

## 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

研 究 区 分 : 環境問題対応型研究（カーボンニュートラル枠）

研 究 実 施 期 間 : 2022（令和4）年度～2024（令和6）年度

課 題 番 号 : 3CN-2204

体 系 的 番 号 : JPMEERF20223C04

研 究 課 題 名 : 地域企業を中核としたLMO 系リチウムイオン電池域内循環システムの提案

Project Title : Proposal for the Local Circulation System for LMO-based Lithium Ion Batteries Managed by the Conglomerate Among the Local Companies

研 究 代 表 者 : 渡邊 賢

研 究 代 表 機 関 : 東北大学

研 究 分 担 機 関 : 恵和興業株式会社、東西化学産業株式会社

キ ー ワ ー ド : リチウムイオン電池、水熱酸浸出、水熱炭化、正極材再生、地域循環

注： 研究機関等は研究実施期間中のものです。また、各機関の名称は本報告書作成時点のものです。

令和7（2025）年11月



環境研究総合推進費  
Environment Research and Technology Development Fund



独立行政法人  
環境再生保全機構  
ERCA Environmental Restoration and Conservation Agency

## 目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書.....	1
研究課題情報.....	3
<基本情報> .....	3
<研究体制> .....	4
<研究経費の実績> .....	7
<研究の全体概要図> .....	8
<b>1. 研究成果.....</b>	<b>9</b>
1. 1. 研究背景 .....	9
1. 2. 研究目的 .....	12
1. 3. 研究目標 .....	12
1. 4. 研究内容・研究結果 .....	15
1. 4. 1. 研究内容 .....	15
1. 4. 2. 研究結果及び考察 .....	16
1. 5. 研究成果及び自己評価 .....	19
1. 5. 1. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献 .....	19
1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価 .....	20
1. 6. 研究成果発表状況の概要 .....	21
1. 6. 1. 研究成果発表の件数 .....	21
1. 6. 2. 主要な研究成果発表 .....	21
1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動 .....	22
1. 7. 国際共同研究等の状況 .....	22
1. 8. 研究者略歴 .....	22
<b>2. 研究成果発表の一覧 .....</b>	<b>24</b>
(1) 産業財産権 .....	24
(2) 論文 .....	24
(3) 著書 .....	24
(4) 口頭発表・ポスター発表 .....	25
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施 .....	27
(6) マスメディア等への公表・報道等 .....	27
(7) 研究成果による受賞 .....	27
(8) その他の成果発表 .....	27
<b>権利表示・義務記載 .....</b>	<b>28</b>

Abstract

## 研究課題情報

## &lt;基本情報&gt;

研 究 区 分 :	環境問題対応型研究（カーボンニュートラル枠）
研 究 実 施 期 間 :	2022（令和4）年度～2024（令和6）年度
研 究 領 域 :	資源循環領域
重 点 課 題 :	【重点課題 10】地域循環共生圏に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発 【重点課題 11】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発
行 政 ニ ー ズ :	(3-3) 地域特性に合わせた廃棄物分別・回収システム構築及びモデル化
課 題 番 号 :	3CN-2204
体 系 的 番 号 :	JPMEERF20223C04
研 究 課 題 名 :	地域企業を中核とした LMO 系リチウムイオン電池域内循環システムの提案
研 究 代 表 者 :	渡邊 賢
研 究 代 表 機 関 :	東北大学
研 究 分 担 機 関 :	東西化学産業株式会社
研 究 分 担 機 関 :	恵和興業株式会社
研 究 協 力 機 関 :	株式会社アイ・ディー・エフ

## &lt;研究体制&gt;

## サブテーマ1「水熱再生プロセスの開発」

## &lt;サブテーマリーダー（STL）、研究分担者、及び研究協力者&gt;

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	東北大学	大学院工学研究科	教授	渡邊賢	
分担者	東北大学	大学院工学研究科	特任助教	鄭慶新	2022年度～ 2024年度
分担者	東西化学産業	機械技術部	副部長	秋元啓太	2022年度～ 2024年度
分担者	恵和興業株式会社	事業推進本部	本部長	宮崎秀喜	2022年度～ 2024年度

注： 研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

サブテーマ2「水熱炭素化を起点とした廃棄バイオマス資源からのLIB 用負極材料作製プロセスの開発」

＜サブテーマリーダー（STL）、研究分担者、及び研究協力者＞

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	東北大学	学際科学フロンティア研究所	助教	中安祐太	
分担者	東北大学	学際科学フロンティア研究所	准教授	伊藤隆	2022年度～ 2024年度

注： 研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

サブテーマ3「再生元素から合成された正極とグリーン負極を用いたLIB の開発」

＜サブテーマリーダー（STL）、研究分担者、及び研究協力者＞

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	東北大学	多元物質研究所	教授	本間格	
分担者	東北大学	多元物質研究所	助教	岩瀬和至	2022年度～ 2024年度

注： 研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

## &lt; 研究経費の実績 &gt;

## &lt; 研究課題全体の研究経費（円） &gt;

年度	直接経費	間接経費	経費合計	契約上限額
2022	30,726,000	9,217,000	39,943,000	39,943,000
2023	30,410,000	9,123,000	39,533,000	39,533,000
2024	30,060,000	9,018,000	39,078,000	39,078,000
全期間	91,196,000	27,358,000	118,554,000	118,554,000

注： 環境研究総合推進費の規定する研究経費の支援規模を超えた額は自己充当等によるものです。

＜研究の全体概要図＞

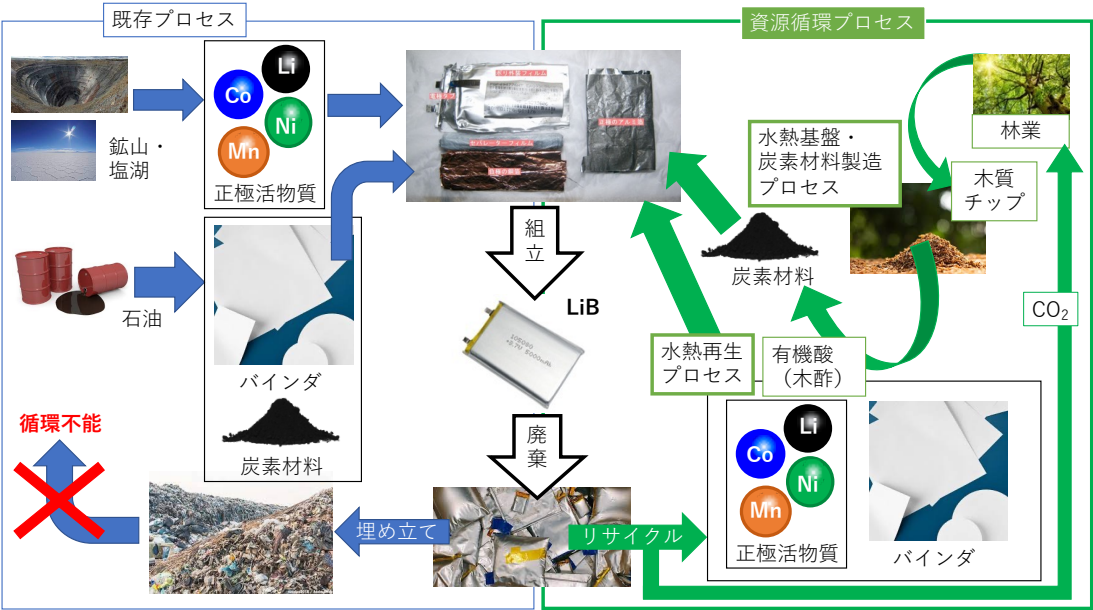


図1 現行プロセスと提案プロセスのコンセプト

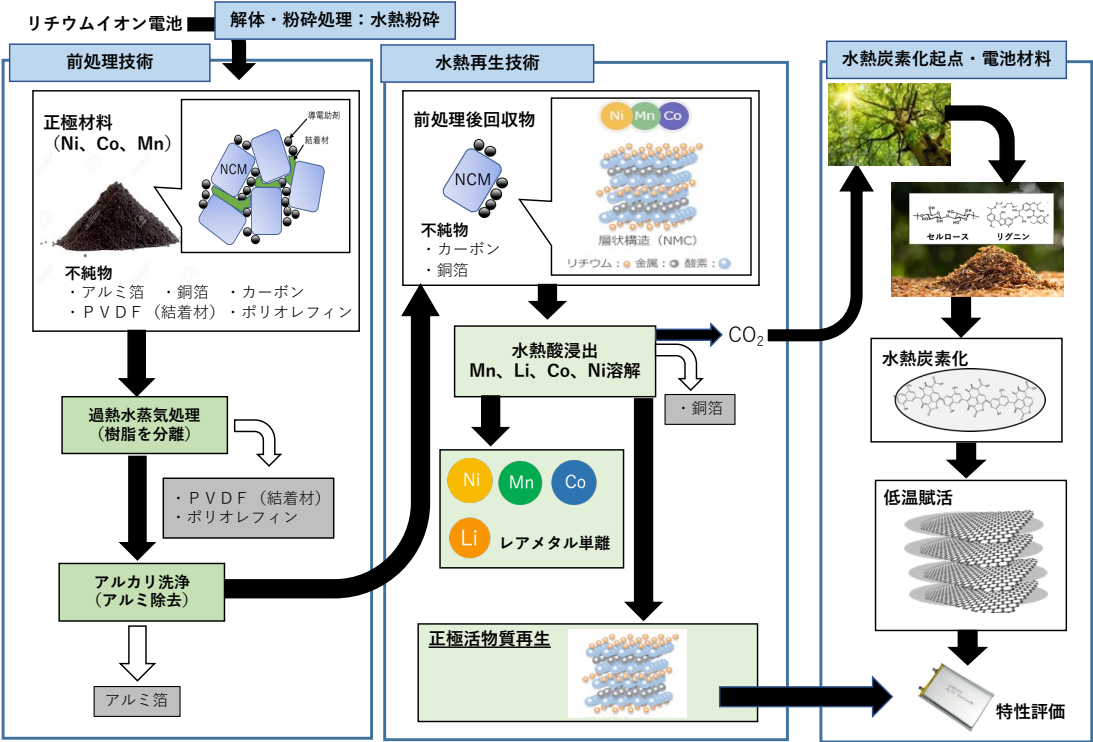


図2 研究目的および内容



## 1. 研究成果

### 1. 1. 研究背景

脱炭素化社会の到来やSDGsの達成に向け、再生可能エネルギーの最大有効利用が必須であり、そのためのエネルギーキャリアとして、移動体、電子デバイス、ロボットなどに利用されるリチウムイオン電池（LIB）の重要性は日に日に増大している。このことの意味は、今後廃棄されるリチウムイオン電池の量も莫大になることを意味する（図3：特にリチウムの廃棄量に着目した論文を引用する）。社会の大きな変化は温暖化による気象変動のみではなく、2020年1月に我が国でコロナ患者が初めて確認されて以来、全世界が覆い尽くされたコロナ禍である。これにより資源採掘なども含めた全産業が操業停止に追い込まれるなど、資源価格も乱高下した（図4）。これは将来的なLIBの安定供給にも大きな影を落とした。こうした地政学的および経済原理的理由により、欧州では廃棄LIBの回収や再生利用について規制が策定され2020年10月に発効された（表1：COM[2020]798）。これによると、2030年までに欧州で販売されるLIBの7割が回収され、2 kWh以上の大型LIBに対しては、Liは10%再生品を用いる必要があるとされている。また、この欧州規制をどのように進めるかについても具体的アクションプランが用意されている（図5）。こうした規制も含め循環経済の一環としてもLIBリサイクルを具体化すべく、リサイクル・プロセスの開発が全世界的に急がれている。

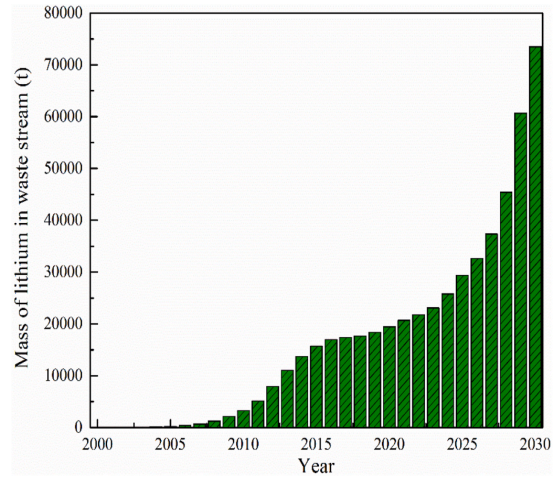


図3 リチウムの廃棄量  
(Renewable and Sustainable Energy Reviews 137 (2021) 110461)

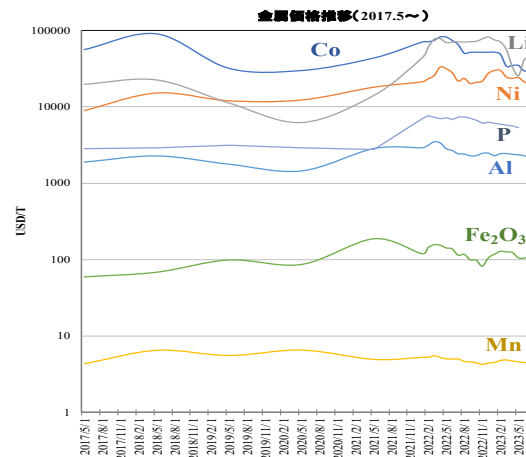


図4 金属価格

表1 廃棄LIBにおける欧州規制

		Previous rules (EC2006/66)	New EU Legislation (COM[2020]798)	
Importance		Directive	Regulation	
Mandatory		Member countries should incorporate regulations into law.	It is applicable to all EU member countries without domestic legislation.	
Periods (Related to recycling)		At present	2025	2030
The collection target of portable batteries	Waste LIBs	45%	65%	70%
	Li	No obligation to recover	35%	70%
The recovery rate targets of materials	Co	Not set	90%	95%
	Ni		90%	95%
	Li		35%	70%
	Cu		90%	95%
Recycled content targets of LIBs above 2 kWh	Li	50 wt% of battery	4%	10%
	Ni		4%	12%
	Co		12%	20%
	Pb		85%	85%

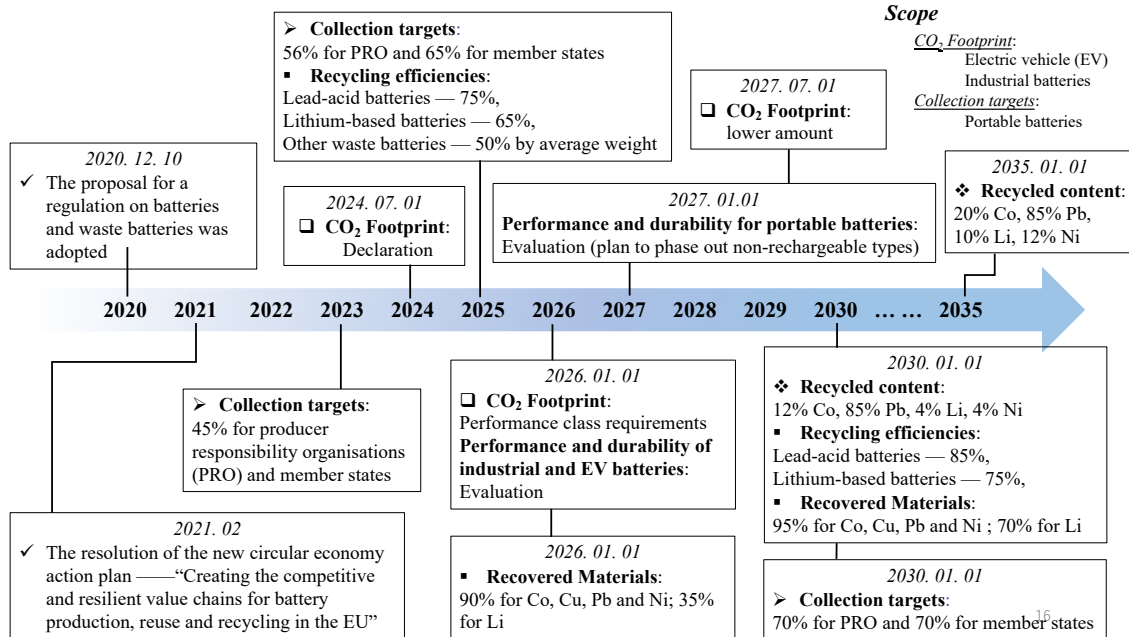


図5 欧州規制のアクションプラン

ここで、開発されているプロセスは大きく3つに分別される。正極材に話を絞ると、(i)熱処理により金属濃縮物を回収し、図2中でも特に高価なCoやNiなどを酸浸出・分離する乾式精錬、(ii)酸浸出と溶媒抽出からなり金属元素全てを分離回収する湿式精錬、そして(iii)正極材をそのまま回収し充放電サイクルで失われたリチウムを再充填して再生させる直接再生法の3つである。これら3つのリサイクルプロセスにおいて共通する技術として、酸浸出を起点とする金属回収プロセスである。研究代表者である渡邊はこの金属分離回収プロセス（一般的な湿式精錬とは別の、LIB正極材湿式再生プロセスとの呼称がよりふさわしい）の刷新を目指した検討を続けている。具体的には、水熱条件において、有機酸を浸出剤として高効率でLIBに含有されるすべての金属元素を対象に、浸出させる技術を発明し、扱うLIB正極材の種類を増やし、また実廃棄物を対象とした研究も行いながら、実用化に向けた検討を続けている。正極材リサイクルにおける湿式再生プロセスについて、日産自動車の再生プロセス担当者にヒアリングしたところ、正極材リサイクルについてはすでにハブ・スポーク構造に陥っているという（図6）。すなわち、LIB正極材湿式再生プロセスはすでに世界に数箇所設置・稼働しており、それをハブとして世界各国にスポークが張り巡らされ、資源が吸い取られる構造となっている。ただし、従来の湿式精錬に近いプロセスを経済合理的に成立させるには、年間数万トン～数百万トンを超える処理量がないと成り立たない。我が国のみの資源量では現在のところ成立しないことを意味する。そのため、現状のまま資源リサイクルを進めようとする、我が国で生産・消費されたLIBについても、資源再生が可能な国の資源として活用されてしまうことを意味する。もちろん、国を渡り資源がやりとりされる際の物流においてCO<sub>2</sub>が排出されることになる。カーボンニュートラルの観点から、この構図を根本から変える必要がある。すなわち、電池関連産業の周辺地域に大規模でなくても成立する小規模分散型の

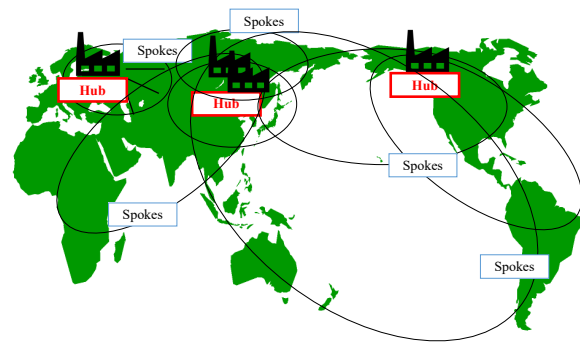


図6 正極材リサイクルにおけるハブ・スポーク構造

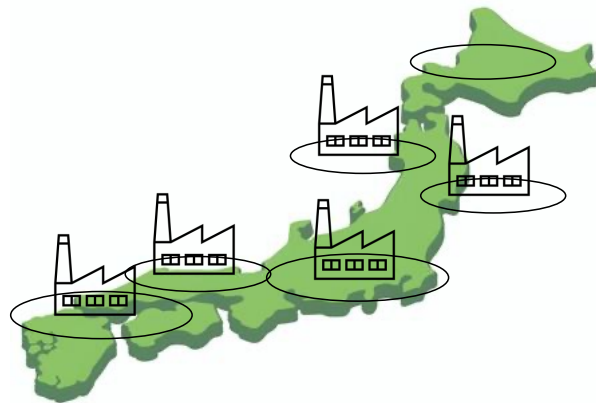


図7 電池関連性産業の周辺地域における小規模LIB再生グリッドの構築の提案

置・稼働しており、それをハブとして世界各国にスポークが張り巡らされ、資源が吸い取られる構造となっている。ただし、従来の湿式精錬に近いプロセスを経済合理的に成立させるには、年間数万トン～数百万トンを超える処理量がないと成り立たない。我が国のみの資源量では現在のところ成立しないことを意味する。そのため、現状のまま資源リサイクルを進めようとする、我が国で生産・消費されたLIBについても、資源再生が可能な国の資源として活用されてしまうことを意味する。もちろん、国を渡り資源がやりとりされる際の物流においてCO<sub>2</sub>が排出されることになる。カーボンニュートラルの観点から、この構図を根本から変える必要がある。すなわち、電池関連産業の周辺地域に大規模でなくても成立する小規模分散型の

LIB再生プロセスの開発に加え、資源回収ルートを確認することで小規模再生グリッドを成立させることが、資源セキュリティの観点に加え、カーボンニュートラルの観点でも重要となる（図7）。

小規模LIB再生グリッドに向け、正極材以外のリサイクルプロセスの成立も目指す。負極材は現在、天然黒鉛に加え、人造黒鉛が用いられている。いずれの黒鉛も化石資源であり、カーボンニュートラルの観点では、負極材の積極的なリサイクルに加え、根本的な原料変換を考える必要がある。さらに、他の材料に目を向けると、LIBにはプラスチックや電解質といった有機物も使用されている。我が国はLIB構成4要素（正極材、負極材、電解質、セパレータ）の主要製造拠点であり、これら製造拠点の周辺にリサイクル拠点を有することは十分合理性を有している（図8および図9）。こうした観点に加え、今後のLIB需要増とカーボンニュートラルの推進に鑑みれば、構成する全ての素材（正極材、負極材、関連有機物）を循環可能とする技術とプロセスの開発が急務となる。申請者らは水熱技術の中核とした、LIB正極材およびプラスチック再生技術に加え、負極材に用いる炭素材料を循環資源（木質バイオマスなど）から製造する技術の開発を進めている（図10）。こうした観点から、当該研究に3つのサブテーマを設定し研究開発を進める。

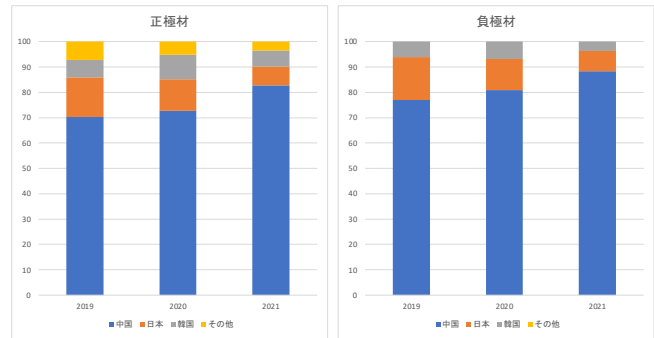


図8 正極材および負極材の製造拠点シェア

([https://www.yano.co.jp/press-release/show/press\\_id/3104](https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/3104))

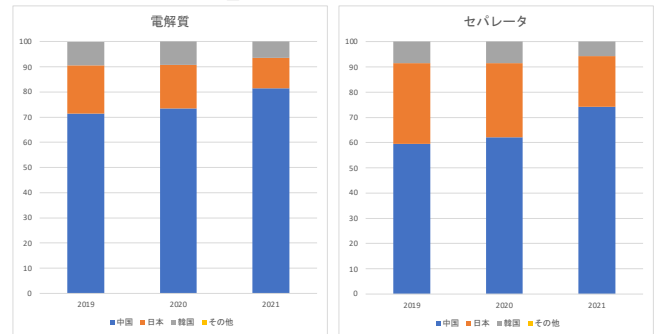


図9 電解質およびセパレータの製造拠点シェア

([https://www.yano.co.jp/press-release/show/press\\_id/3104](https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/3104))

- 研究目的**
- ① 水熱再生プロセスの開発（回収ルート検証含む）
  - ② 水熱炭素化を起点としたバイオマス資源からのLIB用負極材料作製プロセスの開発
  - ③ 再生元素から合成された正極とグリーン負極を用いたLIBの開発

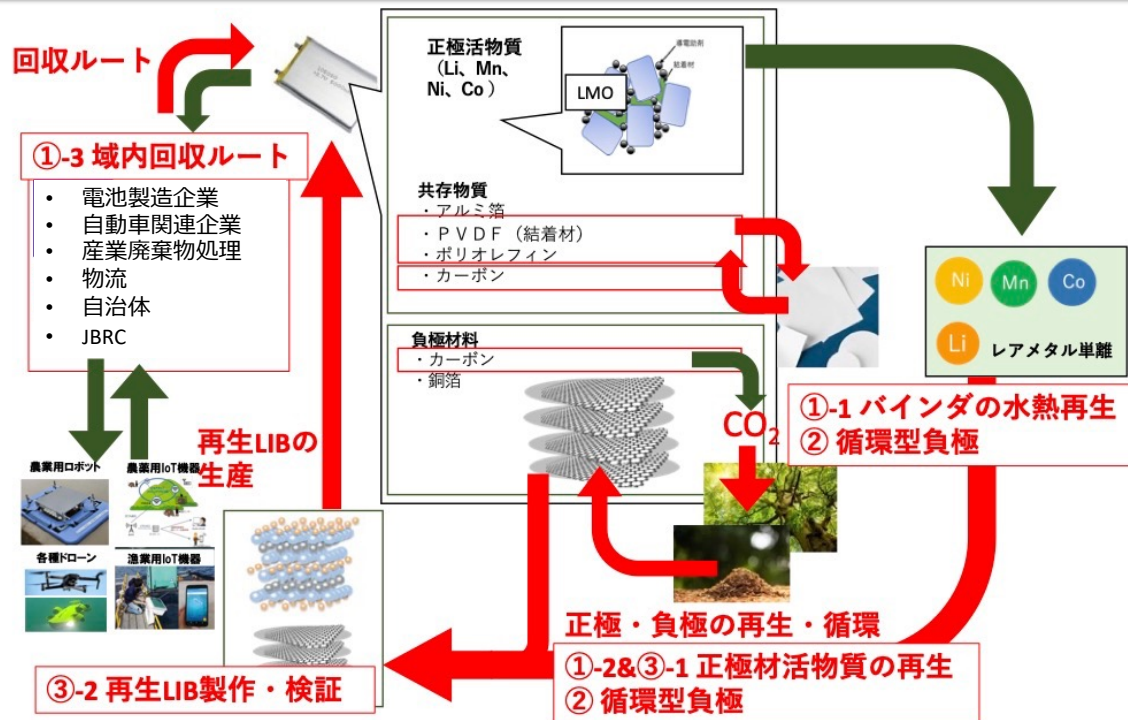


図10 地域企業を中核としたLM0系リチウムイオン電池域内循環システム



サブテーマ1では、主に正極材のリサイクルに関して検討する。まず、地域企業（株）I.D.F様が生産しているLMO（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）意外にも、小型電気デバイスで使用されているLCO（ $\text{LiCoO}_2$ ）やLNO（ $\text{LiNiO}_2$ ）、車載用として用いられているNCM（Nickel-Cobalt-Manganese系）といった層状構造を持つ正極材なども対象に、JST未来社会創造事業・探索加速型において、2018年度～2019年度の2ヵ年『リチウムイオン電池完全循環システム』という題目で、水熱有機酸浸出プロセスに関する基礎実験から連続プロセスの実証について検討するとともに、金属単離に対し超臨界二酸化炭素を用いるプロセスを提案し、検討した。この検討において、水熱有機酸浸出プロセスの有用性は確認され、その実用化に大いなる期待が寄せられた。その後継検討として、金属単離に新たなプロセスを想定するとともに、正極材を再生することも加え、さらには水熱プロセスの可能性を広げる検討を行うことを提案した。すなわち、層状構造を有する正極材に対する検討は引き続き実施するとともに、スピネル構造を持つLMOおよび、今後ますます利用の拡大が予想されるリン酸鉄系

（LFP）への適用に加え、条件最適化について引き続き検討する。また、水熱有機酸により浸出した水溶液に含まれる金属イオン種を、錯体形成を利用した析出・固液分離プロセスの開発を進める。さらに、水熱有機酸浸出した金属イオンを含有する水溶液から、水熱条件で再生できるかどうか、サブテーマ3とも積極的に連携しながら、検討する。また、水熱技術を正極材や負極材がなす構造からの部材分別にも応用し、その有用性を確認する。具体的には、アルミ箔上にPVDFなどの接着された正極材を、PVDFを部分変性もしくは溶解させ、正極材を直接再生可能な状態で回収できるかを試みる。さらにサブテーマ1では、正極材に主に着目し、地域企業と密接に連携し回収ルートの確立も含め、そこを中核とした域内循環システムを開発することを目標として検討する。

サブテーマ2では、負極材に関して検討する。これまで、木質チップから850℃程度の低温で創生するプロセスの開発に成功し、さらなる効率化や連続プロセス化に向けた開発が急務である。当該研究開発では、水熱炭素化をベースにした炭素材料開発を引き続き推し進め、LIBの負極として有用である高結晶性グラファイトを、様々なバイオマスから製造できる可能性を明らかにする。その際、LIB負極材として有用であることを示す指針を、負極材解析において用いられる方法論から導出できるよう検討する。

サブテーマ3では、電池の再生可能性に関する方法論の策定と検証である。特に、再生された元素からの正極材料の合成について、地域企業であるアイ・ディー・エフが製造しているLMO系正極材の再生手法の策定とその条件探索を進める。また、サブテーマ2で作製されたグリーン負極の電池特性についても協力して検討する。さらに、LIBの完全循環システムに向けて、水熱再生プロセスならびに水熱炭素化プロセスの両技術に対し、技術の原理検証に加え、ラボレベルで実証する。

正極材・負極材、いずれ水熱プロセスに関して、代表者は四半世紀に渡り研究を続けており、特に本提案の中核技術である水熱有機酸浸出は独自技術として完成度を高めてきたものである。そのエンジニアリングについては、東西化学産業（株）および恵和興業（株）と8年間継続して磨き上げ、国内外の他の追随を許さない領域に到達している。水熱技術はまた、温度帯がハンダ溶融温度にも近く、その条件で粉碎することで、電池構成部材の剥離や分別が容易になる可能性もあるため、放電を安全に行いながら部材分離を容易にできる可能性が高い。また、水熱炭素化を起点としたグラファイト合成については、申請分担者である東北大学・学際科学フロンティア研究所・中安助教と、同・伊藤隆准教授が共同で開発した新規かつ独自技術であり、より効率的に合成する技術開発を継続して実施している。さらに、単離元素からより良い正極材料を合成する技術は、LIBの世界的権威である東北大学・多元物質科学研究所・本間教授が長年取り組んできたテーマの一つであり、負極や電解液に合わせた正極合成を行うことが可能であり、デバイス全体としての最適化を行った。さらに、水熱技術のプロセス開発および水熱炭化それぞれの世界的権威であるAndrea Kruse教授（ドイツ・Hohenheim大学）およびMagda Titirici教授（イギリス・Imperial College of London）とも綿密な連絡を取り合いながら、早期に大型実証も含めた技術開発を行うべく連携を模索した。

## 1. 2. 研究目的

当該申請は3つのサブテーマからなる。

水熱再生に対してこれまで、酸浸出と金属単離のプロセスの刷新を目指し、水熱有機酸を起点とした、錯体析出・固液分離プロセスを進めている。これまで、実際のLIB正極活物質の再生に対する有用性、ならびに水熱有機酸浸出の連続プロセスとして実証している。さらに、水熱技術を筐体からの部材分別にも応用し、その有用性を確認する。同時に、地域企業と密接に連携し回収ルートの確立も含め、そこを中核とした域内循環システムを開発することを目標とした実証検討を実施する。（サブテーマ1）。

また、水熱炭素化をベースにした炭素材料開発においては、LIBの負極として有用である高結晶性グラファイトを、木質チップから850℃程度の低温で創生するプロセスの開発に成功し、さらなる効率化や連続プロセス化に向け継続検討している（サブテーマ2）。

さらに、再生された元素からの正極材料の合成や、作製されたグリーン負極を組み合わせ、再利用LIBとして利用可能であることを実証する必要がある。LIBの完全循環システムに向けて水熱再生プロセスならびに水熱炭素化プロセスの両技術に対し、技術の原理検証に加え、ラボレベルでの実証を行う（サブテーマ

3)。

粉碎処理、正極活物質の再生、負極や導電助剤となる炭素材料の循環性向上に取り組むとともに、再生技術により製造された正極材と、循環資源から作られた負極材から成る再生電池の特性を評価する。まず、実LIBを対象とし、放電ならびに構成部材を構成単位に分別するための、水熱粉碎技術の有用性を確認する。次いで、正極材に含まれるLi、Co、Ni、Mnを回収・分離・濃縮する技術に加え、適宜元素バランスを考慮し正極活物質を再生する技術の原理を検証する。さらに、直接再生が難しい炭素材料に対しては、原料に循環性を求め、木質チップからLIBの負極として使用できるグラフェン様炭素を合成し、それを負極材および導電助剤として用いたLIBを試作し、その電池特性を評価する。

当該事業では、東北地域での域内循環システムの確立を目指し、(株)I.D.FのLM0系LIBに注力し、トヨタ東日本(株)の協力・連携を受けながら、工程不良品に加え、実廃棄LIBの域内回収ルートの確立可能性を評価しながら、回収品を対象とした正極活物質およびバインダの再生を試みる。一方、地域林業から産出される木質チップを電池用の炭素材料に変換するため、恵和興業およびバンブーフクトリに協力を得て、水熱炭素化を起点とした炭素生産プロセスの原理を検証する。最終的には、再生正極活物質および木質チップから製造した炭素材料を組み込んだLIBを試作し、その電池特性を評価する。

### 1. 3. 研究目標

<全体の研究目標>

研究課題名	地域企業を中核としたLM0 系リチウムイオン電池域内循環システムの提案
全体目標	LIBの完全循環システムを構築すべく、水熱再生プロセスならびに水熱炭素化プロセスの両技術に対し、技術の原理検証に加え、循環システムとしてのプロセスをラボレベルで実証する。地域企業と密接に連携し、廃電池の回収ルートの確立も含め、LM0系LIBの域内循環システムを開発する。

<サブテーマ1の研究目標>

サブテーマ1名	水熱再生プロセスの開発
サブテーマ1実施機関	東北大学大学院工学研究科附属超臨界溶媒工学研究センター、東西化学産業株式会社、恵和興業株式会社
サブテーマ1目標	<p>(1) 正極活物質濃縮</p> <p>リチウムイオン電池(LIB)は水分との接触が厳禁であり、製品の筐体は厳密に封じられている。また、LIBは充電された状態で解体すると火災の危険を有しているため、リサイクル処理する前に完全に放電させる必要がある。さらに、LIBを各部材に分別・破碎するためには、バインダ(ハンダやPVDFなど)の融点以上での粉碎・破碎方法が有用である。火災の危険性がなくバインダを溶融分離する方法として、水熱粉碎プロセスが想定され、その原理を実証する。さらに、それにより分離された正極活物質は振動篩等により濃縮回収できる可能性があるため、それを検証する。また、水熱粉碎プロセスが回収した正極活物質の純度が高ければ、それを焼成することで直接再生できる可能性があるため、その可能性を検証する。</p> <p>この項目のアウトカム目標として、水熱粉碎プロセスにより、複数の工程からなっていた乾式プロセスの課題を解決することによる、コスト削減効果を算出できるようにする。なお、LIBリサイクル市場は国内では未確立であり、再生正極活物質の価格は設定することが難しい。</p> <p>(2) 水熱有機酸浸出</p> <p>正極活物質から所望の金属を回収するための高効率プロセスとして、申請者は水熱有機酸浸出法を開発した。この方法では、有機酸の選択と条件設定により、Ni、Co、Mn、Liなどの金属の溶出・析出挙動を制御することができる。当該申請では、酸浸出条件のさらなる最適化により、Mnの析出条件を明確化しつつ、CoやNiそれぞれを浸出・析出させる条件を探索・明確化する。</p> <p>水熱有機酸浸出プロセスは、従来の酸浸出とは異なり連続処理を可能とす</p>

	<p>る。このことにより大幅なコスト削減を可能とする可能性がある。アウトカム目標として、2,000t/yearのプロセス設計を可能とするデータを取得し、設計プロセスに基づき処理コストを算出する。</p> <p>(3) 水熱材料再生 水熱粉碎および水熱酸浸出による回収物を原料としつつ、水熱技術により、金属組成を適宜制御した正極活物質として再生を試みる。アウトカム目標として、従来の正極活物質と同程度の性能を満たす材料を、再生原料から合成するための指針を得る。</p> <p>(4) 域内回収ルートの検証 域内産業廃棄物処理企業・恵和興業(株)の現状の廃棄物回収ルートをベースに、(株)I.D.Fの販売および複数の地元企業とその関連企業の物流ルートを加味したLIB回収ルートを検討する。 アウトカム目標として、LIBの種類によらず全てを対象とした回収ルートの検証を前提に、2,000t/yearの正極活物質質量に相当する10,000t/yearを回収するための方策を得る。</p>
--	---

## &lt;サブテーマ2の研究目標&gt;

サブテーマ2名	水熱炭素化を起点とした廃棄バイオマス資源からのLIB 用負極材料作製プロセスの開発
サブテーマ2 実施機関	東北大学学際フロンティア研究所
サブテーマ2 目標	<p>(1) 水熱負極合成 申請者によりシーズ技術として確立した技術をベースに、杉やベイマツの製材後のおが粉や、ナラ枯れ材木や間伐材の木材チップなどから高結晶性グラファイトを合成できる水熱プロセスをスケールアップする。最終的には連続水熱処理により負極材料を合成する。ここで、ラボ実証をベースに、正極活物質の水熱有機酸浸出の連続処理プロセス(2,000t/year)にあわせ、同スケールのプロセスを設計するデータを取得する。そのデータを元にプロセスを設計するとともに、かかるコストを算出することがアウトカム目標である。</p> <p>(2) 負極材構造評価 負極材の精緻な構造特性を評価し、リチウムイオン二次電池負極特性評価を行う。アウトカム目標として、市場に流通する石油もしくは天然グラファイト由来の負極材料と同程度の性能を発揮する材料を合成するための設計指針を得る。</p>

## &lt;サブテーマ3の研究目標&gt;

サブテーマ3名	再生元素から合成された正極とグリーン負極を用いたLIB の開発
サブテーマ3 実施機関	東北大学多元物質研究所
サブテーマ3 目標	<p>(1) 正極活物質合成 水熱法による回収された化合物を原料として、正極活物質を合成する。具体的には、単離されたLi、Mnを原料としサブテーマ1で検討する水熱法に加え、ゾルゲル法その他合成法を用いてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>正極活物質を合成する。アウトカム目標として、バージンから合成したLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同程度の性能を発揮する正極活物質を合成する。</p> <p>(2) 再生電池製作 合成された正極、作製された負極を組み合わせて、世界初の木質バイオマス由来グリーン負極-再生正極LIBの開発を行う。アウトカム目標として、市販のLMO系LIBと同程度の性能を発揮させるための正極活物質、負極材それぞれのプロセス改善指針を得る。</p>

## 1. 4. 研究内容・研究結果

## 1. 4. 1. 研究内容

LIBの域内循環を達成すべく、水熱再生プロセスならびに水熱炭素化プロセスの両技術に対し、技術の原理検証に加え、循環システムとしてのプロセスをラボレベルで実証した。地域企業と密接に連携し、廃電池の回収ルートの確立も含め、LM0系LIBの域内循環システムを開発した。こうした全体計画に対し、当該事業を以下の大項目3つに分割し、検討を実施した。

サブテーマ1 水熱再生プロセスの開発

サブテーマ2 水熱炭素化を起点とした廃棄バイオマス資源からのLIB用負極材料作製プロセスの開発

サブテーマ3 再生元素から合成された正極とグリーン負極を用いたLIBの開発

それぞれのサブテーマにおいて実施する内容についての概要は次の通りである。

『サブテーマ1：水熱再生プロセスの開発』では、粉碎処理などを含め、正極活物質の再生について研究を実施した。より詳しくは、実LIBを対象とし、放電ならびに構成部材を構成単位に分別するための、水熱粉碎技術の有用性を確認した。次いで、正極材に含まれるLi、Co、Ni、Mnを回収・分離・濃縮する技術に加え、適宜元素バランスを考慮し正極活物質を再生する技術の原理を検証した。なお、当該サブテーマにおいて、地域での資源循環システムについて調査を行った。

『サブテーマ2：水熱炭素化を起点とした廃棄バイオマス資源からのLIB用負極材料作製プロセスの開発』では、負極や導電助剤となる炭素材料の循環性向上に取り組んだ。すなわち、直接再生が難しい炭素材料に対して、原料に循環性を求め、木質チップからLIBの負極として使用できるグラフェン様炭素を合成した。

そして、『サブテーマ3：再生元素から合成された正極とグリーン負極を用いたLIBの開発』において、再生技術により製造された正極材と、循環資源から作られた炭素材料を負極材から成る負極材および導電助剤として用いたLIB（再生・樹幹電池）を試作し、その特性を評価した。

さらに当該事業のサブテーマ1では、東北地域での域内循環システムの確立を目指し、地域企業であるアイ・ディー・エフのLM0系LIBに注力し、地域企業との協力・連携を模索した。その際、工程不良品に加え、実廃棄LIBの域内回収ルートの確立可能性を評価しながら、回収品を対象とした正極活物質およびバインダの再生を試みた。また、地域に集積されるリン酸鉄系のLIBにも着目し、そこから回収される資源、特にリチウムに着目した資源再生技術を開発した。今後、研究開発したプロセスにおける、CO<sub>2</sub>削減効果およびエネルギー収支についてLCA評価を行い、既存リサイクルプロセスと比較する。その際、各工程（前処理、回収、分離、濃縮）における、CO<sub>2</sub>削減効果およびエネルギー収支を評価し、一般的（韓国などで実施されている回収技術）な技術と比較する。この時、回収元素（Li、Co、Ni、Mn）の回収効率も考慮し、正極活物質再生まで評価する予定である。一方、地域林業から産出される木質チップを電池用の炭素材料に変換するため、バイオマス燃料について検討している恵和興業（株）や、炭材を生産できる企業である（株）バンブーフクトリーなど木質チップや炭材にかかる企業と協力しながら、水熱炭素化を起点とした炭素生産プロセスの原理を検証した。最終的には、再生正極活物質および木質チップから製造した炭素材料を組み込んだLIBを試作し、その電池特性を評価した。その際、木質チップからのLIB負極材合成までに要するエネルギー収支、CO<sub>2</sub>削減効果も求め、LIB作成まで評価を行う。回収技術により、環境負荷（薬品などの使用量）も大きく変わる可能性があることから、環境負荷についても評価を検討し、木質チップ（バイオマス）を原料とした炭材合成による優位性を今後検証する予定である。最終的に、本事業により開発したプロセスで再生されるLIBの材料経費についても計算し、実際の販売価格を明確にする準備を整える。

## 【サブテーマ1】水熱再生プロセスの開発

## (1) 正極活物質濃縮

リチウムイオン電池（LIB）は水分との接触が厳禁であり、製品の筐体は厳密に封じられている。また、LIBは充電された状態で解体すると火災の危険を有しているため、リサイクル処理する前に完全に放電させる必要がある。さらに、LIBを各部材に分別・破碎するためには、バインダ（ハンダやPVDFなど）の融点以上での粉碎・破碎方法が有用である。火災の危険性がなくバインダを溶融分離する方法として、水熱粉碎プロセスが想定され、その原理を実証した。さらに、それにより分離された正極活物質は振動篩等により濃縮回収できる可能性があるため、それを検証する。また、水熱粉碎プロセスが回収した正極活物質の純度が高ければ、それを焼成することで直接再生できる可能性があるため、その可能性を検証した。

この項目のアウトカム目標として、水熱粉碎プロセスにより、複数の工程からなっていた乾式プロセスの課題を解決することによる、コスト削減効果を算出できるようにする。なお、LIBリサイクル市場は国内では未確立であり、再生正極活物質の価格は設定することは、現時点では難しい。

## (2) 水熱有機酸浸出

正極活物質から所望の金属を回収するための高効率プロセスとして、申請者は水熱有機酸浸出法を開発した。この方法では、有機酸の選択と条件設定により、Ni、Co、Mn、Liなどの金属の溶出・析出挙動を制御することができる。当該研究では、酸浸出条件のさらなる最適化により、Mnの析出条件を明確化しつつ、CoやNiそれぞれを浸出・析出させる条件を探索・明確化した。

水熱有機酸浸出プロセスは、従来の酸浸出とは異なり連続処理を可能とする。このことにより大幅なコスト削減を可能とする可能性がある。最終的なアウトカム目標として、2,000t/yearのプロセス設計を可能とするデータを取得し、設計プロセスに基づき処理コストを算出する。

#### (3) 水熱材料再生

水熱粉碎および水熱酸浸出による回収物を原料としつつ、水熱技術により、金属組成を適宜制御した正極活物質として再生を試みた。最終的なアウトカム目標として、従来の正極活物質と同程度の性能を満たす材料を、再生原料から合成するための指針を得る。

#### (4) 域内回収ルートの検証

域内産業廃棄物処理企業・恵和興業（株）の現状の廃棄物回収ルートをベースに、アイ・ディー・エフの販売および複数の地元企業とその関連企業の物流ルートを加味したLIB回収ルートの検討を開始した。最終的なアウトカム目標として、LIBの種類によらず全てを対象とした回収ルートの検証を前提に、2,000t/yearの正極活物質に相当する10,000t/yearを回収するための方策を得る。

### 【サブテーマ2】水熱炭素化を起点とした廃棄バイオマス資源からのLIB用負極材料作製プロセスの開発

#### (1) 水熱負極合成

申請者によりシーズ技術として確立した技術をベースに、杉やベイマツの製材後のおが粉や、ナラ枯れ材木や間伐材の木材チップなどから高結晶性グラファイトを合成できる水熱プロセスをスケールアップした。最終的には連続水熱処理により負極材料を合成する。ここで、ラボ実証をベースに、正極活物質の水熱有機酸浸出の連続処理プロセス（2,000t/year）にあわせ、同スケールのプロセスを設計するデータを取得する予定である。そのデータを元にプロセスを設計するとともに、かかるコストを算出することがアウトカム目標とする。

#### (2) 負極材構造評価

負極材の精緻な構造特性を評価し、リチウムイオン二次電池負極特性評価を行った。最終的なアウトカム目標として、市場に流通する石油もしくは天然グラファイト由来の負極材料と同程度の性能を発揮する材料を合成するための設計指針を得る。

### 【サブテーマ3】再生元素からの合成された正極とグリーン負極を用いたLIBの開発

#### (1) 正極活物質合成

水熱法による回収された化合物を原料として、正極活物質を合成した。具体的には、単離されたLi、Mnを原料としサブテーマ1で検討する水熱法に加え、ゾルゲル法その他合成法を用いて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正極活物質を合成した。最終的なアウトカム目標として、バージンから合成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と同程度の性能を発揮する正極活物質を合成する。

#### (2) 再生電池製作

合成された正極、作製された負極を組み合わせて、世界初の木質バイオマス由来グリーン負極-再生正極LIBの開発を行うこととしている。最終的なアウトカム目標として、市販のLM0系LIBと同程度の性能を発揮させるための正極活物質、負極材それぞれのプロセス改善指針を得る。

## 1. 4. 2. 研究結果及び考察

### 【サブテーマ1】水熱再生プロセスの開発

#### (1) 正極活物質濃縮

アルミ箔に塗布された状態の正極材活物質を濃縮回収すべく、水熱粉碎プロセスの有用性が想定されたことから、この検証を実施した。具体的には、機械的な作用を加えた水熱法に対し、水熱反応により接着性が脆弱化したことで、良好に剥離が可能となると期待できる。ここで、装置購入に要する電子部品の調達の問題により、製作に時間がかかったことからまず、水熱条件にて、LIB正極からアルミ箔を分離する方法を検討した。その結果、250℃～300℃といった温度の水熱条件において良好に正極活物質を濃縮物として回収できた。このプロセスにより、従来は1-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶剤やNaOHのようなアルカリを必要としたプロセスを、環境低負荷の水のみのプロセスで代替することができる。現有の半回分装置により水熱システムを用いた実験結果に基づき、アルミ箔は水熱条件の水に完全に溶解し、LIB正極材料は残留物として分離されることを明らかにした。これらの結果は、水熱前処理法がLIB正極材料をアルミ箔から分離することが可能であり、水熱破碎装置の提案の基盤となることを示している。



同様の発想から、負極の銅箔から負極活物質の剥離を検討した。その結果、ある水熱条件で良好に銅箔から負極活物質が剥離できることを明らかにした。

## (2) 水熱有機酸浸出

図14に示すマイクロ波装置を用い、複数の試験を実施した。サンプルとしてCo、Ni、Mn、Liを含む、LMO、LCO、LNO、NCM、さらには廃棄LMO型LIB正極を用いた試験も実施するとともに、またFe、Pが混在した正極材（LFP）を対象とした試験を行なった。いずれのサンプルについても、水熱浸出を検討するとともに、NCMとLFPではパルプ密度増大についての検討も実施した。

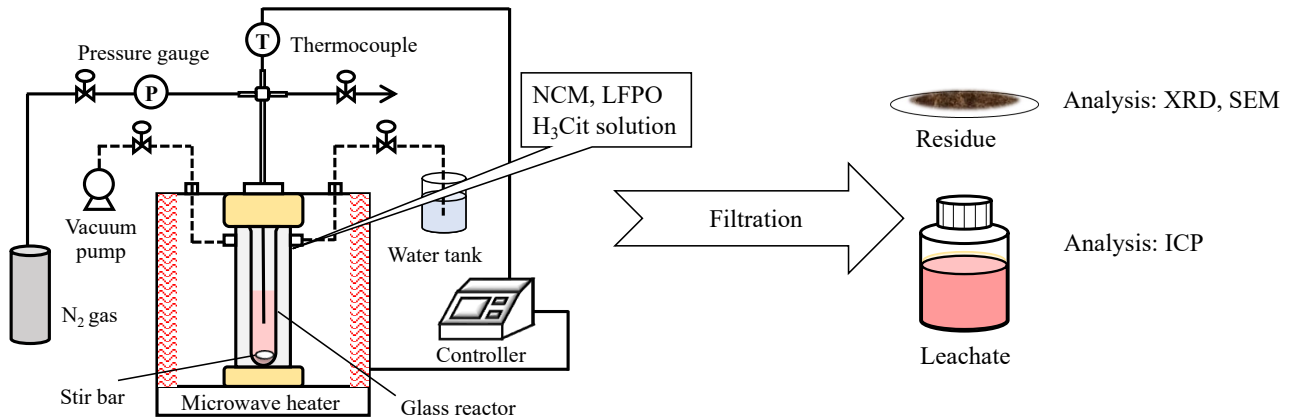


図11 マイクロ波回分装置と実験フロー

水熱浸出の検討では、オートクレーブを使用し、有機酸浸出材としてクエン酸やグリシンを用い、その濃度を適宜調整しながら検討した。最適条件では、すべての金属の各浸出効率が100%に達した。実際の廃棄物に対する検討として、実際にLIB用として製造されたLMO系およびNCM系正極材についても、有用な知見が得られ、非常に高効率で水熱酸浸出が可能であることを見出した。さらに、正極材をできるだけ多く処理すべく、NCMおよびLFPを対象として固液比（パルプ密度）を高めるための条件設定について検討した。その結果、高いパルプ密度でも高い金属浸出率を示すことを明らかとした。

ここで、クエン酸単独で高い浸出率を得ようとした場合、反応装置に用いた金属材料の腐食が確認できた。このことから、pHを中性に近づけた検討を実施する必要がある。この要請に対し、グリシンを用いた試験を実施したところ、その全濃度（グリシンとクエン酸を混合した有機酸濃度）を1.0 mol/Lとした条件で200℃にて15分間処理すると、Li、Mn、Niの各浸出効率が100%に達しつつ、反応管素材であるステンレス鋼の腐食がほとんど生じないことを明らかにした。

回分装置での結果を連続的に実施すべく、流通装置による検討を実施した。ここでは、グリシンを加えた系に加え、クエン酸単独の試験も実施した。なお、クエン酸を単独で用いた場合には反応装置の金属の腐食は見られたものの、装置の安全性に致命的に影響を与えるものではないため、ここでは浸出速度と試験の簡便性を優先し、クエン酸単独の試験も継続して実施した。図19に、LFPを対象とした180℃、パルプ密度10g/L、クエン酸濃度0.8 mol/Lにおける連続水熱酸浸出結果を示す。ここではグリシンは混合していない。その結果、Li、Fe、およびPいずれも80%以上を水溶液として回収できた。なお、運転時間60分まで金属浸出率が低い理由として、温度、圧力条件が整うまではクエン酸水溶液でスラリーが含まれていない溶液を対象としており、定常状態に到達した後にスラリー水溶液の送液を始めたためである。

得られた水溶液を対象に、金属単離を試みた。その結果、Mn、Ni、Liの回収率はそれぞれ98.0%、99.9%、95.1%に達し、対応する沈殿物中のMn、Ni、Liの純度はそれぞれ98.0%、99.9%、95.1%であり、廃棄LMOに対する湿式精錬が可能であることを明らかにした。また、使用量が増加の一途を辿っているLFP系LIBの正極材に対しても水熱酸浸出を実施し、当該方法論の有用性を確認することができた。

プロセス設計に必要なデータとして、反応装置の素材に利用できる金属材料の選定が重要となる。この観点でクエン酸の金属浸出における腐食性を低減できる水熱有機酸浸出条件として、クエン酸に加え、グリシンを用いることで、浸出効率を下げることなく、腐食性を最大限抑制できることがわかった。また、クエン酸を用いたプロセスで用いられる金属合金を探るべく、腐食試験を実施した。その結果、Ni基合金を表層に、構造材として炭素材料を用いたクワッドコア構造の素材を用いた反応装置で装置製作コストを低減できることを明らかとした。

多くの薬剤を用いて最後にLiを分離するものである。ここで、すべてのリチウムイオン電池において、共通する唯一の元素はLiである。正極材が複数種類混在した場合のことも想定した場合、少なくともLiを濃縮・単離することは極めて有益である。また、Liを化学薬品を加えることなく高効率に単離させることができれば、コスト、ひいてはCO<sub>2</sub>削減にもつながる。この観点では、図12にあるような設備を用いて膜分離に

よる検討を進めた。その結果、表面修飾を施した機能膜を用いた検討において、Liを高効率で単離できる可能性を示すことができた。

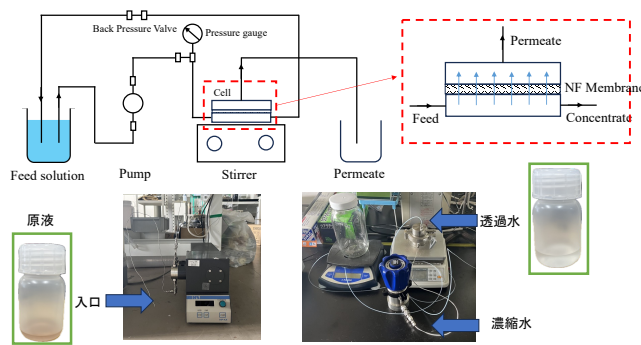


図12 Liイオン単離のための膜分離検討設備

当該方法論に対する、特に湿式酸浸出に対して、外部委託によりLCA解析を実施した。その結果、当該酸浸出は、従来法に比べてLCA的に優位となる可能性が示された。現在、処理コストを算出すべく、連続プロセスを稼働させることで2,000t/yearのプロセス設計を可能とするデータを取得し、大型プロセスを設計し、そのコスト資産を通して運用に資するデータをまとめた。

### （3）水熱材料再生

LM0 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 正極材料を水熱酸浸出（ $\sim 200^\circ\text{C}$ ）させ、それにより得られた水溶液から水熱合成法（ $\sim 400^\circ\text{C}$ ）でLM0の再合成の可能性を検討した。具体的には、クエン酸とグリシンの混合有機酸からなる水熱酸浸出（ $120^\circ\text{C}$ 、15分間）した結果、LiとMnがほぼ100%浸出させることができた。この水溶液に、酸化剤を添加し、超臨界水熱条件で数時間反応させると、良好に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を89%収率で合成できた。従来の正極活物質と同程度の性能を満たす材料を、再生原料から合成するための指針として、水溶液中のイオンの価数ならびに、不純物として混入している金属イオンの同定・定量が重要な結果、反応装置に含まれる金属の含有が懸念された。なお、当該テーマはサブテーマ3の『再生元素から合成された正極とグリーン負極を用いたLIBの開発：（1）正極活物質合成』と綿密に連携をしており、互いに密接に情報・技術を共有して実施したため、より詳細にはサブテーマ3で記載する。

### （4）域内回収ルートの検証

域内産業廃棄物処理企業・恵和興業（株）の現状の廃棄物回収ルートに基づき、LIB回収ルートを検討するため、LM0を製造している石巻企業、アイ・ディー・エフを訪問し、正極材を提供いただき、再生可能性を探ることで合意した。継続的なヒアリングの結果、同社では正極材活物質の中心原料（LM0）を手でできれば、アルミ箔にバインダと導電助剤とともに塗布し、正極材とする工程を導入したとの話を受けた。すなわち、電池特性が保証された正極材活物質の中心原料を提供できれば、再生電池を製造できることになり、正極材再生プロセスが導入されれば、最小の域内再生ルートが確立できることになる。

【サブテーマ2】水熱炭素化を起点とした廃棄バイオマス資源からのLIB用負極材料作製プロセスの開発

#### 1. 研究の実績の説明

##### （1）水熱負極合成

杉のおが粉に対して高結晶性グラファイトを合成できる水熱プロセスをスケールアップした。

##### （2）スケールアップしたバッチプロセス作製した負極材電極特性評価

CR2032型コインセルを用いて、2水準の負極ハーフセルを作製した。作用極は試作負極、対極は金属Liを用いた。各水準につき6セルを作製し、うち3セルはCV測定用、残り3セルはサイクル試験およびEIS測定用とした。既報(Chem Electro Chem, 2023)のクーロン効率63%を大きく上回っており、本実験での結晶性の良さがより明確になった。

【サブテーマ3】再生元素からの合成された正極とグリーン負極を用いたLIBの開発

#### 1. 研究の実績の説明

##### （1）成果の概要

##### （1-1）正極活物質合成

回収された化合物を原料として、LIB正極活物質を合成するのに有効な各種溶液合成プロセスの検討を行った。酸化物系活物質を分離回収された金属溶液から比較的低温で作製するならば水を反応溶媒として用いる水熱合成（および高温高压で臨界点以上の合成では超臨界水熱合成）、また非水系溶媒を用いた場合はソルボサーマル法にて $200^\circ\text{C}$ 以下、1時間以内の活物質合成が可能な反応プロセスを検討した。また、水熱条件下でクエン酸浸出した水溶液から、そのまま水熱条件で再度合成ができるか検討した。水熱再合成に際し、pHや反応温度などの条件を複数制御し、良好なスピネル結晶を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が得られるか検討した。その結果、再合成できることを確認した。ここで、欧州のバッテリー規制によれば、バッテリー部材の再生資

源使用率の達成義務として、2031年8月18日以降に再生Liを用いなければならないとされている。そこで、再合成された $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を6%混合した材料を用いて充放電特性を検討した。その結果、再合成した正極材を6%用いた場合でも充放電は確認できた。

## 1. 5. 研究成果及び自己評価

### 1. 5. 1. 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>

サブテーマ1について、以下のように、学術的に大きな貢献を果たすことができると考える。

#### 1. リチウムイオン電池（LIB）再生技術に関する新たな知見の創出

水熱粉碎技術を用いて実LIBを構成単位に分別し、Li、Co、Ni、Mnなどの有価金属を回収・分離・濃縮するプロセスは、従来技術と比較してエネルギー消費が少なく、効率的な手法である可能性が高い。この技術は、資源リサイクル工学や無機材料化学の分野において、持続可能な金属回収技術としての新たな指針を提示するものであり、学術的意義が大きいといえる。その証左として、これらの成果は国際的に評価の高い学術誌に掲載されるとともに、学会で発表し、成果に対し賞を受けた（主要な成果1.6.2の1～3、5、査読付き論文の1～3、著書の5、口頭発表・ポスター発表の7、10～16、マスメディア等への公表・報道等の23、研究成果による受賞の24）。

#### 2. 元素バランスを考慮した正極活物質の再生原理の確立

LIBの性能を左右する正極活物質の再合成において、Li、Co、Ni、Mnの最適なバランスを保った再生技術を確立することは、材料設計および合成化学の観点から高い独創性を有する。特に、使用済み電池からの直接再合成が可能であることを示すことができれば、廃棄物から高機能材料を再生する「都市鉱山活用」に資する新たな技術的枠組みを提供することになるため、学術的に価値が高い。その証左として、これらの成果は国際的に評価の高い学術誌に掲載された（主要な成果1.6.2の6、著書の6、口頭発表・ポスター発表の18～20、マスメディア等への公表・報道等の22）。

#### 3. 地域資源循環に関するシステム研究への展開

本研究では、技術開発に加えて地域レベルでの資源循環システムに関する調査も行っており、これは工学的アプローチと社会システム研究の接点として学術的に注目に値する。環境工学、循環経済、地域計画の分野において、技術と地域実装の橋渡しに関する実証的知見として位置づけられるものである。

以上より、本研究は「持続可能なLIBリサイクル技術」と「地域循環共生圏の実現」に資する、材料科学・資源循環工学・地域社会システムを横断する研究として、学術的に顕著な貢献を成し得るものである。

サブテーマ2について、以下の点において学術的な貢献が期待される。

まず、木質チップを用い、約850℃という比較的低温で炭素材料を創生するプロセスの確立は、従来の高温処理に依存した手法と比較して、エネルギー消費を大幅に削減可能な技術として注目される。これに連続プロセス化やさらなる効率化が加われば、カーボンニュートラルな負極材製造技術として、資源循環型社会の構築に資する基盤技術となり得るものである。

また、水熱炭素化を基盤とした炭素材料開発の深化により、様々な種類のバイオマスから高結晶性グラファイトを製造可能であることが明らかになれば、再生可能資源由来の高機能材料開発という観点から、材料化学および電池材料工学分野における新たな知見の創出となる。特に、バイオマスの種類と最終的な炭素構造との相関を体系的に明らかにすることは、再生資源の高度利用という観点から学術的意義が大きい。

さらに、LIBの負極材としての適性を評価するための指針を、電池材料解析の方法論に基づいて導出する取り組みは、材料特性と電池性能の因果関係を明確化するものであり、電池評価手法の高度化にも寄与する。これにより、再生可能資源を用いた材料開発から電池実装に至る一貫した技術体系の構築が可能となり、学術界においても実用面においても高い波及効果を有する研究成果となることが期待される。

こうしたことの証左は、学術論文などに掲載された成果が高い注目を浴びていることで示されている。

サブテーマ3の成果は、以下の点において学術的な貢献が期待される。

まず、電池の再生可能性に関する方法論の策定と検証は、持続可能なエネルギー社会の実現に向けた基盤的研究であり、リチウムイオン電池（LIB）を対象とした資源循環の科学的根拠を提供するものである。特に、回収された元素から新たな正極材料を合成するための再生手法と、その最適条件の明確化は、無機材料化学および資源再利用工学において高い学術的価値を持つ。これは、都市鉱山からの高効率な資源回収と再資源化という観点から、新しい材料循環モデルの構築に寄与するものである。

加えて、循環資源から合成された負極材料に関して、電池としての性能評価を行うことにより、バイオマス資源の高機能化およびその実用性に関する科学的裏付けが得られる。このようなアプローチは、再生材料の構造—性能相関を解明する点で、電池材料科学および電気化学分野に対する新たな知見をもたらすとともに、実用技術としての展開可能性も示唆するものである。

さらに、水熱再生プロセスおよび水熱炭素化プロセスについて、技術的原理の検証にとどまらず、ラボスケールでの実証を通じてプロセスの再現性と有効性を確認することは、これらの技術が学術から実装へと橋

渡し可能な段階に達したことを示すものである。このような統合的かつ体系的な研究は、完全循環型のLIBシステムの学術的基盤を確立するものであり、環境工学・資源循環技術・電池工学の融合領域における先導的な研究と位置づけられる。その証左として、これらの成果は国際的に評価の高い学術誌に掲載された。

＜環境政策等へ既に貢献した研究成果＞

特に記載する事項はない

＜環境政策等へ貢献することが見込まれる研究成果＞

【カーボンニュートラルに対する当該事業の有効性】

#### ①正極材のリサイクル（評価項目：電化、省エネ、原単位削減）

既存の正極材処理プロセスは、焼却・破碎・抽出の工程で構成される。このうち焼却工程では高温が必要とされ、そのために大量の化石資源が燃料として消費されてきた。一方で、本プロセスでは水熱酸浸出を用いて有価物を回収する手法が採用されており、加熱は主に電化により行われる。これにより、再生可能エネルギー由来の電力と組み合わせることで、直ちにカーボンニュートラルなプロセスとすることが可能である。このような電化およびカーボンニュートラルの実現は、従来法に対して革新的な進展といえる。

さらに本プロセスは、従来の処理方法に比べて短時間かつ高効率で処理が可能であり、その結果、消費エネルギーを大幅に削減することができ、高い省エネルギー効果が期待される。現在、製品別カーボンフットプリント（CFP）の開示に向けた取り組みが活発化しており、製造プロセス全体におけるサプライチェーン構成企業の製品別排出原単位の総和が評価対象となっている。こうした中、各企業の省エネ努力は将来的に製品別CFPに反映される可能性がある。

また、原材料の排出原単位については、主に海外の産出国での活動に基づいて算定されるため、その正確な把握が困難という課題がある。しかしながら、本プロセスによって得られた再生材の排出原単位が、従来のバージン材よりも小さい場合、企業は原材料を再生材に転換することで製品別CFPの削減が可能となり、原材料段階での排出原単位削減にも寄与することができる。

#### ②負極材の製造（評価項目：原料転換、炭素固定）

負極材は現在、主に化石資源を原料としており、カーボンニュートラルの観点からは、負極材の積極的なリサイクルおよび根本的な原料の転換が求められている。これに対し、木質バイオマスはカーボンニュートラルな原料であり、たとえ廃棄時に焼却処理を行った場合であっても、そのCO<sub>2</sub>排出量はゼロと見なされる。さらに、バイオマスを燃焼させて発電に利用する場合とは異なり、木質バイオマスを負極材として用いることで、ある一定の中長期間にわたり炭素を固定することが可能である。蓄電池として使用されている限り、炭素は負極材として固定された状態が維持されるため、マクロ的には炭素回収・貯留（CCS）と同等の効果を持つと捉えることができる。

#### ③域内回収（評価項目：省エネ、電化）

電池関連産業の周辺地域においては、小規模分散型のリチウムイオン電池（LIB）再生プロセスの開発が求められている。この取り組みにより、資源回収ルートを確立し、小規模再生グリッドを構築することが可能となる。これらはカーボンニュートラルの観点からも極めて重要である。域内での回収は、回収量が限定的であるため中型トラックによる運用が現実的であり、これに伴い、車両の電動化（EV化）や燃料電池車（FCV）化の取り組みが活発化している。これにより、従来の軽油を燃料としたトレーラー輸送から、電力や水素を燃料とする中型トラック輸送への転換が見込まれている。このような輸送手段の転換は、省エネルギー効果が期待されるのみならず、輸送の電化にも資するものであり、再生可能エネルギー由来の電力やグリーン水素と組み合わせることで、カーボンニュートラルの達成が可能となる。

【行政等が活用することが見込まれる成果】

リチウムイオン電池（LIB）の経済合理的な循環および再生利用を実現するためには、再生技術の高度化に加え、確実な回収ルートの確立が不可欠である。これに関連し、地域企業であるアイ・ディー・エフによるLMO系LIB（リチウムマンガン酸化物系LIB）に対する先行的な検討が進められている。また、トヨタ自動車東日本株式会社および日産自動車の協力の下、域内での回収ルート構築の可能性についても評価を行っている。さらに、東西化学産業株式会社の技術協力を得て、恵和興業株式会社を中核とする再生プロセスの構築を想定している。これにより、循環資源から正極および負極材を製造する体制の確立を目指している。本取り組みは、【重点課題10：地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発】、【重点課題11：ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発】、および『(3-3)地域特性に合わせた廃棄物分別・回収システム構築及びモデル化』を満たす事業として、推進が可能である。

### 1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価

＜全体達成状況の自己評価＞・・・

2. 目標を上回る成果をあげた



- <サブテーマ1達成状況の自己評価>・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた
- <サブテーマ2達成状況の自己評価>・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた
- <サブテーマ3達成状況の自己評価>・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

## 1. 6. 研究成果発表状況の概要

## 1. 6. 1. 研究成果発表の件数

成果発表の種別	件数
産業財産権	0
査読付き論文	4
査読無し論文	0
著書	2
「国民との科学・技術対話」の実施	0
口頭発表・ポスター発表	14
マスコミ等への公表・報道等	3
成果による受賞	1
その他の成果発表	3

## 1. 6. 2. 主要な研究成果発表

成果 番号	主要な研究成果発表 (「研究成果発表の一覧」の査読付き論文又は著書から10件まで抜粋)
1	Zixian Li, Qingxin Zheng, Akitoshi Nakajima, Zhengyang Zhang, Masaru Watanabe, Organic acid-based hydrothermal leaching of $\text{LiFePO}_4$ cathode materials, Advanced Sustainable Systems, 2024, 8, 2300421. (IF:6.5, h-index:50)
2	Qingxin Zheng, Seiya Hirama, Akitoshi Nakajima, Tetsufumi Ogawa, Yuta Nakayasu, Zixian Li, Masaru Watanabe, Excellent performance of glycine in isolating Mn during hydrothermal leaching of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cathode materials, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(35), 13033-13042. (IF:7.1, h-index:173)
3	Akitoshi Nakajima, Qingxin Zheng, Tetsufumi Ogawa, Seiya Hirama, Masaru Watanabe, Metal recovery of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNiO}_2$ cathode materials by hydrothermal leaching and precipitation separation, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(38), 12852-12863. (IF:7.1, h-index:173)
4	Yuta Nakayasu, Yasuto Goto, Yuto Katsuyama, Takashi Itoh and Masaru Watanabe, Carbon Trends, 100190 (2022) Highly crystalline graphite-like carbon from wood via low-temperature catalytic graphitization. (Carbon姉妹紙)
5	渡邊 賢, 鄭 慶新, リチウムイオン電池からのレアメタル回収・リサイクル技術, 第3章 リチウムイオン電池からのレアメタル回収技術, 第3節 高温高圧水・有機酸を利用したレアメ

	タルの浸出技術, (株)エヌ・ティー・エス, 2024/4, <a href="https://ntsbook.tameshiyo.me/9784860438845">https://ntsbook.tameshiyo.me/9784860438845</a> .
6	本間格、特集にあたって__金属資源サプライチェーン強靱化に向けた豪州メルボルン大学との国際連携、 金属、2024年1月号（特集号） Vol.94, No.1, (2024)

注：この欄の成果番号は「研究成果発表の一覧」と共通です。

1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動  
特に記載する事項はない。

1. 7. 国際共同研究等の状況  
特に記載する事項はない。

<国際共同研究の概要>

<相手機関・国・地域名>

機関名（正式名称）	（本部所在地等の）国・地域名

注：国・地域名は公的な表記に準じます。

1. 8. 研究者略歴

<研究者（研究代表者及びサブテーマリーダー）略歴>

研究者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
渡邊賢	研究代表者及びサブテーマ1リーダー 東北大学工学研究科博士後期課程修了 博士（工学） 東北大学大学院工学研究科附属超臨界溶媒工学研究センター准教授を経て、 現在、同センター・教授 専門は化学工学、超臨界流体工学、資源循環工学、研究テーマは水熱技術
中安祐太	サブテーマ2リーダー 東北大学大学院環境科学研究科博士後期課程修了 博士（環境科学） 東北大学多元物質科学研究所助教を経て、 現在、東北大学学際科学フロンティア研究所助教 専門は材料プロセス工学、研究テーマはバイオマス由来炭素材料の電極応用
本間格	サブテーマ3リーダー 工学博士、東京大学工学部金属材料学科卒業、東京大学工学部助手・講師、工業技術院電子技術総合研究所主任研究官、（独）産業技術総合研究所研究グループ長を経て東北大学多元物質科学研究所教授。この間、（国）物質・材料研究機構（NIMS）電池ラボ長・クロスアポイントメント、（国）科学技術振興機構（JST）特任フェロー・併任

	現在、東北大学多元物質科学研究所金属資源プロセス研究センター・センター長 研究テーマは機能性ナノ材料、次世代蓄電池、エネルギーデバイス化学

## 2. 研究成果発表の一覧

成果発表の種別	件数
産業財産権	0
査読付き論文	4
査読無し論文	0
著書	2
「国民との科学・技術対話」の実施	0
口頭発表・ポスター発表	14
マスコミ等への公表・報道等	3
成果による受賞	1
その他の成果発表	3

注：この項目の成果番号は通し番号です。

## (1) 産業財産権

成果 番号	出願 年月日	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号

## (2) 論文

成果 番号	発表 年度	成果 情報	主たる サブテーマ	査読 の有無
1	2024	Zixian Li, Qingxin Zheng, Akitoshi Nakajima, Zhengyang Zhang, Masaru Watanabe, Organic acid-based hydrothermal leaching of $\text{LiFePO}_4$ cathode materials, Advanced Sustainable Systems, 2024, 8, 2300421. (IF:6.5, h-index:50)	1	有
2	2023	Qingxin Zheng, Seiya Hirama, Akitoshi Nakajima, Tetsufumi Ogawa, Yuta Nakayasu, Zixian Li, Masaru Watanabe, Excellent performance of glycine in isolating Mn during hydrothermal leaching of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cathode materials, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(35), 13033-13042. (IF:7.1, h-index:173)	1	有



3	2022	Akitoshi Nakajima, Qingxin Zheng, Tetsufumi Ogawa, Seiya Hiram, Masaru Watanabe, Metal recovery of LiCoO <sub>2</sub> /LiNiO <sub>2</sub> cathode materials by hydrothermal leaching and precipitation separation, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(38), 12852-12863. (IF:7.1, h-index:173)	1	有
4	2022	Yuta Nakayasu, Yasuto Goto, Yuto Katsuyama, Takashi Itoh and Masaru Watanabe, Carbon Trends, 100190 (2022) Highly crystalline graphite-like carbon from wood via low-temperature catalytic graphitization. (Carbon姉妹紙)	2	有

## (3) 著書

## &lt;著書&gt;

成果 番号	発表 年度	成果 情報	主たる サブテーマ
5	2024	渡邊 賢, 鄭 慶新, リチウムイオン電池からのレアメタル回収・リサイクル技術, 第3章 リチウムイオン電池からのレアメタル回収技術, 第3節 高温高压水・有機酸を利用したレアメタルの浸出技術, (株)エヌ・ティー・エス, 2024/4, <a href="https://ntsbook.tameshiyo.me/9784860438845">https://ntsbook.tameshiyo.me/9784860438845</a> .	1
6	2024	本間格、特集にあたって__金属資源サプライチェーン強靱化に向けた豪州メルボルン大学との国際連携、 金属、2024年1月号（特集号） Vol.94, No.1, (2024)	3

## (4) 口頭発表・ポスター発表

## &lt;口頭発表・ポスター発表&gt;

成果 番号	発表 年度	成果 情報	主たる サブテーマ	査読 の有無
7	2024	Masaru Watanabe, Qingxin Zheng, Research Advances in the Application of Hydrothermal Leaching Technology for Lithium-Ion Battery Recycling, 13th International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen 2024), 2024/12/1, (Invited presentation)	1	無
8	2024	Nakayasu Y, Perianayagam P, Imaizumi F, et al. (2024) Biographite synthesized by iron-catalytic graphitization using hydrothermal carbonization pretreatment for lithium ion battery anode. Meeting abstracts MA2024-02(11). The	2	無

		Electrochemical Society: 1468–1468.		
9	2024	中安 祐太, Preethi Perianayagam, Wu Panpan, Zheng Qingxin, 雁部 祥行, 本間 格, 渡邊 賢、環境低負荷型LIBの創成に向けた浸出液からのLMO再合成と杉粉からのバイオ黒鉛合成、化学工学会第55回秋季大会、2024年9月12日	2	無
10	2024	Tian Meng, Qingxin Zheng, Masaru Watanabe、QM simulations of precipitation mechanism of Mn(II)-citrate complex formed during citric acid hydrothermal leaching of LiMn2O4、化学工学会第55回秋季大会、2024年9月11日	1	無
11	2024	Zixian Li, Qingxin Zheng, Masaru Watanabe, Recycling of LiFePO4 cathode material by hydrothermal leaching with glycine, oxalic acid or citric acid and precipitation isolation, 20th European Meeting on Supercritical Fluids, 2024/5/29.	1	無
12	2024	Qingxin Zheng, Masaru Watanabe, Development of hydrothermal leaching technology for recycling of spent lithium-ion batteries、化学工学会第89年会、2024年3月19日（招待有り）	1	無
13	2023	李 子賢, 鄭 慶新, 渡邊 賢、Hydrothermal leaching of LiFePO4 using organic acids、化学工学会第54回秋季大会、2023年9月11日	1	無
14	2023	Zixian Li, Qingxin Zheng, Masaru Watanabe、Application of hydrothermal leaching process with organic acids on LiFePO4 cathode materials、化学系学協会東北大会、2023年9月8日	1	無
15	2023	Masaru Watanabe, Qingxin Zheng, Akitoshi Nakajima, Metal recovery of LiMn2O4-based spent lithium-ion battery cathode material using hydrothermal leaching with organic acids and precipitation separation, 19th European Meeting on Supercritical fluids, 2023/5/23	1	無
16	2022	渡邊 賢, 鄭 慶新, 柴崎 絢祐, 小川 哲史, 木下 睦, 平賀 佑也、流通装置を用いた使用済みLIB正極材料のクエン酸による水熱浸出、化学工学会第53回秋季大会、2022年9月15日（招待有り）	1	無
17	2022	Yuta Nakayasu, Yasuto Goto, Takashi Itoh and Masaru Watanabe, WasteEng22, 2022, 2022/6/29, High-crystalline graphitic carbon synthesized from waste-woody sawdust	2	無
18	2022	Itaru HONMA, Tohoku University – University of Melbourne Joint Collaboration Workshop, 29th June, 2022, Research activities overview of Honma Laboratory at Tohoku University	3	無
19	2022	本間 格、第30回バッテリー技術シンポジウム TECHNO-FRONTIER 2022、2022/8/26 金属資源サプライチェーンと電池開発	3	無

20	2022	本間 格、第12回CSJ化学フェスタ2022、タワーホール舟堀、東京、2022年10月18日（火）、2022/10/18、ナノ界面制御によるレアメタルフリー高性能電極の開発	3	無

## (5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果 番号	発表 年度	成果 情報	主たる サブテーマ

## (6) マスメディア等への公表・報道等

成果 番号	発表 年度	成果 情報	主たる サブテーマ
21	2023	中安祐太、オンライン（東北大学新技術説明会）、2023年7月14日、水熱処理を用いたおが粉からの高結晶性炭素の低温合成	2
22	2022	本間 格、野村證券セミナー、2022/4/15 レアメタルのサプライチェーンリスク回避と次世代蓄電池開発	3
23	2022	渡邊 賢、鄭 慶新、小川 哲史、中島 暉敏、水熱クエン酸浸出プロセスにおけるMn単離条件の探索、分離技術、2022、52(4)、194-200.	1

## (7) 研究成果による受賞

成果 番号	発表 年度	成果 情報	主たる サブテーマ
24	2022	鄭 慶新、柴崎 絢祐、小川 哲史、木下睦、平賀 佑也、渡邊 賢、Application of Hydrothermal Leaching Technology to Spent LIB Cathode Materials with Citric Acid Using Batch-type Device and Flow System、日本化学工学会優秀論文賞2021、2022年9月	1

## (8) その他の成果発表

成果 番号	発表 年度	成果 情報	主たる サブテーマ
25	2022	本間格、小林弘明、環境報告書2022 トピックス、令和4年9月、リチウムイオン電池正極材料のコバルトフリー化技術 ～電池部材レアメタル資源のサプライチェーンリスク回避に期待～	3
26	2023	本間格、他、科学技術未来戦略ワークショップ 報告書（JST科学技術振興機構）、令和5年3月、電気－物質エネルギー変換反応場の開拓に向けた材料開発	3
27	2023	本間格、他、JST研究開発戦略センター 戦略プロポーザル（JST科学技術振興機構）、令和5年3月、電気－物質エネルギー変換技術	3

		の革新 ～再生可能エネルギーの大量導入に向けた多様な反応場の 実現～	

権利表示・義務記載

この研究成果報告書の文責は、研究課題に代表者又は分担者として参画した研究者にあります。  
この研究成果報告書の著作権は、引用部分及び独立行政法人環境再生保全機構（ERCA）のロゴマークを除いて、原則的に著作者に属します。  
ERCAは、この文書の複製及び公衆送信について許諾されています。

**Abstract****[Project Information]**

Project Title : Proposal for the Local Circulation System for LMO-based Lithium Ion Batteries Managed by the Conglomerate Among the Local Companies

Project Number : JPMEERF20223C04

Project Period (FY) : 2022-2024

Principal Investigator : Watanabe Masaru

(PI ORCID) : 0000-0001-8566-8760

Principal Institution : Tohoku University  
Sendai City, Miyagi Prefecture,, JAPAN  
Tel: +81-22-785-5868  
E-mail: masaru.watanabe.e2@tohoku.ac.jp

Cooperated by :

Keywords : Lithium Ion Battery, Hydrothermal Acid Leaching, Hydrothermal Carbonization, Cathode Recycling, Local Circulation

**[Abstract]**

In order to establish a complete LIB circulation system, we will verify the principle of both the hydrothermal regeneration process and the hydrothermal carbonization process, and demonstrate the process as a circulation system at the laboratory level. In close cooperation with local companies, we will develop a regional circulation system for LMO-based LIBs, including the establishment of a route to collect waste batteries.

Through the three-year project, the use of hydrothermal technology for the regeneration of LIB cathode materials was examined for application to direct regeneration methods in conjunction with innovation in wet refining, and sufficient results were obtained to contribute to process design.

LCA analysis showed that the wet refining process is expected to reduce CO<sub>2</sub> emissions to a greater extent than existing processes. Therefore, the technological development was successful as expected. Through interviews with local governments and companies, we were able to confirm that the establishment of an intra-regional circulation system is feasible. The research on circulating anodes proceeded as planned, and good results were obtained. We were able to investigate the battery characteristics of the regenerated cathode material and the circulating anode, and were able to establish a basis for adjusting the regenerated and circulating LIBs. From the above, it can be said that the results exceeded our expectations.

**[References]**

Zixian Li, Qingxin Zheng, Akitoshi Nakajima, Zhengyang Zhang, Masaru Watanabe, Organic acid-based hydrothermal leaching of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials, *Advanced Sustainable Systems*, 2024, 8, 2300421. (IF:6.5, h-index:50)

Qingxin Zheng, Seiya Hirama, Akitoshi Nakajima, Tetsufumi Ogawa, Yuta Nakayasu, Zixian Li, Masaru Watanabe, Excellent performance of glycine in isolating Mn during hydrothermal leaching of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(35), 13033–13042. (IF:7.1, h-index:173)

This study was supported by the Environment Research and Technology Development Fund of the ERCA (JPMEERF) funded by the Ministry of the Environment.