

タングステン廃材をリユースしたナノ材料の合成とその蓄電素子への応用

研究代表者 東北大学 大学院工学研究科 ロボティクス専攻 助教 山田 駿介

1. 緒言

希少金属であるレアメタル・レアアースは、リチウムイオン電池、磁石、半導体の性能を高める重要な材料であり、次世代のハイテク産業である電気自動車、AI、IoT 端末の成長には、これらの材料を安定的に確保する必要がある。このため、レアメタル・レアアースの廃棄物からレアメタルをリサイクルする技術開発が企業・国家プロジェクトを通じて盛んに行われている。しかしながら、図 1 に示すように、2019 年において、タングステンのリサイクル率はわずか 9% (1030 トン) であり、その大部分は廃棄されていると考えられ、レアメタル・レアアースの有効活用はできていない。研究代表者は、上記背景に基づきレアメタルをリサイクルだけではなく、別の材料に合成してリユースできれば、図 2 に示すように、廃棄物を減少させるとともに再資源化できレアメタルの新しいエコシステムを構築できるのではないかと考えた。本研究では、レアメタルであるタングステン (W) の廃材を利用してスーパーキャパシタを作製する。具体的には、W の酸化物と層状複合原子層物質 MXene[1-3]を利用することで、電気特性の優れたスーパーキャパシタを実現する。レアメタル・レアアースの産出地域はロシア、中国、ブラジル、ベトナムなどに偏在しており、産出国の地政学的リスク・政治的リスクにより価格が変動する問題があり、レアメタルのリサイクル・リユース技術は重要である。優先鉱種に選定されているタングス

タングステン（レアメタル）のリサイクル率はわずか 9%

→廃棄量は約 10455t

出典：鉱物資源マテリアルフロー 2020

2019 年 リサイクル率

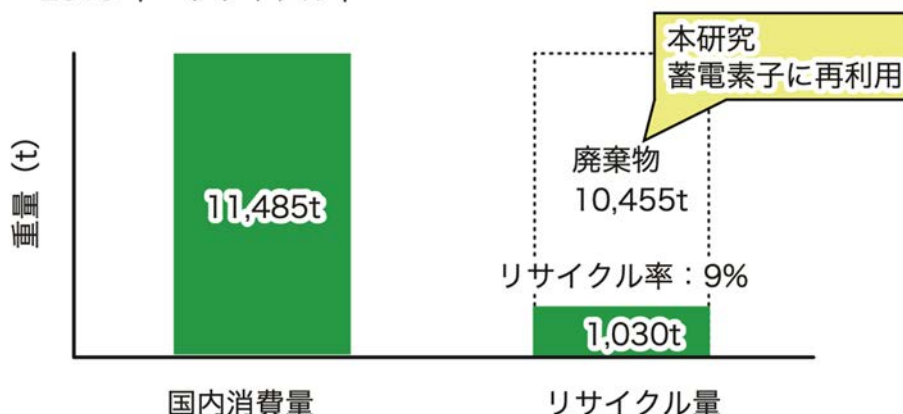


図 1 本研究でリユースするタングステンのリサイクル率 [4]

本研究の目的

廃棄されるタングステン・モリブデンを蓄電材料として
リユースして、廃棄量の削減と資源化を実現する

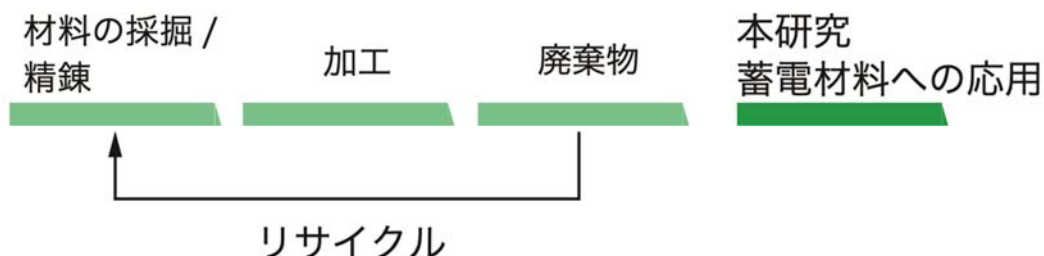


図2 本研究の目的

テンとモリブデンをリユースの対象として検討しており、そのリユース方法として、蓄電素子を想定している。蓄電素子は、電気自動車・ウェアブルデバイス・IoT 端末など応用性・汎用性が高いデバイスであり、レアメタル廃材を蓄電素子に応用できれば、価値0の廃材に高い付加価値を実現でき、産業的なインパクトは非常に大きいと考えられ、レアメタル・レアアースの有効活用、再資源化の観点からも意義深いと考えている。さらに、蓄電素子の価格低下により、EVの普及が実現できれば、1990年比（排出量：2.1億トン[5]）80%のCO₂削減効果が2050年に期待でき[6]、その削減量は1.6億トンと推定される。

2. 実験方法

2. a). W スラッジからの WO₃ ナノベルトの合成と評価

レアメタルとしてWに注目しており、それらの酸化物ナノベルトWO₃を作製することを考えている。廃材から合成すること・大量合成の必要性を考慮して、ナノベルトの作製には水熱合成を利用する予定である。W粉末から有機物を脱脂洗浄した後、10%過酸化水素水にタングステンを溶解してナノベルトを合成する水溶液を得た。この過酸化水素水を水熱合成炉に封入して、温度150℃で加熱することでナノワイヤを合成した。

2. b). Mo₂C-MXene の合成と評価

MXene 前駆体である Mo₂C と Ga を混合して合金 Mo₂Ga₂C を作製したあと、Ga を塩酸で除去することで層状構造を作製した。Mo₂C と Ga を混合して石英管に封入し、850℃で48h加熱した。得られた合金 Mo₂Ga₂C を37%塩酸に浸漬して、未反応GaやGa酸化物を除去、洗浄した。その後、合金 Mo₂Ga₂C を49%フッ酸に浸漬して、Gaをエッチングした。エッチングした Mo₂C を水と混合し、超音波処理を行うことで Mo₂C-MXene を水中に分散した。バキュームフィルタリングにより Mo₂C-MXene の自立した箔膜を得た。

WO₃ ナノワイヤを Mo₂C-MXene 分散液に添加することで、Mo₂C-MXene-WO₃ 薄膜を得た。

2. c). ナノベルトと Mo₂C を用いたスーパーキャパシタの作製と評価

集電体としては Mo 薄膜を使用し、その表面に WO₃ ナノベルトと MXene を分散した水溶液を塗布・乾燥させ電極を作製した。最後にイオン液体をポリマーに分散したゲル電解質で電極を覆い、電極・電解質・電極構造を作製した。スーパーキャパシタの特性評価には、サイクリックボルタンメトリー (CV) ・ガルバノスタティックチャージ-ディスチャージ (GCD) を行い、電気化学的安定性、エネルギー容量、出力電力、充放電耐性を評価した。

3. 実験結果

3. a). 廃材から合成した WO₃ の評価

水熱合成により得られた WO₃ ナノベルトの SEM 画像を図 3 左に示す。長さにはばらつきはあるが、約 10~50 μm のナノベルトを得ることができた。直径は細いもので 150 nm 程度であり、長さと直径のアスペクト比は 67~200 であることが判明した。分散液をろ過して、ナノベルトを乾燥すると凝集して、ナノワイヤが絡み合い紙のようなフィルムを形

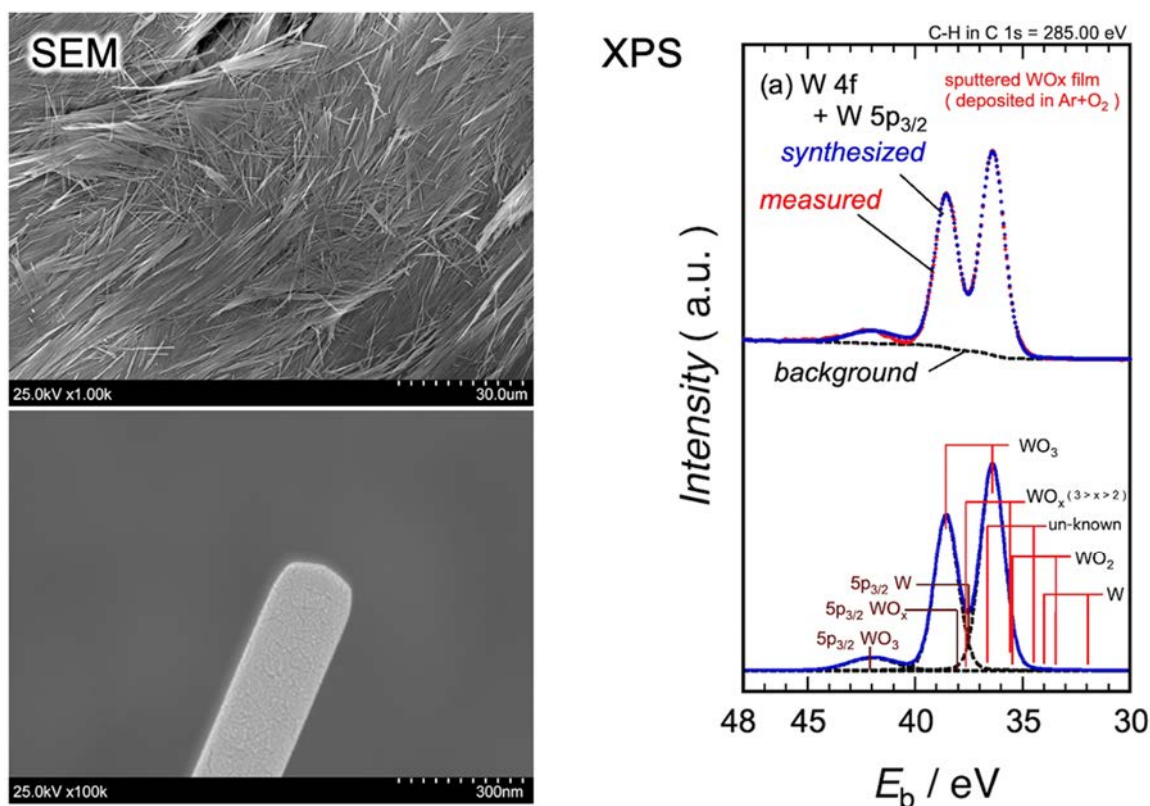


図 3 合成した WO₃ ナノワイヤの SEM 画像と XPS スペクトル

成した。形成したナノワイヤの酸化状態を評価するため、XPS による W と O の結合状態を評価した W の 5p_{3/2} コアレベルスペクトルを図 3 右に示す。W や酸化物 WO₂、WO_x のピークはなく、WO₃ 由来のピークが得られており、合成したナノベルトは純粋な WO₃ で形成されていることが判明した。

3. b). 合成した MXene の評価

合成した合金 Mo₂Ga₂C の構造を電子顕微鏡と X 線分光法で評価した。図 4 に示すように、Mo₂C と Ga の層構造が交互に積層した層構造を合金 Mo₂Ga₂C はもつ。STEM によ

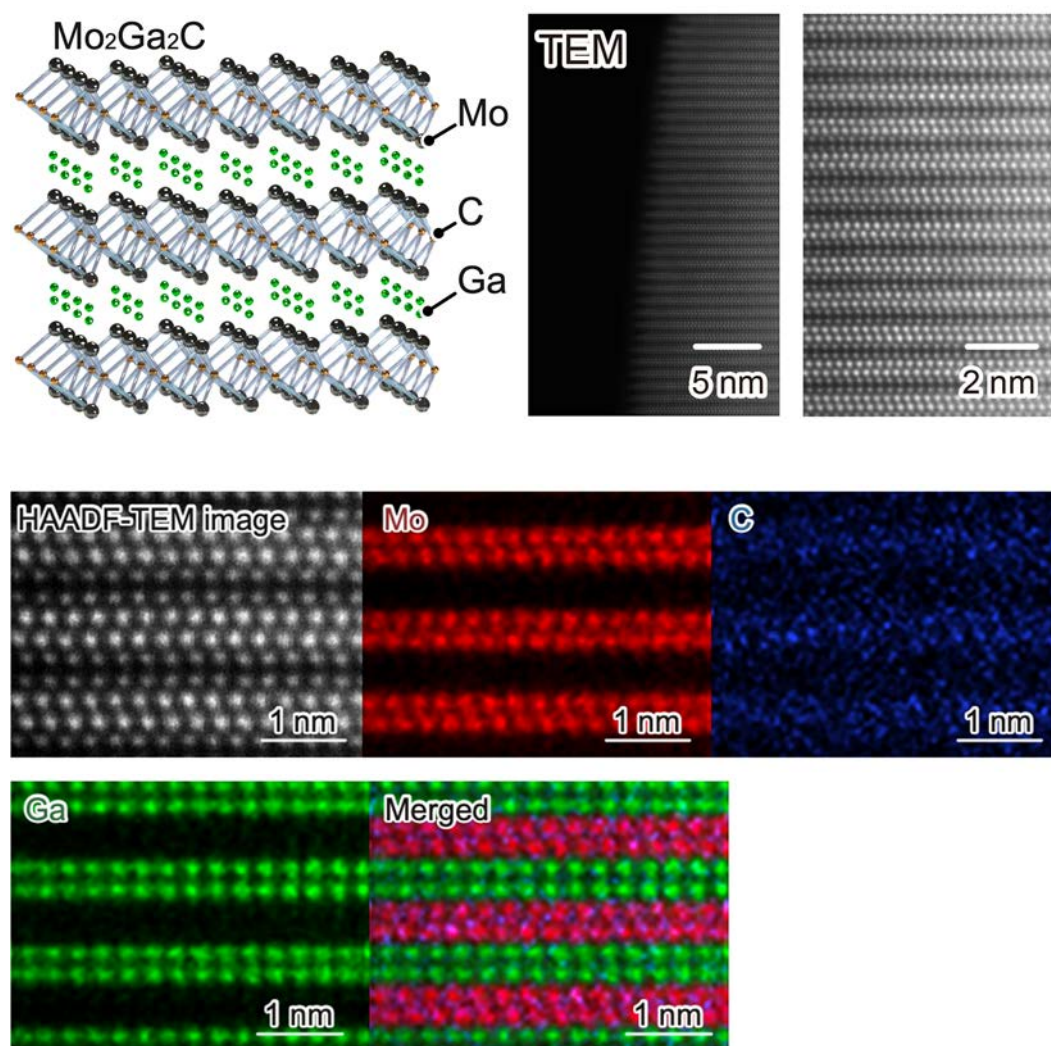


図 4 合成した Mo₂Ga₂C の TEM 画像

る HAADF モードで合成した物質を分析したところ想定通りの層構造を持つことがわかる。HAADF モードにより、Mo は白く Ga は灰色で色付けされており、合金 Mo₂Ga₂C の構造を持つことが判明した。より詳細な原子分布を得るため、EDX による原子マッピング

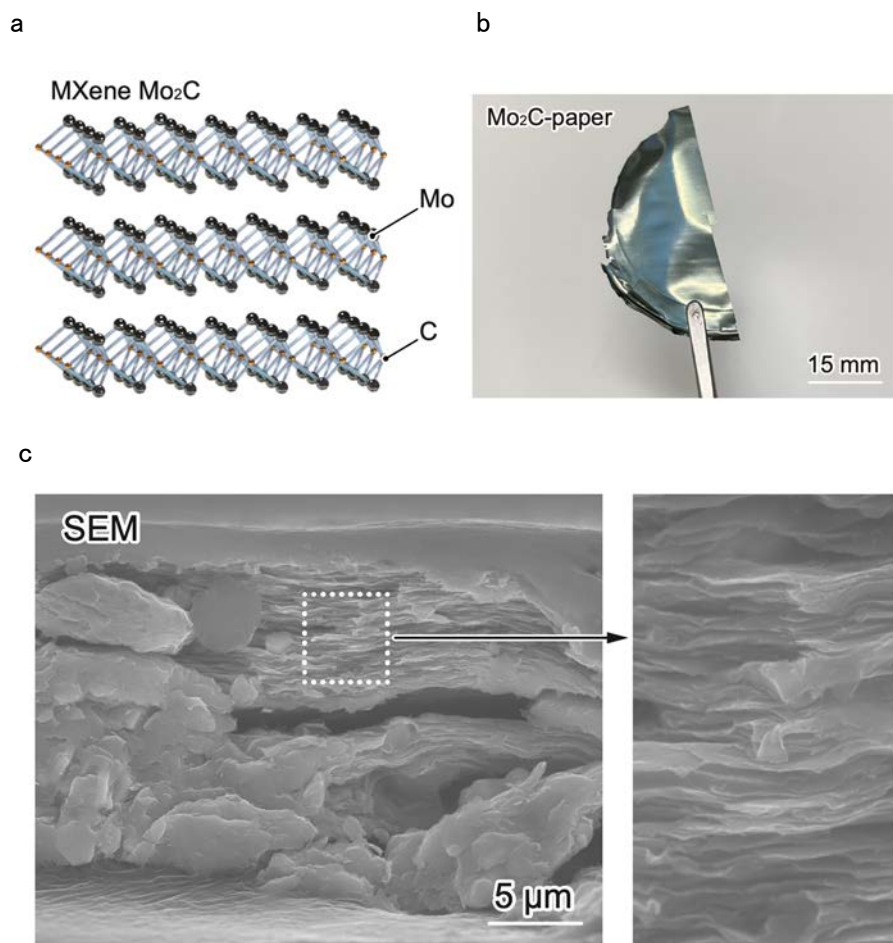


図 5 合成した Mo₂C MXene の SEM 画像

をしたところ Mo と C は同じ層に存在しており、Ga と交互に積層していることが判明し、合金 Mo₂Ga₂C の合成に成功した。この合金 Mo₂Ga₂C の Ga をフッ酸(HF)でエッチングして、TBAOH を含む水に分散したところ濃い紫色の分散液を得た。この分散液には、図 5a に示す単層剥離した Mo₂C MXene が分散されていると考えられる。この分散液をろ過して、残渣を真空乾燥したところ、図 5b に示す光沢のある緑色の箔(Mo₂C-paper)を得ることができた。図 5b の断面を SEM により観察したところ、図 5c に示すような Mo₂C MXene の一層一層が重なり箔を形成していることが確認できた。XRD を用いた結晶構造解析を実施したところ、図 6 に示すように、Mo₂Ga₂C では $2\theta = 9.7^\circ$ に Mo₂C と Ga の層構造由来のピークが検出された。Ga をエッチングした直後 (Mo₂CTx) では $2\theta = 9.7^\circ$ と 8.6° にピークが得られた。これは未反応 Mo₂Ga₂C (9.7°) によるものと Ga がエッチングされた Mo₂CTx の層の間に水分子 (大きさ $1.8 \text{ \AA}$) が挿入されたことによる位相シフト $\Delta\theta = 1.1^\circ$ が影響したと考えられる。ろ過して得られた Mo₂C-paper は積層構造による方位 (0004) に対するピークと層間に TBAOH が挿入されたことによるピーク (大きさ $36.1 \text{ \AA}$) が

得られた。X線回折の結果より MXene の合成とその薄膜である $\text{Mo}_2\text{C-paper}$ を合成できたといえる。

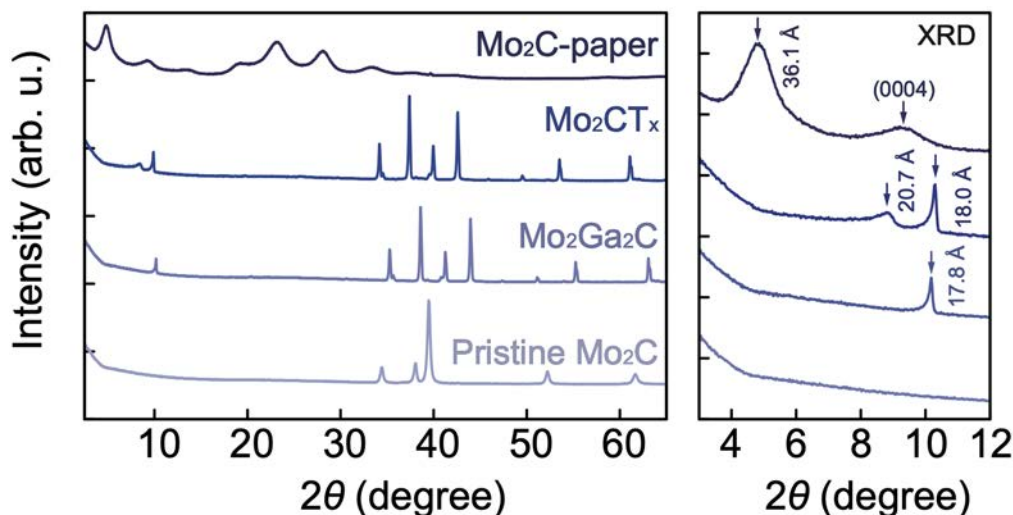


図6 Mo_2C 、 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 、 Mo_2CT_x 、 $\text{Mo}_2\text{C-paper}$ の X 線回折パターン

3. c). 蓄電素子の作製と評価

はじめにゲル電解質を作製した。図7に示すように、市販の2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム L-(+)-乳酸 (PIL) に対して 5wt%、10wt%、および 15wt% の割合で塩 (ナトリウム・L-乳酸) を入れて、塩が完全に溶解するまで攪拌した。塩が完全に溶解した溶液を、オープンに入れて 70°C で 24 時間真空アニーリングし、残留水分を取り除いて、Na イオンをドーピングしたイオン液体を得た (ILNa5、ILNa10、ILNa15、数字は塩の濃度)。示差走査熱量計により、これらのイオン液体の熱特性を測定したところ、図8に示すように $-50 \sim -40^\circ\text{C}$ にガラス転移温度の存在を確認でき、室温付近では液体としてふるまうことが判明した。インピーダンスアナライザーを用いてイオン伝導度 σ を測定したところ、PIL は $\sigma = 160 \mu\text{S cm}^{-1}$ を示した。Na イオン濃度の上昇とともに σ は減少し、ILNa15 は $\sigma = 30 \mu\text{S cm}^{-1}$ を示すことが判明した。ナトリウム・L-乳酸は Na と乳酸のイオン結合が大きく、イオン液体に溶解した場合でもイオン結合が大きく粘度が上昇して、小さなイオン伝導度を示したと考えられる[7-9]。静電容量の Na 濃度に対する変化を測定したところ、静電容量の変化はほとんどないことが判明した。これは、電気二重層は電極とイオン液体の界面で生じる現象であり、濃度のイオン伝導度の影響が少ないためと考えられる。ILNa10 を PVA に分散してゲル化し (IGNa10) 蓄電素子の電解質として使用した。



図 7 イオン液体への Na イオンのドーピング

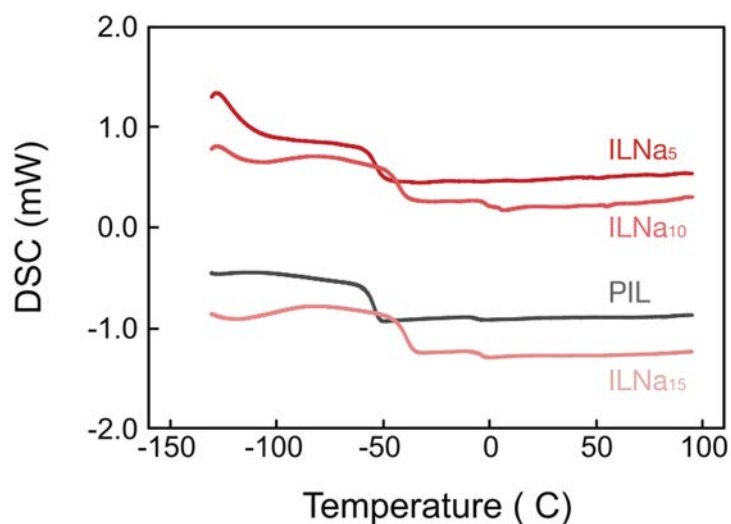


図 8 イオン液体の DSC 曲線とガラス転移温度

Mo 電極上に $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ と WO_3 を塗布して電極を作製した。この表面にゲル電解質を塗布して、図 9 に示すようなスーパーキャパシタ構造を作製した。ポテンショスタットを用いて、その電気化学特性を評価したところ、掃引速度 5 mV/s において、図 10 に示すようなサイクリックボルタンメトリー曲線を得た。このスーパーキャパシタの容量は 110 mF/cm^2 に相当し、大きな容量を持つことが判明した。

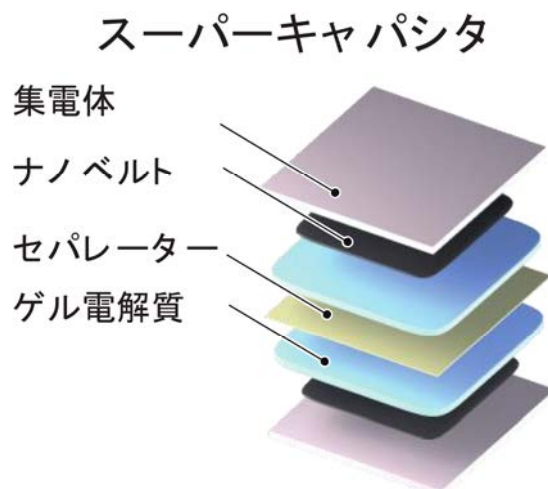


図 9 作製したスーパーキャパシタの概念図

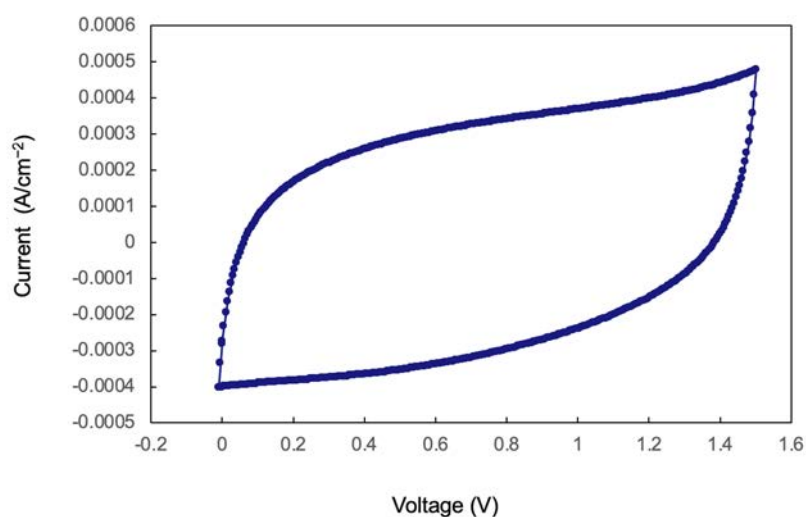


図 10 サイクリックボルタンメトリー曲線(掃引速度 5 mV/s)

4. 結言

本研究では、レアメタルである W の廃材を利用して WO_3 ナノワイヤと層状複合原子層物質 MXene を用いた電気化学反応を利用したスーパーキャパシタの研究開発を実施した。洗浄した W 廃材を過酸化水素水に溶解して、水熱合成炉で酸化したところ約 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ のナノベルトを得た。また、その直径は細いもので $150\ \text{nm}$ 程度であり、長さとの径のアスペクト比は $67\sim 200$ であることが判明した。MXene に関しては、合金 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ を合成したあと Ga を HF でエッチングすることで、 Mo_2C の層構造を剥離した。さらに、この層間に TBAOH をインターカレーションすることで、完全に剥離しろ過と真空乾燥により Mo_2C -paper を得た。X 線分光法により、合成した物質が Mo_2C -MXene であることを確認

した。上記 WO_3 と $\text{Mo}_2\text{C MXene}$ を用いてスーパーキャパシタを作製して、その容量を評価したところ、このスーパーキャパシタの容量は 110 mF/cm^2 に相当し、大きな容量を持つことが判明した。

謝辞

本研究は、2022 年度 JFE21 世紀財団 技術研究助成の支援を受けて実施いたしました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, "Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance," (in English), *Nature*, vol. 516, no. 7529, pp. 78-U171, Dec 4 2014, doi: 10.1038/nature13970.
- [2] M. R. Lukatskaya et al., "Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide," (in English), *Science*, vol. 341, no. 6153, pp. 1502-1505, Sep 27 2013, doi: 10.1126/science.1241488.
- [3] Q. Z. Zhu, J. P. Li, P. Simon, and B. Xu, "Two-dimensional MXenes for electrochemical capacitor applications: Progress, challenges and perspectives," (in English), *Energy Storage Mater*, vol. 35, pp. 630-660, Mar 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.11.035.
- [4] 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）、鉱物資源マテリアルフロー 2020
- [5] 国土交通省、総合政策、運輸部門における二酸化炭素排出量：
https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html
- [6] 環境省、大気環境・自動車対策 報告書、環境対応車普及戦略
<https://www.env.go.jp/air/report/h22-02/index.html>
- [7] S. Yamada, "Bioderived Ionic Liquids with Alkaline Metal Ions for Transient Ionics," *Small*, vol. 19, no. 36, p. 2302385, 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202302385>.
- [8] S. Yamada, "A Transient Pseudo-Capacitor Using a Bioderived Ionic Liquid with Na Ions," *Small*, <https://doi.org/10.1002/smll.202205598> vol. 19, no. 15, p. 2205598, 2023/04/01 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202205598>.
- [9] S. Yamada and H. Toshiyoshi, "A Water Dissolvable Electrolyte with an Ionic Liquid for Eco-Friendly Electronics," *Small*, vol. 14, no. 32, p. 1800937, 2018/08/01 2018, doi: 10.1002/smll.201800937.