

課題番号：3CN-2204

**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（東北大学）

体系的番号：JPMEERF20223C04

重点課題・主：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・副：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

研究実施期間：2022年度～2024年度

【研究体制】

サブテーマ1

渡邊 賢（東北大学）

鄭 慶新（東北大学）

秋元 啓太（東西化学産業(株)）

宮崎 秀喜（恵和興業(株)）

サブテーマ2

中安 祐太（東北大学学際研）

伊藤 隆（東北大学学際研）

サブテーマ3

本間 格（東北大学多元研）

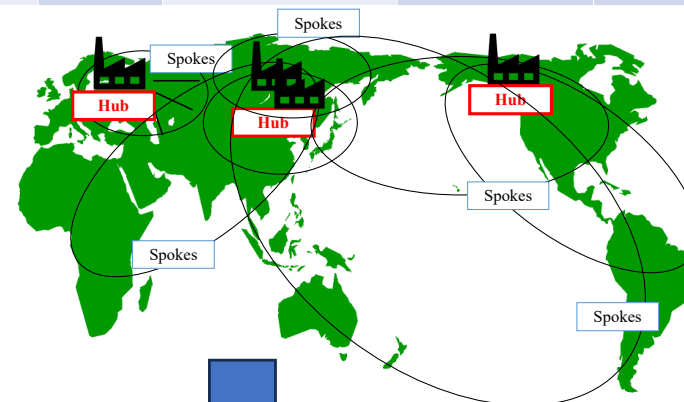
岩瀬 和至（東北大学多元研研）

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

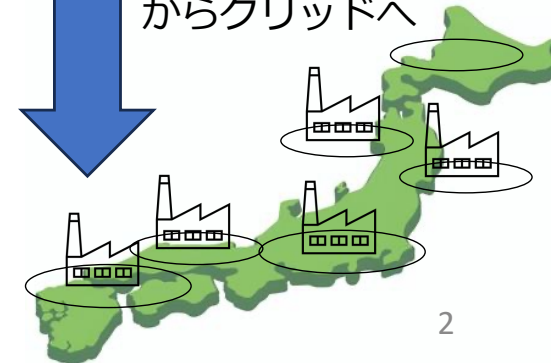
【研究背景】

- 脱炭素化やSDGsによりLIBの重要性はますます増大
- 資源の偏在性などにより価格も不安定。資源量にも懸念
- 廃棄LIBの回収や再生利用に関する欧州規制の発効：COM[2020]798
- 2030年：欧州で販売されるLIBの7割が回収、2 kWh以上の大型LIBに対しLiは10%再生品を用いる必要がある
- 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
- LIB正極材湿式再生プロセス：ハブとスポーク
- 資源が吸い取られる構造
- 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と資源回収ルート確立
- 小規模再生グリッドの成立
- 資源セキュリティとカーボンニュートラルの観点で重要
- 負極材に用いる炭素材料の循環資源化によるさらなるカーボンニュートラル化

		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%
	Co		90%	95%
The recovery rate targets of materials	Ni	Not set	90%	95%
	Li		35%	70%
	Cu		90%	95%
	Li		4%	10%
Recycled content targets of LIBs above 2 kWh	Ni	50 wt% of battery	4%	12%
	Co		12%	20%
	Pb		85%	85%



ハブ・スポークからグリッドへ



【研究開発目的】

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
- ② 水熱有機酸浸出
- ③ 水熱材料再生
- ④ 域内回収ルートの検証

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
- ② 負極材構造評価

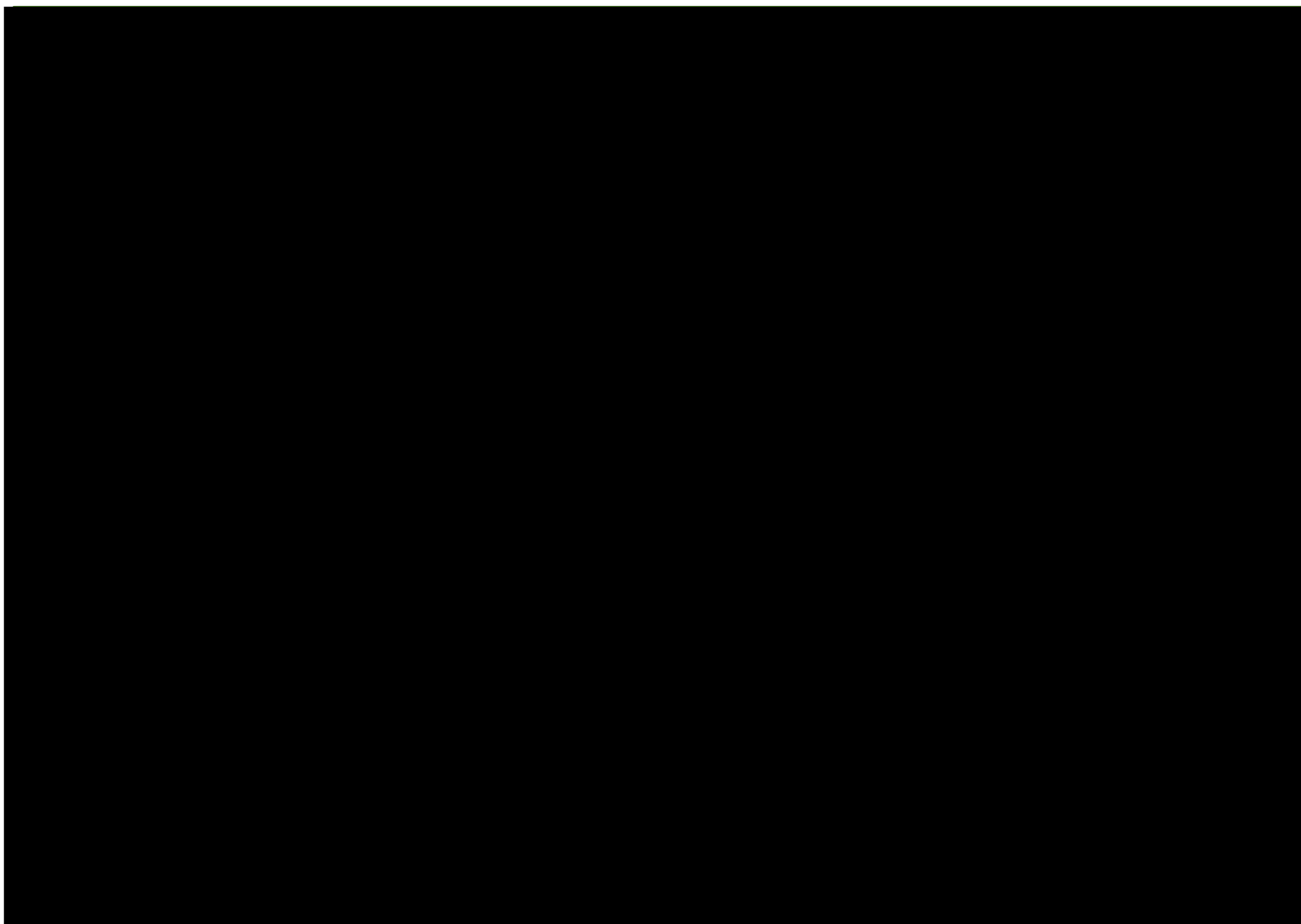
サブテーマ3：再生元素からの合成された正極とグリーン負極を用いたLIBの開発

- ① 正極活物質合成
- ② 再生電池製作

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究目標（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確立も含め、特に、LMO系LIBの域内循環システムを開発する。



2. 研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価(サブテーマ1)

サブテーマ1: 水熱再生プロセスの開発

【サブテーマ1の研究目標】

- ① 正極活物質濃縮：水熱粉碎プロセスの原理実証と正極材の分離による直接再生
- ② 水熱有機酸浸出：酸浸出条件のさらなる最適化。Mnの析出条件を明確化しつつ、CoやNiそれぞれの浸出・析出条件の探索・明確化。2,000t/yearのプロセス設計を可能とするデータの取得と設計プロセスに基づき処理コストの算出。
- ③ 水熱材料再生：正極活物質の再生。
- ④ 域内回収ルートへの検証：LIB回収ルートの検討。10,000t/yearを回収するための方策

【令和4年度研究計画】

- ① LMO系LIB廃棄物の工程不良品に対し水熱粉碎・振動篩・比重差分離を組み合わせた正極活物質の濃縮プロセスを検討。PVDFの除去検討。
- ② 濃縮LMO系LIBを原料とした水熱単離の最適化。錯体形成・析出による固液分離プロセスによる単離プロセス最適化。
- ④ LIB回収ルートの検討開始。JBRCとの連携開始。

【令和5年度研究計画】

- ① PVDFの除去分離。
- ② LMO系LIBの連続装置による実証。
- ③ 濃縮・単離された回収化合物を原料とした水熱条件での正極活物質の再生。
- ④ 地元企業の協力によるLIB回収に関する検討の開始。JBRC様や宮城県などの協力を得てリン酸鉄系LIBの域内の資源量の把握。

【令和6年度研究計画】

- ① 水熱粉碎装置による正極活物質濃縮条件の最適化。
- ② LMO系LIBの連続処理実証。
- ③ 水熱条件での正極活物質の再生。結晶構造からの条件検討。
- ④ JBRC、自治体との連携の強化。電池工業会などとも連携を持ち、LIBの循環利用に関するバリューチェーンを提案

【自己評価】

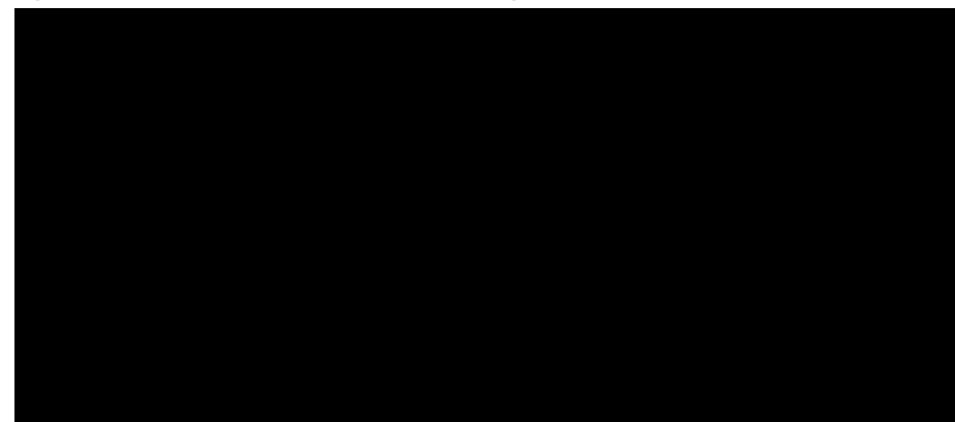
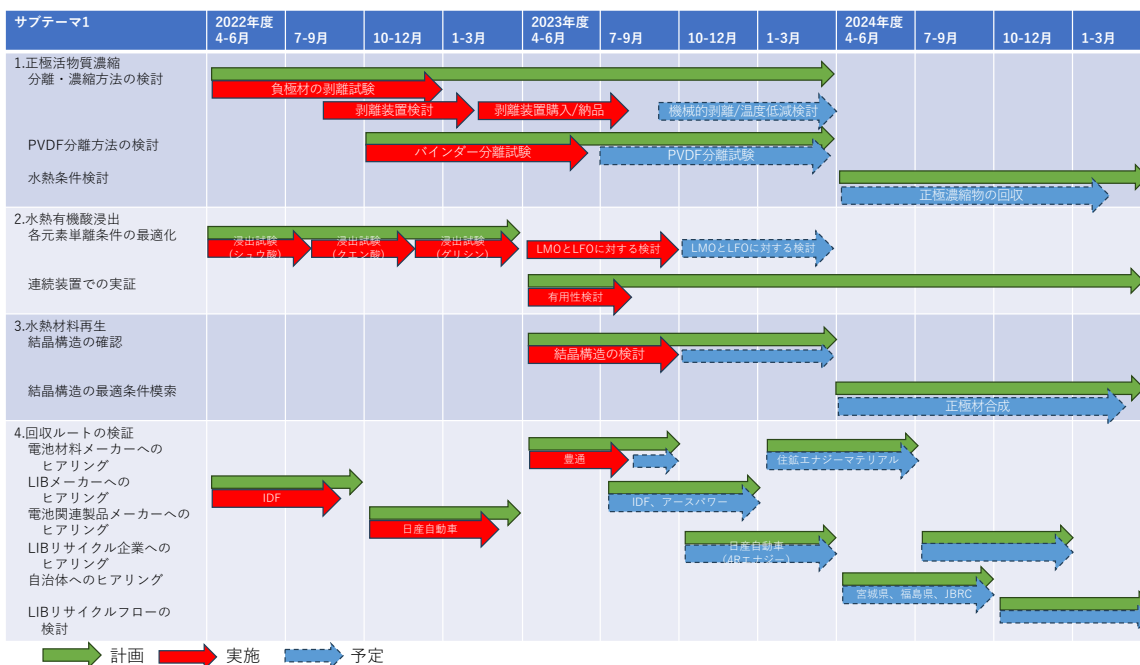
計画以上の進展がある

2. 研究目標の進捗状況

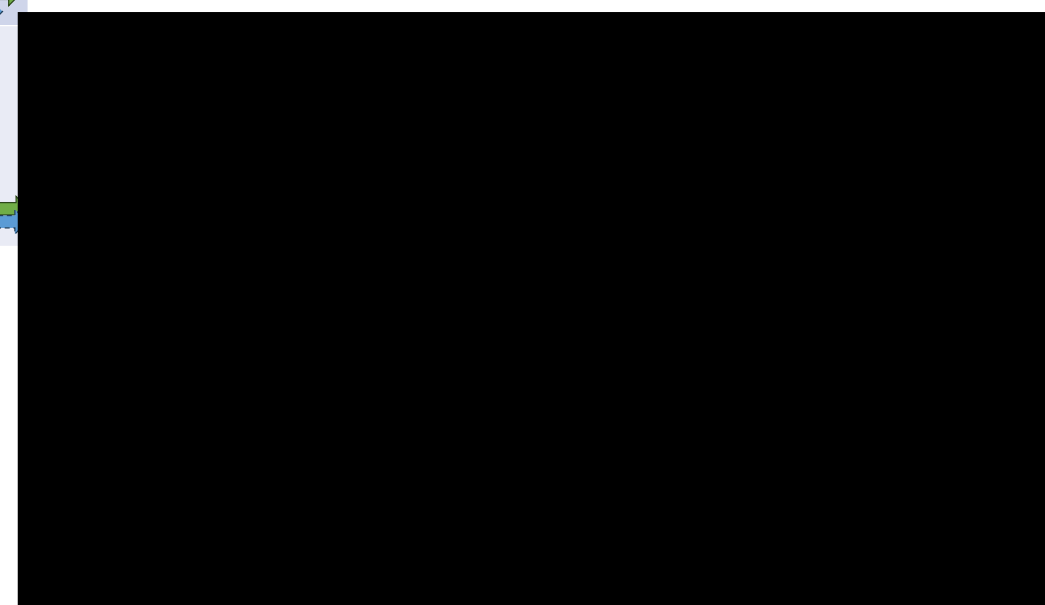
(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ1)

【具体的な理由・根拠】

①水熱剥離を確認②NCM、LMO以外にもLFPの完全浸出を達成、③LMOの水熱再生を確認、④域内ネットワークの構築の予想以上の進捗



③LMOの水熱再生



④域内ネットワークの構築 5

【目標達成の見通し】

①および③正極材再生の最適化で達成見込み。②水熱酸浸出は連続実証済み。④年間10,000トンのLIB回収を可能とする範囲・方法を模索すべく下流側へのヒアリングを強化することで目標達成は可能。

2. 研究目標の進捗状況

(1)進捗状況に対する自己評価(サブテーマ2)

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2の研究目標】

- ①水熱負極合成：木材チップなどからの高結晶性グラファイトの最適化と水熱プロセスのスケールアップ。連続水熱処理による負極材料の合成。プロセス設計とコストの算出。
- ②負極材構造評価：負極材の精緻な構造特性とLIB負極特性評価との相関。従来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。

【令和4年度研究計画】

- ①回分系実験装置を用いた水熱処理による木材チップなどからのグラファイトの作製。鉄イオンが溶解した水熱条件での炭化物中間体の合成に対する条件依存性の検討。連続処理プロセスの構成に関する基礎的検討。
- ②炭化物中間体の850℃処理により合成されたバイオカーボンの構造評価・電極特性の評価。

【令和5年度研究計画】

- ①回分系で得られた知見に基づく連続処理プロセスの提案。回分系で得られた生成物の検証結果とスラリーとしての流動性等を把握した装置設計。
- ②炭化物材料のXRD、Raman分光、XPS、TEM観察等を通じた高結晶性グラファイトの形成条件の明確化。ハーフセルによるLiイオン脱挿入測定。既存負極材の特性との比較。

【令和6年度研究計画】

- ①新規連続プロセスのための連続プロセスの開発。
- ②連続処理実験で得られた炭素材料の構造解析・機能性評価。電池試作(サブテーマ3)のための電極用炭素材料としての提供。

【自己評価】

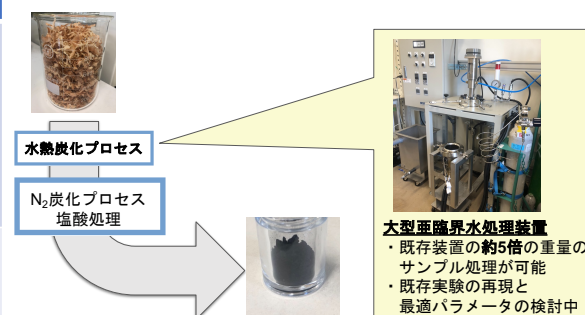
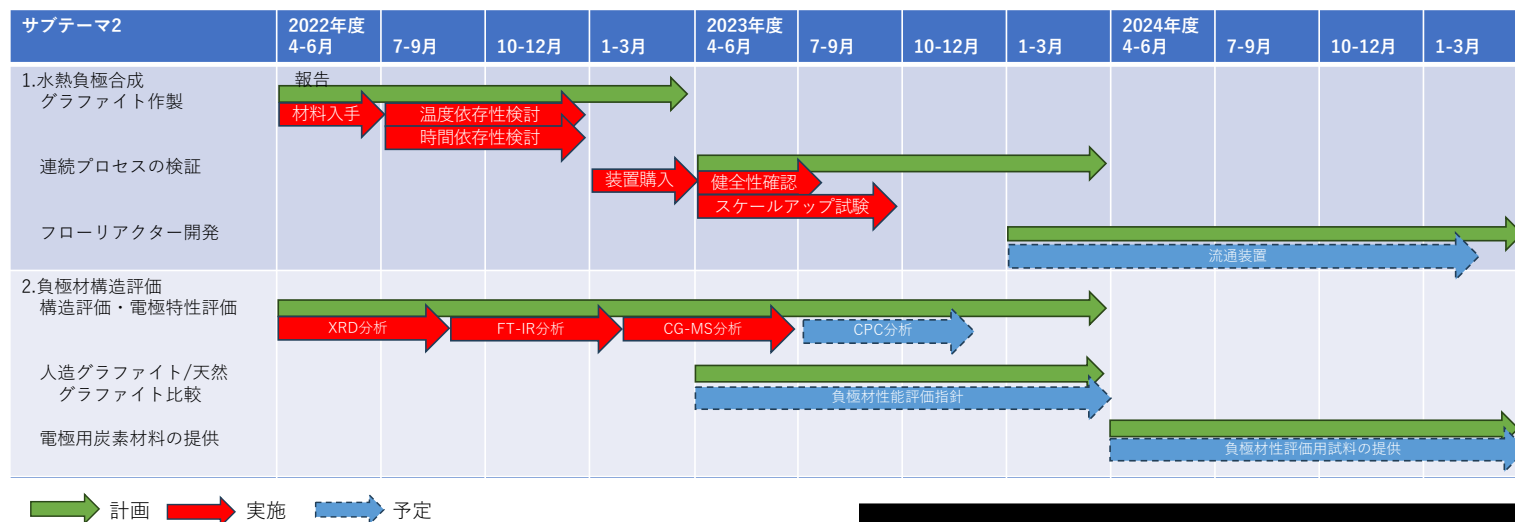
計画以上の進展がある

2.研究目標の進捗状況

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ2)

【具体的な理由・根拠】

①負極材合成のメカニズム解明。別のバイオマス種も利用可能であることを明示。人造黒鉛や天然黒鉛と同程度の性能が確認。スケールアップ準備完了。正極材水熱酸浸出プロセスに基づく連続プロセス開発。②指標作りの妥当性も確認。



①装置の大型化

【目標達成の見通し】

①負極材としての性能をさらに向上させる条件の探索。連続製造プロセスの実証。②次世代放射光なども活用した負極材に資するバイオマス由来炭素の有すべき構造の解明

②電池特性と評価指針の相関

2. 研究目標の進捗状況

(1)進捗状況に対する自己評価(サブテーマ3)

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

【サブテーマ3の研究目標】

- ①正極活物質合成：水熱法により回収された化合物を原料とした正極活物質の合成。水熱法以外にもゾルゲル法その他合成法を用いたLiMn₂O₄正極活物質の合成。市販品と同程度の性能を発揮する正極活物質の合成。
- 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た世界初の木質バイオマス由来グリーン負極-再生正極LIBを開発。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。

【令和4年度研究計画】

- ①回収された水溶液を原料とした正極材合成。水熱法以外、ゾルゲル法などの一般的な冶金プロセスでの正極材合成。
- ②再生正極活物質の電池特性の評価のための市販グラファイトを用いた電池セルの検討。

【令和5年度研究計画】

- ①LiMn₂O₄正極活物質の性能向上に向けた製造プロセスおよび元素バランスの最適化。
- ②最適化された正極活物質を用いた電池特性評価。循環炭素グラファイトを用いた電池特性評価による負極剤合成へのフィードバック。

【令和6年度研究計画】

- ①高い電池特性を発揮できる正極活物質製造の連続プロセスに資するデータの獲得。
- ②作製されたフルセルの安全性のテストの実施とそれに基づく実用に耐えうるプロトタイプLIBの作成。

【自己評価】

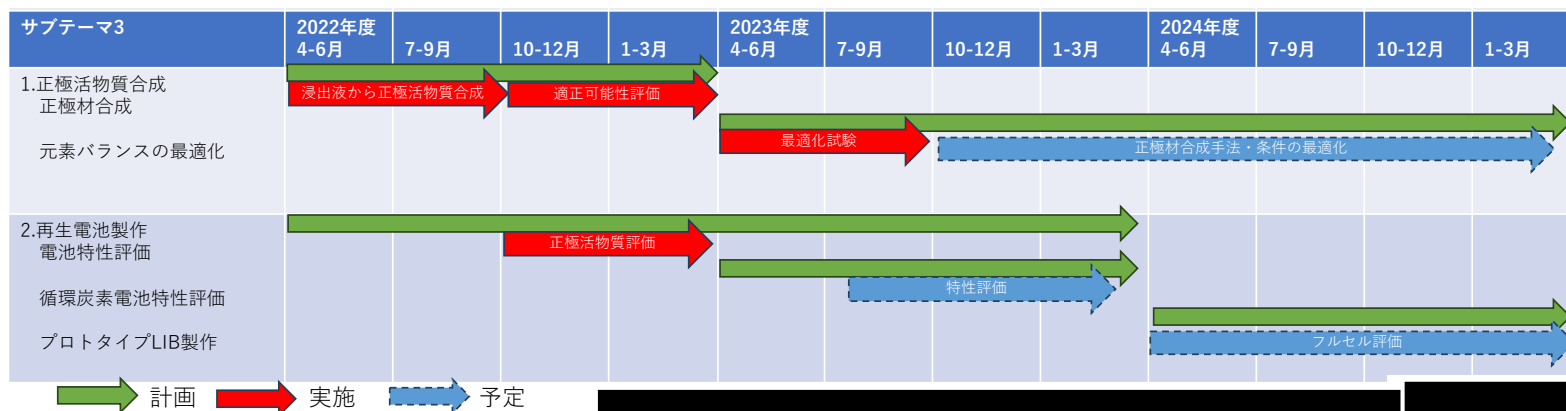
計画以上の進展がある

2.研究目標の進捗状況

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ3)

【具体的な理由・根拠】

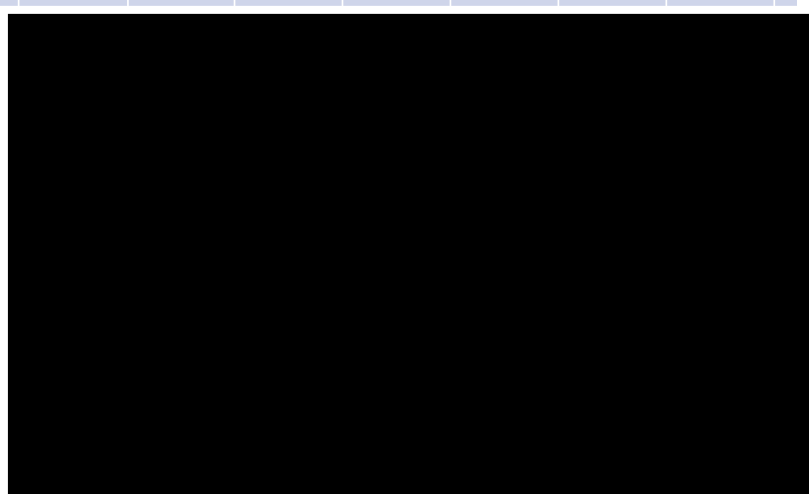
①水熱有機酸浸出プロセスで回収したLMO由来の水溶液を原料としたスピネル構造を有するLMOを再度合成可能。②アルコール還元法と乾燥方法によるマンガン酸化物の電池特性の評価を通じた構造と電池特性の確認



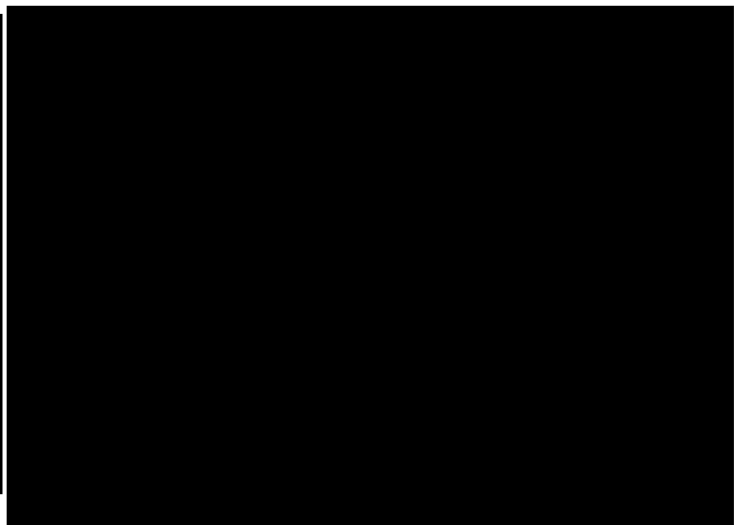
①イソプロパノール溶媒で還元合成されたマンガン酸化物

【目標達成の見通し】

①LMO水熱合成の結晶構造、粒子凝集状態の制御による電池特性の最適化②再生正極材と、循環資源から製造したバイオマス由来負極材とを組み合わせた再生・循環LIBの実証



①乾燥方法による正極活物質



②乾燥方法による正極特性

3.研究成果のアウトカム(環境政策等への貢献)

【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:焼却・破碎・抽出により構成
- ✓ 焼却では高温が必要:化石資源を燃料として多量に消費
- ✓ 水熱酸浸出による有価物回収
- ✓ 電化による加熱が大半:再エネ電力との組み合わせにより直ちにカーボンニュートラル・プロセスとすることが可能
- ✓ 本プロセスの適用により電化およびカーボンニュートラルを実現できることは革新的
- ✓ 従来法に比べて短時間・高効率での処理が可能:消費エネルギーの削減による省エネ効果が高い
- ✓ 製品別CFPの開示に向けた動きが活発化
- ✓ 製造プロセス:サプライチェーン構成企業の製品別排出原単位の総和
- ✓ 各社の省エネ努力によりいずれ削減が製品別CFPに反映される可能性
- ✓ 原材料の排出原単位:海外産出国での活動を基に算定→正確な把握が困難
- ✓ 本プロセスにより得られた再生材の原単位がバージン材の原単位よりも小さい場合→企業は原材料を転換することにより製品別CFPの削減が可能
- ✓ 原材料の排出原単位の削減にも寄与

②負極材の製造(評価項目:原料転換、炭素固定)

- ✓ 負極材は化石資源: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と根本的な原料変換が必要
- ✓ 木質バイオマスはカーボンニュートラル原料:廃棄処理において焼却した場合もCO2排出量はゼロ
- ✓ 燃焼によるバイオマス発電とは異なりある一定の中長期間炭素を固定することが可能
- ✓ 蓄電池として使用されている限りは炭素が正極材として固定:CCSと同等とマクロでは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小規模分散型のLIB再生プロセスの開発
- ✓ 資源回収ルートを確立し小規模再生グリッドを成立
- ✓ カーボンニュートラルの観点でも重要
- ✓ 域内回収:回収量が限られ中型トラックによる運用が可能→EV化・FCV化の取り組みが活発化
- ✓ 軽油を燃料としたトレーラー輸送から電力・水素を燃料とした中型トラック輸送への転換を見込む
- ✓ 輸送手段の転換:省エネは当然ながら電化にも資するため再エネ電力・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も可能

【行政等が活用することが見込まれる成果】

- ✓ 循環資源から正極および負極を製造
- ✓ 【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】、『(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可能

【行政等が既に活用した成果】

- ✓ 特に記載すべき事項はない

4.研究成果の発表状況

【誌上発表(査読あり):3件】

- 1) Akitoshi Nakajima, Qingxin Zheng, Tetsufumi Ogawa, Seiya Hirama and Masaru Watanabe: ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10, 38, 12852-12863 (2022) Metal recovery of LiCoO₂/LiNiO₂ cathode materials by hydrothermal leaching and precipitation separation. (IF:8.4, h-index:155)
- 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 LiMn₂O₄ cathode materials, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, under minor revision and resubmitted. (IF:8.4, h-index:155)
- 3) 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, まだIFなし)

【口頭発表(学会等):16件】

- 1) 渡邊 賢, 鄭 慶新, 柴崎 絢祐, 小川 哲史, 木下 睦, 平賀 佑也、化学工学会第53回秋季大会、2022、2022/9/15、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
- 2) Yuta Nakayasu, Yasuto Goto, Takashi Itoh and Masaru Watanabe, WasteEng22, , 2022年6月29日, High-crystalline graphitic carbon synthesized from waste-woody sawdust
- 3) Itaru HONMA, Tohoku University – University of Melbourne Joint Collaboration Workshop, 29th June, 2022, Research activities overview of Honma Laboratory at Tohoku University等

【知的財産権:0件】

サブテーマ1~3で鋭意知財取得を検討中

【国民との科学・技術対話:2件】

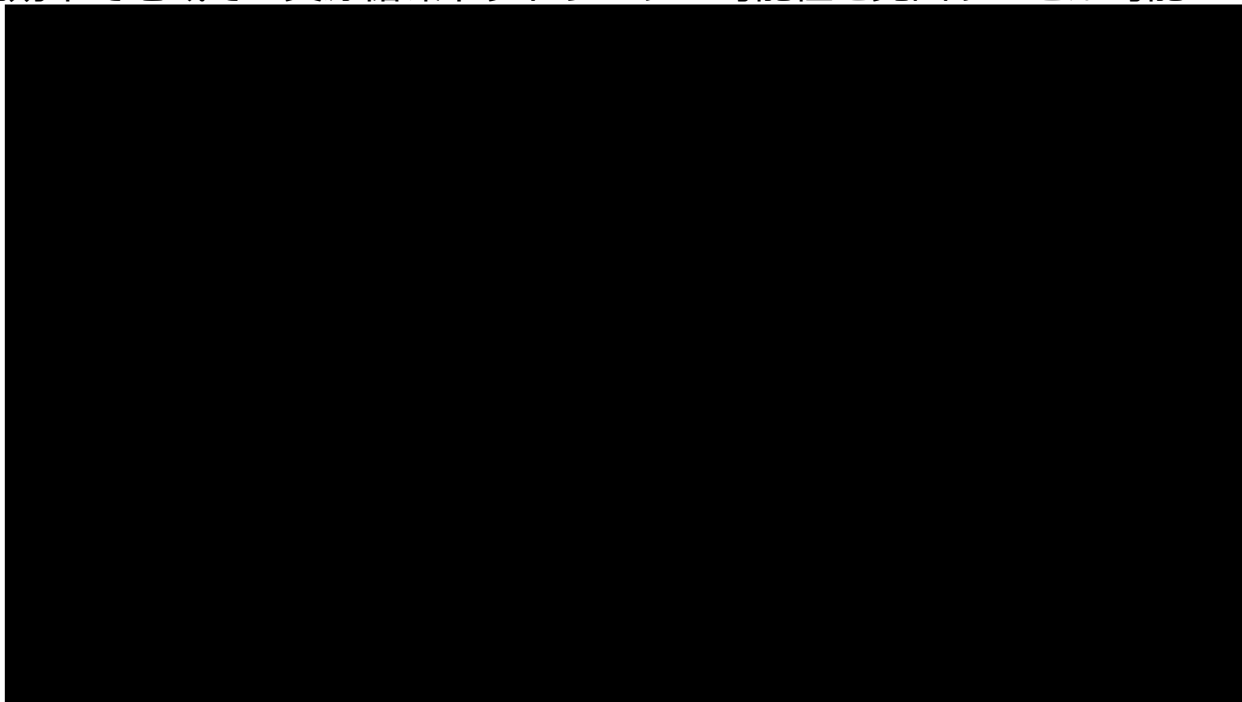
- 1) 中安祐太、オンライン（東北大学新技術説明会）、2023年7月14日、水熱処理を用いたおが粉からの高結晶性炭素の低温合成
- 2) 本間 格、野村證券セミナー、2022/4/15 レアメタルのサプライチェーンリスク回避と次世代蓄電池開発

	2022.10~12	2023.1~3	2023.4~6	2023.7~9	2023.10~12	2024.1~3
誌上発表	再生正極とその電池特性：2~3			再生電池の電池特性：1~2		
口頭発表	学会	学会	学会	学会	学会	学会
知的財産	再生正極		負極材料		再生電池	連続プロセス
国民との科学・技術対話		市民向けセミナー		市民向けセミナー		市民向けセミナー

5.研究の効率性

①域内ネットワーク構築について

- ✓ 複数企業とのヒアリングに基づき地域回収ルートの実体性が複数候補の可能性が見出せる：予定以上の進展
- ✓ 域内回収ルートの構築：JST未来社会創造事業において構築した人脈含め大学関係者など複数のネットワークを駆使して出来るだけ多くオンラインもしくは対面で協議する場を開催
- ✓ 高効率で地域での資源循環ネットワークの可能性を見出すことが可能



②再生電池の製作に向けて

- ✓ 東北大学工学研究科、学際フロンティア研究所、多元物質科学研究所と、3つの異なる組織で研究
- ✓ 適切なディスカッションと技術交流に基づく電池材料としての性能向上の方向性
- ✓ LMOを対象とした再生電池製作への意思統一
- ✓ 短期間で再生可能性を評価可能