

令和 4 年 5 月 2 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12435

研究課題名（和文）LIB資源価値低下に対応可能な高度Li循環プロセス構築に関する基礎的検討

研究課題名（英文）Fundamental study on recovery process of lithium and a basic information for purification of high-purity lithium carbonate, which is available for low-value lithium ion rechargeable battery (LIB)

研究代表者

葛原 俊介 (Kuzuhara, Shunsuke)

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：60604494

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、資源価値が低下したリチウムイオン二次電池（LIB）にも対応可能なリチウム回収および高純度炭酸リチウム精製のための基礎的情報の提供を目的として基礎的検討を行った。廃LIBの正極材（実試料）およびそのモデル試料を用いて焼成試験を行い、水浸出によって、モデル試料では90%以上、実試料でも87%のリチウムを回収することができた。実試料において、フッ素が随伴するという課題を解決するために、浸出液中に水酸化カルシウムを添加するフッ素の固定化を行った。その結果、液中の98%のフッ素イオンをフッ化カルシウムとして分離することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状、LIBの正極材としてコバルトやニッケルなどの資源価値が高い金属が使われているが、将来的に鉄やマンガなどへシフトした場合、これまでのリサイクルプロセスが成り立たなくなってしまう。本研究で得られた成果は、リチウムイオン二次電池(LIB)の製造に欠かすことができないリチウムの安定確保に貢献するのみならず、資源価値がゼロに近い廃LIBからリチウムを回収するためのプロセス構築に必要な不可欠な基礎的データを提供することができたといえる。

研究成果の概要（英文）：In this study, a fundamental study was conducted to provide a recovery process of lithium and a basic information for purification of high-purity lithium carbonate, which is available for low-value lithium ion rechargeable battery (LIB). A spent cathode material (actual sample) and model sample were used for calcination test. We achieved the lithium recovery percentage of over 90% (model sample) and 87% (actual sample) from calcined sample by water leaching. Moreover, fluorine in the leachate was immobilized by adding calcium hydroxide to solve the problem of accompanying fluorine during lithium leaching process in the actual sample. As a result, 98% of fluorine of leachate was separated as calcium fluoride.

研究分野：環境学

キーワード：リチウムイオン2次電池 リチウム回収 炭酸リチウム精製 フッ素除去 アルミニウム除去

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池(LIB)の需要とその廃棄量は増加傾向にある。現状、正極活物質から資源価値が高いCo、Niの回収が行われているが、Liは対象となっていない。正極活物質がMnやFeなどへ代替した場合、現状のプロセスではコスト的に見合わないため、Liも回収しないままLIBそのものを廃棄処理せざるを得ない。

### 2. 研究の目的

本研究では、資源価値が低下したリチウムイオン二次電池(LIB)にも対応可能なリチウム回収および高純度炭酸リチウム精製のための基礎的情報の提供を目的として基礎的検討を行う。手法として廃LIBの焼成処理を行い、焼成物の浸出処理よりLiを回収した後、炭酸Liの精製をする。本研究で提案するプロセスは、ハロゲン処理をしながらLi回収を同時に行うものであるのに加え、酸ではなく水を用いた浸出処理を採用することで環境負荷も小さいものである。さらに熱プロセスにおいて、Liを水に溶解しやすい化学形態にコントロールして回収するというこれまでにない新しいプロセスである。比較的単純なプロセスであるが、将来、廃LIBの資源価値が下がってもLi資源確保を可能とする一つ的手段になり得ると考える。

### 3. 研究の方法

本研究では、3年間で以下に示す方法で実験を行った。年度毎の実験方法および内容を以下に示す。

- ・1年目：試薬の $\text{LiCoO}_2$ と活性炭の混合試料および廃LIBの正極材をAr雰囲気、温度300～1000で焼成して水浸出によりリチウムを回収した。
- ・2年目：水浸出液中のF濃度を低減させるために、廃LIBの正極材に $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ などのCa材を添加して焼成試験を行うと共に、水浸出液中のLi、Ca、F濃度の測定を行った
- ・3年目：廃LIBの正極材を用いて、浸出液中へのアルミニウムおよびフッ素の混入を抑制する方法について検討を行った。

### 4. 研究成果

・1年目：焼成温度500、600ではリチウム回収率が90%以上であった。この温度域では、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ が固体として存在するため高い回収率を示した。しかしながら、700以上では $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の揮発により、リチウムの回収率が低下した。一方、Coの化合物形態は600以下ではCo、CoOであるが、700以上では、CoOがCにより還元されCoのみとなった。

廃LIBの正極活物質を用いた焼成試験の結果、400でのリチウム回収率は24%であったが、500では87%と急激に上昇した。しかしながら、600を超えると減少傾向を示した。焼成残渣のXRDパターンから、400では $\text{LiCoO}_2$ のピークが多く存在しているが、500ではCoOへ変化していた。500では還元反応によりCoOが生成されるのに加え、リチウムが水浸出しやすい化学形態へ変化するためであると考察した。また、600では非水溶性の $\text{LiAlO}_2$ のピークが検出された。600以上でリチウムの回収率が悪化したのは、この化合物の生成が原因であると考察した。さらに、実試料を用いてリチウムを回収する際、フッ素の挙動について検討しなければいけないことも明らかとなった。実際に500ではリチウムの他にフッ素が78%随伴した。リチウムとフッ素を選択的に回収する必要があるという課題が残った。

・2年目： $\text{Ca(OH)}_2$ 添加によってLiの浸出率は減少傾向を示した。Fの浸出率も減少するものの、 $\text{Ca(OH)}_2$ 添加量との相関は認められなかった。Caの浸出率は、最大で1%程度で、Li濃度の1/200にも満たないものであり、Li回収において無視できる濃度レベルであった。一方で、 $\text{CaCO}_3$ 添加試料では、 $\text{Ca(OH)}_2$ 添加試料と同様にLiとFの浸出率は減少傾向を示した。特に、Liの浸出率の減少が大きく、Liの浸出率を維持しながらF浸出を抑制するには、 $\text{Ca(OH)}_2$ 添加が望ましいことが明らかとなった。

$\text{Ca(OH)}_2$ 添加試料において焼成前後でのFのマテリアルバランスの検討を行った。その結果、 $\text{Ca(OH)}_2$ 添加量増加に伴い、水浸出されるFの割合が減少する一方で、Fの揮散量が増加する傾向を示した。 $\text{CaF}_2$ によるF固定がされた場合、非水溶性Fの割合が増加する想定で実験を行ったが、それとは異なる結果が得られた。Ca材がPVDFの分解反応を促進すると共に、有機F化合物の形態で排ガスとして放出される反応が起こったためであると考察した。

・3年目：正極材粉末を超純水もしくは水酸化ナトリウム水溶液を用いて洗浄処理を行った。その結果、超純水で90%前後のアルミニウムを除去することができることが明らかとなった。水酸化ナトリウムを用いることによって、除去率が97%となり、その効果が高いことがわかった。洗浄試験後の正極材粉末を用いて、焼成試験を行い、焼成物を水浸出した。水洗浄の場合、焼成温度600で87.1%のリチウム浸出率であった。一方、水酸化ナトリウム水溶液では焼成温度550

で 90.6%であった。洗浄処理を行わない場合、リチウム浸出に対する最適な焼成温度が 500 であったので、洗浄により焼成温度を 50 ~ 100 上昇させることにより、高いリチウム浸出率を保つことができることがわかった。浸出液中のフッ素を除去することを目的として、水酸化カルシウムを添加して液中のフッ素濃度について評価を行った。98%の液中のフッ素をフッ化カルシウムとしての分離を可能にしたが、浸出液中に未反応のカルシウムが存在し、炭酸リチウム精製に対して悪影響を及ぼすことが課題として残った。カルシウム材の添加量や種類について、今後より詳細に検討すべきである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tanaka Futoshi, Gungaajav Lkhagvasuren, Terakado Osamu, Kuzuhara Shunsuke, Kasuya Ryo	4. 巻 702
2. 論文標題 Dehydrofluorination behavior of poly(vinylidene fluoride) during thermal treatment using calcium carbonate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Thermochimica Acta	6. 最初と最後の頁 178977 ~ 178977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tca.2021.178977	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kuzuhara Shunsuke, Ota Mina, Tsugita Fuka, Kasuya Ryo	4. 巻 10
2. 論文標題 Recovering Lithium from the Cathode Active Material in Lithium-Ion Batteries via Thermal Decomposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 433 ~ 433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met10040433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 藤原一貴, 葛原俊介, 寺門修, 粕谷亮
2. 発表標題 高純度炭酸Li精製に向けた正極材のAl除去に関する検討
3. 学会等名 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五十嵐綾花, 葛原俊介, 寺門修, 粕谷亮
2. 発表標題 廃LIBセルにおけるLi回収率および純度向上へ向けた条件検討
3. 学会等名 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原一貴, 葛原俊介
2. 発表標題 廃LIB正極材からの高純度炭酸Li精製に関する検討
3. 学会等名 第27回 高専シンポジウムオンライン
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤海晴, 葛原俊介
2. 発表標題 PVDFとCa材との反応性に関する検討
3. 学会等名 第27回 高専シンポジウムオンライン
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Futoshi Tanaka, Lkhagvasuren Gungaajav, Osamu Terakado, Shunsuke Kuzuhara, Ryo Kasuya
2. 発表標題 Emission control of hydrogen fluoride during thermal treatment of poly(vinylidene fluoride), a representative binder material in LIBs
3. 学会等名 Sustainable Minerals '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五十嵐綾花, 葛原俊介, 粕谷亮
2. 発表標題 廃LIBにおけるCa材の効果的な添加法に関する検討
3. 学会等名 第26回高専シンポジウムオンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田悠人, 葛原 俊介
2. 発表標題 廃LIB正極材からの高純度Li回収に向けた検討
3. 学会等名 第12回廃棄物資源循環学会東北支部&第7回日本水環境学会東北支部合同研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田悠人, 葛原 俊介
2. 発表標題 廃LIB正極材からの高効率Li回収
3. 学会等名 第25回高専シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田寛人, 葛原 俊介
2. 発表標題 Ca化合物を利用した廃LIBからのF除去
3. 学会等名 第25回高専シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川美穂, 葛原 俊介
2. 発表標題 メカノケミカル法によるLIB正極材のF固定に関する検討
3. 学会等名 第25回高専シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田寛人, 葛原俊介
2. 発表標題 使用済みLIBからのF回収に関する基礎的検討
3. 学会等名 2019ハ口ゲン利用ミニシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田 美奈, 葛原 俊介, 粕谷 亮
2. 発表標題 LIB用正極活物質からのLi回収
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田悠人, 葛原俊介, 粕谷亮
2. 発表標題 使用済みLIB正極材からのLi回収におけるFの分配挙動
3. 学会等名 資源・素材2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 田中 善章、佐藤 登、菅原 秀一ほか	4. 発行年 2022年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 260
3. 書名 車載用LiBのリユース/リサイクル技術と規制動向	

〔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	寺門 修  (Terakado Osamu)  (90402487)	函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授    (50101)	
研究分担者	林 英男  (Hayashi Hideo)  (10385536)	地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部技術開発支援部先端材料開発セクター・上席研究員    (82670)	
研究分担者	粕谷 亮  (Kasuya Ryo)  (50509734)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	

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