

氏名（本籍）	安部 勇輔（秋田県 ^{※1} ）
専攻分野の名称	博士（工学） ^{※2}
学位記番号	理博 ^{※3} 第 268 号
学位授与の日付	令和5年9月29日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項 ^{※4} 該当
研究科・専攻	理工学研究科 総合理工学専攻 ^{※5}
学位論文題目 （英文）	環境配慮型活物質を用いる次世代リチウムイオン電池の充放電特性 (Charging and Discharging Performances of Advanced Li-ion Batteries Using Eco-friendly Active Materials)
論文審査委員	(主査) 教授 熊谷 誠治 (副査) 教授 田島 克文 (副査) 教授 大川 浩一 (副査) 准教授 カビール ムハムドゥル

注釈記号および下記は、提出の際に削除いただけますと幸いです。

※1 本籍は都道府県のみ記入すること。また、留学生の場合は国籍を記入すること。

※2 「(工学・理学・資源学)」から1つ選択すること。

※3 工学資源学研究科所属の場合は「工博」とすること。

※4 論博の場合は「第2項」とすること。

※5 工学資源学研究科所属の場合は「工学資源学研究科 <所属> 専攻」として記載すること。

論文内容の要旨

Li 遷移金属酸化物正極と炭素質負極によって特徴付けられるリチウムイオン電池(LIB)は、重要なエネルギー貯蔵デバイスとして登場した。LIB は、ゼロエミッション車や再生可能エネルギーによる送電網などの分野において広範な用途で用いられ、カーボンニュートラルな社会の実現に貢献している。LIB とその構成材料の需要は今後 10 年間で飛躍的に増加すると予想されている。LIB の正極には、高い正極電位と十分なりチウム化比容量を得るために、レアメタルを豊富に含む Li 遷移金属酸化物が利用されてきた。特に、Li, Ni, Co および Mn から成る三元系 Li 遷移金属酸化物の正極活物質は車載用途で広く採用されている。しかしながら、これらレアメタルのサプライチェーンは、国際情勢によって大き

な影響を受ける可能性がある。そのため、持続可能な LIB の生産システムを構築するため、これらの金属をリサイクルすることに関心が高まってきている。一方、LIB の負極は、その負極電位が低く安定していることから、1990 年代の LIB の実用化以来、黒鉛が LIB 負極の主な選択肢となっている。長い時間をかけて、LIB に黒鉛を使用するための技術的経験が蓄積されてきた。しかしながら、次世代 LIB には、より高いリチウム化比容量、優れたレートおよびサイクル性能、ならびに長寿命を有する負極材が要求される。このような技術的要求に応えるために、LIB 電極活物質の持続可能な製造方法についての詳細な調査が必要である。そこで、本学位論文では、農業廃棄物由来および使用済み LIB から回収したレアメタルに由来する環境に優しい活物質を用いた LIB の充放電性能に焦点を当てる。

Li, Ni, Co および Mn などのレアメタルは、LIB 正極活物質の重要な構成要素である。これら金属の不確実な将来のサプライチェーンに対処するため、LIB 廃棄物に関して信頼性が高く効率的なリサイクル方法を確立することが重要である。使用済み LIB から Ni, Co および Mn の実用的な回収プロセスの 1 つは、大気暴露なしで電池スタック全体を熱分解することで、より安全で時間効率の良い前処理を確実とする。このプロセスでは、LIB スタックの熱分解残さである“ブラックマス”を精製し、不純物を含む Ni, Co および Mn の水酸化物へと変換する。これら金属水酸化物は炭酸リチウムと混合して空气中で焼成し、リサイクル $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を生成する。過剰な Li および残留 F とともに、Al, Cu, および Fe を合計で 4 質量%の金属不純物を含むリサイクル $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いたその正極は、ハーフセルおよびフルセル構成のもと電気化学的に特性付けした。リサイクル $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は、市販 LIB 正極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ と比較して、リチウム化比容量はやや低かったが、非常に高い容量保持率 (2 C で 1000 サイクル後に 91.2%) を示した。この結果は、リチウム化比容量がわずかに減少するものの、金属不純物の共存はその LIB 正極にわずかな悪影響しかもたらさないことを示している。これは、熱分解した LIB スタックから回収した $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極活物質は LIB に有効に使用できることを示唆している。

複合材料は、LIB 負極として使用した場合、優れた電気化学的特性が得られることで知られている。本研究では、ハードカーボン (HC) とナノサイズシリコン (N-Si) を 8:2 の質量比で混合し、LIB 負極活物質として使用した。ハーフセル構成における定電流電気化学評価では、複合負極は 0.1 C で高容量 (531 mAh g^{-1}) を示し、0.1 から 10 C までの電流密度の増加に対して優れた安定性を示した。実用的な LIB 負極性能を評価するため、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 \mid 8:2 \text{ HC/N-Si}$ フルセルを用いた充放電サイクル試験を実施した。フルセルの組立て前、異なるカットオフ負極比容量 ($200\text{--}600 \text{ mAh g}^{-1}$) で複合負極をプレリチウム化した。LIB フルセルの複合負極における過剰プレリチウム化の影響について検討した。プレリチウム化工程でカットオフ負極比容量を 500 mAh g^{-1} 以上に設定することで、8:2 HC/N-Si 複合負極を用いたフルセルは、2 C で 200 サイクルを超えても最も高い容量保持率 (>62%) を示した。これら成果は、複合 LIB 負極に対して適切なプレリチウム化レ

ベルを選択することの重要性を強調している。

LIB負極の持続可能で環境に優しい製造を実現するため、農業廃棄物であるもみ殻(RH)について検討した。RHは、年間、世界で約1億5千万トン排出されているが、現在の利用は一部の農業および家畜の分野に限られている。日本では、排出されたRHの約30%が有効に利用されていない。RH由来炭素(C)および酸化ケイ素(SiO_x)の複合材を作製し、LIB負極としての電気化学的特性を評価した。C/ SiO_x 複合材は、生のRHを不活性条件のもと600°Cで加熱することで生成し、その後、蒸留水での SiO_x の洗浄、もしくはNaOH水溶液で部分的にあるいは完全に SiO_x を除去した。それらを次に1000°Cで加熱し、45、24および5質量%の SiO_x を含む3種類のC/ SiO_x を製造した。これら複合材のLIB負極性能をハーフセルおよびフルセル構成で評価し、C/ SiO_x における SiO_x の役割を調査した。ハーフセル構成では、Cおよび SiO_x 成分の比容量はそれぞれ375および475 mAh g⁻¹にそれぞれ決定した。フルセル試験では、プレリチウム化を要求されたC/ SiO_x 複合材の安定した負極動作が示された。LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正極とプレリチウム化C/ SiO_x 負極から成るLIBフルセルは、高い初期クーロン効率(~85%)を示した。充放電電流密度が増加するにつれて、容量保持率は SiO_x の含有量が高いほど改善した。サイクル試験では、最も高い SiO_x 含有量のフルセルがセル比容量の大幅な減少を示した。LIBフルセルとして十分なレートおよびサイクル特性、ならびに SiO_x 含有量の違いと考慮すると、RH由来C/ SiO_x は、LIBに関して実行可能で持続可能な負極活物質であることが見出された。

本研究は、環境に優しい活物質を用いた次世代LIBの開発に焦点を当てている。LIBスタックの熱分解残さから回収したりサイクル正極、およびRH由来C/ SiO_x 複合負極に関する知見が得られた。本論文では、“グリーンLIB”の概念および産業上の利点を提案した。これら進歩は、持続可能なLIBの製造に貢献でき、最終的にはカーボンニュートラルな社会の実現を支援できる。

論文審査結果の要旨

低炭素社会の実現のため、環境負荷低減を目指す取り組みが重要になってきている。特に産業界では、電気自動車の開発や再生可能エネルギー発電の導入が活発に進められており、電気エネルギーを貯蔵するために使用される化学電池への注目が集まっている。化学電池の中でもリチウムイオン電池(LIB)の高性能化、低コスト化、耐環境性の向上など資する研究開発は、脱炭素社会の実現のために、社会から強く要請されている。

そのような背景から本論文では、使用済みLIBの正極活物質におけるコバルト、ニッケル、マンガンのレアメタル資源の回収と再利用、さらにバイオマス資源の有効利用を意図した、いわゆる環境配慮型LIBについて研究がなされた。LIBの正極活物質において、使用済み電池から回収したレアメタル、LIB負極活物質において、未利用バイオマスを原料とする複合材料の適用可能性について検討された。その結果、LIB正負極に環境配慮型活物質を採用する場合に有用な新知見が見出され、さらに産業波及効果が期待できる新技術

が開発された。上記の研究成果を含み、本論文は以下のようにまとめられた。

第 1 章では、LIB 開発にかかる歴史および LIB の化学電池としての特徴が述べられた。

第 2 章では、LIB 正負極活物質の最新の研究動向、正極活物質に含まれるレアメタルのリサイクル技術および負極活物質としてのもみ殻の応用に関する文献調査結果が示された。

第 3 章では、使用済み LIB から回収したレアメタルを原料に製造した正極活物質の物性および電気化学特性について調査された。使用済み LIB からレアメタルを回収する新たな方法が提案され、その方法は、安全性の高いリサイクルプロセスを実現できること、さらに、そのレアメタルを含むリサイクル正極活物質は、金属不純物を多く含有するものの、市販正極活物質と比較しても、十分な繰り返し充放電耐性を有することが示された。また、その要因についても深く考察された。

第 4 章では、ハードカーボン／ナノシリコン混合負極活物質の初回充放電時のリチウム損失を低減させるリチウムプレドープ技術について調査された。異なるリチウムプレドープ処理を施したハードカーボン／ナノシリコン負極活物質の性能を評価し、リチウムドープ容量が LIB の充放電特性に及ぼす影響を明らかにした。リチウムプレドープはリチウム損失の大きい負極活物質を採用する上では有用な技術となることが示された。

第 5 章では、もみ殻を原料にハードカーボン／シリカ複合材料が製造され、LIB 負極活物質への適用の可能性について調査された。その複合材料中のシリカ含有量を変化させ、それを負極活物質として用いた LIB のレートおよびサイクル特性への影響が調査された。負極にリチウムプレドープを施すことで、その LIB は初回サイクルから安定した充放電性能を示した。シリカを除去しない負極活物質を用いた LIB は、 387 Wh/kg のエネルギー密度を示し、黒鉛を負極活物質に用いる LIB より高いエネルギー密度を示した。すなわち、シリカ除去の必要性は低く、シリカを除去しないもみ殻由来ハードカーボン／シリカ複合材料は LIB 負極活物質として有望であることが示された。

第 6 章でこれまでの研究内容が総括された。

本論文は、環境負荷を最小化した電極活物質を用いる LIB の製造に関する新知見や新技術を提供しており、脱炭素社会の実現に向けて、エネルギー貯蔵分野から大きな技術的な貢献を果たすものである。

以上により、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認められる。