

氏名（本籍）	村上 義樹（和歌山県）
専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	国博甲第4号
学位授与の日付	令和2年3月24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	国際資源学研究科・資源学専攻
学位論文題目（英文）	リチウムイオン二次電池の熱処理における高耐久性耐火物の開発に関する研究
論文審査委員	（主査）教授 柴山 敦 （副査）教授 石山 大三 （副査）教授 今井 忠男

論文内容の要旨

近年、モバイル機器、ハイブリッド自動車、電気自動車の普及により、充放電が可能な二次電池の需要が急激に伸びている。中でもリチウムイオン二次電池（Lithium-ion Battery 以降 LIB と略す）の需要の伸びは顕著である。これに伴って、資源循環や原料確保の観点から、使用済み LIB に含まれるリチウム、コバルト、ニッケル、銅など価値の高い金属のリサイクルが強く求められている。大量に発生する使用済み LIB のリサイクルでは、まず使用済み LIB に熱処理を施し有機溶媒を除去することによって LIB の無害化を行った後に、機械的な分離を行い、各種湿式工程によって各元素を単体として回収している。しかし、これらの研究では、熱処理工程における各元素の物質収支に関する報告は無く、機械的分離や湿式工程における LIB 構成元素の回収率が報告されているに過ぎない。また、熱処理の際に発生する熱処理炉内耐火物の溶損・剥離脱落に関する研究は報告されていない。

そこで、本研究では、使用済み LIB から有価金属を回収する熱処理プロセスにおける耐火物の溶損・剥離脱落に耐える新規耐火物の開発を目的に、熱処理工程における各元素の物質収支から溶損・剥離の原因となる HF、Li₂O および P₂O₅ の生成機構を検討し、それらによる耐火物溶損・剥離機構の解明を行った。本論文は序論および従来研究の総括に加え、本論3章と結論によって構成されている。

第1章は序論であり、市場で使用されている LIB の構成ならびに使用用途別 LIB の今後の需要予測を概説すると共に、使用済み LIB のリサイクル法開発の重要性を述べた。

第2章では、使用済み LIB からの有価金属リサイクルに関する従来報告について概説した。従来の研究報告の多くは、電池セルから取り出した電池活物質から湿式プロセス（酸溶解、溶媒抽出等）によって単元素回収を行う際の LIB 中元素の回収率が議論されているに過ぎない。また、使用済み LIB の熱処理については、実験室レベルの実験がほとんどであった。

第3章では、熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の回収率に関する研究を行っている。ロータリーキルンを用いて LIB パックを熱処理すると、LIB 構成元素中の Mn、Fe、Co、Ni、Cu はほとんどが焼成物として回収された。一方、Li、F および P の回収率は低いことから、これらが耐火物に浸透するとみなされ、この浸透が、本研究の課題である耐火物の剥離脱落に直接関与すると推論された。

第4章は LIB の熱処理炉内耐火物の侵食機構に関する研究である。耐火物侵食部についての種々の分析結果を基に、LIB 電解質の分解反応で発生する HF と耐火物成分が反応して SiF_4 、 AlF_3 、 CaF_2 が生成すること、LIB 電解質の分解反応および水蒸気との反応で Li_2O 、 P_4O_{10} 、LiF が生成することを熱力学的に検証した。さらに、これら生成物と耐火物との反応によって低融融点の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$ 系融体が生成し、耐火物の亀裂や気孔等を通して耐火物内部に浸透して、耐火物剥離を引き起こす機構を模式的に表した。

第5章では、(1) $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系低融点化合物の生成機構、(2)耐火物と Li_2O および P_2O_5 との反応挙動 の二点を明らかにした。(1)低融点化合物の生成を議論するために、従来報告されていない $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系状態図を実験的に作成した。その結果、 SiO_2 は $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系融体に多量に溶解するが、 Al_2O_3 溶解量は SiO_2 溶解量より少ないことがわかった。(2) Li_3PO_4 融体との反応で石英板およびムライト坩堝には亀裂が入り、その亀裂から Li_3PO_4 融体が浸透した。一方、 MgO 板では亀裂が発生せず、 MgO 板への Li_3PO_4 融体の浸透はごく界面近傍に限られていた。これらの結果から、熱処理炉の耐火物としては、 $\text{SiO}_2 < \text{ムライト} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO}$ および緻密質 $<$ 多孔質であると判断でき、耐火物長寿命化のためには、多孔質 MgO 耐火物が好適であると結論付けた。

第6章は結論であり、本研究で得られた内容を総括するとともに、高耐久性耐火物開発の今後の展望について述べた。

論文審査結果の要旨

学位審査委員会は、令和2年2月5日（水）午前11時00分から午前12時00分まで、国際資源学研究科1号館3階 S309 教室にて論文公聴会および審査委員会を開催した。柴山 敦 審査委員会主査、石山大三 審査委員、今井忠男 審査委員の出席のもと、論文内容と関連事項に関する詳細な質疑応答並びに口頭による学力確認を行った。

特に、博士論文で述べられた熱処理炉内耐火物の損傷メカニズムを中心に、

- (1) 耐火物の溶融層は目視で区別できるのか。
- (2) 耐火物の深さ方向の元素分布によって、耐火物の溶損を説明できるか。
- (3) ムライト耐火物中のシリカが選択的に溶損する可能性は考えられるか。
- (4) 耐火物の溶融層は 5mm 程度であるが、剥離した耐火物層の厚さはさらに大きい。耐火物の剥離が溶融層を超えて進行することを、力学的に説明できるのか。
- (5) マグネシア耐火物がリチウムとリンによる溶損に耐えうる理由は何か。
- (6) LIB 中の有価金属である Co、Ni の回収と耐火物溶損との間に相関があるのか。
- (7) 焼成物として回収された Co、Ni の大きさはどの程度か。

(8) 冷却塔およびバグフィルターで、フッ素はどのような形態で回収されるのか。
などの質問が行われたが、申請者からは学術的考察にもとづいた明確な回答が示された。

よって公聴会の後に開催した学位審査委員会は、村上義樹氏が最終試験に合格し、博士(工学)として十分な資格があるものと判定した。