

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19856

研究課題名（和文）リチウムイオンバッテリーからの有価元素回収法の開発

研究課題名（英文）Recovery of valuable elements from lithium-ion batteries

研究代表者

望月 友貴（Yuuki, Mochizuki）

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：90546087

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では使用済みLIB正極材のモデル(LiNO₂(LNO), LiCoO₂(LCO), LiMn₂O₄(LMO))を用いて、塩化揮発法によるLiとNi, Co, Mnの分離回収を検討した。次いで、塩素化したモデル物質のキャラクタリゼーション結果をもとに塩素化LNO, LCO, LMOの酸化処理によるLiとNi, Co, Mnの選択的分離を検討した。塩素化処理ではいずれの試料もLi, Ni, Co, Mnの揮発は700oC以上から認められ、構成元素の個別分離は困難であった。一方、LNO, LCO, LMOを600oCまで塩素化後にAir中1300oCまで熱処理するとLiとNi, Co, Mnを選択的に分離可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果は今後、廃棄量が増大すると予想されるリチウムイオンバッテリーからLi, Ni, Co, Mnを選択的に分離可能なリサイクル法に発展する可能性がある。そのため、これら元素資源を持たない我が国の資源確保に貢献できる可能性であり、その社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the separation and recovery of Li and Ni, Co, or Mn by the chlorination method using simulated LIB cathode material (LiNO₂(LNO), LiCoO₂(LCO), LiMn₂O₄(LMO)). Next, the selective separation of Li and Ni, Co, or Mn by oxidation treatment of chlorinated LNO, LCO, and LMO was examined based on the characterization results of chlorinated model LIB materials. When all samples were treated by chlorination, volatilization of Li, Ni, Co, or Mn was observed above 700oC. Therefore, it was difficult to separate the constituent elements separately. On the other hand, when LNO, LCO, and LMO were chlorinated up to 600oC and then heat-treated in air up to 1300oC, Li, Ni, Co, and Mn could be selectively separated.

研究分野：環境化学

キーワード：リチウムイオンバッテリー 塩素化 酸化 分離 回収 リサイクル 乾式

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池 (LIB) は、小型で軽量かつ高エネルギー密度であることから、情報化社会において欠かせない携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器に多用されている。また、近年は自動車などの動力源やスマートグリッドのための蓄電装置などへも用いられている [1]。一方で使用済み LIB の数は激増しており、今後も LIB の需要と消費は増大すると予測されることから [2,3]。一般に LIB は、金属 (Co, 5-20%; Ni, 5-10%; Li, 5-7%)、電解質 (15%)、プラスチック (7%) で構成されており、メーカーによりその組成は若干異なる [4]。LIB 正極材には LiNiO_2 (LNO), LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO) やその複合組成の化合物が正極材に使用されている。使用済み LIB に含まれる Co、Ni、Li などの有価金属の濃度は、天然鉱物よりも高く [5]、使用済み LIB からこれら金属を効率的に回収できれば、大きな経済効果が期待できる。いわば使用済み LIB は貴重な二次資源であると言える。そのため LIB 構成元素の循環利用可能な技術の開発は喫緊の課題である。しかし、現在開発中の多段工程/廃液処理が必須な酸/溶媒抽出プロセスは採算が合わないため、低コストかつ簡便なりサイクル法の開発が求められている。こ

2. 研究の目的

これまでに我々は、金属二次資源からの有価元素回収法の開発に取組み、複合酸化物を塩素と反応させ生成する種々の塩化物の沸点の差を利用すると有価元素を選択的に揮発分離/残渣中に濃縮分離可能である事を見出してきた。そこで本研究では乾式法による使用済み LIB 正極材からの有価元素の選択的分離回収法の開発の一環として、まずはじめに使用済み LIB の正極材のモデルとして LNO, LCO, LMO を用いて、塩化揮発法による Li と Ni, Co, Mn の揮発挙動を調べた。次いで、塩素化したモデル物質のキャラクタリゼーション結果をもとに塩素化した LNO, LCO, LMO の酸化処理による Li と Ni, Co, Mn の選択的分離を検討した。また、塩素化/酸化法と塩素化/水浸出法による LIB 構成元素の選択的分離回収効率の比較を行なった。

3. 研究の方法

試料には Li イオン電池の正極材のモデルとして LNO, LCO, LMO を用いた。これらの化合物は全て高純度化学から入手した。また、Ni, Co, Mn の塩化物も用いた。試料の塩素化には、流通式固定床反応器を用いた。反応器温度の測定ならびに制御は、熱電対を電気炉外部より垂直に差し込み、反応管外部に接触させることにより行った。実験は、まず試料 0.1g をアルミナボートに量り取り、反応管中央部へ挿入した後に、 Cl_2 中、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、最高到達温度 $300\text{-}1000^\circ\text{C}$ 、保持時間 $0\text{-}60\text{min}$ の条件で試料を加熱した。塩素ガスならびに揮発生成物は、反応管出口に設置した NaOH 水溶液を含むトラップで完全吸収させた。目的温度もしくは時間に達した後、ガスを N_2 切り替え、炉を室温まで冷却した。その後、試料を反応器から取り出し、その重量を測定することにより固体試料の収率を算出した。試料の酸化加熱には上記した流通式固定床反応器を用いた。試料は塩素気流中で 600°C まで熱処理した後、雰囲気ガスを $200\text{mL}/\text{min}$ Air に切り替え、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で $700\text{-}1300^\circ\text{C}$ まで加熱した。目的温度に到達後、試料は室温まで冷却し回収し、重量測定から固体試料収率を算出した。加熱前後の試料は混酸ならびにアルカリ溶融法で溶解した。溶解液中の各元素の含有量を ICP-OES にて測定した。塩素化過程での Li, Ni, Co, Mn の形態変化を調べる一環として、加熱前後の試料の水処理を行った。水処理では塩素化した試料を蒸留水 50mL に投入し、室温で 24h 攪拌した。その後、濾過法により固体と液体とに分離回収し、回収した固体は上述の手法により溶解し、各元素の量を ICP-OES にて分析した。また、塩素化と水処理前後の試料は粉末 XRD で分析した。塩化 L, Ni, Co, Mn の熱重量分析は熱天秤で行なった。10mg の試料をアルミナパンに保持した後、 $200\text{mL}/\text{min}$ の Air 中にて $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 1000°C まで加熱した。

4. 研究成果

(1) モデル LIB 正極材の塩素化処理: 各モデル化合物 (LNO, LCO, LMO) を Cl_2 中で熱処理した時の収率変化を調べた。LNO では 500°C 以上から収率の増大が認められ、 700°C で極大値 (140%) と与えた後に 1000°C までに直線的に大きく減少した。LCO における収率は 500°C で 160% となり、その値は 800°C まで維持されたが、 $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ において大きく減少し、 1000°C では LNO の収率と同じ 20% となった。LMO の収率は 500°C で 140% に達し、その後温度増加で穏やかに減少し、 1000°C で 90% となった。これらの塩素化温度に伴う収率の増加は各化合物と塩素ガスが反応したことに起因すると推測される。一方で極大値を示した後の急激な収率減少は各化合物構成元素の揮発に由来する。収率の温度変化 (主に収率増加) を明らかにするため、各温度で得られた残渣の XRD 分析を行なった。LNO では 500°C から $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, NiO に帰属するピークが生成し、 600°C 以上からは NiCl_2 も同定された。LCO では 400°C

から Co_3O_4 に帰属するピークが観測され、 500°C 以上から $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成が観測された。LMO では 550°C から $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが出現し、 600°C では Mn_2O_3 に帰属するピークが認められた。上記した水和物種の生成は XRD 分析時の試料調製時に Lab 雰囲気中の水蒸気暴露に起因する。LCO, LMO ではピーク強度が小さいならびにピーク位置の重なりなどから LiCl 種に帰属するピークの同定は不可能であった。しかし、LNO で LiCl 種が観測されたことから、LCO, LMO においても同様に LiCl 種が生成している可能性が考えられる。これらの結果から、収率増加は各化合物と Cl_2 が反応し塩化物種生成するために生じていることが明らかになった。

塩素化時の LNO からの Li, Ni の揮発率の温度変化を調べた結果を Fig. 1 に示す。LNO では 700°C 以上から Li, Ni の揮発が認められ、収率の減少の程度が大きい $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ で両元素の揮発が進行し、 1000°C においてそれぞれ 60, 90% の揮発率に達した。LCO でも同様に収率が大きく減少する 800°C 以上から Li, Co の急激な揮発が生じ、 1000°C での揮発率は各々 60, 80% となった。 500°C 以上から穏やかな収率減少を示す LMO では Li, Mn の揮発は 600°C 以上から開始し、 1000°C での揮発率は各々 55, 45% であった。これらの結果から高温域での収率減少は各化合物構成元素の塩化揮発に起因する事が明らかになった。

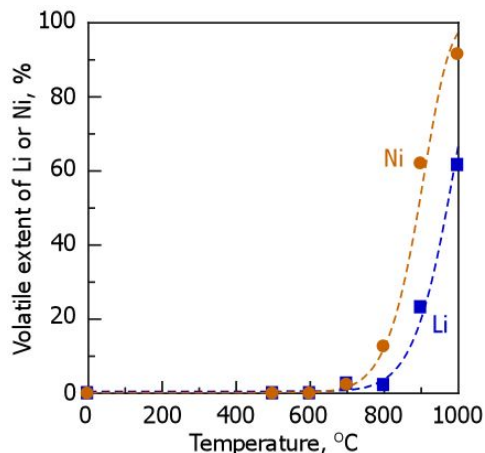


Fig. 1 Changes in volatile extent of Li or Ni from LNO with chlorination temperature.

(2) 塩化物の酸化処理 : LNO, LCO, LMO を塩素化処理した際に固相中に存在していた形態である LiCl, NiCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 を N_2 ならびに Air 中で熱処理した時の熱重量減少曲線を調べた。LiCl を N_2 中で加熱すると 850°C 以上から重量減少が認められた。一方、Air 中では 800°C を超えると重量減少が始まり、 1000°C までの重量減少割合は N_2 よりも大きかった。 NiCl_2 を N_2 中で加熱すると $600\text{--}900^\circ\text{C}$ で急激な重量減少が観測された。類似の減少挙動は Air 中でも認められたが、 1000°C での固相収率は約 50% であり、 N_2 での値 (約 10%) より大きかった。 CoCl_2 を N_2 中で加熱すると重量減少は 600°C 付近から認められ 900°C 以上では 10% 以下となった。Air 中では CoCl_2 の大きな重量減少は $550\text{--}800^\circ\text{C}$ で認められたが、約 50% が固相として残存した。 MnCl_2 の N_2 中での重量減少は 600°C を超えると始まり、 1000°C までに 10% 以下となった。一方、Air 中では CoCl_2 と同様に重量減少は $550\text{--}800^\circ\text{C}$ で認められ、 1000°C における固相収率は 60% であった。Air 中での各塩化物種の形態変化を明らかにするために XRD 分析を行なったところ、LiCl は 1000°C まで加熱してももとの塩化物形態を維持していた。 NiCl_2 では 900°C から NiO に帰属するピーク出現した。 CoCl_2 では 600°C までに一部の塩化物が CoO_2 に変化し、 900°C では CoO に帰属するピークも出現し、 1000°C では Co_3O_4 のみの回折パターンとなった。 MnCl_2 は 900°C までに一部が Mn_2O_3 に変化し、 1000°C では塩化物に帰属するピークは消失し、酸化物種のみ回折パターンが観測された。これらの結果は、Ni, Co, Mn の塩化物種を Air 中で加熱すると LiCl の揮発が生じる $800\text{--}900^\circ\text{C}$ までに一部が酸化物形態となり、Li の大幅な重量減少が生じる 900°C 以上では酸化物形態をとっていることを示す。この結果は、上述した Li は塩化物として揮発させ、Ni, Co, Mn は酸化物として固相中に残存させることができることを示すものである。

(2) 塩素化処理した LNO, LCO, LMO の酸化処理 : LNO, LCO, LMO の塩素化処理では 600°C までに各元素に対応する塩化物種の生成が認められた。そこで塩素化温度を 600°C 一定として LNO, LCO, LMO を熱処理した固相を Air 中で加熱処理した時の各元素の揮発率を調べた結果を Fig. 2 に示す(図中には LNO みの記載)。LNO では 600°C 以上から Li の揮発が認められ、 900°C で 20% に達した。 $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ では Li の揮発は急激に進行し 1300°C で >95% の揮発率となった。一方、Ni は $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ において約 10% の揮発が認められたものの、それ以上の温度域では揮発は進行しなかった。類似の揮発挙動は LCO, LMO においても認められ、 1300°C での Li 揮発率は >95%、Co, Mn の揮発率はそれぞれ 10, 20% であった。いずれの元素においても高温域でわずかな揮発が観測されたことから熱力学平衡計算を用いて LiCl と

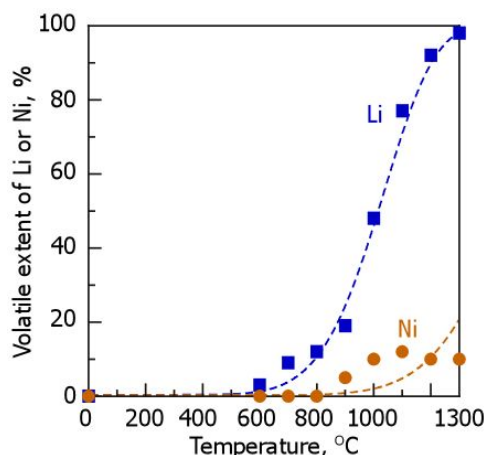


Fig. 2 Changes in volatile extent of Li or Ni from chlorinated LNO at 600°C with oxidation temperature.

各金属酸化物種の反応が生じるかの検討を行なったが、Ni, Co, Mn は酸化物として熱的に安定であった。高温域での Ni, Co, Mn の揮発は Li の急激な揮発に伴う飛散や酸化物種への転換律速等が考えらえるが、その詳細は今後の検討改題である。これらの結果から、当初予想した通り、LNO, LCO, LMO を 600°C まで塩素化処理した後に Air 中で加熱することで Li と Ni, Co, Mn を選択的に分離可能であった。各温度で塩素化処理した試料の XRD 分析を行なった結果、LNO を 600°C まで塩素化処理した試料中に観測された NiCl_2 , LiCl 種に帰属するピークは 800°C までに消失し、 NiO 単一ピークになった。同様に 600°C まで塩素化した LCO に認められた CoCl_2 種のピークは 700°C までに Co_3O_4 に変化しており、この種は 1200°C まで観測された。LMO を 600°C まで塩素化した試料中に存在した MnCl_2 に帰属するピークは 700°C までに消失し、 Mn_2O_3 が支配的となった。また、1000°C 以上では Mn_2O_3 は Mn_3O_4 に変化していた。これらの結果は塩素化処理した各 Li 化合物種を酸化処理することで Ni, Co, Mn の酸化物に転換可能であることを示す。

(2) 酸化処理した塩素化 LNO, LCO, LMO の水処理：次に、各温度で酸化処理した固体を水処理に供した時の水可溶分と不溶分 Ni, Co, Mn の割合変化を調べた結果を Fig.3 示す (図中には Ni の結果のみ記載)。ここで水可溶分は各元素の塩化物種、不溶分は酸化物種として定義可能である。Ni では塩素化温度 600°C での水可溶分と不溶分の割合はそれぞれ 20, 80% であり、酸化温度の増加で不溶分割合が増加傾向にあった。一方、水可溶分は減少した。水可溶分の減少温度域は Ni の揮発が認められる温度域であることから NiCl_2 から揮発が生じていると言える。類似の傾向は Co, Mn でも認められ、いずれの酸化温度増加で固相中の水不溶分種は増加し、揮発による水可溶分種減少が観測された。各試料を 600°C で塩素化処理した固相中に 20-25% 程度の水不溶分 Li の存在が認められ、これは酸化温度 700°C まで減少する傾向にあった。この水不溶分はいずれの試料ならびに酸化温度で得られた固体においても水不溶分 Li が 5-10% 程度認められた。上記したように塩素化過程で各化合物中の Li は LiCl になっていると考えられるが、未反応の水に不溶な Li 種が存在していることに由来するのかもしれない。塩素化時の Li 種の詳細な定性が今後の課題である。いずれの化合物を用いた場合においても Li の水可溶分は酸化温度の増加で減少しており、揮発が水可溶分から生じていることを示す。尚、水処理後の各残渣の XRD 測定を行なったところ、すべての試料で各元素の酸化物形態のみが検出された。

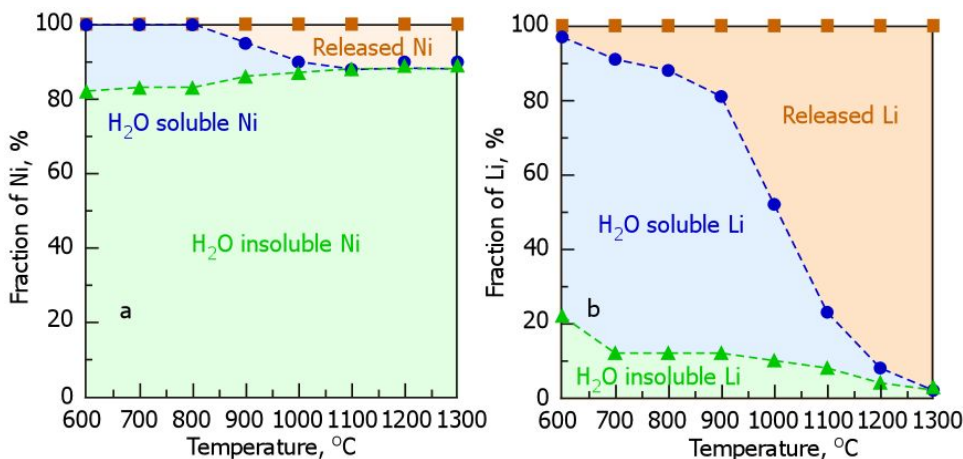


Fig. 3 Changes in Ni (a) and Li (b) fraction in chlorinated LNO at 600°C with oxidation temperature.

既往の報告では NH_4Cl による塩素化処理と水処理の組合せが LIB からの金属回収に対して優れた手法と報告されている [6-13]。そこで上記の結果から、塩素化/酸化法と塩素化/水浸出法の比較を Table 1 にまとめた。尚、 H_2O 浸出と酸化処理での分離率はそれぞれ、600°C で塩素化処理した試料を H_2O 抽出した時の各金属の抽出率と 1300°C まで酸化処理した時の金属の揮発率として定義した。また、選択率は各金属の H_2O 抽出率 or 揮発率/(全金属の抽出率 or 揮発率)を表す Eqs. (1) and (2) で求めた。

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = S_{\text{Li}} \text{ OR } S_{\text{Ni, Co or Mn}} / (S_{\text{Li}} + S_{\text{Ni, Co or Mn}}) \times 100 \quad (7)$$

$$S_{\text{oxidation}} = S_{\text{Li}} \text{ OR } S_{\text{Ni, Co or Mn}} / (S_{\text{Li}} + S_{\text{Ni, Co or Mn}}) \times 100 \quad (8)$$

$S_{\text{H}_2\text{O}}$ は H_2O 抽出時の選択率 (%), $S_{\text{oxidation}}$ は 1300°C まで酸化処理した時の選択率 (%), S_{Li} は Li 分離率 (%), $S_{\text{Ni, Co or Mn}}$ は Ni, Co, Mn の分離率 (%) を示す。固相中への残存率 (いわゆる濃縮率、純度とみなすことができる) は金属の残存率/全金属を表す Eq. (3) で残存率 (%) として表現した。

$$R_{\text{solid}} = R_{\text{Li}} \text{ OR } R_{\text{Ni, Co or Mn}} / (R_{\text{Li}} + R_{\text{Ni, Co or Mn}}) \times 100 \quad (3)$$

ここで R_{solid} は固相中への選択率 (%), R_{Li} は Li 残存率, $R_{\text{Ni, Co or Mn}}$ は Ni, Co, Mn の残存率 (%) を示す。各処理における各元素の R_{solid} は Table 2 中に括弧内に表記した。LNO, LCO, LMO の塩素化/ H_2O 処

理時の Li 分離率はそれぞれ 70, 82, 75% であり、Ni, Co, Mn の分離率は各々 18, 32, 23% である。一方、LNO, LCO, LMO の塩素化/酸化処理時の Li 分離率はそれぞれ 100, 96, 98% であり、Ni, Co, Mn の分離率は各々 10, 10, 22% である。つまり、Li 分離率は塩素化/H₂O 処理 < 塩素化/酸化処理であった。LNO, LCO, LMO の塩素化/H₂O 処理時の Li 選択率はそれぞれ 80, 72, 77% であり、Ni, Co, Mn は各々 20, 28, 23% であった。一方、LNO, LCO, LMO の塩素化/酸化処理時の Li 選択率はそれぞれ 91, 91, 82% であり、Ni, Co, Mn の分離率は各々 9, 9, 18% であった。これは酸化処理において Li 選択性が大きいことを意味している。また固相中への Ni, Co, Mn の残存率は H₂O 処理で 73, 98, 75%、酸化処理で 100, 96, 98% と後者で大きく、各金属種が固相中に濃縮して存在していることを示す。これらの結果から全て乾式処理したほうが高い金属回収率と選択率を得ることが可能であることが見いだされた。

Table 1 Separation, selectivity, residual rates for chlorination/H₂O extraction and chlorination/oxidation methods

Method	LNO			
	Separation, %		Selectivity, %	
	Li	Ni	Li	Ni
Chlorination/oxidation ^a	100	10	91	9 (100 ^c)
Chlorination/H ₂ O extraction ^b	70	18	80	20 (73 ^c)

^a The value calculated from volatile extent for 600°C chlorinated residue. ^b The value calculated at oxidation temperature of 1300°C. ^c Parenthetic values are R_{solid} values.

(5) 結論

本研究では乾式法による使用済み LIB 正極材からの有価元素の選択的分離回収法の開発の一環として、はじめに使用済み LIB の正極材のモデルとして LNO, LCO, LMO を用いて、塩化揮発法による Li と Ni, Co, Mn の揮発挙動を調べた。次に塩素化したモデル物質のキャラクタリゼーション結果をもとに塩素化した LNO, LCO, LMO 酸化処理による Li と Ni, Co, Mn の選択的分離を検討した。また、塩素化/酸化法と塩素化/水浸出法による LIB 構成元素の選択的分離回収効率の比較を行ない、以下の知見を得た。

- 塩素化処理では Li, Ni, Co, Mn の揮発は 700°C 以上で生じ、元素毎の揮発分離は困難であった。
- Li, Co, Ni, Mn 塩化物を空気中で熱処理したところ、Li は 800°C 以上から、Ni, Co, Mn では 600-700°C 以上で重量減少の開始が認められ、前者と後者では重量減少挙動が異なった。
- 上記塩化物の空気酸化後の固体中には Li は LiCl, Ni, Co, Mn は各酸化物種として存在した。
- LNO, LCO, LMO を 600°C まで塩素化処理した後に Air 中で加熱することで Li と Ni, Co, Mn を選択的に分離可能であることが見いだされた。
- LNO, LCO, LMO を 600°C まで塩素化処理した試料の水処理と 1300°C までの空気酸化法での元素回収率、選択率を比較した結果、空気酸化法で高い回収率、選択率が得られることが明らかになった。

参考文献

1. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
2. Ordoñez, J., Gago, E.J., Girard, A., 2016. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 60, 195–205.
3. Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K., Yu, D., 2021. *J. Power Sources* 491, 229622.
4. Pinna, E.G., Ruiz, M.C., Ojeda, M.W., Rodriguez, M.H., 2017. *Hydrometallurgy* 167, 66–71.
5. Peng, C., Hamuyuni, J., Wilson, B.P., Lundstrom, M., 2018. *Waste Manag.* 76, 582–590.
6. Yang Jian, Zhang Zongliang, Zhang Gang, Jiang Liangxing, Liu Fangyang, Jia Ming, Lai Yanqing, *Hydrometallurgy* 203, 2021, 105638
7. Jiefeng Xiao, Bo Niu, Zhenming Xu, *Journal of Cleaner Production*, 277, 20, 2020, 122718
8. Jiefeng Xiao, Bo Niu, Qingming Song, Lu Zhan Zhenming Xu, *Journal of Hazardous Materials*, 404, Part B, 15, 2021, 123947
9. Hui Dang, Na Li, Zhidong Chang, Benfeng Wang, Yifei Zhan, Xue Wu, Wenbo Liu, Shujaat Ali, Hongda Li, Jiahui Guo, Wenjun Li, Hualei Zhou, Changyan Sun, *Separation and Purification Technology*, 233, 15, 2020, 116025
10. Xin Qu, Hongwei Xie, Xiang Chen, Yiqi Tang, Beilei Zhang, Pengfei Xing, Huayi Yin, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 16,
11. Hui Dang, Benfeng Wang, Zhidong Chang, Xue Wu, Jingge Feng, Hualei Zhou, Wenjun Li, Changyan Sun, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6, 10, 13160–13167
12. Ersha Fan, Li Li, Jiao Lin, Jiawei Wu, Jingbo Yang, Feng Wu, Renjie Chen, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 19, 16144–16150
13. Jiefeng Xiao, Bo Niu, Zhenming Xu, *Journal of Hazardous Materials* 418 (2021) 126319

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------