

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630467

研究課題名(和文) リチウムイオン電池などからの炭酸リチウムの回収率の向上

研究課題名(英文) Improvement in recovery of lithium carbonate from lithium ion battery

研究代表者

芝田 隼次 (Shibata, Junji)

関西大学・先端科学技術推進機構・研究員

研究者番号：70067742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、リチウムの出発原料にかかわらず高い炭酸リチウム回収率を得ることである。分離・濃縮技術として、溶媒抽出法、晶析剥離法、選択的浸出法、炭酸塩沈殿法に着目した。効率の良い炭酸リチウムの回収プロセスの構築を目指して、Liの選択的浸出におよぼす還元焙焼の効果や、非水溶媒の炭酸塩沈殿法への適用性を調べた。得られた一連の結果から、炭酸リチウムの分離・回収プロセスが構築できる可能性が見出された。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to obtain the lithium carbonate with high recovery percentage, for any starting materials of lithium source, from the viewpoint of effective recycling of lithium. We focus on various wet treatments such as a solvent extraction method, a crystallization-stripping method, a selective leaching method and a carbonate precipitation method, as a separation and concentration technology. The effect of roasting under the reduction atmosphere on selective leaching of lithium and the application of nonaqueous solvent to carbonate precipitation method have been investigated, in order to develop an effective recovery process for lithium carbonate. It is clarified that lithium carbonate can be recovered with 80% or more of recovery and purity. The possibility of separation and recovery process for lithium carbonate is found from a series of research results.

研究分野：資源循環工学

キーワード：リチウムイオン電池 湿式処理 炭酸塩沈殿 非水溶媒 炭酸リチウム 還元焙焼

1. 研究開始当初の背景

アタカマ湖やウユニ湖の塩水(かん水)からリチウムを回収・固定化するのに炭酸塩沈殿法が用いられている。リチウムイオン電池の正極材料は CoLiO_2 であり、次第に Co/Ni/Mn/LiO_2 や MnLiO_2 のような安価な正極材料に移りつつある。使用済みリチウムイオン電池および工程内廃棄物から回収できるレアメタルはやがてリチウムのみとなる可能性がある。

現時点で使用済みリチウムイオン電池からリチウムを回収する場合には、リチウムの回収率は 20% であり、アタカマ湖やウユニ湖の塩水からの炭酸リチウムの回収率は 70% である。このような状況に鑑みて、リチウムの回収率を向上させることが望まれている。

上記のような低いリチウム回収率しか得られないのは、炭酸リチウムの溶解度が高いことに起因している。炭酸リチウムの溶解度は、0 で 1.54g/100g 水、100 で 0.73g/100g 水である。

石油を燃料にする自動車は今後減少し、最終的には電気自動車になると考える人が多い。使用済みリチウムイオン電池の発生量は増加の一途となる。このような状況になったときに、リチウムイオン電池からリチウムを高い回収率で回収・再利用できる考え方と技術を整えておくことは重要であると考えられる。

2. 研究の目的

炭酸リチウムの回収率が低いという問題を解決し、リチウムの出発原料にかかわらず高い炭酸リチウム回収率を得ることをこの研究の目的としている。適用する分離・濃縮技術は、溶媒抽出、晶析剥離、選択的浸出、炭酸塩沈殿などが考えられる。

効率の良い Li 回収プロセスの構築を目指して、(1) Li の選択的浸出におよぼす還元焙焼の効果、(2) 非水溶媒の炭酸塩沈殿法への適用、(3) Li の分離・回収プロセスの構築、について検討を行った。得られた結果に基づいて、正極活物質からの Li の分離・回収プロセスを構築することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) Li の選択的浸出におよぼす還元焙焼の効果

本研究では、リチウムイオン電池の製造工程で生じた 2 種類の工程廃棄物を用いた。これらは、Ni の組成割合が高い Ni-Co-Al 系 (NCA) と Ni-Co-Mn 系 (NCM) の正極材料である。これらに還元剤(活性炭とグラファイト)を添加して還元焙焼を行った。生成物に対して Li の選択的浸出を行った。

LIB は内部短絡などにより発熱・発火の恐れがあるため、使用済み LIB の処理では焼成による失活処理が行われる。焙焼により正極活物質の結晶構造が変化し、その後の金属成分の浸出挙動に大きな影響を与えると考

えられる。Li の選択的浸出に最適な焙焼条件を調べた。

(2) 非水溶媒の炭酸塩沈殿法への適用

Li は炭酸塩として回収されることが多く、本研究でも炭酸塩沈殿法による回収を検討した。溶液にアルコールなどの有機溶媒を添加することにより塩類の溶解度は著しく低下する。このことを利用し、供給する炭酸塩の濃度、各種有機溶媒の種類や濃度および Li^+ の初期濃度を変化させて試験を行い、最適な Li_2CO_3 の沈殿条件を決定した。蒸留による有機溶媒の回収についても検討を行った。

(3) Li の分離・回収プロセスの構築

一連の試験結果から得られた条件を基にして、正極活物質からの Li の分離・回収プロセスの提案を行った。

4. 研究成果

(1) Li の選択的浸出におよぼす還元焙焼の効果

一連の実験結果より、NCA および NCM を還元試薬存在下で焙焼すると、複合酸化物が分解し、水に可溶性 Li_2CO_3 が生成することが明らかになった。それらの結果の一例を以下に示した。

正極活物質に還元剤を 20wt% 添加し、様々な温度で 120min 焙焼した。生成物に対して純水を用いて Li^+ の浸出試験を行った。浸出条件は、固液比 1.0g/50 cm^3 で 60min である。

純水による NCA と NCM からの金属成分の浸出におよぼす焙焼温度の影響を **図 1** と **図 2** に示す。焙焼温度の増加に伴い Li^+ の浸出率は増加した。還元焙焼により複合金属酸化物の分解が進み、水に可溶性 Li_2CO_3 が生成したためと考えられる。NCA にグラファイトと活性炭を添加すると、それぞれ 700 と 600 で Li^+ の浸出率は 100% に達した。グラファイトに比べて活性炭の方がより低温で熱分解し、NCA の還元反応を促進したと考えられる。 Li^+ の浸出に伴い Al^{3+} の浸出が生じた。純水に Li_2CO_3 が溶解することにより、溶液の pH が 12 程度のアルカリになったためと考えられる。

一方、NCM にグラファイトと活性炭を添加すると、それぞれ 700 と 650 で Li^+ の浸出率は 100% に達した。NCA よりも NCM の方がより低温で分解されて高い Li^+ の浸出率が得られた。

NCM からの金属成分の浸出におよぼす浸出時間の影響を **図 3** に示す。グラファイトを 15wt% 添加して、700 で 120min で NCA の焙焼を行った。固液比を 1.0g/50 cm^3 に設定し、純水で浸出した。浸出時間の増加に伴い Li^+ の浸出は増加し、15min で Li^+ の浸出率は 100% に達した。浸出時間を増加させても Ni、Co および Mn 浸出は生じなかった。適切な条件で焙焼を行うことにより、Li の選択的浸出が可能であることがわかった。

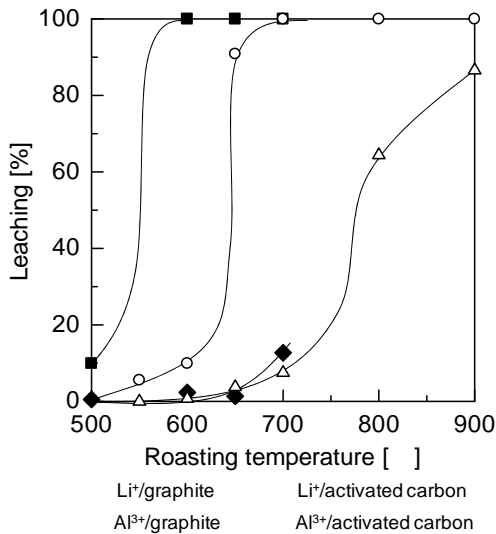


図1 Li⁺の浸出におよぼす焙焼温度の影響 (NCA)

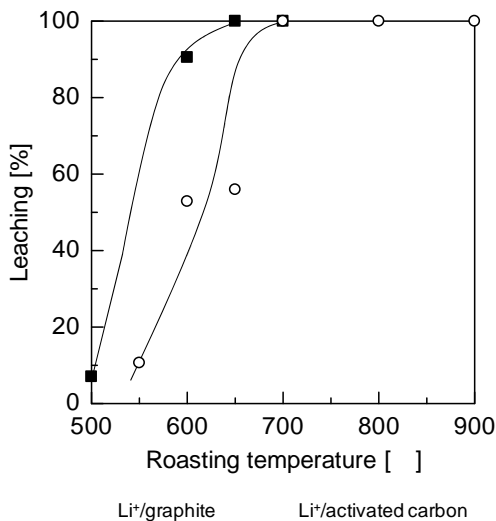


図2 Li⁺の浸出におよぼす焙焼温度の影響 (NCM)

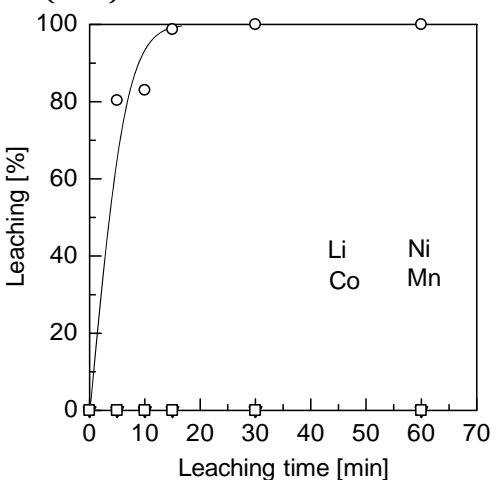


図3 NCMからの金属成分の浸出におよぼす浸出時間の影響

(2) 非水溶媒の炭酸塩沈殿法への適用

炭酸イオンの供給源に Na_2CO_3 を用いて Li_2CO_3 の沈殿試験を行った。混合後の CO_3^{2-} 濃度が $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ となるように Na_2CO_3 溶

液を調製した。 Na_2CO_3 溶液と種々の濃度に調製した LiCl 溶液を混合し、濃度が $25\text{vol}\%$ となるように種々の非水溶媒を添加した。1hr 攪拌を行い、固液分離後のろ液中に含まれる Li^+ 濃度を ICP で測定した。

Li_2CO_3 の沈殿におよぼす Li^+ 濃度の影響を 図4 に示す。非水溶媒の添加の有無に関わらず、 Li^+ 濃度の増加に伴い、 Li_2CO_3 の沈殿率は上昇した。非水溶媒を添加すると、添加しない場合に比べて低濃度の Li^+ 濃度で Li_2CO_3 の沈殿が生じた。非水溶媒の添加により溶液の誘電率が低下したためと考えられる。メタノールを添加した場合に比べて、アセトンとエタノールを添加した場合の方が Li の沈殿率は高くなった。メタノールと比較して、アセトンとエタノールの誘電率が低いためと考えられる。

Li_2CO_3 の沈殿におよぼす CO_3^{2-} 濃度の影響を 図5 に示す。 Li^+ および非水溶媒添加濃度は $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ および $25\text{vol}\%$ とした。非水溶媒を添加しなかった場合、いずれの CO_3^{2-} 濃度でも Li_2CO_3 の沈殿は生じなかった。非水溶媒を添加すると、 CO_3^{2-} 濃度の増加に伴い Li_2CO_3 の沈殿率は上昇した。非水溶媒の添加により溶液の誘電率が低下したためと考えられる。 CO_3^{2-} 濃度が $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ でメタノール、エタノール、IPA およびアセトンを添加すると、 Li の沈殿はそれぞれ 86.9 、 88.9 、 88.8 および 89.1% となった。

CO_3^{2-} 濃度が $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ を超えても Li の沈殿率は向上しなかった。 $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ の Li を沈殿させるのに要する CO_3^{2-} の理論値は $0.25\text{mol}/\text{dm}^3$ である。所要値よりも過剰に CO_3^{2-} を添加しても 92% 以上の Li の沈殿物は得られなかった。IPA を添加すると、 CO_3^{2-} 濃度が $1.00\text{mol}/\text{dm}^3$ で Li の沈殿率は低下した。

Li の沈殿率を向上させるため、非水溶媒の添加量を種々に変化させて Li の炭酸塩沈殿試験を行った。 Li^+ と CO_3^{2-} の濃度はいずれも $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ とした。 Li_2CO_3 の沈殿率におよ

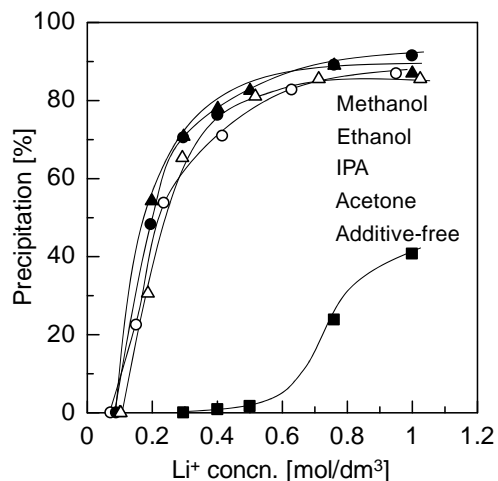


図4 Li_2CO_3 の沈殿におよぼす Li^+ 濃度の影響

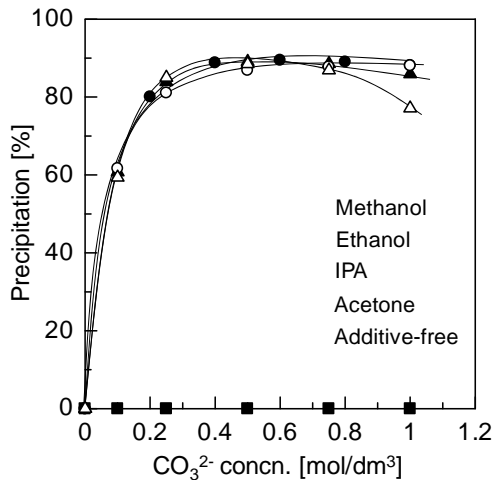


図5 Li₂CO₃の沈殿におよぼすCO₃²⁻濃度の影響

ばす非水溶媒の体積分率の影響を図6に示す。いずれの非水溶媒を添加した場合でも、非水溶媒濃度の増加に伴いLi₂CO₃の沈殿率は上昇し、添加量50vol%でLiの沈殿率は一定になった。40vol%以上のIPA、60vol%以上のアセトンおよび40-60vol%のエタノール溶液中でLiの炭酸塩沈殿試験を行うと、二相分離が生じた。50vol%以上のメタノール、エタノールとアセトンを添加すると、Li₂CO₃の沈殿率は95%以上となった。

非水溶媒添加法によりLIB浸出液からのLiの回収率を大きく向上できる。これは、溶液中の非水溶媒の体積分率の上昇に伴い、溶液の誘電率は低下することに起因していると考えられる。

炭酸塩沈殿プロセス内で非水溶媒を循環して再利用することを検討した。図として示していないが、種々の蒸留操作条件を想定して工学的検討を行った結果、非水溶媒の回収率が高く、蒸留に要する熱量の少ないアセトンを用いることが適切であることがわかった。

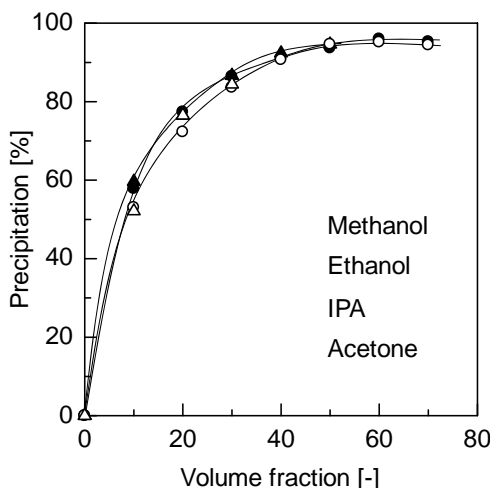


図6 Li₂CO₃の沈殿率と非水溶媒の体積分率の関係

(3) Liの分離・回収プロセスの構築

得られた試験結果を基に、NCAおよびNCMからのLiの回収プロセスを検討した。本研究で提案するプロセスを図7および図8に示した。

NCAに10wt%の活性炭を添加して650の窒素雰囲気下で120min焙焼する。0.8mol/dm³HClを用いて、固液比5.0g/50cm³の条件で10min浸出するとNCAからLi⁺を92.9%浸出できる。これはLi濃度0.91mol/dm³に相当する。浸出液に添加量が25vol%となるようにアセトンを加え、CO₃²⁻濃度が0.5mol/dm³となるようにNa₂CO₃溶液を添加すると、浸出液から回収率82.6%で純度88.6%のLi₂CO₃としてLiを回収できる。

NCMに15wt%の活性炭を添加して700の窒素雰囲気下で120min焙焼する。1.00mol/dm³HClを用いて、固液比5.0g/50cm³の条件で10min浸出するとNCAからのLi⁺、Mn²⁺、Co²⁺およびNi²⁺の浸出率はそれぞれ91.7、75.2、5.20および2.84%となった。これはLi⁺とMn²⁺の濃度はそれぞれ0.83、0.06mol/dm³に、Co²⁺とNi²⁺の濃度はそれぞれ4.41と20.2mmol/dm³に相当する。1.0mol/dm³HClで浸出するとLi、MnとNi、Coを粗分離できる。浸出液に水酸化沈殿法を適用することにより、Li以外の金属成分を沈殿分離できると考えられる。沈殿分離後の濾液に対して添加量が25vol%となるようにアセトンを加え、CO₃²⁻濃度が0.5mol/dm³となるようにNa₂CO₃溶液を添加すると、浸出液から回収率と純度共に80%以上でLi₂CO₃としてLiを回収できる。

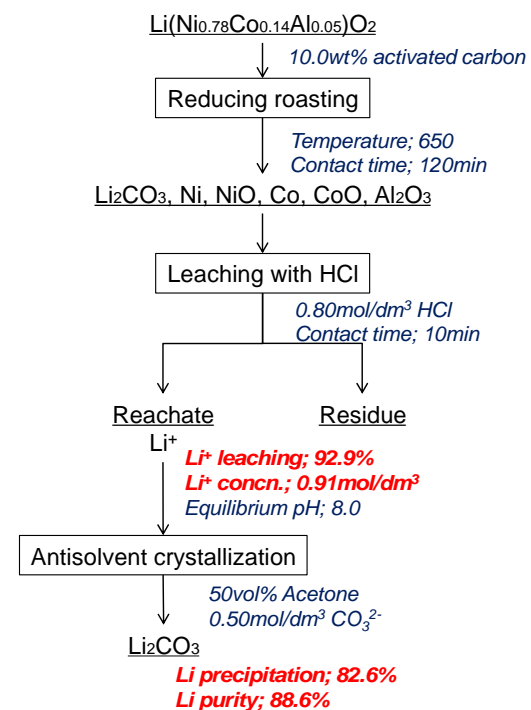


図7 NCAからのLiの回収プロセス

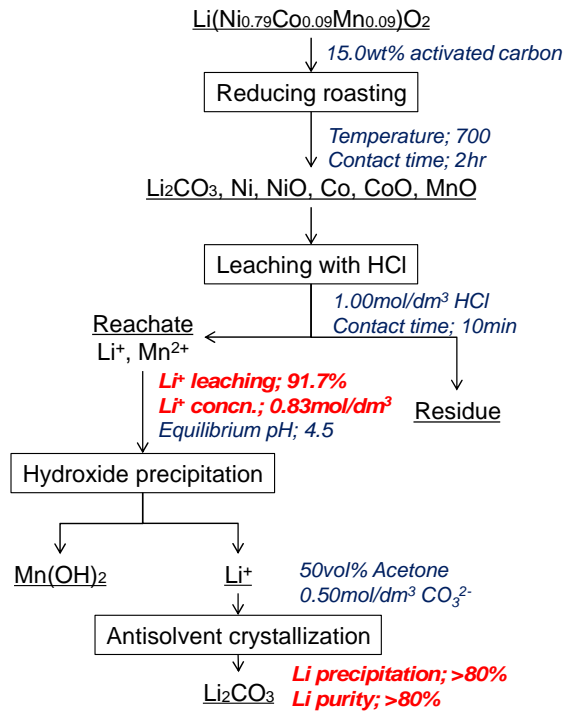


図 8 NCM からの Li の回収プロセス

5. 主な発表論文等

[学会発表](計3件)

Junji Shibata : Science and technology for critical metal recovery, The 13th International Symposium on East Asian Resources Recycling, 2015年11月3日, Pattaya (Thailand)

棕田裕行：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年11月13日，岩手大学（岩手）

安田恵太：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年6月5日，関西大学（大阪）

6. 研究組織

(1)研究代表者

芝田 隼次 (SHIBATA, Junji)

関西大学・先端科学技術推進機構・研究員
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：90340653