

NISSAN
MOTOR CORPORATION

**リサイクル料金の余剰部分を活用した
個社自主事業の2022年度成果と2023年度取り組み**

2024年1月
日産自動車株式会社

FY22,23リサイクル支援事業一覧

<自社リサイクル支援事業一覧>

単位：百万円

アイテム名	委託先	期間 (FY)	22年度 実績	FY22完了 /FY23継続
1. シュレッダーダストの再生利用 (小計金額)			45	
ASR回収プラスチックのアップグレードリサイクル技術研究	福岡大学	2017~'22	27	完了
自動車廃プラスチック油化技術の開発	環境エネルギー	2022~'23	18	継続
2. 電動ユニットのリサイクル技術開発 (小計金額)			35	
容量低下リチウムイオンバッテリーの再生技術研究	関西大学 Vehicle Energy Japan	2020~'22	35	完了
3. 廃車段階におけるカーボンニュートラル (小計金額)			20	
ASRサーマルリサイクル排出CO ₂ の樹脂化技術	東京都立大学 名古屋大学	2022~'23	20	継続

1.-1 ASR回収プラスチックのアップグレードリサイクル技術研究

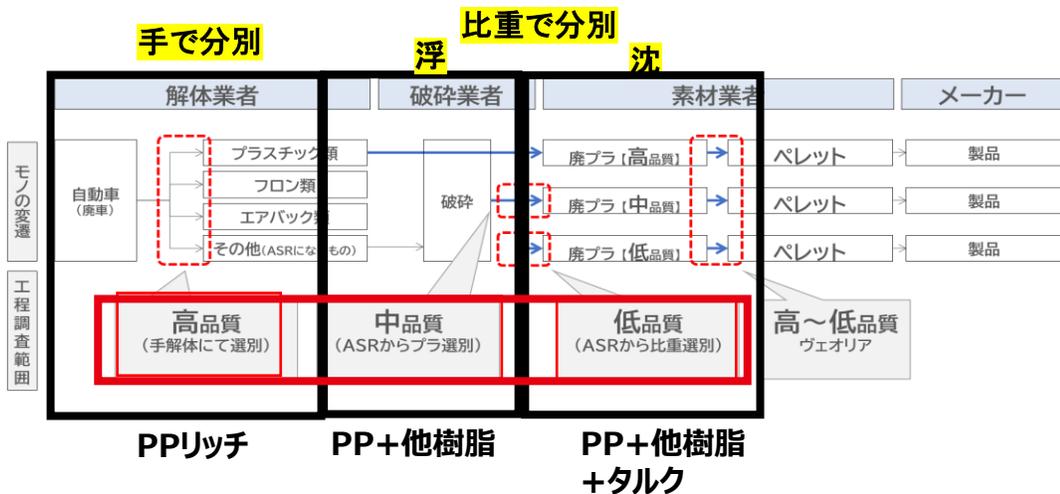
実施者	福岡大学	期間	2022/4~2023/3
-----	------	----	---------------

22年度の取組と結果（事業化に向けた検証）

<FY22 目的>

21年までに量産性を確保した生産条件を適用し、適用可能なASRの品質を見極める。また、それに伴う有効活用・経済性を見極める。ASRの高・中・低品質をリサイクル解体・選別作業ごとに定義し、パラメーターの最適化を行ったうえで用途と事業性を見極める。

< ASR解体・選別工程とASR品質の定義 >



<課題>

- ASR受け入れ品質の見極め
- 事業性評価（ASRアップグレードリサイクルが品質面で自動車に適用可能か）

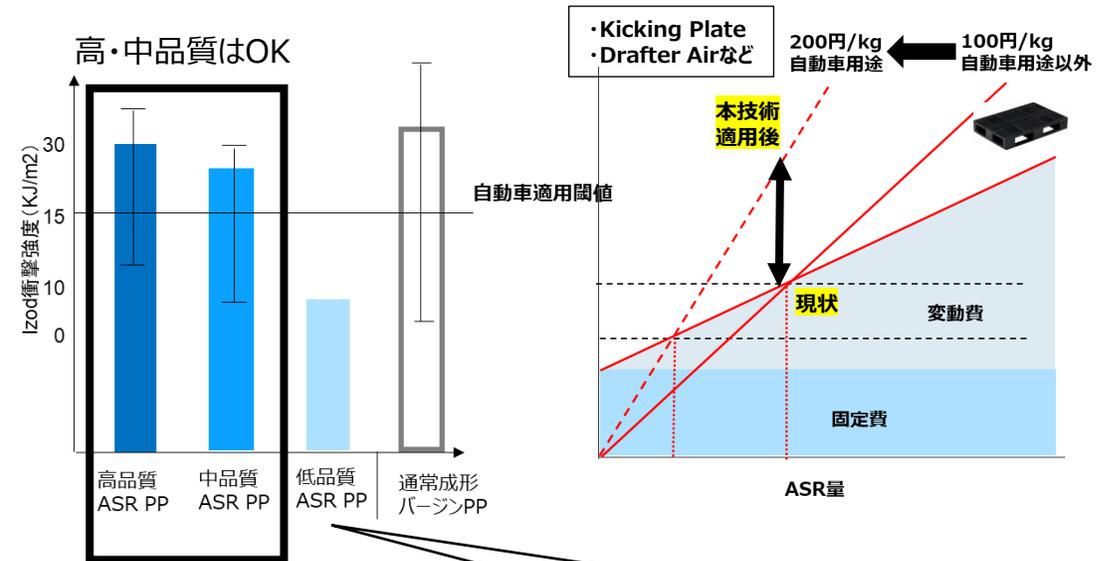
<取組体制>

福岡大学工学部 機能・構造マテリアル研究所
教授・所長 八尾 滋

日産自動車材料技術部 美藤 洋平・端野 直輝・森 直樹

22年度結果

- 福岡大学の技術により、中品質ASRを自動車適用並みの物性にアップグレードできる事が示された。
- ASR品質は中程度まで受け入れ可能であり、コンパウンダーのヒアリング調査によると自動車用途とそれ以外の用途向けの販売価格は2倍で販売している。
- 低品質ASRは異物が多く、物性はアップグレードできなかった。
- 事業性はあるがASRの量の安定的な確保が必要である。



低品質ASRは異物が多く技術的課題がある

<今後の取り組み>

- 本研究によりASR由来のPPが自動車用途として適用される可能性が示唆された。今後はコンパウンダーに樹脂だまりを導入することにより、自動車部品産業への市場参入の機会が増加し、ASRの需要の増加が期待される。

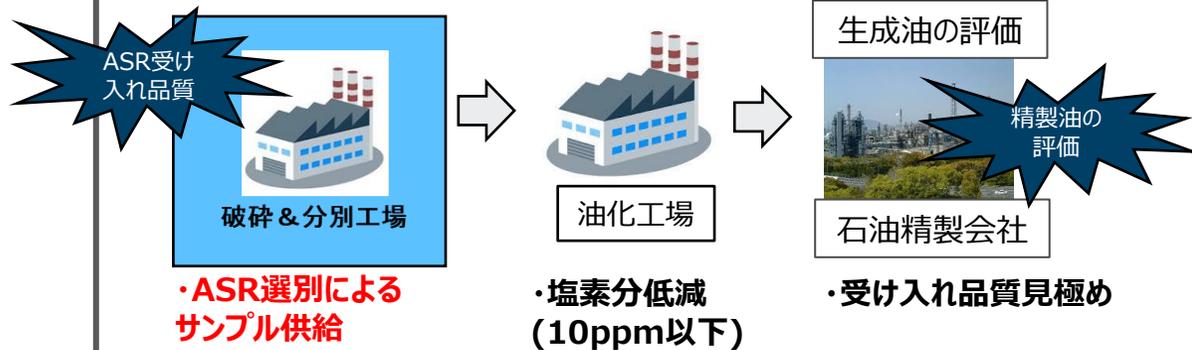
1.-2 自動車廃プラスチック油化技術の開発

実施者	環境エネルギー	期間	2022/4~2023/3
-----	---------	----	---------------

22年度の取組と結果（事業化に向けた検証）

<背景と課題>

- 2020年度のASR油化検証で明らかになった課題を解決するために以下の施策を行った。
- ・高・中・低品質ASRの受け入れ品質見極め(どこまで事前選別する必要があるかの見極め)
 - ・経済性評価



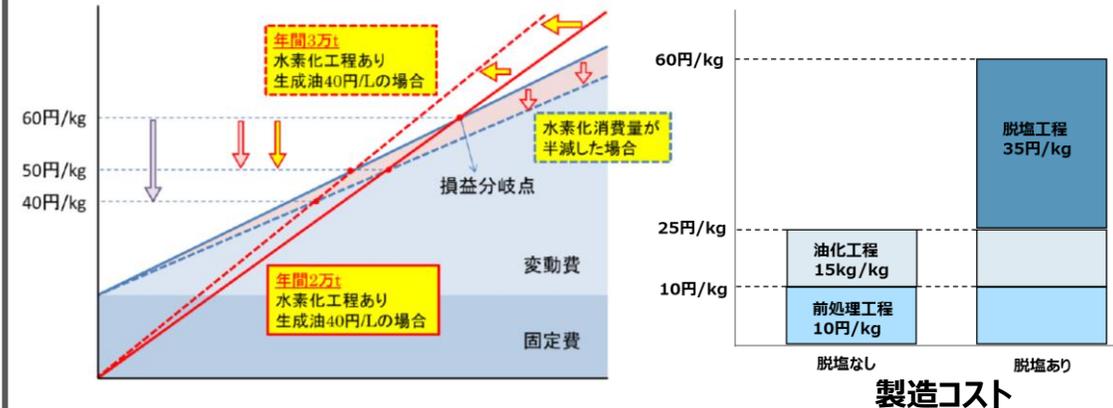
<受け入れ品質見極め>



- ・高・中・低品質ASRはすべて受け入れ品質可能な品質まで油化・精製できた。
- ・ASR中に禁止物質が含まれている可能性があり、無害化検証の必要がある。

<経済性評価>

- ・経済性評価の結果、製造コストを最適化することにより事業化が可能
- ・課題として脱塩工程がコストを押し上げる一因となっている。



残課題

- ・製造コストが高い(脱塩工程がコストの53%を占める)
- ・ASRに現在使用禁止物質が含有している可能性がある
- ・ケミカルリサイクルによるCO2定量化ができていない

23年度取り組み（事業化に向けた検証）

- ・次年度は以下の取り組みを行う。
- 禁止物質無害化検証
- 製造プロセスの最適化
- CO2の定量化

<取組体制>

環境エネルギー、太陽石油株式会社、
 一般社団法人サステナブル経営推進機構
 日産自動車材料技術部 美藤 洋平、端野直輝、森 直樹

2. 容量低下リチウムイオンバッテリーの再生技術研究

実施者	関西大学・ビークルエナジージャパン株式会社	期間	2022/4~2023/3
-----	-----------------------	----	---------------

課題

バッテリーのセル形状を維持したまま容量回復させる技術開発により、容量低下バッテリーのリサイクル費用を低減する。

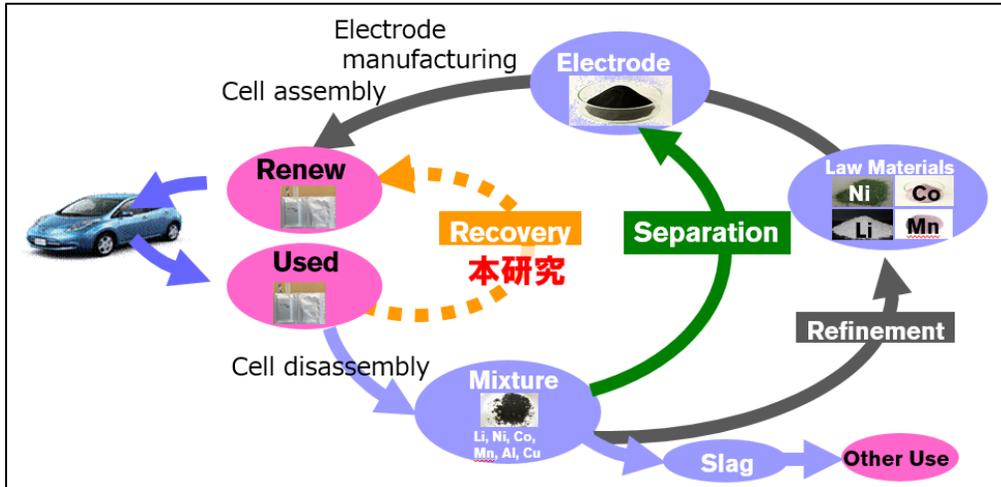


図1 バッテリーリサイクルの流れ

<取組体制>

関西大学 化学生命工学部 教授 石川正司
 特命助教 副田和位
 修士1年生 石川幸佑
 日産自動車総合研究所 白鳥一幸、戸田貴子

22年度結果：関西大学

本研究ではセル形状を維持したまま、容量低下の主要因である正極内のLiロスに対応可能な正極へ化学的なLi挿入手法 (Liドープ法、図2) の開発を行い、有効な回復剤 1-ブromo-4-フルオロナフタレン (図3) を見出した。

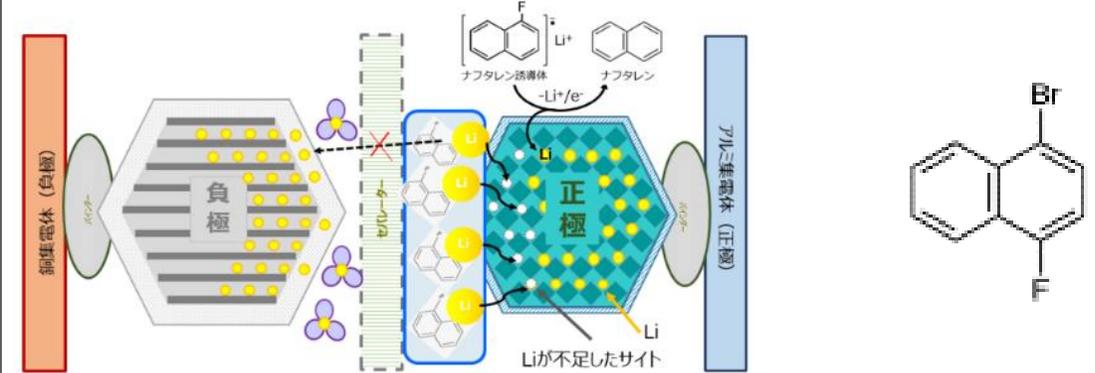
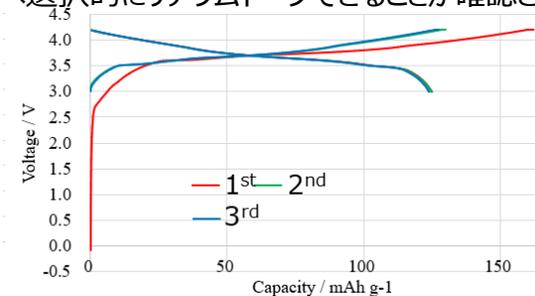


図2 ナフタレン誘導体による正極へのLiドープイメージ

図3 1-ブromo-4-フルオロナフタレン

① 選定した回復剤による二極式フラットセルを用いたフルセルドープ評価

リチウム-1-ブromo-4-フルオロナフタレニドドープ液を用いることにより、フルセルにおいて正極へ選択的にリチウムドープできることが確認された。



正極材料	初回充電容量
ドープ後 NMC	162 mAh g ⁻¹
pristine NMC	158 mAh g ⁻¹

表1. 初回充電容量比較

図4. フルセルドープ後の充放電試験結果

2. 容量低下リチウムイオンバッテリーの再生技術研究

実施者	関西大学・ビークルエナジージャパン株式会社	期間	2022/4~2023/3
-----	-----------------------	----	---------------

②セル洗浄方法の確立及び洗浄液の選定

洗浄液は MTHP を用いることで、充放電試験に影響を及ぼさないことが確認された。

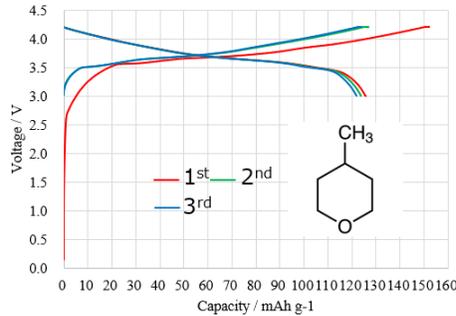


図5 MTHP添加フルセルドープ充放電試験

③負極に対する影響の調査

負極側への影響発現（SEIの剥離や溶解，抵抗増大など）の有無を調査した。

洗浄溶液の検討結果として、鎖状カーボネート単独 [図6の①] ではDMC(ジメチルカーボネート:2) > DEC(ジエチルカーボネート:3) > EMC(エチルカーボネート:4)となる結果を得た。次に鎖状カーボネート + MTHPの配合比率 [図6の②] について検討を行った結果、比率はMTHPが少ないほうが良好であり、比率は鎖状カーボネート : MTHP = 7 : 3で最適であった。

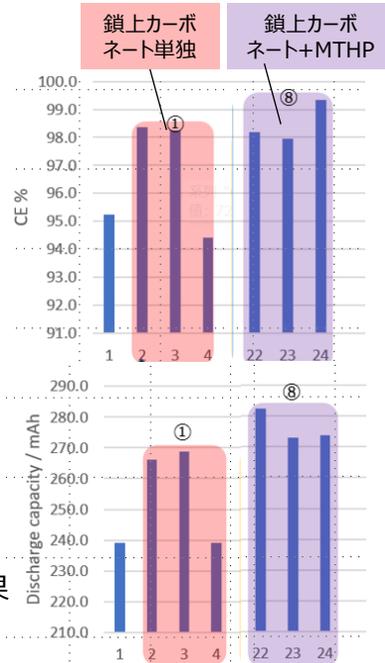


図6 負極への洗浄溶液の影響調査結果 (上)クーロン効率(下)放電容量[2回目]

22年度結果：ビークルエナジージャパン株式会社

容量回復セルにおける技術課題の実セル/モジュール検証

取り組み①液交換可能な実セルの設計・試作

開封・封止を可能とするため、ネジ式中空ピンを採用し、液の注排液を容易化するためにフタと缶底の両方にこれを設置した [図1]。また、設計した実セルを試作し、液交換が可能なることを実証した [図2]。

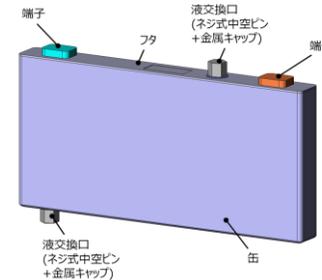


図1 液交換可能な実セル設計

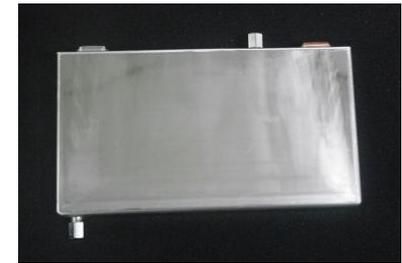


図2 試作した実セル外観

取り組み②実セルによる容量回復効果の実証

図3に、回復剤の添加による容量回復効果を図2に示した実セルにて検証した結果を示す。リファレンスとして実施した、電解液を交換したのみの場合は約1%程度の容量回復が見られた [図3 (a)]。一方で、回復剤の添加プロセスを入れた場合は約3%程度の容量回復が見られ、実セルにおいても容量回復効果を実証した [図3 (b)]。

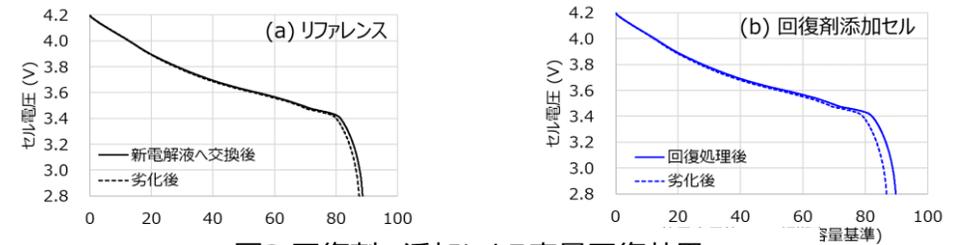


図3 回復剤の添加による容量回復効果 (a) 電解液を交換のみのリファレンス、(b) 回復剤を添加

2. 容量低下リチウムイオンバッテリーの再生技術研究

実施者	関西大学・ビークルエナジージャパン株式会社	期間	2022/4~2023/3
-----	-----------------------	----	---------------

回復剤による容量回復の要因を確認するために、放電曲線解析にてセル電圧から正極電位を分離した。正極電位は回復処理前後で、同一容量の充電状態で低電位側にシフトしており、充電可能な状態が拡張されていることが分かった [図4]。これは回復剤によるリチウムドープの結果と推察された。

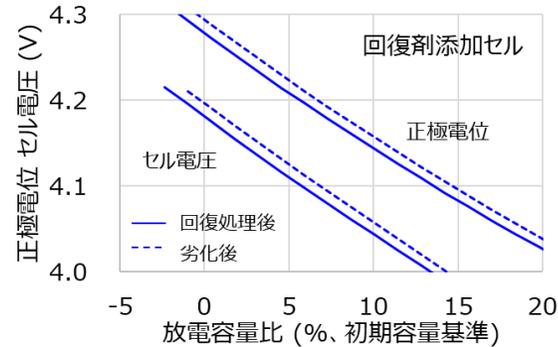


図4 放電曲線の解析結果
(回復剤処理前後)

取り組み③液交換セル用モジュールの設計コンセプト作成

モジュールを解体せずに液交換を可能とするために、液交換口(中空ピン)にアクセス可能な構造とした [図5 (a)、(b)]。また、底部の液交換口が床と干渉しないように、エンドプレート底部を拡大し、こちらが床と接するように設計した [図5 (c)]。

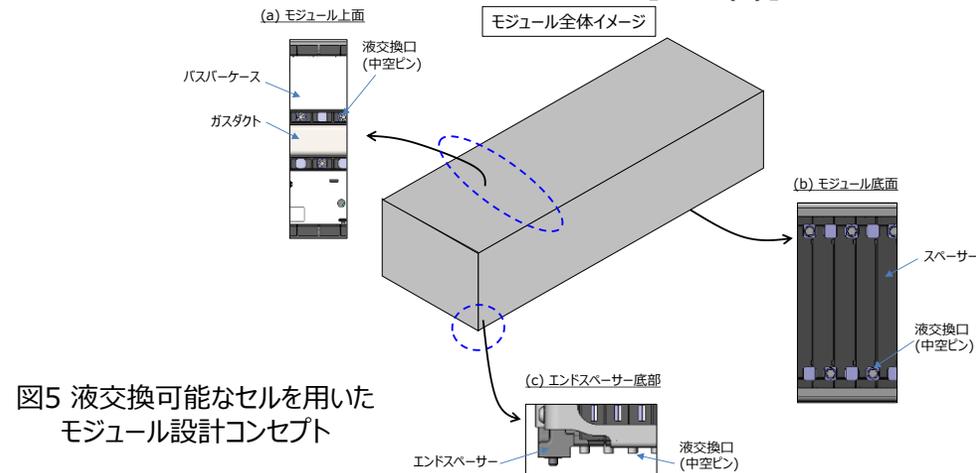


図5 液交換可能なセルを用いた
モジュール設計コンセプト

取り組み④液交換セル・モジュールのための追加部品コスト試算

本検討で設計した液交換セル、モジュールの追加部品コストを試算した。セルにおいては、注液口(中空ピン、金属キャップ、リング)が追加コストとなる。また、モジュールについては、追加部品は無いが、寸法拡大に伴う追加部品コストが生じる。これらを試算した結果、車両あたり¥2,000以下となる見通しを得た。

<今後の展望>

正・負極双方の回復フローの統合・最適化および電池メーカーとの連携した、容量回復技術の事業化検討の基礎検討を完了し、本研究は当初の目的を達成したことからFY22で終了とする。

実セルでの容量回復結果は3%であり、実験用セル(関西大学)の10%に及ばなかったが、電解液及びLiドープ後の洗浄液の入替精度によるものであり、実用化にあたっては更なるセル構造及び入替方法の検討が必要と考えらえる。

本研究結果は各自動車OEMが使用するバッテリーのセル設計によらない単セルでの容量回復手法であり、今後は自動車OEMならびに電池メーカーの個別のセル設計指針に従い、個社予算を活用して応用及び活用することが可能な成果である。

3. ASRサーマルリサイクル排出CO₂の樹脂化技術

実施者	東京都立大学	期間	2022/4~2023/3
-----	--------	----	---------------

課題

自動車シュレッダーダスト (Automobile Shredder Residue: ASR) のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO₂を樹脂原料化することを目指し、CO₂のメタネーション反応によって得られるメタンをエタンに変換する有価物化プロセス【図1】の開発を行う。

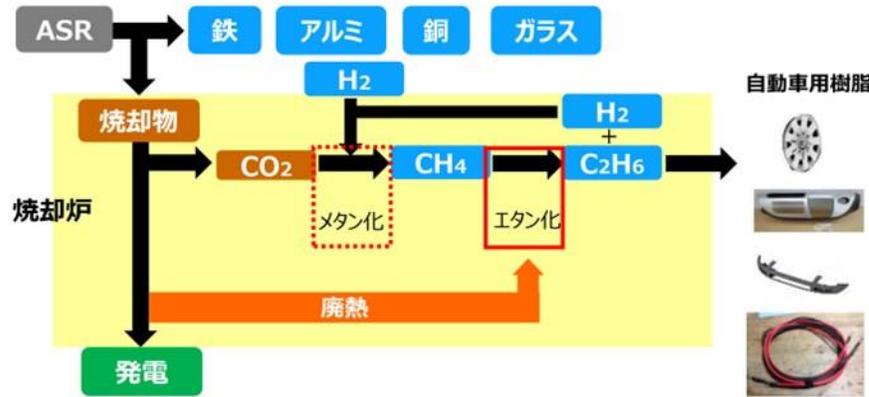


図1 ASR焼却排ガスの有価物化プロセス

FY22は、以下2手法のエタン生成速度向上条件およびエネルギー利用効率算出を行う。

- ① 光触媒によるメタンからエタンへの転換プロセス
- ② 光電気化学手法を用いたメタンからエタンへの転換プロセス

<取組体制>

東京都立大学 都市環境科学研究科
 教授 天野 史章
 助教 別府 孝介
 特任助教 Surya Pratap, SINGH
 日産自動車総合研究所 白鳥一幸、伊藤淳二

22年度結果

取り組み①-1：金微粒子を担持したGa₂O₃光触媒の開発

析出沈殿法によるAu/Ga₂O₃光触媒の調製を検討した。光析出 (PD) 法では、粗大なAu粒子が生成し、Au粒子の個数を増やすことができない。そこで、Ga₂O₃担体とのAu錯体との静電相互作用を利用したAuナノ粒子の担持法として、アンモニアを用いた析出沈殿法を利用した。PD法では平均粒径が39 nmであったのに対して、光析出沈殿 (PDPA) 法ではAu粒子の平均粒径が15 nmと小さくなった【図2】。粒子サイズが小さくなった結果、光触媒活性が向上した。

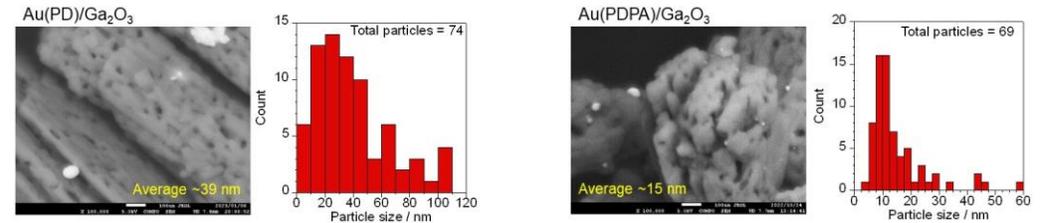


図2 PD法とDPA法で調製したAu/Ga₂O₃光触媒のSEM像

取り組み①-2：パラジウム微粒子を担持したGa₂O₃光触媒の開発

Pd/Ga₂O₃光触媒についてBiの添加効果を検討した。Pdの担持量を0.1wt%、Biの担持量を0.2wt%とし、PD法でPd-Bi/Ga₂O₃を調製した。エネルギー分散型X線分光のラインスキャン分析より、粒径25 nm程度の粒子がPdとBiから構成されており、両者が均一に混合していることがわかった【図3】。PdとBiの合金微粒子が形成し、メタン転換プロセスにおけるエタン生成速度が増加した。

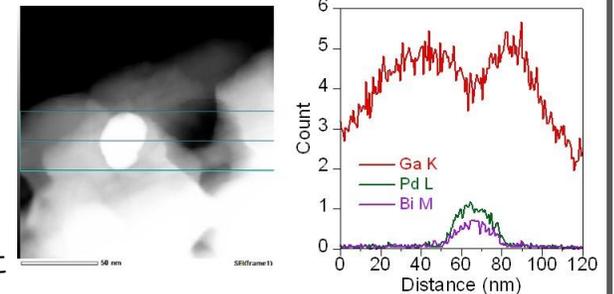


図3 Pd-Bi/Ga₂O₃光触媒のSTEM像とEDSラインスキャン分析

3. ASRサーマルリサイクル排出CO₂の樹脂化技術

実施者	東京都立大学	期間	2022/4~2023/3
-----	--------	----	---------------

取り組み②：WO₃光電極を用いた系の検討

光電気化学反応によるメタン転換反応において、照射光強度やメタン分圧依存性、ガス流量および電圧依存性を検討した。波長453 nmの青色光と波長365 nmの紫外光について光量依存性を調べたところ、青色光においてエタンの生成速度が高く、光量の増加にともなって単調にエタン生成速度が向上した。一方、紫外光照射下ではメタンの酸化分解によるCO₂生成速度が増加した[図4]。

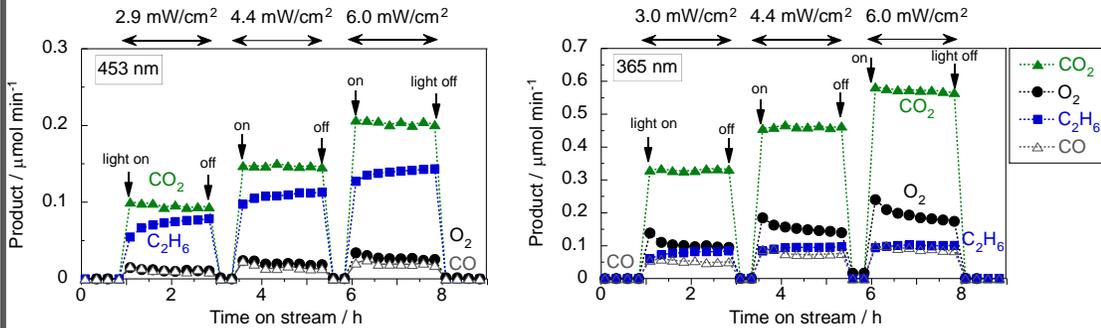


図4 照射光強度依存性：波長453 nmの青色光、波長365 nmの紫外光

メタン分圧が低いときにはエタンの生成速度は低く、0.5 atm以上の分圧が必要であった。常圧において50%以上の高濃度のメタンの利用が好ましいことが示唆された。光電気化学反応ではガス流量による影響はほとんどなかった[図5]。印可電圧を増加するとエタンの生成速度が上昇したが、CO₂生成速度も同等以上に上昇したため、エタン生成の選択率はわずかに低下することがわかった[図6]。

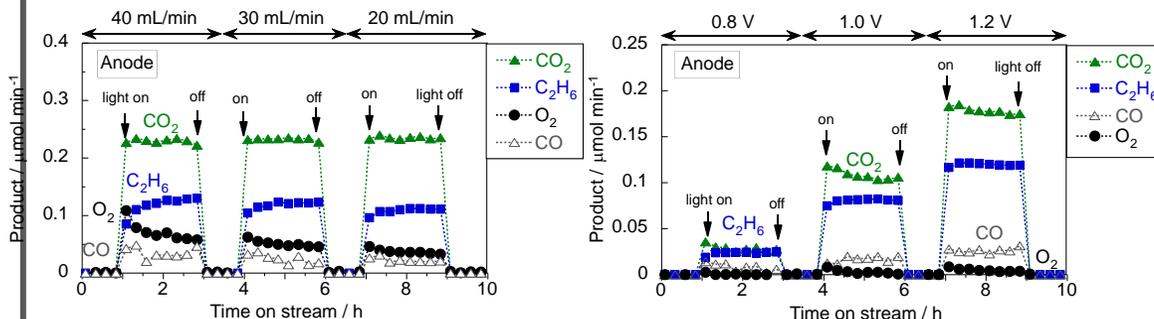


図5 ガス流量依存性

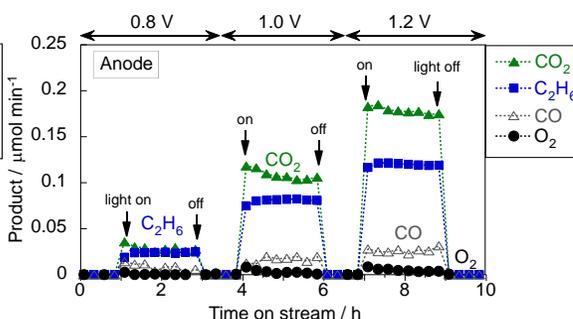


図6 印可電圧依存性

取り組み③：エネルギー利用効率の算出

Au/Ga₂O₃光触媒を用いたメタン変換反応系について、エネルギー利用効率を算出した。光照射面積25 cm²、照度15 mW cm⁻²における水素、エタン、一酸化炭素の生成速度から、光触媒反応のエネルギー効率を算出したところ7.8%であった。エネルギー効率に対する水素発生の量子効率AQEとエタン選択率S(C₂H₆)の影響を算出した結果を図7に示す。ここでは、生成物がエタンとCO₂の二種類の場合を想定した。エタン選択率が100%の場合は、DHCM (2CH₄ → C₂H₆ + H₂) のみが進行したことを意味する。一方、エタン選択率が0%のときは、SRM (CH₄ + 2H₂O → CO₂ + 4H₂) のみが進行することになる。エネルギー効率はエタン選択率に大きく依存し、エタン化反応の重要性が明らかとなった。

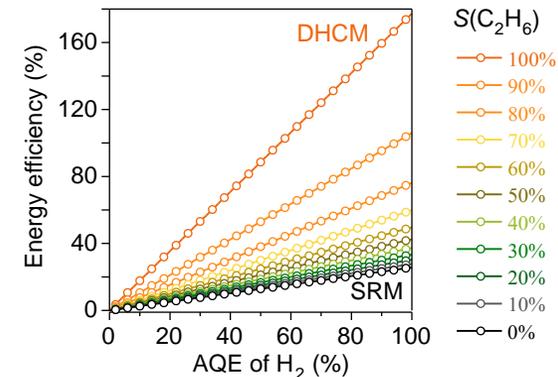


図7 光触媒反応のエネルギー効率における量子効率及びエタン選択率の影響

WO₃光電極を用いた光電気化学反応系について、光触媒反応系と同様にエネルギー利用効率を算出した。光照射面積16 cm²、照度6.8 mW cm⁻²、印加電圧1.20 Vにおいて光電気化学反応のエネルギー効率を算出したところ、7.5%であった。このエネルギー効率は、先に求めたAu/Ga₂O₃光触媒系のエネルギー効率7.8%と同等であった。

<次年度以降の取り組み>

- メタンをエタンに変換する有価物化プロセスの量子効率およびエタン選択率の向上

3. ASRサーマルリサイクル排出CO₂の樹脂化技術

実施者	東海国立大学機構 名古屋大学	期間	2022/4~2023/3
-----	----------------	----	---------------

課題

自動車シュレッダースラッジ（Automobile Shredder Residue: ASR）のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO₂を樹脂原料化することを目指し、CO₂のメタネーション反応によって得られるメタンをエタンに変換する有価物化プロセス〔図1〕の開発を行う。

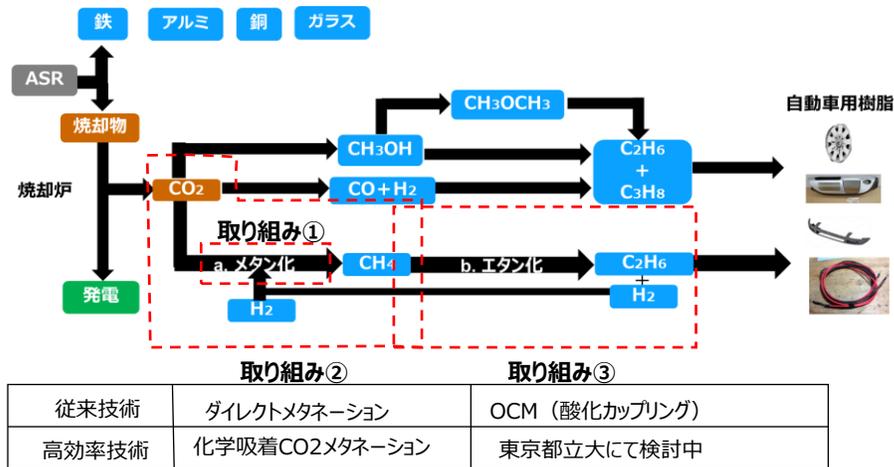


図1 ASR焼却排ガスの有価物化プロセス

FY22は以下の課題に取り組んだ。

- ① CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂Oへの高選択率・高転換率触媒の開発
- ② CO₂のメタン化（CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O）における反応方法の検討
- ③ メタンからエタン（エチレン）への反応方法の検討

<取組体制>

名古屋大学 未来社会創造機構
 教授 則永 行庸
 特任講師 中村 真季
 博士1年生 島田 大輝

日産自動車総合研究所 白鳥一幸、伊藤淳二、戸田貴子

22年度結果

取り組み①：CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂Oへの高選択率・高転換率触媒の開発

CO₂:H₂=1:4の量論比でメタネーション反応の実験を行ったところ、2%Ni-2%Co/Y₂O₃触媒がCO₂転換率・CH₄選択率が高活性であった（図2）。また反応熱により高温に触媒がさらされると、メタンの選択率が下がる傾向があることに対し、Coを用いた複合金属では高温域においてもメタンの選択率が下がらなかった。

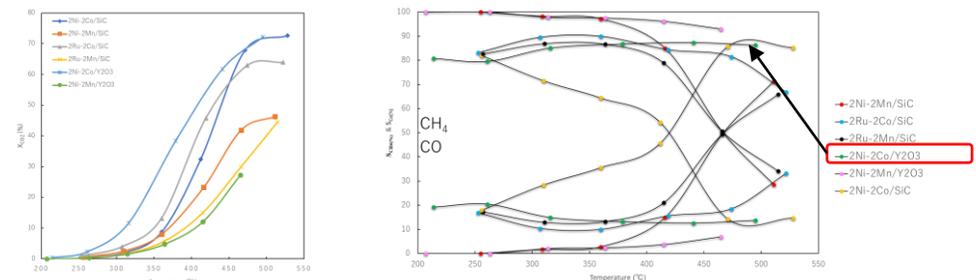


図2 メタネーション反応結果

取り組み②：CO₂のメタン化（CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O）における反応方法の検討

反応方法を以下の様に直接行う方法と、化学吸収させて行う方法をプロセスシミュレーションで検討した。ダイレクトメタネーションのCH₄の収率は40.7%，CO₂化学吸収メタネーションのCH₄の収率は88.3%となった。



図3_ダイレクトメタネーション シミュレーションシステム概略図

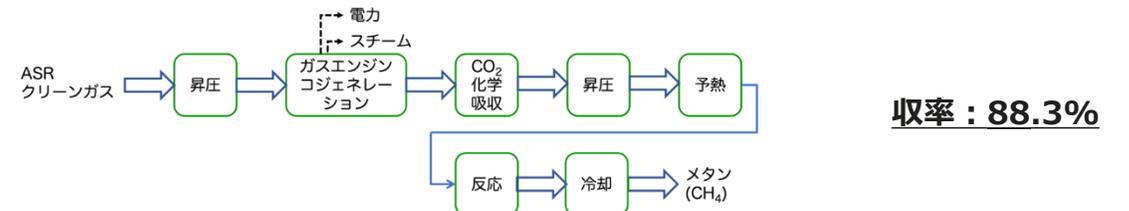


図4_化学吸着CO₂メタネーション シミュレーションシステム概略図

3. ASRサーマルリサイクル排出CO₂の樹脂化技術

実施者	東海国立大学機構 名古屋大学	期間	2022/4~2023/3
-----	----------------	----	---------------

取り組み③：メタンからエタン（エチレン）への反応方法の検討（プロセスシミュレーション）

ASRから排出される6-8%の二酸化炭素（CO₂）をメタン(CH₄)に転換し、その後CH₄と酸素(O₂)を高温で反応をさせるメタン酸化カップリング(OCM: Oxidative Coupling of Methane)を経てオレフィンを生成するプロセスを構築した。OCMのプロセスシミュレーションの概略図を図5に示す。OCM, CO₂ remove, セパレータユニットを経て、最終的にC₂H₄のモル分率は3.2%, C₂H₆のモル分率2.1%となった。反応器温度を800℃, 850℃, 870℃の場合、高温であるほどC₂H₆のモル分率は高い結果を得た(図6)。しかし、現状のプロセスフローではC₂H₆への転換効率は低く、生成ガスのリサイクルを含むプロセスの改善が必要である。

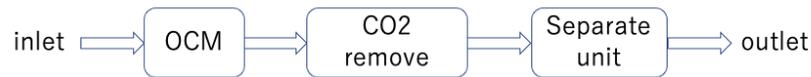


図5_OCMにおけるシミュレーションシステムの概略図

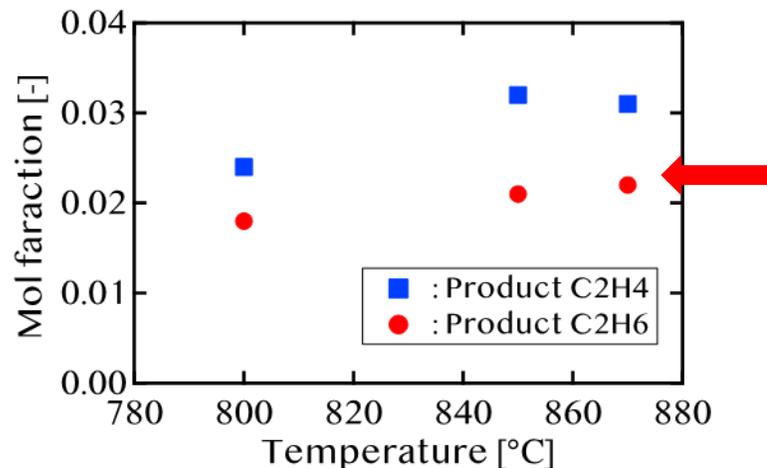


図6_反応温度と生成モル分率

<次年度以降の取り組み>

- ・シミュレーションによる最適プロセス提案およびコスト試算

FY22リサイクル高度化実施事業公開状況

➤ 日産自動車ホームページ https://www.nissan-global.com/JP/SUSTAINABILITY/ENVIRONMENT/A_RECYCLE/R_FEE/SAISHIGEN/

6. リサイクル高度化実施事業

リサイクル高度化実施事業のアイテムは、下記の通りです。

シュレッダーダストの再生利用		
・ ASR回収プラスチックのアップグレードリサイクル技術研究	概要	詳細報告書
・ 自動車廃プラスチック油化技術	概要	詳細報告書
電動ユニットのリサイクル技術開発		
・ 容量低下リチウムイオンバッテリーの再生技術開発	概要1	詳細報告書 1
	概要2	詳細報告書 2
廃車段階におけるカーボンニュートラル		
・ ASRサーマルリサイクル排出CO2の樹脂化技術開発	概要1	詳細報告書 1
	概要2	詳細報告書 2