

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01925

研究課題名(和文) リチウムの循環利用による環境調和型白金族回収システムの構築

研究課題名(英文) Development of environment-friendly recovery system of platinum group metals by lithium cyclic use

研究代表者

粕谷 亮 (Kasuya, Ryo)

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

研究者番号：50509734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池(LIB)の廃材から回収したリチウムは、複合酸化物を経由する白金族の回収プロセスにおける原料として再使用できることを明らかにした。廃家電由来のLIBから回収した正極活物質(LiCoO<sub>2</sub>)を活性炭とともに焼成した後、水浸出等の工程を経ることによりリチウム塩を回収できた。回収したリチウム塩は炭酸塩とフッ化物の混合物であり、フッ化物の生成はバインダーや電解質成分の混入に起因する。回収したリチウム塩を複合酸化物プロセスに用いたところ、試薬の炭酸塩を用いた場合と同様に白金族複合酸化物を形成できること、また、フッ化物の混入は複合酸化物の塩酸への溶解率には影響しないことなどがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合酸化物を経由する白金族の溶解プロセスは、王水や塩酸-塩素ガスのような毒性の高い酸化剤を必要としないため、従来プロセスよりも安全性に優れる。しかし、リチウムイオン二次電池(LIB)の急速な普及に伴い、複合酸化物形成に用いるリチウム塩の価格が高騰しつつあることから原料コストの削減が課題であった。廃LIBから回収したリチウム塩は、試薬に比べて非常に安価であることから、複合酸化物プロセスの課題であった原料コストを大幅に削減できると期待される。

研究成果の概要(英文)：We clarified that lithium recovered from used lithium ion battery (LIB) can be reused for a dissolution process of platinum group metals (PGMs) via complex oxides. Lithium salt was recovered by a combination of calcination and water leaching process, using cathode material (LiCoO<sub>2</sub>) from used LIB and activated carbon. The recovered lithium salt was a mixture of carbonate and fluoride. The generation of lithium fluoride is due to the contamination of binder and electrolytes. The collected lithium salt was applicable for the dissolution of PGMs via complex oxides, and the solubilities of PGMs were not affected by impurity fluoride.

研究分野：材料工学

キーワード：リサイクル 分離精製 白金族金属 リチウムイオン二次電池 LIB 複合酸化物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 白金族金属の需給とリサイクル

途上国における工業化や自動車の普及、燃料電池の世界的な普及等により、白金族金属の需要は今後も増加を続けると予測されている。一方、白金族を産出可能な地域は極僅かであり、さらに鉱石中の品位が ppm オーダーと極めて低いため短期間での大幅な増産は極めて困難である。

白金族は希少かつ高価であることから、廃材からのリサイクルが行われている。現行のリサイクル手法による白金族回収率は、技術的にはほぼ 100%となっている。白金族回収では相互分離と精製のため酸への溶解工程が必須であるが、白金族溶解には極めて高い酸化力が必要であるため、王水や塩素ガス等の毒性の高い化合物(酸化剤)が用いられている。

(2) 複合酸化物を経由する白金族の新規溶解プロセス

申請者の所属グループでは、複合酸化物を経由する白金族の溶解プロセスを提案している。本プロセスは前処理によって白金族を酸化させるものであり、溶解工程において王水や塩素ガス等の毒性の高い酸化剤を必要としない。そのため、溶解工程における安全性を従来よりも飛躍的に向上させることができる。

複合酸化物を形成するには、白金族を含む廃材等とアルカリ金属塩を混合、焼成する。アルカリ金属塩の中では、リチウム塩が最も高い反応性を示す。しかし、近年ではリチウムイオン二次電池 (LIB) の急速な普及に伴い、リチウム塩の価格は高騰しつつある (図 1)。LIB は以前よりノートパソコンや携帯電話等に搭載されており、使用済 LIB からのリサイクルも既に行われているが、現在のところコバルトやニッケル、銅などの価値の高い金属が回収されているのみで、使用済 LIB からのリチウムの回収はなされていない。

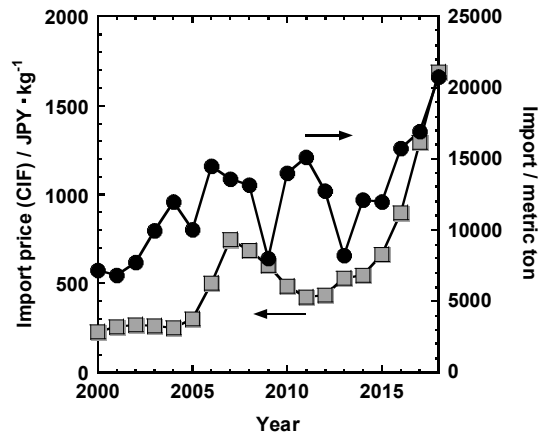


図 1 炭酸リチウムの輸入価格および輸入量  
財務省貿易統計より作成

2. 研究の目的

今後、リチウム価格および回収の重要性が増してゆく中で、安価なりチウム資源の利用なしに本プロセスの将来展開は考えられない。さらに、LIB 中の有価金属(コバルト、ニッケル)は、より安価なマンガンへの代替が進みつつある。そのため、将来的にはリチウムの回収なしには使用済 LIB のリサイクルが成立しなくなる可能性もある。そこで、本研究では白金族リサイクルプロセスにおけるリチウムのカスケード利用だけでなく、後段に濃縮・再資源化工程を配しリチウム循環利用をも目指す (図 2)。

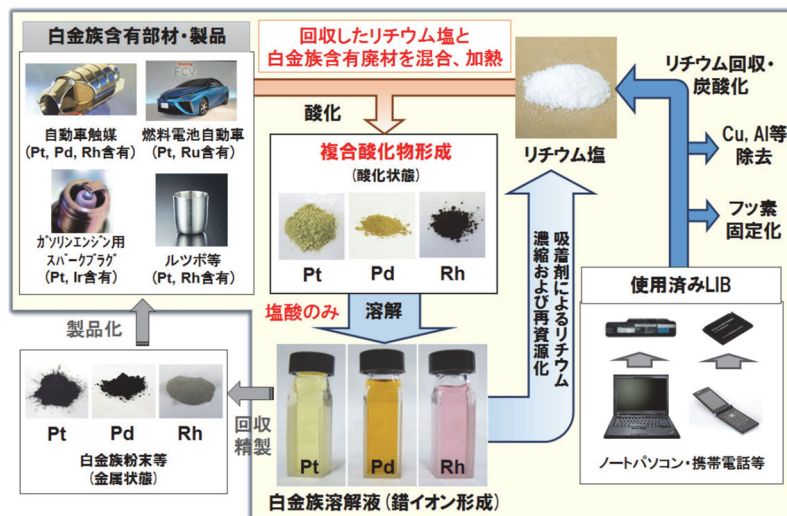


図 2 本研究の概要図

### 3. 研究の方法

#### (1) 正極活物質からの炭酸リチウム回収

原料価格が上昇しつつあるリチウムの廃材からの回収について、LIBからの回収に特化したプロセス確立を検討した。本研究では正極活物質モデル(試薬  $\text{LiCoO}_2$ )および、廃家電由来のLIB(企業供与品)を解体して得た正極活物質について、乾式プロセスを用いてリチウム塩を回収した。廃LIBから回収した正極活物質は  $\text{LiCoO}_2$  であるが、電極を構成する成分として導電助剤(カーボン材)、バインダー(ポリフッ化ビニリデン、PVDF)および若干量の電解質( $\text{LiPF}_6$ )も含む。これら電極構成成分と還元剤として活性炭と混合し、アルゴン中で焼成後に水洗浄する事により、正極活物質中のLiを浸出した。

#### (2) 模擬電解液の揮発条件探索および回収ガスの組成分析

LIBに用いられる電解液の再利用と、電解液に含有されるフッ素処理プロセス確立を目的として、エチルカーボネート(EC)-ジエチルカーボネート(DEC)模擬電解液中に電解質の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた系に、フッ素固定化剤として炭酸カルシウムを添加し、熱分解時に発生するフッ素を  $\text{CaF}_2$  として固定する手法を検討した。同様の検討を電解質の  $\text{LiPF}_6$  単体についても実施した。

また、固定化すべきフッ素は電解質以外にもバインダー(PVDF)があり、重量としてはこちらの方が多くを占める。そこで、試薬のPVDFを用いて熱分解挙動を検討するとともに、加熱に伴って発生するフッ化水素を炭酸カルシウムで固定化する検討を行った。

#### (3) 不純物を含むリチウム塩と白金族との反応条件検討

これまでの研究では反応性が高い炭酸リチウムを用いて複合酸化物を形成させていたが、廃LIBから抽出したリチウム塩を用いた場合には、不純物の影響により複合酸化物の生成挙動が変化すると予想される。そこで、最初にリチウム塩の種類が複合酸化物形成に及ぼす影響を調べた。

次に、正極活物質モデル( $\text{LiCoO}_2$ )から回収したリチウム塩を用いて複合酸化物の合成および塩酸への溶解を行った。複合酸化物の合成では、正極活物質モデルから回収したリチウム塩(ほぼ単相の炭酸リチウム)および、廃LIBから回収したリチウム塩(炭酸リチウムとフッ化リチウムの混合物)を用いた。白金族含有材料としては白金粉末、または自動車廃触媒粉末(NIST標準物質、SRM2557)を用いた。廃触媒粉末は実車に搭載されていた触媒を粉碎、篩分したものであり触媒重量に対して約0.1 wt%の白金族(Pt, Pd, Rh)を含む。得られた試料は塩酸による溶解試験を行い、白金族溶解率を算出した。

#### (4) モデル酸溶液を用いたリチウム吸着・濃縮実験

廃LIBから有価金属を抽出した後の含リチウム残渣溶液には、高濃度且つ複数の夾雑元素が混在していると考えられる。リチウムを高効率で回収するためには、イオン篩酸化物に対して高い選択性能が要求される。本研究では白金族溶解・抽出後の残液を模擬したリチウム等含有酸溶液を用いて、イオン篩酸化物によるリチウム吸脱着実験を行い、低環境負荷条件下における吸脱着プロセスの最適化及び高効率化について検討した。

イオン篩酸化物の合成には、無機塩混合物を出発原料とし、回転式電気炉を用いた固相反応法を採用した。更に得られたイオン篩酸化物に対して、アリルエーテル骨格を有するイオン透過性樹脂を用いての複合化を試みた。試験溶液の元素濃度測定には誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 正極活物質からの炭酸リチウム回収

LIB正極活物質モデルをアルゴン雰囲気中で焼成後、水浸出を行った後に蒸発乾固させることで再生リチウム塩を得た。その結果、リチウム浸出率(回収率)は最高で96%にも達し、目標値(リチウム回収率90%以上)をクリアできたことがわかった。

廃LIBからのリチウム回収において焼成および水浸出条件を最適化した結果、リチウム浸出率は最大70%に達した。500℃での焼成・浸出処理を2回繰り返すことにより、リチウム回収率は98%にまで増大できることがわかった。一方、電解液およびバインダー由来のフッ素も93%回収された。

#### (2) 模擬電解液の揮発条件探索および回収ガスの組成分析

電解質を構成する成分である  $\text{LiPF}_6$  中のフッ素を固定化するため、 $\text{CaCO}_3$  を用いてバッチ式の反応を行った。その結果、 $\text{LiPF}_6:\text{CaCO}_3$  のモル比1:4、反応時間5時間で50%程度のフッ素が固定できていることがわかった。

次に  $\text{LiPF}_6$  を EC-DEC 溶液に溶解して調製した模擬廃液に対して、流通式装置によるフッ素系ガス発生挙動を調査した。300℃の温度において模擬電解液中フッ素の80%程度がフッ化物イオンの形で系外に排出されたが、 $\text{CaCO}_3$  や  $\text{MgCO}_3$  などの塩基性中和剤を添加したところ、5%以下に抑制できた。反応残渣中に  $\text{CaF}_2$  や  $\text{MgF}_2$  が確認され、固定化できることが明らかになった。

LIB 構成電極ごとのフッ素含有量の結果より、正極側に着目し、バインダーとして用いられる PVDF の熱分解に伴って発生するフッ化水素を炭酸カルシウムで固定化する検討を行った。400°C でほぼ全量を固定化できることを明らかにした。

### (3) 不純物を含むリチウム塩と白金族との反応条件検討

塩化リチウム、および水酸化リチウムを白金と反応させた場合は、炭酸リチウムを用いた場合よりも複合酸化物の生成反応率が低下した。塩化リチウムと水酸化リチウムの融点はそれぞれ 613°C、412°C であり、炭酸リチウム (融点 720°C) よりも低い温度で融解が始まる。融解によって空気からの酸素供給が阻害されることから、リチウム塩の熱挙動の違いが複合酸化物の形成に影響した可能性がある。

正極材モデルから回収したリチウム塩はほぼ単相の炭酸リチウムであり、精製なしでも試薬と同様に白金との複合酸化物を形成できた。得られた複合酸化物は試薬のリチウム塩を用いた場合と同様、100%塩酸に溶解できることがわかった。また、炭酸リチウムとフッ化リチウムの混合物を用いて実験を行った。結果を図 3 に示す。自動車廃触媒粉末中の白金族の 80%以上を塩酸のみで浸出することができた。フッ化物が混入しても複合酸化物プロセスを阻害しないことがわかった。一方でリチウムの浸出にはフッ素の混入は悪影響を及ぼすことが明らかとなった。

次に、複合酸化物を経由する白金族回収プロセスの安全性をさらに高めるべく、希塩酸を用いての溶解試験を行った。以前の研究結果 (引用文献①) から、希塩酸 (3M 塩酸) に  $\text{CaCl}_2$  を添加することにより、複合酸化物 ( $\text{Li}_2\text{PtO}_3$ ) の溶解率が大幅に増大することがわかってい。そこで、自動車廃触媒粉末と炭酸リチウム、フッ化リチウムの混合物を焼成した後、希塩酸- $\text{CaCl}_2$  溶媒による溶解試験を行った。その結果、自動車廃触媒中の白金族 (Pt, Pd, Rh) のいずれも 80%超を溶解できることがわかった。

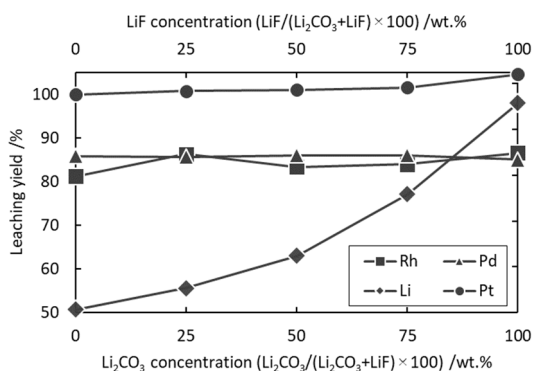


図 3 炭酸リチウム-フッ化リチウム混合比と白金族およびリチウム浸出率の関係

### (4) モデル酸溶液を用いたリチウム吸着・濃縮実験

模擬 LIB 廃液からのリチウム吸着率は、共存他元素と比較して 10 倍以上であることを明らかとし、更にリチウムの高純度化に不利なナトリウムを大幅に排除できることを見出した。

また模擬 LIB 廃液からの高いリチウム選択性と夾雑イオン種の排除能力を有する無機酸化物の高効率合成を試みた。乾式粉碎と固相反応を経由した簡便な方法を用いることでこれを達成し、従来比で 82%程度のリチウム脱着率を維持することを明らかとした。またこの酸化物とイオン透過性を有する樹脂とのビーズ状複合体を得た。

リチウム選択性を有するイオン篩酸化物粉末は、イオン透過型樹脂との複合化により優れた成形性とハンドリング性を示すことを見出した。ビーズ状複合体のリチウム吸脱着速度は、粉末状試料と比較して若干低下したが、総吸着量の低下は確認されなかった。複合体の形状を自在に制御することで、カラム充填時の目詰まりによる圧力損失を大幅に低減できることを明らかとした。

### <引用文献>

- ① R. Kasuya, T. Miki, H. Morikawa, Y. Tai, Enhanced dissolution of alkali metal platinates in dilute hydrochloric acid by addition of calcium chloride, Minerals Engineering, 76, 2015, 135-140.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shunsuke Kuzuhara, Mina Ota, Fuka Tsugita, Ryo Kasuya	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 433/1-14
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11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ryo KASUYA, Shunsuke KUZUHARA
2. 発表標題 Development of environment-friendly recovery system of platinum group metals utilizing recycled lithium
3. 学会等名 World Congress On Chemistry & Enzyme Catalysis 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 太田 美奈、葛原 俊介、粕谷 亮
2. 発表標題 LiCoO <sub>2</sub> からの高効率Li回収に関する検討
3. 学会等名 平成30年度資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 継田 風花、葛原 俊介
2. 発表標題 炭酸Li精製におけるF共存の影響
3. 学会等名 2018 ハロゲン利用ミニシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 太田 美奈、葛原 俊介、粕谷 亮
2. 発表標題 乾式法による正極活物質からのLi回収に関する検討
3. 学会等名 第23回高専シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大谷 涼、葛原 俊介、寺門 修
2. 発表標題 リチウム二次電池の再資源化に向けたフッ素固定とLi2CO3の炭素熱還元
3. 学会等名 第23回高専シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 継田 風花、葛原 俊介、粕谷 亮
2. 発表標題 炭酸Li精製におけるF共存の影響
3. 学会等名 第24回高専シンポジウム
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 2019年度資源・素材関係学協会合同秋季大会
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 リチウム塩との反応を利用した自動車廃触媒からの白金族回収に関する検討
3. 学会等名 2019年度資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田 美奈、継田 風花、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回化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田 美奈、葛原 俊介
2. 発表標題 自動車廃触媒中のPGMとLi2CO3の反応に関する検討
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 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

〔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	葛原 俊介  (Kuzuhara Shunsuke)  (60604494)	仙台高等専門学校・総合工学科・准教授   (51303)	
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	大橋 文彦  (Ohashi Fumihiko)  (70356658)	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)	
連携 研究者	堀野 秀幸  (Horino Hideyuki)  (60435550)	三重大学・工学研究科・特任准教授   (14101)	
連携 研究者	寺園 淳  (Terazono Atsushi)  (30273501)	国立研究開発法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・副センター長   (82101)	