

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公募区分：革新型研究開発（若手枠）

研究実施期間：令和3（2021）年度～令和5（2023）年度

課題番号：【1RF-2104】

体系的番号：（JPMEERF20211R04）

研究課題名：「廃棄二次電池からのリチウム循環利用を促す酸化物多孔体の開発」

Research Title：Development of Porous Oxide Materials for Promoting Recycling of Lithium from Spent Batteries

研究代表者名：小澤 隆弘

研究代表機関名：大阪大学

研究領域：統合領域

キーワード：廃棄二次電池、リチウム循環、多孔体、電極材料、水蒸気変換

令和6（2024）年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書.....	1
[課題概要].....	3
1. はじめに（研究背景等）.....	5
2. 研究開発目的.....	5
3. 研究目標.....	5
4. 研究開発内容.....	6
5. 結果及び考察.....	6
6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献.....	17
(1) 研究目標の達成状況.....	17
(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献.....	18
7. 研究成果の発表状況.....	20
(1) 成果の件数.....	20
(2) 誌上発表.....	20
(3) 口頭発表.....	21
(4) 知的財産権.....	21
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施.....	22
(6) マスメディア等への公表・報道等.....	22
(7) 研究成果による受賞.....	22
(8) その他の成果発表.....	22
8. 国際共同研究等の状況.....	23
9. 研究者略歴.....	23
Abstract.....	24

[課題概要]

<課題情報>

公募区分：	革新型研究開発（若手枠）
研究実施期間：	令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度
課題番号：	【1RF-2104】
研究課題：	「廃棄二次電池からのリチウム循環利用を促す酸化物多孔体の開発」
研究代表者：	小澤 隆弘（大阪大学、助教）
重点課題（主）：	【重点課題②】 ビジョン・理念の実現に向けた研究・技術開発
重点課題（副）：	非該当
行政要請研究テーマ （行政ニーズ）：	非該当
研究領域：	統合領域

<キーワード>

廃棄二次電池
リチウム循環
多孔体
電極材料
水蒸気変換

<研究体制>

サブテーマ1 「廃棄二次電池からのリチウム循環利用を促す酸化物多孔体の開発」

<サブテーマ1 リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
大阪大学	接合科学研究所	助教	小澤 隆弘	

＜研究経費（間接経費を含む）＞

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	3,739千円	1,121千円	4,860千円
2022	3,257千円	976千円	4,233千円
2023	3,140千円	941千円	4,081千円
合計	10,136千円	3,038千円	13,174千円

＜研究の要約＞

再生可能エネルギーの需要増加や脱炭素社会に向けた世界的な環境規制から、高容量・高電位な蓄電池であるリチウムイオン二次電池（LIB）の利用は今後さらに増加すると予想される。一方、LIBの構成部材に含まれるリチウム資源は地政学的リスクをはらんでおり、安定的な需要と供給のバランスを保つためには、使用済みLIBからの効率的なリチウム回収と再利用技術の構築が必要である。従来法では処理溶液からリチウムイオンを炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）等の粉体として析出、回収し、電極材料への原料粉体として再利用している。リチウム回収と再利用を効率的に行うため、本研究では遷移金属酸化物の多孔体と複合化させて Li_2CO_3 を回収し、加熱処理によりLIB正極粉体へ再利用するプロセスを提案する。低環境負荷な水蒸気プロセスを活用し、迷路状多孔質構造を有する酸化マンガン（ Mn_3O_4 ）の球状粉体や針状・棒状粒子で構築された高次細孔構造を有するオキシ水酸化マンガン（ MnOOH ）のペレット多孔体を合成した（研究成果3、14）。リチウム含有水溶液に Mn_3O_4 多孔質球を添加して Li_2CO_3 ナノ粒子の析出と回収を行った結果、未添加に比べて Li_2CO_3 の回収効率は20%以上増加した。また、 MnOOH 多孔体を用いた流通ろ過方式により、 Li_2CO_3 ナノ粒子分散液から簡便に Li_2CO_3 が回収できることを明らかにした。 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体を焼成することでスピネル型LIB正極が合成され、200サイクルの充放電試験において安定的に作動した。水蒸気プロセスにより、ランダムな粒成長で自発的な迷路状細孔構造の形成、ならびに一次元方向に結晶成長した粒子で高次細孔構造が形成される点は学術的にも新規性があり、資源回収や資源循環、水質浄化、複合材料合成（研究成果2）へと幅広い展開が期待される。加えて、種々のマンガン化合物から多孔質 Mn_3O_4 が合成できる可能性を示したことで、廃棄LIBからの資源回収プロセスで生産されるマンガン化合物の付加価値向上が期待される。

1. はじめに（研究背景等）

不安定な中東情勢によるガソリン価格の高騰や地震・台風等の自然災害のリスクの大きい我が国では、電気自動車への移行や家庭用蓄電池の導入が今後さらに増加すると考えられる。また、世界的にも再生可能エネルギーの需要が伸び、高容量・高電位蓄電池であるリチウムイオン二次電池（LIB）の利用が急激に進む可能性がある。このような背景に加えて、脱炭素社会に向けた環境規制は世界的に広がり、各国・地域でエンジン自動車から電気自動車やハイブリッド自動車等の電動車への移行が2030~35年にかけて動き出している（参考：日刊工業新聞、2021）。現状、小型電子機器等で多用されるLIBを大型化した蓄電池が普及しているが、正極と負極との間の電解質に発火の危険性を有する有機電解液が用いられている。そのため、車両駆動用や定置用の中・大型蓄電池としては、熱的安全性に優れる無機固体電解質を用いた全固体LIBに期待が寄せられている。既に小型全固体LIBの量産化も始まり、有機電解液を用いたLIBから全固体LIBへの転換も着実に進むものと予想される。

一方、リチウム資源は南米の塩湖、中国やオーストラリア等の鉱山と産出に偏りがあるため、リチウム価格は地政学的リスクをはらんでいる。そのため、使用済みLIBからリチウムを回収し、再利用する技術開発が国内外で行われている。従来法では、処理廃液からリチウムイオンを炭酸リチウムや水酸化リチウムとして沈殿させ、粉体として回収する。回収粉体は正極活物質の原料として再利用可能である。ここで、処理廃液に含まれるリチウムを遷移金属酸化物と直接複合化し、その複合体を焼成することで、正極活物質への再利用工程が大幅に短縮できるのではないかと考えた。本プロセスでは、処理廃液からのリチウム化合物の沈殿、分離、乾燥工程だけでなく、正極活物質合成での酸化物粉体との混合工程も省略できる。さらに、あらかじめ成形された酸化物固化体を用いた正極部材への変換まで達成できれば、全固体LIBの製造コスト低減にも寄与する。

参考：日刊工業新聞、2021年8月10日『「脱炭素」動き出す世界／環境規制35年節目』

2. 研究開発目的

上記のような社会的背景や現状を踏まえ、本研究では、将来的な廃棄二次電池からのリチウム循環利用を見据え、水溶液中でのリチウムの回収、複合化に適した遷移金属酸化物多孔体を設計、開発することを目的とする。研究代表者がこれまでに展開してきた水蒸気プロセスを活用し、迷路状細孔を有する酸化マンガン（ Mn_3O_4 ）粒子の微構造制御を実現するとともに、リチウム含有水溶液から炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）ナノ粒子の析出を多孔質 Mn_3O_4 粒子共存下で行うことで回収、複合化を同時に実現する。得られた複合体を焼成することでLIB正極材料へと変換し、その性能評価を行う。加えて、複数の細孔径分布からなる高次細孔構造を有する酸化物多孔体の作製手法を確立し、簡便な流通ろ過方式でのリチウム回収フローを提案する。

3. 研究目標

全体目標	低環境負荷な水蒸気プロセスを用い、水溶液からの高効率なリチウム回収（回収効率80%以上）を実現する酸化物多孔体を開発するとともに、リチウム/酸化物複合多孔体からリチウムイオン二次電池用正極部材への循環利用を実現する。
サブテーマ1	「廃棄二次電池からのリチウム循環利用を促す酸化物多孔体の開発」
サブテーマ1 実施機関	大阪大学
サブテーマ1 目標	全体目標と同様

4. 研究開発内容

本研究では、水溶液からの高効率なリチウム回収を実現する酸化物多孔体を設計、開発するとともに、回収・複合化により得られたリチウム/酸化物多孔体をLIB正極へ変換し、その特性評価を通じて、リチウム循環利用に資する多孔体の合成へ繋げることを目指した。具体的には、研究代表者が開発した水蒸気プロセス（熱分解、蒸気変換）を用いてマンガン酸化物（ Mn_3O_4 、 MnOOH ）からなる多孔体を主として作製し、水溶液からの Li_2CO_3 ナノ粒子を実現した。回収、複合化後の $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 多孔体を焼成することでマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）正極へと変換し、コイン型LIBを用いて正極特性を評価した。より具体的には、以下の4つの研究開発内容についてそれぞれ実施した。

研究課題①：迷路状細孔を有する多孔質球の作製と微構造制御

水蒸気熱分解法による迷路状細孔を有する Mn_3O_4 多孔質球の作製において、その細孔形成機構の解明、粒子一粒での機械的強度の測定、多孔質球の微構造制御を達成した。

研究課題②： MnCO_3 固化体から高次細孔構造を有する多孔体への蒸気変換

水熱ホットプレス法による MnCO_3 粉体の固化条件の確立、ならびに MnCO_3 固化体の水熱蒸気処理による MnOOH 多孔体への変換条件を確立した。

研究課題③：多孔体のリチウム回収効率の評価

Mn_3O_4 多孔質球共存下でのリチウム含有水溶液からの Li_2CO_3 ナノ粒子の析出と回収を実施し、ブランクでの析出量に比べ Li_2CO_3 の析出・回収量が増加した。また、 MnOOH 多孔体を用いた流通ろ過方式での Li_2CO_3 ナノ粒子の回収を実現した。

研究課題④：リチウム/酸化物多孔体の焼成によるLIB正極への変換とその電池特性評価

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体を焼成することで LiMn_2O_4 正極へと変換し、その正極特性を評価したところ、200サイクルにおいて安定的に充放電可能であることを明らかにした。

なお用語の使用に関し、本成果報告書では特に断りがない場合「多孔体」は細孔を有する物質の一般名称として使用し、今回作製した粒子状およびペレット状を含む。一方、「 MnOOH 多孔体」のように特定の物質に限定する場合がある。また、「多孔質」は細孔を有する状態を形容し、「多孔質球」は今回作製した粒子状物質を意味する。

5. 結果及び考察

5-1. 迷路状細孔を有する多孔質球の作製と微構造制御

【研究成果概要】

研究代表者はこれまで、粒子径が約 $3\ \mu\text{m}$ の MnCO_3 球状粒子の水蒸気熱分解により、粒子径はそのままに内部が迷路状の細孔構造となる Mn_3O_4 多孔質球が合成できることを明らかにしている（ChemistrySelect, 2018）。本研究課題では、粒子径をさらに大きくした MnCO_3 球状粒子を用いることで水蒸気熱分解による細孔形成機構の解明につながった。また、リチウム回収時の外部応力に対する許容性を評価するため、 Mn_3O_4 多孔質球の単粒子圧縮強度試験を実施した。さらに、 Mn_3O_4 多孔質球内部の微構造制御と水蒸気加熱による迷路状多孔質化の他酸化物展開を図った。これらの成果は、主に査読付き論文（成果番号3）、口頭発表（成果番号8、13）等で公表した。

① 水蒸気熱分解による細孔形成機構の解明

粒子径が約 $10\ \mu\text{m}$ の MnCO_3 球状粒子をソルボサーマル法により合成した。得られた球状 MnCO_3 粉体の熱分解に及ぼす水蒸気の影響を調査するため、水蒸気分圧を制御した加湿空気下での熱分析を行った。乾燥空気、加湿空気（ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4$ または 3.3kPa ）の3種類の雰囲気での熱分析を行った結果、 MnCO_3 の熱分解温度および Mn_2O_3 から Mn_3O_4 への相変化温度が水蒸気分圧の増加により低下した（図1）。 MnCO_3 の熱分解は約 $300\ ^\circ\text{C}$ から開始（ $350\sim 400\ ^\circ\text{C}$ の発熱反応に相当）し、 $400\ ^\circ\text{C}$ で MnO_{2-x} へと分解した。その後、 Mn_2O_3 への還元を経て、 Mn_3O_4 への酸素脱離を伴う相変化が $950\ ^\circ\text{C}$ 付近（ $940\sim 970\ ^\circ\text{C}$ の吸熱反応に相当）で生じた。これらの反応が雰囲気中の水蒸気量の増加で低温化したことから、 MnCO_3 の熱分解やその後の Mn_3O_4 生成が水蒸気により促進され

ることが明らかとなった。水蒸気加熱による多孔質球の合成は横型管状炉を用いた大気圧下の水蒸気雰囲気で行うため、より顕著に反応が加速されるものと予想される。

水蒸気発生装置を取付けた横型管状炉を用いて、球状MnCO₃粉体の熱分解を500 °Cおよび650 °Cで行った。粉末X線回折 (XRD) 測定によると、水蒸気雰囲気下、500 °Cで2 h加熱した際の結晶相はMn₂O₃で、650 °Cに上昇させるとわずかにMn₃O₄相が現れた。650 °Cで加熱時間を8 hに増加させると、ほぼMn₃O₄相へと変化した。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて得られた粒子の断面観察を行った (図2)。500 °C生成物 (Mn₂O₃) は約100 nmの一次粒子が互いに接合することで微小な細孔を形成していた。加熱温度を650 °Cに増加させるとMn₃O₄が生成し始め、一次粒子の大きさは約160 nmまで成長した。水銀ポロシメーターによる細孔径分布測定から、650 °CでのMn₂O₃多孔質球の内部細孔径は200 nmであった。一方、Mn₂O₃からMn₃O₄への相変化は酸素脱離を伴う還元反応である。ランダムな粒成長による粒子壁の形成と酸素脱離による細孔の閉塞抑制が競合し、迷路状の細孔構造が形成した。Mn₃O₄多孔質球の内部細孔径は300 nmで、Mn₂O₃/Mn₃O₄相変化により細孔径は増大した。大気中での熱分解を行ったところ、750 °C加熱でもMn₃O₄への相変化は起きず、さらに

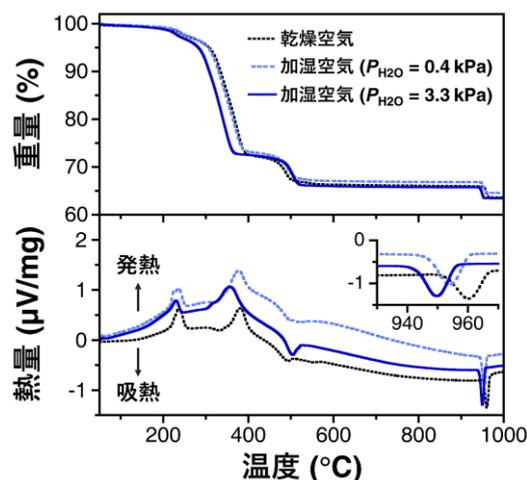


図1 MnCO₃の加湿雰囲気下での熱分析

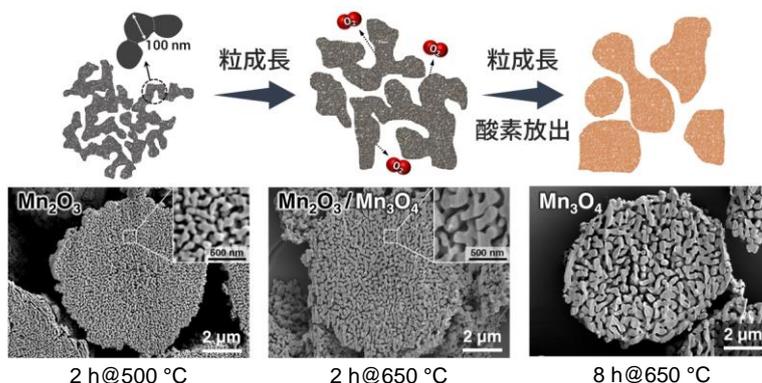


図2 MnCO₃球状粒子の水蒸気熱分解生成物の断面SEM像と粒成長機構

1000 °C加熱においてもMn₂O₃とMn₃O₄の混合物が得られた。このときの粒子は焼結が進行して多孔質形状は消失していた。以上の結果より、水蒸気中では大気中よりも低温領域でMnCO₃の分解とMn₂O₃/Mn₃O₄相変化が進行したことで、開気孔を保持したままMn₃O₄多孔質球が生成することが分かった。また、ランダムな粒成長と細孔の閉塞抑制が競合することで、迷路状の細孔構造が自発的に形成された。

② Mn₃O₄多孔質球の単粒子圧縮強度試験

多孔質粒子を用いた水溶液からのリチウム回収において、圧力のかかる流動層によるパス運転の場合、多孔質粒子の崩壊抑制は重要な操作要件となる。そこで、多孔質球一粒での機械的強度を測定するため、粒子径の異なるMn₃O₄多孔質球 (S-Mn₃O₄ : 3 μm、L-Mn₃O₄ : 10 μm) の単粒子圧縮強度試験を試みた。単粒子圧縮強度試験は平行に配置したカンチレバーにMn₃O₄多孔質球を挟み、下側のカンチレバーを徐々に持ち上げることで圧縮させ、圧縮荷重や粒子の変形量をSEMでその場観察することで行った (図3)。その結果、S-Mn₃O₄は圧縮荷重に対して横に変形可能であり、2段階の応力

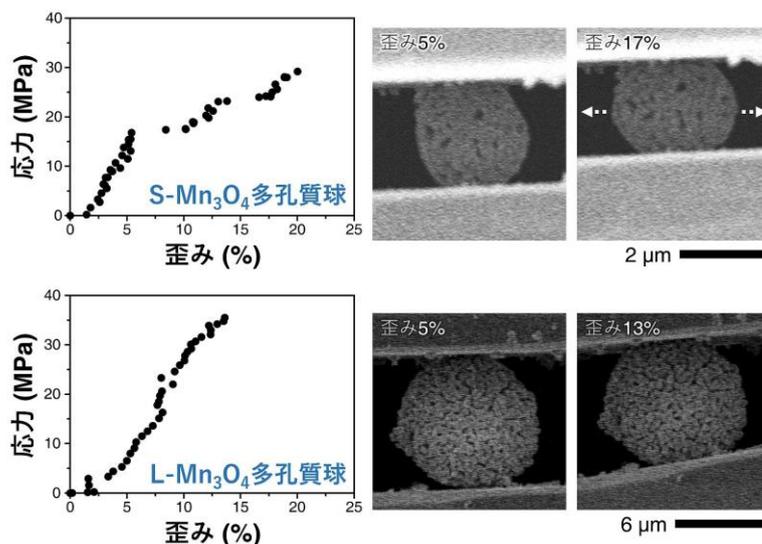


図3 粒子径の異なるMn₃O₄多孔質球の単粒子圧縮強度試験における応力ひずみ曲線とSEM像

歪み曲線を示した。一方、 $L\text{-Mn}_3\text{O}_4$ は変形性に乏しく、ほぼ直線性の応力歪み曲線を示して破断することが分かった。各多孔質球を構成する粒子壁の厚みは粒子径に因らず300 nmであった。そのため、粒子径による圧縮挙動の差異は粒子壁のネットワーク構造に起因すると考えられる。 $S\text{-Mn}_3\text{O}_4$ では粒子壁に加わる局所的な応力は内部細孔を利用して緩和可能であるが、 $L\text{-Mn}_3\text{O}_4$ では3次的に連結した粒子壁で局所応力を分散できず、破壊源となることで一気に破断するものと推察される。これらの結果から、比較的小さな Mn_3O_4 多孔質球の方が外部圧力の加わる流動層内での圧縮、あるいは内部細孔へのリチウム回収での膨張を緩和でき、流動層による連続式パス運転に対応できるものと期待される。

③ Mn_3O_4 多孔質球の微構造制御

リチウム回収効率の向上に資する Mn_3O_4 多孔質球を設計するため、球の表層に迷路状細孔を残した中空多孔質球の作製を試みた。 MnCO_3 からなる焼成前駆体試料を改質し、 MnO_2 中空粒子の水蒸気熱分解により Mn_3O_4 多孔質球の中空化に成功した(図4)。この粒子構造は水溶液から捕集した微粒子を内部で保持し、再び外へ脱離させないような仕組みであり、微粒子回収にとって効果的な多孔質構造と言える。また、改質条件の調整により壁厚の制御が可能であることも見出した。

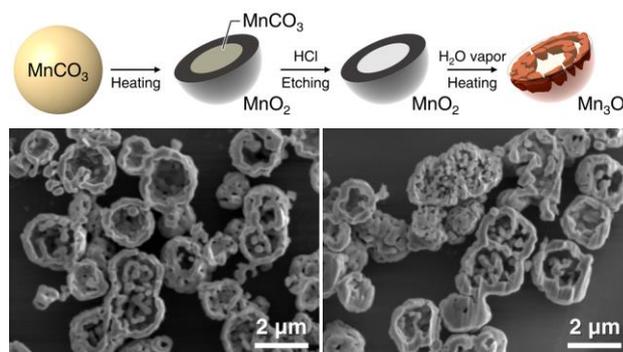


図4 中空 Mn_3O_4 多孔質球の作製と壁厚制御

④ 水蒸気加熱による迷路状多孔質化の他酸化物展開

水蒸気加熱による細孔形成機構に基づき他の酸化物材料への展開を図ったところ、マンガン酸化物以外の材料においても迷路状の細孔構造を有した多孔質球が合成できることを明らかにした。本材料の特性を活かすことで、資源回収用途以外に環境浄化、吸着分離等への応用が期待される。水蒸気雰囲気下での前駆体材料の熱分解反応や一次粒子の粒成長挙動を制御することで、特異な細孔構造を有する多孔質粒子が合成できる可能性を見出した。

5-2. MnCO_3 固化体から高次細孔構造を有する多孔体への蒸気変換

【研究成果概要】

流通ろ過方式でのリチウム回収に適用するため、球状 MnCO_3 粉体を固化させ、その固化体を多孔体に変換する2段階プロセスを検討した。その結果、水熱ホットプレス法により MnCO_3 固化体を作製し、密閉容器内での水熱蒸気処理による MnOOH 多孔体への変換に成功した。これらの成果は、主に査読付き論文(成果番号1)、口頭発表(成果番号5)等で公表するとともに、特許出願(成果番号14)に至った。

① 水熱ホットプレス法による MnCO_3 固化体の作製

水熱ホットプレス法は外部加圧と加熱による粒子界面での溶解-析出反応を駆動力とする低温焼結法であり、炭酸塩や水酸化物などの加熱により分解する材料の固化で用いられる。本研究課題においては、球状 MnCO_3 粉体の固化条件の確立を行った。

簡便な沈殿法により合成した粒子径約3 μm の球状 MnCO_3 粉体5 gに対し、所定量の純水を加えて混合することで湿潤粉体とした。内径20 mmのシリンダー内に湿潤粉体を入れ、PTFEパッキングを備えた上下ピストンで100 MPaまで加圧しながら外部ヒーターで加熱処理した(図5)。100 $^{\circ}\text{C}$ から160 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で加熱、2 h保持することで水熱ホットプレス処理した。 MnCO_3 乾燥粉体を加圧処理するだけでは固化せず、水熱ホットプレス処理することで MnCO_3 固化体を作製することができた。120 $^{\circ}\text{C}$ 、2 hの水熱ホットプレスで作製した MnCO_3 固化体のかさ密度を測定した結果、水添加量5 mass%での密度は2.1 g/cm^3 (相対密度57%)で、水添加量25 mass%まではほぼ一定であった。一方、水を添加しないホットプレス処理での密度は1.7 g/cm^3 (相対密度45%)で固化体強度は非常に脆く、水添加量が25 mass%を超えると試料はスラリー状態となり固化しなかった。

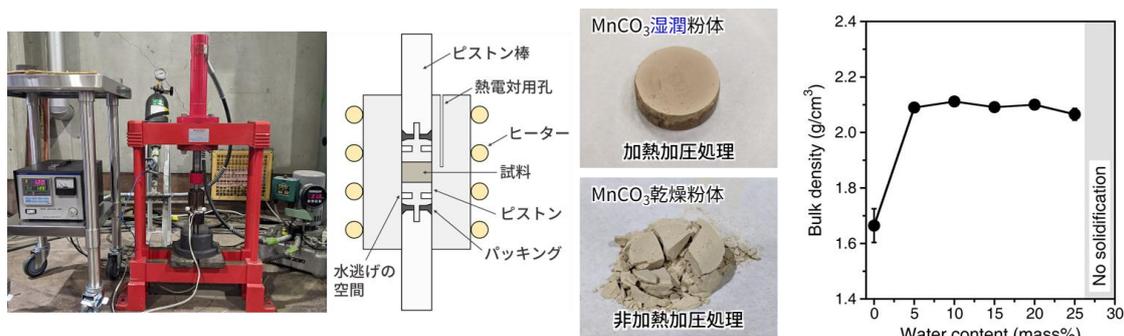


図5 水熱ホットプレス（外観写真および反応容器模式図）によるMnCO₃固化体の作製とかさ密度

得られたMnCO₃固化体内部のSEM観察から、MnCO₃の球状形態は維持された一方、水の添加により繊維状粒子が新たに生成していることが分かった（図6）。高分解能透過型電子顕微鏡（TEM）観察の結果、格子面間隔から繊維状粒子はMnOOHであることが示唆された。さらに、いくつかのナノ粒子においてはMn₃O₄に起因する格子像が確認され、XRD分析でもごく微量のMn₃O₄相が検出された。水熱ホットプレス処理の過程においてMnCO₃球状粒子を構成する一次粒子の表面は水と反応し、繊維状MnOOHを形成する水和反応が生じると推察されるが、生成したMnOOHは低結晶性のためXRD分析では検出されなかった。その後、MnOOHの脱水反応が進行し、繊維状粒子の崩壊によりナノ粒子状のMn₃O₄が生成すると考えられる。

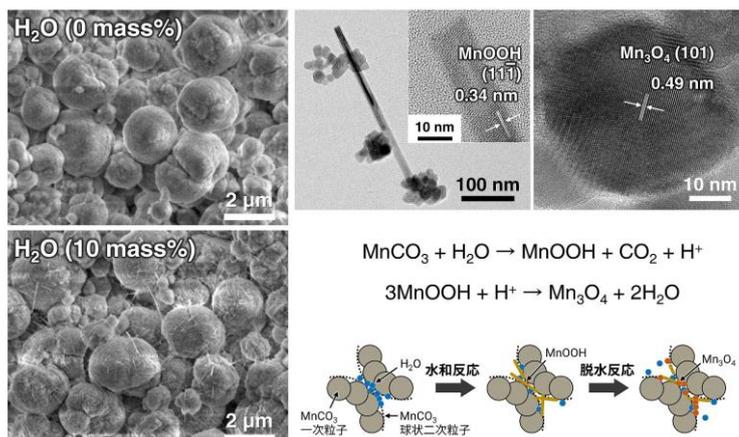


図6 MnCO₃固化体破断面のSEM像と生成粒子のTEM像、ならびに反応機構図

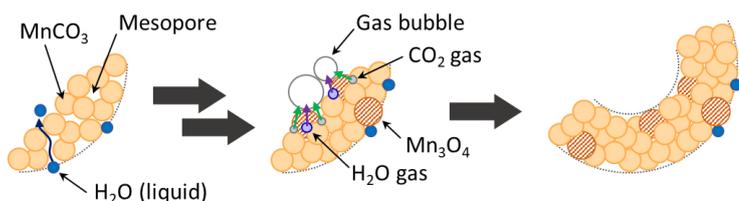
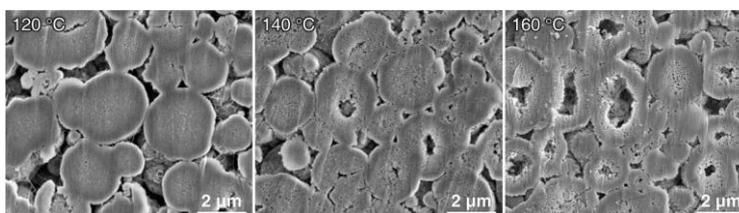


図7 MnCO₃固化体の球状粒子の中中空化と反応機構図

処理温度を増加させると繊維状粒子は消失し、Mn₃O₄とみられるナノ粒子の析出量が増加した。このとき、MnCO₃球内部が中空化することを見出した（図7）。MnCO₃粒子表面での水和—脱水反応に伴い脱炭酸化が生じ、粒子内部から表面への物質移動で中空化したものと推察される。今回、水熱ホットプレス法によるMnCO₃固化体の作製において繊維状粒子の形成や中空化を見出した。固化体の微構造制御に展開可能であり、さらには水熱蒸気処理による多孔体変換においても、その多孔体構造へ反映できる可能性がある。

② 水熱蒸気処理によるMnOOH多孔体への変換

MnCO₃固化体からの多孔体変換を行うにあたり、MnCO₃粉体（高純度化学製）を用いた水熱蒸気変換条件の検討を行った。φ15 mm×深さ15 mmの窪みを設けたPTFE製支持容器にMnCO₃粉体0.5 gを入れ、耐圧容器内に挿入した（図8）。その後、純水または過酸化水素水（5%または10% H₂O₂）5 mLをMnCO₃と直接触れないよう耐圧容器内に注いだ。容器を密閉した後、電気炉を用いて100 °Cから200 °C、30 minから6 hの水熱蒸気処理を行った。生成物のXRD分析の結果、MnCO₃からMnOOHへの酸化を伴う水和反応が純水よりもH₂O₂蒸気中で加速されることが分かった。200 °Cでの生成相の経時変化を調査したところ、5% H₂O₂蒸気中では処理時間6 hでほぼMnOOH相に変換された。MnCO₃からの変換過程において、Mn酸化数が2価、3価のMn₃O₄が副生

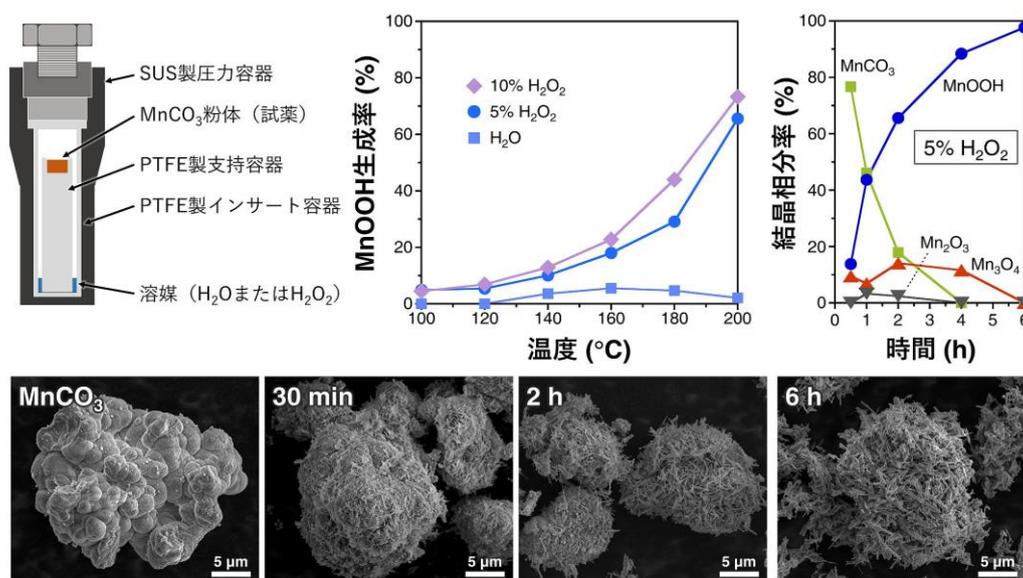


図8 水熱蒸気処理の概要図、蒸気種によるMnOOH生成率、5% H₂O₂蒸気処理での結晶相分率ならびに生成物のSEM像

成物相として生成するが、H₂O₂濃度が10%の場合、3価のMn₂O₃が主たる副生成物相として生成した。これは、H₂O₂濃度が高いため酸化力が強く、MnOOHの脱水反応まで進行したためと考えられる。また、水熱蒸気変換により粒子形状は針状あるいは棒状に変化した。このとき、元のMnCO₃凝集体としてのサイズは変換後のMnOOH凝集体でも維持された。この結果は、MnCO₃固化体内の各球状粒子がMnOOHに変換する際、球形を保つように針状あるいは棒状粒子が集合した構造を取る可能性を示唆する。

MnCO₃粉体での結果を基に、水熱ホットプレスにより作製したMnCO₃固化体の水熱蒸気処理を内容積250 cm³の大型の耐圧容器を用いて行った(図9)。200 °C、12 hの水熱蒸気処理を行ったところ、5% H₂O₂および10% H₂O₂蒸気中でMnOOHが単相で得られることが分かった。一方、純水を入れた場合はMnOOHの生成量は極めて少なく、H₂O₂濃度が20%以上ではマンガン酸化物相が副生成物相として検出された。5% H₂O₂および10% H₂O₂蒸気中で得られた固化体表面は、アスペクト比の異なる針状・棒状のMnOOH粒子が複雑に絡み合い、開気孔が形成されている様子が観察された。得られたMnOOH多孔体の内部構造を明らかにするため、集束イオンビーム(FIB)による試料加工と同時にSEM観察する三次元構造解析を実施した。その結果、MnOOH多孔体内部は、MnCO₃粉体での事前検討で観察された針状・棒状粒子が集合した球形状の集合体が比較的大きな粒子で取り囲まれながら配置していることが分かった。水銀ポロシメーターによる細孔径分布の評価が

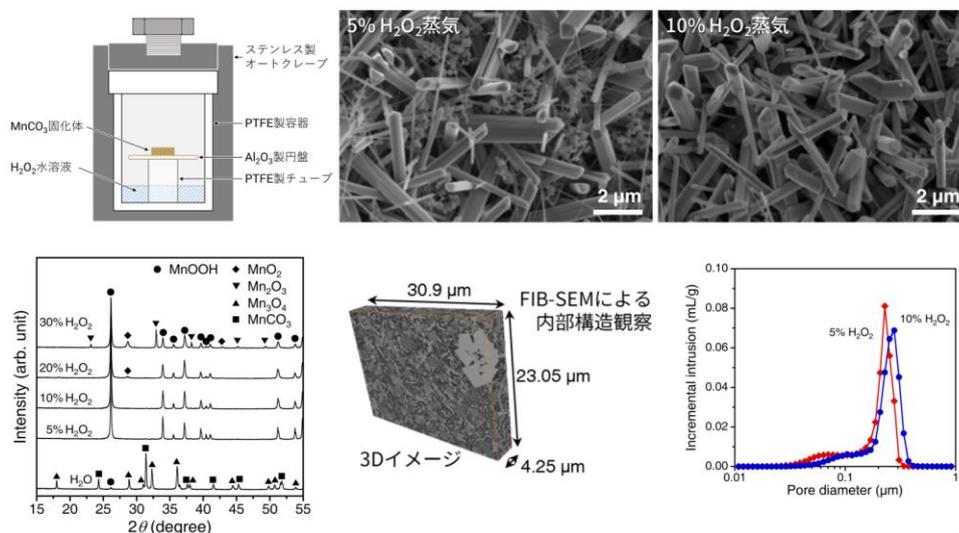


図9 水熱ホットプレス法で作製したMnCO₃固化体の水熱蒸気処理の概要図、処理物のXRDパターン、5%および10% H₂O₂蒸気処理後のMnOOH多孔体表面のSEM像、FIB-SEMによる三次元構造解析像、ならびに水銀ポロシメーターによる細孔径分布評価

ら、球形状の集合体に起因する0.1 μm以下の微小細孔と、比較的大きな針状・棒状粒子で取り囲まれた0.1 μmから0.4 μmの細孔の二峰性の細孔径分布を示した。水熱蒸気変換法により、高次細孔構造を有するMnOOH多孔体が合成できることを明らかにした。

5-3. 多孔体のリチウム回収効率の評価

【研究成果概要】

水蒸気熱分解法で作製したMn₃O₄多孔質球を用いたリチウム回収効率の評価、および水熱蒸気変換法で作製したMnOOH多孔体を用いた流通ろ過方式でのリチウム回収検討を行った。本研究課題でのリチウム回収は、リチウム含有水溶液から析出させたLi₂CO₃ナノ粒子の物理的捕集を基本原理とした。また、リチウム回収効率は多孔質球を含まないブランク試験との析出量比を基に算出した。その結果、Mn₃O₄多孔質球を添加することで回収効率は126%（ブランク試験よりLi₂CO₃が2~3割多く析出）となった。Mn₃O₄多孔質球を中空化した粒子において、Li₂CO₃ナノ粒子が挿入、結晶成長していることを実証した。一方、MnOOH多孔体を用いたリチウム回収検討では、多孔体内部までLi₂CO₃ナノ粒子が侵入、捕集されていることが示唆された。これらの成果は、主に口頭発表（成果番号12）等で公表し、現在論文を執筆中である。加えて、迷路状細孔でのナノ粒子の物理的捕集に関して、Mn₃O₄多孔質球によるカーボンナノ粒子での実証試験も行い、得られたMn₃O₄/C複合多孔体がリチウムイオン電池の高容量負極材料として利用できることも明らかにした。本成果は、主に査読付き論文（成果番号2）、口頭発表（成果番号6、9）等で公表した。

① Mn₃O₄多孔質球を用いたリチウム回収効率の評価

本研究課題を行うにあたり、リチウム含有水溶液からのLi₂CO₃ナノ粒子の析出手法について検討した。Li₂CO₃は室温下での水への溶解度が比較的高い（1.3 g/100 mL）反面、100 °Cの熱水下では溶解度は減少（0.7 g/100 mL）する。そこで、Li源として0.5 M LiNO₃水溶液、炭酸源として炭酸ナトリウム（Na₂CO₃）飽和水溶液を使用した熱水下でのLi₂CO₃の析出を検討した。しかし、Li₂CO₃が20 μm以上の粗大粒子として析出したこと、加熱攪拌による実験操作上の問題点等が課題として挙げられた。

水への溶解性やナノ粒子としてのLi₂CO₃析出の課題を解決するため、Luらの手法（Ind. Eng. Chem. Res., 53 (2014) 11015）を参考に、エタノール溶媒下でのCO₂ガスの吹き込みによる室温攪拌手法を検討した（図10）。本手法は、模擬リチウム溶液であるLiNO₃水溶液にNaOH水溶液を少量添加して塩基性とし、エタノール溶媒に加えてCO₂ガスを吹き込むことでLi₂CO₃を析出させる。主溶媒がエタノールであるためLi₂CO₃の溶解が抑制され、Li₂CO₃の結晶核の生成と成長も制御できるため、ナノ粒子として析出させることができた。さらに、CO₂ガスの吹き込み時に超音波分散処理を加えることで、Mn₃O₄多孔質球の分散や細孔内への溶液の浸入を促すこととした。ブランク試験においてLi₂CO₃ナノ粒子が析出し、攪拌時間の増大で結晶成長を確認した。

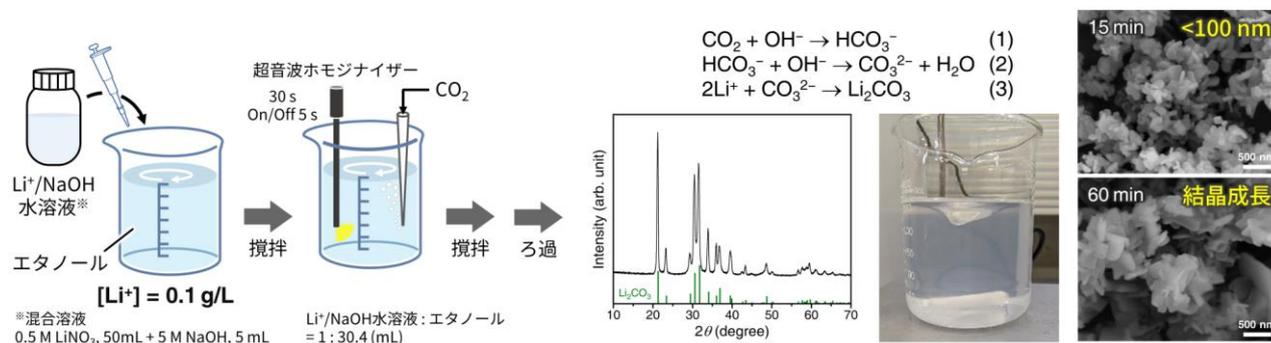


図10 CO₂ガスの吹き込みによるLi₂CO₃室温析出手法とブランク試験でのLi₂CO₃ナノ粒子のSEM像

次に、Mn₃O₄多孔質球またはMn₃O₄中実粒子をCO₂ガス吹き込み時に添加することで、Li₂CO₃ナノ粒子の析出と回収を試みた。ブランク試験でのLi₂CO₃析出量はろ過後の重量から算出した。Mn₃O₄添加時のLi₂CO₃析出・回収量については、ろ過後の混合物の一定量を酸で全て溶解させ、その溶液に含まれるリチウム濃度を液体電極プラズマ発光分光法によるポータブル元素分析計（マイクロエミッション製MH-6000A）を用いて定

量分析し、回収リチウムは全て Li_2CO_3 と仮定して推算した。なお、リチウム含有水溶液から Li_2CO_3 の析出、回収を同時に行う点、後述する凝集体として多孔体表面に引っ掛かって回収される点等から、現時点で多孔体の外部と内部で回収率を評価することが困難なため、本研究課題でのリチウム回収効率は次式の通り定義することで評価した。

$$\text{リチウム回収効率 (\%)} = \text{複合体中の}\text{Li}_2\text{CO}_3\text{量} / \text{ブランク試験の}\text{Li}_2\text{CO}_3\text{量} \times 100 \quad (\text{式1})$$

Mn_3O_4 を50 mg添加し、 Li_2CO_3 ナノ粒子の析出と回収を試みた(図11)。攪拌時間とともに Li_2CO_3 量は増加したが、特に初期の攪拌時間においては Mn_3O_4 添加で Li_2CO_3 量はブランク試験よりも増加した。攪拌時間30 minにおいて、 Mn_3O_4 多孔質球の添加で126%の回収効率、中実粒子で108%の回収効率を示した。これは、 Mn_3O_4 多孔質球の添加によりブランク試験よりも Li_2CO_3 が2~3割多く析出していることを意味している。この理由として、 Mn_3O_4 共存下において Li_2CO_3 の結晶核生成が誘発され、特に表面積が拡張された多孔質球で不均一核生成が生じたものと考えられる。一方、初期リチウム濃度から計算される Li_2CO_3 析出理論値は33.6 mgで、攪拌時間60 minでの析出・回収量は17.8 mg(ブランク試験)である。リチウム回収後の $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体は焼成によりLIB正極(LiMn_2O_4 を想定)への変換を目指しているため、 Mn_3O_4 添加量と Li_2CO_3 析出・回収量には適切な条件が存在する。複合体の焼成による LiMn_2O_4 の合成において、50 mgの Mn_3O_4 に対し必要な Li_2CO_3 は12.1 mgである。 Mn_3O_4 多孔質球添加では、攪拌時間30 minにおいて必要十分量を達成していることが分かった。

攪拌時間30 minで得られた $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体を評価したところ、XRD分析から Li_2CO_3 の結晶相が確認でき、 Mn_3O_4 多孔質球表面での Li_2CO_3 ナノ粒子の析出や凝集粒子の保持が観察された(図12)。また、粒子の断面観察から Li_2CO_3 ナノ粒子が Mn_3O_4 の開気孔へ侵入する様子が確認できた。一方、 Mn_3O_4 中実粒子では表面での析出と堆積が確認された。

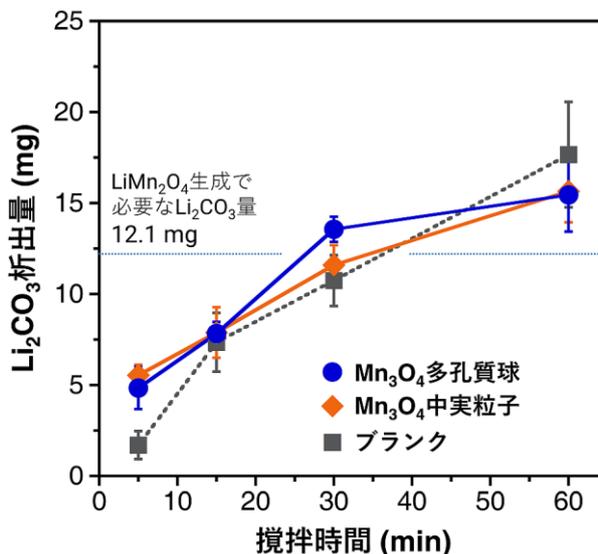


図11 Mn_3O_4 を50 mg添加したときの Li_2CO_3 析出量

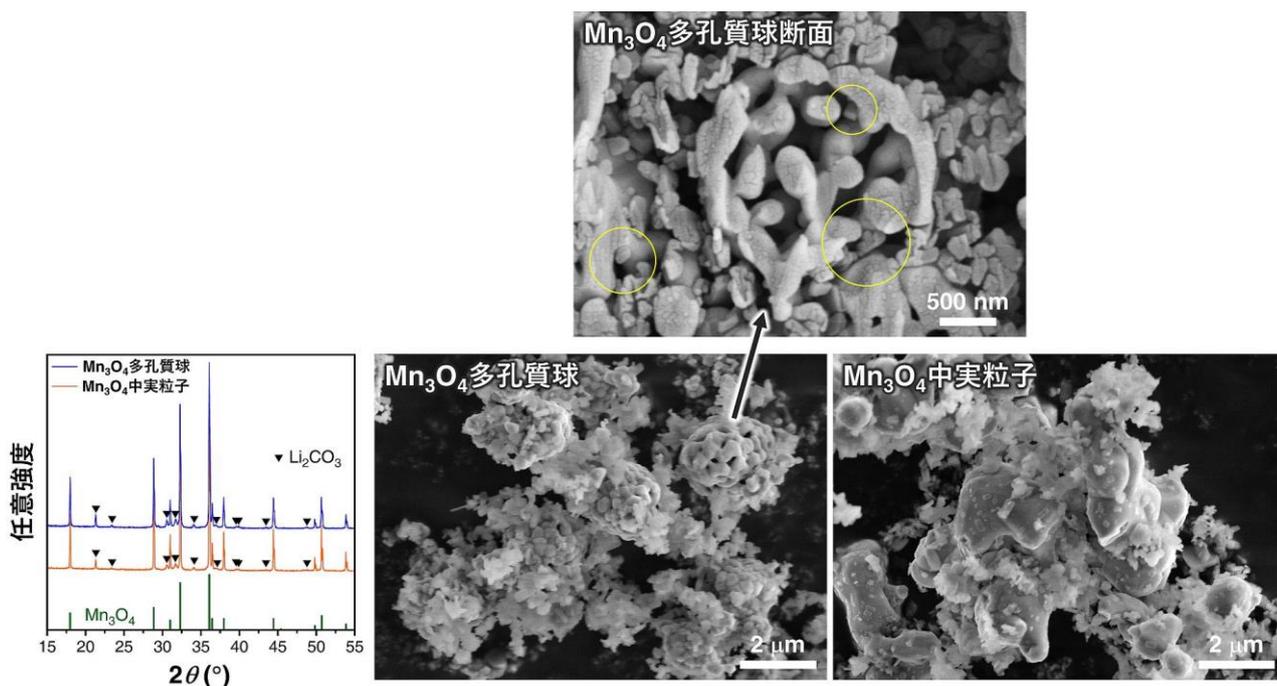


図12 添加量50 mg、攪拌時間30 minで得られた $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体のXRDパターンとSEM像

Mn₃O₄多孔質球内部へのLi₂CO₃ナノ粒子の挿入をより明確に実証するため、多孔質球を中空化した粒子を用いてリチウム回収試験を実施した。攪拌時間5 minで多孔質球内にLi₂CO₃ナノ粒子が存在し、攪拌時間を30 minとすることで結晶成長が促され、板状のLi₂CO₃ナノ粒子へと成長している様子が確認できた(図13)。

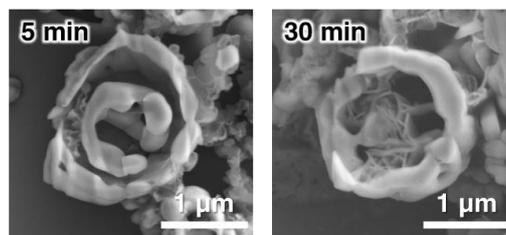


図13 中空Mn₃O₄多孔質球でのLi₂CO₃ナノ粒子捕集の実証

Mn₃O₄添加量と攪拌時間に対するLi₂CO₃析出量を調査した(図14)。多孔質球および中実粒子とも、攪拌時間の増大でLi₂CO₃の析出量は増加し、同一攪拌時間であれば添加量による析出量の違いは小さいことが分かった。これは、水溶液中のリチウム濃度に対して適量のMn₃O₄を添加すれば攪拌時間で析出量を制御できることを示唆している。そこで、Mn₃O₄添加量とLiMn₂O₄合成に必要なLi₂CO₃との関係で比較すると、Mn₃O₄ 20 mg添加した場合の攪拌時間は5 minで十分であり、50 mg添加した場合は30 minの攪拌時間を必要とする。一方、100 mg添加すると60 min処理しても必要量のLi₂CO₃は析出・回収できないことが分かった。添加量や処理時間に対するLi₂CO₃析出量に関する本検討結果より、多孔体を用いたリチウム回収手法はバッチ式ではなく連続式パス運転が有効と考えられる(図15)。

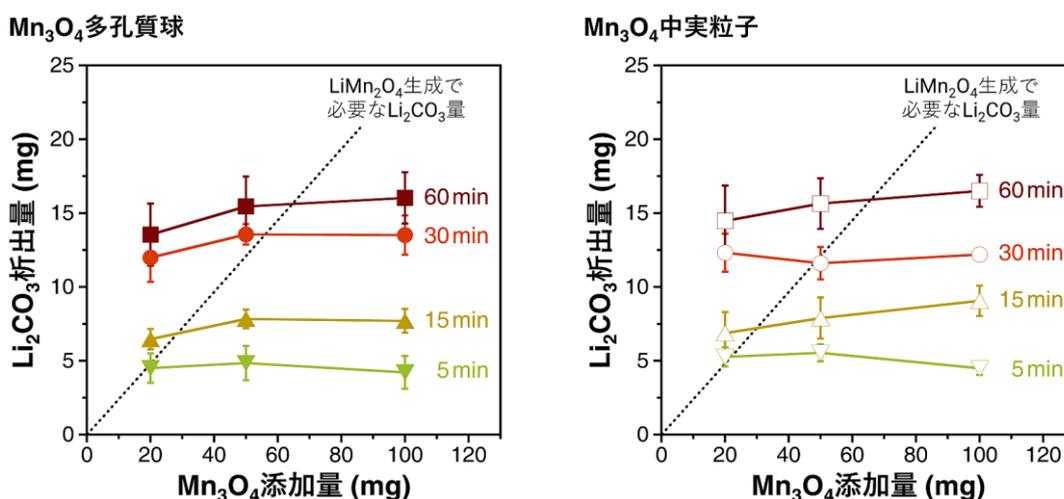


図14 Mn₃O₄添加量と攪拌時間に対するLi₂CO₃析出量

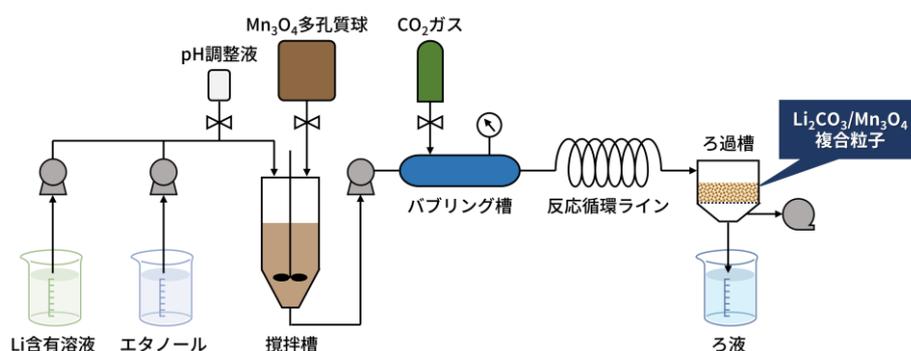


図15 想定される連続式パス運転によるリチウム回収フローの提案図

② MnOOH多孔体を用いた流通ろ過方式でのリチウム回収検討

外筒内でMnOOH多孔体(φ20 mm×厚さ1.5 mm)の上下をOリングで挟み込み、内筒を押し込むことで密着させた簡便な減圧ろ過試験器を作製した(図16)。CO₂ガスの吹き込みで合成したLi₂CO₃ナノ粒子分散液を注いでろ過させたところ、MnOOH多孔体表面でLi₂CO₃ナノ粒子が堆積した。多孔体断面の元素分析の結果、Li₂CO₃に起因するCが内部においても均質に分布した。Li₂CO₃ナノ粒子分散液の調製時間(攪拌時間)が5 minのとき、平均ろ過速度は1.7 mL/minでLi₂CO₃回収量(多孔体の重量増加量)は約14 mgであった。この回収量

は、ろ過に要した時間から推定されるブランクでの予想析出量よりも大きな値であった。一方、調製時間15 minの Li_2CO_3 ナノ粒子分散液を用いたとき、平均ろ過速度が0.9 mL/minに低下した。分散液内では Li_2CO_3 ナノ粒子の結晶成長が進行するため、効率的なリチウム回収においては Li_2CO_3 の粒子径が小さな状態で短時間ろ過させる必要がある。

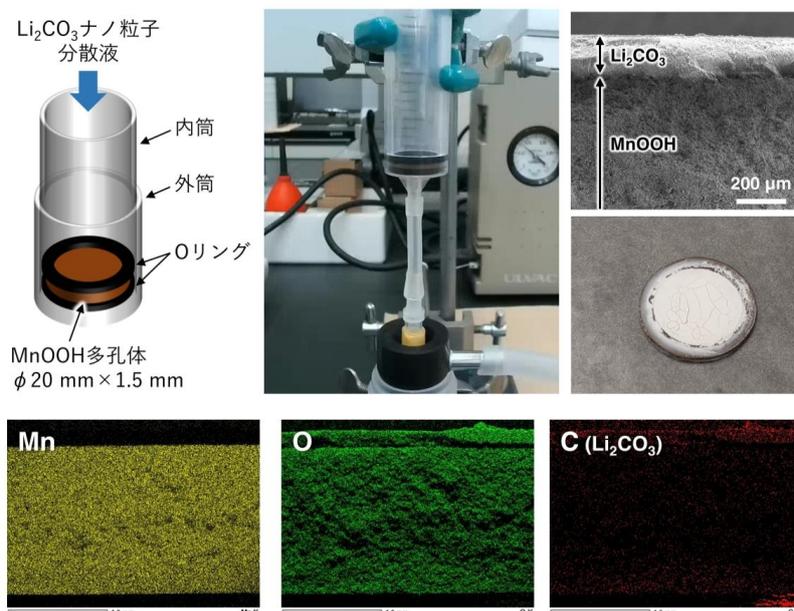


図16 MnOOH多孔体を用いた流通ろ過方式での Li_2CO_3 ナノ粒子の捕集

③ カーボンナノ粒子を用いた Mn_3O_4 多孔質球の粒子捕集の実証

Mn_3O_4 多孔質球を用いた水溶液からのナノ粒子捕集をさらに実証するため、有機溶媒に分散させたカーボンナノ粒子（平均粒子径35 nm）での捕集試験を行った。超音波分散させたカーボン分散液に Mn_3O_4 多孔質球を添加し、1 h 攪拌処理した。一定量の Mn_3O_4 多孔質球に対して、分散液中のカーボン量が少ない場合は全量捕集されたが、カーボン量の増加により保持量は飽和した（図17）。しかし、溶液内に多量に存在した場合、保持量は増加に転じた。得られた $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ 複合体のSEM観察より、 Mn_3O_4 多孔質球内部にカーボンナノ粒子が捕集されている様子が観察された。水銀ポロシメーターにより見積もられた Mn_3O_4 多孔質球の細孔径は約400

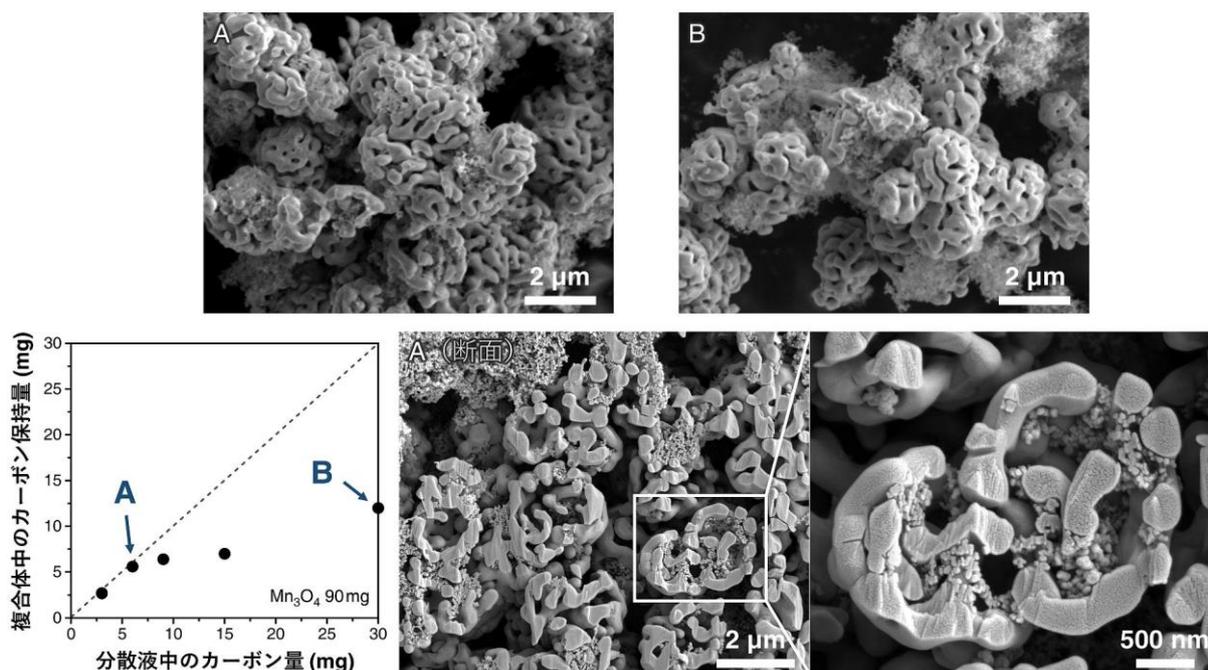


図17 Mn_3O_4 多孔質球でのカーボンナノ粒子捕集の実証

nmであり、平均粒子径35 nmのカーボンナノ粒子は十分侵入可能であった。一方、保持量が増加に転じた過剰量のカーボン分散液中では、細孔内に捕集されなかったカーボンナノ粒子が Mn_3O_4 多孔質球の表面で凝集体を形成することが分かった。これは、 Li_2CO_3 での結果と類似する。 Mn_3O_4 多孔質球の開気孔はナノ粒子の捕集だけでなく、凝集粒子を引っ掛けて保持する働きがあることが示唆された。以上の結果より、 Mn_3O_4 多孔質球は溶液からのナノ粒子捕集に適用可能であり、100 nm以下のナノ粒子であれば十分細孔内に侵入可能であることが分かった。

Mn_3O_4 は高容量LIB負極（理論容量937 mAh/g）として期待されているが、一般的な炭素系負極材料とは異なるリチウム挿入脱離反応による著しい体積変化が課題である。また、電子伝導性に乏しいという欠点がある。今回作製した Mn_3O_4/C 複合粒子は体積変化の緩和が期待される多孔質構造を持ち、電子伝導性に優れたカーボンナノ粒子と複合化されていることから負極特性の向上が期待される。そこで、 Mn_3O_4/C 複合粒子を用いたLIB負極特性評価を行った（図18）。 Mn_3O_4 負極は初回放電容量873 mAh/gを示したが、50サイクル後の放電容量維持率は19%まで低下した。一方、カーボン添加量33 mass%（図17中の試料B）での Mn_3O_4/C 複合負極では初回放電容量787 mAh/g、放電容量維持率86%を発揮した。複合化により、 Mn_3O_4 負極特性が向上することを明らかにした。

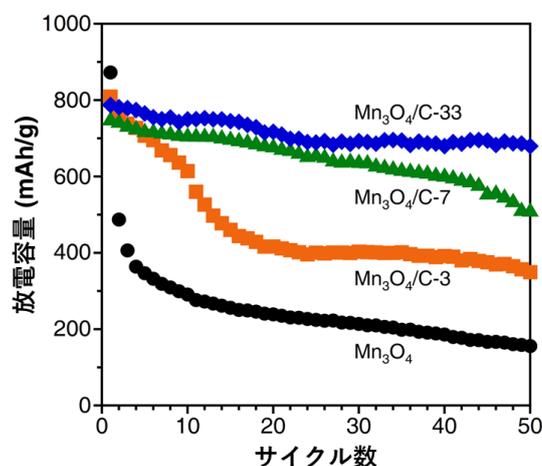


図18 Mn_3O_4/C 複合負極のサイクル特性

5-4. リチウム/酸化物多孔体の焼成によるLIB正極への変換とその電池特性評価

【研究成果概要】

リチウム回収で得られた Li_2CO_3/Mn_3O_4 複合体の焼成による $LiMn_2O_4$ 正極への変換とその正極特性評価を行った。500 °C焼成で $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ スピネル相が生成し、多孔質形状が維持されたものの、焼成温度を800 °Cに増加させると粒子の焼結が進行した。負極にLi金属を用いたコインセルを組み立てて正極特性を評価した結果、放電容量は小さいながらも200サイクルにおいて安定した充放電挙動を示した。800 °C焼成正極では高速充放電にも対応した。 $Li_2CO_3/MnOOH$ 多孔体を用いた正極変換においては、多孔体表面の棒状粒子の形状は維持されてスピネル相が生成したものの、リチウムと未反応部分では Mn_2O_3 が主成分となった。正極多孔体の作製可能性が示唆されたが、表面から内部まで均質な物質変換が課題として見出された。さらに、多孔体の全固体電池応用を見据え、研究代表者が既に合成に成功している固体電解質ナノ粒子の分散液 (RSC Adv., 2021) と $MnOOH$ 多孔体との複合化を検討し、固体電解質の均質分散や形状保持を確認した。これらの成果は、主に口頭発表（成果番号12）等で公表し、現在論文を執筆中である。

① $LiMn_2O_4$ 正極への変換とその正極特性評価

Li_2CO_3/Mn_3O_4 複合体の焼成による $LiMn_2O_4$ 正極への変換を検討するため、必要量の Li_2CO_3 が析出、回収された Mn_3O_4 添加量50 mg、攪拌時間30 minの条件で得られた複合体を用いた。まず、 Mn_3O_4 多孔質球および中実粒子の各複合体の熱分析を行った（図19）。昇温過程において Li_2CO_3 の熱分解による重量減少と Mn_3O_4 の酸化による重量増加が生じる。 Mn_3O_4 多孔質球からなる複合体では約545 °Cで $LiMn_2O_4$ の生成反応が完了し、重量減少率としては5.6%であった。 Mn_3O_4 中実粒子からなる複合体では反応完了温度が610 °Cと高温側にシフトした。多孔質球からなる複合体では物質の接触点増加が予想され、固相反応が進行しやすく $LiMn_2O_4$ 生成反応が低温化したと推定される。一方、 Li_2CO_3/Mn_3O_4 複合体から $LiMn_2O_4$ が生成する反応は計算上4.6%の重量減少となる。両複合体

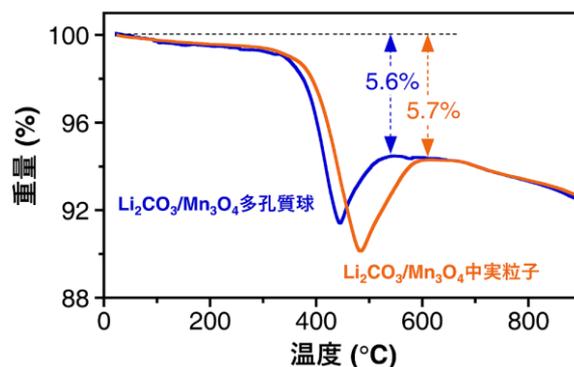


図19 Li_2CO_3/Mn_3O_4 複合体の熱重量変化

ともやや重量減少率が大きいこと、リチウム過剰試料であることが示唆された。また、高温域ではさらに重量減となっていることから、過剰リチウムと LiMn_2O_4 との反応による Li_2MnO_3 の生成が推察された。

各 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体の焼成を大気中で 500°C から 800°C 、2h行った(図20)。その結果、両複合体ともスピネル型の $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 相と層状岩塩型の Li_2MnO_3 相が生成し、複合正極粒子が得られた。特に高温焼成で Li_2MnO_3 相の回折ピーク強度が増加しており、熱分析の結果とも一致した。 500°C で得られた生成物を観察すると、どちらも板状粒子が被覆された粒子形状であることが分かった。 Mn_3O_4 多孔質球の複合体から変換された正極粒子内部は多孔質形状が維持されており、その内部においても板状粒子が生成した。これは、 Mn_3O_4 多孔質球内部で Li_2CO_3 ナノ粒子が捕集されたことを示している。 Mn_3O_4 多孔質球を用いることによって、粒子の表面および内部において微構造発達した複合正極粒子が得られることが分かった。一方、 800°C 焼成で得られた生成物は焼結が進行していた。

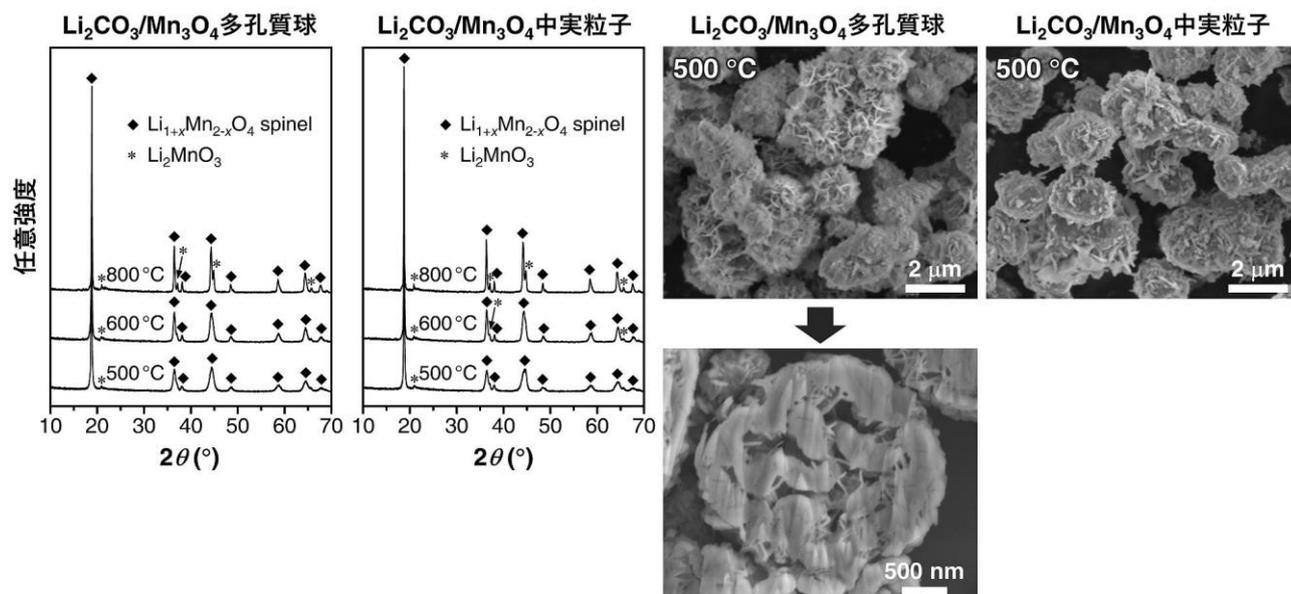


図20 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体の焼成で得られた生成物のXRDパターンとSEM像

500°C および 800°C 焼成で得られた試料は導電助剤のカーボンブラック、バインダーのポリフッ化ビニリデンとともにN-メチルピロリドン中で混合し、正極ペーストをアルミ箔に塗布、乾燥、円形に打ち抜くことで正極とした。Arで満たされたグローブボックス内で、負極にLi金属、電解液に1 M LiPF_6 有機溶媒を用いてCR2032型のコインセルを組み立てた。充放電試験はカットオフ電圧3.0–4.3 V、掃引電流0.15 A/gで行った(図21)。両正極とも LiMn_2O_4 スピネルに起因する4.1 V付近の平坦電位を示し、200サイクルの繰り返し充放電試験にも安定した放電容量を示した。しかし、放電容量は 500°C 正極で約35 mAh/g、 800°C 正極で55 mAh/gと LiMn_2O_4 の理論容量(148 mAh/g)と比べると非常に低い容量であった。この原因として化学組成の不均一性、不十分な結晶性、電解液の浸透性などが挙げられる。また、充放電時の掃引電流を段階的に変化させるレート試験においては、 800°C 正極で高速充放電にも追従できることが分かった。

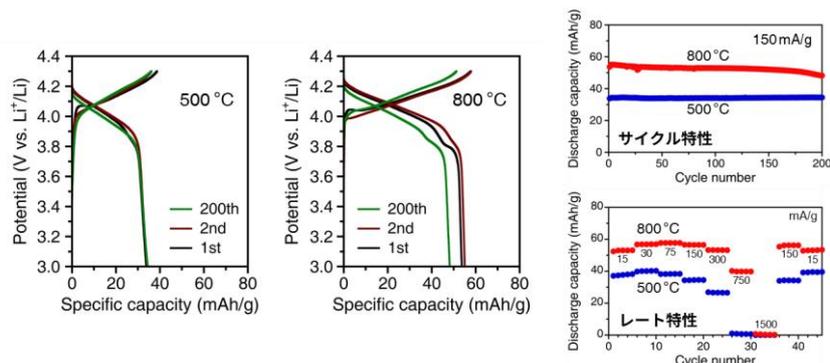


図21 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 複合体の焼成で得られた正極の充放電曲線、サイクル特性、およびレート特性

② Li₂CO₃/MnOOH多孔体を用いた正極変換

Li₂CO₃/MnOOH多孔体を600℃で加熱したところ、多孔体表面の棒状粒子の形は維持され、その粒子表面に板状粒子が新たに形成した(図22)。多孔質構造が保持されていたが、XRD分析の結果、化学組成の定まっていないスピネル型のマンガン酸リチウムであることが分かった。また、Li₂CO₃の堆積量が少ない多孔体の縁部分では主にMn₂O₃が生成した。リチウム回収後に正極多孔体へ変換する場合、表面から内部まで化学組成の均一化が求められるため、リチウム回収手法を含めて、均質な物質変換プロセスを構築する必要がある。

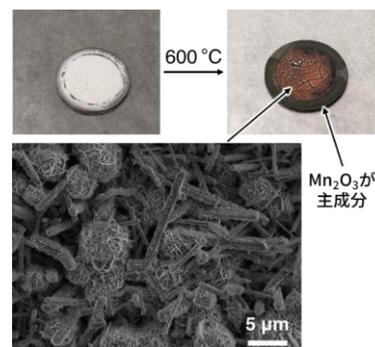


図22 Li₂CO₃/MnOOHの正極変換

③ 多孔体の全固体電池応用への検討

正極多孔体の利点として固体電解質ナノ粒子との複合化が容易であり、全固体電池の複合電極ペレットとして利用できる可能性がある。そこで本研究課題ではその初期検討として、固体電解質ナノ粒子分散液を用いた流通ろ過方式でのMnOOH多孔体との複合化を行った。複合化後に800℃で焼成しても棒状の粒子形態は維持されており、固体電解質に起因するTiやPが多孔体内部で均質に検出された。上述した正極多孔体が合成できれば、全固体電池の複合電極ペレットへの応用も期待される。

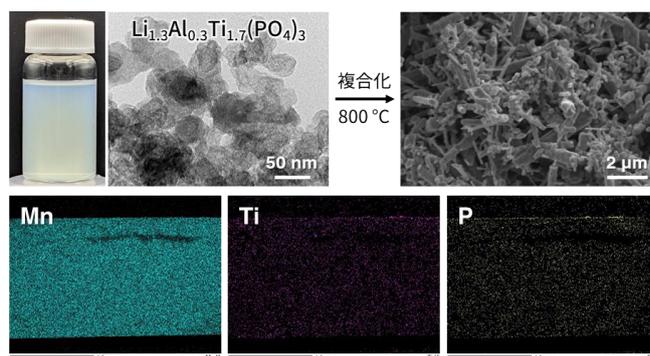


図23 固体電解質ナノ粒子とMnOOH多孔体との複合化

6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献

(1) 研究目標の達成状況

本研究課題の全体目標で設定したリチウム回収効率80%以上において、ブランク試験との析出量比との定義の基ではリチウム含有水溶液からのLi₂CO₃析出量がブランク値を超える値(126%)を示し、目標を達成した(図11)。Mn₃O₄多孔質球添加によりLi₂CO₃の不均質核生成を促し、析出・回収に効果的な役割を示したと言える。また、細孔構造内へのLi₂CO₃ナノ粒子の物理的捕集は、特に中空多孔質粒子を用いることで可視化された(図13)。各研究項目で独自に設定したチェックポイントを着実に達成し、研究展開を図ることができた。各研究項目での達成状況を自己評価すると、水蒸気熱分解による迷路状多孔質球の形成機構解明や単粒子での圧縮強度評価(成果番号3)、水熱ホットプレス法による固化体内部での微構造制御(成果番号1)、水熱蒸気処理によるMnOOH多孔体への変換(成果番号14)、カーボンナノ粒子捕集と高容量LIB負極応用(成果番号2)など、新たな科学的知見の発見や材料展開が実施できたことから、目標を上回る成果をあげたと結論付けられる。

【研究の効率性向上に資する取り組み状況】

本研究期間の最終年度(2023年度)には所属部署内での異動が2度あり、それらの前後に実験室の移転を余儀なくされたものの、本研究課題の遂行にあたっては当時の所属研究室学生および派遣研究員の協力(成果番号2、6、9、23)に加え、学内研究者との連携(成果番号3、8、13、19)により進めることができた。

本研究課題では、多孔体を用いたリチウム回収の基礎研究が主たる開発内容であったものの、実際のリチウム含有処理溶液を使用した検討も必要であることから、研究開始当初からLIBリサイクルを推進する企業との連携を積極的に進めた。2021年12月にNDAを締結した後、実処理液の提供を受けてLi₂CO₃の析出、回収に関する検討を行った。実処理液中の共存イオン種による影響が大きく、基礎研究で実施した析出、回収プロセスをそのまま適用することは困難であったが、課題点を明確化することができた。

一方、費用対効果を考慮した研究開発の進め方として、ポータブル元素分析計を用いたリチウム濃度評価

を初年度は機器レンタルで実施したが、試料の調製工程に比べて測定時間が極めて短いこと、レンタル時の輸送上のトラブル軽減から、次年度以降は調製済み試料を持ち込んでの受託分析とすることで短期集中的に評価を行うこととした。これにより、機器レンタル費用を抑えるだけでなく、機器開発者との有用資源回収におけるインライン分析の現状や可能性についてヒアリングおよび議論することができた。

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「廃棄二次電池からのリチウム循環利用を促す酸化物多孔体の開発」

全体目標	全体の達成状況
低環境負荷な水蒸気プロセスを用い、水溶液からの高効率なリチウム回収（回収効率80%以上）を実現する酸化物多孔体を開発するとともに、リチウム/酸化物複合多孔体からリチウムイオン二次電池用正極部材への循環利用を実現する。	リチウム回収効率をブランク試験との析出量比と定義し、 Mn_3O_4 多孔質球添加でリチウム含有水溶液からの Li_2CO_3 析出量がブランク値を超える値（126%）を示し、目標を達成した（図11）。水蒸気熱分解による迷路状多孔質球の形成機構解明や単粒子での圧縮強度評価（成果番号3）、水熱ホットプレス法による固化体内部での微構造制御（成果番号1）、水熱蒸気処理による $MnOOH$ 多孔体への変換（成果番号14）を通じ、低環境負荷な水蒸気プロセスを駆使した酸化物多孔体の作製に成功した。リチウム/酸化物複合多孔体の焼成でリチウムイオン二次電池の正極部材へ変換し、サイクル安定性を示す正極粒子が作製できた（図21）。加えて、本研究課題の知見を活かし、カーボンナノ粒子捕集と高容量リチウムイオン二次電池用負極への応用（成果番号2）につなげるなど、新たな科学的知見の発見や材料展開が図れた。

<【サブテーマ1】達成状況>・・・・・・・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「廃棄二次電池からのリチウム循環利用を促す酸化物多孔体の開発」

サブテーマ1目標	サブテーマ1の達成状況
全体目標と同様	全体目標と同様

(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

<得られた研究成果の学術的意義>

本研究課題を通して、水蒸気プロセスを駆使した多孔体の合成は固体表面での水蒸気作用に着目した低環境負荷合成プロセスであり、研究代表の独自技術である。水蒸気熱分解により自発的に迷路状の多孔質構造が形成される点や、水熱蒸気処理による物質変換で一次元方向に結晶成長した粒子で高次細孔構造が形成される点は学術的にも興味深く、その新規性は特筆すべき点である。また、このようにして得られる特異な細孔構造を水溶液からのナノ粒子捕集に活用し、資源回収や資源循環へと展開する試みは独創性があるものと考える。本研究課題により、多孔体と Li_2CO_3 との複合化によるリチウム回収およびLIB正極への再利用性を実証したことは、従来の溶媒抽出法における Li_2CO_3 単独での回収プロセスへ組み込むことができるため、廃棄LIBからの資源循環を加速させる点で先導性を有する。加えて、本研究課題を推進する中で得られた知見や課題点を基に、連続式パス運転フローでのリチウム回収プロセスを提案したことで、資源回収や資源循環への多孔体の可能性が拡がり、更なる発展性が期待される。

<環境政策等への貢献に関する成果>

本研究課題は多孔体を用いたリチウム回収の基礎研究が主たる開発内容ではあったが、得られた知見を基に、将来的な廃棄LIBからのリチウム回収を効率的に行うための連続式パス運転フローを提案した（図15）。

MnOOH多孔体での流通ろ過方式での課題点から、 Li_2CO_3 ナノ粒子の結晶成長を抑制しつつ、短時間で回収する処理フロー開発に貢献できるものとする。

LIBリサイクルを推進する企業へのヒアリングの中で、廃棄LIBから回収されるマンガン化合物（炭酸塩や酸化物）はニッケルやコバルト、リチウムと比較して資源価値が低いため、資源リサイクルの循環からは現在外れているとの課題が挙げられた。今回、本研究課題において種々のマンガン化合物から水蒸気熱分解で多孔質化させることに成功したことから、回収マンガン化合物の付加価値を高めて有用資源化できる可能性を見出した。

本研究課題のコンセプトである特異な細孔構造を有する多孔体を用いた資源回収は環境政策に幅広く展開可能であると考えられることから、日刊工業新聞にて掲載された所属研究室の紹介記事に本研究概要を含めることで、広く購読者へのPRを行った（日刊工業新聞、2023年12月21日『新たな価値創造に向けて！溶接・接合技術』）。また、将来的な資源回収の重要性に鑑み、査読付き論文（成果番号1から3）は全てフルオープンアクセス化した。

7. 研究成果の発表状況

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	3
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	1
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	0
口頭発表（学会等・査読なし）：	9
知的財産権：	1
「国民との科学・技術対話」の実施：	4
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	1
その他の成果発表：	4

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
1	Takahiro Kozawa, Microstructural development of MnCO ₃ microsphere compacts through hydrothermal hot-pressing, <i>Journal of the European Ceramic Society</i> , 2022 , <i>42</i> , 1530-1536. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.022
2	Takahiro Kozawa, Fumiya Kitabayashi, Kayo Fukuyama, Makio Naito, Carbon nanoparticle-entrapped macroporous Mn ₃ O ₄ microsphere anodes with improved cycling stability for Li-ion batteries, <i>Scientific Reports</i> , 2022 , <i>12</i> , 11992. https://doi.org/10.1038/s41598-022-16383-0
3	Takahiro Kozawa, Yuexuan Li, Kaori Hirahara, Formation mechanism of maze-like open macropores in Mn ₃ O ₄ microspheres by heating in water vapor and their single-particle compressive behavior, <i>Advanced Powder Technology</i> , 2022 , <i>33</i> , 103844. https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103844

<査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）>
特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】のその他誌上発表（査読なし）
4	小澤隆弘、水蒸気固相反応プロセスによる粒子合成、セラミックス、 2021 、56、526-530.

(3) 口頭発表

<口頭発表（国際学会等・査読付き）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
	特に記載すべき事項はない。

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（学会等・査読なし）
5	小澤隆弘、水熱ホットプレスによる炭酸マンガンの微構造変化、無機マテリアル学会第143回学術講演会、オンライン（2021年11月10-11日）
6	小澤隆弘、北林史弥、福山香代、内藤牧男、多孔質 Mn_3O_4/C 複合粒子によるコンバージョン型リチウムイオン二次電池負極のサイクル性能向上、日本セラミックス協会2022年年会、オンライン（2022年3月10-12日）
7	小澤隆弘、水蒸気固相反応プロセスによる粒子合成への展開、電子セラミック・プロセス研究会第188回研究会、オンライン（2022年8月29日）
8	小澤隆弘、Li Yuexuan、平原佳織、水蒸気熱分解法による多孔質酸化マンガンの形成過程とその単粒子解析、日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム、徳島（2022年9月14-16日）
9	Takahiro Kozawa, Fumiya Kitabayashi, Kayo Fukuyama, Makio Naito, Template-free preparation of macroporous Mn_3O_4 and its application as anodes for Li-ion batteries, The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022), Yamanashi, Japan（2022年11月15-18日）
10	小澤隆弘、微構造制御された機能性粒子の開発とエネルギー分野への応用、第141回マイクロ接合研究委員会、東京（2023年5月12日）
11	小澤隆弘、固相反応法による機能性微粒子の合成(水蒸気導入下での事例を含め)、ビルドアップ(ボトムアップ法)による(ナノ)粒子の合成、高効率化、その応用展開、オンライン（2023年6月20日）
12	小澤隆弘、多孔質球を用いた炭酸リチウムナノ粒子の捕集とリチウムイオン電池用正極合成への応用、日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム、京都（2023年9月6-8日）
13	Takahiro Kozawa, Yuexuan Li, Kaori Hirahara, Formation mechanism of maze-like open macropores in Mn_3O_4 microspheres by heating in water vapor and their single-particle compressive behavior, 2023年度粉体工学会秋期研究発表会APT賞受賞講演、大阪（2023年10月10-11日）

(4) 知的財産権

成果 番号	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号	出願 年月日
14	小澤隆弘	国立大学法人大阪大学	金属オキシ水酸化物の凝集体および金属オキシ水酸化物の製造方法	特願2023-166399	2023年9月27日

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	実施年度	【サブテーマ1】の実施状況
15	2021	大阪大学接合科学研究所第18回産学連携シンポジウム（主催：大阪大学接合科学研究所、大阪商工会議所、一般社団法人生産技術振興協会、2021年7月2日、オンライン、聴講者約200名）にて、「得意反応場を駆使した機能性微粒子の作製とその応用」のタイトルで成果紹介
16	2021	国際粉体工業展大阪2021併催イベント「APPIE産学官連携フェア2021 シーズとニーズのマッチングー粉の技術ー」（主催：一般社団法人日本粉体工業技術協会、2021年10月14日、インテックス大阪国際会議ホール、参加者約100名）にて、「逃がさない穴で資源リサイクルに挑戦」のタイトルで成果紹介
17	2023	国際粉体工業展大阪2023併催イベント「APPIE産学官連携フェア2023 PX(Powder-technology Transformation)のためのシーズ見本市」（主催：一般社団法人日本粉体工業技術協会、2023年10月12日、インテックス大阪国際会議ホール、参加者約130名）にて、「一度入ると出られない!?仕掛け粒子、使えます」のタイトルで成果紹介
18	2024	（発表決定）大阪大学接合科学研究所第21回産学連携シンポジウム／第3回出島コンソーシアム（主催：大阪大学接合科学研究所、2024年5月30日、大阪大学中之島センター佐治敬三メモリアルホール）にて、「水との相界面を反応場とする微粒子合成と材料創出」のタイトルで成果紹介予定

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

(7) 研究成果による受賞

成果番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
19	第21回（2022年度）APT Distinguished Paper Award

(8) その他の成果発表

成果番号	【サブテーマ1】のその他の成果発表
20	小澤隆弘、水蒸気加熱環境下での粒子間接合とその応用、接合科学共同利用・共同研究拠点先導的重点課題「特異な構造を内包したマイクロ接合部の高機能・高信頼化に関する研究」第1回勉強会、大阪（2023年3月6日）
21	小澤隆弘、資源循環ナノ粒子回収に適用可能なマクロ多孔体の開発、実装フェスタ関西2023、大阪（2023年7月6-7日）
22	Takahiro Kozawa, Hiroaki Tatsumi, Hiroshi Nishikawa, Synthesis of macroporous microspheres through a thermal decomposition in water vapor and its application to nanoparticle collection, The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI ² MA-3), Tokyo, Japan（2023年10月20日）
23	小澤隆弘、上村昌史、八木唯奈、伊福大翔、目代貴之、阿部浩也、長田実、水との相界面を反応場とする粒子合成と機能探索、令和5年度DEJI ² MA公開討論会、名古屋（2024年3月9日）

8. 国際共同研究等の状況

<国際共同研究等の概要>

特に記載すべき事項はない。

<相手機関・国・地域名>

機関名	国・地域名（本部所在地等）

9. 研究者略歴

<研究代表者略歴>

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
小澤 隆弘	高知大学大学院総合人間自然科学研究科修了 博士（理学） 大阪大学接合科学研究所特任研究員を経て、現在、同助教 日本学術振興会R055委員、粉体工学会評議員 専門：無機材料科学、研究テーマ：特異場を駆使した粒子合成とその微構造制御

Abstract

[Research Title]

Development of Porous Oxide Materials for Promoting Recycling of Lithium from Spent Batteries

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Kozawa Takahiro
(PI ORCID) :	ORCID 0000-0002-8793-3369
Principal Institution :	Joining and Welding Research Institute, Osaka University Ibaraki, Osaka, 567-0047, JAPAN Tel: +81-6-6879-8656 E-mail: kozawa.takahiro.jwri@osaka-u.ac.jp
Cooperated by :	
Keywords :	Spent batteries, Li recycling, Porous materials, Electrode materials, Water vapor transformation

[Abstract]

The use of lithium-ion batteries (LIBs), which are high-capacity and high-potential storage batteries, is expected to increase further in the future due to increasing demand for renewable energy and global environmental regulations toward a decarbonized society. However, the lithium resources contained in the components of LIBs pose a geopolitical risk, and it is necessary to establish efficient lithium recovery and reuse technologies from used LIBs to maintain a stable balance between supply and demand. In the conventional method, lithium ions are precipitated from the treated solution as lithium carbonate (Li_2CO_3). This recovered Li_2CO_3 can then be reused as a raw material powder for electrode materials. Here, this study reports a new process to recover Li_2CO_3 by complexing it with porous transition metal oxides and reusing it as LIB cathode powder by heat treatment. Utilizing environment-friendly water vapor processes, we synthesized spherical manganese oxide (Mn_3O_4) powders with a maze-like pore structure (Kozawa et al., 2022) and manganese oxyhydroxide (MnOOH) pellets with a hierarchic pore structure constructed with needle-like and rod-like particles (Kozawa, 2022). The recovered amount of Li_2CO_3 nanoparticles by adding Mn_3O_4 porous spheres to an aqueous solution containing lithium ions resulted in a more than 20% increase compared to the precipitation test without Mn_3O_4 . Furthermore, Li_2CO_3 nanoparticles could be easily recovered from their dispersed solution through a filtration method using the porous MnOOH pellet. Spinel-type LIB cathode particles were synthesized by heating $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ composites and exhibited stable cycle performance during charge and discharge tests for 200 cycles. The fabrication of porous materials by the water vapor processes has the following academic novelties: (1) the spontaneous formation of maze-like pore structure by random particle growth, and (2) the formation of hierarchical pore structure by one-dimensionally grown particles. Therefore, it is expected to have a wide range of applications in resource recovery, resource recycling, water purification, and composite material synthesis (Kozawa et al., 2022). In addition, we have demonstrated the possibility of synthesizing porous Mn_3O_4 from various manganese compounds. This result will contribute to adding value to manganese compounds produced in the resource recovery process from waste LIBs.

[References]

- Kozawa, T. (2022) 'Microstructural development of MnCO_3 microsphere compacts through hydrothermal hot-pressing', *Journal of the European Ceramic Society*, 42, p.1530-1536. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.022
- Kozawa, T., Kitabayashi, F., Fukuyama, K., Naito, M. (2022) 'Carbon nanoparticle-entrapped macroporous Mn_3O_4 microsphere anodes with improved cycling stability for Li-ion batteries', *Scientific Reports*, 12, 11992. DOI: 10.1038/s41598-022-16383-0
- Kozawa, T., Li, Y., Hirahara, K. (2022) 'Formation mechanism of maze-like open macropores in Mn_3O_4 microspheres by heating in water vapor and their single-particle compressive behavior', *Advanced Powder Technology*, 33, 103844. DOI: 10.1016/j.appt.2022.103844

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).