

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360376

研究課題名(和文) 選鉱・製錬技術を用いた2次電池からのレアメタルの分離と回収

研究課題名(英文) Separation and recovery of rare metals from secondary battery using mineral processing and refining technologies

研究代表者

芝田 隼次 (SHIBATA, Junji)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：70067742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,500,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池(LIB)には、LiやCo、Ni、Cuなどのレアメタルが含まれている。一方、有毒で可燃性の電解質(LiPF₆)や、炭酸エチレン、炭酸ジメチルなどの有機溶媒が電解液として用いられている。このような理由により、LIBを焼成した後に、粉碎、分級、湿式処理を施さねばならない。本研究では、焼成、粉碎、分級、湿式処理を組み合わせたレアメタル(Li、Co、Ni)の回収プロセスの構築を試みた。LIB焼成物に対して、焼成、粉碎、分級、磁選などの乾式処理と、浸出、水酸化物沈殿、溶媒抽出、炭酸塩沈殿などの湿式処理を適用した。得られた結果に基づいて、一連のLIB処理プロセスを確立した。

研究成果の概要(英文)：Lithium ion battery (LIB) is composed of valuable metals such as Li, Co, Ni. The toxic and flammable electrolyte, LiPF₆, and organic solvents, ethylene carbonate and dimethyl carbonate are used for an electrolytic solution. By this reason, the treatment process should have crushing, classifying and hydrometallurgical treatments after burning LIB at about 500 °C. The recycling technology of used LIB has been investigated in order to recover rare metals such as Li, Co and Ni with the combination process of crushing, classifying and hydrometallurgical treatments. The burnt LIB used for PC was employed in this research. Then, the physical treatments consisting of crushing, classifying and magnetic separation, and the chemical treatments containing acid leaching, hydroxide precipitation, solvent extraction and carbonate precipitation methods were applied. The treatment process for LIB was established according to our results.

研究分野：湿式製錬

キーワード：二次電池 レアメタル リサイクル 乾式処理 湿式処理 粉碎 分級 溶媒抽出

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の正極材料は LiCoO_2 が主流であり、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の三成分系も使われている。ニッケル水素電池の正極はオキシ水酸化ニッケル NiOOH 、負極は水素吸蔵合金 $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.8}$ 、 MmNi_5 、 LaNi_5 などが用いられている。Co(約 400 万円/トン)、Ni(約 200 万円/トン)、Li(約 100 万円/トン)や La(約 400 万円/トン)は値段の高いレアメタルに属する。二次電池の使用量の増加やこれらのレアメタルの他の用途への利用にともなって、値段が高くなることが考えられる。資源の偏在と資源ナショナリズムによる価格高騰もリサイクルの必要性を高めるものである。

レアメタルは産出国が偏在している戦略的物質であり、リサイクル使用されなければならぬ元素群である。リチウムイオン電池やニッケル水素電池などの二次電池は、これまでも携帯電話やパソコンの電源として使われてきた。一方、これらの電池は電気自動車(EV)やハイブリッド自動車(HEV)の電源として使われ始めており、すでに多量の使用済み電池が発生している。これから数年後には極めて多量の使用済み二次電池が生じることが予測されていた。

2. 研究の目的

上述のごとく、使用済みの二次電池から含まれているレアメタルを分離回収する方法とプロセスを確立することは重要である。選鉱技術や製錬技術を駆使して、二次電池からレアメタルを処理する研究を行った。焼成 - 粉碎 - 分粒(分級) - 乾式選別 - 溶解 - 湿式選別のプロセス全体について、それぞれの工程の役割と条件を明確にして、レアメタルの分離と回収技術を確立することを目的に設定した。

3. 研究の方法

(1) 使用済みリチウムイオン電池からのレアメタルの回収に関する研究

二次電池を酸化状態と還元状態で焼成して、安全に粉碎処理できるようにした後に、衝撃力、せん断力、切断力などの異なる作用力を有する粉碎機にて粉碎挙動を調べた。焼成条件と焼成温度による粉碎・分級後の粒度分布と電池成分の組成の変化を明らかにすることを試みた。粉碎機の種類(粉碎力の違い)と粉碎産物の粒度や各粒度区分の組成について、統計的な処理を行って、両者の関係を定量的に表すデータベースの構築を試みた。鉄ケース、Cu 箔、Al 箔などの板状や箔状の物質をうまく粉碎し、電極材料粉体を剥離できるような粉碎機の選定を行った。

1 ~ 5mm の目開きのふるいで板状や箔状の物質をふるい上に残し、これを形状や物性による乾式分離法によって銅や鉄やアルミに選別した。ふるい下産物は、主に正極材料であるコバルト酸リチウムや負極材料のグ

ラファイトと過粉碎された鉄ケース、箔状物質である。これらのふるい下産物には湿式分離法を適用して、レアメタルの分離回収を行った。ふるい下産物を希薄な硫酸または塩酸で溶解して、浸出液に沈殿分離法や溶媒抽出法を適用した。Fe や Al の除去には水酸化物沈殿法を適用した。残液には溶媒抽出法を適用して、Co、Ni、Li などの分離を行った。Li は溶媒抽出法で抽出されにくい成分であるが、これについても Li と結合性の強い化合物を分子構造設計して検討した。最終的な Li の固定・回収は、正極材料に再生しやすい炭酸リチウムとして行った。

(2) 使用済みニッケル水素電池からのレアメタルの回収に関する研究

同様に、二次電池としてニッケル水素電池を選び、この電池を酸化状態と還元状態で焼成して、安全に粉碎処理できるようにした後に、異なる粉碎力を持つ粉碎機にて粉碎挙動を調べた。焼成条件と焼成温度による粉碎・分級後の粒度分布の違いと各粒度区分の電池成分の組成の違いを明らかにした。このような特殊な組成、すなわち板状物質と電極材料粉体からなる材料を粉碎するときに粉碎機の種類(粉碎力の違い)と粉碎産物の粒度や各粒度区分の組成について、統計的な処理を行って、両者の関係を定量的に表すデータベースを構築した。鉄ケース、パンチングメタル(鉄板)、ニッケル板などの板状の物質をうまく粉碎し、電極材料粉体である水酸化ニッケルや水素吸蔵合金を剥離できるような粉碎機の特選定を行った。

1 ~ 5mm の目開きのふるいで板状物質をふるい上に残し、これを形状や物性の違いを利用した乾式分離法によって鉄やニッケルに選別した。ふるい下産物は、主に正極材料である水酸化ニッケルや負極材料の水素吸蔵合金と過粉碎された鉄ケース粉、鉄板粉、ニッケル板粉である。ふるい下産物には湿式分離法を適用して、Ni、希土類などのレアメタルの分離回収を行った。ふるい下産物を希薄な硫酸または塩酸で溶解して、浸出液に沈殿分離法や溶媒抽出法を適用した。Fe の除去には水酸化物沈殿法を使うのが適切であった。残液には溶媒抽出法を適用して、Ni、Co、La などの分離を行った。最終的な Co、Ni の固定・回収は、正極材料に再生しやすい炭酸塩として行った。

(3) 電池からのレアメタルのリサイクル技術の実証試験研究

実験室で得た基礎データをもとにして、可能性のあるいくつかの二次電池からレアメタルをリサイクルして、元の材料にもどす処理プロセスを構成した。この処理プロセス構成の検討は、装置の種類や大きさを考える上で貴重なものである。評価過程で必要に応じてプロセスの構成を改良した。

上記の検討で得た最適なプロセスフローに

したがって、小型試験機による実証試験を行った。焼成・粉碎・分級・乾式分離設備は、産総研にある現有設備を利用して、試験を実施した。湿式分離操作については、関西大学にて小型試験機による検討を実施した。

3年間にわたる開発研究を通して確立された選別、分離技術をまとめ、この研究で対象としていない希土類磁石や液晶パネルなどのレアメタル含有廃棄物にも適用できるように技術の一般化を試みた。

4. 研究成果

(1) リチウムイオン電池の乾式処理

ノートパソコン用円筒形 LIB は鉄製の芯を中心として正極板、セパレータ、負極板が何層にも巻かれて鉄製の円筒型容器に収納されている。正極と負極が全質量の 6~7 割を占めている。電池内部は電解液で満たされており、正極はアルミ箔に LiCoO_2 等のリチウム金属酸化物を、負極は銅箔にグラファイトを塗布したものである。セパレータにはポリエチレン製の微多孔質膜、電解液には炭酸エチレンや炭酸ジエチルなどの有機溶媒に LiPF_6 や LiBF_4 などのリチウム塩を溶解させたものが使われている。このような LIB をそのまま破碎すると、電解液の存在により電極材料粒子と金属箔の間の付着力が大きく、両者の効果的な分離が困難になるので、LIB を約 500 で真空焼成したものを試料とした。最近の自動車用の LIB は、 $1500 \times 1200 \times 15\text{mm}$ 程度の長方形型でケースはアルミニウム製である。内部の構造は上記と全く同様である。

焼成・粉碎処理はつぎのように行った。約 500 で焼成後の破碎対象は LIB の構成部材である容器（鉄）、アルミ箔（コバルト酸リチウムを塗布）、銅箔（グラファイトを塗布）、ニッケル端子である。破碎・粉碎工程では、切断力、せん断力、衝撃力を粉碎機構としてもつ破碎機を選定した。すなわち、二軸せん断破碎機と高速ハンマーミルの併用である。破碎後に破碎産物を適切な目開きのふるいを用いて分級し、容器、アルミ箔、銅箔、ニッケル端子をふるい上産物として、 LiCoO_2 およびグラファイトをふるい下産物として回収した。このように、正極剤と負極剤を剥離するとともに、容器や箔などの金属はなるべく大きな粒径で破碎してふるい下産物への混入を抑えることが重要である。ふるい上産物として回収される容器と箔の破碎片についても、後工程の物理選別が容易になるように、できるだけ粗粒子として回収することが望ましい。

二軸せん断破碎機は、対向して回転する二つの回転刃（回転数 60rpm）の間に原料を挟み込むことによって破断する構造である。LIB の構成部材を高速ハンマーミルへ供給するための粗粉碎の目的で使用した。粉碎産物を 0.42mm のふるいで 30 分間分級し、単体分離していない LIB 破碎物をふるい上に、

LIB の破碎・粉碎にともなって発生した電極材料粉末をふるい下に回収した。高速ハンマーミルでは、6本の小型ハンマーと粉碎室内壁の凹凸との間で原料が衝突を繰り返すことによって主に衝撃力の作用で粉碎され、下部の開口部から回収される。二軸せん断破碎機で得たふるい上産物を高速ハンマーミルの原料とした。二軸せん断破碎機で得た 0.42mm 以下の電極材料粉末は、高速ハンマーミルの粉碎物と混合して最終的な粒度分布を評価した。分級後の粉碎産物の物理選別は、磁力選別機で行った。

結果の一例として、二軸せん断破碎機と高速ハンマーミル併用による PC 用 LIB 破碎産物に含まれる金属成分の積算ふるい下分布（粒子径と積算ふるい下質量百分率）を図 1 に示している。ハンマー周速度は粉碎原料に与える衝撃力を決定する因子であり、高いほど粉碎能力は高い。金属成分はハンマー周速度が高いほど細かく粉碎され、微粒子の産物側

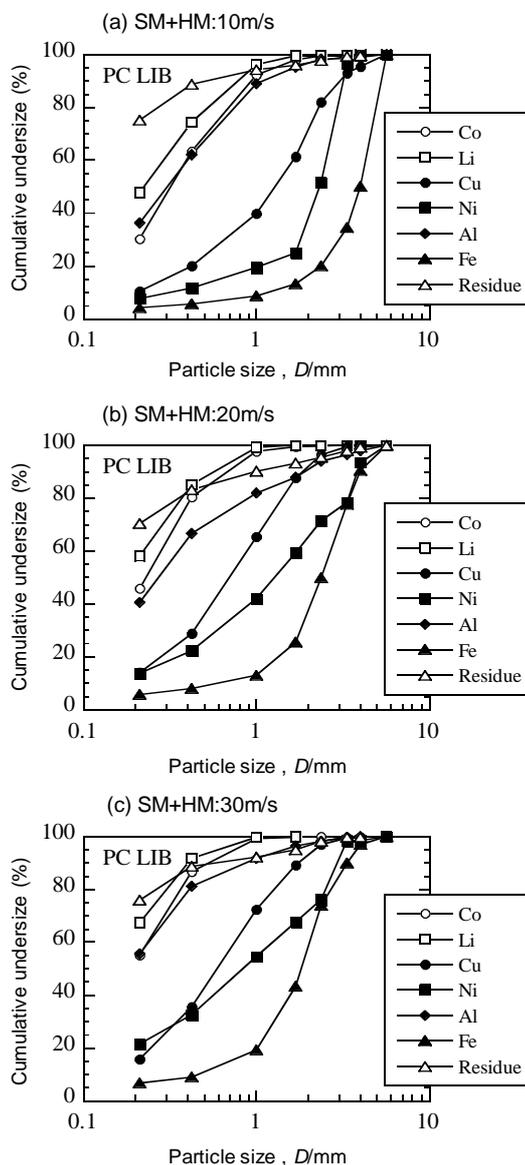


図 1 破碎産物に含まれる金属成分の積算ふるい下分布

に多く分配される傾向がある。鉄製容器や銅箔をなるべく大きな粒径の破碎産物として残し、ふるい下への混入を少なくするためにはハンマー速度は遅くした方がよく、この試験機ではハンマー周速度 10m/s が適している。アルミ箔は銅箔よりも破碎されやすく、ハンマー周速度に関係なくアルミ箔は 80% 以上が 1.00mm 以下の粒子径に分布する。Li, Co, Al の分布が 1.00mm 以下の細粒側で高いことからアルミ箔と正極剤の LiCoO_2 の剥離性はよくない。こうした状況はハンマー周速度を変化させても大きく変わらない。

二軸せん断破碎機と高速ハンマーミルを併用した破碎では、1.00mm 以上の粗粒域で容器金属と銅箔に粒度差を与えやすく、これらの間の選択破碎性に優れている。高速ハンマーミルは、小型のハンマーを用いていることから衝撃力が比較的小さく、容器金属の破碎が十分に進行しないと考えられる。一方、アルミ箔や銅箔は容器に比べて薄くて強度が弱いために高速ハンマーミルの弱い衝撃力でも容易に粉碎される。また、正極・負極剤のほとんどすべては、1.00mm 以下の微細粒域に入ることがわかった。

PC 用 LIB 粉碎物からの主要金属の分離に適切な選別フローを適用すると図 2 の結果が得られる。ふるい分けによって、3.35mm 以上、3.35-1.68mm、1.68-1.00mm、1.00mm 以下の 4 粒度区分に分級した。3.35mm 以上の粒子群および 3.35-1.68mm の粒子群の磁着物を Fe 濃縮物として、3.35-1.68mm と 1.68-1.00mm の粒子群の非磁着物を Cu 濃縮物として、1.68-1.00mm の粒子群の磁着物および 1.00mm 以下の粒子群を Co 濃縮物として回収する。Fe 濃縮物中の Fe の回収率は 74.5%、品位は 88.1%となる。Cu 濃縮物中の Cu の回収率は 31.6%、品位は 76.9%である。Co 濃縮物中の Co と Li の回収率はそれぞれ 99.5%、99.6%であり、後工程の湿式処理においてこれらを分離・回収するための前処理としては十分な値である。Co 濃縮物中には Ni の 59.4%、Cu の 66.5%が存在しているが、これらも湿式処理工程で回収できる可能性がある。Fe 濃縮物は製鉄所で、Cu 濃縮物は銅製錬所で利用できそうな組成である。

ここで用いた二軸せん断ミルと高速ハンマーミルを併用した粉碎・破碎方法を適用すると、Fe と Cu と Ni の金属材料を粗粒子として残し、正極剤と負極剤を微粒子として分けることが可能になる。

(2) ふるい下産物 (Co 濃縮物) の湿式処理

Co 濃縮物からの有価物の分離回収には、酸浸出・水酸化物沈殿法・溶媒抽出法・炭酸塩沈殿法からなる湿式処理法を適用した。Co 濃縮物を固液比 5wt%の条件で 3mol/dm^3 の硫酸を用いて 1h 浸出した後に、浸出液に水酸化物沈殿法を適用して、不要な Fe や Al を沈殿除去した。沈殿後の濾液の金属イオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置により測

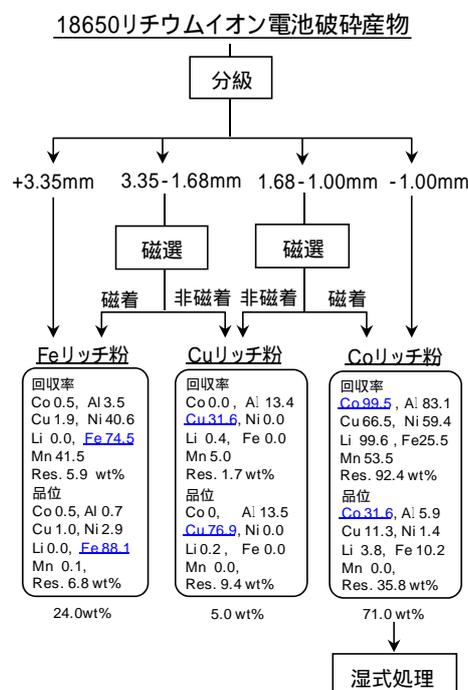


図 2 乾式処理による金属の分離プロセス

定した。種々の金属イオンの沈殿率と pH の関係は図 3 に示されている。溶解度積から計算される沈殿率と pH の関係では、 $\text{pH} 4\sim 4.5$ で Fe や Al を沈殿させて他の成分と分離することになるが、沈殿実験では共沈現象が起こって、回収対象成分である Co, Ni, Li などが 10%程度沈殿する。沈殿分離法の好ましくない特性である。

濾過回収した液中には、Mn, Co, Ni, Li がそれぞれ 4.7, 16.8, 4.2, 3.5g/dm^3 含まれていることがわかった。これらを溶媒抽出法で分離することを検討した。抽出剤には D2EHPA と PC-88A を使用した。抽出剤はケロシンで希釈して、その濃度を 1.0mol/dm^3 とした。いずれも有機酸であり、酸としての強さは、 $\text{D2EHPA} > \text{PC-88A}$ の順である。抽出剤の酸解離定数は、金属イオンの抽出曲線の位置と強く関係する。酸として強い能力を持つ抽出剤は金属イオンをより低い pH で抽出する。D2EHPA と PC-88A による Co, Ni, Mn の抽出率 - pH 曲線は図 4 に示されている。抽出実験は通常の栓付遠心分離管を用いる方法で行った。Mn は最も低い pH で抽出され、Mn と Co との分離性は D2EHPA が優れている。Co と Ni の分離には PC-88A がよい。分離係数で表すと、D2EHPA による Mn と Co の分離に関する β の値は $\beta_{\text{Mn/Co}} = 65$ である。PC-88A による Co と Ni の分離に関する β の値は $\beta_{\text{Co/Ni}} = 64$ である。

炭酸塩としてリチウムを回収する方法を検討した結果の例を以下に示した。 CO_3^{2-} は $\text{pH} 9$ 以上にしないと存在しないので、リチウム炭酸塩は生成しない。溶解度は高く、0 で $1.54\text{g}/100\text{g}$ 、100 で $0.73\text{g}/100\text{g}$ である。リチウムと炭酸イオン濃度によるが、炭酸リチウムとしての回収率は低い。水溶液中にア

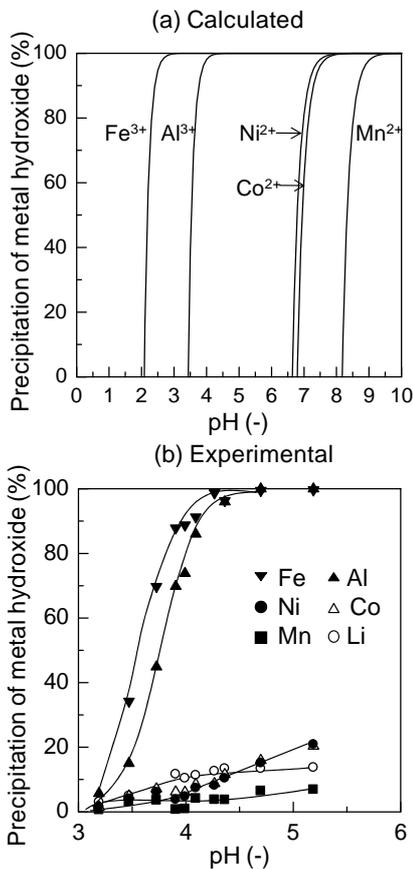


図3 金属イオンの沈殿率と pH の関係

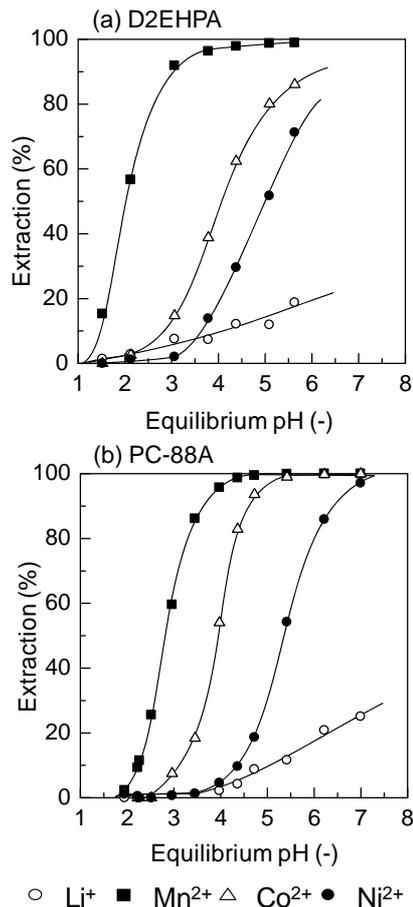


図4 Co, Ni, Mn の抽出率 - pH 曲線

ルコールを添加すると、液の誘電率が低下するので炭酸リチウムの溶解度は低下する。この現象を利用して、炭酸リチウムの沈殿率の向上を試みた。図5には、アルコールを添加したときの炭酸リチウムの沈殿率の実測値が示されている。図には水中での炭酸リチウムの沈殿率が示されている。Li⁺濃度 1mol/dm³で CO₃²⁻濃度 1mol/dm³のとき、沈殿率は23%であり、溶解度積から計算される沈殿率よりも低い。アルコールの種類に依存するが、炭酸リチウムの沈殿率は約80%まで増加する。添加するアルコールとしてはメタノール、エタノール、IPA(イソプロピルアルコール)などのいずれでもよいが、沈殿後の処理、すなわち水とアルコールの分離を考えると、メタノールが適切と思われる。

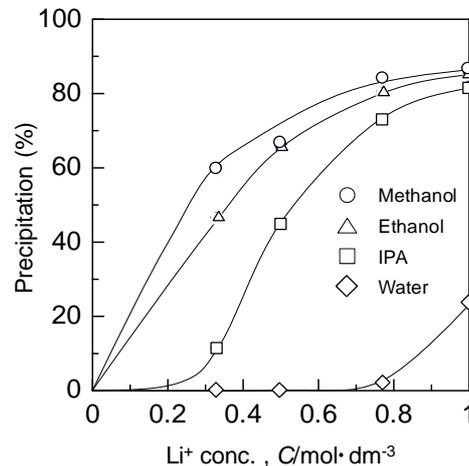


図5 アルコール添加時の炭酸リチウムの沈殿率

(3) 総括

二軸せん断破砕機と高速ハンマーミルの併用によるPC用LIB破砕物から分級操作と磁力選別を適用することによって、Fe濃縮物、Cu濃縮物、Co濃縮物を回収することが可能である。ふるい下産物には、酸溶解-分離操作(溶媒抽出や沈澱分離)の湿式処理プロセスが適用できる。このような結果をもとにして、乾式処理および湿式処理を組み合わせた一連の処理プロセスフローが図6にまとめられている。

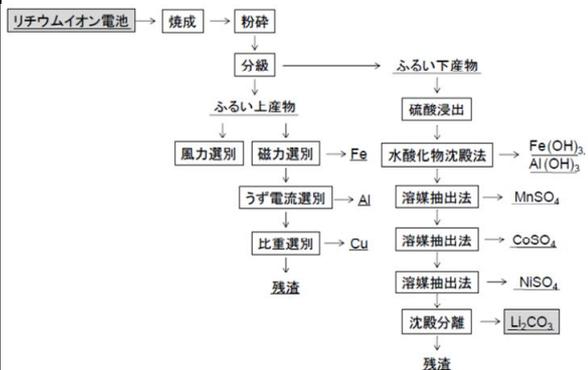


図6 LIBの処理プロセスフロー

電池になる前の Al 箔の段階の工程廃棄物もあり、正極剤粉体の段階の工程廃棄物も存在する。これらの工程廃棄物は電池になった後よりも少ない工程で分離操作を適用できる。ここで示している後工程だけで済ませることができる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹: ニッケル水素電池焼成物の破碎・物理選別特性に関する研究, 環境資源工学, 査読有り, Vol.61, No.3, 2014, pp.177-184

蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和: 粉碎・分級と湿式処理によるリチウムイオン電池のリサイクル, 日本金属学会誌, 査読有り, Vol.78, No.7, 2014, pp.250-257

田中智史, 棕田裕行, 村山憲弘, 芝田隼次, 佐伯智則: リチウムイオン電池のふるい下産物からの Li と Co の選択的浸出, 化学工学論文集, 査読有り, Vol.39, No.5, 2013, pp.466-471

田中智史, 棕田裕行, 蓬萊賢一, 村山憲弘, 芝田隼次, 佐伯智則: キレート化剤のマスクング効果を用いた溶媒抽出による Li⁺および Co²⁺の抽出分離, 化学工学論文集, 査読有り, Vol.39, No.4, 2013, pp.294-300

〔学会発表〕(計 12 件)

棕田裕行, 村山憲弘, 芝田隼次: 非水溶媒添加法によるリチウムイオン電池浸出液からの Li の回収, 環境資源工学会, 第 133 回例会ポスター発表(2014), 2014 年 11 月 13 日, 岩手大学(岩手県・盛岡市)

安田恵太, 村山憲弘, 芝田隼次: 晶析剥離法によるリチウムイオン電池浸出液からの Li⁺の濃縮回収, 環境資源工学会, 第 132 回例会ポスター発表(2014), 2014 年 6 月 5 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘: リチウムイオン電池の処理技術、どうする価値のない電池の処理?, 資源・素材学会, 平成 26 年度春季大会一般発表, 春季大会プログラム・要旨集, p.59(2014), 2014 年 3 月 28 日, 東京大学(東京都・目黒区)

棕田裕行, 安田恵太, 村山憲弘, 芝田隼次: 晶析剥離法によるリチウムイオン電池浸出液からの Li の回収プロセス, 資源・素材学会, 平成 26 年度春季大会一般発表, 春季大会プログラム・要旨集, p.60(2014), 2014 年 3 月 28 日, 東京大学(東京都・目黒区)

棕田裕行, 田中智史, 村山憲弘, 芝田隼次: キレート化剤のマスクング効果を用いた Li⁺と Co²⁺の選択的抽出, 日本溶媒抽出学会, 第 32 回溶媒抽出討論会講演要旨集, p.30(2013), 2013 年 11 月 22 日, 名古屋

大学(愛知県・名古屋市)

棕田裕行, 蓬萊賢一, 村山憲弘, 芝田隼次: リチウムイオン電池のリサイクルプロセスへの晶析剥離法の適用, 資源・素材学会, 資源・素材 2013, 一般発表, p.499-500(2013), 2013 年 9 月 4 日, 北海道大学(北海道・札幌市)

棕田裕行, 田中智史, 村山憲弘, 芝田隼次, 佐伯智則: Selective recovery of Li and Co from roasted and crashed lithium ion battery, 環境資源工学会, 第 130 回例会ポスター発表(2013), 2013 年 6 月 20 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

蓬萊賢一, 大村友希, 村山憲弘, 芝田隼次: 使用済みリチウムイオン電池の湿式処理, 化学工学会, 第 78 年会, 第 78 年会講演要旨集, H301(2013), 2013 年 3 月 19 日, 大阪大学(大阪府・吹田市)

田中智史, 棕田裕行, 村山憲弘, 芝田隼次: 選択的浸出による廃リチウムイオン電池からの Li および Co の分離・回収, 環境資源工学会, 第 129 回例会ポスター発表(2012), 2012 年 11 月 15 日, 山口大学(山口県・山口市)

田中智史, 棕田裕行, 村山憲弘, 芝田隼次: キレート化剤のマスクング効果を利用した Li の抽出分離, 資源・素材学会, 資源・素材 2012, 一般発表, p.473-474(2012), 2012 年 9 月 12 日, 秋田大学(秋田県・秋田市)

加藤彰悟, 谷翔太, 松井悠樹, 蓬萊賢一, 村山憲弘, 芝田隼次: 作用力の異なる粉碎機による使用済みニッケル水素電池からの電極活物質の剥離に関する検討, 環境資源工学会, 第 128 回例会ポスター発表(2012), 2012 年 6 月 7 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

田中智史, 東谷大輔, 村山憲弘, 芝田隼次: 溶媒抽出法による Li⁺の抽出分離へのマスクング効果の適用, 環境資源工学会, 第 128 回例会ポスター発表(2012), 2012 年 6 月 7 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芝田 隼次 (SHIBATA, Junji)
関西大学・環境都市工学部・教授
研究者番号: 70067742

(2) 研究分担者

村山 憲弘 (MURAYAMA, Norihiro)
関西大学・環境都市工学部・准教授
研究者番号: 90340635

古屋仲 茂樹 (KOYANAKA, Shigeki)
独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員
研究者番号: 60357035