

機関番号：11501

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360409

研究課題名 (和文) リチウムイオン二次電池のリサイクル・再生利用に関する研究

研究課題名 (英文) Studies on Recycling and Reuse of Lithium Ion Secondary Batteries

研究代表者

仁科 辰夫 (NISHINA TATSUO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60172673

研究成果の概要(和文):リチウムイオン二次電池のリサイクル・再生利用に関する研究を行った。電池の解体に関しては、その手間暇からコスト高に繋がり、事業性が低いという結果になったが、性能劣化は活物質の劣化よりも、むしろ電極構造の劣化が主因であることがわかり、電池の解体を伴わないリユース、すなわち用途開発によるマッチングに主眼をおいたリユースが現実的な解である。また、本研究の過程で発見した液晶場をプローブとした炭素材の評価法は、分離という用途だけでなく、新規電池の開発・製造における材料選択の基準を与えるものに成長しうるものである。

研究成果の概要(英文): Recycling and reuse of lithium secondary batteries have been investigated. Regarding to the breaking up of the batteries, it may spend higher cost due to the time-consuming process, resulting less possibility in business. However, we found that the main reason in performance loss of batteries was caused by the degradation of electrode structure, not due to the degradation of active materials. Thus, it was the realistic solution to reuse the degraded batteries to the new application field by matching the remaining performance without the breaking up process of the batteries. We also found that the use of liquid crystal as an evaluation method of carbon materials was effective not only on the separation of materials but also on the new development and production technology of high performance batteries since it could provide the criteria in the material choice.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:総合工学・リサイクル工学

キーワード:再生利用、省エネルギー技術、リチウムイオン二次電池

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は、これまで誰もが見ぬ振りをしてきたリチウムイオン二次電池系に対する純粋に科学的な疑問、すなわち「正極集電体である AI は表面に不働態を生成することにより腐食せず、同時に電解液の酸化分解を抑止するが、絶縁体である不働態皮膜を通して電流が流れるのは何故か？」という点に関して、

炭素導電助剤が不働態表面に点欠陥を生成し、この点欠陥に電流集中が起こることにより電流が流れる

炭素導電助剤の点欠陥生成機能は正極活物質にも作用し、正極活物質の反応可逆性を向上させる

電池の実現を提案した。その結果、30秒充放電を実現した電極の試作・評価に成功し、2002年6月14日の日本経済新聞に報道された。これを契機としてHEV用途をターゲットとした急速充放電リチウムイオン二次電池の開発競争が激化することとなり、現在の電気自動車実現に向けた開発の端緒となった。

リチウムイオン二次電池はわが国が世界の技術開発を独占的にリードしている。申請者等の成果を契機として急速充放電リチウムイオン二次電池の開発競争が活発化し、2004年11月8日にはNECが有機ラジカル電池において30秒での充放電が可能な電池を、東芝も2005年3月29日に1分で充放電が可能なリチウムイオン二次電池(使用されている活物質は公表されていない)の開発をプレス発表している。これらの手法はなかなか公表されないが、日産自動車は活物質を微粉化し、電極コンポジットの多孔度を大きくしているようであり、コンポジット電極の厚さも薄くしている。これは、電解液中のLi<sup>+</sup>イオンの移動速度を大きく取り、濃度過電圧を抑えるというアプローチである。京都大学・小久見教授の研究グループは、活物質界面を通してのLi<sup>+</sup>の移動速度が律速であると主張しており、電極厚さを薄くすれば良いとも主張している。

一方、電極側での内部抵抗低減技術に関しては、活物質粉体の周りを炭素微粉体で被覆し、反応抵抗を減少させるものがある。この方向にあるのがトヨタ自動車の技術であり、その被覆法として炭素の真空蒸着を用いている。産総研が報告しているLiFePO<sub>4</sub>の活性化技術もこれにあたる。LiFePO<sub>4</sub>と炭素導電助剤を混合したコンポジットをプレスすると同時に高電流を流す(彼らはこれを通電焼結法と称している)ことにより活物質表面に炭素微粉体を確実に被覆し、結果としてLiFePO<sub>4</sub>の反応性が大きく向上している。

しかしながら、電極全体の構造とバインダの接着力に着目した長寿命化の研究例はほとんど見かけない。このため、電池をシステムとして統一的に捕まえ、全体のバランスから高性能化を図ることを基本方針として、平成14~16年度の都市エリア産学官連携促進事業「高速充放電リチウムイオン二次電池に関する基盤技術の開

発と動力システムへの応用」(総額113,902千円)を通して検討を進め、強力な接着強度を有するキトサン誘導体系新規バインダを見出すに至っている。しかし、これとは逆転の発想で、劣化電池を素材レベルまで分離・精製してリサイクルするのではなく、PVDFによる弱い接着強度をそのまま利用して活物質コンポジットを簡単に剥離・分離し、混練し直すというリユース志向の再利用が可能であることを着想するに至った。

電気自動車の時代が来たときには、三菱自動車のi-MiEVを例として年間100万台のi-MiEVが市場に投入されたと仮定すると、最低でも年間16万トンのリチウムイオン二次電池が廃電池として出てくることになり、その処理と資源の有効利用は急務である。この廃電池が市場に出てくるまでには10年の猶予しかない。

## 2. 研究の目的

リチウムイオン二次電池のリサイクル・リユースに関して、以下を目的とする。

- (1) 劣化電池の活物質コンポジットを剥離・分離し、再度混練し直すことによる電極反応の復活を迅速に評価する微小電極評価系を構築する。
- (2) 脆化・剥離した劣化電池コンポジットから活物質、炭素導電助剤、バインダを迅速に分離するプロセスを確立する。
- (3) わが国、並びに米国、台湾、中国、フランスにおけるリチウムイオン二次電池のリサイクル実施、リサイクル技術の現状と将来計画に関する調査研究を実施する。
- (4) 上記結果を元に、各素材まで分離・精製している従来のリサイクル手法ではなく、廃棄電池の部材をできるだけそのまま再利用することによるコストの低減と低環境負荷性に優れたリユース志向の新プロセス技術を確立する。

## 3. 研究の方法

劣化電池の活物質コンポジットを剥離・分離し、再度混練し直すことによる電極特性の復活を実証することを目的としており、以下のプロセスを経て実施した。

- (1) 携帯電話用使用済み廃棄電池の収集とデータベース化
- (2) 廃棄電池の解体・評価
- (3) 活物質コンポジットの分離プロセスの確立
- (4) 再生コンポジットの電極特性評価
- (5) リサイクル技術の現状と将来計画に関する調査
- (6) リユース志向新プロセス技術の確立と提案

## 4. 研究成果

使用済み劣化電池の収集に関しては、可能であったが、使用状況に関する情報はほとんど得ることができなかった。アンケート調査程度では有意な情報とはならず、使用履歴情報の収集

は非常に困難であった。これを実施するためには、通信履歴をキャリア会社から得る必要があるが、個人情報保護法の点で一般研究のレベルでは無理があった。このため、残念ではあるが、使用状況をデータベース化するには至らなかった。

廃棄電池の解体評価に関しては、最近一般化しつつあるアルミニウムラミネートフィルム・パック型電池の分解はカッターナイフで簡単に行えるが、金属ケース型の分解は容易ではない。ここでは、この金属ケース型の電池の安全な解体・分解方法に関して検討し、ノート PC 用の 18650 型電池、扁平型電池共に合理的な解体手順を確立することができた。携帯電話用電池については、ノート PC 用の電池よりもアルミケースの強度が弱く、解体はより平易である。その解体手順としては、18650 型電池を例とすれば、

両極間の電位差が 0V になるまで、完全放電する。

負極底部角をグラインダーで切削・解放し、負極タブリード溶接部をカットする。

上部正極部のかしめ部をグラインダーで切削後、ペンチで開き、正極タブリードを引き出し、溶接部をカットする。

上記でゼリーロール型電池部が引き出せるようになるので引き出し、正極・セパレータ・負極を分離する。

とすることにより、発火事故などを起こすことも無く、安全に解体・分解できる。このなかで特に重要なのは、最初の「完全放電する」というプロセスであり、どのタイプの電池でも安全の視点で必須である。

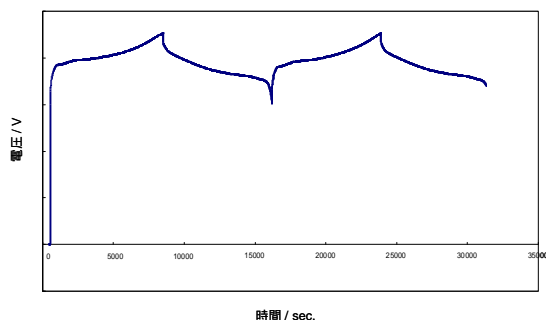


図 1 完全放電した劣化 18650 型電池の充放電特性

どの電池メーカーでも、「過放電は厳禁」としており、最初の「完全放電する」というプロセスにおいて、生き残っている活物質を大きく劣化させる可能性があった。しかし、図 1 に示したように、完全放電した電池でも問題なく充放電特性を示しており、活物質自体は劣化しておらず、十分に生き残っていることが明らかとなった。リチウムイオン二次電池では、電池を管理するための制御回路が付加された状態で運用されるのが一般的であるが、このような制御回路を取り外した電池単体では問題なく機能する。電池メーカーが過

放電を禁止しているのは、過放電状態ではこの制御回路への電源供給がなされないために、電池システムが機能しなくなるという、制御回路側の都合によるものである。

この結果だけでも、活物質は健全性を有していることは明白であるが、分解した電池から取り出した活物質の間に評価に関しては、直径 0.3mm の金線に打ち込んだ電極を使うのが一番良い。これは正極活物質、負極活物質の双方に適用できる。その一例を図 2 に示す。リチウム電池用の負極集電体として独占的に使用されている銅を集電体とした場合は、活物質の密着性が悪いためか、一見充電されているように見えても、放電の可逆性は極端に悪い。しかし、金線を集電体とした場合には、明快な放電電流が観察された。

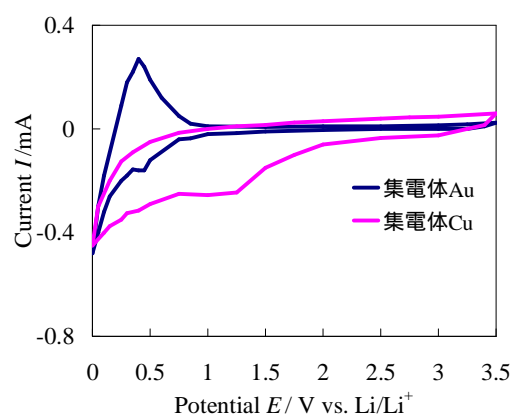


図 2 負極活物質のサイクリックボルタンメトリー法による充放電特性

炭素材の同定・分離評価には、液晶場をプローブとした漏れ電流や交流位相変化を用いたこれまでにない評価法を見出した。炭素材は負極活物質であるグラファイト系やアセチレンブラック系の導電助剤など複数存在する。これを合理的に判断・分離するのは簡単ではない。これに対しては、炭素表面の官能基の性質によって水や有機溶媒に対する分散性が異なることを利用し、分離の可能を見出した。これは表面電荷の違いを利用するもので、分散媒の双極子モーメントがカギとなり、特にグラファイト系では 2.5Debye を境として分散・非分散が分かれることを見出した。現在、この新たな発見を固めるため、データの蓄積を進めているが、現在までのところ、図 3 のような分類ができそうだという段階まで到達しつつある。

これらの成果を踏まえ、リチウム電池のリサイクル事業としての現状を調査し、本研究の目指すところが事業として成立するか、コスト評価を行った。この分析は、本研究の過程で協力関係を築くことができた国内のリサイクル事業者によるところが大きい。その結果、現時点で既に日鉱

敦賀リサイクルがリチウム電池のリサイクル事業を展開しており、Co, Ni, Mn の回収を行っていることが分かった。これを基準とした場合、本研究が提案する方法は電池の解体にかかるコストがかかり過ぎ、コスト面で競争力に欠けることが分かった。電解液関係では  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  としてのリサイクルが有望ではないかとの分析結果を得ている。特に最近増えてきたポリマー電解質を用いた電池は、電極部も含めてゲル化したポリマー電解質に固められ、各部材への分離・解体に余計な手間暇がかかるため、事業性が成立しないとの残念な結果になった。



図3 液晶場をプローブとした炭素材料の評価と分散性等の物性との関係

海外の状況に関しては、電気自動車に向けたリチウムイオン二次電池の製造に焦点が向けられ、ほとんどリサイクルに関しては手が回らない状況のようである。

以上、一部は残念な結果に終わっているが、劣化した電池でも活物質はほとんど生き残っているという成果・知見は社会の要請が高いようで、それを確認するための電池分解プロセスに対する引き合いがあり、数社に技術指導を行った。また、この分解技術により、電池内部の劣化状況を正しく把握できるため、逆に電池の長寿命化に向けた技術開発に資するものとなり、セミナーでの講演依頼が殺到し、実際に企業との共同研究も立ち上がりつつある。ポイントは、たった一つである。これまでのリチウムイオン二次電池の劣化は活物質の劣化であると考えられ、NEDO のプロジェクトでも活物質を追いかけているが、事実はそうではないかもしれないという点だ。すなわち電極構造の劣化である。

図4 は実際の電池の充放電サイクルにともなう劣化現象を AC インピーダンス法で計測したもので、数多くの論文等の報告と同じ傾向を示している。充放電サイクルに伴うインピーダンス(内部抵抗)の増加は低周波側の半円弧のみに見られ、これが負極の劣化を反映しているというのが一般的な見方である。しかし、実際に低周波側の半円弧の軌跡が極小点となる周波数をみると、ほとんど一定で変化が無い。正極であろうが負

極であろうが、もし活物質の劣化であるのなら、反応速度が小さくなり、反応抵抗が大きくなるが、これは電極反応に関する時定数(すなわち特徴的な点の周波数)が劣化に伴って大きく(低周波側にシフト)ならなくてはならない。しかし、実際はそのような変化は見られていない。これは本研究での成果である「活物質の劣化は僅少であり、電極構造の劣化が主体である」と考えると合点ができる。すなわち、巷の劣化に対する解釈は過ちではないかということであり、電池のマネジメント技術を根本から見直す必要があるということになる。

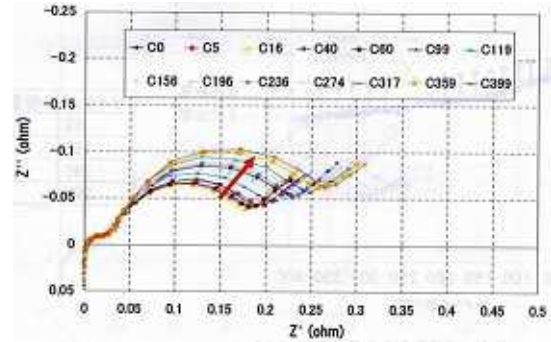


図4 AC インピーダンス法によるリチウムイオン二次電池の充放電サイクルにともなう劣化現象の計測

以上、本研究の成果は、事業性という点では一部残念な結果となった。一方で、電気自動車用のリチウムイオン二次電池は、電池のマネジメントシステムをどうするかが問題になっている。どの企業も、電池の劣化状況を in situ で評価する手法に頭を悩ませている。逆にいえば、この電気自動車用の廃電池の能力を正しく評価すれば、例えば電力負荷平準化等の用途には使用可能である可能性が高い。リサイクル・リユースの方向性としては、それが現実的な選択になるだろう。本研究の成果は、この方面での新たな知見を与えるものとなりそうで、研究の幅が広がっている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

T. Ito, M. Kobayashi, M. Yoshida, T. Sekine, K. Tachibana, T. Nishina, T. Ogata, Applied Voltage Dependence of Carbon Radical in Electric Double Layer Capacitor Measured by in situ ESR Spectroscopy and AC Cyclic Voltammetry, *Electrochemistry*, **78**, 390-392 (2010), 査読あり

金子郁枝, 柳沼雅章, 遠藤淳一, 立花和宏, 遠藤孝志, 仁科辰夫, 村山 勉, アルミニウムの表面酸化皮膜が有機電解液中でのアノード酸化に及ぼす効果, *表面技術*, **61**, 330-333 (2010), 査読あり

K. Matsuda, E. Kimura, A. Endo, M. Shishido, M. Kimata, T. Nishina, Modification of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Surface using Surfactant Micelles, *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **35[4]**, 833-836 (2010), 査読あり

仁科辰夫, 高速充放電リチウムイオン二次電池の開発, *FB テクニカルニュース*, **64**, 3-18 (2008), 査読無

[学会発表] (計 25 件)

本田千秋, 佐藤史人, 八重樫起郭, 藤田圭介, 立花和宏, 仁科辰夫, リチウム電池のサイクル特性向上のための材料混合の順序とバインダーの選択, 電気化学会第 78 回大会, 2011 年 3 月 31 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

藤田圭介, 関根智仁, 立花和宏, 仁科辰夫, XRD を使った合材スラリー乾燥過程における炭素導電助材表面へのバインダー析出過程の解析, 第 51 回電池討論会, 2010 年 11 月 10 日, 愛知県産業労働センター

佐藤史人, 立花和宏, 仁科辰夫, 川口正剛, 長澤善幸, リチウム電池正極バインダ樹脂表面への溶媒吸着が過充電時の分解電圧に及ぼす効果, 第 51 回電池討論会, 2010 年 11 月 10 日, 愛知県産業労働センター

伊藤智博, 立花和宏, 仁科辰夫, 尾形健明, スマートグリッド実現へ向けたフェデレーションアーキテクチャによる電池劣化管理データベースの構築, 平成 22 年度化学系学協会東北大会, 2010 年 9 月 26 日, 岩手大学工学部

川田聖人, 立花和宏, 仁科辰夫, アルミニウム集電体の皮膜形成に対するプライマー塗布の効果, 平成 22 年度化学系学協会東北大会, 2010 年 9 月 26 日, 岩手大学工学部  
丹治尚紀, 長澤善幸, 川口正剛, 立花和宏, 仁科辰夫, 高分子化合物の電子伝導性と溶媒の電気分解について, 平成 22 年度化学

系学協会東北大会, 2010 年 9 月 26 日, 岩手大学工学部

佐藤史人, 立花和宏, 仁科辰夫, インピーダンス測定によるリチウム電池合材スラリーの分散状態の判別, 平成 22 年度化学系学協会東北大会, 2010 年 9 月 26 日, 岩手大学工学部

亀谷宗寿, 森田茉季, 立花和宏, 仁科辰夫, 米竹孝一郎, 電池用バインダー樹脂の表面官能基の違いが及ぼす液晶場変化, 平成 22 年度化学系学協会東北大会, 2010 年 9 月 25 日, 岩手大学工学部

川井貴裕, 森田茉季, 金子郁枝, 立花和宏, 仁科辰夫, 大場好弘, 液晶場をプローブとしたヒドロキシアパタイト表面の生体適合性評価, 表面技術協会第 122 回講演大会, 2010 年 9 月 6 日, 東北大学川内北キャンパス  
仁科辰夫, リチウムイオン二次電池は世界を救えるか?, 表面技術協会第 122 回講演大会特別講演, 第 73 回武井記念講演会(招待講演), 2010 年 9 月 6 日, 東北大学川内北キャンパス

伊藤智博, 立花和宏, 仁科辰夫, 尾形健明, 有機電解液中に保持した電極のインピーダンス上昇と炭素材料ラジカル量の経時変化, 2010 年電気化学秋季大会, 2010 年 9 月 3 日, 神奈川工科大学

森田茉季, 清水愛美, 立花和宏, 仁科辰夫, 粉体圧着による電池材料と集電体の密着性評価と電池特性, 2010 年電気化学秋季大会, 2010 年 9 月 3 日, 神奈川工科大学

金子郁枝, 立花和宏, 仁科辰夫, 米竹孝一郎, 大場好弘, 液晶材料中に混入した有機化合物の双極子モーメントとの漏れ電流の関係, 2010 年電気化学秋季大会, 2010 年 9 月 3 日, 神奈川工科大学

森田茉季, 楡木崇仁, 高塚知行, 立花和宏, 仁科辰夫, 米竹孝一郎, 液晶場をプローブとした炭素導電助材の表面官能基の評価, 電気化学会第 77 回大会, 2010 年 3 月 31 日, 富山大学五福キャンパス

柳沼雅章, 立花和宏, 仁科辰夫, リチウムイオン二次電池合材スラリーの in-situ インピーダンス測定による乾燥プロセスの解析, 第 50 回電池討論会, 2009 年 12 月 2 日, 国立京都国際会館

楡木崇仁, 立花和宏, 川口正剛, 米竹孝一郎, 仁科辰夫, リチウムイオン二次電池正極活物質表面への有機分子吸着が合材スラリー調整に及ぼす効果, 第 50 回電池討論会, 2009 年 12 月 1 日, 国立京都国際会館

伊藤智博, 小林賢雄, 吉田真由美, 立花和宏, 仁科辰夫, 尾形健明, In situ 電子スピン共鳴法によるイオン液体における炭素表面ラジカル濃度の電位依存性とインピーダンス変化, 第 50 回電池討論会, 2009 年 11 月 30 日, 国立京都国際会館

柳沼雅章、遠藤淳一、立花和宏、仁科辰夫、アルミニウムの表面酸化皮膜が有機電解液中でのアノード分極によってフッ化皮膜に置換する過程について、第 120 回表面技術協会講演大会、2009 年 9 月 18 日、幕張メッセ国際会議場

高塚知行、立花和宏、仁科辰夫、リチウム電池活物質の表面特性が粉体抵抗に及ぼす効果と電極内部抵抗の関係、第 120 回表面技術協会講演大会、2009 年 9 月 17 日、幕張メッセ 国際会議場

立花和宏、柳沼雅章、仁科辰夫、長澤善幸、川口正剛、上島浩一、沼田俊一、バインダーが電池合材スラリーの分散に及ぼす効果と電極内部抵抗の関係、2009 年電気化学秋季大会、2009 年 9 月 11 日、東京農工大学工学部

21 仁科辰夫、電気化学エネルギー変換・貯蔵デバイスの未来、2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会(招待講演)、2009 年 9 月 10 日、富山大学五福キャンパス

22 西川幸秀、立花和宏、仁科辰夫、遠藤孝志、リチウムイオン二次電池のためのフーリエ解析による金、チタン、アルミニウム正極集電体 / 炭素導電材界面の内部抵抗比較、第 49 回電池討論会、2008 年 11 月 6 日、リーガロイヤルホテル堺

23 柳沼雅章、立花和宏、遠藤孝志、仁科辰夫、炭素導電助材を含む電極におけるパーコレーション現象を用いたバインダの評価、第 49 回電池討論会、2008 年 11 月 6 日、リーガロイヤルホテル堺

24 瀧本亮、遠藤孝志、立花和宏、仁科辰夫、松下卓史、渡邊剛、蓄電ゴムを用いたリチウム電池の短絡防止技術の開発、平成 20 年度化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 12 日、八戸工業大学

25 藤田圭介、遠藤孝志、立花和宏、仁科辰夫、液晶ディスプレイ材料の分子配向に及ぼす極性溶媒の添加効果、平成 20 年度化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 11 日、八戸工業大学

(図書) (計 4 件)

仁科辰夫、電気自動車と電池開発の展望、第 IV 編 電気自動車用電池の評価、第 1 章リチウム電池の電極評価法と解析、シーエムシー出版、209-218(269)、(2011)

仁科辰夫、自動車用途へ向けたリチウムイオン二次電池 / 材料の発熱挙動・劣化評価と試験方法、第 2 章 性能評価の標準化、第 1 節 リチウムイオン電池の性能評価の標準化における注意点、技術情報協会、51-67(359) (2011)

仁科辰夫、電気化学測定 / 解析テクニック & 事例集 電池 / キャパシタ / メッキ / 腐

食 / センサー 第 2 章第 5 節 交流インピーダンス法、情報機構、145-203 (627)、(2009)

仁科辰夫、インピーダンスの測定ノウハウとデータ解析の進め方、第 10 章 EIS 測定 Q&A、情報機構、329-357 (357)、(2009)

(産業財産権)

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

(その他)

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

仁科 辰夫(NISHINA TATSUO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号:60172673

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

立花 和宏(TACHIBANA KAZUHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号:50241724

波多野 豊平(HATANO BUNPEI)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号:20333990

水口 仁志(MIZUGUCHI HITOSHI)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号:30333991

松田 圭悟(MATSUDA KEIGO)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号:60415792