

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：11401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K21330

研究課題名(和文)もみ殻炭はLiイオン電池負極の活物質として有望か？

研究課題名(英文)Is rice-husk-derived charcoal a promising active material on Li-ion battery anodes?

研究代表者

安部 勇輔 (ABE, Yusuke)

秋田大学・電動化システム共同研究センター・特任助教

研究者番号：60908953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：もみ殻を窒素雰囲気中で炭化すると、非晶質Cおよび酸化ケイ素(SiO_x)から成る炭化物を生成できる。本研究では、もみ殻炭化物におけるSiO_x含有量およびLiイオン電池組立前のLiドーピング条件を変化させて性能評価を実施することで、もみ殻由来炭化物の負極性能およびLiイオン電池への応用可能性について調査した。もみ殻由来炭化物を用いるLiイオン電池の充放電特性におけるSiO_x含有量の役割を明らかにした。Liイオン電池負極においてもみ殻由来炭化物が応用できることを見出し、それは4.8から44.6 mass%のSiO_xを含むもみ殻由来炭化物を生成し、そのセル組立前にLiドーピングを行うことで成し得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

携帯型電子機器、電気自動車、再生可能エネルギー発電の貯蔵設備などにおける、Liイオン電池の利用意義は高い。それら用途でLiイオン電池の需要は増加し続け、Liイオン電池および電極の生産のためには大量の電極材料が必要となる。本研究では、もみ殻から炭化物を生成し、その物性および電気化学特性を明らかにし、Liイオン電池負極活物質として応用可能であることを示した。Liイオン電池のさらなる需要が見込まれる状況において、もみ殻をその原料として提供できる可能性を示した本研究は社会的意義も大きく、さらにもみ殻炭化物のLiイオン電池負極活物質用途としての特性解明は学術的に大きく貢献した。

研究成果の概要(英文)：Rice-husk-derived carbonized products containing amorphous C and silicon oxides (SiO_x) can be produced by heating a rice husk under nitrogen gas conditions. In this work, the anodic performance of the rice-husk-derived C/SiO_x and its possibility of applications were investigated by demonstrating performance evaluations with the various SiO_x contents and the Li doping to the anodes. The role of SiO_x contents on charging-discharging performances in Li-ion batteries using rice-husk-derived C/SiO_x was clarified. I found that successful application of the rice-husk-derived C/SiO_x on Li-ion battery anodes, which was achieved by producing C/SiO_x with 4.8-44.6 mass% SiO_x and adapting Li dopant prior to the cell assembly.

研究分野：電力工学，環境・エネルギー，電気材料

キーワード：二次電池 Liイオン電池 負極 活物質 もみ殻 炭化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車の開発や再生可能エネルギー発電設備の導入が加速し、環境負荷の低減に関連した取組みが重要視されている。それらの用途では、エネルギー貯蔵媒体として Li イオン電池 (LIB) の利用が注目されている。高いセル電圧で動作し、高密度にエネルギーを蓄電できる LIB は、今後も用途の拡大と需要の増加が見込まれている。それゆえ、LIB の安定かつ大量生産のため、多量の電極材料が今後必要になる。

LIB の負極活物質には、炭素 (C) やシリコン (Si) などの材料が一般的に用いられる。活物質は、電極材料の中でも、LIB の充放電時に電気化学的に Li イオンを挿入および脱離する物質を指す。電極中の活物質が Li イオンを挿入脱離し、正負極間を往来することで、LIB は充放電できる。C 系活物質の Li イオン挿入脱離時における電気容量はおよそ 340 mAh/g に限られている。一方、Si 系活物質の Li イオン挿入脱離時における電気容量は 4200 mAh/g と非常に高い値が得られる。しかし、Si 系活物質より製造した負極は、Li イオン挿入脱離時に Si 粒子の大きな体積膨張によって電極にひび割れが発生し、結果として負極としての機能を大幅に低下させる。Si 系活物質は高い電気容量が得られるため次世代 LIB の負極として注目されているが、その Li イオン挿入脱離特性が実用化を妨げている。車載用途や電力グリッドのエネルギー貯蔵用途などにおいて LIB は需要の増加が見込まれているが、LIB セルおよび電極の安定した生産の実現に向けて、安定した材料供給性と LIB の高性能化が期待できる新規活物質を探索する必要がある。

稲作の過程において、稲を収穫して脱穀すると一定量のもみ殻が排出される。主に農業やエネルギー用途において、もみ殻は全体のおよそ 7 割が有効に利用されている。しかし、残り 3 割のもみ殻には有効な使い道がなく、未利用資源として残存していた。稲は成長過程で土壌からケイ酸を吸収し、もみ殻中に SiO_x ($0 < x < 2$) として約 20 mass% 蓄積する。もみ殻は有機成分と植物性の SiO_x から構成され、これらは C 系や Si 系活物質の前駆体として利用できる。そのため、もみ殻は既存 LIB 負極活物質に替わる新規活物質として有望である。

蓄電機構に Li イオンを用いる Li イオンキャパシタ (LIC) の負極活物質には、LIB と同じく C 系活物質が用いられる。研究代表者はこれまでもみ殻を炭化することで得られる活物質を LIC 負極に応用する研究を行っており、もみ殻炭化物の負極を用いた LIC セルは健全に動作した。LIC は LIB のように高密度にエネルギーを貯蔵する蓄電素子ではないため、負極にかかる負担も少なく、特別な処理無しで LIC は動作可能であった。研究代表者は、もみ殻炭化物を LIC の負極活物質として応用できたことを鑑み、LIB の負極活物質としても応用できるのではないかと考えていた。しかし、LIB と LIC では、セル内部での Li イオンの挿入脱離時の振る舞いや負極としての動作が原理上異なる。LIB は高密度にエネルギーを蓄電するため、正極および負極中の活物質には多量の Li イオンが挿入と脱離を繰り返す。それゆえ、LIB 用途の電極活物質には、Li イオンの繰り返し挿入脱離に対する耐久性が要求される。もみ殻炭化物中の SiO_x は Si 系活物質と同様に、Li イオンを挿入脱離すると、活物質粒子が膨張収縮し、電極構造を破壊する恐れがある。そこで、研究代表者はアルカリ性溶液を用いてもみ殻炭化物中の SiO_x を部分的に除去することで、Li イオン挿入時の粒子の体積変化を防ぐ緩衝用の空隙を作り出そうと考えた。また、LIB は初回充電時に、電極の活物質と電解液の界面において、Li イオンを消費して被膜を形成する。この Li イオンの損失は不可逆容量とも呼ばれ、Li イオンを消費して形成される被膜は LIB の安定した充放電に寄与する。もみ殻炭化物の LIB 負極への応用においても、初回充電時に Li イオンを多量に消費することが予想されるため、この不可逆容量の低減を目的とした LIB 負極への Li ドープが必要となる。もみ殻炭化物を LIB 負極活物質へ応用するには、もみ殻炭化物の加工条件および Li ドープ条件のそれぞれが LIB の充放電特性へ与える影響を調査する必要がある。また、研究代表者はそれらの条件には LIB 負極活物質としてもみ殻炭化物を適用する最適な条件が存在し、それを追求する必要があると学術的な問いを抱いていた。

2. 研究の目的

本研究では、もみ殻由来炭化物が LIB 負極活物質として有望であるか見極めることを目的とし、以下 2 つの方法によって研究を進める。

(1) もみ殻炭化物の最適な SiO_x 除去条件の探索

(2) LIB 組立前のもみ殻炭化物の負極への Li ドープ条件の探索

稲作の過程で排出され、未利用資源として残存するもみ殻に対し、LIB 負極活物質として好ましい材料加工およびもみ殻炭化物の負極に最適な Li ドープを施し、もみ殻炭化物を LIB 負極活物質として応用することを目指す。また、LIB 負極活物質として応用するだけでなく、LIB の高性能化に貢献できる負極の高容量化の達成も視野に入れ、新規 LIB 負極活物質の原料としてもみ殻に利用価値を見出すことが本研究の特徴である。

3. 研究の方法

(1) もみ殻炭化物の製造

図1にもみ殻の加工概念図を示す。生のもみ殻に対して窒素雰囲気中で二度の炭化処理を行う。一次炭化後、もみ殻炭化物を NaOH 水溶液に浸漬させ、もみ殻炭化物中から SiO_x を部分的あるいは全量除去する。一次炭化後に蒸留水を用いて洗浄のみ行ったもみ殻炭化物 (SiO_x 無除去) を比較として用意する。NaOH 水溶液による浸漬あるいは蒸留水による洗浄後、窒素雰囲気でもみ殻炭化物を二次炭化する。二次炭化後、ボールミルを用いてもみ殻炭化物を粉末状に粉碎する。 SiO_x が無除去、半量除去、あるいは全量除去の3試料用意し、それぞれの SiO_x 含有量、粒径、比表面積、および細孔容積を評価する。また、加工前のもみ殻に対するもみ殻炭化物の質量比率 (収率) を算出し、材料加工時の歩留まりを評価する。

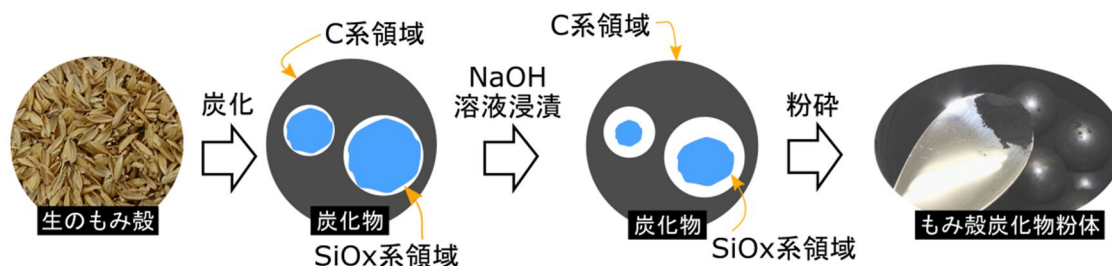


図1 もみ殻の加工概念図

(2) もみ殻炭化物の電極化および電気化学特性の評価

製造したもみ殻炭化物は、カーボンブラックおよび二液系の水系バインダー (カルボキシメチルセルロースナトリウムとスチレンブタジエンゴム) とともに蒸留水中に分散させ、銅箔上にアプリケーションを用いて塗工する。塗工した銅箔は乾燥処理を行った後、15 mm の円形に打ち抜き LIB 負極とする。CR2032 コインセルを用いて、LIB 負極、ポリプロピレン製多孔質膜のセパレータ、および Li 含有遷移金属酸化物正極から成る LIB 評価セルを組み立てる。コインセル組み立て時、正負極とセパレータは電解液に浸した後、セル内部に配置する。LIB 評価セルの組み立て前に、もみ殻炭化物の負極は対極を Li 金属としたフラットセル内において、Li ドープを行う (Li ドープ処理)。フラットセル内部にはリチウム塩溶解の有機系電解液を十分に注入する。

組み立てた LIB 評価セルは、電池充放電装置に接続して定電流測定により性能評価を行う。繰り返し充放電によりサイクル特性を評価し、もみ殻炭化物中の SiO_x 含有量が LIB の充放電性能に与える影響を調査する。電流密度を徐々に増加させるレート試験を実施し、LIB のエネルギー密度 - 出力密度特性を評価する。

(3) もみ殻炭化物負極への Li ドープ

非晶質 C および SiO_x を構成要素とするもみ殻炭化物に対して、最適な Li ドープ条件を探索する。もみ殻炭化物の組成を模擬したハードカーボンおよびナノシリコンの混合系負極を用意し、Li ドープ容量が異なる 5 条件の Li ドープを行う。ハードカーボン、ナノシリコン、カーボンブラック、ポリアクリル酸バインダーを用いて、電極を製造する。製造した電極を、対極を Li 金属としたフラット内に組み込み、Li をドープする。セパレータはポリプロピレン製多孔質膜を、電解液はリチウム塩溶解の有機系電解液をそれぞれ用いる。Li ドープ後、CR2032 コインセルを用いて、Li ドープ処理を施したハードカーボン/ナノシリコン負極、ポリプロピレン製多孔質膜のセパレータ、Li 含有遷移金属酸化物正極、およびリチウム塩が溶解した有機系電解液で構成される LIB 評価セルを組み立てる。

組み立てた LIB 評価セルは電池充放電装置に接続し、低電流密度で充放電し、初回サイクルにおける充放電比容量および充放電効率を評価する。次いで、長期充放電サイクルを行い、そのサイクル特性を評価する。

4. 研究成果

表1に製造したもみ殻炭化物の物性を示す。熱重量分析の結果、製造したもみ殻炭化物には、 SiO_x がそれぞれ 44.6、23.6 および 4.8 mass% 含まれていることが判った。もみ殻炭化物中に含まれる SiO_x 含有量に基づき、C/ SiO_x -45、C/ SiO_x -24 および C/ SiO_x -5 とそれぞれ ID を付した。一次炭化後に蒸留水を用いて洗浄しただけのもみ殻炭化物が C/ SiO_x -45 に、それ以外は NaOH 水溶液を用いて SiO_x 溶脱処理を施したもみ殻炭化物にそれぞれ相当する。 SiO_x 溶脱は (A) 浸漬溶液温度 25℃、浸漬時間 22 時間、(B) 浸漬溶液温度 80℃、浸漬時間 10 時間、の 2 条件設定した。条件 (B) により材料加工されたもみ殻炭化物 (C/ SiO_x -5) の SiO_x 含有量は 4.8 mass% であり、もみ殻炭化物中から SiO_x をほぼ除去することができた。もみ殻炭化物中から SiO_x が除去されると、その BET 比表面積および細孔容積は増大した。一方で、 SiO_x 含有量が減少するにつれて、もみ殻炭化物加工時における収率は低い値を示した。NaOH 水溶液にもみ殻炭化物を浸漬させることで、その炭化物中から SiO_x の除去が可能であった。また、 SiO_x が除去されると BET 比表面積および細孔容積が増大し、それによってもみ殻炭化物中の SiO_x が溶脱した領域においては空隙が形成されていたことが示唆される。

表 1 製造したもみ殻炭化物の物性

	C/SiO _x -45	C/SiO _x -24	C/SiO _x -5
収率 (%)	35.5	25.7	21.1
平均粒径 (μm)	4.6	4.2	4.5
BET 比表面積 (m ² /g)	44	125	193
細孔容積 (cm ³ /g)	0.07	0.17	0.23
SiO _x 含有量 (mass%)	44.6	23.6	4.8

もみ殻炭化物を LIB 負極へ適用する前に、C および Si 混合系電極を用いて Li ドープについて調査した。Li ドープ調査のため、ハードカーボン/ナノシリコン混合負極を用意し、10 時間の遅速の Li イオン挿入脱離にて評価すると、およそ 530 mAh/g の実効比容量を示した。ハードカーボン/ナノシリコン混合負極に対し、Li ドープ容量を 200 から 600 mAh/g まで 100 刻みで変化させ、異なるドープ容量で Li ドープを行った。

Li ドープ処理を施したハードカーボン/ナノシリコン混合負極を LIB 評価セルに組み込み、初回充放電効率およびサイクル特性を評価した。Li ドープ無しの LIB では、初回充放電効率が 35.2 % と低い値であったのに対して、Li ドープしたすべての LIB では 83% 以上の高い初回充放電効率が示された。低充放電効率は、その充放電サイクルにおいて多量の Li が消費されたことを意味し、次回以降の充放電において充放電反応に寄与する Li が減少する。Li ドープ無しの LIB だと、セル容量のおよそ 3 分の 2 に相当する Li が初回の充放電によって消費され、二次電池としてまともに動作していない。一方で、Li をドープした LIB では Li ドープ容量に関係なく、Li ドープ無しの LIB と比較して初回充放電効率が 50% 弱も向上した。Li ドープ処理を行うことで、初回充放電において消費される Li を補償することができた。また、LIB を 30 分で充電あるいは放電が完了する電流レート (C レート換算で 2C) で 200 回充放電を繰り返し、そのサイクル特性を評価した。その結果、Li ドープ容量を 500 mAh/g 以上に設定して Li ドープした LIB から高い容量維持率が得られた。ハードカーボン/ナノシリコン混合負極の実効比容量 530 mAh/g に対して 94% 以上の容量に相当する Li をドープすると、LIB は長期間充放電を繰り返しても容量を高く維持できることが判った。非晶質 C および Si の混合系電極において、実効比容量の最大付近まで Li をドープすることで、LIB として充放電させた場合にその性能を高めることができる指針を得た。

ハードカーボン/ナノシリコン混合負極の Li ドープ条件の探索で得られた知見を横展開し、もみ殻炭化物の負極に対しても実効比容量の最大付近まで Li ドープ処理を施した。Li ドープ済みのもみ殻炭化物の負極を LIB 評価セルに組み込み、2C で繰り返し充放電を行った。SiO_x 含有量の異なるもみ殻炭化物を負極に用いた LIB のサイクル特性を図 2 に示す。Li ドープ有無を比較するため、Li ドープ無しの C/SiO_x-45 を負極に用いた LIB を用意した。Li ドープ無しでは、放電比容量がほぼゼロであり、LIB として充放電できないことがわかる。これは、もみ殻炭化物を構成する非晶質 C および SiO_x が初回充放電時に Li を多量に消費する活物質であることが示唆される。これより、もみ殻炭化物を LIB 負極活物質として用いる場合、Li ドープ処理の実施は必須である。

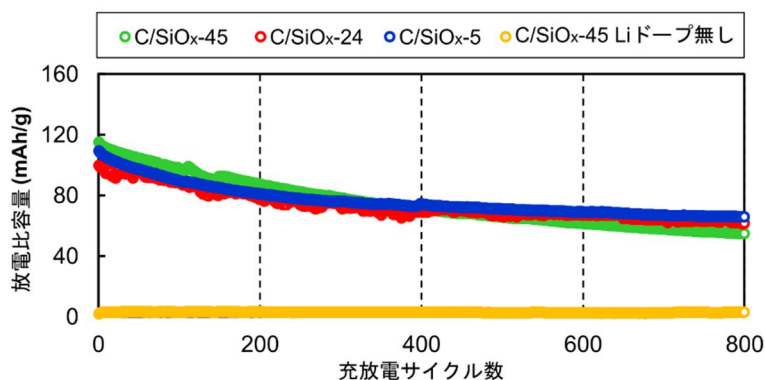


図 2 SiO_x 含有量の異なるもみ殻炭化物を負極に用いた LIB のサイクル特性

Li ドープ処理を施したもみ殻炭化物の負極を組み込んだ LIB は 800 回の充放電サイクルにおいて良好に動作した。もみ殻炭化物中から SiO_x を半量ほど除去した C/SiO_x-24 では、充放電サイクル中における容量の推移が不安定となった。これは、NaOH 水溶液浸漬によって SiO_x を除去した際、SiO_x 溶脱反応で生じた副生成物が活物質中に残存していたことが考えられる。SiO_x をほぼ全量除去した C/SiO_x-5、および SiO_x を除去していない C/SiO_x-45 では、このような傾向は見られなかった。C/SiO_x-45 は第 1 サイクルでは高い放電比容量を示したものの、800 サイクル後では 3 つのもみ殻炭化物中で最も低い比容量を示した。一方、C/SiO_x-5 は第 1 サイクルでは C/SiO_x-45 より放電比容量は低かったが、800 サイクル後ではすべてのもみ殻炭化物において最も高い

比容量を示した。このことから、 SiO_x の存在は LIB の比容量を高める作用がある一方で、長期充放電を繰り返した際のサイクル劣化が大きいことが判る。しかし、もみ殻炭化物の SiO_x 含有量は 800 サイクルの充放電において容量の推移を変化させたものの、比容量の値から顕著な差ではなかった。NaOH 水溶液による SiO_x 溶脱処理は、労力と薬品使用による環境への負荷が懸念され、 SiO_x を除いたもみ殻炭化物は収率も低いことから、LIB の負極活物質として用いるもみ殻炭化物は SiO_x を除去しないものが望ましいと判断した。

最後に、C/ SiO_x -45 あるいは市販黒鉛を負極に用いる LIB のエネルギー密度 - 出力密度特性を評価した。電流密度を徐々に増加させるレート試験によりエネルギー密度 - 出力密度特性を得た（図 3 参照）。もみ殻炭化物と市販黒鉛を負極に用いる LIB の正極活物質には、同じ材料（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ）を用いた。

10 時間の低速から 0.1 時間の高速の充放電において、C/ SiO_x -45 を負極に用いた LIB は市販黒鉛を負極に用いる LIB と比較して高いエネルギー密度が得られた。 SiO_x の存在により負極容量が引き上げられ、結果として LIB のエネルギー密度が向上した。また、LIB 組み立て前の Li ドープにより LIB が安定した充放電が可能であった。もみ殻炭化物を負極に用いる LIB は広い出力範囲において高密度にエネルギーを蓄電することが可能であった。本研究の結論として、もみ殻炭化物は LIB 負極活物質として応用可能であり、適切な材料加工および Li ドープを行うことでその LIB は高密度にエネルギーを蓄電できることが示された。もみ殻の炭化物は LIB の新規負極活物質として大いに期待できるバイオマス由来の材料である。

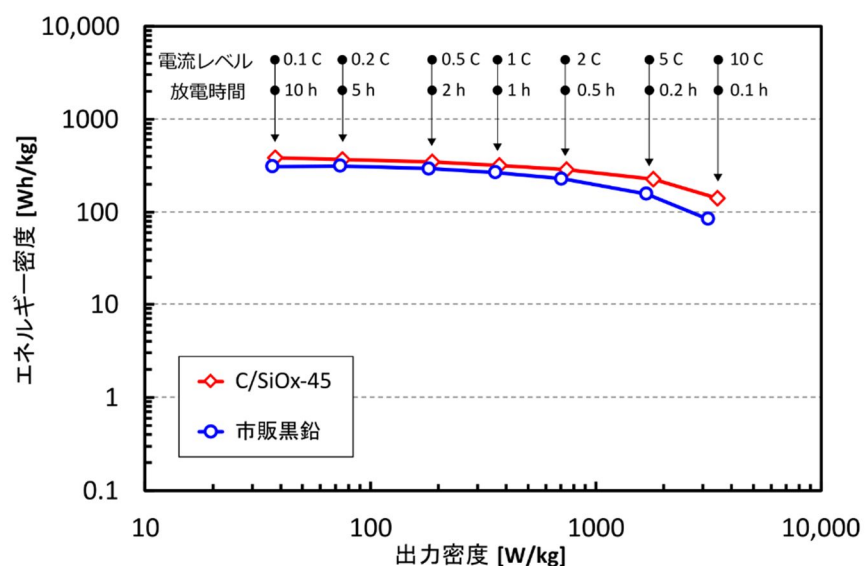


図 3 C/ SiO_x -45 あるいは市販黒鉛を負極に用いた LIB のエネルギー密度 - 出力密度特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yusuke Abe, Masahiro Tomioka, Mahmudul Kabir, Seiji Kumagai	4. 巻 12
2. 論文標題 Role of SiOx in Rice-Husk-Derived Anodes for Li-Ion Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-04979-5	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 -

1. 著者名 安部勇輔, 熊谷誠治	4. 巻 6
2. 論文標題 もみ殻由来C/SiOx負極を用いるリチウムイオン電池	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 73-77
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Abe Yusuke, Saito Ippei, Tomioka Masahiro, Kabir Mahmudul, Kumagai Seiji	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of Excessive Prelithiation on Full-Cell Performance of Li-Ion Batteries with a Hard-Carbon/Nanosized-Si Composite Anode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Batteries	6. 最初と最後の頁 210 ~ 210
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/batteries8110210	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1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yusuke Abe, Masaki Nemoto, Masahiro Tomioka, Seiji Kumagai
2. 発表標題 Rice Husk as a Worthful Source of Battery Materials for High-performance Li-ion Battery Anodes
3. 学会等名 The 9th International Conference of Materials Engineering for Resources（国際学会）
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
---------	---------