

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630359

研究課題名(和文) Fe基ヘテロアモルファス合金を用いたナノポーラスFeの作製と金属空気電池への応用

研究課題名(英文) Fabrication of nanoporous Fe from Fe-based hetero-amorphous alloy and its application to metal-air battery

研究代表者

原 信義 (HARA, NOBUYOSHI)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40111257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の金属空気電池用の高性能負極材料を開発するために、ナノポーラスFeの新規作製方法を考案した。アモルファスFe_{83.3}Si₃B₁₀P₃Cu_{0.7} (a-Fe)合金リボンを熱処理することによって約20nmの γ -Feナノ結晶を析出させ、 γ -Fe/a-Fe混合組織とした。これを弱酸性硫酸溶液中でアノード分極し、 γ -Feナノ結晶のみを選択溶解させることで、 γ -Feナノ結晶部分が細孔、周辺のa-Fe母相がリガメントとなる共連続構造のナノポーラスFeを作製することができた。このナノポーラスFeはアルカリ溶液中で可逆的酸化還元挙動を示し、空気電池の正極への応用が可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a high performance negative electrode for next generation metal-air batteries, a new fabrication technique of nanoporous Fe with bimodal structures was examined. Amorphous Fe₈₅Si₂B₈P₄Cu₁ (a-Fe) alloy ribbons were used as a starting material and heat-treatments were applied to form a mixed structure consisting of γ -Fe nanocrystals with a diameter of 20nm and a-Fe matrix. The selective dissolution of γ -Fe nanocrystals was carried out by anodic polarization in weakly acidic sulfate solutions to form a bimodal structure consisting of ligaments (residue of a-Fe matrix) and pores (trace of γ -Fe dissolution). The nanoporous Fe showed the reversible oxidation and reduction behavior in alkaline solutions and thus the applicability as a positive electrode of metal-air batteries.

研究分野：材料加工・組織制御工学

 キーワード：ナノポーラス鉄 空気電池 負極 鉄基ヘテロアモルファス合金 ナノ結晶析出相 アモルファス母相
 選択溶解

1. 研究開始当初の背景

金属空気電池は正極側の活物質が酸素であるため、理論エネルギー密度が高く(金属Li負極では11,140 Wh/kg)、現在のリチウムイオン電池(エネルギー密度100~200Wh/kg)に替わる次世代電池の有力候補である。金属Fe負極は金属Li負極に比べるとエネルギー密度が小さいが(理論値764Wh/kg)、水溶液電解液を用いた単純な構造の電池が構成でき、安価で、リサイクルが容易であるなど、多くの利点を有している。ただし、反応生成物のFe(OH)₂が絶縁体であるため、Fe粉末を炭素導電剤と混合した合剤電極では電気伝導性が低下しやすく、またFeと炭素のガルバニックカップリングにより自己放電が起こりやすい。この欠点は共連続構造のナノポーラス金属(導電剤が不要)を用いることによって解決できると考えられる。

本研究ではナノポーラスFe作製の出発材料として牧野らが発見したヘテロアモルファス合金(代表組成:Fe₈₅Si₂B₃P₄Cu₁)に着目した。この合金を熱処理するとα-Feナノ結晶(10~20nm)/アモルファス相混合組織が得られる。アモルファス相に比べて耐食性に劣るα-Feナノ結晶相を選択溶解させることによって、アモルファスFe相のナノポーラス体を形成できると考えられる。

2. 研究の目的

次世代空気電池の負極材料としてFeを有効利用するために、新規のナノポーラスFe作製法を開発することを目的とする。そのため、Fe_{83.3}Si₃B₁₀P₃Cu_{0.7}アモルファス合金を出発材料に用い、α-Feナノ結晶相/アモルファス母相の混合組織を作製するための最適熱処理条件の探索、α-Feナノ結晶を選択溶解させるための最適電気化学条件の探索、作製したナノポーラスFeのキャラクタリゼーション、および電気化学的特性の評価、を行う。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料としては、単ロール液体急冷法により作製したFe_{83.3}Si₃B₁₀P₃Cu_{0.7}合金リボン試料(厚さ20μm、幅10mm)を用いた。

(2) 熱処理

温度613~713K、時間100~900sの範囲の種々の条件で熱処理した。X線回折(Rigaku, RINT 4200)およびTEM-EDS(JEOL, HC2100 & ARM200)解析を行い、α-Feナノ結晶のサイズと分布を調査した。

(3) 選択溶解処理

pH1~6の硫酸塩溶液中でアノード分極曲線を測定し、析出α-Feナノ結晶相と残留アモルファス相のアノード溶解特性が大きく異なり、選択溶解処理ができる条件を検討した。

(4) ナノポーラス構造の解析

作製したナノポーラス構造の観察にはSEM(JEOL, JIB-4610F)およびTEMを用いた。

4. 研究成果

(1) 熱処理条件の検討

図1に、液体急冷法で作製したFe_{83.3}Si₃B₁₀P₃Cu_{0.7}合金リボンを613~713Kの各温度で600s加熱した後のX線回折パターンを示す。作製したままの試料は2θ=45°にただ一つのブロードなピークを示し、非晶質であることが分かる。613~698Kで熱処理した試料では、2θ=45°および65°にα-Feの(110)および(200)面からの鋭い回折ピークが現れており、熱処理によってα-Fe結晶が析出したことが分かる。713Kで熱処理した試料では、α-Feの回折ピークの他にFe-B相の回折ピークが認められることから、713K以上では目的外の相まで析出することが明らかである。α-Feの回折ピークの半値幅よりScherrerの式を用いて結晶粒径を計算した結果、613Kでは20nm、653Kでは21nm、698Kでは23nm、713Kでは28nmとなり、温度が高いほど僅かではあるが、粒径が増加する傾向が認められた。

図2に、653Kおよび698Kで熱処理した試料のTEM-ED解析の結果を示す。TEM像では20nm程度の大きさの立方体結晶が均一に分散しており、所々、やや歪んだ形状で、30nmまで成長した結晶もみられる。これらの結晶の周囲にはアモルファスの母相が残存していることも明らかである。EDでは、α-Feによる鋭い回折リングの他にアモルファス相によるブロードなハローパターンが観察される。

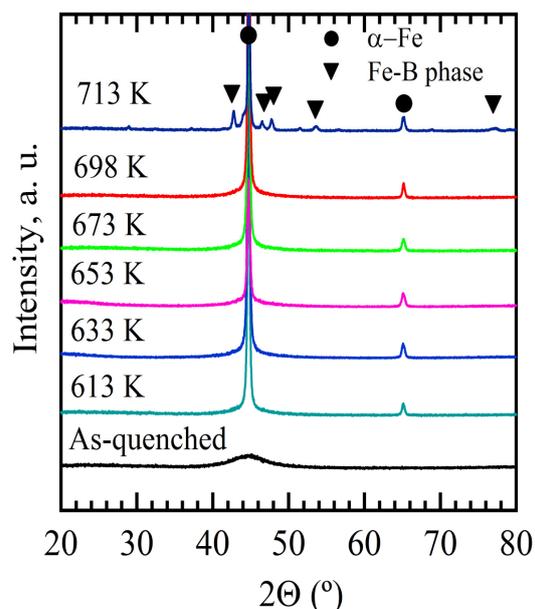


図1 種々の温度で熱処理したFe_{83.3}Si₃B₁₀P₃Cu_{0.7}の合金のX線回折パターン。

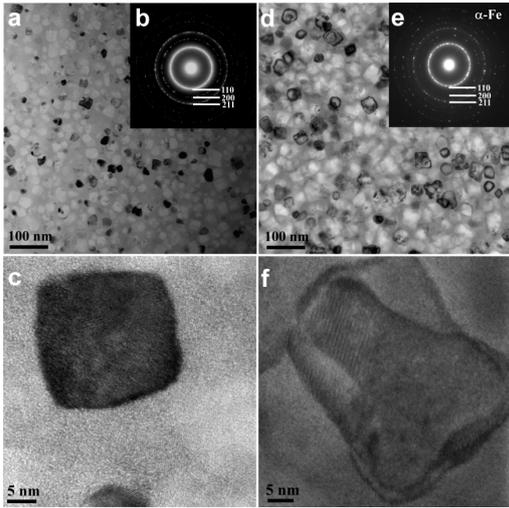


図2 653 K (a, b, c)および698 K (d, e, f)で熱処理した試料の明視野TEM像と制限視野EDパターン。

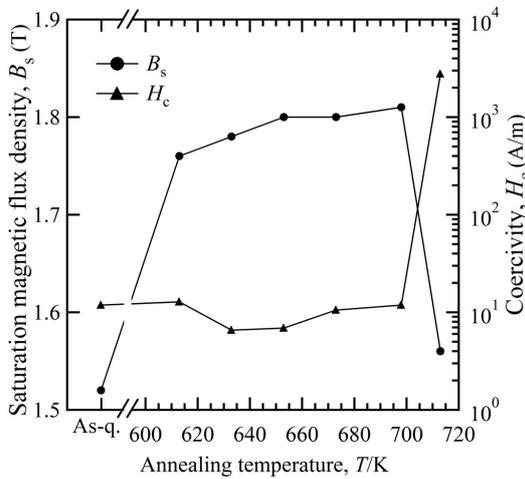


図3 $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金の飽和磁束密度 B_s と保持力 H_c の熱処理温度による変化。

図3に、 $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金の飽和磁束密度 B_s と保持力 H_c の熱処理温度による変化を示す。作製したままのアモルファス合金は $B_s=1.52\text{ T}$ 、 $H_c=11.9\text{ A m}^{-1}$ であるが、熱処理によって B_s は温度と共に増加し、698Kで1.81Tに達する。このような B_s の増加は、 $\alpha\text{-Fe}$ ナノ結晶の体積分率の増加を意味するものと考えられる。図2のTEM像においても、温度が高いと $\alpha\text{-Fe}$ の占める割合が増え、アモルファス相の残存割合が減る傾向が見られる。 H_c の変化は698Kまでは小さいが、713Kでは 2773 A m^{-1} まで急増する。この時 B_s は1.56Tまで減少する。XRD(図1)で検出されたように713KではFe-Bが析出するため、磁気特性が大きく変化する。

(2) 選択溶解条件の検討

$\alpha\text{-Fe}$ ナノ結晶の優先溶解に適した条件を探索するために、種々の温度で結晶化熱処理した $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金のアノード分極曲線をpH1の H_2SO_4 溶液中で測定した。その結

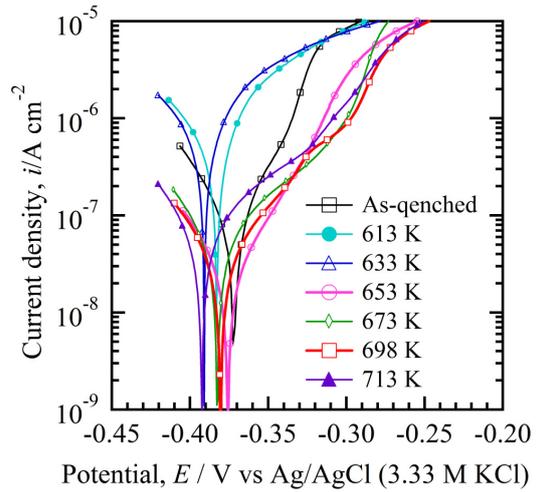


図4 pH1の H_2SO_4 溶液中における $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金のアノード分極曲線に及ぼす熱処理の影響。

果を図4に示す。653K以上の温度で熱処理した試料では、腐食電位近傍の $-0.38\sim-0.32\text{ V}$ の電位範囲におけるアノード電流が低くなっており、アノード溶解が抑制されていることが分かる。

図5に示すバルクのFeとアモルファス $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金のアノード分極曲線を比較すると明らかなように、アモルファス合金のアノード溶解電位域は高電位側にシフトしている。これは、Si、Cuに加えてBとPを含有するためである。したがって、 $\alpha\text{-Fe}$ ナノ結晶とアモルファス母相が共存する場合には、 $\alpha\text{-Fe}$ ナノ結晶が優先溶解する。その後、アモルファス母相が安定に残存できるかどうかは、母相自体の活性溶解が抑制されるかどうかにかかっている。このような観点からは653K以上の温度の熱処理が望ましいと言える。 $\alpha\text{-Fe}$ ナノ結晶の析出割合が増加することで、アモルファス母相中のB、Pの濃度が上昇し、耐食性が向上する。同様の測定を種々のpHで行った結果、 $\alpha\text{-Fe}$ ナノ結晶

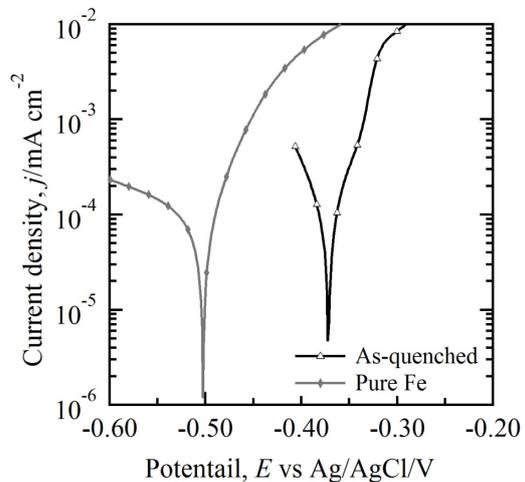


図5 pH1の H_2SO_4 溶液中におけるアモルファス $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金リボンとバルクの純Feのアノード分極曲線。

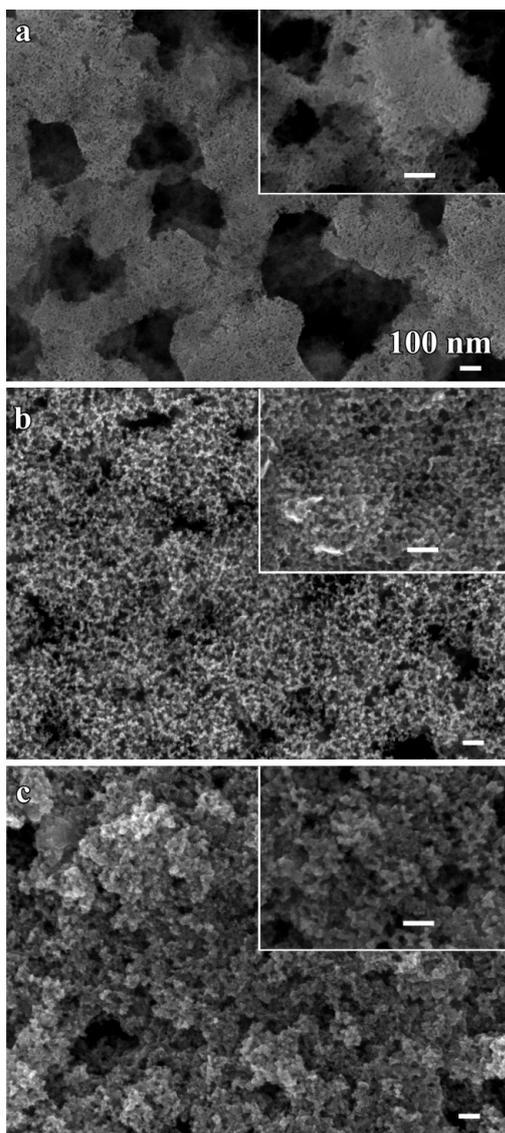


図6 アモルファス $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金 (a) と 613K および 698K で熱処理した試料 (b) および (c) を pH1 の H_2SO_4 溶液中で 1h、溶解処理した後の SEM 写真。

の選択溶解に適した条件として、熱処理温度は 653K 以上、 H_2SO_4 溶液の pH は 1~4、電位は腐食電位 E_{corr} から $E_{\text{corr}} + 50\text{mV}$ までの範囲であることが分かった。

(3) ナノポーラス Fe の観察

図 6 に、pH1 の H_2SO_4 溶液中で 1h の溶解処理を施した試料の SEM 写真を示す。熱処理前のアモルファス試料 (a) では、数百 nm~数 μm の大きな孔が存在するが、数十 nm 以下のサイズの細孔から成るポーラス構造は観察されない。613K および 698K で熱処理した試料 (b) および (c) では数十 nm の細孔とそれを取り囲むリガメントから成るナノポーラス構造が形成されている。

図 7 に、698K で熱処理した試料を溶解処理した後の表面領域の断面 TEM 写真を示す。図 (c) の拡大写真から明らかなように、 α -Fe ナノ結晶が溶解した跡が細孔になっている。図

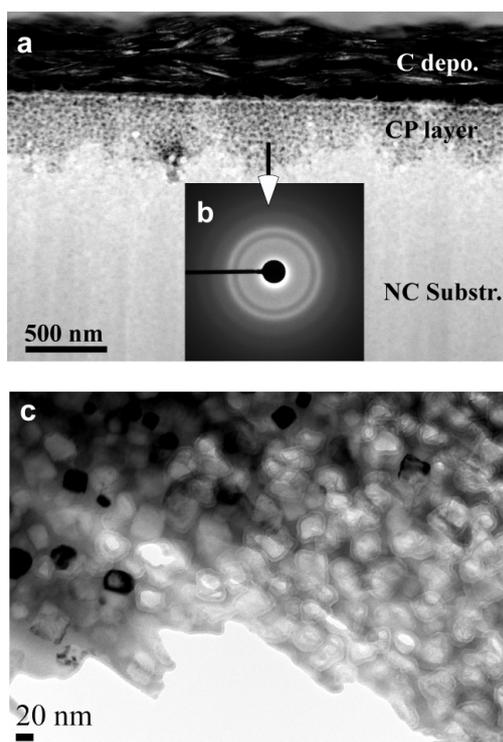


図7 698K で熱処理した $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_3\text{Cu}_{0.7}$ 合金を pH1 の H_2SO_4 溶液中で 1h、溶解処理した後の断面 TEM 像と制限視野 ED パターン。

(a) からは、表面が比較的平坦であること、また細孔とリガメントが共に連続しており、バイモダル構造になっていることがわかる。このバイモダル構造部分の電子回折 (b) はアモルファスに特有のハローパターンのみを示すことから、溶け残ったリガメントはアモルファスの母相であることが明らかである。

以上の結果をまとめて、ナノポーラス Fe 形成の機構を図 8 に模式的に示した。熱処理温度が 613K の時は、 α -Fe ナノ結晶の体積分率が低いためにアモルファス相への B、P 濃縮は軽微である。そのため、アモルファス母相も溶けやすく (図 4 参照)、 α -Fe ナノ結晶

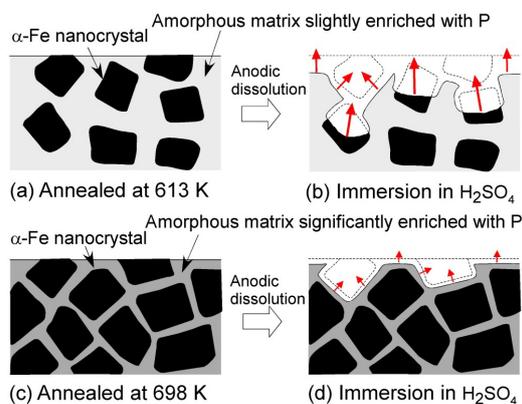


図8 α -Fe ナノ結晶の選択溶解によるナノポーラス体形成機構の模式図。

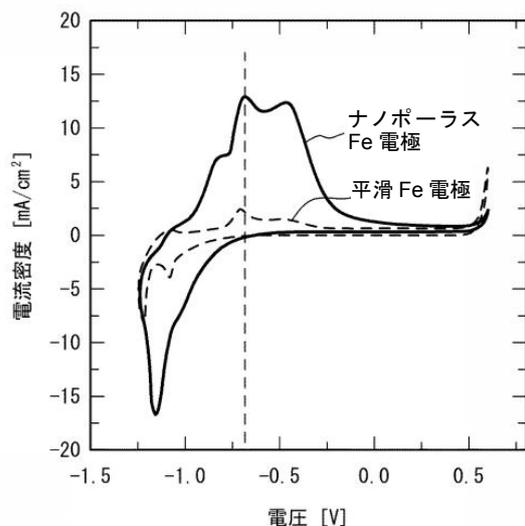


図9 6M NaOH溶液中におけるナノポーラスFe電極と平滑Fe電極のサイクリックボルタモグラム。

が溶けてできた細孔の連結が進みやすい。したがって、図 6(b)のような不規則形状を含むナノポーラス構造になる。一方、熱処理温度が 698K の時は、 α -Fe ナノ結晶の体積分率が増加して残留アモルファス相のそれは減少するため、残留アモルファス相の B、P 濃度が上昇し、耐食性が向上する (図 4 参照)。その結果、細孔は容易にできるが、リガメントの溶解が遅いため細孔同士の連結は起こりにくくなり、図 7(a)で見られるような、元々の α -Fe ナノ結晶とアモルファス母相が混合した微細組織をそのまま反映したようなナノポーラス構造になる。

(4) ナノポーラス Fe の電気化学的特性

633K で熱処理した後、 α -Fe 選択溶解処理を行うことで生成したナノポーラス Fe の 6M NaOH 溶液中におけるサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果を純 Fe 板と比較して図 9 に示す。アノードサイクルでは、Fe から $\text{Fe}(\text{OH})_2$ への酸化反応による電流ピークが -0.7V 付近に現れ、カソードサイクルでは、その逆反応による電流ピークが -1.2V 付近に認められる。いずれの電流も、ナノポーラス Fe はバルク Fe の 8 倍ほど大きくなっており、多孔質化の効果が表れている。したがって、本研究で開発したナノポーラス Fe は、空気電極の負極として有望であると考えられる。

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 2 件)

- ① Z. Dan, K. Takenaka, Y. Zhang, S. Unami, A. Takeuchi, N. Hara and A. Makino, Effect of Si addition on the corrosion properties of amorphous Fe-based soft

magnetic alloys, Journal of Non-crystalline Solids, 査読有, Vol. 402, 2014, 36-43.

doi:10.1016/j.jnoncrsol.2014.05.007

- ② Zenhua Dan, Fengxiang Qin, and Nobuyoshi Hara, Polyvinylpyrrolidone macromolecules function as a diffusion barrier during dealloying, Materials Chemistry and Physics, 査読有, Vol. 146, 2014, 277-282.

doi:10.1016/j.matchemphys.2014.03.022

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 信義 (HARA, Nobuyoshi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40111257

(2) 研究分担者

武藤 泉 (MUTO, Izumi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20400278

菅原 優 (SUGAWARA, Yu)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40599057