

課題番号 : 1RF-2104

体系的番号 : JPMEERF20211R04

研究実施期間 : 令和3年度～令和5年度

重点課題 : ②ビジョン・理念の実現に向けた研究・技術開発

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

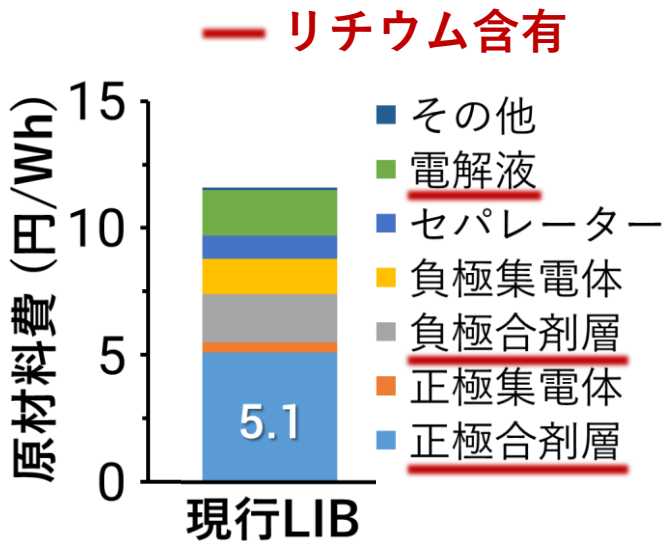
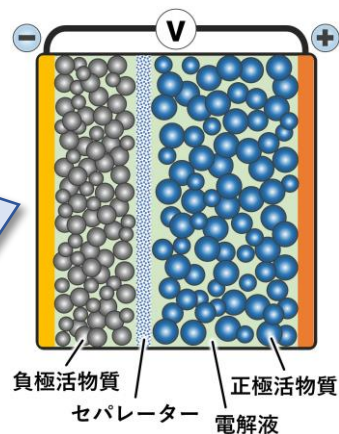
(大阪大学 接合科学研究所)

世界的なEVシフト

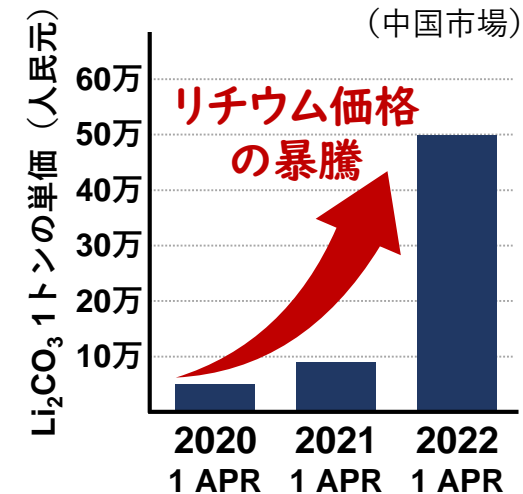


電気自動車(EV)への移行年

Li-ion二次電池 (LIB)



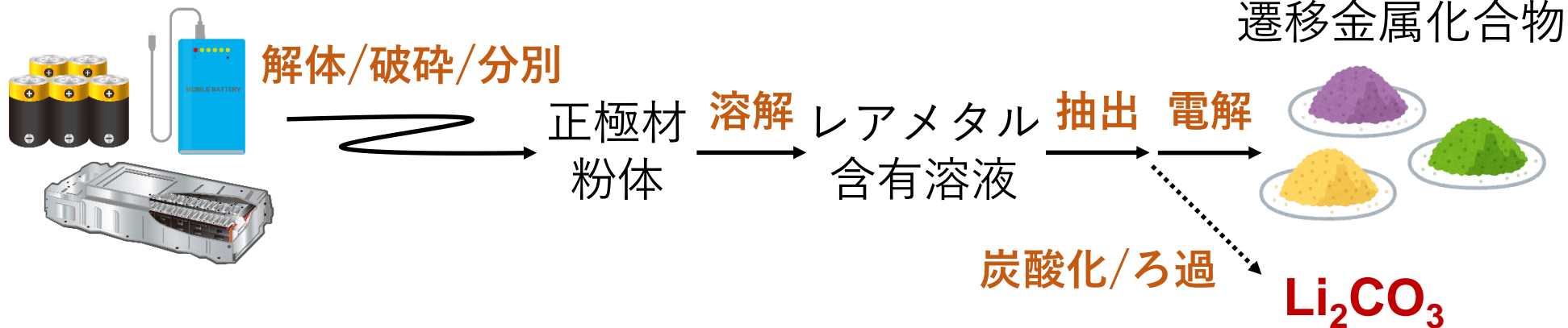
出典：JST低炭素社会戦略センター(2020年3月)



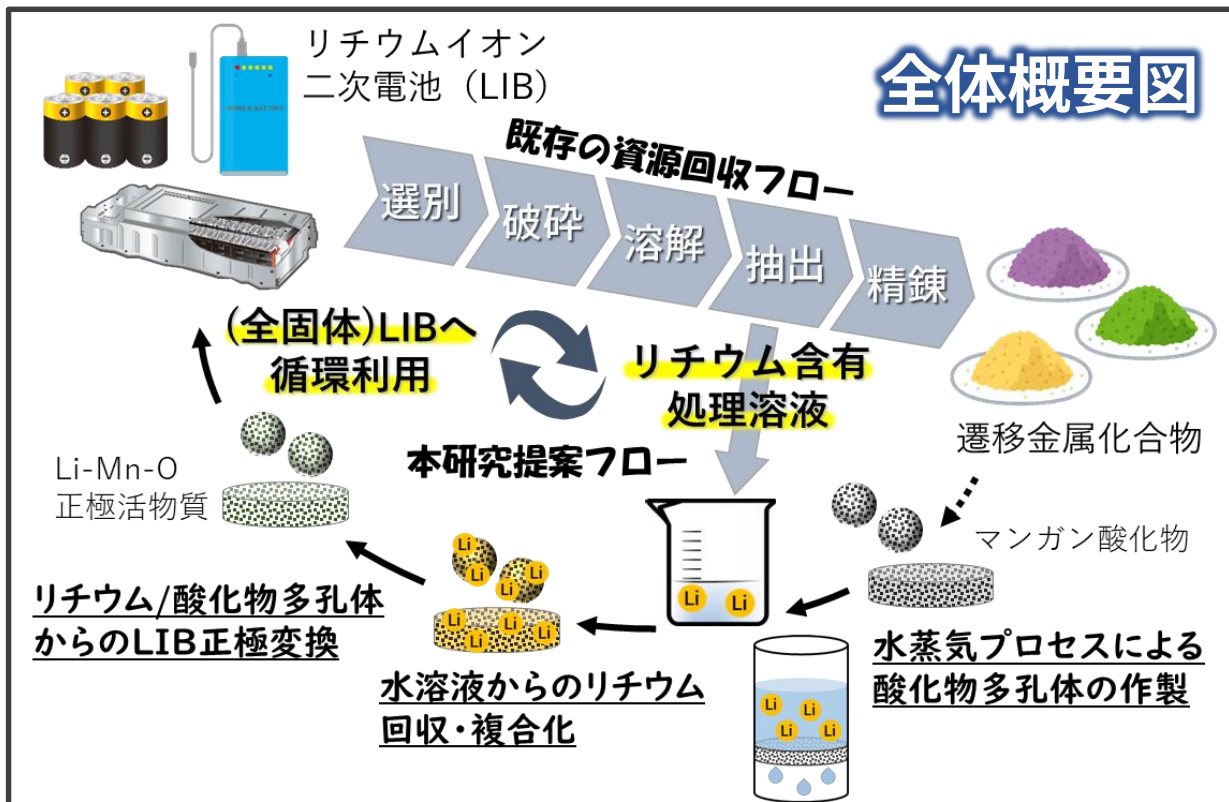
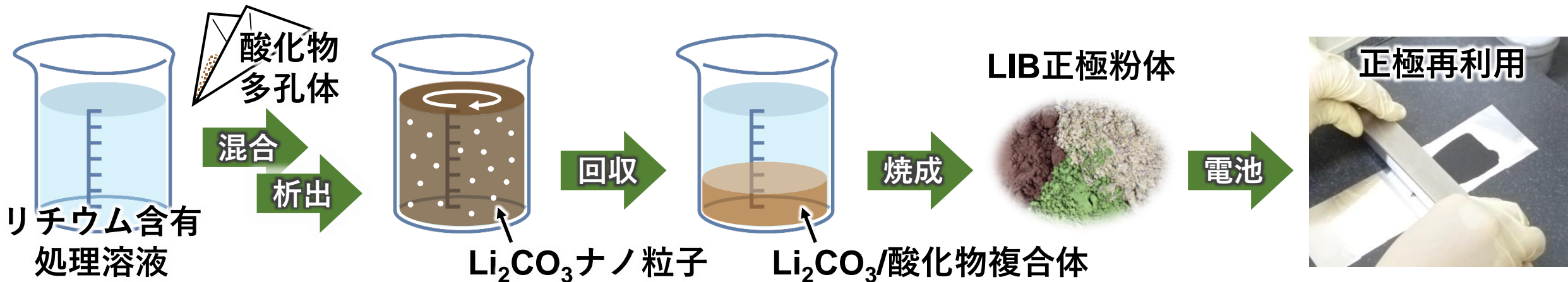
出所：Trading Economics

廃棄二次電池からのリチウム循環利用が必要

LIBリサイクル技術の現状



- 希少元素(Co, Ni)の回収に重点
例：資源循環領域_環境問題 対応型研究(3-2004)
- 各資源毎の回収
- Li₂CO₃としての多段階の回収工程
- 資源再利用化には、別途製造工程が必要



環境政策等への貢献性

- 現在のレアメタル回収フローに導入可能
- Li₂CO₃単独での回収工程の省略(分離/乾燥)
- 正極製造工程の大幅な短縮(粉碎/混合)
- 廃棄二次電池からのリチウム循環利用の加速

研究開発目的

- 高効率回収に適した細孔構造設計
- 環境調和型多孔体作製プロセスの開発

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。

多孔体作製

Mn酸化物

- ① 粒子
- ② バルク

Li回収

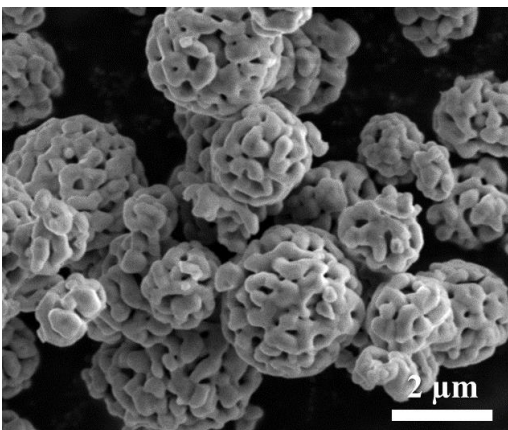
効率>80%
流通ろ過

正極応用

焼成変換
電池評価

水蒸気熱分解法

多孔質球粉体作製



水熱蒸気変換法

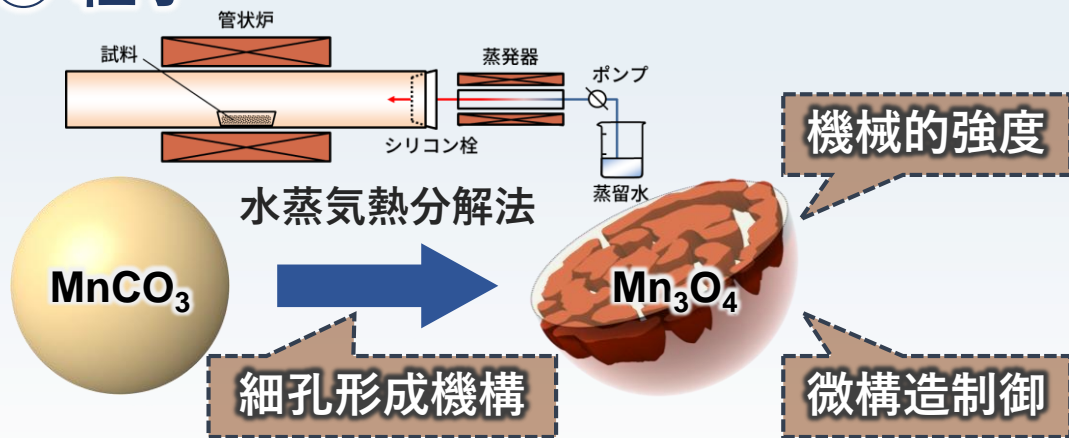
多孔質ペレット作製



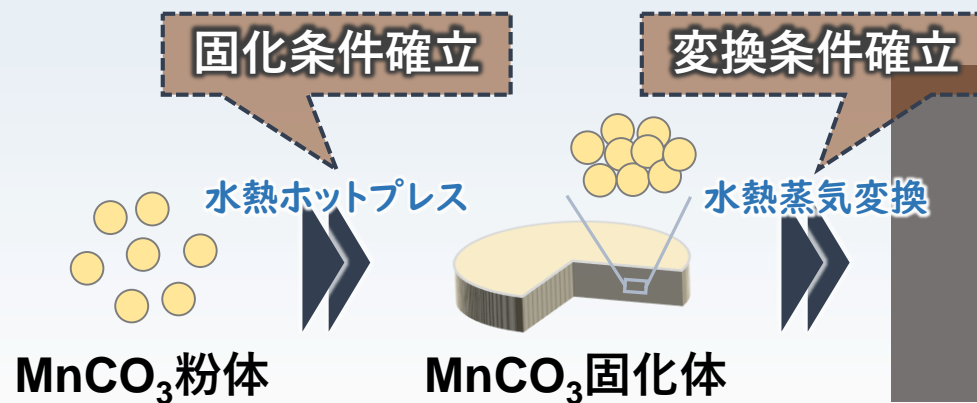
- (1) 迷路状細孔を有する多孔質球の作製と微構造制御
 - ▶ 迷路状細孔の設計指針構築
- (2) MnCO_3 固化体から高次細孔構造を有する多孔体への蒸気変換
 - ▶ 高次細孔構造の合成指針構築
- (3) 多孔体のリチウム回収効率の評価
 - ▶ リチウム回収効率>80%達成
- (4) リチウム/酸化物多孔体の焼成によるLIB正極への変換とその電池特性評価
 - ▶ サイクル安定性に優れたLIB正極合成

多孔体作製 (研究課題1, 2)

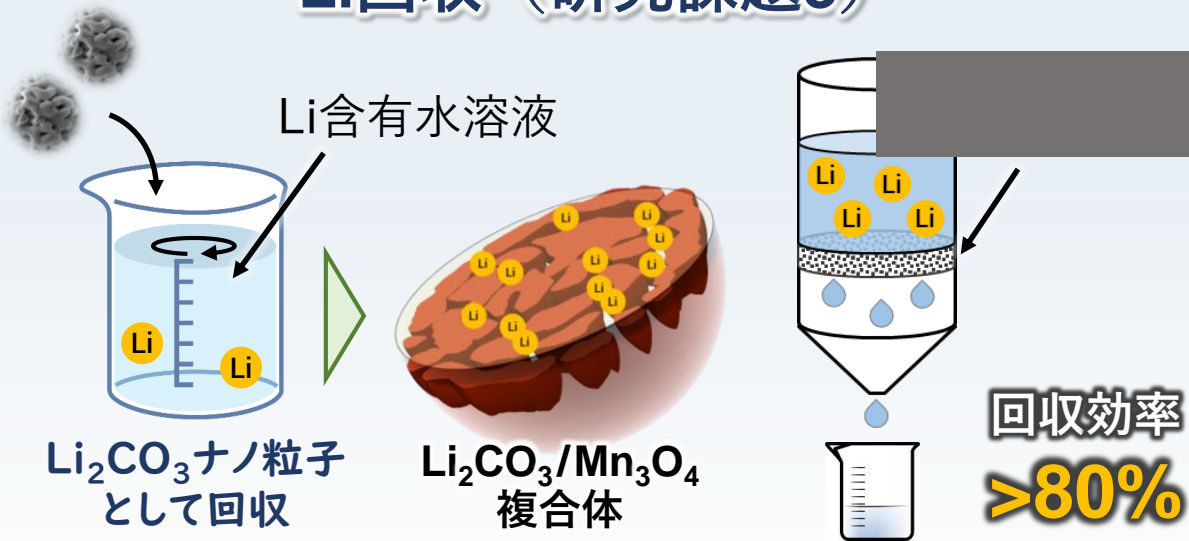
① 粒子



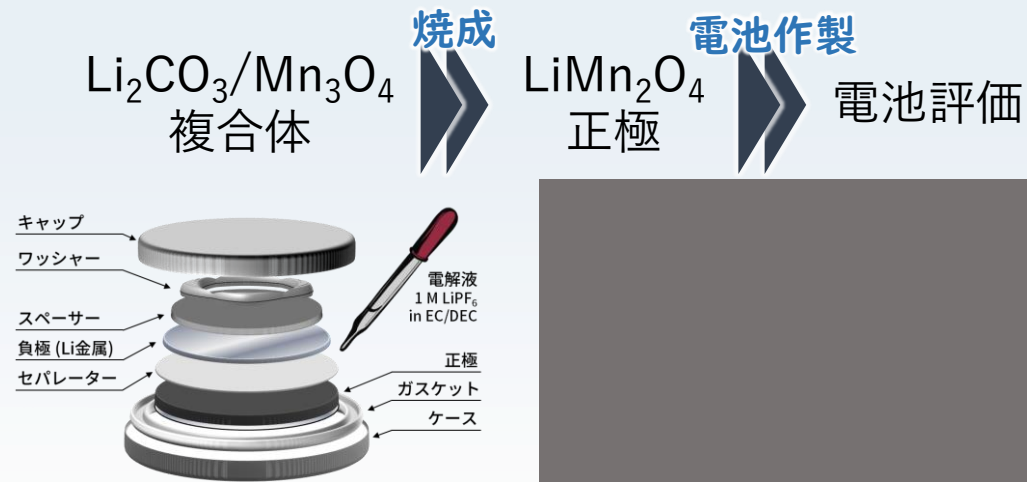
② バルク体



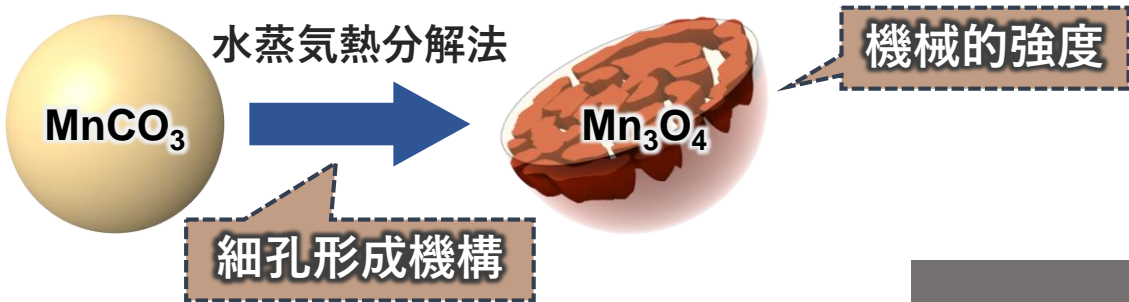
Li回収 (研究課題3)



正極応用 (研究課題4)



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



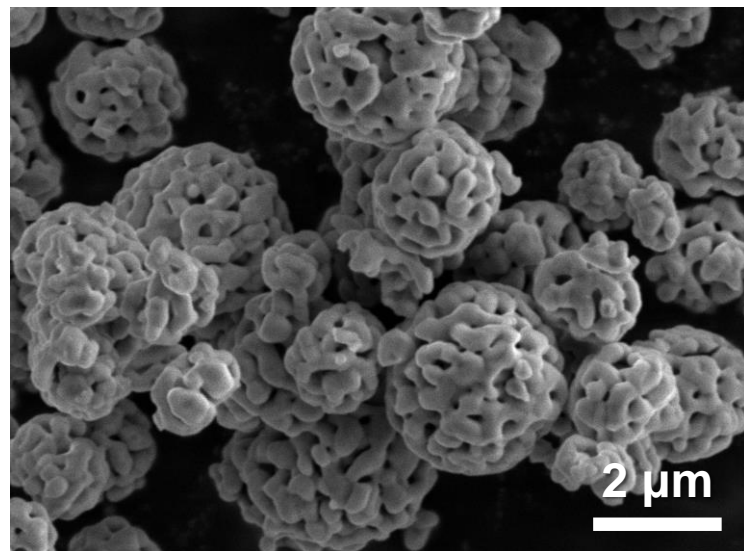
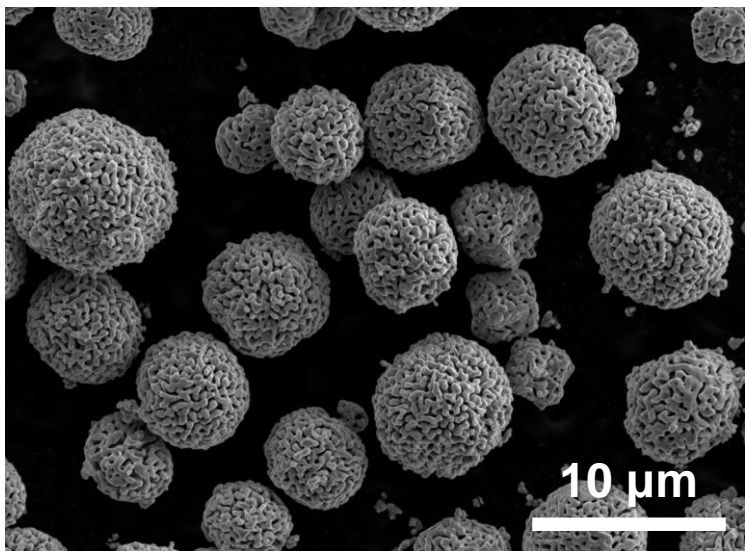
- 水蒸気による MnCO_3 の熱分解促進
- $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ の相変化温度の低温化

投稿済

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

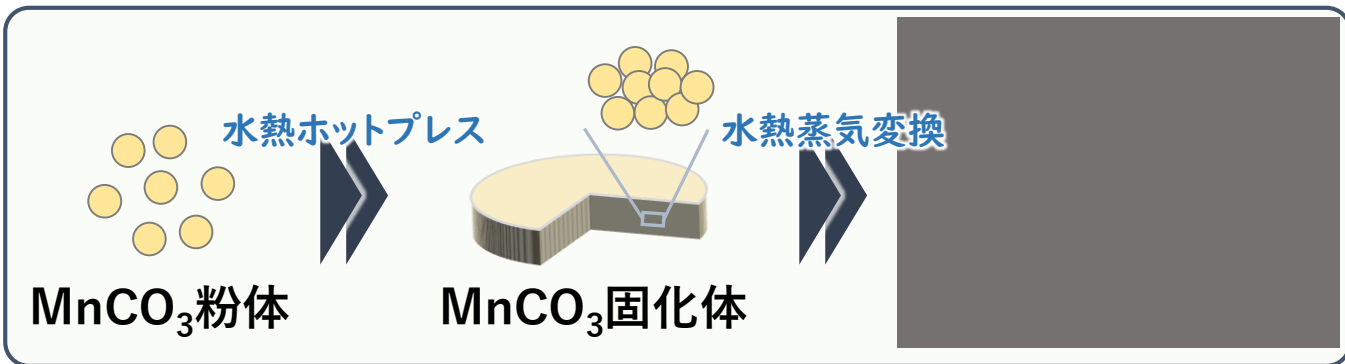


• Mn_3O_4 多孔質球の粒子径制御



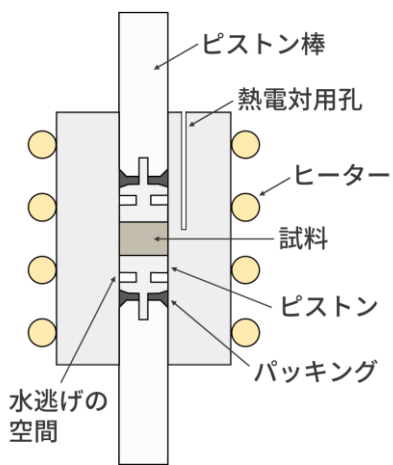
大 ← 粒子径 → 小

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(HHP)法
 - 粒子界面での溶解-析出反応を利用した低温焼結法
 - 加熱により分解する材料の固化に有効
- 水熱蒸気変換法
 - 密閉容器内での固-気反応を利用
 - 固化体構造を維持した物質変換が期待

HHP処理による $MnCO_3$ 固化体の作製



圧力
• 100 MPa

HHP処理温度
• 100-160 °C

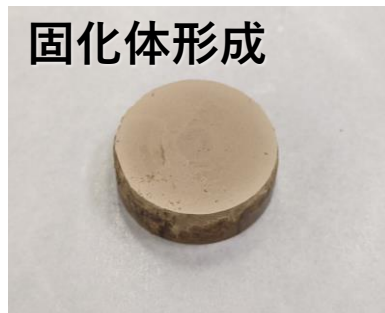
HHP処理時間
• 2 h

粉体/水混合比
• $MnCO_3 : H_2O$
= 5 g : 0.25-1.25 mL (5-25 mass%)

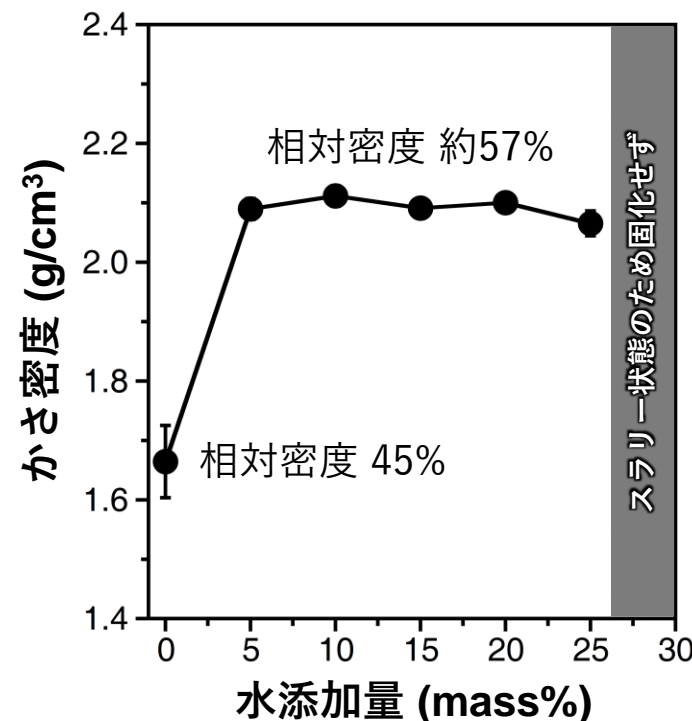
乾燥粉体を
非加熱加圧処理



湿潤粉体を
120 °CのHHP処理



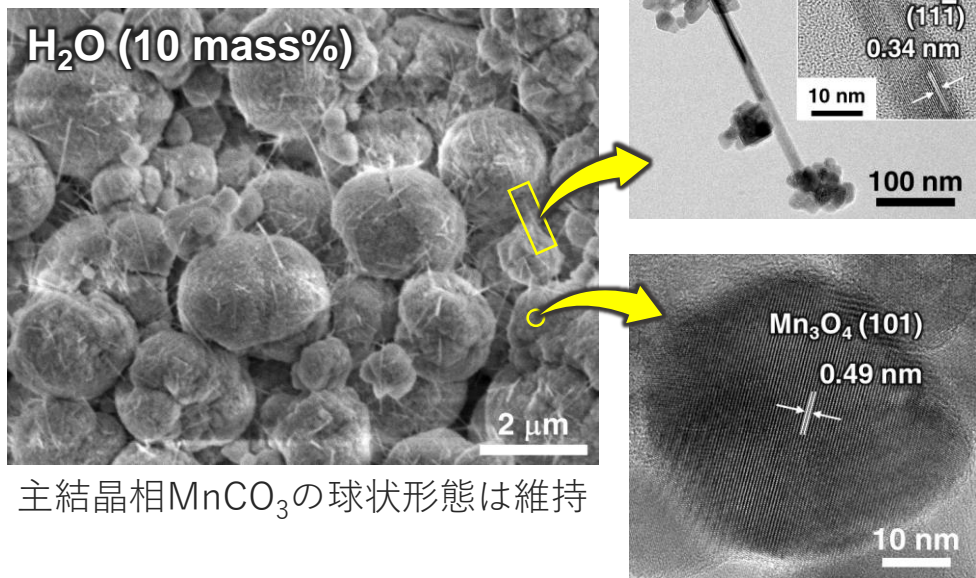
- HHP処理による $MnCO_3$ 固化体の作製に成功
- 少量の水添加で相対密度向上



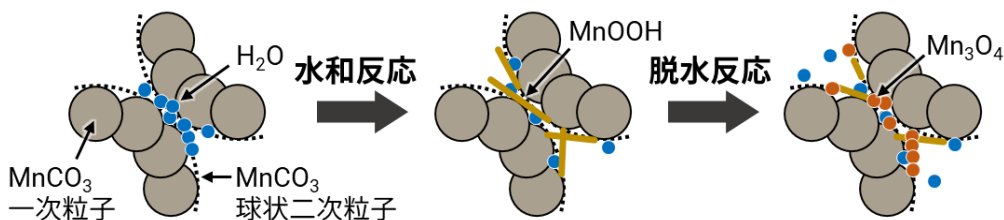
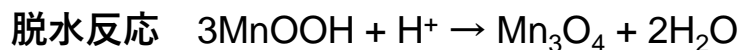
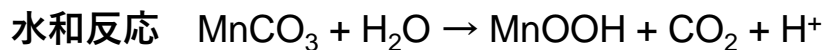
研究課題(2) MnCO₃固化体から高次細孔構造を有する多孔体への蒸気変換

HHP処理によるMnCO₃固化体の微構造

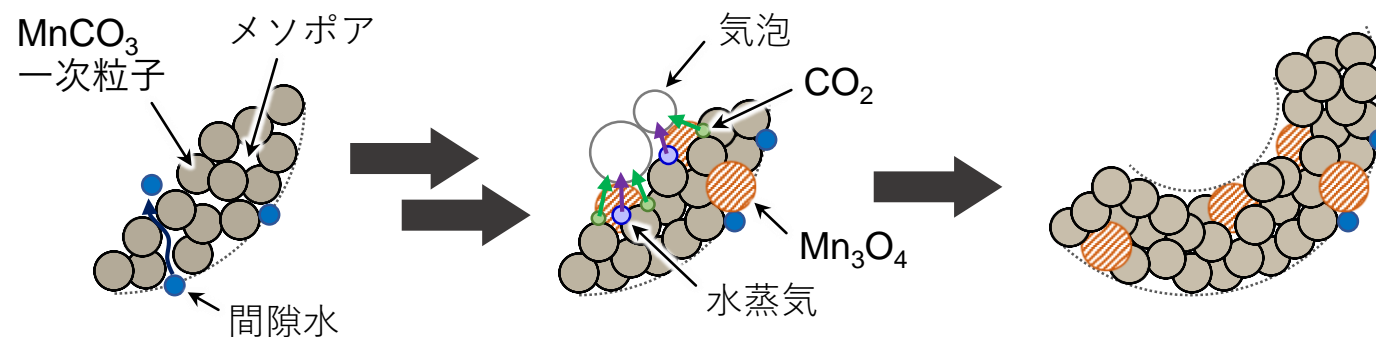
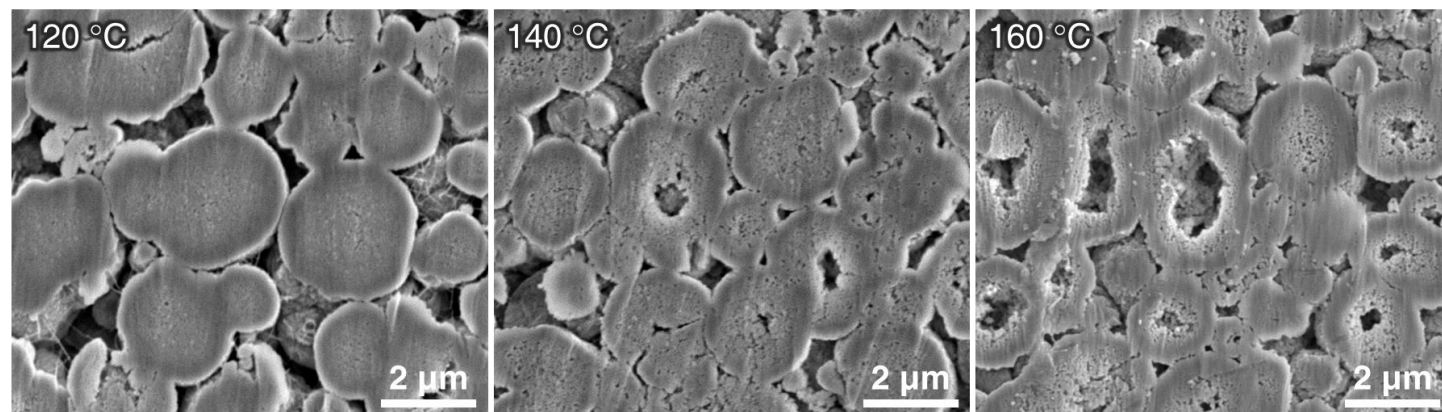
▶ 繊維状粒子の形成



主結晶相MnCO₃の球状形態は維持



▶ 固化体粒子の中空化



- HHP過程におけるMnCO₃粒子表面での水和/脱水反応
- HHP法での固化体微構造制御に成功

OA論文公表

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

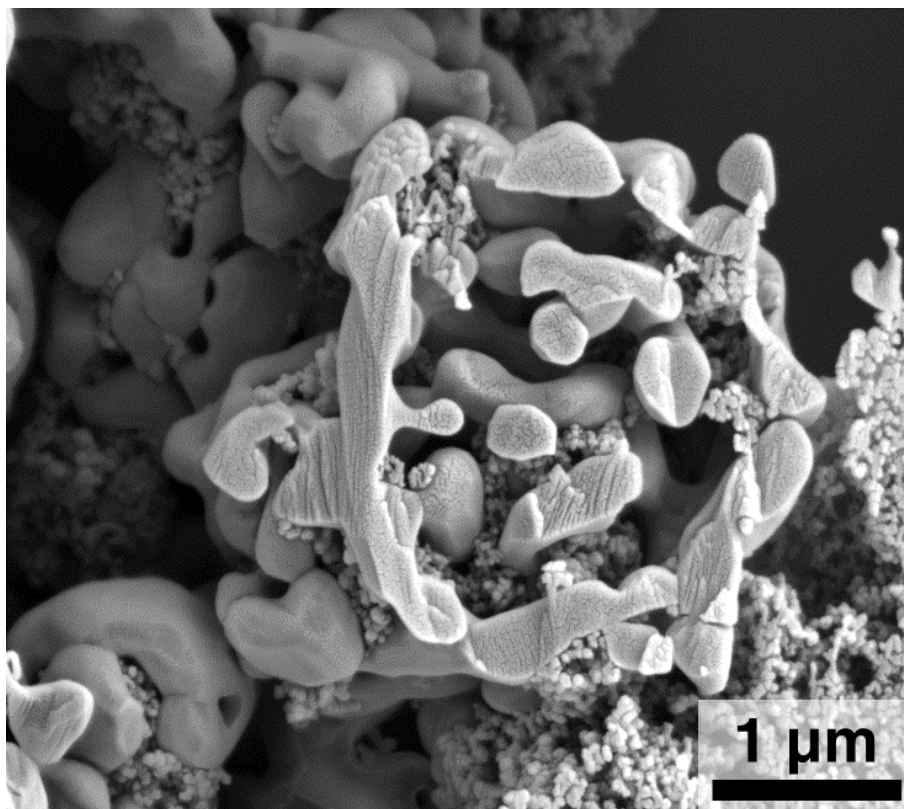
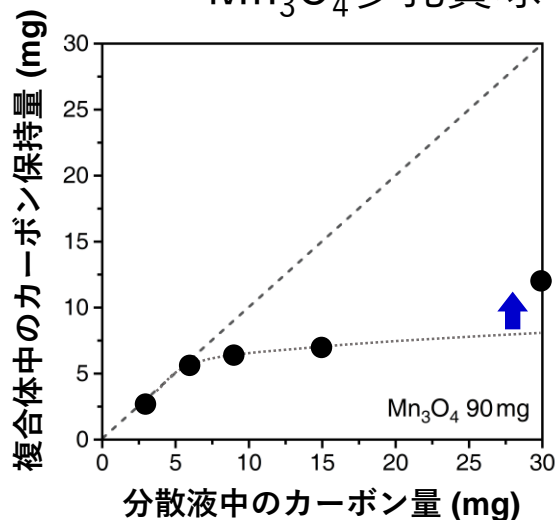
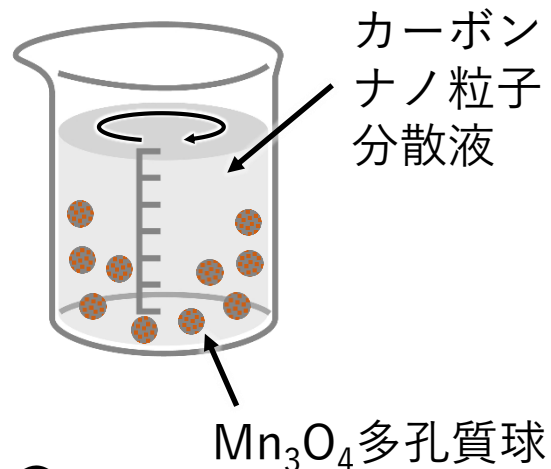
多孔体合成のための水熱蒸気変換条件の検討

➡ 現在, MnCO_3 固化体への水熱蒸気処理を検討

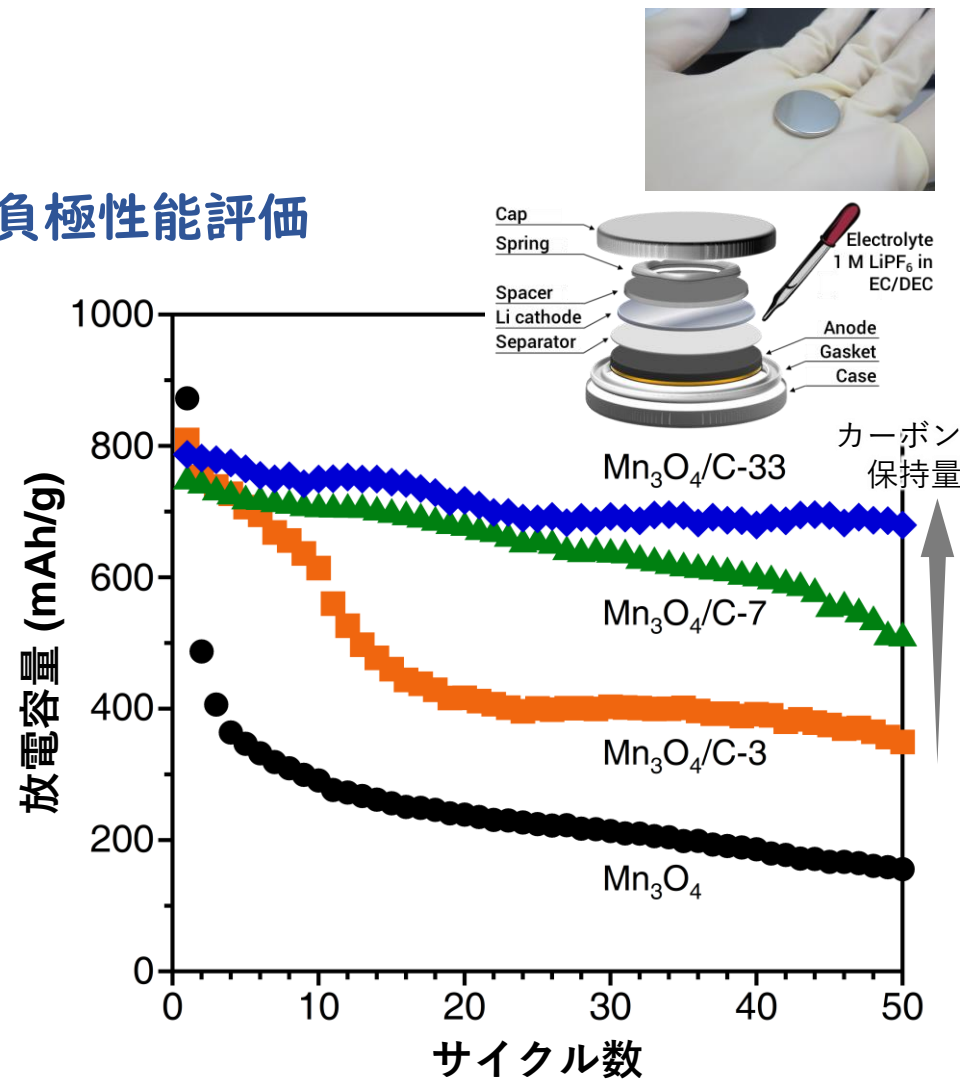
研究課題(3) 多孔体のリチウム回収効率の評価

水溶液からのナノ粒子捕集の実現可能性について

▶ Mn_3O_4 多孔質球へのカーボンナノ粒子の挿入と複合粒子のLIB負極性能評価



- Mn_3O_4 多孔質球は水溶液からの微粒子捕集が可能
- 表面開気孔に微粒子凝集体を引っ掛けて保持可能



研究課題(3) 多孔体のリチウム回収効率の評価

リチウム回収の課題点

- Li_2CO_3 の高溶解性 (1.3 g/100 mL)
- ナノ粒子化 (Mn_3O_4 細孔径 約400 nm)
- 将来的な連続処理の適用可能性

克服状況



研究課題(3) 多孔体のリチウム回収効率の評価

攪拌時間30 min

回収効率

126%

当初目標値
>80%を達成

回収効率

108%

Li₂CO₃/Mn₃O₄複合体の焼成によるLiMn₂O₄正極の合成 (研究課題④)



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



(1) 進捗状況

研究項目		2021年度	2022年度	2023年度
多孔体作製	迷路状細孔を有する多孔質球の作製と微構造制御	実施済 CP1-a	実施済 細孔構造の把握 他酸化物展開	
	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	実施済 構築	物性把握 大面積化	
Li回収	多孔体のリチウム回収効率の評価	実施済 回収 CP1-b	実施済 攪混合回収 CP2	流通ろ過回収 CP3-a
正極応用	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		前倒し	LIB正極変換 電池評価 CP3-b 全固体LIB評価

進捗状況

計画以上の進展がある

計画通り進展している

・蒸気変換条件を確立

計画以上の進展がある

・回収効率>80%を既に達成
・実サンプルでの検討開始

計画以上の進展がある

・前倒しでLIB正極変換に着手

チェックポイントの達成状況

CP1-a：細孔構造に及ぼすプロセス因子の把握

➡ 達成（論文投稿中）

CP1-b：リチウム回収効率60%以上

➡ 達成（blank値に対して126%）

CP2：リチウム回収効率80%以上

CP3-a：大面積多孔体でリチウム回収効率80%以上

➡ 流通ろ過方式の試験装置の試作を開始

CP3-b：サイクル安定性に優れたLIB正極合成

➡ LIB正極合成に着手し、十分達成見込み

(2) 環境政策等への貢献

▶ 実用化に向けた取り組み

- KO会合('21.5.26)
- AD会合('22.1.19)

→ 評価者, POコメント反映

民間企業とNDA締結: リチウム含有実処理液の提供

- 共存イオンの影響調査
- Li_2CO_3 ナノ粒子の析出検討

ADコメント反映



▶ 先行技術との比較

	実施機関	手法概要	回収物	回収速度	スケールアップ	コスト・環境面
電気透析法	量研機構 ※弘前大も類似技術	<p>イオン伝導体による膜透過</p> <p>CO₂ガスによる炭酸化</p> <p>QSTプレスリリース('21.6.16)</p>	高純度な Li_2CO_3 , LiOH	一枚あたり 1.8 mg/h	<p>並列処理方式</p> <p>QSTプレスリリース('21.12.7)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 電気透析による高コスト処理 • 低い回収速度 • イオン伝導体の厳密な組成制御
本技術	阪大	<p>多孔体による直接回収</p>	Li_2CO_3 /酸化物複合体		<p>流通方式を想定</p> <p>本研究期間内に装置試作</p> <p>2030年までの社会実装</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 低コスト処理 • 正極材への再利用加速 • 低環境負荷な多孔体合成

誌上発表

査読付き論文：2報
いずれもオープンアクセス
査読無し解説：1報

口頭発表 (予定含む)

国内学会等：4件
国際会議：1件

「国民との科学・技術対話」の実施

シンポジウム：1件
展示会：1件

1. T. Kozawa, Microstructural development of MnCO_3 microsphere compacts through hydrothermal hot-pressing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 42 (2022) 1530-1536.
2. T. Kozawa et al., Carbon nanoparticle-entrapped macroporous Mn_3O_4 microsphere anodes with improved cycling stability for Li-ion batteries, *Sci. Rep.*, 12 (2022) 11992.
3. 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*, 56(8) (2021), 526-530.
1. 小澤隆弘, 水熱ホットプレスによる炭酸マンガングルの微構造変化, 第143回無機マテリアル学会学術講演会, オンライン (2021.11.10-11)
2. 小澤隆弘, 北林史弥, 福山香代, 内藤牧男, 多孔質 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ 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 (2022.3.10-12)
3. 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 (2022.8.29)
4. 小澤隆弘, 李玥璇, 平原佳織, 水蒸気熱分解法による多孔質酸化マンガングル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 (2022.9.14-16)
5. T. Kozawa et al., 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 (2022.11.15-18)
1. 小澤隆弘, 近藤光, 内藤牧男, 特異反応場を駆使した機能性微粒子の作製とその応用, 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: 接合研, 大阪商工会議所, 生産技術振興協会, 参加者: 約200名), オンライン (2021.7.2)
2. 小澤隆弘, 逃がさない穴で資源リサイクルに挑戦, 国際粉体工業展大阪2021共催イベント「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: 日本粉体工業技術協会, 参加者: 約100名), 大阪 (2021.10.14)