構造欠陥を導入すると、グラフェンは湾曲して長周期にわたる積層は困難となり、積層欠陥周辺にナノ空間が生成すると考えられる。この欠陥制御により生じたナノ空間を、 FeO_xF_y の合成場および貯蔵場として利用することにより、 FeO_xF_y の LIB 電極としての利用が期待される。さらに湾曲グラフェン中に生成した FeO_xF_y を繊維化(低次元化)することにより、電極中でのイオンの移動度が向上し、 FeO_xF_y の LIB 特性を最大限に引き出せると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンナノ空間で次世代電池として期待される電極活物質の調製と、その LIB 電極への応用を目的とした。まず多孔質カーボンナノシートを調製する独自の手法[20-21]を適用し、グラフェン状ナノシート構造の生成と欠陥構造の導入により、ナノ空間を有するグラフェン状物質の創製を目指した。このグラフェン状構造で形成されたナノ空間は、グラフェン表面の吸引ポテンシャルの重ね合わせ効果による擬高圧効果と空間制約効果を併せ持つ特異な空間となる。この空間の特異性を利用し、ナノ空間中で FeO_xF_y を調製する。さらに試料調製の出発物質に繊維を用いることにより、構造を低次元化する。ナノサイズ化や低次元化といった構造制御により、 FeO_xF_y を LIB 電極として良好な電気化学特性を発現する電池活物質とする。これにより、従来の金属酸化物を中心とした LIB 正極材料とは異なる高エネルギー密度および高パワー密度電池を創成し、革新的な次世代電池の開発を目指した。

3. 研究の方法

グラフェン状物質および酸化鉄または鉄をからなる複合体繊維の調製は、硝酸鉄を含浸したコットン繊維の熱分解により行った。この手法では、コットン繊維の結晶領域の熱分解により生成したカーボンが繊維構造を保持し、コットン繊維の非晶質領域に含浸した硝酸鉄が熱分解することで、鉄化学種を含む欠陥性グラフェン状構造が生成する。また鉄は黒鉛化触媒として作用するため、鉄化学種の周辺に結晶性の高いグラフェン状構造が生成すると考えられる。本報告では硝酸鉄の濃度を 0.5 ~ 1.0 mol/L と変化させ、鉄化学種の含有量およびグラフェン状構造を制御した。

硝酸鉄を含浸したコットン繊維を 500 °C で焼成し、その後 1000 °C で焼成することにより、鉄およびグラフェン状構造体からなる複合体繊維を作製した。さらにこの繊維を 300 °C で 0.1MPa のフッ素ガスを用いてフッ素化し、グラフェン状物質および FeO_xF_y (グラフェン- FeO_xF_y) からなる複合体繊維とした。一連の複合体繊維の生成過程は、X 線回折 (XRD) 測定および Raman 散乱測定により解析した。グラフェンナノ空間中に生成した FeO_xF_y に関して、表面化学状態を X 線光電子分光法 (XPS) により解析した。また電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により、複合体繊維の構造を観察した。さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM) により、グラフェン構造およびナノ空間に生成した FeO_xF_y の構造を解析した。

グラフェン- FeO_xF_y 複合体繊維を作用極、リチウムを対極とし、1M LiPF_6 を含む EC/DEC 電解液からなるセルを構築した。この電気化学セルを用い、定電流充放電試験により、LIB 特性を評

価した。各種構造解析結果および充放電特性より、グラフェン- FeO_xF_y 複合体繊維の構造と電気化学特性の相関を考察した。

4. 研究成果

コットン繊維を 0.5 mol/L の硝酸鉄水溶液中に浸漬した試料の XRD 測定結果は、コットンのセルロース型を示すプロファイルとなった。この結果より、硝酸鉄水溶液はコットンの非晶質部に含浸され、結晶部は構造を保持していることが示された。この硝酸鉄水溶液含浸コットン繊維を 500 で焼成した試料の XRD パターンにおいては、 Fe_3O_4 に帰属されるピークが観測された。さらに 1000 で焼成した試料においては、単体の Fe に帰属されるピークおよび $2\theta=26^\circ$ 付近に黒鉛の積層構造由来の(002)面に帰属されるピークが観測された。これらの結果より、まず 500 焼成ではセルロースの熱分解過程において Fe_3O_4 が生成し、次いで 1000 焼成においてセルロースの熱分解で生成したカーボンにより Fe_3O_4 が単体の Fe へ還元されたと考えられる。また 1000 焼成では Fe の触媒黒鉛化作用により、Fe を被覆するカーボンの黒鉛化が進行したと考えられる。1000 焼成後の試料の Raman スペクトルを測定すると、1350 および 1580 cm^{-1} 付近にピークが観測された。これらのピークは、それぞれ黒鉛の欠陥構造および黒鉛の面内振動モードに対応するピークである D および G バンドに帰属される。カーボン材料の D バンドと G バンドの強度比 (I_D/I_G 値) は、カーボン構造の結晶性 (黒鉛構造の発達度すなわち黒鉛化度) を示す指標の一つであり、 I_D/I_G 値が小さいほど試料の結晶性が高いことを示す。そこで試料中のグラフェン状構造の発達度を評価するため、 I_D/I_G 値を算出した。コットン繊維のみおよび硝酸鉄含浸コットン繊維を 1000 で焼成した試料の I_D/I_G 値は、それぞれ 1.10 および 0.89 となった。よって、1000 焼成した硝酸鉄含浸コットン繊維の黒鉛化度が高いことが示され、グラフェン状構造がより発達していることが示唆された。図 1 に 1000 で焼成した(a)コットン繊維および(b)硝酸鉄含浸コットン繊維の FE-SEM 像を示した。いずれの試料においても 1000 焼成後に繊維状の構造を保持していることが示された。図 1 の(a)および(b)の FE-SEM 像から平均繊維長および平均繊維径を見積もると、それぞれ(a)においては 104 および 8 μm 、(b)においては 71 および 9 μm となった。硝酸鉄を含浸し焼成した試料の方が繊維長が短く、繊維直径が太いことから、硝酸鉄の含浸およびその後の熱分解過程において、繊維の膨張と切断が起こったと考えられる。また 1000 焼成した硝酸鉄含浸コットン繊維を高倍率で観察すると、繊維表面には粒子状物質が高分散していることが確認された。1000 焼成した硝酸鉄含浸コットン繊維を TEM 観察した結果、平均粒子径が 74 nm の粒子状物質が確認された。また粒子表面は、厚さ 10 nm 程度でグラファイトの(002)面に相当する格子網を示す結晶性物質、さらにその周囲はアモルファス状の物質で被覆されていることがわかった。以上の結果より、硝酸鉄を含浸したコットン繊維の焼成により、グラフェン状およびアモルファスカーボンに被覆された鉄ナノ粒子が高分散した繊維が作製できたことが示された。

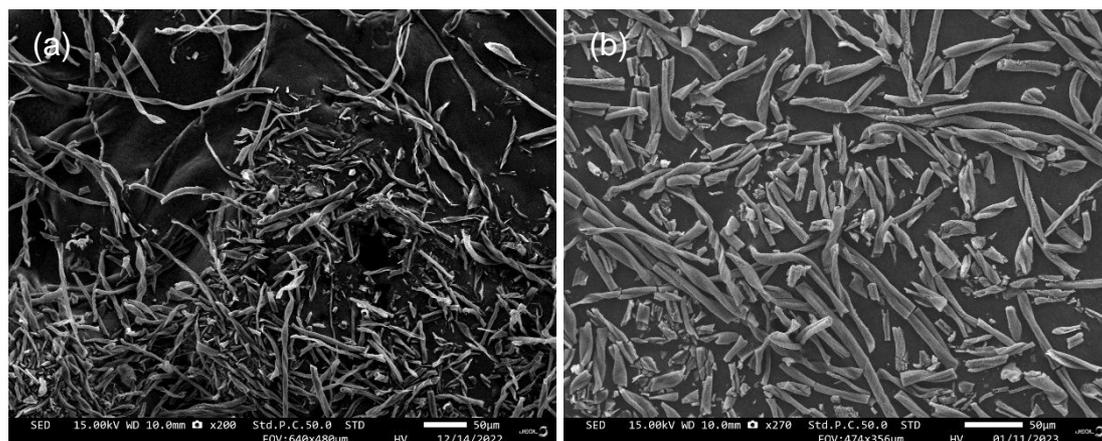


図 1. 1000 焼成した(a)コットン繊維および(b)硝酸鉄含浸コットン繊維の FE-SEM 像

次にカーボン被覆鉄ナノ粒子が高分散された繊維を、300 でフッ素化した結果に関して述べる。XRD プロファイルにおいては、 FeF_3 に帰属されるピークが観測されたことから、Fe ナノ粒子がフッ素化され FeF_3 が生成したことがわかる。グラフェン状構造を発達させるためには、1000 での焼成が必要である。1000 への焼成過程では、 Fe_3O_4 ナノ粒子がカーボンにより還元され Fe ナノ粒子へと変化する。生成した Fe ナノ粒子はフッ素との反応性が高いため、酸素を含むフッ化鉄化学種ではなく FeF_3 が主に生成したと考えられる。フッ素化試料の FE-SEM 観察からは、平均繊維長が 52 μm 、平均繊維径が 10 μm の繊維状物質が観察された。よって、フッ素化後も繊維構造は保持されていることが確認された。一方で、繊維状物質に加え微粒子状物質が観測されたことから、一部の繊維はフッ素化により微細化していると考えられる。フッ素化後の試料の TEM 像においては、平均粒子径が 40 nm の FeF_3 ナノ粒子が観測された。またそれらのナノ

粒子は、フッ素化前の試料と同様にグラフェン状およびアモルファス状物質で被覆されていることが確認された。さらにフッ素化した試料の表面化学状態を分析するため、XPS 測定を行った。C1s スペクトルに注目すると、炭素-炭素二重結合に帰属される 284.5 eV のピークに加え 289 eV 付近にピークが観測された。F1s ピークも観測されたことを踏まえると、289 eV に観測されたピークは炭素-フッ素共有結合に帰属されるピークであり、 FeF_3 を被覆するカーボンがフッ素化されたことを示している。C1s および F1s スペクトルが強く観測された一方、Fe 2p のスペクトル強度は非常に弱い結果となった。これは、 FeF_3 の表面がフッ素化カーボン膜で被覆されていることを示している。以上の結果より、カーボン被覆鉄ナノ粒子が高分散された繊維をフッ素化することにより、フッ素化カーボン膜により被覆された FeF_3 ナノ粒子が高分散した繊維が調製できたことが示された。

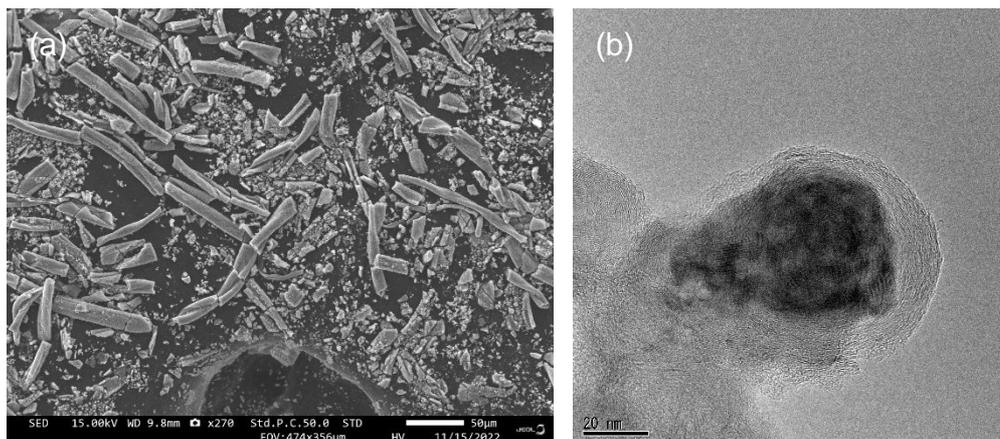


図 2. フッ素化カーボン被覆 FeF_3 ナノ粒子高分散繊維の(a)FE-SEM 像および(b)TEM 像

フッ素化カーボン被覆 FeF_3 ナノ粒子が高分散した繊維を電極とする電気化学セルを構築し、リチウムイオン二次電池特性を評価した。電流密度 50 mA/g で充放電試験を行ったところ、可逆的に充放電が進行することが確認できた。第 1 サイクルの可逆容量は、65 mAh/g となった。この可逆容量は、複合体繊維としての容量である。複合体繊維中の鉄の含有量を TG-DTA 測定より見積もり、 FeF_3 重量当りに換算すると 186 mAh/g となった。また、10 サイクル後の可逆容量は第 1 サイクルの 49% に低下する結果となった。電気化学特性が十分には目標値に到達しなかったが、これは FeF_3 を被覆するカーボン中のアモルファスカーボンの含有量が多くなったことが一因として考えられる。また、ナノ粒子に加え 100 nm 程度の粒子も試料中に観察されたことから、粒子径の大きな FeF_3 によりサイクル劣化が大きくなったと考えられる。これらの点を改善するため、コットン繊維中への鉄の含有量と分散性の向上を目指し、試料調製法の改善を行い、充放電特性に優れた試料の調製を試みている。

カーボン被覆鉄ナノ粒子が高分散された繊維のフッ素化においては、鉄ナノ粒子とフッ素との反応に加え、鉄を被覆するカーボンおよび繊維のフッ素化条件も詳細に検討する必要がある。その検討の一環として、活性炭素繊維のフッ素化特性を検討した。その結果、フッ素化温度を制御することにより、細孔構造を制御できることが明らかとなった。また、細孔構造の制御により、水素と重水素の分子篩効果が顕著に発現することも明らかとなった。細孔構造は電気化学特性にも大きく影響することから、これらの研究成果は本研究で調製した複合体繊維の電池特性を理解するうえでも重要な知見といえる。

< 引用文献 >

- [1] Hong Li *et al.*, *Adv. Mater.* 2003, **15**, 736-739.
- [2] Naoko Yamakawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 10525-10536.
- [3] Jordi Cabana *et al.*, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E170.
- [4] Kévin Lemoine *et al.*, *Chem. Rev.* 2022, **122**, 14405-14439.
- [5] Sung-Wook Kim *et al.*, *Adv. Mater.* 2010, **22**, 5260-5264.
- [6] Feng Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 18828-18836.
- [7] Linsen Li *et al.*, *Nano Lett.* 2012, **12**, 6030-6037.
- [8] Sylvie Rangan *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 10498-10503.
- [9] Jun Liu *et al.*, *J. Mater. Chem. A* 2013, **1**, 1969-1975.
- [10] Linsen Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 2838-2848
- [11] Yangmei Han *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, **8**, 32869-32874.
- [12] Katia Guerin *et al.*, *Materials Chemistry and Physics* 2016, **173**, 355-363.
- [13] Liwei Zhao *et al.*, *Batteries* 2017, **3**, 33.

- [14] Xiulin Fan *et al.*, *Nature Commun.* 2018, **9**, 2324.
- [15] Shinya Tawa *et al.*, *J. Power Sources* 2019, **412**, 180–188.
- [16] Chao Zhang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, **12**, 17538–17546.
- [17] Koki Urita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 10344.
- [18] Mirian E. Casco *et al.*, *Nature Commun.* 2015, **6**, 6432.
- [19] Katsumi Kaneko *Nature Chemistry* 2015, **7**, 194–196.
- [20] Yoshiyuki Hattori *et al.*, *Solid State Sci.* 2017, **65**, 33–40.
- [21] Kento Sagisaka *et al.*, *Chem. Phys.Lett.*, 2018, **710**, 118–122.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sugiyama Hironori, Hattori Yoshiyuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Quantum-molecular Sieving of Hydrogen Isotopes in Fluorinated Carbon Nanopores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1460 ~ 1463
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210212	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長田財・服部義之
2. 発表標題 鉄イオン含浸綿繊維の焼成により作製した鉄 - 炭素コンポジットのフッ素化およびリチウムイオン電池特性
3. 学会等名 東海支部先端化学セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長田財・武田好生・服部義之
2. 発表標題 鉄ナノ粒子-炭素複合体のフッ素化
3. 学会等名 第45回フッ素化学討論会
4. 発表年 2022年

〔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
---------	---------