

リチウムイオン電池の高度リサイクル

研究課題番号

3K152013

研究代表者

本田技研工業株式会社 阿部 知和

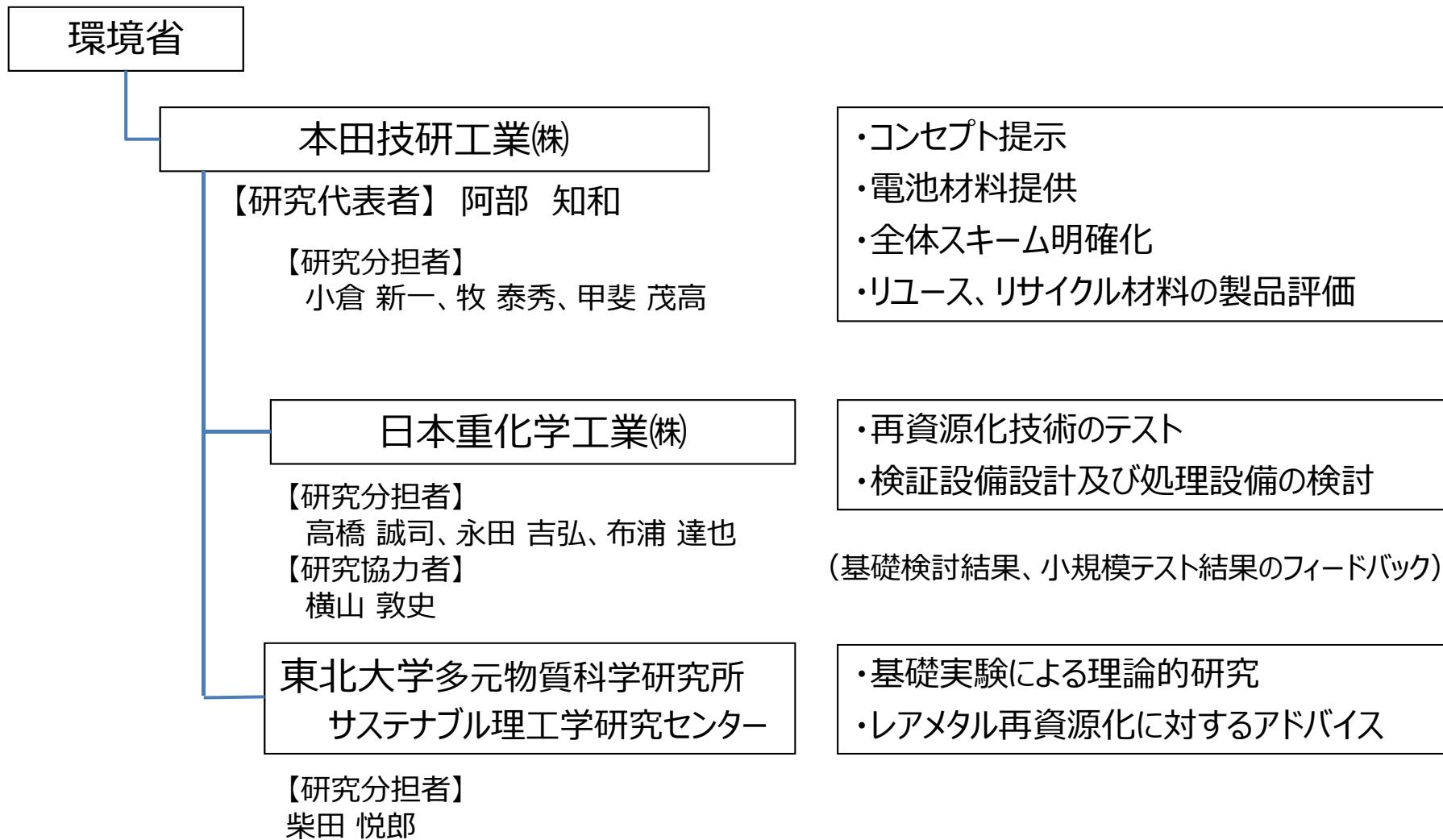
研究実施期間

平成27年5月29日～平成29年3月31日

累積予算額

62,373千円

2015年度の環境研究総合推進費（2015年度～2016年度の2年間）

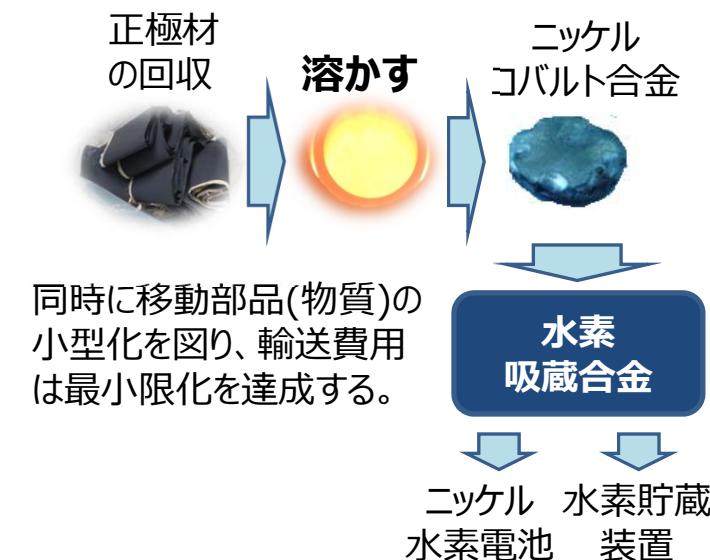


本研究では、リチウムイオン電池を焼却せずに素材回収し分離精製等の処理なく水素吸蔵合金に適用します。処理コストの低減を図り、今まで困難であった資源の活用を可能とします。

リチウムイオン電池の高度リサイクルによる社会インフラ構築で環境政策に貢献したい

【特徴1】

高付加価値製品へリサイクル

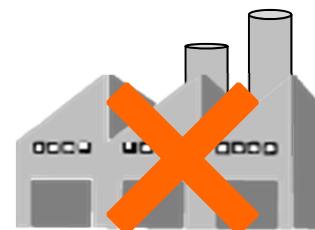


【特徴2】

コンパクトな設備施設を

各地区に複数配置

大型施設、設備は不要



【特徴3】

焼却処理を行わず

資源を回収
部品もリユース



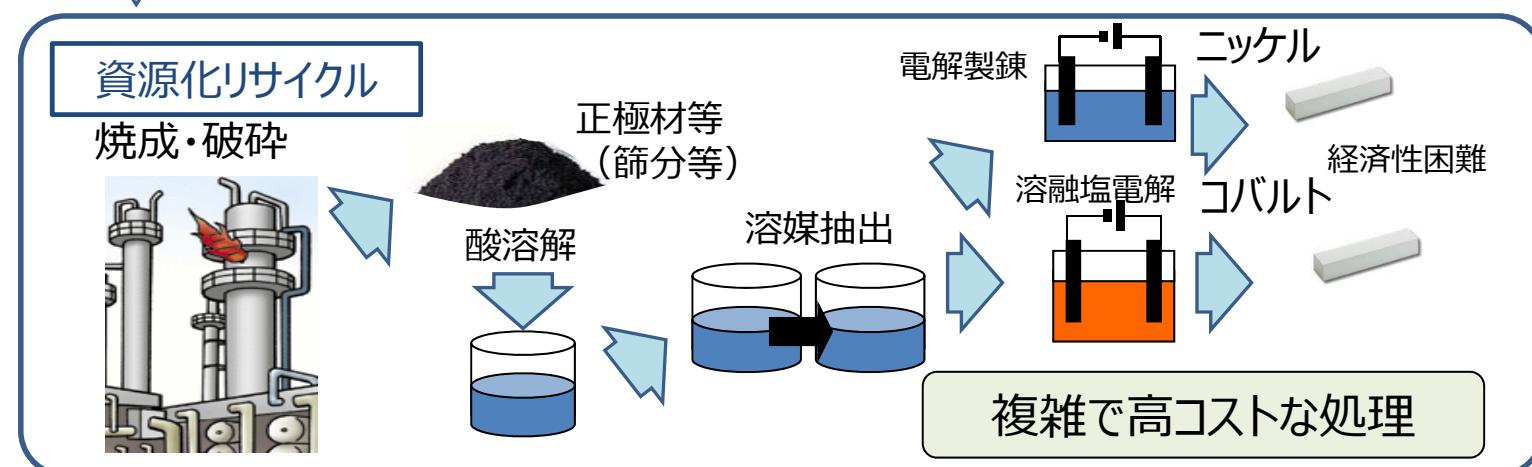
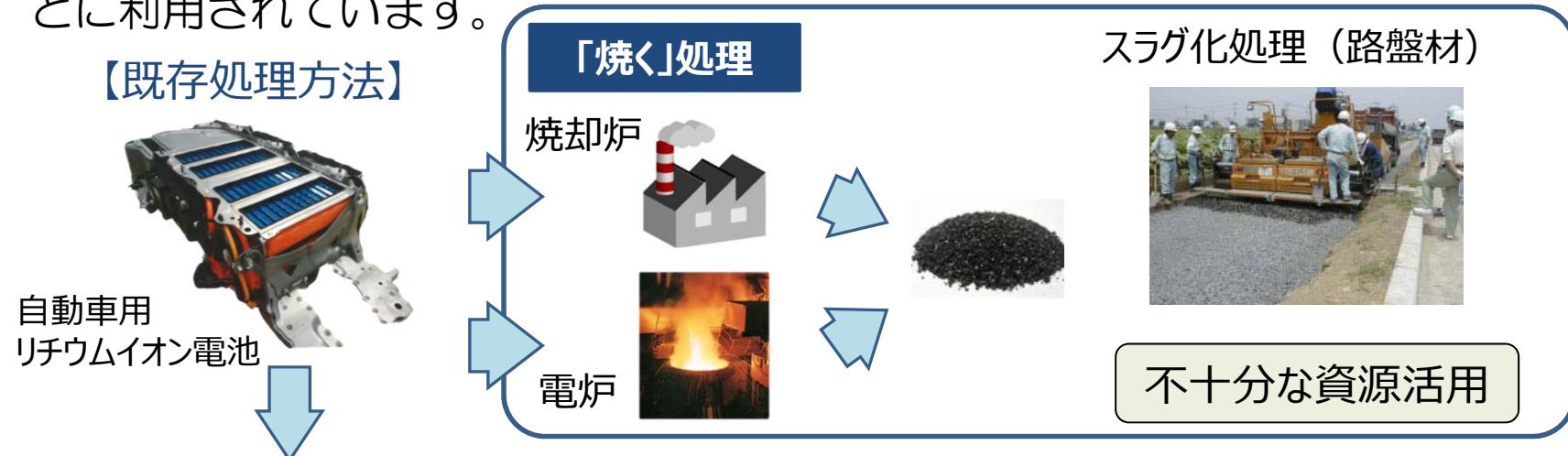
ポイント

- ・回収資源を有効活用ができる製品に展開
- ・目的の資源（素材）を回収するため焼却しない処理方法を選択

リチウムイオン電池処理の現状

リチウムイオン電池は、電解液に有機溶媒と腐食性物質が発生する電解質を含むので焼却処理されています。電池に含まれる資源を活用するためには煩雑で高価な分離精製処理が必要ですが、経済的に困難なため焼却、スラグ化され路盤材などに利用されています。

【既存処理方法】



ポイント

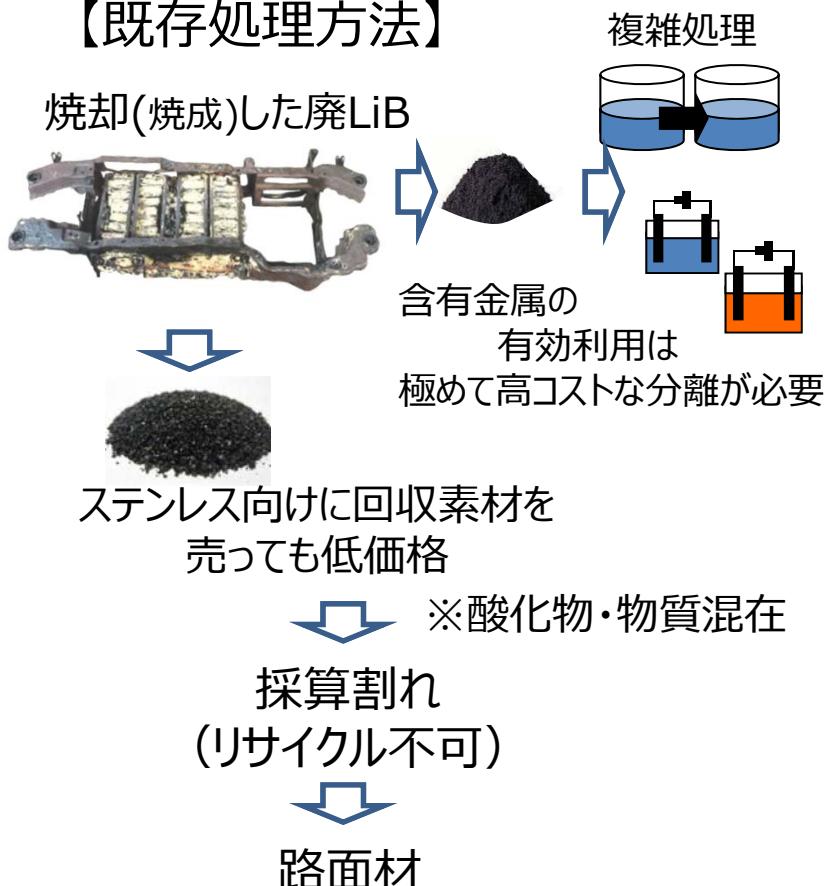
- 利用できる製品への資源化費用が高く、路盤材等になっている

高度リサイクル研究（社会インフラ構築）の有効性



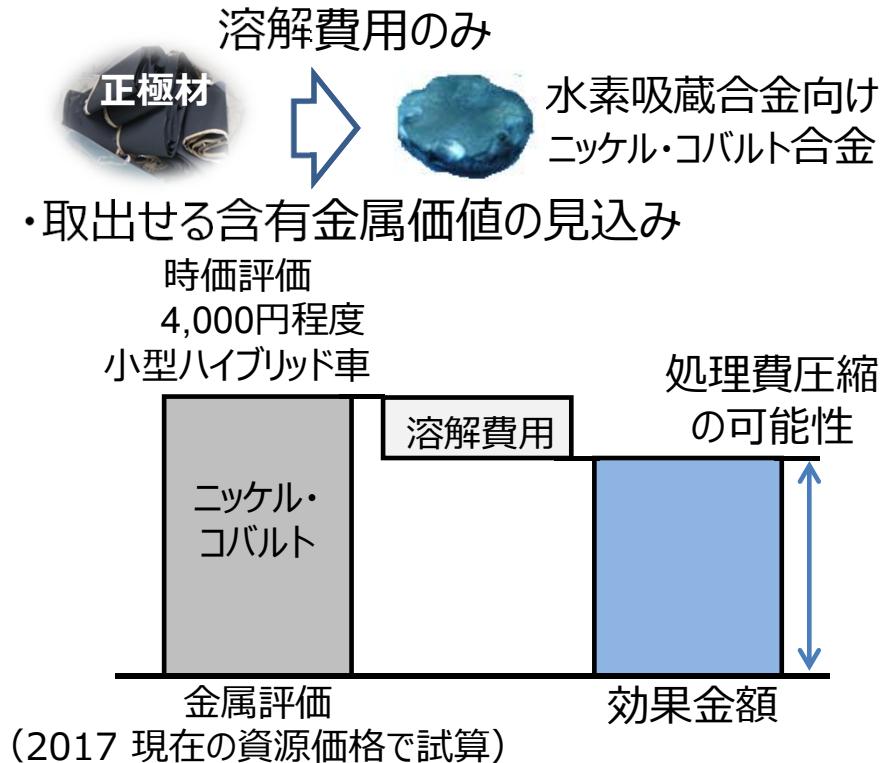
本研究では、正極材を焼却することなく回収します。また分離精製せずに再熔解のみで活用できる水素吸蔵合金に再資源化し、費用の低減と資源の活用を可能とします。

【既存処理方法】



【本テーマ：解決策】

Ni,Coを分離せずに、再資源化が可能

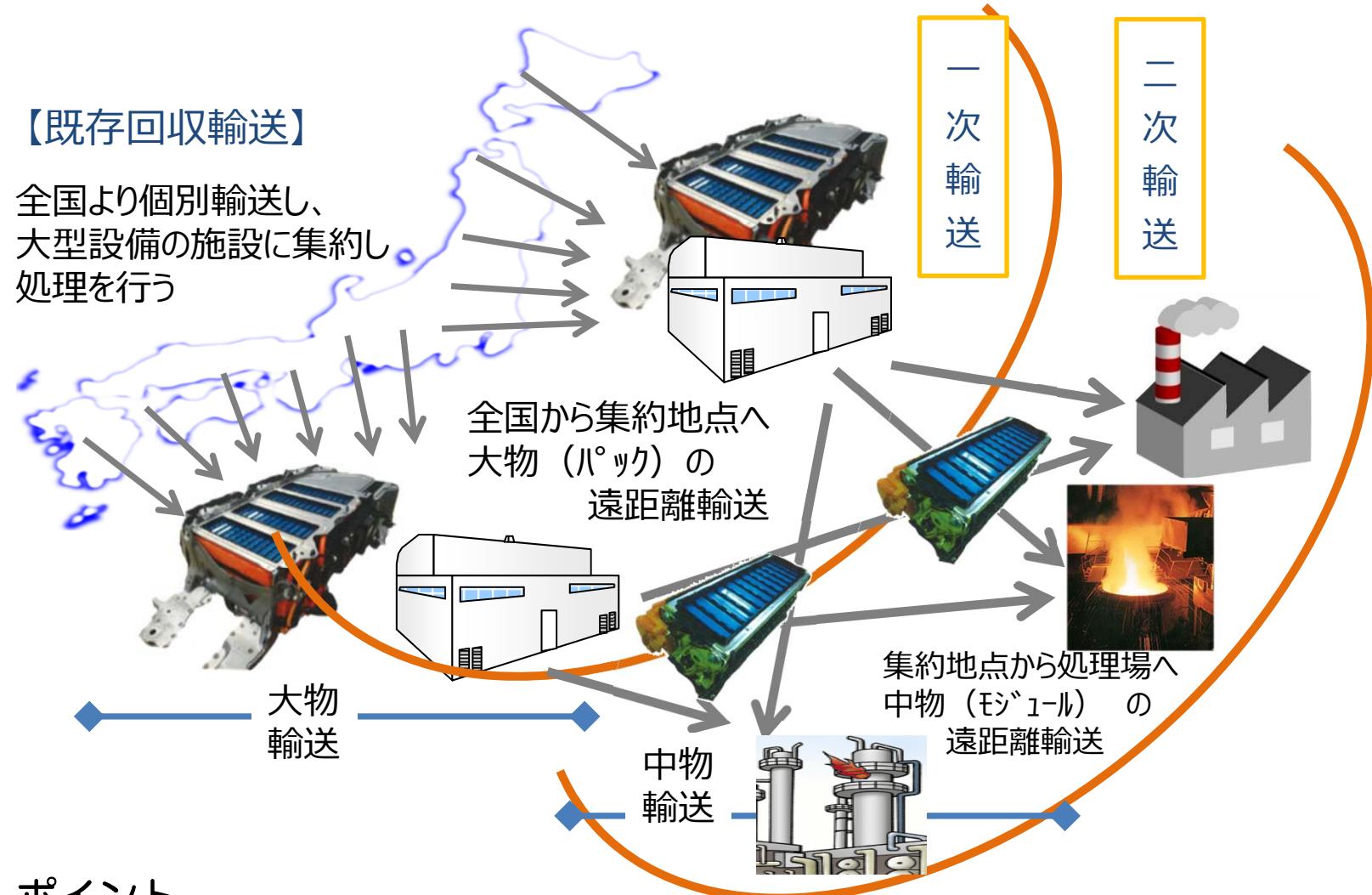


ポイント

- 利用できなかった資源（0円）を、高付加価値に利用可能となる

リチウムイオン電池 処理輸送の現状

自動車用のリチウムイオン電池は大重量物であり、焼却出来る施設も限られるため、輸送費の負担が大きくなります。



ポイント

- LiBは大きく重いため、処理施設への輸送に大きな物流費が発生する

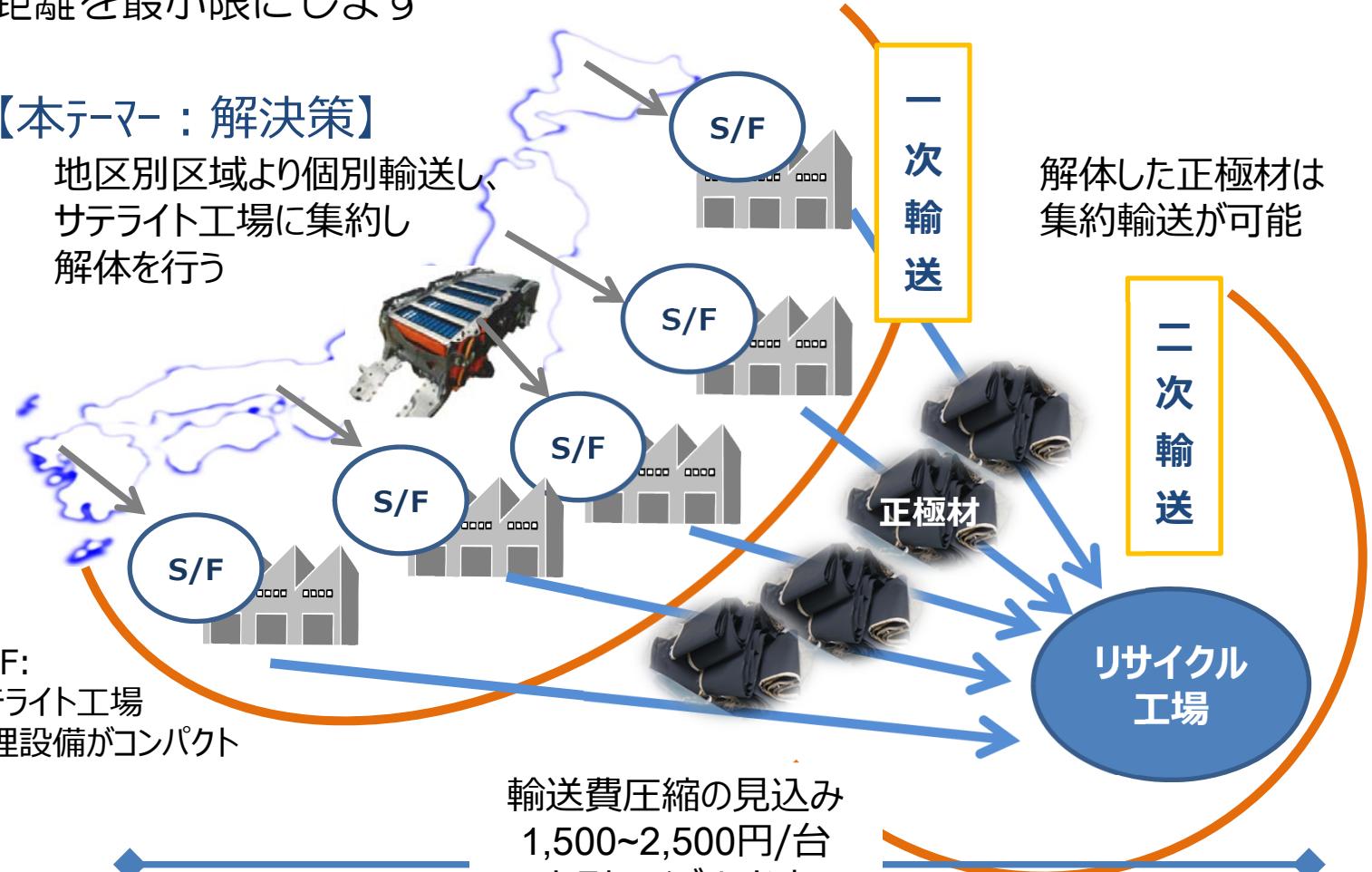
高度リサイクル研究（社会インフラ構築）の有効性

本研究の処理では、焼却が無いため設備のコンパクト化が図られます。このため環境事業者の参入が容易となります。複数のサテライト施設を設置し電池の輸送距離を最小限にします

【本テーマ：解決策】

地区別区域より個別輸送し、
サテライト工場に集約し
解体を行う

※S/F:
サテライト工場
処理設備がコンパクト



ポイント

- 大きな電池パックの輸送距離を短縮、高付加価値な材料に圧縮輸送

開発の効果 (高度リサイクルによる処理費改善の見込み)



今後、使用済みリチウムイオン電池の発生量が多くなると予想されます。
本研究では輸送を含めた処理費用を約半額に削減する効果が期待されます。

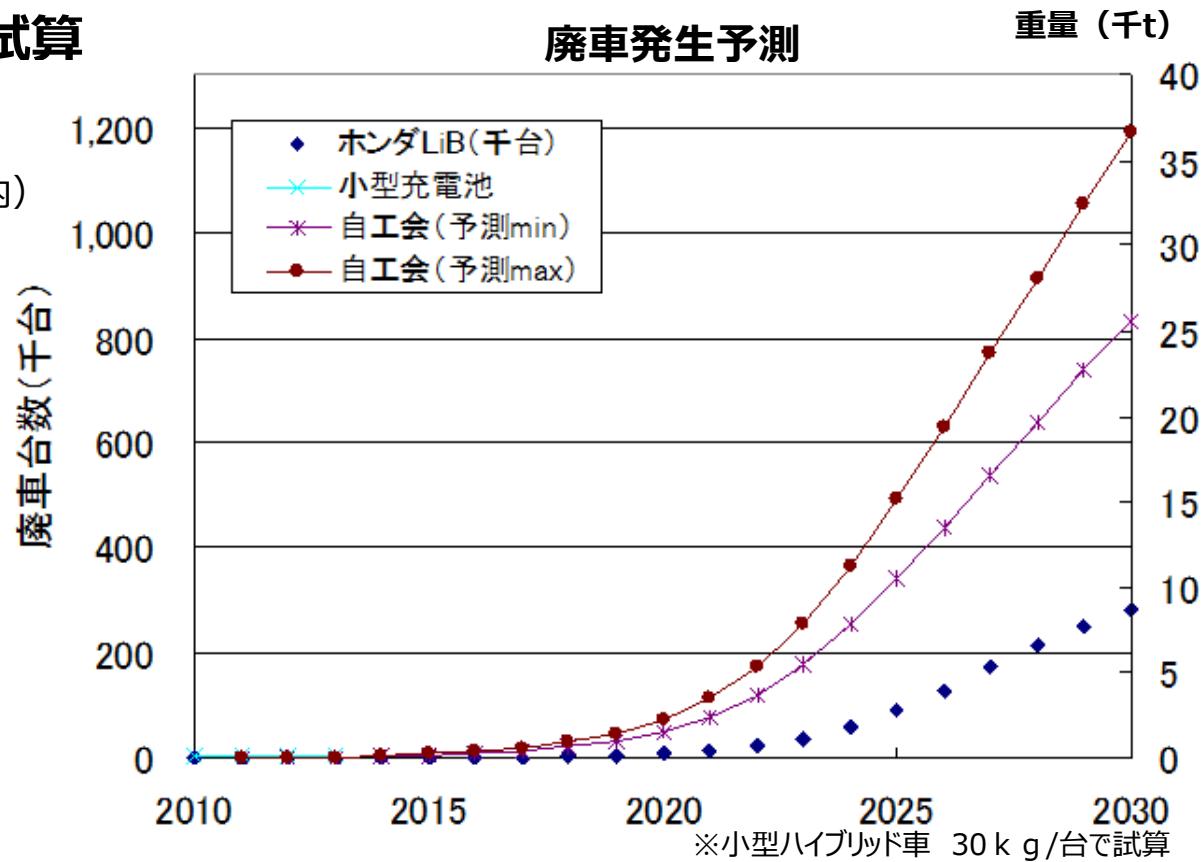
発生廃車に対する効果試算

(2030年)
発生予測: 80万台 (国内)
(ホンダ 30万台)

↓
回収率20%
(現状Ni-MH回収率)

↓
約16万台
(2030年の回収予測数)

↓
**約10～15億円/年の
処理費削減見込**
(2030年自工会予測の場合)



注意 : ① 小型充電池はJBRC年次報告での自主回収実績
② 自工会予測はNi-MHを含む次世代自動車

現在の処理費用 約 1～1.5万円/台を半額に削減

(2017年現在の小型ハイブリッド車で試算)

高度リサイクル研究（社会インフラ構築）の必要性



本研究は自動車の燃費低減に必要な電動化で課題となる電池処理費用の低減を図ります。また、今まで活用されていなかった資源の有効利用を可能とします。処理される電池の近距離輸送化による CO_2 排出削減も期待されます。

<リチウムイオン電池高度リサイクルによる効果>

・**処理費用の低減で、低燃費車へのLiB搭載自由度が向上**

高性能なリチウムイオン電池の活用による電動化支援で CO_2 排出削減を図る足かせとなっている廃棄費用を軽減。

・**資源の有効利用を促進**

高コストな再資源化（分離抽出）費用をかけなければ利用できなかった資源を分離することなく利用可能とする。

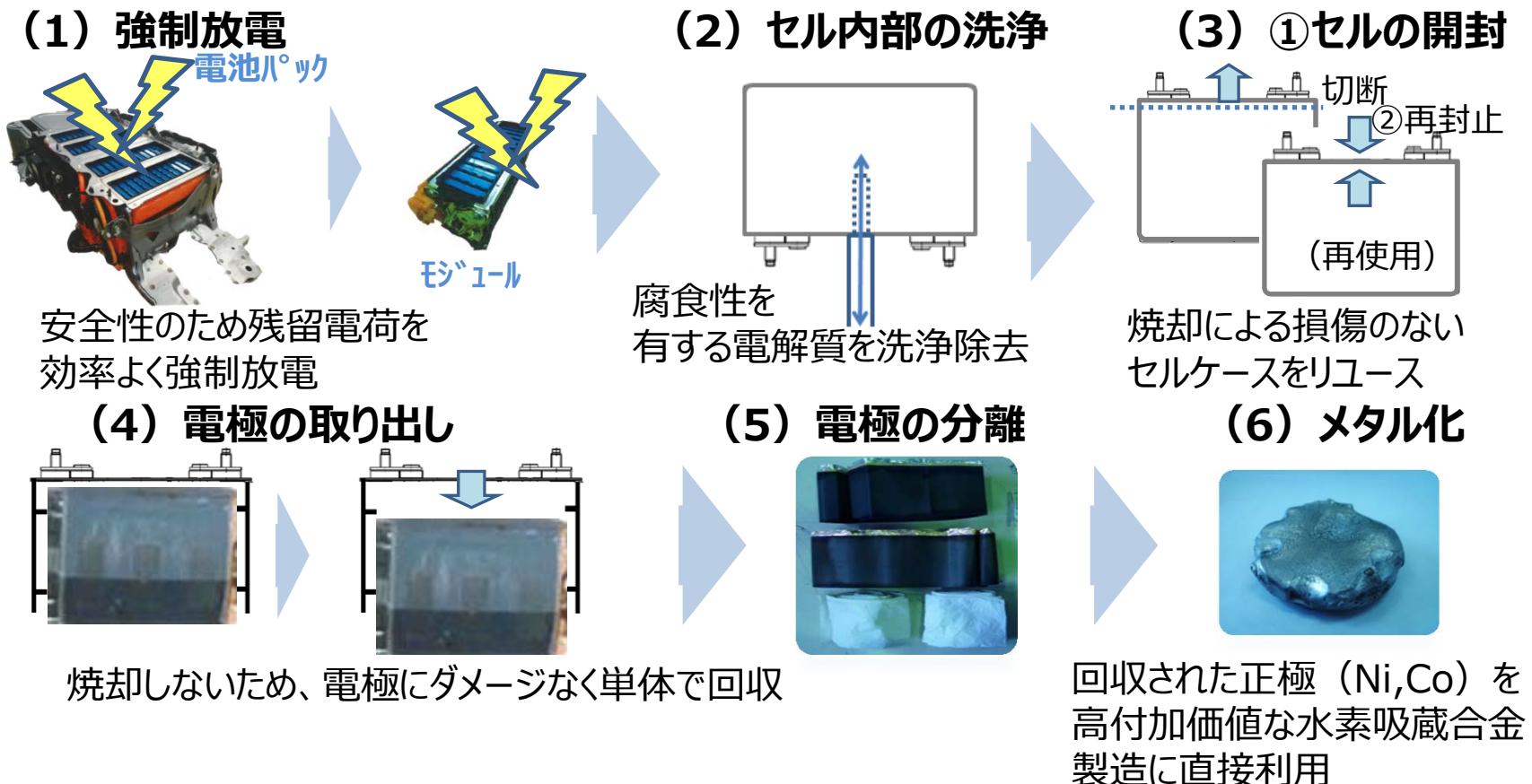
・**焼却しないリサイクルで環境負荷低減**

焼却しないため、排ガス処理など高額な処理設備を必要とせず環境事業者の参入を容易にする。

設備のコンパクト化でサテライト処理工場の設置を容易にし、近距離輸送化によるコスト低減と、 CO_2 排出削減を可能とする。

本研究のプロセス紹介

リチウムイオン電池の正極を水素吸蔵合金に再資源化するには不純物の混入を避ける必要があり、電極を精度よく分解し単体で回収します。このプロセスには残留電荷を強制放電したり、電解質を除去する工程も必要となります。



ポイント

- 正極材を水素吸蔵合金の原材料に再資源化するプロセスの提案

2年間の取組みで、達成した下記の事項について以下報告致します。

1) 大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

- ①製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件
- ②セル内洗浄条件と残留する電解質の関係
 - ・処理時の作業環境に対応が必要な電解質の濃度
 - ・正極材のメタル化工程で対応が必要な電解質の濃度

2) リサイクル材の高収率な回収

3) セルケース等の構成部品リユース

本研究による主な成果（2年間）



2年間の取組みで、達成した下記の事項について報告致します。

1) 大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

- ①製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件
- ②セル内洗浄条件と残留する電解質の関係
 - ・処理時の作業環境に対応が必要な電解質の濃度
 - ・正極材のメタル化工程で対応が必要な電解質の濃度

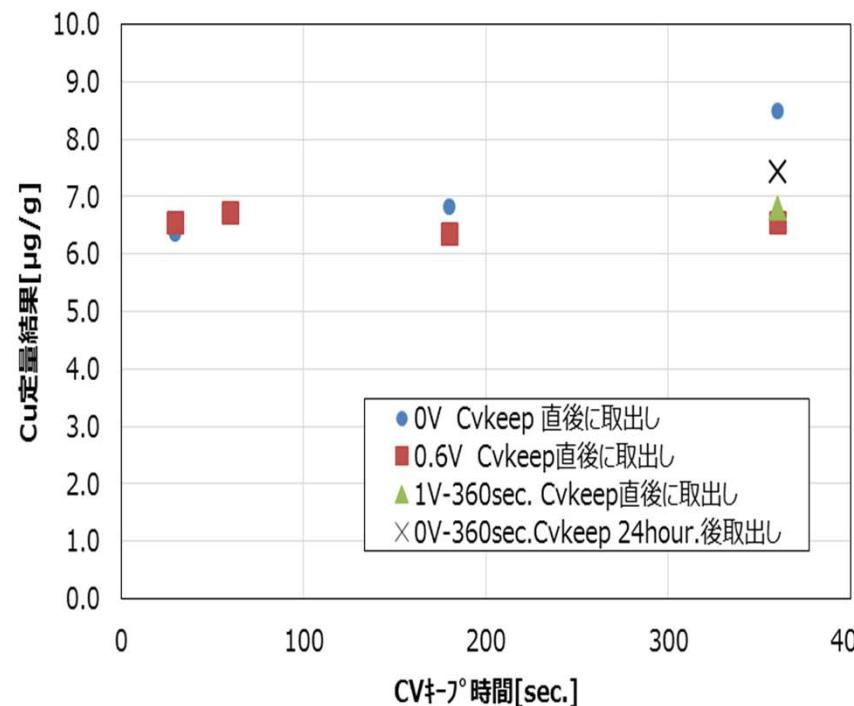
2) リサイクル材の高収率なメタル回収

3) セルケース等の構成部品リユース

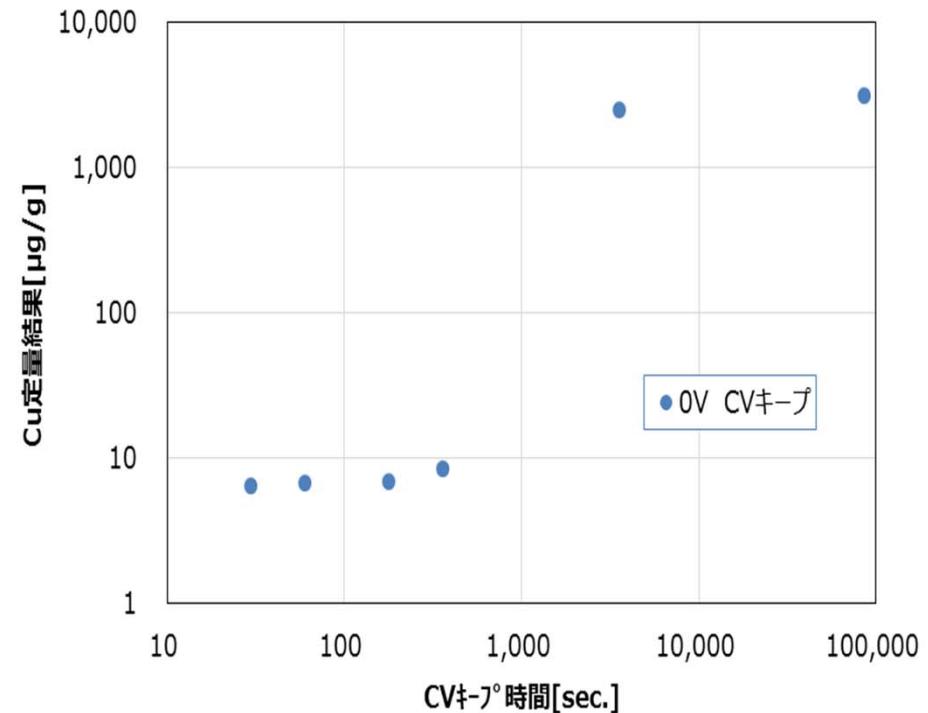
安全に作業するための放電条件の検討 Cuコンタミ量の把握

リチウムイオン電池は0.6V以下で負極の銅が溶出し、水素吸蔵合金の原料となる正極を汚染する恐れがあります。短時間であれば、0Vでも銅濃度が上昇しないことが確認できたため、今後の処理プロセス開発に適用します。

放電電圧による電極中のCu分析結果



0V放電における電極中のCu分析結果

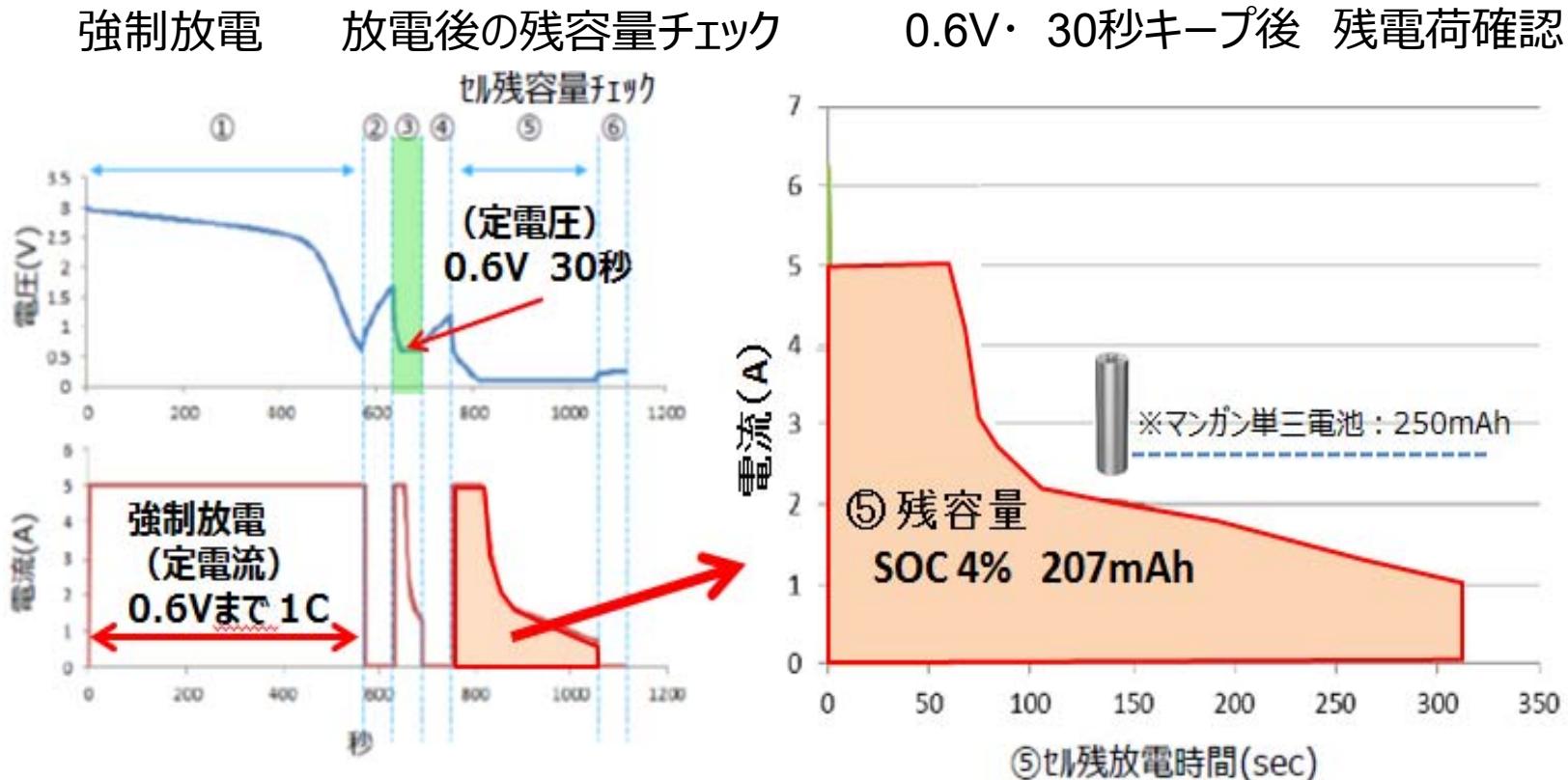


ポイント

- ・銅溶出電圧以下の0Vでも、正極が汚染影響を受けない時間条件がある

安全に作業するための放電条件の検討

正極を取り出すためには強制放電が必要です。
放電条件と残留電荷の関係を確認し、考慮すべき電荷のレベルを検証しました。
小型ハイブリッド車用では、単三マンガン電池程度の電荷でした。



ポイント

- 強制放電後に電圧が回復するため、残留電荷に配慮が必要

本研究による主な成果（2年間）



2年間の取組みで、達成した下記の事項について報告致します。

1) 大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

- ① 製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件
- ② セル内洗浄条件と残留する電解質の関係
 - ・処理時の**作業環境**に対応が必要な電解質の濃度
 - ・正極材の**メタル化工程**で対応が必要な電解質の濃度

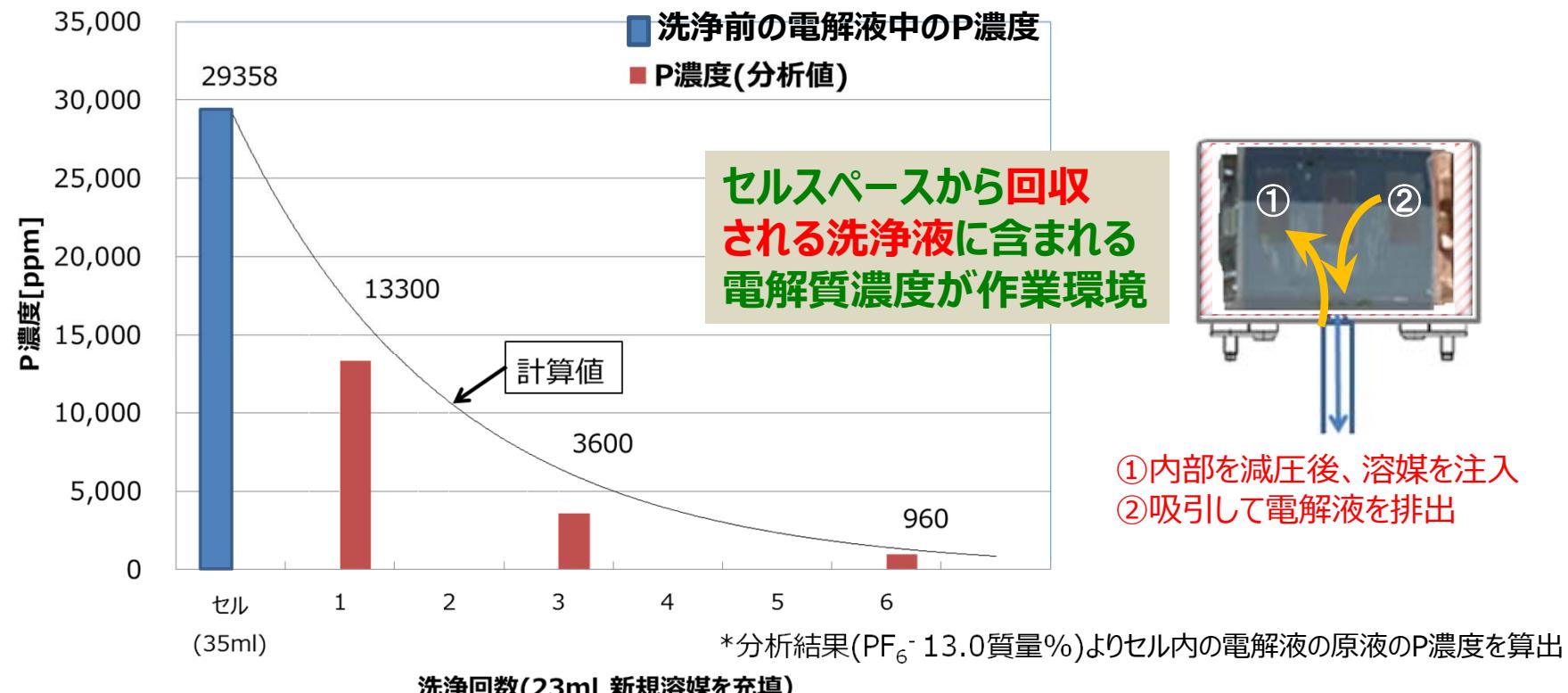
2) リサイクル材の高収率な回収

3) セルケース等の構成部品リユース

セル内洗浄条件の検討 ①作業環境で考慮すべき電解質濃度



開封作業では、セルケース内に残留する電解液が解放されます。洗浄回数と電解液濃度の関係を検証しました。本研究手法で電解質濃度を低減出来ることが確認でき、大量処理設備を開発するための指針を得られました。



ポイント

- ・圧力開放弁から洗浄溶媒を注入排出することでセル内を洗浄ができる

セル内洗浄条件の検討 ②メタル化工程で考慮すべき電解質の残留



電解質の残留状況により、溶解時に炉への腐食などが考えられます。セル内の洗浄で正極の電解質濃度が低減できることが確認されました。しかし、十分に洗浄しても電解質を完全には除去できないことも確認されました。

洗浄後の正極中に残留する電解質量の把握

正極中の電解質濃度をP濃度で評価

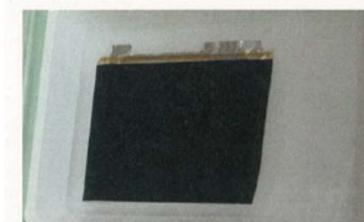
条件	P濃度 ($\mu\text{g/g}$)
洗浄無し	3,800
セル内3回洗浄	1,200
1min×2回	280
1min+20hour	200

洗浄は、切り出したシート状の正極を50mlのDMC中に浸漬

Φ16 サンプリング 2カ所



バラした正極を1枚で洗浄



(バット中で洗浄)

ポイント

- 正極材の再熔解工程では、電解質の濃度を考慮したプロセスを展開

1) 大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

- ①製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件
- ②セル内洗浄条件と残留する電解質の関係
 - ・処理時の作業環境に対応が必要な電解質の濃度
 - ・正極材のメタル化工程で対応が必要な電解質の濃度

2) リサイクル材の高収率な回収

3) セルケース等の構成部品リユース

正極材からNiCo合金の製造に関する熱力学的検討と溶融技術の開発

東
北
大

正極材のアルミニウムを還元剤として活物質からNiCo合金を製造する技術を検討しました。合金製造の際に副生するアルミナ (Al_2O_3) を溶融スラグ状態にするために必要なフランクスの種類と、その量を状態図ならびに熱力学平衡計算により検討しました。

フランクスの選定 電極AIによるテルミット反応（活物質の還元）



熱力学平衡計算（スラグ-溶融金属）

ソフトウェア：FactSage 7.0 (Input: 0.0123mol NiO, 0.0246mol Co_2O_3 , 0.0123mol MnO_2)

0.0830mol Al (Al電極) 0.0633mol CaO (フランクス)

Temp.: 1500 °C

表 正極溶解の熱力学平衡計算結果 (mass%)
(正極/CaO, 1500 °C, $P_{\text{O}_2} = 8.00 \times 10^{-20}$ atm)

※スラグ中の Li_2O は熱力学データの不備のため削除

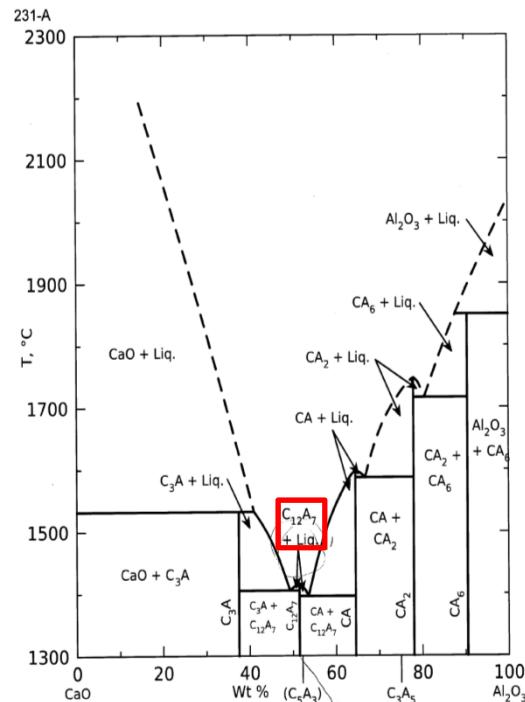


図 CaO- Al_2O_3 状態図

Molten Slag	0.100 (mol)	Al_2O_3	CaO	CoO	NiO	MnO	Mn_2O_3
		51.5	48.5	2.95×10^{-5}	9.87×10^{-8}	5.96×10^{-3}	2.80×10^{-7}
Molten Alloy	8.30×10^{-2} (mol)	Co	Al	Mn	Ni	O	Ca
		63.8	5.46	14.9	15.9	1.13×10^{-10}	4.93×10^{-3}

Ni-Co溶融合金の回収が可能 (CaO- Al_2O_3 スラグの生成)

正極材からNiCo合金の製造に関する熱力学的検討と溶融技術の開発

東
北
大

フランクスとして生石灰 (CaO) を選定し、小型電気炉で正極材からNiCo合金の製造実験を実施。活物質がアルミニウムで還元され、スラグ ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) とともにNiCo合金の生成が確認されました。

小型電気炉による溶融実験 電極Alによるテルミット反応（活物質の還元）

LIB 正極試料



破碎
処理



磁選物	磁選回収物 (凝集合金) 1.88 g	磁選回収物 (分散合金) 1.77 g
非磁選物	非磁選物 (未反応物) 2.42 g	非磁選物 (溶融スラグ) 5.86 g

図 小型電気炉による溶融合金（凝集）の組成 (mass%)

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Ca
Molten Alloy	n.d.	17.18	66.64	16.48	0.28	n.d.

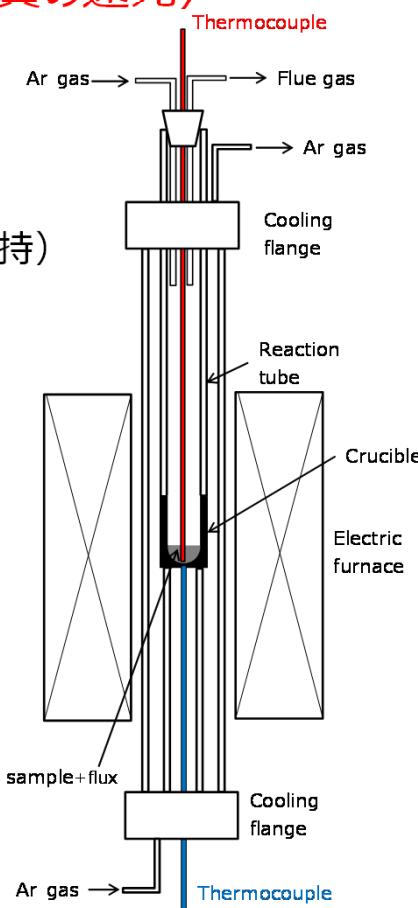


図 小型縦型電気管状炉の概略図

小型電気炉によりNi-Co溶融合金を回収 → 誘導加熱炉を用いたスケールアップ試験へ

正極材からNiCo合金の製造に関する熱力学的検討と溶融技術の開発



東北大学での基礎検討結果を踏まえ、誘導加熱炉を用いたスケールアップ試験を実施。
回収した正極からNiCoMn合金を高収率で回収出来ました。

回収率 ‘16年実施時 Ni 64% Co 65% ⇨ 今年度実施：Ni 99.7% Co 91.3%

正極材100gに対して、フラックスとしてCaOを35.4g 添加して高周波溶解炉にて溶解

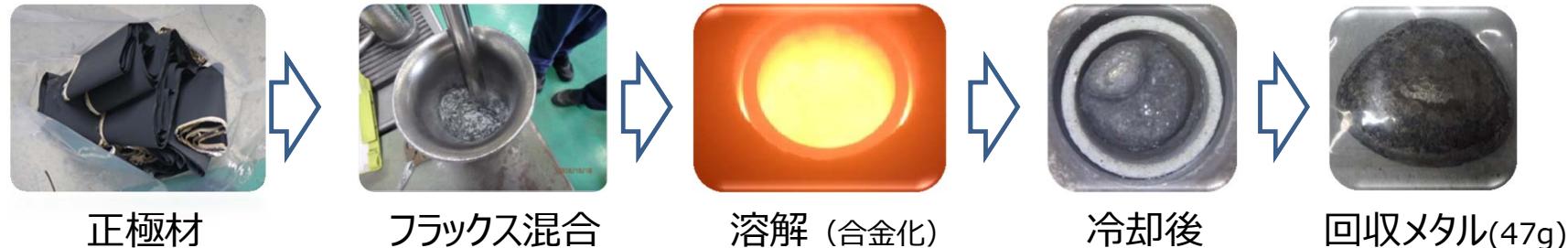


表 正極材の成分分析値および100g当たりの物質量

	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	P	O	Total
①	4.57	6.56	28.49	6.35	22.38	5.77	0.23	25.65	100.0

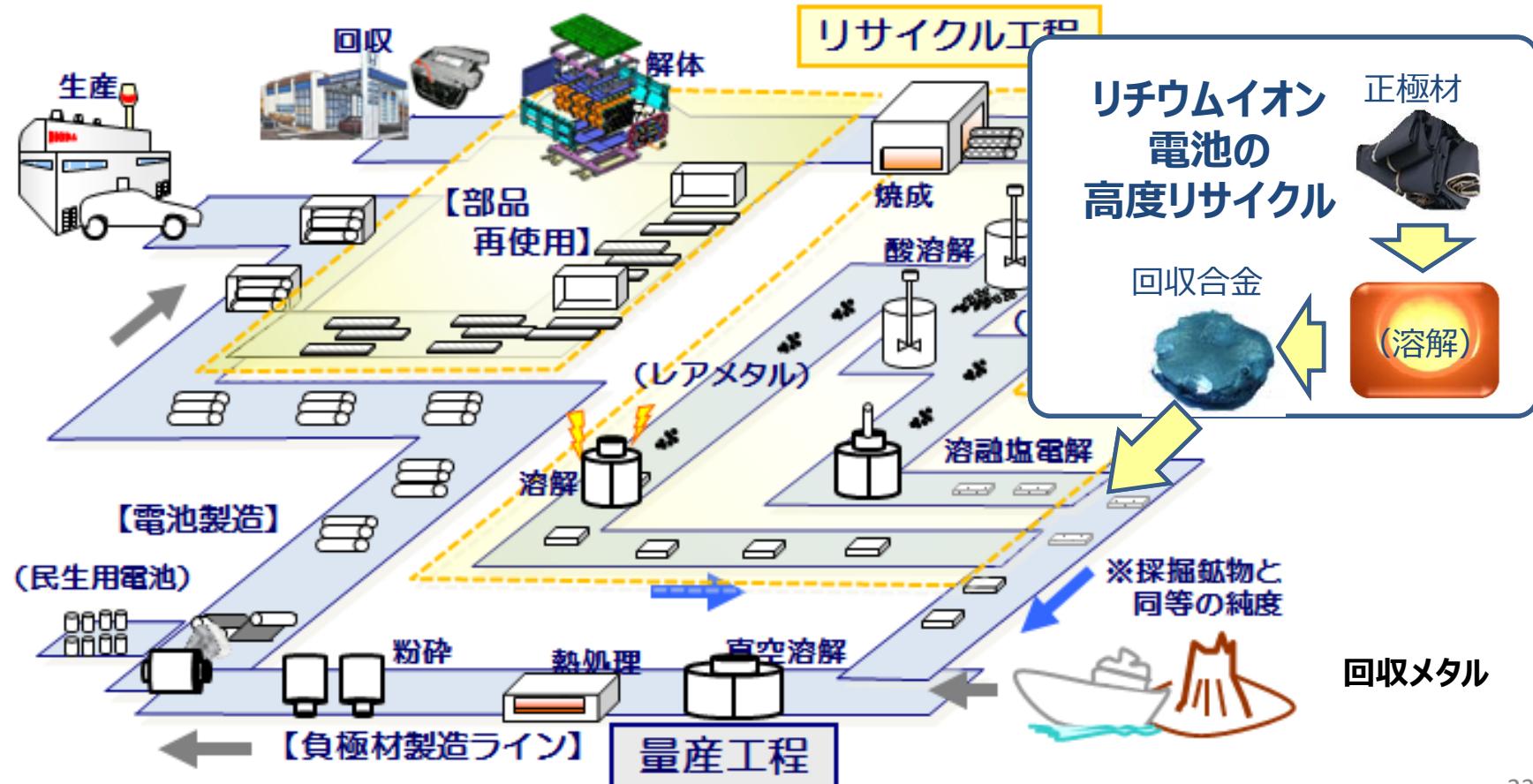
表 回収サンプルの分析値、および換算した物質量

	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	Mg	Ca	[Wt%]
②	0.04	13.92	55.35	12.81	14.82	0.55	0.03	0.20	[Wt%]
③	-	6.54	26.0	6.02	6.96	-	-	-	[g]
③/①	-	99.7	91.3	94.8	31				[回収率 %]

正極材から再製造したNiCo合金を水素吸蔵合金の原料としての活用

回収した正極材を元素毎に分離せず水素吸蔵合金の製造に使用します。
現在、本田技研工業と日本重化学工業で実施しているニッケル水素電池リサイクル工程に投入することができます。

ニッケル水素電池のニアアース・リサイクル 稼働開始:2012年4月



1) 大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

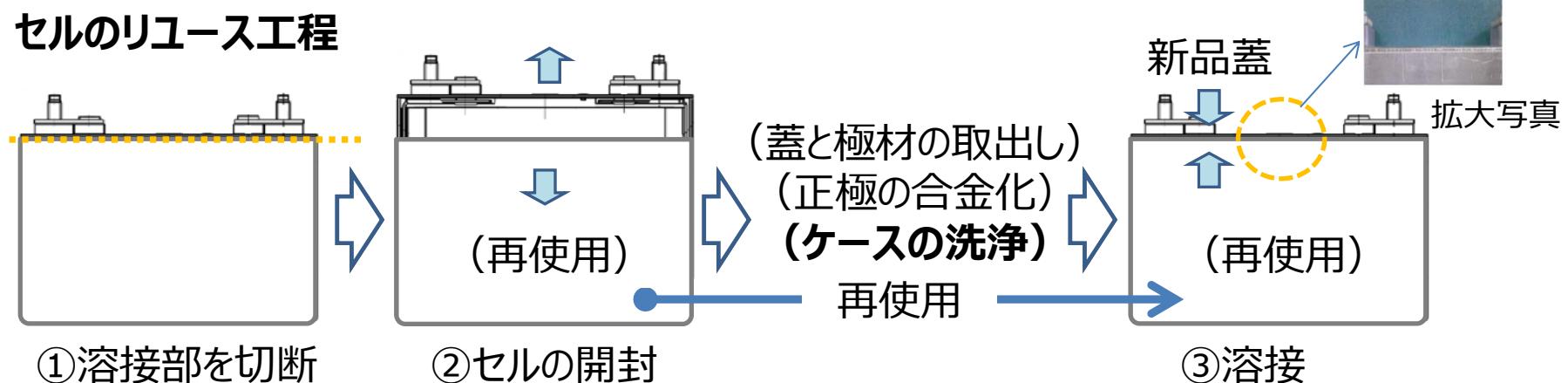
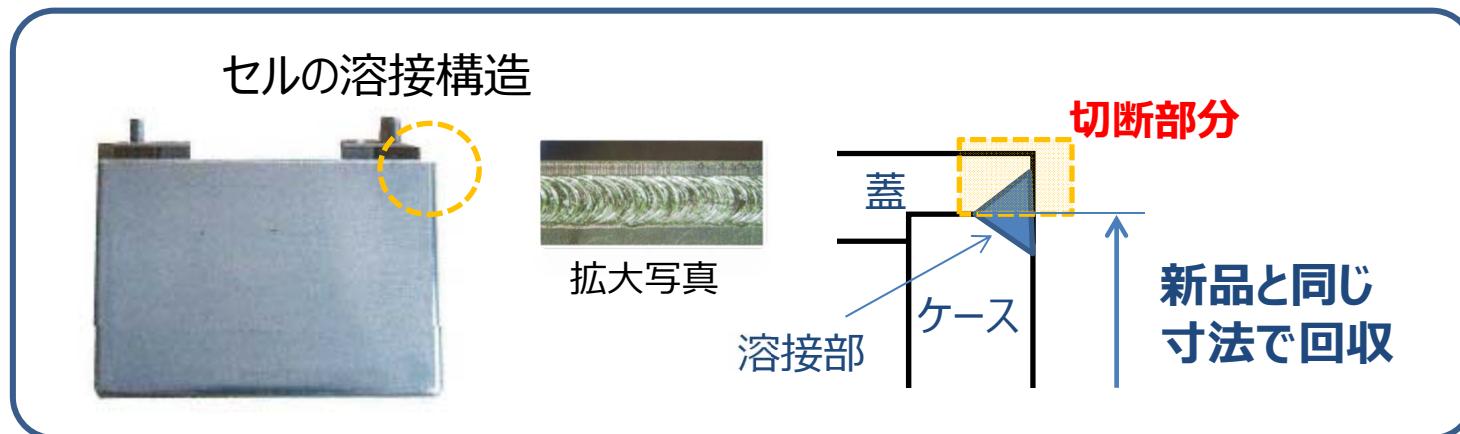
- ① 製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件
- ② セル内洗浄条件と残留する電解質の関係
 - ・処理時の作業環境に対応が必要な電解質の濃度
 - ・正極材のメタル化工程で対応が必要な電解質の濃度

2) リサイクル材の高収率な回収

3) セルケース等の構成部品リユース

セルケースのリユースの可能性

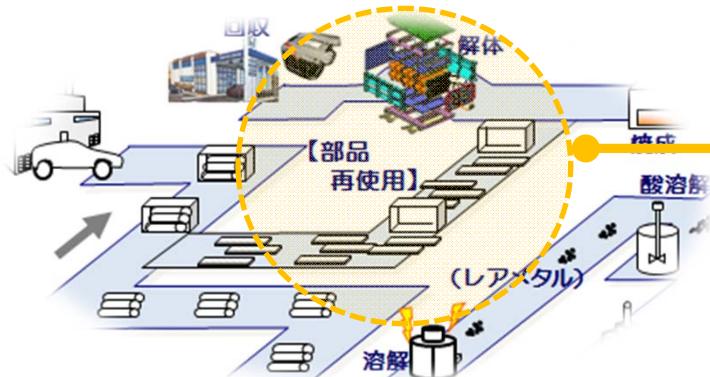
溶接部を切断・開封したセルケースを、同寸法でリユースが可能か検証しました。リークテストの結果、再溶接可能なことが確かめられリユースの可能性が確かめられました。



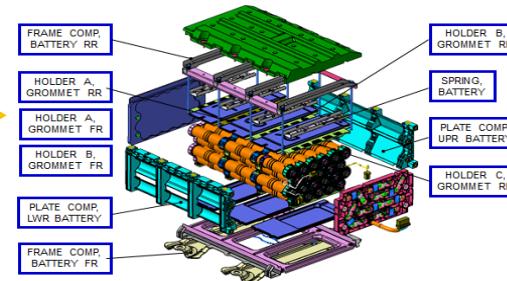
構成部品のリユース

電池のその他構成部品のリユースは補修用ニッケル水素電池で既に実践しています。
リチウムイオン電池でも同様に出来る可能性があると考えられます。

ニッケル水素電池のリアアース・リサイクル



構成部品**17部品**の内、**10部品**を再使用

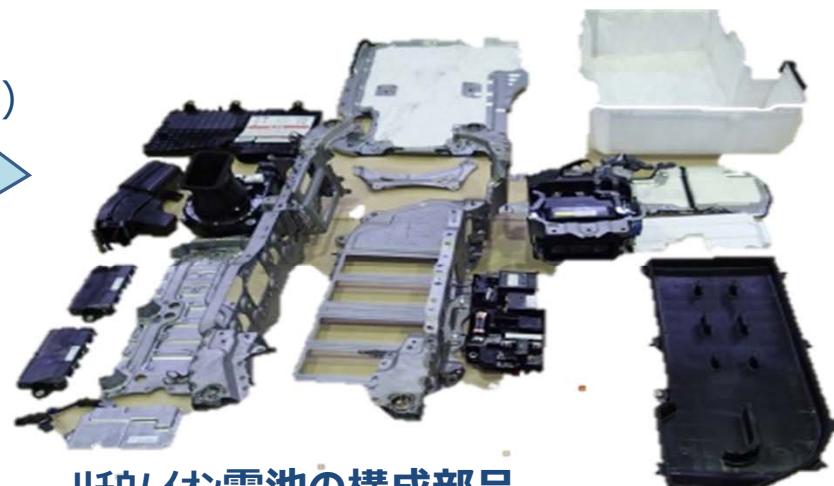


リチウムイオン電池



(解体)

(複雑な機構故に、多い部品構成)



リチウムイオン電池の構成部品

2年間の基礎調査により、
焼却せず電極を取り出せる可能性を見いだせた。
これから得られる、正極を直接水素吸蔵合金の製造に利用することで
現状の**リサイクル費用低減**を目指す。

来年度以降

- 小規模実証スケールでの、**本リサイクル手法の検討を継続する。**
- 回収材の適用先として、**水素貯蔵用途等、利用先拡大**にも取り組む。