

廃リチウムイオン電池からの革新的メタル回収プロセスの開発

北九州市立大学国際環境工学部エネルギー循環化学科 教授 吉塚 和治

1. 緒言

1.1 研究背景

【リチウムイオン電池 (LIB)】

リチウムイオン電池 (LIB) は、ノートパソコン、スマートフォン等に幅広く用いられており、急速に普及している。LIBは鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池に比べて性能が優れている。LIBの最大の特長は、当初の二次電池と比較してエネルギー密度が高いことである。さらに、充放電エネルギーが極めて高い、自己放電が小さい、溶解析出反応を伴わないので長寿命である [1]。LIBのイメージ図をFig. 1-1に示す [2]。LIBは大きく分けて正極材、負極材、電解液、セパレータで構成されている。正極材にはコバルト系、ニッケル系、マンガン系などがあり、アルミニウム箔などに塗布して電極板を構成している。自動車の正極材としては、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) を性能目標に応じて混合した複合正極材も開発されている [3]。

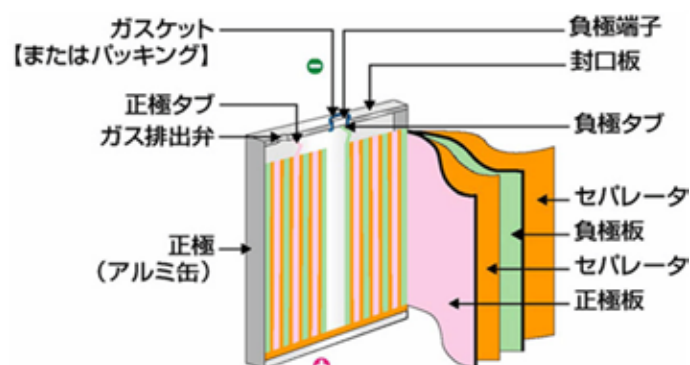


Fig. 1-1 リチウムイオン電池の内部構造 [2]

Fig. 1-2にLIBの世界市場の動向を示す [4]。今後のLIBの増加が予想されておりそれに伴い、廃LIBの増加が予測される。LIBにはリチウム (Li)、Co、Ni、Mnなどのレアメタルが含まれている。レアメタルおよびその化合物は現代社会を支えている様々な工業製品に多く利用されている。新興国の発展によるレアメタル消費量の世界的な増加、工業製品のさらなる高機能化、環境規制の強化などを背景に、レアメタルの需要は増大の一途をたどっている。しかし、レアメタルは価格変動が激しく資源の偏在が問題となっている [5]。そのため、廃LIBは二次資源または都市鉱山と呼ばれ、これらのリサイクルにより経済的利益が見込まれている [6, 7]。

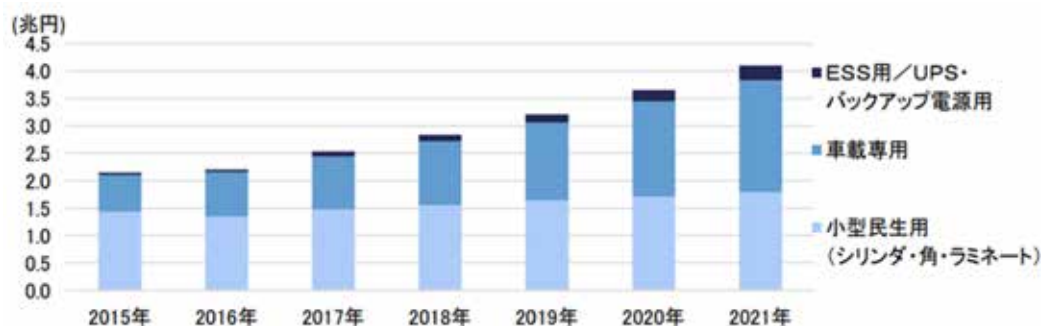


Fig. 1-2 LIBの世界市場 [4]

1.2 現行のLIBのリサイクルプロセス

今までに開発がされているLIBのリサイクルプロセスのほとんどは、粉砕・選別を行った廃LIBを焼却炉中で高温焙焼処理後、メタルを浸出した後に、多段式の溶媒抽出法を利用する分離プロセスである。Fig. 1-3に現行のリサイクルプロセスを示す。溶媒抽出法は連続的に大量操作が可能な一方で、大量の有機溶媒を使用するため環境負荷が大きい。加えて、多段抽出プロセスでは、操作条件を精緻に設定する必要があり、原料組成が刻々と変化する廃棄物リサイクルでは操作条件の変更が頻繁となり負荷が大きい。そのため、簡便かつ環境負荷が小さな分離回収プロセスが求められている。

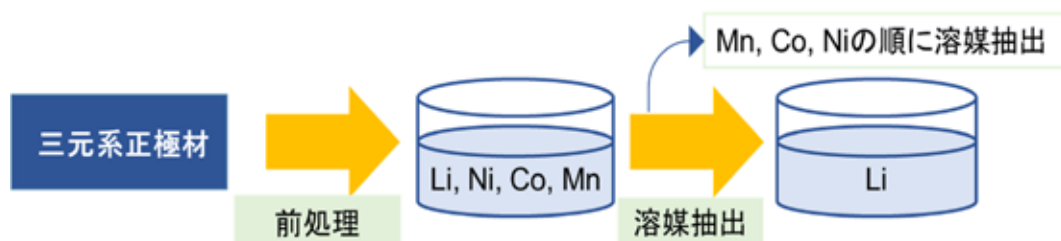
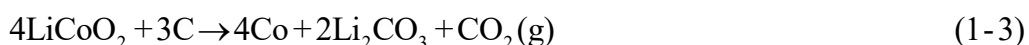
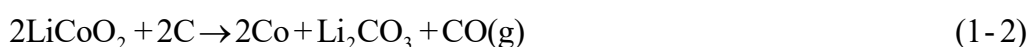
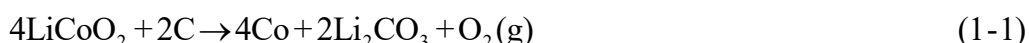


Fig. 1-3 LIBのリサイクルプロセス

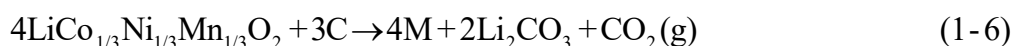
1.3 本研究で開発する分離回収法

【熱還元反応によるLi選択的分離回収】

コバルト酸リチウム(LiCoO₂)を負極材のグラファイト(C)と混合して加熱すると、熱還元反応が進行し炭酸リチウム(Li₂CO₃)および金属Coが生成されることが報告された [8]。式(1-1)~(1-3)に熱還元反応の反応式を示す。



得られた固体混合物を水で洗浄することで、 Li_2CO_3 のみを水へ溶解することができ、**Li**と**Co**の分離回収が容易に達成されている。本手法を三元系正極材でも適用することが可能であれば、**Li**と他のレアメタルの分離が簡便で環境負荷の小さい分離回収が達成できる。三元系正極材とグラファイトの熱還元反応式を式(1-4)～(1-6)に示す。



Liを分離した後の混合物には**Co**、**Ni**、**Mn**が含有されており混合物からこれらのレアメタルを分離回収する方法として吸着法および沈殿法がその候補として挙げられる。

【吸着法による**Co**、**Ni**、**Mn**の分離回収】

吸着剤MDS TP220は、ビスピコリルアミン基を有するキレート樹脂で選択性**Ni**²⁺ > **Co**²⁺ >> **Mn**²⁺を有しているため、**Ni**、**Co**、**Mn**の分離回収に適した吸着剤であると考えられる[9]。本研究では、吸着剤MDS TP220を用いた**Ni**²⁺と**Co**²⁺の吸着分離を検討した。

【沈殿法による**Co**、**Ni**、**Mn**の分離回収】

沈殿法として、過硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を用いた**Co**、**Ni**、**Mn**の分離回収法の検討を行った。既報において、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を沈殿剤としてLIBの浸出液 (**Li**、**Ni**、**Co**、**Mn**) に加え95℃で攪拌することで溶液中の99.9%の**Mn**を選択的に沈殿可能であること、 NaClO を沈殿剤として溶液 (**Co**、**Ni**、**Fe**) に加えることで**Co**と**Fe**を選択的に沈殿可能であることが報告されているので[10,11]、 NaClO は**Co**と**Ni**の分離回収に適した沈殿剤であると考えられる。

1.4 本研究の目的

本研究では、溶媒抽出法に代わる新規の簡便かつ環境負荷の小さな分離回収プロセスの開発を目的として研究を行った。本研究で想定する分離回収プロセスをFig. 1-4に示す。まず、実際の三元系正極材を用いて熱還元反応を行い、**Li**を選択的に分離回収が可能な条件の検討を行った。次に、**Li**の回収後の残渣に含まれる**Ni**、**Co**、**Mn**を分離回収する方法として吸着法および沈殿法を候補とした。吸着法については、選択性 **Ni** > **Co** > **Mn**を有するMDS TP220の分離性能評価を行った。沈殿法については $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ と NaClO を用いた沈殿法の最適な操作条件の検討を行った。

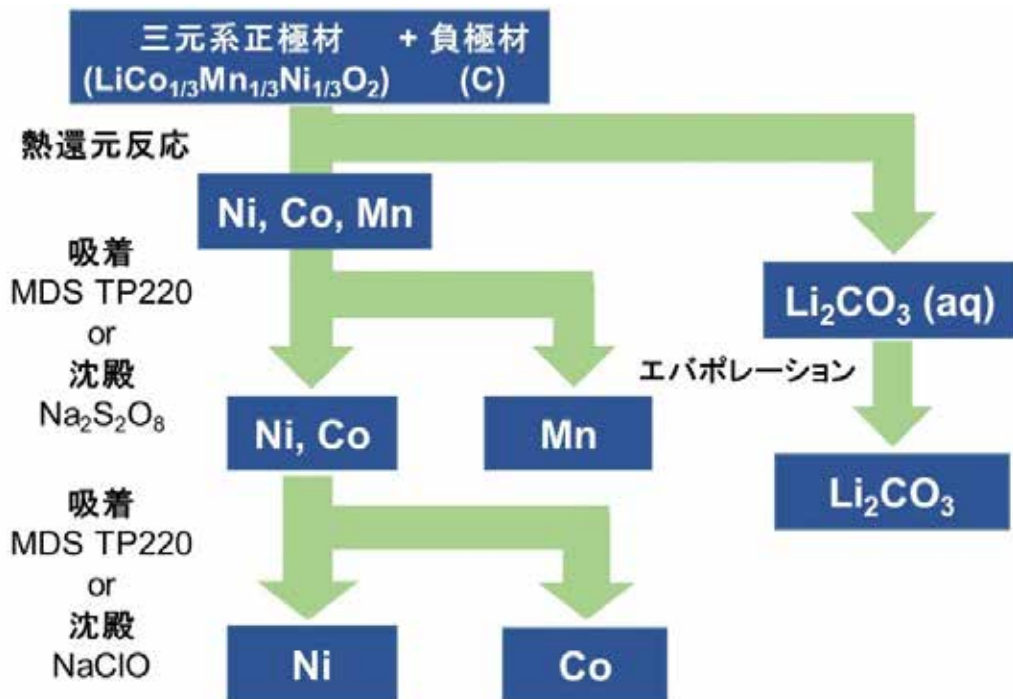


Fig. 1-4 本研究で想定する分離回収プロセス

2. 熱還元反応によるLiの選択的分離回収

【実験操作】

三元系正極材 ($\text{Li}_2\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) とグラファイト (C) を様々なモル比 $M (= [C] / [\text{Li}_2\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2]) = 0.5 \sim 1.0$ で混合し、アルミナるつぼに入れ、窒素、空気、アルゴン雰囲気下において、 $600 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5 \text{ h}$ 加熱した。加熱後、得られた固体混合物を粉砕し、イオン交換水 150 mL 中に加え攪拌した。攪拌後、遠心分離により上澄み液および残渣を得た。王水で溶解した残渣溶液と上澄み液中の各金属濃度を誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES, Shimadzu ICPE-9000) および原子吸光分光光度計 (AAS, Shimadzu AA-7000) を用いて定量した。また、上澄み液をエバポレーションして回収した生成物を粉末X線回折装置 (XRD, Shimadzu XRD-6100) で測定した。Table 2-1にXRDの測定条件を示す。Liの回収率 $R(\%)$ は式(2-1)を用いて算出した。

$$R(\%) = \frac{[\text{Li}]_{\text{sup}} \times V_{\text{sup}}}{[\text{Li}]_{\text{pre}} \times V_{\text{pre}} + [\text{Li}]_{\text{sup}} \times V_{\text{sup}}} \quad (2-1)$$

$[\text{Li}]_{\text{sup}}$ は上澄み液中のLi濃度 (mg/L)、 V_{sup} は上澄み液の体積 (L)、 $[\text{Li}]_{\text{pre}}$ は残渣溶解液中のLi濃度 (mg/L)、 V_{pre} は残渣溶解液の体積 (L) を示す。

また、熱還元反応の反応挙動を確認するため、 $M = 1$ で $\text{Li}_2\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と C を混合した混合物をTG-DTA (Rigaku TG 8120) を用いて、熱重量・示唆熱同時測定を行った。

Table 2-1 XRDの測定条件

| | |
|-----------|---------|
| 対電極 | Cu |
| 電圧 | 40 kv |
| 電流 | 30 mA |
| 測定開始角 | 10 ° |
| 測定終了角 | 80 ° |
| サンプリング幅 | 0.01 ° |
| スキャンスピード | 1 %/min |
| 発散リスト | 0.5 ° |
| 発散縦制限スリット | 0.5 ° |
| 受光スリット | 0.15 ° |

2.1 生成物の定性分析

熱還元反応後の固体混合物を水で溶解した後に、エバポレーションにより回収した回収物のXRDパターンをFig. 2-1に示す。回収物のXRDパターンは Li_2CO_3 のXRDパターンと一致した。Table 2-2に上澄み液中の各金属の組成を示す。上澄み液中にはLi以外の金属がほとんど含まれていなかった。したがって、三元系正極材とグラファイトの熱還元反応により高純度の Li_2CO_3 が生成可能であることが明らかになった。

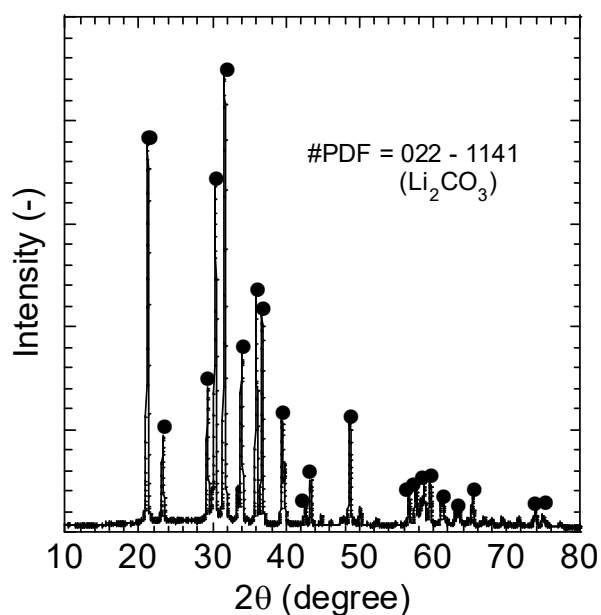


Fig. 2-1 エバポレーションにより回収した生成物のXRDパターン

Table 2-2 上澄み液中の各金属の組成

| 組成 (wt%) | | | |
|----------|-------|--------|-------|
| Co | Mn | Ni | Li |
| 0.000 | 0.000 | 0.0195 | 99.98 |

2.3 実験条件が及ぼすLiの回収率への影響

Fig. 2.2 ~ 2.5に温度、加熱時間、モル比、反応雰囲気中のLiの回収率への影響を示す。

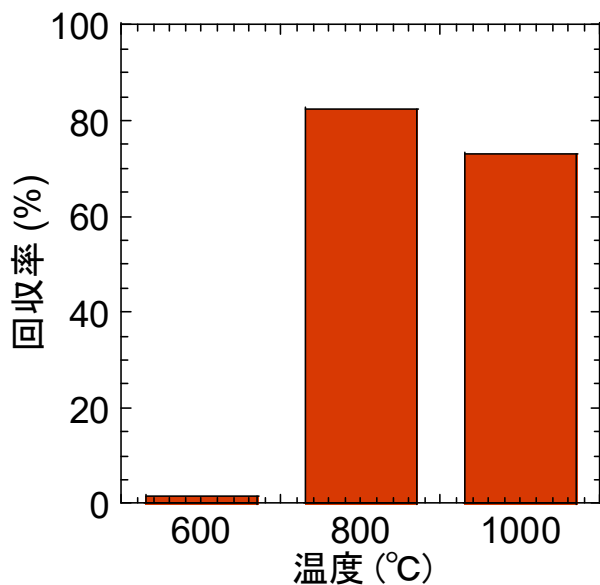


Fig. 2-2 Liの回収率への温度の影響

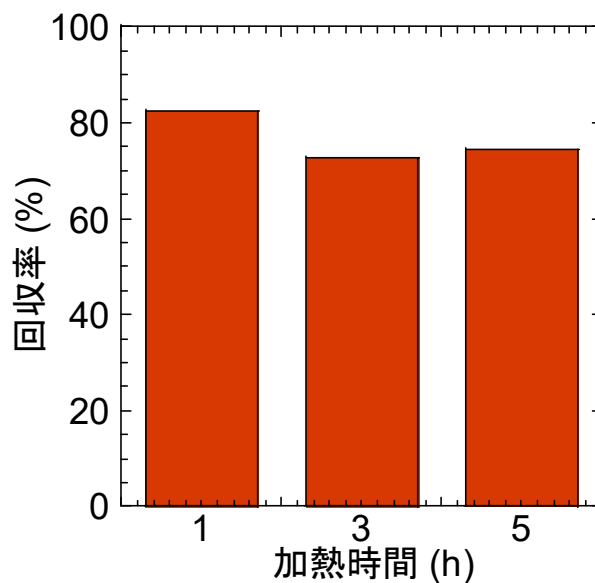


Fig. 2-3 Liの回収率への加熱時間の影響

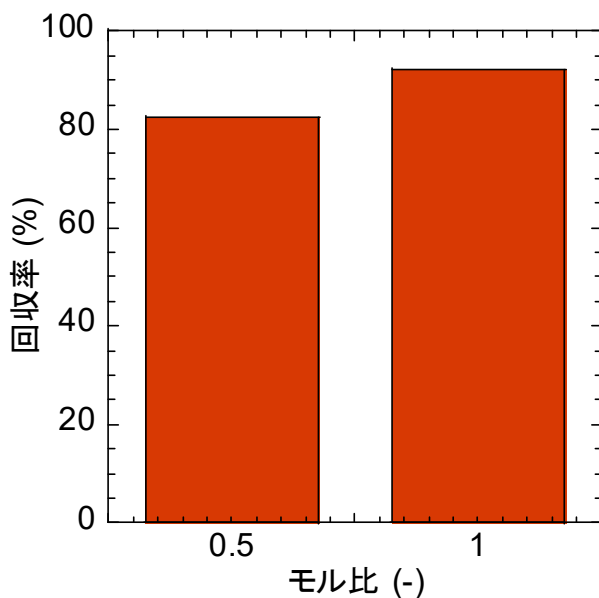


Fig.2-4 Liの回収率へのモル比の影響

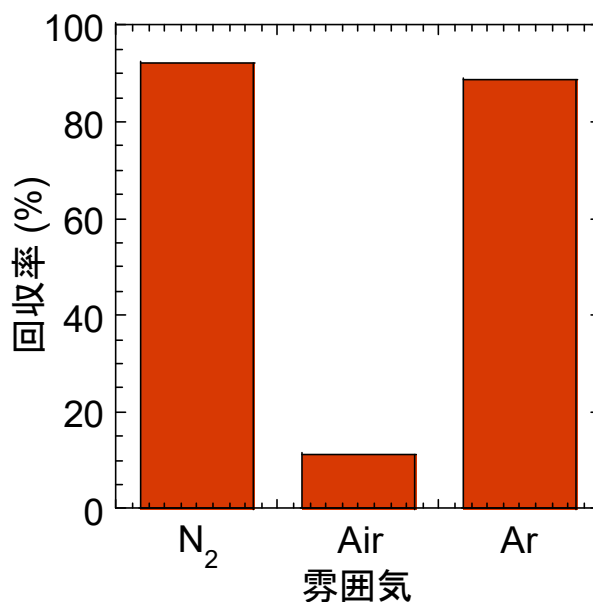


Fig. 2-5 Liの回収率への雰囲気の影響

800 °Cでの熱還元反応後の生成物は磁性を有していたが、600 °Cのときには磁性は確認されなかった。したがって、生成物に磁性が無いということは磁性を有するCoやNiの生

成が起きなかったことを意味しており、すなわち、600℃では熱還元反応はほとんど進行しないと考えられる。加熱時間については、加熱時間の増加に伴い回収率は減少した。加熱時間の増加に伴う回収率の減少は生成したLi₂CO₃が熱分解されたためと考えられる。Li₂CO₃の熱分解の反応式を式(2-2)に示す。



Li₂CO₃は700℃以上で熱分解が起き、酸化リチウム(Li₂O)に変化する。1000℃で熱還元反応を行った際、800℃のときよりもわずかに回収率が減少したことも同様の熱分解が原因であると考えられる。温度800℃・加熱時間1hにおいて、モル比Mの影響を検討した。M=0.5のとき回収率は80%程度であったが、M=1のとき回収率は90%に達した。これは、グラファイトの添加量を増加させたことにより、三元系正極材とグラファイトの接触機会が増大したためと考えられる。800℃、加熱時間1h、モル比=1で反応雰囲気について検討を行った結果、窒素雰囲気下およびアルゴン雰囲気下では回収率に差は見られなかったが、空気雰囲気下では回収率は10%程度であった。したがって、反応雰囲気中に酸素が存在した場合には、熱還元反応が抑制されることが示唆される。以上の結果から、800℃で1h、M=1かつ窒素雰囲気下が熱還元反応に最適であることが示された。

Fig. 2-6およびFig. 2-7にTG-DTAの測定結果を示す。重量変化に関して、800℃付近から急激な減少傾向が確認された。熱量変化に関しても同様に800℃付近から急激な減少傾向が確認された。この急激な減少傾向は熱還元反応が進行し、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素が生成されたためと考えられる。重量変化に関して、500℃付近で最初の重量減少が確認されたが、600℃で熱還元反応を行った際にLiの回収率が低かったことから熱還元反応の進行による重量減少ではないと考えられる。

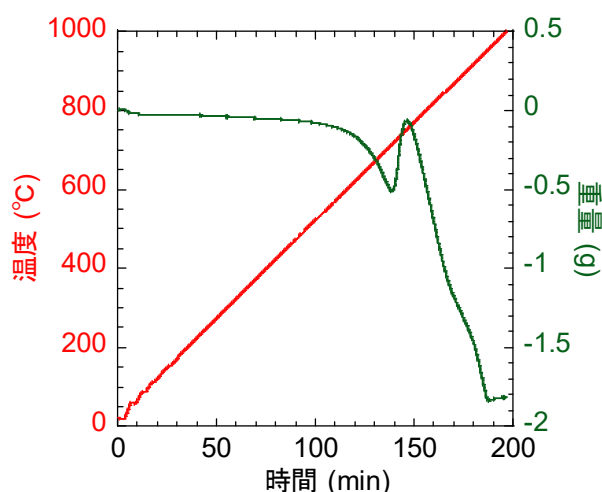


Fig. 2-6 温度と重量の経時変化

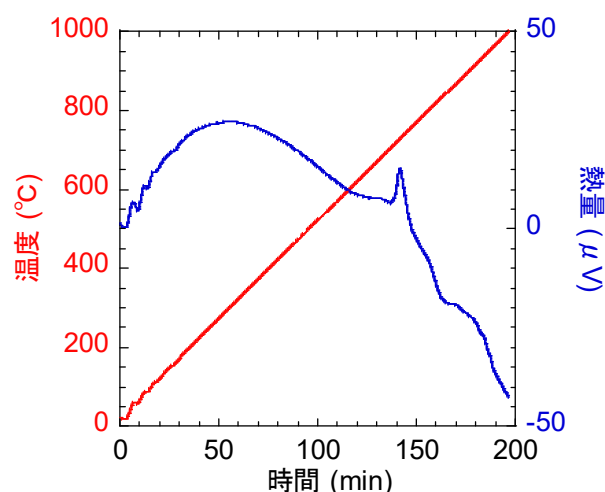


Fig. 2-7 温度と熱量の経時変化

3. 吸着法によるCo, Ni, Mnの分離回収

3.1 MDS TP220の分離性能評価

3.1.1 pH依存性実験

【実験操作】

硫酸あるいは水酸化ナトリウムでpHを調製した三元系水溶液 ($[Co^{2+}] = [Ni^{2+}] = [Mn^{2+}] = 1.0 \text{ mmol/L}$) 10 mLにMDS TP220 [Lanxess] 20 mgを加え、25 °Cで24時間振とうした。振とう後、溶液をろ過し、ろ液中の各金属濃度をICP-AESを用いて測定した。吸着量 q (mmol/g) は式(3-1)を用いて算出した。

$$q = \frac{[M]_{ini} - [M]_{eq}}{W} \times V \quad (3-1)$$

$[M]_{ini}$ は各金属の初期濃度 (mmol/L)、 $[M]_{eq}$ は平衡後の各金属の濃度 (mmol/L)、 W は吸着剤の重量 (g)、 V は水溶液の体積 (L) である。

【実験結果】

Fig.3-1に各金属の吸着量に対するpHの影響を示す。NiはpH = 1付近から吸着し、pHの増加に伴い吸着量が増加した。また、CoはpH = 1.5付近から吸着し、pHの増加に伴い、吸着量は増加した。一方で、Mnの吸着はいずれのpHにおいても確認されなかった。これらの結果から、pH = 2.5付近でCoとNiのみを回収し、CoとNiのみを含む溶液をpH = 1.5付近に調整しNiのみを吸着することで、残渣からCoとNiの分離回収が可能である。これらの選択性はイオン半径 ($Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$) の大きさに準じたと考えられる。樹脂の化学構造、すなわちキレート環やドナー原子間のサイズによりイオン半径の影響がでたと考えられる。

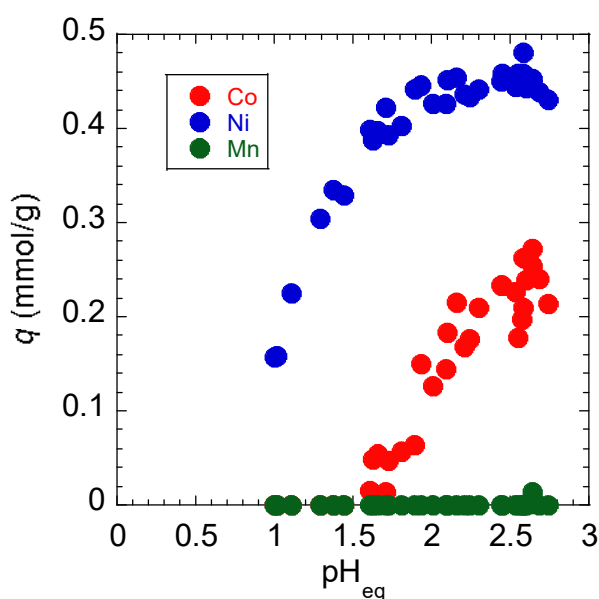


Fig. 3-1 各金属の吸着量に対するpHの影響

3.1.2 溶離液の決定

【実験操作】

三元系水溶液($[\text{Co}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mmol/L}$) 50 mLに0.1 gのMDSTP220を加え、24時間振とうを行った。振とう後、吸着剤をろ過し、Co, NiおよびMnを吸着させた吸着剤0.02 mgと0.5 ~ 3.0 M硫酸を20 mL加え、24時間振とうした。その後、溶離液をろ過し、ICP-AESを用いて金属濃度を測定した。溶離率 E (%) は式(3-2)を用いて算出した。

$$E = \frac{[\text{M}] \times V}{q} \times 100 \quad (3-2)$$

$[\text{M}]$ は溶離液中の各金属濃度 (mmol/L)、 V は溶離液の体積 (L)、 W は吸着剤の重量 (g)、 q は吸着量 (mmol/g) を示す。

【実験結果】

Table 3-1およびFig. 3-2に各硫酸濃度におけるCoとNiの溶離率を示す。CoとNiの溶離量は $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol/L}$ のとき溶離率が最も高くなった。そのため、1 mol/Lの H_2SO_4 がCoとNiの溶離に最適であると考えられる。

Table 3-1 各硫酸濃度における各金属の溶離率

| $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (mol/L) | 溶離率 (%) | | |
|-----------------------------------|---------|----|------|
| | Co | Mn | Ni |
| 0.5 | 90.3 | 0 | 93.8 |
| 1 | 107 | 0 | 111 |
| 3 | 86.9 | 0 | 92.5 |

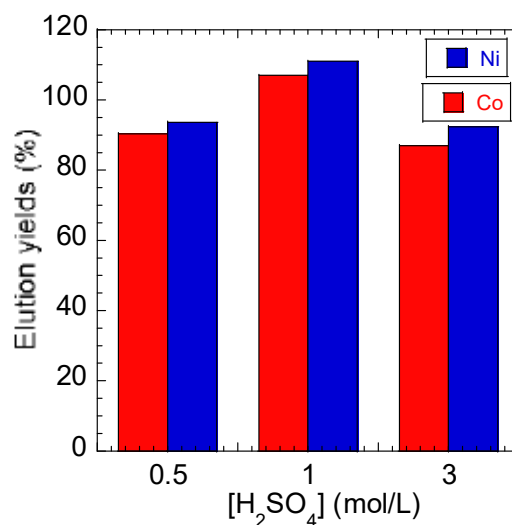


Fig. 3-2 各硫酸濃度におけるCoとNiの溶離率

3.1.3 カラム吸着実験

【実験操作】

Fig. 3-3にカラム装置の模式図を示す。吸着剤MDS TP220をガラスウールで挟み込むようにガラスカラム（内径 10 mm 長さ 100 mm）に充填し、イオン交換水を一晚通水してカラム内を洗浄した。三成分混合水溶液（[Co] = [Ni] = [Mn] = 1.0 mmol/L、pH = 2.5）を空間速度（S.V.） = 17.5 h⁻¹で通液して行った。溶離は0.5 mol/L硫酸で行った。各金属濃度はICP-AESを用いて測定した。また、ベッドボリューム（B.V.）は式（3-3）を用いて算出した。

$$B.V. = \frac{v \times t}{V} \quad (3-3)$$

v は供給液の流速（mL/min）、 t は時間（min）、 V （L）は充填した吸着剤の濡れ体積（Wet Volume）を示す。

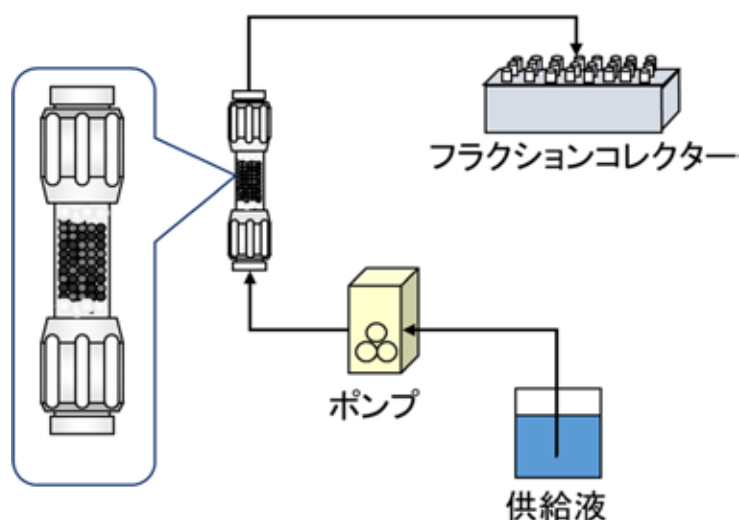


Fig. 3-3 カラム装置の模式図

【実験結果】

Fig. 3-4およびFig.3-5にカラム吸着実験により得られた破過曲線および溶離曲線を示す。即座に破過し、B.V. = 200 ~ 600においてCoとNiの置換が確認された。Table 3-2およびTable 3-3に破過曲線と溶離曲線から算出した吸着量と溶離率を示す。バッチ吸着実験と同様にNiとCoのみが吸着され、Mnの吸着は確認されなかった。このことから、カラム吸着実験においても、Mnの分離が可能であることが示された。しかし、吸着量が低く、完全溶離を達成することができなかった。したがって、大量処理は難しく、1サイクルの回収量が低くなることが想定される。そのため、吸着法では、Co、Ni、Mnを効率的に分離回収することは困難であることが明らかになった。

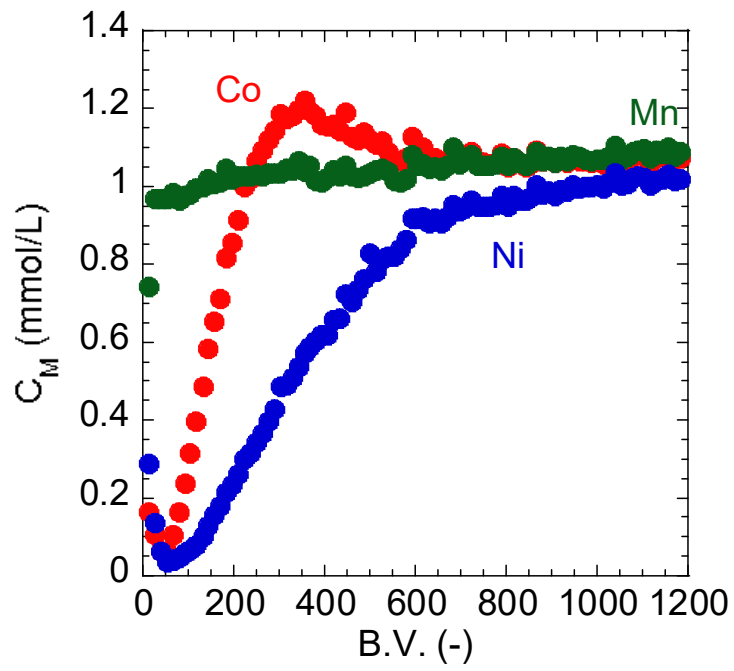


Fig. 3-4 MDS TP220による破過曲線 (S.V. = 17.5 h⁻¹)

Table 3-2 各金属の吸着量

| 吸着量 (mmol/g) | | |
|--------------|-------|----|
| Ni | Co | Mn |
| 0.909 | 0.145 | 0 |

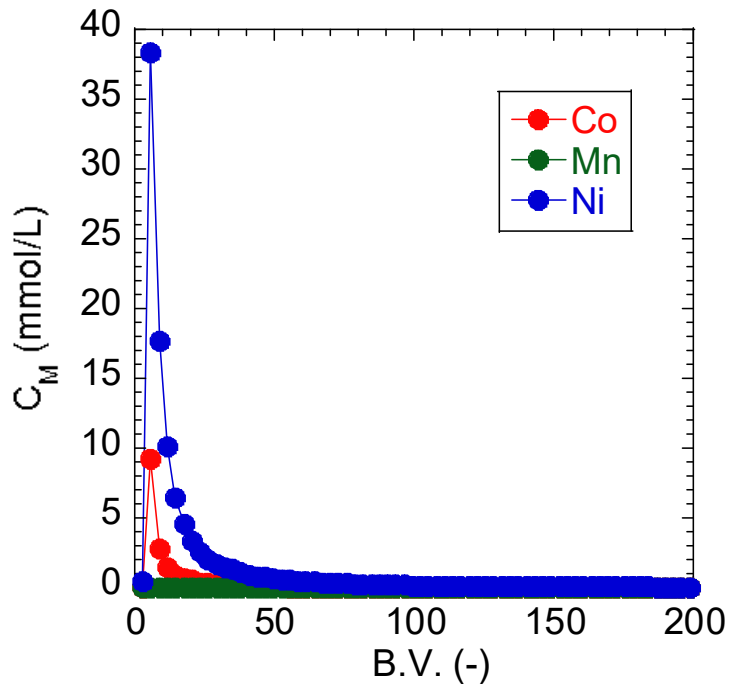


Fig. 3-5 MDS TP220による溶離曲線 (S.V. = 17.5 h⁻¹)

Table 3-3 各金属の溶離率

| 溶離率 (%) | | |
|---------|------|----|
| Ni | Co | Mn |
| 86.8 | 95.1 | - |

4. 沈殿法によるCo, Ni, Mnの分離回収

4.1 Na₂S₂O₈を用いたMnの選択的沈殿

【実験操作】

三元系正極材からリチウム回収後の残渣 (Co, Ni, Mn) を2 M H₂SO₄とH₂O₂の混合液を加え、100 °Cで攪拌しながら溶解した。溶解後の溶液20 mLに0.1 M Na₂S₄O₈をモル比 ([Na₂S₂O₈] / [Mn²⁺]) = 3, 4になるように加え100 °Cで4 h攪拌した。攪拌後、遠心分離機により固液分離を行った。沈殿物は水で洗浄後にXRDで定性分析を行った。また、沈殿物を塩酸で溶解し、遠心分離した液相と共にICP-AESで金属濃度を測定した。Mnの回収率R(%)は式(4-1)を用いて算出した。

$$R = \frac{[\text{Mn}]_{\text{pre}} \times V_{\text{pre}}}{[\text{Mn}]_{\text{pre}} \times V_{\text{pre}} + [\text{Mn}]_{\text{sup}} \times V_{\text{sup}}} \quad (4-1)$$

[Mn]_{sup}は上澄み液中のMn濃度 (mg/L)、V_{sup}は上澄み液の体積 (L)、[Li]_{pre}は沈殿物溶解液中のMn濃度 (mg/L)、V_{pre}は沈殿物溶解液の体積 (L) を示す。

【実験結果】

Fig. 4-1に沈殿物のXRDパターンを示す。得られたXRDパターンは二酸化マンガン (MnO_2) のXRDパターンとほとんど一致した。20° 付近の一致しなかったピークは沈殿生成の際に起こった共沈による不純物のピークであると考えられる。Fig. 4-2に沈殿後の上澄み液中の各金属組成、Fig. 4-3にMnの回収率、Table 4-1に沈殿物中に含まれる各金属組成を示す。モル比3で $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ を添加したとき、上澄み液中にMnが残存していた一方で、モル比4で添加したとき溶液中のMnは99.8 %沈殿し、Mnの分離回収を達成することができた。一方、モル比4のときCoの共沈も増加した。沈殿法による最も一般的な共沈は吸着である。そのため、水ではなく薄い酸で沈殿物を洗浄することでCoを回収することでこの沈殿操作におけるCoのロスを減らすことが可能であると考えられる。

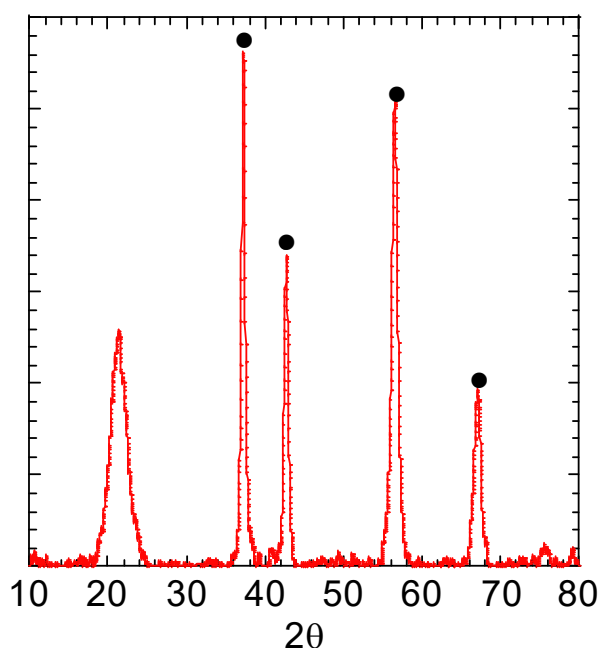


Fig. 4-1 沈殿物のXRDパターン

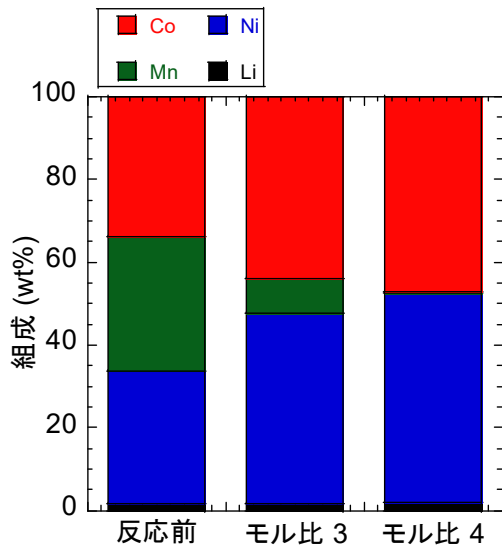


Fig. 4-2 上澄み液中の各金属組成

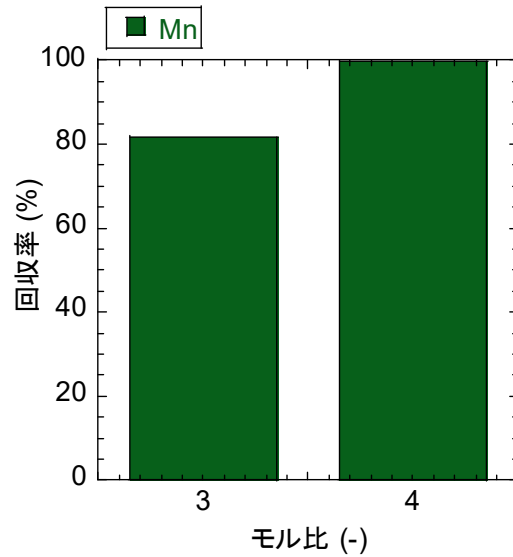


Fig. 4-3 Mnの回収率

Table 4-1 沈殿物中の各金属組成

| | Co (wt%) | Mn (wt%) | Ni (wt%) | Li (wt%) | Na (wt%) |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| 3 | 0.98 | 94.54 | 0.0798 | 0.00 | 4.40 |
| 4 | 2.95 | 93.3 | 0.373 | 0.00 | 3.40 |

4.2 NaClOを用いたCoの選択的沈殿

【実験操作】

Na₂S₂O₈を用いたMn沈殿分離後の液相20 mLにNaClOを様々なモル比 ([NaClO]/[Co²⁺]) で加え、0 ~ 100 °Cで1 ~ 4 h攪拌した。攪拌後、遠心分離機により固液分離を行った。沈殿物は水で洗浄後にXRDで定性分析を行った。定性分析後、塩酸で溶解し、遠心分離した液相と共にICP-AESで金属濃度を測定した。Coの回収率*R* (%)は式 (4-2) を用いて算出した。

$$R = \frac{[\text{Co}]_{\text{pre}} \times V_{\text{pre}}}{[\text{Co}]_{\text{pre}} \times V_{\text{pre}} + [\text{Co}]_{\text{sup}} \times V_{\text{sup}}} \quad (4-2)$$

[Co]_{sup}は上澄み液中のCo濃度 (mg/L)、V_{sup}は上澄み液の体積 (L)、[Co]_{pre}は沈殿物溶解液中のCo濃度 (mg/L)、V_{pre}は沈殿物溶解液の体積 (L) を示す。

【実験結果】

Fig. 4-4に沈殿物のXRDパターンを示す。沈殿物のはっきりとした同定はできなかったが二酸化コバルト (CoO₂) と四酸化三コバルト (Co₃O₄) などのコバルト酸化物が候補と

して挙げられた。

Fig. 4-5 ~ 4-7に温度、反応時間、モル比のCo純度および回収率への影響を示す。常温では沈殿生成が進まず、回収率は低くなったが、温度を上げることで回収率、純度ともに高くなった。これは、20℃では水にわずかに溶解する水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) が安定的に存在できるのに対して、温度の増加に伴い $\text{Co}(\text{OH})_2$ の安定領域が減少し、水に不溶な Co_3O_4 が存在するようになったためであると考えられる [12]。モル比についてはモル比66以降では回収率は100%近くまで達したがNiの共沈が増加しCo純度は低下した。

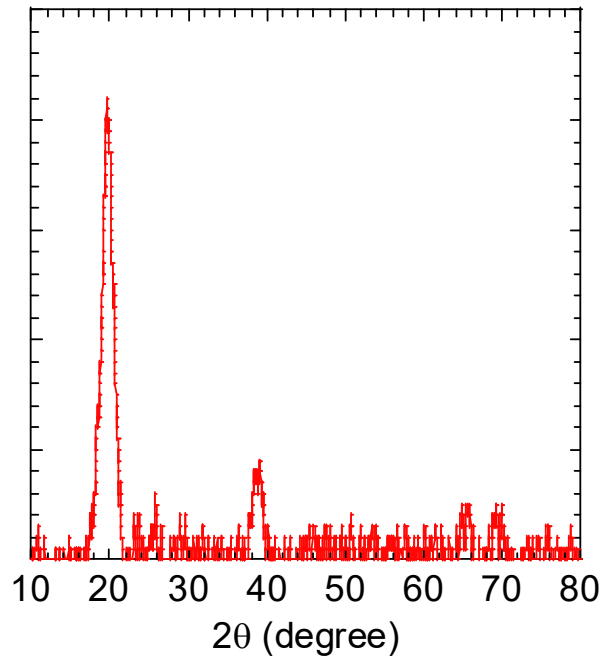


Fig. 4-4 沈殿物のXRDパターン

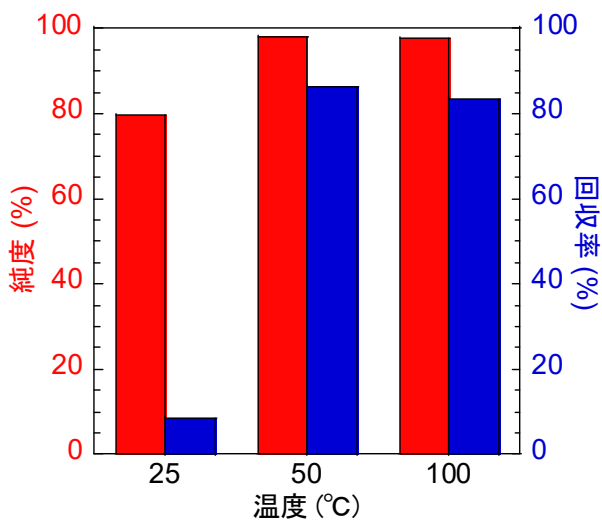


Fig. 4-5 温度のCo純度と回収率への影響

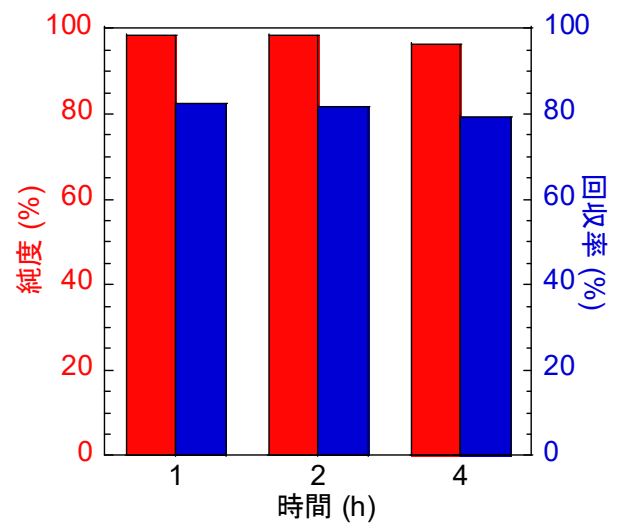


Fig. 4-6 反応時間のCo純度と回収率への影響

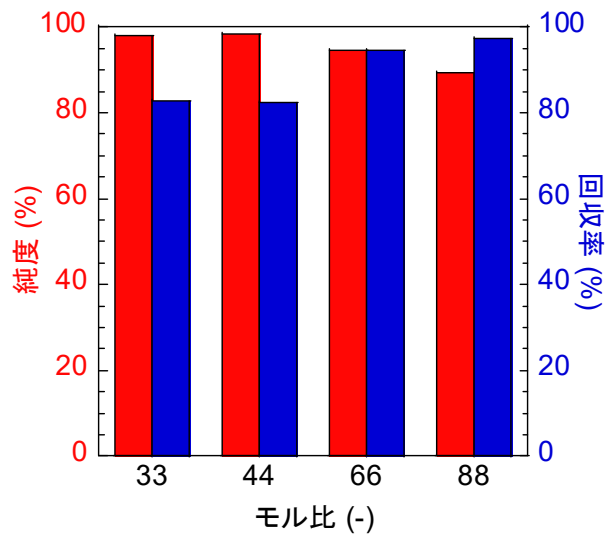


Fig. 4-7 モル比のCo純度と回収率への影響

4.3 NaOHを用いたNiの沈殿

【実験操作】

NaClOを用いたCo沈殿分離後の液相20 mLに水酸化ナトリウム (NaOH) を様々な液量で加え、攪拌した。攪拌後、遠心分離機により固液分離を行った。沈殿物は水で洗浄後に塩酸で溶解し、遠心分離した液相と共にICP-AESで金属濃度を測定した。Niの回収率は式 (4-3) を用いて算出した。

$$R = \frac{[\text{Ni}]_{\text{pre}} \times V_{\text{pre}}}{[\text{Ni}]_{\text{pre}} \times V_{\text{pre}} + [\text{Ni}]_{\text{sup}} \times V_{\text{sup}}} \quad (4-3)$$

$[\text{Ni}]_{\text{sup}}$ は上澄み液中のNi濃度 (mg/L) 、 V_{sup} は上澄み液の体積 (L) 、 $[\text{Ni}]_{\text{pre}}$ は沈殿物溶解液中のNi濃度 (mg/L) 、 V_{pre} は沈殿物溶解液の体積 (L) を示す。

【実験結果】

Fig. 4-8に純度と回収率に対するpHの影響を示す。純度について、各pHにおいて約80%程度と一定でありpHの影響はほとんど見られなかった。一方で、回収率についてはpH = 10以降で100%に達した。沈殿物の純度がpH = 10以降において一定であったのは、NaOH添加前の溶液に残存していたCoのほぼ全量がNiと共に共沈したためと考えられる。回収率に関しては100%に達しているため、溶液に残存するCoを減らすことで高純度のNiを回収率100%で回収が可能であると考えられる。そのため、NaClOを用いたCoの分離操作におけるCoの回収率向上が必要である。

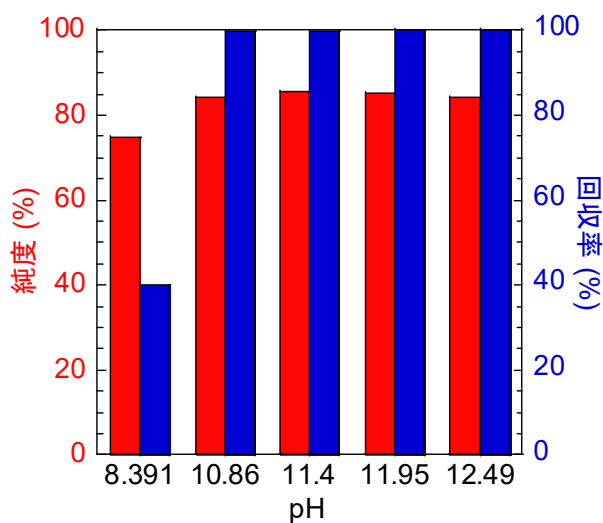


Fig. 4-8 Ni純度と回収率へのpHの影響

5. 結論と今後の展望

5.1 結論

【熱還元反応によるLiの分離回収】

熱還元反応により高純度の Li_2CO_3 が生成可能であることが示された。温度、加熱時間、モル比、雰囲気を変えることでLiの回収率に変化が見られた。そして、エネルギーコストの観点から、三元系正極材とグラファイトをモル比1で混合し、窒素雰囲気下で $800\text{ }^\circ\text{C}$ で1時間加熱するのが最適であると結論づけた。

【MDS TP220を用いた吸着法によるCo、Ni、Mnの分離回収】

バッチ吸着実験の結果から、 $\text{pH} = 2.5$ 付近でCoとNiのみを回収し、CoとNiのみを含む溶液を $\text{pH} = 1.5$ 付近に調整しNiのみを吸着することで、残渣からCoとNiの分離回収が可能であることが示された。カラム吸着実験においても、バッチ吸着実験と同様にNiとCoのみが吸着され、Mnの吸着は確認されなかった。このことから、カラム吸着実験においても、Mnの分離が可能であることが示された。

【 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いたMnの選択的沈殿】

熱還元反応によるLi回収後の残渣水溶液 (Ni, Co, Mn) にモル比3で $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加したとき、上澄み液中にMnが残存していた一方で、モル比4で添加したとき溶液中のMnは99.8%沈殿し、Mnの分離回収を達成することができたが、Coの共沈量も増加し、溶液中のCoの3%程度が沈殿した。そのため、溶液中のほぼ全量のMnを沈殿できたモル比4が最適であると結論付けた。

【NaClOを用いたCoの選択的沈殿】

Na₂S₂O₈を用いたMnの選択的沈殿後の溶液 (Co、Ni) にNaClOを添加することでCoを選択的に沈殿した。沈殿生成に対する温度、時間、モル比の影響を検討した。常温では沈殿生成が進まず、回収率は低くなったが、温度を上げることで回収率は80 %程度、純度は90 %程度まで向上した。モル比についてはモル比の増加に伴い回収率は100 %近くまで達したがNiの共沈により純度は低下した。

【NaOHを用いたNiの沈殿】

純度について、各pHにおいて80 %程度と一定でありpHの影響はほとんど見られなかった。一方で、回収率についてはpH = 10以降で100 %に達した。沈殿物の純度がpH = 10以降において一定であったのはNaOH添加前の溶液に残存していたCoのほぼ全量がNiと共に共沈したためと考えられる。回収率に関しては100 %に達しているため、溶液に残存するCoを減らすことで高純度のNiを高回収率で回収が可能であると考えられる。

5.2 今後の展望

NaClOを用いたCoの選択的沈殿において沈殿生成時の条件の見直しや沈殿物の洗浄操作の見直しを行うことでCo沈殿物の純度および回収率の向上が必要である。Co沈殿物の回収率の向上はその後のNaOHを用いたNiの沈殿生成におけるNiの高純度化に繋がる。

6. 参考文献

- [1] K. Horai, J. Shibata, N. Murayama, S. Koyanaka and M. Niinae, Recycling Technology for Lithium Ion Battery by Crushing and Classification, and Hydrometallurgical Process, *J. Inst. Met. Mater*, **78(7)**, 250-257 (2014)
- [2] 日野順三, "リチウムイオン電池のリサイクル" (2011)
- [3] 一般社団法人電池工業会 <http://www.baj.or.jp/knowledge/structure.html>
- [4] "2017 電池関連市場実態総調査 上巻", 富士経済グループ (2017)
- [5] 岡部徹, "レアメタルの環境・リサイクル技術の課題と展望", *Materia Japan*, **56(3)**, 157-160 (2017)
- [6] B. R. Conard, The role of hydrometallurgy in achieving sustainable development, *Hydrometallurgy*, **30**, 1-28 (1992)
- [7] J.Q. Xu, H.R. Thomas, R.W. Rancis, K.R. Lum, J.W. Wang, and B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources*, **177**, 512-527 (2008)
- [8] J. Li, G. Wang, Z. Xu, Environmentally – friendly oxygen – free roasting / wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and

graphite from spent LiCoO_2 / graphite lithium batteries, *J. Hazard. Mater.*, **302**, 97-104 (2016)

- [9] PRODUCT INFORMATION LEWATIT MonoPlus TP220, LANXESS (2011)
- [10] S. H. Joo, J. Kang, K. Woong, S. M. Shin, Production of Chemical Manganese Dioxide from Lithium Ion Battery Ternary Cathode Material by Selective Oxidative Precipitation of Manganese, *Materials Transactions*, **54**, 844 – 849 (2013)
- [11] S. Bhattacharjee, K. K. Gupta, S. Chakravarty, P. Thakur, G. Bhattacharyya, Separation of Iron, Nickel, and Cobalt from Sulphated Leach Liquor of Low Nickel Lateritic Oxide Ore, *Minerals Engineering.*, **39**, 413 - 429 (2004)
- [12] J. H. Huang, C. Kargl – Simard, M. Oliazadeh, A. M. Alfantazi, pH – Controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process, *Hydrometallurgy*, **75**, 77 – 90 (2004)

謝辞

本研究は公益財団法人JFE21世紀財団の研究助成をもとに行われた。ここに謝意を表します。