

氏名（本籍）	田中 康之（栃木県）
専攻分野の名称	博士（工学・理学・ <u>理工学</u> ）
学位記番号	理博甲第6号
学位授与の日付	令和 4年 3月 22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理工学研究科 総合理工学専攻
学位論文題目 （英文）	<u>超音波による化学反応を利用した電池材料の合成ならびに環境浄化に関する研究</u> (Studies on the use of sonochemical reactions for the synthesis of battery materials and environmental purification)
論文審査委員	(主査) 准教授 大川 浩一 (副査) 教授 加藤 純雄 (副査) 教授 村上 賢治 (副査) 教授 林 滋生

論文内容の要旨

水溶液中に強力な超音波を照射すると、定在波の腹の位置で微細気泡が生成する。その微細気泡は、音圧変化により膨張収縮を繰り返した後、圧壊する。圧壊時の気泡の収縮速度は非常に速いため、断熱圧縮となり、気泡内部は高温・高圧となる。その局所的な高温・高圧場は、気泡内部および周囲で水の熱分解を引き起こし、酸化作用を有するヒドロキシルラジカルと還元作用を有する水素ラジカルを生成する。本論文では、この超音波照射で生成するラジカルに着目し、電池材料の合成および環境浄化へ利用した。電気自動車社会の実現には、駆動用電源であるリチウムイオン電池の高性能化が不可欠であり、特に高速で充放電が行える電池の開発が望まれている。そこで、超音波の化学反応を利用した新規な正極材料の合成方法を提案する。また自動車から電子機器までを支える半導体の製造には、砒素の利用が不可欠である。しかしながら、砒素は人体に有毒であるため、排水前に適切な処理が必要となる。そこで、超音波の化学反応を利用して、溶液中の砒素を吸着材で捕捉しやすい化学形態にすることで、吸着効率を向上させる方法を提案する。

リチウムイオン電池は、電気自動車の駆動用電源として利用されている。正極活物質に

使用されているコバルト酸リチウム(LiCoO_2)は、3.8 V vs. Li/Li^+ の放電電位を有し、148 mAh/gの放電容量を示す。正極側のエネルギー密度を高めるためには、高電位化と単位重量当たりの高容量化が必要である。5 V級の放電電位を示す $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LMNO)は、高いエネルギー密度を有することから、 LiCoO_2 の代替材料として期待されている。しかしながら、LMNOの電子伝導性が低いため、高電流密度で使用すると、その放電電圧が低下し、十分な放電容量を得ることが難しい。電子伝導性を改善するためには、導電性カーボンや金による活物質表面の被覆が検討されている。しかしながら、正極活物質表面への金の被覆は、電子伝導性を改善する一方で、充放電時における活物質へのリチウムイオンの脱挿入を阻害するため、充放電容量の増大はわずかであることが報告されている。導電性カーボンによる被覆は、その膜厚が薄い場合は、リチウムイオンの脱挿入に与える影響は小さい。そこで、予めカーボン被覆して電子伝導性を高めたLMNO(LMNO/C)に、金ナノ粒子を分散して担持することで、担持した金がリチウムイオンの脱挿入を阻害することなく、LMNOの電子伝導性を改善できると考えた。アルコールを含有する水溶液中へ超音波を照射することで生成する水素ラジカルおよび有機ラジカルは、金イオンを迅速に還元できるため、金をナノ粒子として合成できることが報告されている。4 V級の正極活物質(LiFePO_4)に、超音波を用いてPdナノ粒子を担持することで、放電容量が改善することが報告されているが、5 V級の正極活物質に対する検討はない。本論文では、超音波の還元作用を用いて金ナノ粒子を合成し、LMNO/Cに分散して担持させ、高電流密度における放電容量を改善することを目的とした。

砒素は、半導体の原料に用いられているが、人体に有害な物質であることから、工場廃水に含まれている場合、河川へ放流する前に除去する必要がある。日本の環境省は、砒素0.1 ppm以下およびpH5.8–8.6を河川への排水基準として定めている。溶液中の砒素は、主に亜砒酸(As(III))および砒酸(As(V))で存在し、吸着法やイオン交換法を用いた As(V) の除去率は、 As(III) より高いことが知られている。そのため、除去工程の前に、 As(III) の酸化処理を行うことが望ましい。 As(III) の酸化処理はこれまで、 H_2O_2 や微生物を用いた方法が知られているが、酸性および中性域では、その酸化速度が遅いことが欠点として挙げられる。超音波照射で生成するヒドロキシルラジカルはそれら方法と比べて、迅速に As(III) を As(V) に酸化することができる。しかしながら、空気雰囲気下で中性の廃水に照射した場合、溶存空気由来の硝酸が生成し、pHが酸性域まで低下するため、排水前に中和の工程が増える。層状複水酸化物(LDH)は、陰イオン交換能をもつことから、 As(V) の吸着材として利用でき、かつ層の溶解による OH^- の放出により、酸性化した溶液の中和が期待できる。また、焼成したLDH(酸化物)は、層間に As(V) を取り込みながら、 OH^- を放出する再水和反応を示す。そこで、本論文では、超音波の酸化作用と焼成したLDHを利用して、溶液のpH低下を抑制しつつ、効率的な砒素の除去方法を提案した。

本論文は全6章から構成されており、第1章では、超音波照射による化学反応の生成原理および応用について述べる。これまで、超音波を用いたリチウムイオン電池用正極材料の

合成方法とそれら電池特性の関係を示すとともに、高電流密度で充放電を可能にする正極活物質の表面改質技術についても紹介する。また、水溶液中からの砒素の除去技術について紹介し、これら技術の現状の課題について言及する。

第2章では、LMNOに被覆したカーボン(C)が超音波で合成した金ナノ粒子のサイズや形態に与える影響を明らかにするとともに、金ナノ粒子の担持による電池特性の改善について報告する。超音波を用いて、LMNOおよびLMNO/Cそれぞれの表面へ金ナノ粒子を担持した結果、LMNO/Cに担持した金ナノ粒子は、LMNOに担持した金ナノ粒子と比べて、サイズが小さく、分散していることがわかった。これは、カーボンが存在する場合、超音波で生成したラジカルが直接金イオンを還元する経路とカーボンを介して間接的に金イオンを還元する経路があり、超音波照射の初期段階において、金ナノ粒子の生成数および生成量が増加し、溶液中の金イオン濃度が低下したためと考えられる。超音波を用いて金ナノ粒子を担持したLMNO/C (LMNO/C·Au)の充放電における分極は、LMNO/Cの値より小さかった。これは電極界面における電荷移動抵抗の改善によるものであることを明らかにした。

第3章では、超音波照射下においてLMNOが金イオンの還元に与える影響を調べるとともに、担持した金ナノ粒子がLMNO/Cの電池特性に与える影響について報告する。第2章にて、金イオンがカーボンを介してラジカルから電子を受け取る経路があることを明らかにした。そのため、金の酸化還元電位より低い値を示すLMNOの $Mn^{3+/4+}$ は、被覆したカーボンを介して、金イオンを金に還元することが示唆される。攪拌下でLMNO/Cに金ナノ粒子の担持を行った結果、LMNOの $Mn^{3+/4+}$ は溶液内の金イオンを還元し、金ナノ粒子を生成させるとともに、金の粒子成長を引き起こした。しかしながら、超音波照射下では、ラジカルによる還元速度が速いため、 $Mn^{3+/4+}$ による金イオンの還元を抑制し、約16 nmの金ナノ粒子が分散して担持することがわかった。超音波を用いて金ナノ粒子を担持したLMNO/C·Au (C: 0.59 wt%, Au: 0.22 wt%)は、LMNO/C (C: 1.26 wt%)と比べて、10Cレートにおいて1.5倍の放電容量を示し、高い放電電位を示す $Ni^{4+/2+}$ 由来の放電容量が改善することがわかった。攪拌下にて金ナノ粒子を担持したLMNO/C·Au (C: 0.91 wt%, Au: 0.87 wt%)は、LMNO/C (C: 1.26 wt%)と比べて放電容量の改善がみられなかった。このことから、LMNO/Cの放電容量の改善には、超音波を用いて金ナノ粒子を分散して担持することが重要であることを明らかにした。

第4章では、中性域の溶液に含まれるAs(III)を超音波でAs(V)へ酸化し、LDHで吸着除去するとともに超音波照射でpHが低下した溶液を中和する方法について報告する。共沈法を用いて合成したLDHの砒素除去率は、As(III)およびAs(V)に対してそれぞれ0.91 mmol/gと1.52 mmol/gであり、As(V)に対して高い除去率を示した。LDHは、400°Cで1時間焼成した結果、水酸化物層の縮合脱水を経て、酸化物になった。中和作用は、LDHの層の溶解反応と比較して、酸化物の再水和反応の方が高いことがわかった。超音波による酸性化によって、溶液のpHは、5.0から3.1まで低下したが、酸化物(酸化物/As(V)溶液 = 0.5 g/L)を添加することで、そのpHは7.7の中性を示した。また、As(III)溶液(10 ppm, pH5)に酸化物を添加し、超音

波を照射した場合、砒素の除去とpH低下の抑制を同時に行うことができ、その溶液は排水基準を満たすことを明らかにした。

第5章では、As(V)を吸着したLDHからAs(V)の脱離を行い、さらにその脱離処理したLDHを再利用する方法を報告する。LDHは重碳酸イオン(HCO_3^-)に対して高い選択性を有しているため、 CO_2 を吸収したモノエタノールアミン溶液(MEA)を砒素脱離溶液として選択した。溶液のpHが8.5になるまで、 CO_2 を流入した5 MのMEA溶液(CO_2 濃度:2.51 M)に、砒素を吸着したLDH(As(V)濃度:114.8 mg/g-LDH-As(V))を添加した結果、LDHからのAs(V)脱離率は、85%であった。脱離前後のpH、XRDパターンから HCO_3^- とAs(V)がイオン交換していることがわかった。脱離処理したLDHを酸化物にして、2回繰り返してAs(V)の吸脱着を試みた結果、吸着量および脱離量に変動はなく、LDHの酸化物は再利用が可能であることを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括するとともに、今後の展望について述べた。

論文審査結果の要旨

1 論文審査結果の要旨

高出力の超音波を水溶液に照射することで生成した微細気泡は、音圧の変化で膨張と収縮を繰り返し、力学的に不安定となった時点で圧壊する。その収縮速度が非常に速いため、断熱圧縮がおこり、気泡内部および周囲は高温高压の反応場となる。本論文では、このような特殊な反応場を制御し、超音波照射で生成するラジカルをリチウムイオン電池用正極材料の合成と廃水処理における亜砒酸の酸化に利用した。

電気自動車の駆動用電源等に使用されるリチウムイオン電池は、エネルギー密度を向上させるために、電池の高電圧化と単位重量当たりの高容量化が望まれている。5 V級の正極材料である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LMNO)は、従来の4 V級の LiCoO_2 より高い放電電圧を示すが、電子伝導性が低いため、その改善が必要である。本論文は、カーボン被覆したLMNO (LMNO/C)表面に超音波の還元反応を用いて金ナノ粒子を合成し、LMNOの電子伝導性を改善することを検討するとともに、その生成メカニズムを明らかにした。

電子材料に使用されている砒素は人体に有害であるため、砒素を含む廃水は適切に処理する必要がある。本論文は、溶液中の亜砒酸(As(III))を除去するために、超音波の酸化作用を用いて吸着除去しやすい砒酸(As(V))にすることを検討した。また、空気雰囲気における超音波照射は、処理溶液のpHを低下させる。そのため、中和作用を有する層状複水酸化物(LDH)に着目し、超音波と組み合わせることでAs(III)を除去することを検討した。また、LDHに吸着した砒素の脱離についても検討を行った。本論文は以下の6章からなる。

第1章の緒言は、超音波の化学反応の発生原理並びに既報の超音波を利用したリチウムイオン電池材料の合成および環境浄化について述べ、超音波利用の可能性を示した。

第2章では、LMNOに被覆したカーボンが、超音波で合成する金ナノ粒子のサイズや形

態に与える影響を調べた。LMNO/C に超音波を用いて金ナノ粒子を合成した場合、生成した還元性ラジカルが直接金イオンを還元する経路に加え、被覆したカーボンを通してラジカルが間接的に金イオンを還元する経路があることを明らかにした。還元経路を 2 つ有することで、平均 7.4 nm の金ナノ粒子が分散して LMNO/C に担持したと推察している。担持した金ナノ粒子は、LMNO/C の電荷移動抵抗を改善し、高電流密度における $\text{Ni}^{4+/2+}$ の放電容量を改善することを明らかにした。

第 3 章では、LMNO/C 表面への金ナノ粒子合成時の、LMNO による金イオンの還元反応について説明した。超音波を使用しない場合は、LMNO 中の $\text{Mn}^{3+/4+}$ により金イオンが還元し、金の凝集体を形成した。超音波を使用した場合は、 $\text{Mn}^{3+/4+}$ による還元反応よりもラジカルによる反応が金イオンの還元に寄与するため、金ナノ粒子として分散して担持することを説明した。LMNO/C の電子伝導性の改善には、担持した金ナノ粒子の分散性が重要であることを明らかにした。

第 4 章では、中性域の As(III) 溶液を対象とし、超音波と焼成した LDH を用いた砒素の除去方法を検討した。LDH は 400°C で焼成することで、水酸化物層が縮合脱水し、酸化物層になることを確認した。また、酸化物の再水和反応による pH 中和作用は、LDH 層の溶解反応よりも高いことを示した。As(III) 溶液 (10 ppm, pH5) への超音波照射は、1 時間で As(III) を As(V) へと酸化し、その後に酸化物を添加(酸化物/As(V) 溶液 = 0.5 g/L)することで、砒素を除去でき、かつ超音波照射で pH3.1 まで低下した溶液を 7.7 の中性域まで上昇できることを明らかにした。さらに、As(III) 溶液に酸化物を添加後、超音波照射を行った場合においても、砒素の除去と pH の中和を行うことができ、その処理液は排水基準を満たすことを明らかにした。

第 5 章では、砒素を吸着した LDH(LDH-As(V)) の再利用について検討した。CO₂ を吸収した 5 M の MEA 溶液 (CO₂:2.51 M, pH8.5) に、砒素を吸着した LDH(As(V) 濃度:114.8 mg/g-LDH-As(V)) を添加した結果、砒素の脱離率は 85% を示し、HCO₃⁻ とのイオン交換反応にて LDH から脱離することを説明した。また脱離処理後の LDH は、再利用が可能であることを明らかにした。

第 6 章では本研究で得られた結果をまとめるとともに、今後の展望について述べた。

2 最終試験結果の要旨

最終試験は、令和 4 年 2 月 10 日開催の博士論文公聴会に引き続き、学位審査委員による質疑形式で行った。主な試問事項は以下の通りである。

- 超音波で金ナノ粒子の合成を行う際に、本スライドの他にどのような実験条件を検討したのか。
- LMNO/C の電子伝導性を改善するために必要な金ナノ粒子担持量の最適値はいくらか。
- 充放電時に担持した金ナノ粒子の形態は変化しているのか。
- カーボン層に担持された金ナノ粒子は凝集する可能性はあるのか。

- 金ナノ粒子の担持による電子伝導性の改善は、電池特性へどの程度寄与するのか。
- 焼成した LDH の形状は、合成時の LDH と比べてどのように変化しているのか。また焼成することで MgO の固溶体を形成していないのか。
- 焼成した LDH の吸着量を改善するには、どのように処理することが望ましいか。
- 砒素濃度が高い廃水では、LDH を多く添加する必要があると思うが、LDH や酸化物の添加量に比例して、処理後の pH も増加するのか。
- 大量の廃液を処理する場合、超音波をどのように利用していくべきと考えているのか。
- 本研究で見出した亜砒酸の処理方法は、従来の方法と比べて相対的にどの程度処理時間が短縮されるか。

以上の試問のいずれについても的確な回答がなされた。よって申請者は、最終試験に合格し、博士（理工学）としての十分な学識を有するものと認めた。