

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04410

研究課題名（和文）大気圧高電圧パルス放電を利用したリチウムイオン電池正極活物質のリサイクル法の検討

研究課題名（英文）Investigation on recycle of positive electrode of Li-ion battery using pulse discharge with high voltage at atmospheric pressure

研究代表者

田中 正志（Tanaka, Tadashi）

茨城大学・理工学研究科（工学野）・准教授

研究者番号：40583985

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、廃水処理を要する化学溶液による酸浸出を用いたリサイクルプロセスに代わる手法として、大気圧高電圧パルス放電によるスパッタまたは放電加工と類似した現象を用いた、環境に優しいリチウムイオン電池リサイクルプロセスを新たに提案し、検討した。その結果、提案している大気圧高電圧パルス放電を利用したリチウムイオン電池の正極活物質の回収手法は実現可能であると示唆できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、リチウムイオン電池の需要の高まりに呼応して、電池のリサイクルの必要性も高まってきている。従来の電池リサイクルプロセスでは、電池を破碎処理した後、化学溶液を用いた酸浸出によって電池の正極材を回収する手法が考えられている。この手法は材料の回収効率がよいという利点がある一方で、アルミニウムや遷移金属を含んだ廃水処理が必要で環境への負荷が大きいという問題点がある。その問題点に対して本研究課題は大気圧高電圧パルス放電を電池リサイクルに適用することで、廃液の出ない環境にやさしい電池リサイクルプロセスの実現に貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, recovery process of active materials from cathode of lithium-ion battery by means of atmospheric pressure high-voltage pulse discharge was proposed and researched. As a result, it was successfully demonstrated that the proposed method employing the atmospheric pressure high-voltage pulse discharge can gather the active materials from the cathode of the lithium-ion battery as one of the recycle processes for lithium-ion batteries.

研究分野：電気電子工学（電力工学・電力変換・電気機器）

キーワード：リチウムイオン電池 リサイクル 正極活物質 大気圧高電圧パルス放電

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン電池は、軽量、高エネルギー密度、長寿命等の利点を活かして、スマートフォンなどの電子機器から電気自動車まで幅広く用いられている。そして、今後も、その需要は増加していくと予想されている。このリチウムイオン電池の需要の高まりに呼応して、廃棄電池からリチウム、コバルト、マンガンなどのレアメタルを回収する電池部材のリサイクルの必要性が高まってきている。

現在、電池のリサイクル手法としては、電池を破碎処理した後、化学溶液を用いた酸浸出によって電池の正極材を回収する手法が考えられている。このリサイクル手法には、材料の回収効率がよいという利点がある一方で、アルミニウムや遷移金属を含んだ廃水の処理がリサイクル処理を終えた後に必要で環境への負荷が大きいという問題点がある。

### 2. 研究の目的

この問題を受け、研究代表者らは廃水処理を要する化学溶液による酸浸出を用いたリサイクルプロセスに代わる手法として、大気圧高電圧パルス放電によるスパッタまたは放電加工と類似した現象を用いた、環境に優しいリチウムイオン電池リサイクルプロセスを新たに提案し、検討することを目的に研究を実施した。

### 3. 研究の方法

研究代表者の研究グループでは、自作の大気圧高電圧パルス放電装置(図1)を構築し、大気圧高電圧パルス放電の発生を確認した。そして、リチウムイオン電池を完全放電後に電池を分解して電池内部から正極部材を取り出した後、大気圧高電圧パルス放電装置内の放電電極に設置し、リチウムイオン電池の正極活物質の回収実験を行った。そして回収された粒子の元素分析を行って、著者らが提案する大気圧高電圧パルス放電によってリチウムイオン電池正極活物質が回収できていることを確認した。

### 4. 研究成果

#### (1) 大気圧高電圧パルス放電装置の動作確認

図2に大気圧高電圧パルス放電の放電発生確認をするための測定で得た、上部・下部電極の電位、上部・下部電極間電圧、上部・下部電極間の放電による光強度および水中ギャップスイッチの放電による光強度の時間変化の測定結果を示す。図2(c)が大気圧高電圧パルス放電の電圧となるが、最大電圧は60kV程度を示し、計画段階で考えていた高電圧の放電を発生できていることが確認できた。

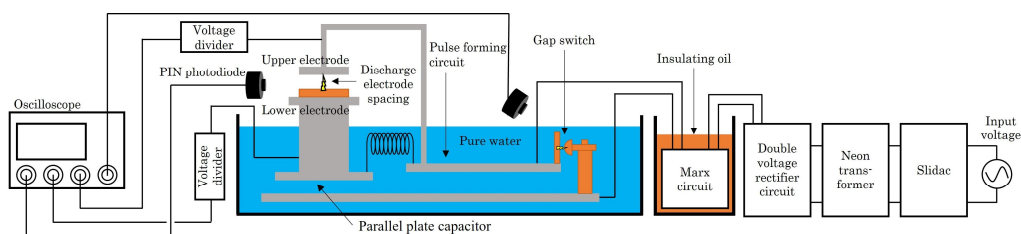


図1 大気圧高電圧パルス放電装置の概略図

(2) リチウムイオン電池の正極活物質の回収実験

18650 型三元系リチウムイオン電池の正極活物質回収実験

自作大気圧高電圧パルス放電装置が完成した後に、まず、18650 型三元系リチウムイオン電池から取り出した正極部材を使って、正極活物質の回収実験を行った。図 3 に自作の放電装置で正極部材に放電した様子を図に示し、放電が終わると、図 4 のように放電電極周辺部に正極部材の粒子が飛散するので、研究代表者らがブラシで丁寧に一つ一つ回収した。

回収できた粒子が電池の正極部材かどうか確認するために、回収粒子に対して ICP 発光分光分析装置 (島津製作所 ICPS-7510) を用いて回収した粒子の元素分析を行った。その結果を表 1 に示す。なお、元素分析では硝酸水溶液を利用するが、表中には分析対象である電池正極活物質の元素が硝酸溶液中にほとんど存在しないことを示すために、硝酸溶液のみの分析結果も併せて示しておく。

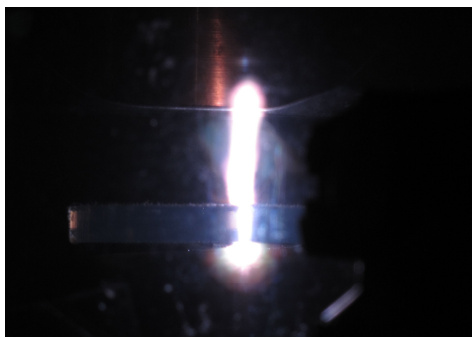


図 3 18650 型電池を使った電極回収実験での放電写真

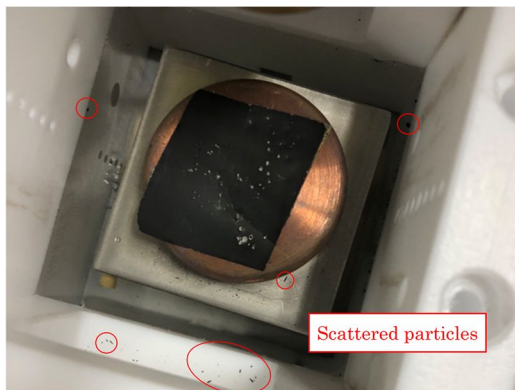


図 4 飛散した粒子の様子の写真

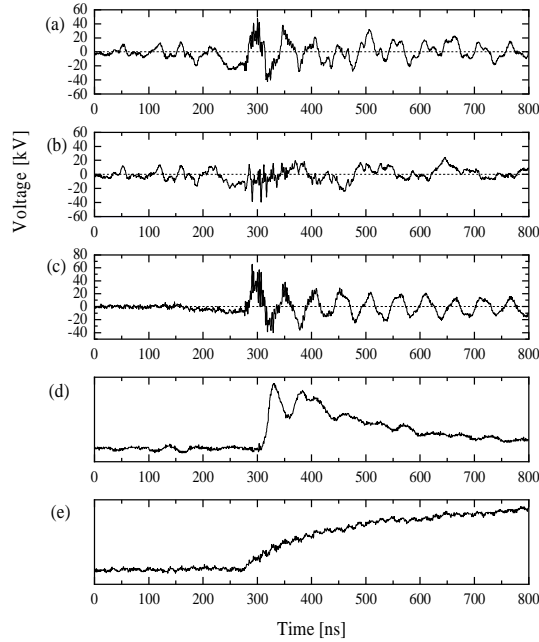


図 2 放電確認のための実験結果例：(a) 上部電極電位，(b) 下部電極電位，(c) 電極間電圧，(d) 電極間の光強度，(e) ギャップスイッチの光強度

表 1 より、本実験で回収した粒子 10 mg を加えて溶かした硝酸水溶液の場合には、リチウム、マンガン、コバルト、ニッケルの検出量が顕著に高くなっており、電池正極活物質の主成分と一致しており、今回の実験で回収された粒子が正極活物質であることが確認できた。

この結果より、研究代表者らが提案している大気圧高電圧パルス放電を利用したリチウムイオン電池の正極活物質の回収手法は実現可能であると示唆できる結果が得られた。

表 1 18650 型電池の元素分析結果

元素	検出量 (ppm)	
	硝酸溶液のみ	回収粒子溶解
Li	0.029	12
Mn	0.0038	22
Co	0.025	40
Ni	0.048	25
Al	0.028	0.44
Cu	0.021	0.78

### ラミネート型リチウムイオン電池の正極活物質回収実験

研究実施期間中の電池の正極活物質回収実験では、18650 型リチウムイオン電池に加えて、ラミネートタイプの電池も入手できたので、18650 型リチウムイオン電池の分解手順と同じように正極部材を取り出して、正極活物質回収実験を行った。

実際に図 5 のような放電によって、ラミネート型リチウムイオン電池も 18650 型リチウムイオン電池も同じように正極活物質が飛散し、飛散粒子を研究代表者らがブラシで丁寧に一つ一つ回収した。そして、回収粒子に対して ICP 発光分光分析装置（島津製作所 ICPS-7510）を用いて回収した粒子の元素分析を行った。ラミネート型リチウムイオン電池については正極活物質の使用原料が不明であったため、表 2 に示すように特定する元素数を増やして元素分析を行った。なお、この場合も、分析対象である電池正極活物質の元素が硝酸溶液中にほとんど存在しないことを示すために、硝酸溶液のみの分析結果も併せて示しておく。

表 2 より、硝酸溶液のみの場合と比べ明らかに検出量が増えた元素は、Li、Mn、Co、Ni であり、本研究で用意したラミネート型リチウムイオン電池の正極は 3 元系であることが確認できる。

以上より、ラミネート型リチウムイオン電池の場合にも、研究代表者らが提案している大気圧高電圧パルス放電を利用したリチウムイオン電池の正極活物質の回収手法は実現可能であると示唆できる結果が得られた。

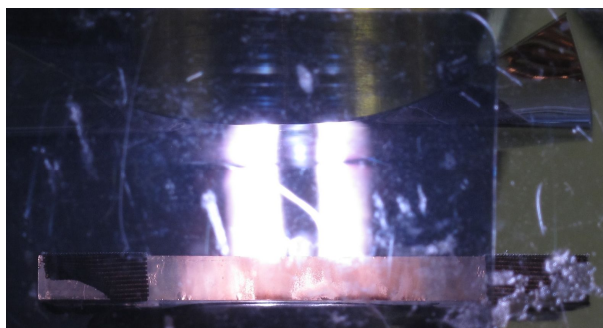


図 5 ラミネート電池を使った電極回収実験での放電写真

表 2 ラミネート電池の元素分析結果

元素	検出量 (ppm)	
	硝酸溶液のみ	回収粒子溶解
Li	0.018	1.1
Mn	0.0016	2.2
Co	0.021	2.8
Ni	0.042	2.3
P	0.25	0.46
Ti	0.0023	0.0040
Fe	0.029	0.34
Al	0.014	0.41
Cu	0.016	0.66

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 武藤 翔輝、後藤 聡汰、櫻畠 宏礎、田中 正志、柳平 丈志
2. 発表標題 純水を利用したパルスフォーミング回路を持つ高電圧パルス放電装置の検討
3. 学会等名 第29 回電気学会東京支部茨城支所研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武藤翔輝・後藤聡汰・櫻畠宏礎・田中正志・柳平丈志・平山智士・乾 義尚
2. 発表標題 高電圧パルス装置を利用したリチウムイオン電池の正極材リサイクルプロセスの検討
3. 学会等名 令和4年電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤聡汰・櫻畠宏礎・武藤翔輝・田中正志・柳平丈志・平山智士・乾 義尚
2. 発表標題 水コンデンサによる高電圧パルス測定法の検討
3. 学会等名 令和4年電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中島悠介，柳平丈志，田中正志
2. 発表標題 大気圧プラズマ発生のための小型パルス電源の検討
3. 学会等名 電気学会東京支部茨城支所研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	柳平 丈志  (Yanagidaira Takeshi)  (10323213)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授   (12101)	
研究 分担者	乾 義尚  (Inui Yoshitaka)  (70168425)	滋賀県立大学・工学部・教授   (24201)	
研究 分担者	平山 智士  (Hirayama Satoshi)  (70759274)	滋賀県立大学・工学部・講師   (24201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------