

令和6年度環境省委託業務

令和6年度国内資源循環体制構築に向けた再エネ
関連製品及びベース素材の全体最適化実証事業
(膜技術による廃リチウム蓄電池からの
省CO₂型リチウム回収技術実証事業)
委託業務

成果報告書

令和7年3月

東レ株式会社

要約

1. 目的

廃リチウム蓄電池（LIB）から高純度のリチウムを高回収率かつ低環境負荷、省 CO₂ で回収できる技術を創出する。

2. 実証事業内容

本事業では、1. 記載の目的に対して以下を実施した。

(1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発

強酸条件（pH1 近傍）下での耐久性を有し、1価イオン（リチウムイオン）と多価イオン（コバルトイオン、ニッケルイオン、マンガンイオン等）を高選択で分離可能なナノ濾過膜（NF 膜）のスケールアップ、性能向上技術を創出する。

(2) 膜プロセスの開発

(1) の NF 膜を用い、廃 LIB 由来の酸浸出液から、高効率でリチウムイオンと多価イオンを分離するプロセスを構築する。

また、従来技術の多価イオンを分離する工程よりも前に、膜プロセスでリチウムを分離する工程を導入することで、高純度のリチウム化合物を高回収率でかつ低環境負荷、CO₂ 排出量を少なく回収することができることを実証する。

3. 実証事業結果

令和 6 年度の事業において、以下の検討結果を得た。

(1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発

- ・選択性（リチウムイオン透過率／多価イオン透過率）が 60 の耐酸・高選択 NF 膜の製膜をベンチ製膜からパイロット製膜にスケールアップした。また 4 インチのエレメントを試作し、分離特性が発現することを確認した。
- ・選択性向上手段の探索とベンチスケールでの検討を行い、ベンチでの連続製膜にて、選択性 80 以上とできる条件を抽出した。また選択性 80 の 2.5 インチ径サイズの小型エレメントを作製し、目標の分離特性が発現することを確認した。

(2) 膜プロセスの開発、実証

- ・本事業における膜プロセスを想定して作製された複数の制御機構を有するベンチ装置を用いて廃 LIB 由来の酸浸出液の模擬液、実液のそれぞれを処理し、昨年度のラボ装置と同等の高純度のリチウム溶液を高回収率で得る事を確認した。
- ・上記プロセスのスケールアップのため、膜プロセスのパイロット装置の製作を開始した。
- ・酸浸出液の実液の膜処理時に発生する沈殿の組成を分析し、酸浸出液の組成において析出しやすい元素を特定した。

- ・膜プロセス装置に付帯させるリチウムイオンの検出方法について電極法を検証した結果、他の手法に比べ測定時間が短く、かつ、サイズが小さい事、実液での測定精度も改良の余地はあるが実用可能なレベルと判断し、本手法を採用した。
- ・廃 LIB 由来の酸浸出液を膜処理した液から回収した炭酸 Li（以下、リサイクル品）と、純度 99.5%以上の市販炭酸 Li（以下、市販品（Control））のそれぞれから正極材を合成した。これら正極材から単層セルを作製し、サイクル試験および保存安定性試験を実施した結果、リサイクル品は市販品（Control）と同等の性能を有していることを確認し、膜処理により回収した炭酸 Li のリサイクル可能性を実証した。
- ・酸浸出液の実液、および、それらを膜処理し Li を回収した液を用い、膜処理が炭酸リチウム回収工程に及ぼす効果について検証を行った結果、膜処理をすることで Li の損失を 20~30%から数%に減少する効果を確認した。
- ・本事業における現状の LCA の評価対象、評価範囲、機能単位を精査・拡張し、膜処理が効果を発揮するリサイクルプロセス、および、条件（液組成、pH など）を見極めることが可能となるようにした。
- ・LCA の高精度化に使用する各種物質収支のラボデータ取得を完了した。

4. 今後の検討

(1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発

- ・耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のパイロット製膜最適処方確立と長尺製膜を行い、プロセス検討用の 4 インチ径サイズエレメント作製を進める。
- ・耐酸・超高選択膜（選択性 80 以上）のベンチ製膜最適処方確立とパイロット製膜適用に向けた課題抽出を行い、プロセス検討用の 2.5 インチ径サイズの小型エレメントの作製を進める。

(2) 膜プロセスの開発、実証

- ・酸浸出液の実液の pH や組成を変化させた際のイオンや沈殿の挙動を反映したモデルの構築のための基礎実験、および、固体分析を実施する。また、当該モデルへの膜処理プロセス条件反映の課題を抽出する。
- ・今回実施した以外の酸浸出液の実液を用いて膜プロセスのベンチ検証を実施し、組成が異なる際のデータの蓄積、および、膜プロセスの最適化を行う。
- ・パイロット装置を導入、稼働させ、スケールアップした際の課題を抽出する。
- ・リチウムイオン電極をベンチ装置に取り付け、実液での膜プロセスを実施し、オンライン測定の可能性を検証する。電極を改良し、低 pH 域での精度向上を図る。
- ・今年度実施した膜処理なし／ありによる炭酸 Li 回収工程の試験データを用いて、Li の共沈現象をモデル化する。また、当該実験で発生した沈殿物を固体分析し、モデルを高精度化する。

- 種々リサイクルプロセスにおけるベースライン工程の技術詳細を調査し、膜処理によりCO₂削減効果がある工程を見極める。
- 上記に加え、エネルギー収支の試算を実施して、今年度精査・拡張した条件でのLCAの定量化を進める。

Summary

1. Objective

To develop new lithium recovery technology from end-of life lithium-ion battery (EOL-LIB) with high purity and high recovery ratio of lithium, low environmental impact, and low CO₂ emission.

2. Project overview

In this project, the following works are being done for the purposes described in section 1.

(1) Development of new nano-filtration (NF) membrane/element with high acid resistance & high selectivity

To develop scale up and performance improvement of NF membrane with high resistance in strong acidic condition (around pH 1) and high selectivity between monovalent ion (lithium ion) and multivalent ions (cobalt ion, nickel ion, manganese ion etc.)

(2) Development of new membrane process

To develop new membrane process which can separate multivalent ions and a lithium ion in acidic leachate, then verify new lithium recovery process with high purity and high recovery ratio of lithium, low environmental impact, and low CO₂ emission by installing new membrane process with NF membrane described in (1) prior to separating process for multivalent ions.

3. Results

The results in FY2024 are as follows.

(1) Development of new nano-filtration (NF) membrane / element with high acidic resistance & high selectivity

- The new NF membrane with selectivity 60 was successfully scaled up to pilot-scale production. Prototype of large size element (4 inch diameter) with the membrane exhibited good separation properties.
- As a result of bench-scale screening tests, conditions for enhancing selectivity to 80 or more were extracted. The prototype of a small-sized element (2.5 inch diameter) with this membrane exhibited excellent separation properties.

(2) Development of new membrane process

- We installed bench-scale equipment with multiple control mechanisms for the membrane process. This equipment treated model and actual acid leachate from waste LIB. The results indicated that a high purity lithium solution with a high recovery rate, equivalent to that achieved with the laboratory-scale equipment from the previous year, could be obtained.
- Fabrication of pilot-scale equipment commenced to scale up the membrane process.

- The analysis of the composition of the precipitation generated during membrane processing of actual acid leachate solutions identified the elements likely to precipitate in acid leachate solutions.
- We examined the electrode method as a detection method for lithium ions to be attached to the membrane process equipment. The results indicated that this method had a shorter measurement time and smaller size compared to other methods. Additionally, we deemed the measurement accuracy in actual liquid practicable, although there is room for improvement.
- We synthesized cathode materials from Li carbonate recovered from membrane-treated acid leachate derived from waste LIB ‘recycled product’ and commercial (purity 99.5%<) Li carbonate ‘commercial product (Control), respectively. The results of cycle tests and storage stability tests conducted on single-layer cells made from these cathode materials confirmed that the performance of the recycled product was equivalent to that of the commercial product (Control), demonstrating the recyclability of Li carbonate recovered by membrane treatment.
- From the results of the verification of the effect of membrane treatment on the lithium carbonate recovery process using actual acid leachate and membrane-treated acid leachate, we confirmed that membrane treatment reduces the loss of Li from 20-30% to a few percent.
- We carefully examined and extended the current LCA assessment targets, assessment scope, and functional units in the project. This will enable us to identify the recycling process and conditions (liquid composition, pH, etc.) under which membrane treatment is effective.
- We completed the acquisition of laboratory data on the various material balances used to improve the accuracy of LCA.

4. Future considerations

- (1) Development of new nano-filtration (NF) membrane / element with high acidic resistance & high selectivity
 - The establishment of the optimal formulation for the pilot-scale production of acid-resistant, high-selectivity NF membranes (selectivity 60) and the fabrication of 4-inch diameter elements for process evaluation will be conducted.
 - The establishment of the optimal formulation for bench-scale production of ultra-high selectivity membranes (selectivity above 80), identification of challenges for pilot-scale application, and the fabrication of 2.5-inch diameter elements for process evaluation will be conducted.
- (2) Development of new membrane process
 - We will conduct basic experiments to build a model reflecting the behavior of ions and precipitation when varying the pH and composition of the actual acid leachate, as well as solid analysis. This model identifies issues in reflecting the membrane treatment process conditions.

- We will carry out bench-scale tests of the membrane process using actual acid leachate solutions not used in the current year to accumulate data on different compositions and to optimize the membrane process.
- We will install the pilot-scale equipment and operate, identifying issues when scaling up the membrane process.
- A lithium-ion electrode will be installed in the bench-scale equipment to carry out the membrane process using actual acid leachate to verify the feasibility of on-line measurement. The electrode will be improved to increase accuracy in the low pH range.
- We will model the Li co-precipitation phenomenon by using the test data from this year's Li carbonate recovery process with/without membrane treatment. We will also analyze the precipitates generated in these experiments to improve the accuracy of the model.
- The technical details of baseline processes in various recycling methods will be examined to determine effective processes for reducing CO₂ emissions through membrane treatment.
- In addition, the energy balance will be estimated and the LCA quantification will be carried out under carefully studied and extended conditions.

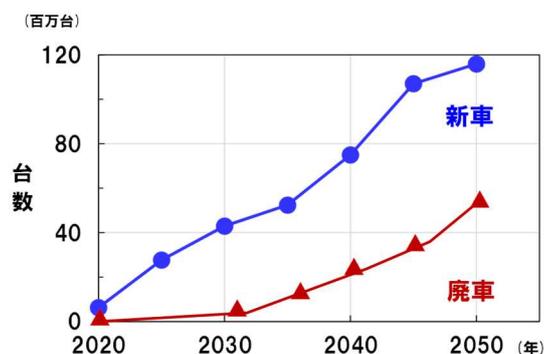
目次

1. 背景・目的	9
1.1. 背景	9
1.2. 目的	12
1.3. 技術の概要	12
1.4. 技術の詳細と解決すべき課題	14
1.5. 本実証事業で開発する技術	16
2. 開発課題と令和6年度に実施する内容	18
2.1. 開発課題	18
2.2. 令和6年度の実施内容	18
3. 検討結果	21
3.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）	21
3.1.1. 耐酸・高選択NF膜（選択性60）のスケールアップ技術に関する検討	21
3.1.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討	26
3.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）	29
3.2.1. 膜プロセス開発・スケールアップに関する検討	29
3.2.2. 効果・LCA 定量化に関する検討	59
4. 令和6年度の実施結果と今後の課題（まとめ）	94
4.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）	94
4.1.1. 実施結果	94
4.1.2. 課題	94
4.1.3. 今後の検討	94
4.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）	95
4.2.1. 実施結果	95
4.2.2. 課題	96
4.2.3. 今後の検討	96
5. 参考文献	98
6. 実施体制	99
7. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績	100
8. 用語・略語の定義	101

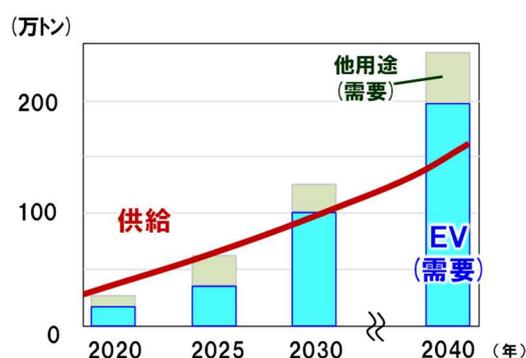
1. 背景・目的

1.1. 背景

電気自動車（EV）の普及・拡大に伴い、リチウム蓄電池（LIB）の主要材料であるリチウム（Li）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）等のレアメタルの需要が拡大している（図表 1.1-1）。



図表 1.1-1 EVの台数予測（各種公開資料から東レ作成）



図表 1.1-2 リチウムの需給予測（各種公開資料から東レ作成）

LIBに使用されるいずれの資源も将来的に供給不足が懸念されている（図表 1.1-2）。一方で、日本は、これらの資源をほぼ100%輸入に頼っているため、地政学的リスクも抱えている状況にある。また、EVの普及に伴って、将来、使用済みのEVなどの大量廃棄による環境汚染も想定される。

そのため、資源の確保と、国際競争力の維持、環境負荷低減のために、世界各地で廃棄されるLIBのリサイクル技術の開発が活発化しており、欧州では回収率、再生材の利用率の規制強化が進んでいる（図表 1.1-3）。

図表 1.1-3 欧州バッテリー規則改定内容（2023年8月可決）

	資源回収率		再生材利用率	
	2026年	2030年	2030年	2035年
Li	30% ⇒50% (2027年)	70% ⇒80% (2031年)	4% ⇒6% (2031年)	10%
Co	90%	95%	12% ⇒16% (2031年)	20%
Ni	90%	95%	4% ⇒6% (2031年)	10%

LIB リサイクル工程ではブラックマスと呼ばれる黒い粉体が発生し、Li、Co、Ni などのレアメタルが含まれる。しかしながら、欧州、北米ではリサイクル技術が成熟しておらず、ブラックマスは一旦アジア諸国へ輸出され、日本を含むアジア諸国で精製され、その後、市場が大きくリサイクル技術も進む中国に輸出される、すなわち、中国にブラックマスが集まる傾向がある（図表 1.1-4）。

（1）欧州、北米からのブラックマスは一旦アジアへ



（2）アジアで精製された高品質ブラックマスは中国へ



図表 1.1-4 ブラックマスのフロー（ICBR2024 参加情報から東レ作成）

廃 LIB から各種元素をリサイクルする方法は、主に i)「乾式法+湿式法」と ii)「湿式法」がある。いずれの技術も、コバルト、ニッケルの回収に関しては技術開発が進み、現在は、実用化段階である⁽¹⁾（図表 1.1-5）。

図表 1.1-5 代表的な既存 LIB リサイクル技術とリチウム回収の課題

リサイクルプロセス		Co, Ni 回収	Li 回収	環境 負荷
乾式+湿式 		○	×	×
湿式 		○	△	△

i) 「乾式法+湿式法」

乾式法では、溶融炉を用いて廃電池やブラックマスを高温度（1500℃以上）で加熱し、低融点のアルミニウム（Al）等を溶融させて分離して得られた高融点のコバルト、ニッケル含有物を回収する技術である。

湿式法では、乾式法で得られたニッケル、コバルト含有物を強酸（pH～1）に溶解させ、その溶液から溶媒抽出を経てコバルト、ニッケルをそれぞれ回収する。

乾式法と湿式法を組み合わせた本方法は、従来溶融炉を保有している企業を中心に開発が進められているが、1500℃以上の高温処理が必要となるため環境負荷が高く、また、リチウムはアルミニウムを主成分とするスラグの中に含まれ、当該スラグからの回収が試みられているが、不純物を多く含むため精製の難易度が高く、高純度のリチウムを回収する技術は確立されていない。

ii) 「湿式法」

溶融炉と比較して低温条件で加熱することで形成されるブラックマスや、加熱工程を経ずに廃 LIB の直接粉碎物等を酸で浸出させ、それらの液から溶媒抽出技術によりコバルト、ニッケルを回収する技術であり、リチウムは主に溶媒抽出後の残液から回収することが検討されている。しかし、溶媒抽出後の残液にはキレート剤や有機溶媒、他のイオン、pH調整由来のナトリウム（Na）等の不純物を含み、高純度のリチウムを得るためには、多段階での精製が必要である。その精製過程でリチウムのロスが発生する問題がある。

上記の理由により、廃 LIB から高純度のリチウムを、高回収率でかつ低環境負荷、省CO₂で回収できる技術が望まれているが、実現に至っていない。

1.2. 目的

本委託事業の目的は、以下の通りである。

- ・強酸条件（pH1 近傍）下での耐久性を有し、1 価イオン（リチウムイオン：Li⁺）と多価イオン（コバルトイオン：Co²⁺、ニッケルイオン：Ni²⁺、マンガンイオン：Mn²⁺等）を高選択分離可能なナノ濾過膜（NF 膜）のスケールアップ、性能向上技術を創出する。
- ・上記 NF 膜を用いて、コバルト、ニッケル、マンガンの溶媒抽出工程よりも前にリチウムの分離工程を導入してリチウムを先行して分離することで、高純度のリチウムを高回収率かつ低環境負荷、CO₂ 排出量の少ないリチウム回収技術を創出する。

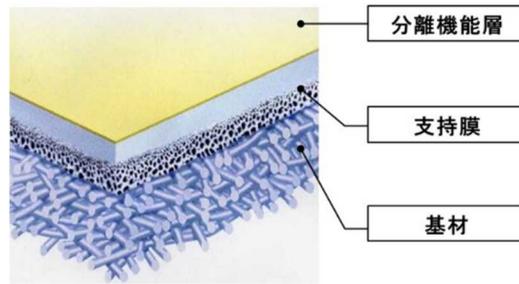
1.3. 技術の概要

強酸条件（pH1 近傍）下で耐久性を有し、かつ高選択性でリチウムイオン（Li⁺：1 価イオン）を透過し、コバルトイオン、ニッケルイオン（Co²⁺,Ni²⁺：多価イオン）を阻止できるナノ濾過膜（NF 膜）を用いた、リチウム回収技術を創出するものである。NF 膜は農薬・有機物や、多価イオンの除去が可能であり、硬水の軟水化や有害物質の除去等に適用されている（図表 1.3-1）。

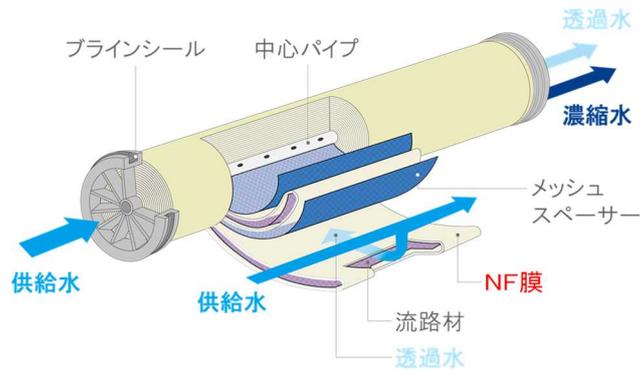


図表 1.3-1 NF 膜の位置づけ

NF 膜は基材、支持層、分離機能層の 3 層構造であり、最表面の分離機能層が膜分離特性を有する（図表 1.3-2）。通常は平膜ではなく、エレメントと呼ばれる形状で使用される。中心パイプの周囲には封筒状に加工した NF 膜が配置され、NF 膜を透過した水は中心パイプに集めて取り出される。膜を透過しなかった水は濃縮水として、供給水の逆側から排出される（図表 1.3-3）。



図表 1.3-2 NF 膜の構造



図表 1.3-3 NF 膜エレメントの概要

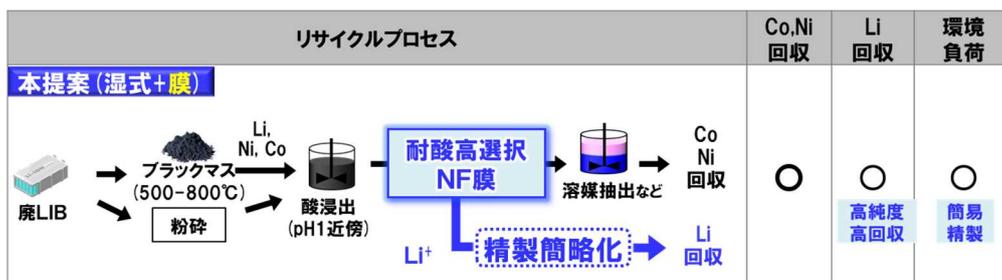
RO 膜は水のみを透過する高除去が特徴であるのに対し、NF 膜は二価イオンを除去、水と一価イオンを透過する選択分離性に特徴がある。NF 膜を適用することで、リチウムの選択抽出が期待される (図表 1.3-4)。

図表 1.3-4 NF 膜の特徴

	RO膜	NF膜
孔径	0.5-0.8 nm	1.0 nm 前後
除去性	<p>水のみ透過</p>	<p>水と1価のイオンが透過</p>
連続運転可能領域	pH2-11	pH3-10
特徴	高除去	選択分離、省エネ
主な用途	海水、かん水の淡水化など	浄水製造、分離用途など

NF 膜プロセスを、湿式プロセスの溶媒抽出前段に導入すれば、不純物の少ないリチウム溶液が得られることで、リチウムの精製を簡略化、効率化でき、低環境負荷、省 CO₂ 排出でのリチウム回収が実現できる（図表 1.3-5）。当該 NF 膜プロセスは、NF 膜による分離と、RO 膜による濃縮を組み合わせたプロセスである。

図表 1.3-5 膜技術を用いたリチウム回収技術（本提案）



1.4. 技術の詳細と解決すべき課題

NF 膜は、水に溶解している多価イオンや有機物を選択的に分離することが可能であり、地下水や河川水から硬度成分や農薬を除去する用途の他、食品・バイオ用途での脱塩・精製などに用いられている。通常、水処理用の NF 膜の常用運転可能な pH 範囲は 3～10 程度と中性近傍であり、適用範囲が限られている。

本事業の目的を実現するためには、pH1 程度の強酸性の溶液の使用に対する耐久性とリチウムイオンと多価イオンとを高選択性（選択性 60）で分離できることが必要である。選択性の定義を以下に示す。

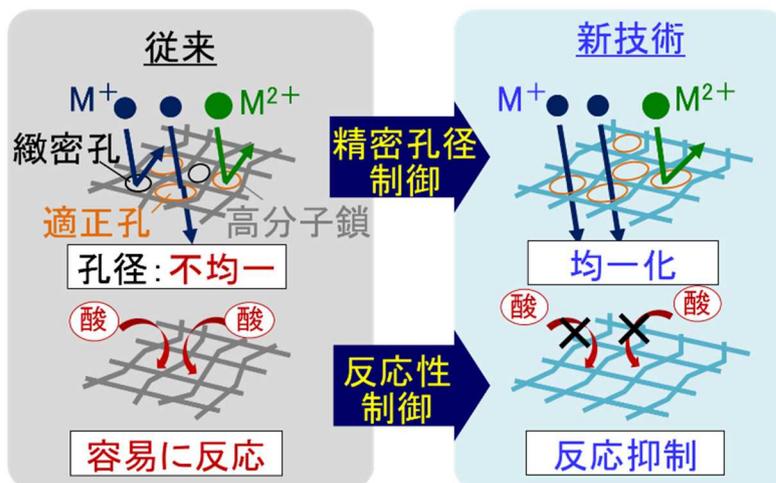
$$\text{選択性} = \frac{\text{リチウムイオンの NF 膜透過率}(\%)}{\text{多価イオンの NF 膜透過率}(\%)}$$

しかし、従来の水処理用の NF 膜は、pH1 の溶液での使用では 1 ヶ月未満で多価イオンが 10%以上漏れ出し、実用に耐えない。また、他社で pH1～2 で使用可能な膜は、多価イオンが常時 3%程度透過し、選択性が低い（選択性 20 未満）。そのため本提案に必要な、強酸性の溶液中でも高い耐久性を有し、かつ高い選択性を兼ね備えた NF 膜の実現が必要である。

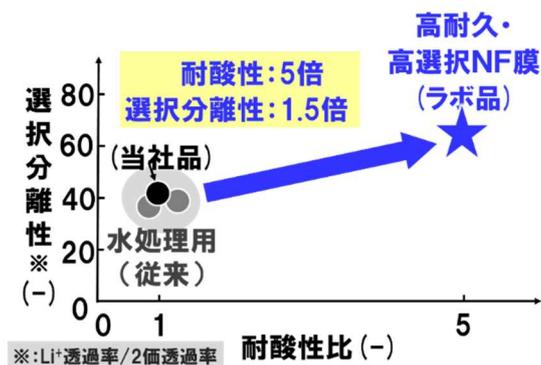
また、その NF 膜を用いて、酸浸出液から高回収率で高純度のリチウムイオンを分離できる膜プロセスの具現化が必要である。

一方、当社では、酸性溶液中での膜の性能劣化メカニズムを解析した上で、高耐久性を発現可能な分子骨格を設計し、また、その分子設計をベースに選択分離の発現に最適な 1nm 以下の精密で均一な細孔構造を形成する技術を構築した（図表 1.4-1）。これらの結果、

従来の水処理用 NF 膜比約 5 倍の耐酸性と約 1.5 倍のイオンの選択性（選択性 60）を有する架橋高分子膜の創出をラボで枚葉実現している（図表 1.4-2）。



図表 1.4-1 耐酸・高選択 NF 膜の設計



図表 1.4-2 耐酸・高選択 NF 膜のラボ検討状況

耐酸・高選択 NF 膜の、各種イオンの酸性条件下での透過率の一例を示す（図表 1.4-3）。

図表 1.4-3 耐酸・高選択 NF 膜のイオン透過率例（水溶媒, pH1~2(硫酸酸性)、温度 25°C)

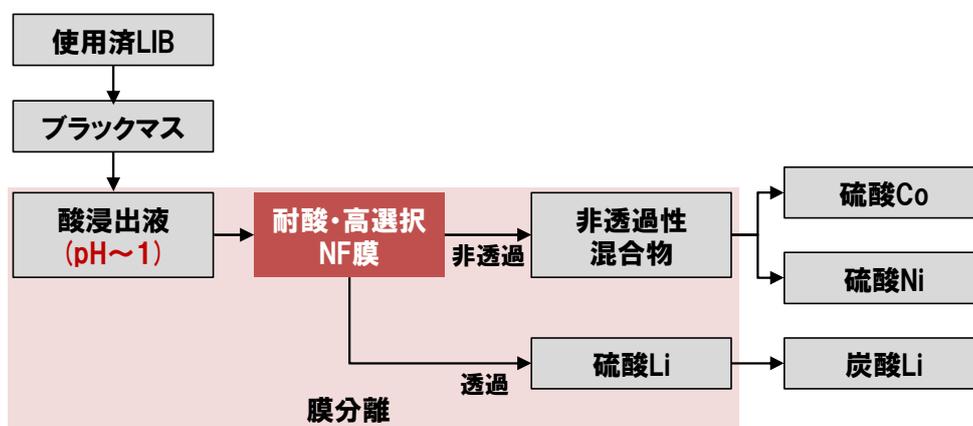
	透過率 (%)
Li ⁺	40-60
Na ⁺	
Al ³⁺	<0.5
Co ²⁺	
Cu ²⁺	
Fe ²⁺	
Mg ²⁺	
Mn ²⁺	
Ni ²⁺	
Zn ²⁺	

多価カチオンはいずれのイオン種も概ね耐酸・高選択 NF 膜を透過することができないので、阻止されることがわかる。これは、原液中に含まれる多価カチオンのうち 99.5%以上が図表 1.4-3 で示す分離された透過液と非透過液のうちの非透過液側の溶液に含まれることを示す。同様に、原液中に含まれるリチウムについても、透過液側に 40~60%は透過するが、非透過液側には 60~40%含まれることを示す。そのため、図表 1.1-3 に記載の欧州バッテリー規則におけるリチウムの回収率の目標（80%, 2031 年）を満たすためには、非透過液からもさらにリチウムを取り出すように膜プロセスを工夫することが必要になる。そのため、インプットする溶液である低純度のリチウムを含有する溶液を溶液中のリチウムが高純度となるように、またそれを高回収率で得られるような膜プロセスを構築することが重要である。

以上より、耐酸・高選択 NF 膜の開発・スケールアップとその膜を用いて高純度のリチウムを高回収率で得るための膜プロセスを開発することが課題である。

1.5. 本実証事業で開発する技術

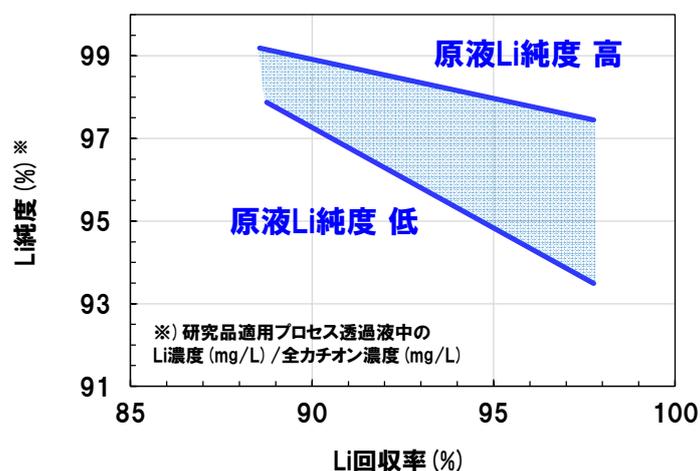
本実証事業では、膜、当該膜を用いたエレメントのスケールアップ技術と当該膜エレメントを用いた分離プロセスの技術を確立の上、湿式法と組み合わせた際のリチウム分離効果を実証する（図表 1.5-1）。



図表 1.5-1 耐酸・高選択 NF 膜を用いた Li 回収フロー

本実証事業で開発を行う膜・エレメントを用いた分離プロセスについては、ラボ装置を組み合わせることで開発を進めている。試算では、新規に開発している膜分離プロセスで廃 LIB 由来の酸浸出液を処理することで、多種多様なイオンが溶解する液の中から高純度でリチウムイオン (Li^+) を含有する溶液を、高いリチウム回収率で得ることができる見込みを得ている（図表 1.5-2）。なお、ここでは、Li 純度は溶液中に含まれる全カチオン種の濃度 (mg/L) に対するリチウムイオン濃度 (mg/L) の割合 (重量%) として定義した。また、

リチウムの回収率は、膜プロセスに入力された溶液中に含まれる全リチウムイオンの量 (g) に対する、「NF 透過液」として回収された液中に含まれるリチウムイオン量 (g) である。各イオンの重量はそれぞれ対応する金属の重量と同じとみなして定義した。



図表 1.5-2 耐酸・高選択 NF 膜を用いた膜分離の期待性能 (試算結果)

前述の通り、従来の廃 LIB からのリチウムの回収技術では、不純物を多く含む溶液から分離・回収した後、多段階での精製を経てリチウム化合物を得る。そのため、得られるリチウム化合物の純度、回収率はともに低い状況にある。一方、本膜分離プロセスを適用すると、リチウムのロスを抑えながら、溶液に含まれるリチウムの純度を大幅に高めることができるため、従来の回収技術に比べて後段の精製が容易になる。その結果、高純度のリチウム化合物を高回収率で得ることが可能となる。また、高効率でリチウム回収できるようになることで再生リチウム化合物を製造する際の環境負荷を抑えることが可能となる。

本膜・エレメントと離プロセスの技術を確立の上、湿式法の前段に導入し、リチウムの分離技術の実証を行う。

2. 開発課題と令和6年度に実施する内容

本事業では、以下の開発課題を実行し、1.記載の膜プロセスによる省CO₂型のリチウム回収技術を実証することを目的とする。

2.1. 開発課題

(1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

- ・強酸条件（pH1 近傍）下での耐久性を有し、1 価イオン（Li⁺）と多価イオン（Co²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺等）を高選択分離可能なナノ濾過膜（NF 膜）及びそれを用いたエレメントのスケールアップを行う。
- ・上記膜、エレメントの選択性を向上可能な技術を創出する。

(2) 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

- ・上記NF膜を用いて、廃LIB由来の酸浸出液から高効率でリチウムイオンと多価イオンを分離するプロセスを構築する。
- ・上記プロセスを用い、多価イオンを分離する工程よりも前に膜プロセスでリチウムを分離する工程を導入して分離することで、高純度のリチウム化合物を高回収率かつ低環境負荷、CO₂排出量を少なく回収することができることを実証する。

2.2. 令和6年度の実施内容

令和6年度は、上記各課題に対して、以下の検討を行った。

(1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

- ① 耐酸・高選択NF膜（選択性60）のスケールアップ技術に関する検討
 - ・パイロット製膜機で処方、条件を変えて製膜を行い、分離性能の評価を行う。
 - ・パイロット製膜機で得た膜の中から、良好な分離性能を得た膜を用いて、4 インチのエレメントを作製し、その分離性能の評価を行う。
 - ・パイロット製膜機で得た膜の構造（孔径、組成、構造等）の分析を行い、ベンチ製膜での膜と同等の構造が得られているか比較を行う。
 - ・上記検討結果を基に、パイロット製膜機/4 インチエレメントにスケールアップが可能な処方、条件の絞り込みを行う。
- ② 膜・エレメントの高性能化に関する検討
 - ・候補手法、材料について、ベンチスケールでの製膜を行い、得られる膜の分離性能の評価を行う。
 - ・ベンチ製膜機で得た膜の構造（孔径、組成、構造等）の分析を行う。
 - ・上記の結果を基に、分離性能向上可能でベンチスケールでの製膜実施が可能な手法・材料の絞り込みを行う。

- ・ベンチ製膜機で得た膜の中から、良好な分離性能を得た膜を用いて、小型（～2.5インチ）のエレメントの基礎作製検討と分離性能の評価を行い、課題の抽出を行う。
- ・上記および①で得られる膜の構造評価に関する実験を行う。

(2) 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

① 膜プロセス開発・スケールアップに関する検討

- ・ベンチ装置を製作、導入し、廃 LIB からの酸浸出液の模擬液で酸性溶液中のイオンの膜分離条件検討、基礎データ収集を行って、ラボ装置での結果と比較を行う。
- ・実際の廃 LIB からの酸浸出液を用いて、ベンチ装置での膜分離条件の検討を行い、データ収集を行う。その上で模擬液での結果と比較を行う。
- ・パイロット装置の仕様を決めて設計を完了し、製作を開始する。
- ・酸浸出液の組成（濃度、pH 等）を変更した時のイオンの存在状態の計算を行う。また計算の精度を向上させるためのデータ蓄積等を行う。
- ・酸浸出液の組成（濃度、pH 等）を変更した際の析出物の組成、構造分析を行う。
- ・上記の検討結果から、析出物の主要元素種を特定し、析出予測モデル化のために、モデル液を用いて組成（濃度、pH 等）を変更した際のイオンの存在状態の計算と析出物の組成、構造分析を行う。
- ・膜分離装置の運転時にスケール析出を抑制するために必要な条件を探索する。
- ・溶液中の Li イオンの濃度をモニタリングするための候補手段でデータ収集を行い、手段を絞り込み、ベンチ装置に付帯するための設計を開始する。
- ・学会、展示会等で情報収集・発信を行う。

② 効果・LCA 定量化に関する検討

- ・ラボ装置で膜分離試験を行い、物質収支・電力量データの採取を行う。また、効果検証に必要な膜ろ過液、及び非透過液の採取を行う。
- ・ベンチ装置を用いた膜ろ過液の社会実装へ向けた顧客評価を行う。
- ・酸浸出液、及び膜非透過液で Ni、Co の溶媒抽出検討を行い、その際の物質収支データの採取と炭酸 Li 化検討用の残液の採取を行う。
- ・ラボ装置にて酸浸出液の膜透過液及び酸浸出液を溶媒抽出した残液から、炭酸 Li の精製・晶析検討を行い、物質収支データの採取と比較を行う。
- ・上記精製・晶析検討において除去される不純物の構造、組成分析を行い、Li のロスの有無や発生要因の調査を行う。

- 上記の検討結果から、析出物の主要元素種を特定し、Li ロス発生機構のモデル化のために、イオンの存在状態の計算と計算精度向上のためのデータ蓄積を行う。また、モデル液を用いて精製・晶析した際の析出物の組成、構造分析を行う。
- 上記ラボ装置にて収集した物質収支及びエネルギー収支データ、またデータ収集が困難なものは文献データを反映して、CO₂ 排出量以外にも薬品等の環境負荷の考え方を整理した LCA の一次試算を行う。
- 上記精製・晶析検討で炭酸 Li 化方法を絞り込み、電池評価用の炭酸 Li を作製し、正極材合成を行う。
- 上記合成した正極材評価を用いて電池特性の評価を行う。
- 展示会や、学会等で電池材料及びリサイクルに関する情報収集・発信を行う。

3. 検討結果

3.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

実証事業1では、膜・エレメントのスケールアップ技術の創出と性能向上に必要な検討を行った。

3.1.1. 耐酸・高選択NF膜（選択性60）のスケールアップ技術に関する検討

3.1.1.1. パイロット製膜へのスケールアップ検討

作製するNF膜は、図表1.3-2に示すように、基材となる不織布上に多孔質の支持層を設け、その上に分離機能層を積層した構成をとる。このうち最表面に位置する分離機能層は、図表3.1-1に示すように支持層の表面に油相と水相を積層させ、その界面でモノマーと架橋剤を重合することによって形成される。



図表 3.1-1 界面重合による分離機能層の形成

令和5年度に検討したベンチ製膜機での連続製膜にて特性が得られた処方参考にし、パイロット製膜機を用いて約1m幅の支持層表面への分離機能層の製膜実験を実施した。

各種物性を発現させるポイントは、モノマーと架橋剤を反応させる製膜条件であり、得られた膜の特性は濾過試験にて評価した。

(1) 分離特性評価に用いた液

分離特性の評価には、NF膜の多価イオンの阻止性を評価するのに広く用いられるマグネシウムイオン (Mg^{2+}) を含む溶液を使用した。なお、マグネシウムイオンの水和イオン半径は今回分離対象となるリチウムイオンより大きく、コバルトイオンと同等のサイズである。

NF膜の特性評価に使用した液の詳細は以下の通りである。

(a) NF膜の製膜性評価

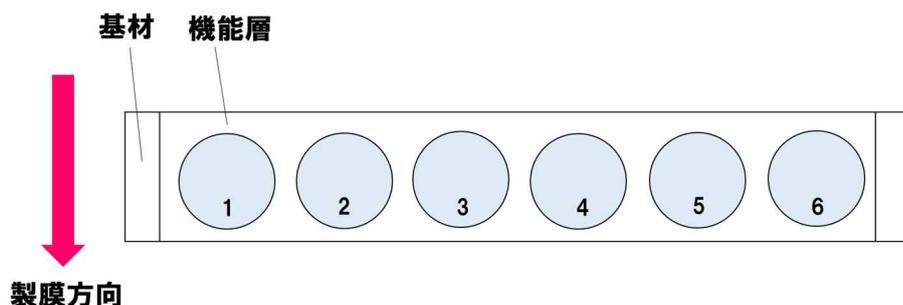
標準濾過性能評価として、2,000 mg/Lの硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) を含有し pH7の水溶液を用いて、NF膜の製膜性の評価を行った。製膜性が低い場合には多価イオンであるマグネシウムイオンの阻止率が低くなる。

(b) 酸性条件での選択性評価

650 mg/Lの硫酸リチウム (Li_2SO_4) 及び950 mg/Lの硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) を含有する pH1の硫酸酸性水溶液を準備して、選択性の評価を行った。

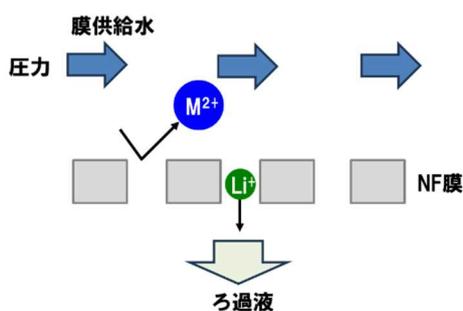
得られたリチウムイオン (Li^+) とマグネシウムイオン (Mg^{2+}) の透過率の比を計算し、選択性とした。

まず、ベンチでの製膜条件を反映した条件を基準条件 (R1) とし、パイロットスケールでの連続製膜を実施した。



図表 3.1-2 パイロット製膜品のサンプリング箇所

得られた膜について、図表 3.1-2 に示すように、幅方向に 6 枚の円形状の平膜をサンプリングし、0.5MPa の圧力をかけることで、NF 膜に溶液を供給し、クロスフローろ過 (図表 3.1-3) を行うことで膜のろ過性を評価し、電導度計で透過液と供給液の硫酸マグネシウム濃度を測定することで、硫酸マグネシウムの阻止率を算出し、NF 膜の製膜性を評価した。評価結果を図表 3.1-4 に示す。



図表 3.1-3 クロスフローろ過

図表 3.1-4 パイロット製膜した膜の製膜性評価結果

パイロット製膜水準	MgSO ₄ 阻止率 (%) (目標: ≥ 99.5%)						
	1	2	3	4	5	6	Ave.
R1 (ブランク)	93.4	94.6	93.8	93.6	93.4	94.4	93.9

得られたパイロット製膜品は、いずれも硫酸マグネシウムの阻止率が 94%程度と目標の 99.5%に対して低く、分離機能層の製膜性が乏しい結果であった。

次に、界面重合の連続製膜における製膜性向上にむけて、モノマーの均一塗布と余剰モノマーの除去、および、その後の架橋剤の均一塗布が重要である点に留意し、製膜速度を R1 比で 20%減速した条件 (R2)、および余剰モノマーの除去性を強化した条件 (R3) での検証を行った。

得られた膜の評価結果を図表 3.1-5 に示す。

図表 3.1-5 改良条件でパイロット製膜した膜の製膜性評価結果

パイロット 製膜水準	MgSO ₄ 阻止率 (%) (目標: ≥ 99.5%)						
	1	2	3	4	5	6	Ave.
R2 (製膜速度変更)	97.4	96.2	95.8	98.3	96.5	98.6	97.1
R3 (モノマー除去強化)	99.7	99.3	99.2	99.6	99.7	99.7	99.5

製膜速度を変更した R2 は、基準条件の R1 に対して硫酸マグネシウムの阻止率が向上したが、目標値未達であった。一方で、余剰モノマーの除去性を強化した R3 において、硫酸マグネシウム阻止率が大きく向上し、目標阻止率が目標値を満たしていることを確認した。

続いて、高い多価イオン阻止性を有する膜の形成を確認した R3 の膜の、酸性条件での Li 選択性評価、および耐酸性評価を実施した。なお、耐酸性の評価は、加速試験として、pH1 の溶液に 1 年相当浸漬した処理の模擬のために、pH-0.5 (32 倍加速相当)の硫酸水溶液⁽²⁾に 12 日浸漬し、膜の硫酸マグネシウムの阻止性を評価することで実施した。その結果を、図表 3.1-6 に示す。

R3 の条件で得た膜は、選択性 60 以上であり、多価イオンとリチウムイオンを選択的に分離ができることを確認した。さらに、pH1 に 1 年相当浸漬後の膜の硫酸マグネシウムの阻止性は目標値を上回り、強酸条件で高い多価イオン除去性を維持することを確認した。

以上より、R3 の条件の膜について、膜の幅方向の位置の違いで、やや低除去性の部位があるものの、平均性能として目標の阻止性を得ることができた。今後は、上記 R2 と R3 の条件の組み合わせた条件で幅方向の製膜安定性向上の検討を進め、パイロットスケールでの幅方向の阻止性改善阻止性を目指す予定である。

図表 3.1-6 改良条件でパイロット製膜した膜の製膜性評価結果

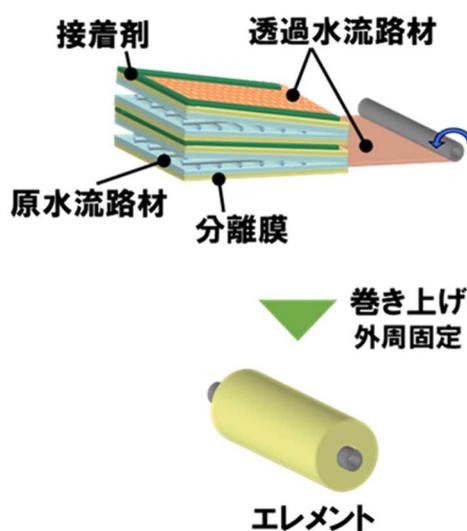
 R3	選択性 (目標: ≥60)	耐酸性 (目標: pH1, 1年相当後) MgSO₄除去率 ≥98%
	68	99.3%

3.1.1.2. エレメントのスケールアップ

R3 の条件で製膜して得られた図表 3.1-5 の 1m 幅の膜を用いて、直径 4 インチ、長さ 1m のエレメントの作製を行った。作製したエレメントは、図表 1.3-3 に示すように、主に分離膜、中心パイプ、原水流路材、透過水流路材から構成される。

パイロットスケールのエレメント作製装置を用いて、図表 3.1-7 に示すように 4 インチ径のエレメントの作製検討を以下①-④の手順で実施した。

- ① 分離膜を折りたたみ、その間に透過側流路材を挟みこんだ形態の膜リーフを複数セット作製する。
- ② 膜リーフを積層し、各リーフ間を接着剤で貼り合わせて封止する。
- ③ 中心パイプに巻き付けて固定をする。
- ④ ③で得たものの外周にテープを巻き付けて固定する。



図表 3.1-7 エレメントの作製方法

なお、エレメントでの選択分離の発現のポイントは、エレメントを作製する際のリーフ間の接着による封止性を最大化することである。令和 5 年度に見出した 2.5 インチ径の小

型エレメントの作製条件を基準条件として、4 インチ径のエレメントの作製を行った。作製したエレメントの外観を図表 3.1-8 に示す。



図表 3.1-8 作製した 4 インチエレメントの外観

得られたエレメントの特性評価は、3.1.1.1 に記載の平膜の評価と同様に、圧力をかけ、図表 3.1-1 のように溶液をエレメントの端面から供給し、もう一方の端面から透過水と濃縮水を採取した後、各溶液中のイオン濃度を電導度計または誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-OES) で測定することで、溶液中のイオン濃度を算出した。

エレメントの特性評価の詳細は以下の通りである。

(a) エレメントの封止性評価

標準濾過性能評価として、2,000 mg/L の硫酸マグネシウム (MgSO_4) を含有し pH7 の水溶液を用いてエレメントの封止性の評価を行った。エレメントの封止性が低い場合には多価イオンであるマグネシウムイオンの阻止率が低くなる。

(b) 酸性条件での選択性評価

硫酸 Li、硫酸 Ni、硫酸 Co、硫酸 Mn を用いて、Li が 650 mg/L、Ni が 3,300 mg/L、Co が 410 mg/L、Mn が 410 mg/L の濃度となるよう、pH1.4 の硫酸酸性水溶液を準備して、選択性の評価を行った。

得られたリチウムイオン (Li^+) と多価イオンであるニッケルイオン (Ni^{2+})、コバルトイオン (Co^{2+})、マンガニオン (Mn^{2+}) の透過率の比を計算し、選択性とした。

まず、作製した 4 インチエレメントの封止性評価を行った。検討結果を図表 3.1-9 に示す。得られたエレメントは、硫酸マグネシウム阻止率が 99.5% と高い阻止率を発現し、封止性に問題のないことを確認した。

図表 3.1-9 4 インチエレメントの封止性評価結果

 <p>φ4インチエレメント(1m長)</p>	<p>MgSO₄ 阻止率 (%) (目標: ≥ 99.5%)</p>
	<p>99.5</p>

次に、酸性条件での Li の選択性評価を実施した。図表 3.1-10 に示す通り、作製した 4 インチエレメントは、選択性 60 以上であり、多価イオンとリチウムイオンを選択的に分離ができることを確認した。

図表 3.1-10 4 インチエレメントの選択性評価結果

 Φ4インチエレメント (1m長)	選択性 (目標≥60)
	61

今後、パイロットスケールでの製膜バラつき低減の検討を進めるとともに、令和 7 年度に製造予定のパイロット評価装置用いて 4 インチエレメントでの酸浸出実液実証を進める。

3.1.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

3.1.2.1. ベンチ製膜検討結果

令和 5 年度に検討したラボ製膜機でのバッチ製膜にて選択性 80 以上の特性が得られた処方方を参考にし、ベンチ製膜機を用いて約 30cm 幅の支持層表面への分離機能層の連続製膜実験を実施し、5m 程度のベンチ製膜品を作製した。各種物性を発現させるポイントは、3.1.1.1 と同様に、モノマーと架橋剤を反応させる製膜条件であり、得られた膜の特性評価は 3.1.1.1 と同様の濾過試験にて評価した。

ラボ製膜の条件を基準条件として、得られたベンチ製膜品の選択性評価結果を図表 3.1-11 に示す。

図表 3.1-11 ベンチ製膜品の選択性評価結果 (ラボ基準条件)

	ラボ製膜品 (バッチ製膜) 	ベンチ製膜品 (連続製膜) 
選択性 目標≥80	94 (R5年度成果)	61 (低下)

得られたベンチ製膜品は、ラボ製膜品と比較して選択性が低い結果であった。ベンチスケールでの連続製膜品は、ラボスケールでのバッチ製膜品に対して、分離機能層の形成効率が低く、多価イオン透過性の粗大孔が生じたため選択性が低下したと推定している。

そこで、重合効率向上に向け、モノマーと架橋剤について、濃度および塗布量を 1.5 倍量に増大した改良条件での検討を行った。改良条件検討の結果を示す (図表 3.1-12)。

図表 3.1-12 ベンチ製膜品の選択性・耐酸性評価結果（改良条件）

ベンチ製膜品（改良条件）		
 (5m長)	選択性 (目標: ≥80)	耐酸性 (目標: pH1, 1.5年相当後) MgSO₄阻止率 ≥98%
	81 (改善)	98.2%

改良条件で製膜して得られたベンチ製膜品は、基本条件と比較して、選択性が改善されており、目標の 80 を達成した。また、併せて実施した耐酸性評価においても目標性能を達成していることを確認した。

今後、長尺でのベンチ製膜を行い、長手方向の製膜バラつき安定性の確認を進めるとともに、パイロットスケールの製膜への適用に向けた検証を進める。

3.1.2.2. エレメントのスケールアップ

図表 3.1-12 で作製した 30cm 幅のベンチ製膜品を用いて、直径 2.5 インチ、長さ 30cm の小型エレメントの作製を行った。小型エレメントは、図表 3.1-7 に示した作製手順、エレメント構成に準じて、R5 年度に見出した処方にて作製した（図表 3.1-13）。



図表 3.1-13 2.5 インチ径の小型エレメントの外観

エレメントの特性評価の詳細は以下の通りである。

・酸性条件での選択性評価

650 mg/L の硫酸リチウム (Li₂SO₄) 及び 950 mg/L の硫酸マグネシウム (MgSO₄) を含有する pH1 の硫酸酸性水溶液を準備して、選択性の評価を行った。

得られたリチウムイオン (Li⁺) とマグネシウムイオン (Mg²⁺) の透過率の比を計算し、選択性とした。

R5 年度に抽出した条件で作製した小型エレメントについて、酸性条件での選択性評価を実施した。選択性評価より、高性能化したベンチ製膜品から作製した 2.5 インチの小型エレメントは選択性 80 以上であり、多価イオンとリチウムイオンを選択的に分離できることを確認した。

図表 3.1-14 小型エレメントの選択性評価結果

	選択性 (目標 \geq 80)
Φ2.5インチエレメント (30cm長)	83

今後、長尺のベンチ製膜品を作製し、プロセス検証用の小型エレメントの作製を進める。

3.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

実証事業2では、3.1で開発する膜・エレメントを用いてリチウムを分離するプロセス技術の構築とスケールアップに必要な装置設計の検討を行った。また、膜プロセスによる廃LIBからのリチウム回収の効率化の効果や本膜プロセスを導入した際のライフサイクルアセスメント（LCA）の明確化に向けて必要な検討を行った。

3.2.1. 膜プロセス開発・スケールアップに関する検討

昨年度はラボ装置にて膜プロセスの分離特性評価を実施し、模擬液、および、2種の実液（Type A 図表 3.2-4、Type B 図表 3.2-5）にてLiを高純度かつ高回収可能であることを示した。今年度は、ベンチ装置を導入し、模擬液および実液の膜プロセスの分離特性評価を実施した。

（1）評価に用いた液

分離特性評価には以下の廃LIB由来の酸浸出液の模擬液と実液を用いた。

i) 模擬液

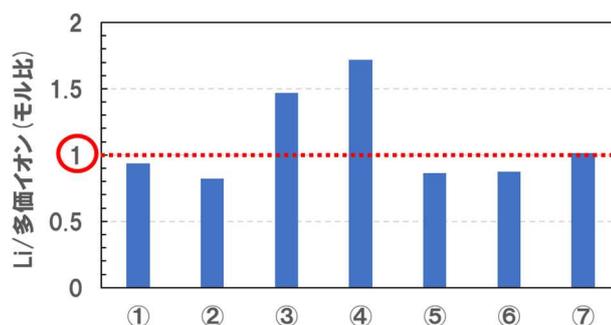
廃LIB由来の酸浸出液を模擬した模擬液を設定して作製した。本実証事業の目的は、多価イオンとリチウムイオンを含む酸性の溶液から膜プロセスによって多価イオンとリチウムイオンを分離することであるため、模擬液の設定において重要な因子は液の① pH と②多価イオンの総濃度に対するリチウムイオン濃度の比である。有識者ヒアリング等の結果、概ね以下の範囲が想定された。

① pH

- ・酸浸出液の組成は pH0～3 の範囲で様々である。
- ・廃LIBには多種多様な金属元素が存在し、リチウムはニッケルやコバルト等と固溶体の形となった正極材として使われている。また電解質には六フッ化リン酸等が用いられている。廃LIBからリチウムを高回収率にて回収するためには、リチウムだけでなく他の金属元素も溶解可能な pH で浸出することが求められる。そのため、耐酸・高選択 NF 膜が適用できる範囲で、種々の金属種が溶解可能な pH である pH1.4 で実施した。
- ・酸浸出に用いる酸の種類については、試薬コストや装置の耐腐食性の観点から塩酸や硝酸ではなく硫酸が使用されることが多いとのことであったので、硫酸酸性の水溶液とした。

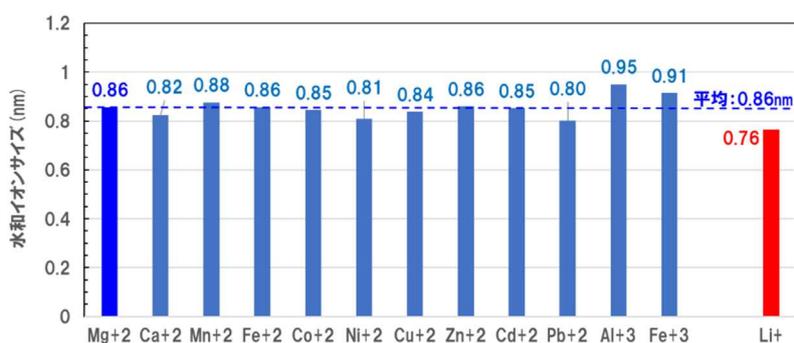
② 多価イオンの総濃度に対するリチウムイオン濃度の比

- ・ 想定される酸浸出液の Li/多価イオン（モル比）例を図表 3.2-1 に示す。図中の①～⑦は複数種の酸浸出液を示し、Li/多価イオン（モル比）について東レが情報収集の上、作成した。



図表 3.2-1 酸浸出液のリチウム/多価イオン比の例(モル比)

- ・ 図表 3.2-1 より、酸浸出液のリチウムと多価イオンのモル比は概ね 1 程度であることが想定されるため、模擬液のリチウム/多価イオン比（モル比）を 1 に設定した。
- ・ 廃 LIB 由来の酸浸出液の実液では、多種の多価イオン（ Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , など）が存在することが想定されるが、模擬液を作製するにあたっては、多価イオンをすべてマグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）とした。なお、多価イオンをマグネシウムイオンで代表させることの妥当性は水和イオンサイズが指標となり、BYE.R. NIGHTINGALE らの文献に記載の水和イオンサイズのデータを引用し、以下図表 3.2-2 にまとめた⁽³⁾。



図表 3.2-2 各種金属イオンの水和イオンサイズ(nm)⁽³⁾

- ・ 図表 3.2-2 より、多価のカチオンの水和イオンサイズの平均値はマグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）の水和イオンサイズと同等である。そのため、模擬液中の多価イオンをマグネシウムイオンに代表することにした。また、マグネシウムイオンは他の

酸浸出液に含まれる多価カチオン（主に重金属イオン）に比べて、取り扱いが容易であることから、マグネシウムイオンを模擬液における多価カチオン種として採用し、pH1.4とした。

- ・ 模擬液の組成を誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-OES）で測定した結果を図表 3.2-3 に示す。

図表 3.2-3 模擬液の組成

濃度 (mg/L)	Mg ²⁺	5,000
	Li ⁺	1,500
Li/多価(モル比)		1
Li純度 [*] (%)		10

※前述の通り、リチウムの純度は液中の全カチオン濃度（mg/L）に対するリチウム濃度（mg/L）の割合（重量%）であるが、模擬液中のカチオンは全てマグネシウムイオンであり、酸浸出液に通常多く含まれるコバルト、ニッケル、マンガン、銅、鉄などの重金属に対して原子量が半分程度と小さい。そのため、上記の Li 純度の定義では Li 純度が高く計算される。そのため、模擬液におけるリチウムの純度としては、溶液中のマグネシウムイオンの mol 数がすべてコバルトイオンであると仮定し、マグネシウムからコバルトへ原子量で換算し、次式で Li 純度を定義した。

$$\text{Li 純度}^{\ast}(\%) = \frac{\text{Li 濃度} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)}{\text{Li 濃度} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + \text{Mg 濃度} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Mg}}}} \times 100$$

M_{Co} : Co の原子量(g/mol)、 M_{Mg} : Mg の原子量(g/mol)

ii)実液

以下の廃 LIB 由来の 3 種類の酸浸出液を用いて実施した。

① Type A

原液の組成、および原液を膜濾過評価用に希釈した液組成を ICP-OES で測定し図表 3.2-4 に示す。

図表 3.2-4 Type A 液の組成

Type A		原液	評価用原液
濃度 (mg/L)	Li ⁺	9,100	3,400
	Al ³⁺	29,000	12,000
	他多価	18,400	7,200
Li/多価(モル比)		0.9	
Li純度(%)		16	

Li 純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対するリチウム濃度(mg/L)の重量%

Type A 液は、アルミニウムイオン (Al) が多価イオンの中で最も多く含まれる pH2.9 の酸浸出液である。原液の状態では総イオン濃度が高く、NF 膜での濾過時に透過時に大きな浸透圧が生じる可能性があったため、希釈したものを評価用原液として使用した。

② Type B

原液の組成、原液を膜評価用に希釈した液の組成を ICP-OES で測定し図表 3.2-5 に示す。

図表 3.2-5 Type B 液の組成

Type B		原液	評価用原液
濃度 (mg/L)	Li ⁺	4,800	2,500
	Ni ²⁺ ,Co ²⁺	25,200	12,700
	他多価	14,900	7,700
Li/多価(モル比)		0.9	
Li純度(%)		11	

Li 純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対するリチウム濃度(mg/L)の重量%

Type B 液は、ニッケルとコバルトを主成分として含むものであり、pH0.8 の酸浸出液である。Type A の液と同様に、原液の状態では総塩濃度が高く、NF 膜透過時に大きな浸透圧が生じる可能性があったため、希釈して評価用原液として使用した。

③ Type C

原液の組成、原液を膜評価用に希釈した液の組成を ICP-OES で測定し図表 3.2-6 に示す。

図表 3.2-6 Type C 液の組成

Type C		原液
濃度 (mg/L)	Li ⁺	3,400
	Ni ²⁺ ,Co ²⁺	3,300
	他多価	11,900
	SO ₄ ²⁻	48,000
Li/多価(モル比)		1.7
Li純度(%)		24

Li 純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対するリチウム濃度(mg/L)の重量%

Type C 液は、ニッケルとコバルトを主成分として含むものであり、pH2 の酸浸出液である。組成は Type A の液 Type B の液の中間的な組成であるが、NF 膜処理時に希釈は不要であった。

3.2.1.1.膜プロセススケールアップに関する検討

(1) 本事業で導入する装置の位置づけと進捗

昨年度はラボ装置を使用して膜プロセス開発の検討を実施した。今年度は膜プロセスをスケールアップさせた検討を行うため、ベンチ装置を導入し、ベンチスケール実証を実施した。加えて、パイロット装置の設計、発注を完了し、来年度の予定通りの導入に目途をつけた。

ラボ装置、ベンチ装置、パイロット装置の位置づけを図表 3.2-7 ベンチ装置、パイロット装置の概要に示す。

図表 3.2-7 ベンチ装置、パイロット装置の概要

		ラボ	ベンチ	パイロット
エレメント	サイズ'(inch)	2.5	2.5	4.0
	本数(NF/RO)	1	2/2	4/4
NF+RO連動制御		不可	可	可
流量制御		なし	あり	あり
処理液※(t/day)		0.05	0.1	1
想定処理台数※(台/年)		5-10	15-20	200-250
運搬		不可	可	可
位置づけ		膜エレメント性能評価	膜プロセス評価	4inchELプロセス評価
導入状況		既存	10月導入完了	2025年9月導入予定

※フル稼働した場合を前提とした値

膜プロセスをスケールアップするにあたっては、処理方法や処理量に適した形で複数本のエレメントを適切に配列する必要がある。そのため、ベンチ装置、パイロット装置については、ラボ装置よりも処理量が大きく、かつエレメントの配列等の検討もできるような装置を予定している。

ラボ装置は本来膜エレメントの性能を評価することを目的とした装置であり、Li を回収するための膜プロセスを評価することは想定されていないため、流量の制御を手動で実施していた。また、膜プロセスでは NF 膜での分離と共に、RO 膜による濃縮を実施するが、ラボ装置では RO 膜による濃縮と NF 膜による分離を連動して実施することができず、一方の処理が終わったのちに膜を入れ替えて実施していた。

一方ベンチ装置、パイロット装置は、本事業のため Li 回収に特化した膜プロセスを評価することを目的とした膜処理装置であり、流量等の制御機構を有する。また、NF 膜エレメントのユニットと RO 膜エレメントのユニットを有するため、NF 膜エレメントによる分離処理と RO 膜エレメントによる濃縮処理を連動させて実施することが可能となる。加えて、ベンチ装置、パイロット装置は運搬も可能な仕様となっており、廃 LIB リサイクルプロセスに据え付けたオンライン実証も可能な仕様としている。

パイロット装置は製品スケールである 4 インチエレメントでの膜プロセス評価を目的とした装置である。

(2) ベンチ装置を用いた膜プロセス実証

① 模擬液

図表 3.2-3 の模擬液、および 3.1.1 の検討にて選択性 60 以上を確認した直径 2.5 インチ、長さ 30 cm の小型エレメントを用いて、ベンチ装置で膜プロセスの検証を実施した。

検証後の液の組成を ICP-OES で測定し図表 3.2-8 に示す。

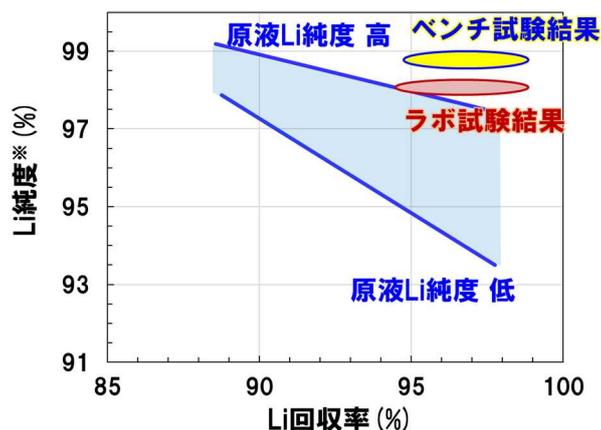
図表 3.2-8 ベンチ装置での模擬液の膜プロセス検証結果
(膜プロセスで処理後の液の組成)

液種		透過液	非透過液
濃度 (mg/L)	Mg ²⁺	10	4,200
	Li ⁺	1,500	2
Li/多価(モル比)		530	<0.01
Li純度※(%)		99	<0.1

Li純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対するリチウム濃度(mg/L)の重量%

ベンチ装置を用いて膜プロセスを検証した結果、昨年度実施のラボ装置同様、高 Li 純度の透過液を得ることができ、また、非透過液中にはリチウムが殆ど含まれないことを確認した。

図表 3.2-8 で得られた結果から、膜プロセス工程におけるリチウムの回収率を計算した結果と、リチウムの純度の結果を合わせて図表 3.2-9 に示す。



図表 3.2-9 模擬液を用いたベンチ装置による膜プロセスの検証結果

(※Li 純度は、溶液中のマグネシウムイオン (Mg^{2+}) のモル数がすべてコバルトイオン (Co^{2+}) であると仮定し、マグネシウム (Mg) の原子量をコバルト (Co) の原子量に換算して算出。)

透過液のリチウム回収率は 95%以上で、リチウムの純度は 99%となり、昨年度のラボ試験結果とほぼ同程度の性能を確認した。本結果により、ラボ装置よりも仕様上実機に近い制御機構を有するベンチ装置を用いて、廃 LIB 由来の酸浸出液から、高純度リチウム溶液を高いリチウム回収率で得られる可能性を確認した。

②実液 Type C 液

図表 3.2-6 に示した Type C 液、および 3.1.1 の検討にて選択性 60 以上を確認した直径 2.5 インチ、長さ 30 cm の小型エレメントを用いて、ラボ装置、および、ベンチ装置での膜プロセス検証を実施した。その結果、膜プロセスを経て得られた液の組成を ICP-OES で測定し、ラボ装置での検証結果を図表 3.2-10 に、ベンチ装置での検証結果を図表 3.2-11 に示す。

図表 3.2-10 ラボ装置での膜プロセス検証結果 (Type C 液処理後の液組成)

Type C		透過液	非透過液
濃度 (mg/L)	Li ⁺	2,000	50
	Ni ²⁺ ,Co ²⁺	2	3,000
	他多価	10	6,300
Li/多価 (モル比)		970	0.03
Li純度 (%)		99	0.5

Li純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対するリチウム濃度(mg/L)の重量%

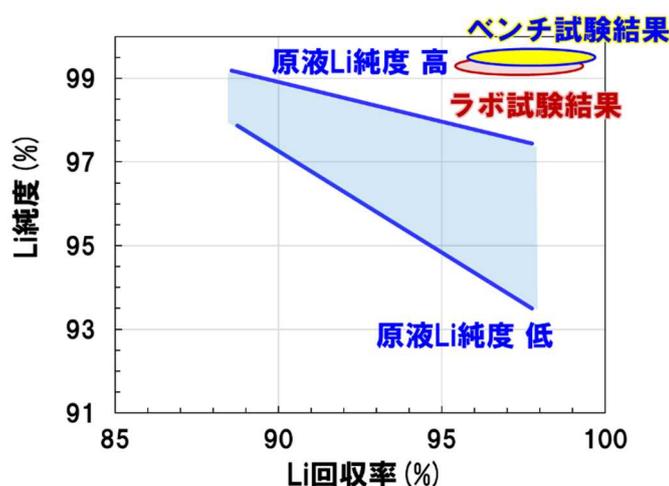
図表 3.2-11 ベンチ装置での膜プロセス検証結果 (Type C 液処理後の液組成)

Type C		透過液	非透過液
濃度 (mg/L)	Li ⁺	1,600	50
	Ni ²⁺ ,Co ²⁺	1	3,000
	他多価	8	6,200
Li/多価 (モル比)		990	0.03
Li純度 (%)		99	0.5

Li純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対するリチウム濃度(mg/L)の重量%

Type C 液を用いてラボ装置、および、ベンチ装置で膜プロセスを検証した結果、いずれも高純度のリチウムを含有する透過液を得ることができた。一方で、いずれも非透過液中にはリチウムがほとんど含まれないことを確認した。

図表 3.2-10、図表 3.2-11 で得られた結果から、膜プロセスを経たりチウムの回収率と純度の関係を計算し、結果を図表 3.2-12 に示す。



図表 3.2-12 Type C 液を用いたラボ装置での膜プロセス検証結果

ラボ試験、および、ベンチ試験のいずれにおいても、膜プロセスを経て得られた透過液に含まれるリチウムの回収率は95%以上であり、また、リチウムの純度は99%となり、試算で見込まれた結果よりも高純度、かつ、高回収率の結果となった。本結果により、実液においても、ラボ装置よりも仕様上実機に近い制御機構を有するベンチ装置を用いて、高純度リチウム溶液を高いリチウム回収率で得られる可能性を確認した。他の種類の実液についても引き続きベンチ装置での評価を進める。

3.2.1.2.膜プロセス開発に関する検討

(1) 膜プロセスの運転条件最適化検討

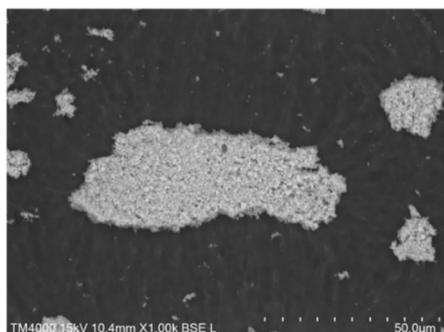
廃 LIB 由来の酸浸出液の実液には、模擬液とは異なり、多種の電池材料に由来するカチオン種、アニオン種が混在しており、pH や組成が変動すると錯体を形成したり、不溶化して沈殿として形成したりすることがある。

分離対象のイオンが錯体を形成すると NF 膜の透過性に影響を及ぼし、沈殿の形成は膜表面へのファウリングによる膜の閉塞に繋がる。また、発生する沈殿物がリチウムイオンを伴って共沈した場合には、リチウムのロスにも繋がる。

そのため、安定的に運転可能な膜プロセスを確立するためには、イオンの錯体形成挙動の把握と沈殿物が発生しない pH の範囲の把握が必要である。

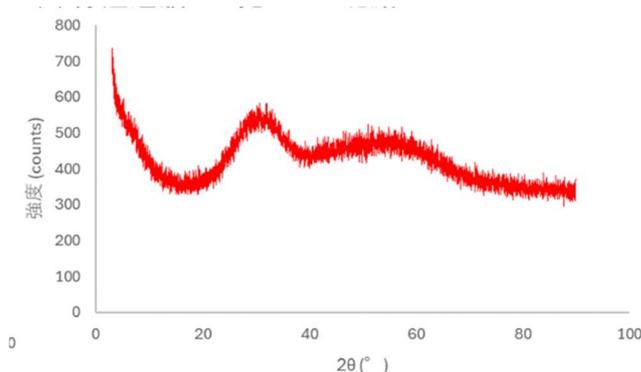
そこで、シミュレーションと実験により、廃 LIB 由来の酸浸出液に含まれている元素のうち沈殿を形成しやすい元素の把握と、それらが沈殿を形成する条件を明確にすることを試みている。今回は、廃 LIB 由来の酸浸出液の実液を膜処理している過程で発生した沈殿を採取し、組成を分析した。

Type A 液を希釈した評価用原液を膜処理している過程において、非透過液中に発生した沈殿を採取し、真空乾燥させ絶乾したサンプルを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図表 3.2-13 に、X 線回折 (XRD) の測定結果を図表 3.2-14 に、SEM にてエネルギー分散型 X 線分光 (SEM-EDX) を測定した結果を図表 3.2-15 に、塩酸で全溶解させて ICP-OES 測定により組成を測定した結果を図表 3.2-16 に、それぞれ示す。



図表 3.2-13 Type A 膜処理時に発生した沈殿の SEM 像

SEM 画像より、沈殿物は、サブミクロンスケールの粒子の凝集体であることが分かった。



図表 3.2-14 Type A 膜処理時に発生した沈殿の XRD 測定結果

XRD の測定結果より、組成や鉱物種を同定可能な程度に強いピークは観測されず、本沈殿は結晶性が低い、もしくは、結晶性は高いものの粒子径が小さく散乱光が干渉した結果ピークがブロードになっている可能性が考えられる。

図表 3.2-15 Type A 膜処理時に発生した沈殿の SEM-EDX 測定結果

sheet 1

元素	原子番号	ネットカウント	質量 [%]	質量濃度(ノーマライズ) [%]	原子数濃度 [%]	絶対誤差 [%] (1シグマ)	相対誤差 [%] (1シグマ)
C	6	19630	28.49	35.93	46.98	1.50	5.25
O	8	29477	36.05	45.45	44.62	1.84	5.10
P	15	26124	4.82	6.07	3.08	0.18	3.72
Ti	22	15421	5.67	7.15	2.35	0.18	3.18
Al	13	14911	2.82	3.56	2.07	0.13	4.56
S	16	7339	1.46	1.84	0.90	0.06	3.91
合計:			79.31	100.00	100.00		

SEM-EDX 測定結果から、沈殿は Al、Ti、P、S を含むことが分かった。

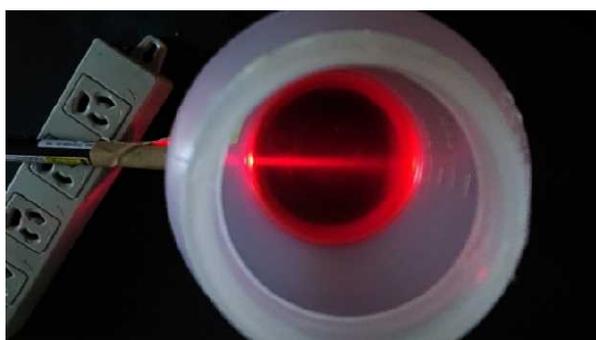
図表 3.2-16 Type A 膜処理時に発生した沈殿の ICP-OES 測定結果

[mg/kg]	Al	P	S	Ti	Fe	W
retain	41000	62000	23000	81000	64000	75000

ICP-OES の測定結果から、本沈殿は Al、P、S、Ti、Fe、W を含むことを確認した。これらの元素をモデルに組み込み、シミュレーションの精度向上を進める。

一方で、Type A 液は、原液を数カ月静置した際にも、沈殿の形成を確認した。シミュレーションは地球化学モデリングコードによる平衡計算を想定しているが、膜処理時の沈殿現象が、必ずしも平衡理論に基づいて生じていない可能性がある。

レーザーを用いた確認を行ったところ、膜処理をしていない静置後の Type A 溶液では図表 3.2-17 に示すようなチンダル現象が明確に観察され、コロイド溶液であることが示唆された。



図表 3.2-17 Type A 液へのレーザー照射

これらの溶液に対してゼータ電位測定を試みたが、溶液の電解質濃度が高すぎることによって、電気泳動と同時に激しく電気分解が生じてしまったことから、正確な測定はできなかった。

以上より、廃 LIB 由来の酸浸出液の実液において、膜処理で析出しやすい元素を特定した。これらの沈殿は非晶質のサブミクロンオーダーの凝集粒子であることが分かった。

また、Type A の溶液はチンダル現象を確認したことから、コロイド溶液の性質を有していることが示唆され、膜処理時の沈殿現象のパターンとして、①溶解していた多価カチオン等が pH 変動などの影響で水酸化物などの塩として析出するパターンと、②コロイドとして原液中に分散していた微粒子が pH 変動などによって凝集・析出するパターンが考えられる。①は平衡論で説明可能であるが、②は非平衡現象であり平衡論での説明は困難である。

沈殿形成のモデルを作成し、高精度化させていくためには上記①②の現象を切り分けて議論をする必要がある。特に②のコロイド溶液であるという仮説については今後も検証を重ねて妥当性を精査する。

来年度は、膜処理時の膜面近傍の条件をシミュレーションで再現し、膜面での沈殿形成によるファウリングのリスク評価を試みる。

(2) リチウムの検出技術の検討

①背景および昨年度の成果

廃 LIB からの酸浸出液は、電池の構成や正極材の種類により、多種多様なイオンを含み、その濃度も多種多様である。膜プロセスを用いてリチウムを安定的に分離・回収するためには、原液や透過液、非透過液の各リチウムイオンの濃度を評価して膜処理の状況を把握することが望ましい。

本事業においては、測定対象となる液体が強酸性の溶液で、濃度の幅が広いものである。また、使用しやすさを考えると、維持管理が容易で、1回の測定にかかる時間が短く、周辺機器の構成がシンプルであることが望ましい。検出感度や精度面では、原子吸光光度法(AAS)や ICP-OES が、オフライン測定では有望で一般的に用いられる手法であるが、測定装置の筐体が大きく、かつアセチレンやアルゴンなどのガス供給が必要であることなどから大掛かりな測定となる。

そのため、本項では、溶液中のリチウムイオンの濃度を簡便に検出するための手法を選定し、膜プロセスの設計に反映させることを目的とする。

昨年度、溶液中の Li イオンモニタリング手段について、Li 検出方法やモニタリング方法の国内外先行事例、学術論文、特許等の基礎情報調査・整理を行い、得られた結果を踏まえて候補手段の絞り込みを行ったところ、イオン電極法、イオンクロマトグラフィー(IC)およびキャピラリー電気泳動法(CE)の 3 手法が有力であると考えられた。候補となる手法について測定手法の特徴を整理し、**エラー! 参照元が見つかりません。**にまとめた。

これらの手法について、廃 LIB から高純度の Li を高回収率で得るプロセスのモニタリングに必要な性能を有しているかは、実液の Li 濃度を測定するなどしての検証が必要である。そこで、昨年度、Li の膜回収プロセスで用いている実液を、保有する分析装置(ICP-OES、AAS、IC および CE の 4 手法を用いた装置)により測定した。当該測定の分析結果から、IC および CE において、仮に Li を含むアルカリ金属の定量に適しているとされる AAS を基準としたとき、それぞれの手法のデータは概ね $\pm 20\%$ 以内の範囲に収まっており、強酸性で比較的高濃度の共存元素が存在し種々の定量妨害が懸念される中、何れの手法においても同様の値が得られることが確認できた。よって、候補手段の絞り込みのために行う実液の Li 濃度測定については、AAS や ICP-OES の測定値を基準として各手法の定量値を比較しても問題無いことが確認された。また、IC および CE とともに測定時間が 30 分程度と ICP-OES や AAS に比べて長いため、Li に絞った測定条件の設定などにより時間短縮が必要となることも確認された。

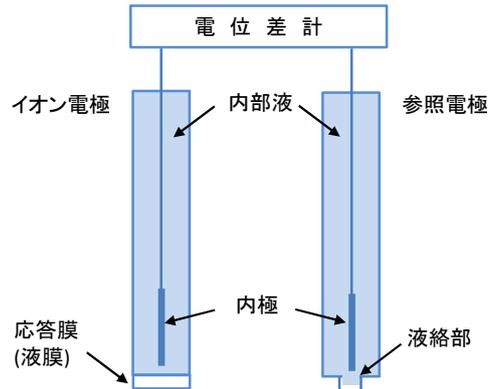
イオン電極法については、同手法を用いた分析装置が国内で入手困難なことから昨年度は実液を用いた Li イオン濃度測定の検証を行っておらず、今年度は、イオン電極法を用いた装置を試作して実液の Li 濃度測定を行い、その性能を他の候補手法と比較して、Li 回収プロセスに実装するための Li イオンモニタリング手法の更なる絞り込みを行った。

図表 3.2-18 本プロジェクトの Li モニタリングの候補となる分析手法の特徴

項目	イオン電極法	イオンクロマトグラフィ (IC)	キャピラリー電気泳動 (CE)
測定手法の概要	イオン電極の感応膜部が試料溶液中の特定イオンと接すると、そのイオン活量に応じた膜電位を生じる。試料溶液中に浸せきした比較電極をイオン電極の対極として高入力抵抗の直流電位差計に接続し、両電極間の電位差を測定する分析方法。	溶離液を移動相として、イオン交換体などを固定相とした分離カラム内で試料溶液中のイオン種成分を展開溶離させ、電気伝導度検出器、電気化学検出器、分光光度検出器、蛍光検出器などによって測定するクロマトグラフを用いた分析方法。	高圧電源によりキャピラリー両端に-30~+30kVの直流電圧を印加する。電圧印加により電気浸透流が起こり、同時に電気泳動を伴うことで、試料成分の短時間分離、検出を行う分析方法。
Li 測定における留意点	妨害を与える主なイオン K^+ , Na^+ , Cs^+	分離カラムには低交換容量の強酸性陽イオン交換樹脂を充填したカラムを用いる。電気伝導度検出法を用いる場合、溶離剤には硝酸 (5mM程度) が広く用いられる。	試料組成に特化したメソッド選択、添加剤付加、pH設定などを考慮した上で、Li を分離する必要がある。
注目される特徴	血液中のリチウム定量のために、医療機関向けの製品が多い	多種イオン同時分析が可能	高い分離機能を持ち、短時間測定が可能
測定にかかる時間	数分	~30分	~30分

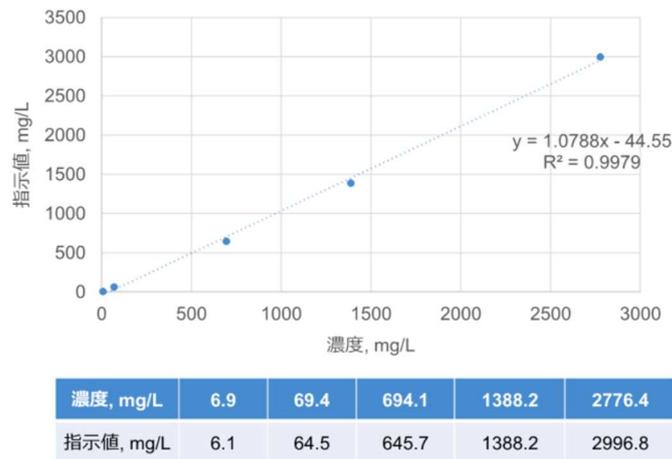
②リチウムイオン電極の基本性能評価

イオン電極法は図表 3.2-19 のような構造をもつ装置を用いる測定法である。イオン電極は溶液中の特定のイオンに選択的な応答膜を有し、これがイオン濃度に依存する電位を発生する。参照電極は液絡部から一定の内部液を溶出することで安定した電位を保つ。これらの電極内の電位の差を電位差計で計測し、溶液中のイオン濃度に換算するものである。イオン電極に使用する Li イオン反応膜は複数の選択枝があったが、事前の検討で比較的良好な結果を得た液膜に絞って検討することとした。



図表 3.2-19 イオン電極法に用いる装置の構造模式図

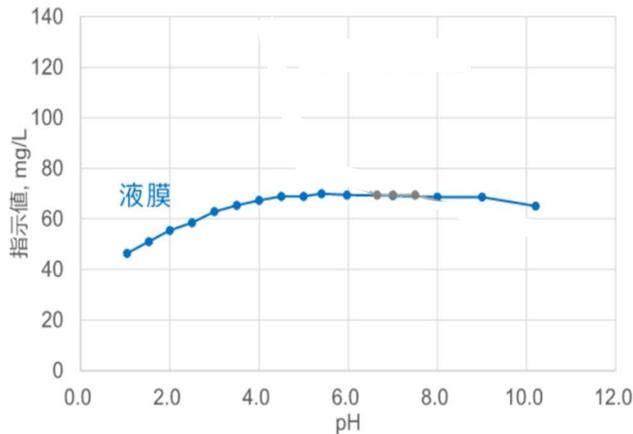
炭酸 Li 水溶液の模擬液を用いて、液膜による Li イオン濃度測定を行ったところ、Li イオン濃度の測定値と理論値の間に大きな乖離はなく、直線性のある結果が得られた（図表 3.2-20）。



図表 3.2-20 液膜による Li イオン濃度測定値の直線性

次に、塩化 Li 水溶液を Li 濃度 70mg/L の仕込み濃度一定条件で、pH を変化させた際の溶液を測定し、測定値の pH 依存性を確認した(図表 3.2-21)。この結果、pH 3～pH 10 の間では設定濃度の±10%以内の値を示し、pH 3 以上で使用可能と考えられる結果であった。

上記の結果を踏まえ、以後検討するイオン電極は、反応膜に液膜を使用することにした。



図表 3.2-21 液膜の Li イオン濃度測定値 (pH 別)

次に、組成や pH の異なる硫酸 Li 水溶液の模擬液に対して、pH6 に中和した場合と中和しない場合に分けて液膜による Li イオン濃度測定を行い、ICP-OES で測定した Li 濃度と比較した。模擬液の組成を図表 3.2-22 に示した。模擬液①④は水酸化ナトリウムで pH6 に中和した後に測定し、模擬液⑤⑥は中和を行わず測定、模擬液⑦は中和を行う場合と行わない場合に分けて測定した。

図表 3.2-22 液膜の基礎性能評価に用いた試料の組成

		①	④	⑤	⑥	⑦
pH		1.0	1.0	1.0	2.0	3.0
カチオン (mg/L)	Al	10,000	-	-	-	-
	Co	-	5,000	10	10	-
	Cu	-	1,000	10	10	-
	Fe	500	-	-	-	-
	Li	3,000	2,000	2,000	2,000	-
	Mn	5,000	5,000	10	10	-
	Mg	2,000	-	-	-	-
	Ni	-	5,000	10	10	-
	Zn	-	-	-	-	-

測定結果を図表 3.2-23 に示す。

図表 3.2-23 液膜による各種試料の Li イオン濃度測定結果

水準		①中和	①中和	⑤	⑥	⑦	⑦中和
pH		6	6	1	2	3	6
Li イオン 濃度 (mg/L)	理論値	739	848	2,000	2,000	2,000	1,990
	測定値	723	705	1,535	1,555	1,973	1,916
	差	-16	-143	-465	-445	-27	-74

pH 3 以下の条件でも pH 6 に中和することで実用的な測定値が得られており、pH を調整するシステムを装置内に組み込めば、強酸下の本案件の測定装置として適用可能と考えられた。ただし、①、④では多価イオンに由来する沈殿の形成が確認され、共存する金属イオンによっては測定値低下の可能性が懸念される。

一方で、pH 3 以下では、pH 3 以上の条件と比較して測定値の誤差が大きかった。

今後の Li 電極の開発方針としては以下の 2 通りが考えられ、それぞれのメリット、および、デメリットを記載する。

1. 溶液サンプリング後に中和して測定

- ・メリット : 正確性が 2 (直接測定) より高い
- ・デメリット : pH 調整システムの導入が必要である。また、pH 調整後の廃液や、中和により生じた沈殿物を系外に排出するシステムの開発、導入が必要

2. 溶液サンプリング後に直接測定

- ・メリット : 1 (中和測定) のデメリット記載のような追加設備が不要。
- ・デメリット : 低 pH 域での誤差を補正するシステムの開発、もしくは、低 pH 域での誤差を小さくするような電極の改良が必要。

以下では、測定方法 1 の場合と 2 の場合について、詳細を検討した結果を示す。

③溶液サンプリング後に中和して測定する場合の検証

i) 実験方法

i)-1 試料

試料一覧をエラー! 参照元が見つかりません。に示す 9 種類 (模擬透過液×3 種、実液透過液×3 種、実液原液×3 種) を使用した。それぞれの試料において、pH 調整なしのサンプル、pH 調整液を用いて pH 3、4、5 および 6 に調整したサンプルの Li イオン濃度を測定した。

なお、実液原液は上述の Type A, Type B である。Type B については実液原液の膜プロセス透過後の非透過液を Type B-2 とした。実液透過液は実液原液の膜プロセス透過後の液とし、Type C も加えた。

模擬液は実液透過液を模した液で Li 濃度を変化させたものである。

図表 3.2-24 イオン電極による Li イオン濃度測定 of 試料一覧

模擬透過液	模擬透過液 10	模擬透過液 500	模擬透過液 2,000
pH	1	1	1
Li (mg/L)	10	500	2,000

実液 透過液	Type A	Type B	Type C
pH	2	1	-
Li (mg/L)	2,300	2,100	2,000
その他カチオン 1,000 mg/L 以上の元素を高濃度から 順に	Mn Al Mg	Al	-

実液 原液、非透過液	Type A (原液)	Type B (原液)	Type B-2 (非透過液)
pH	3	1	2
Li (mg/L)	3,300	2,500	57
その他カチオン 1,000 mg/L 以上の元素を高濃度から 順に	Al Mn Mg	Co Ni Mn Al Cu	Co Ni Mn

i)-2 測定方法

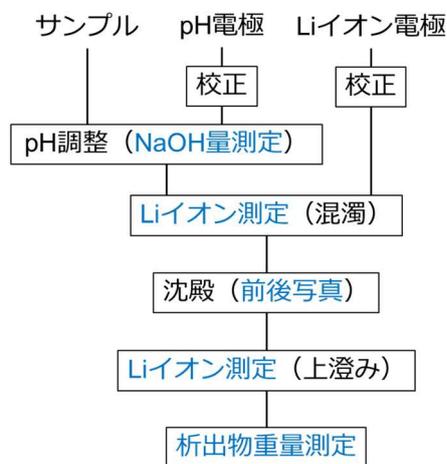
本実験では pH 調整液として水酸化ナトリウム水溶液(1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L)を使用した。分取した試料の pH を計測しながらゆっくり攪拌し、ピペットにて水酸化ナトリウム水溶液を添加した。pH 調整後、一度スターラーを停止させ、懸濁状態のサンプルの写真を撮影した。

その後、再度攪拌を実施し、3 分間電極を浸漬させて Li イオン濃度を測定した。測定には pH メータ、Li イオン電極、比較電極を使用した。測定終了後、懸濁が生じた試料については、試料中の析出物を沈殿させるため 24 時間静置した。完全に析出物が沈殿した事を確認した後、試料の上澄み(以下、上澄み液と称す)の Li イオン濃度を測定した。測定手法は懸濁状態のサンプルを測定した場合と同様である。

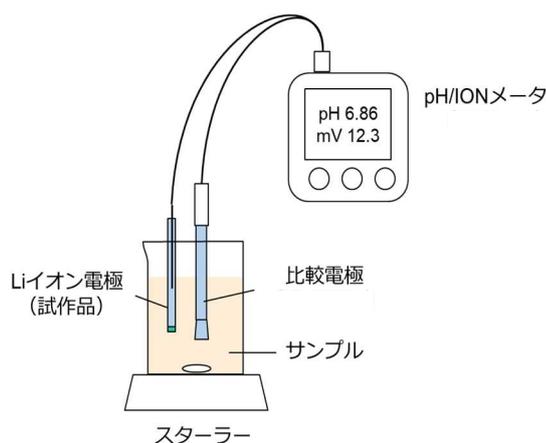
上澄み液の測定後、再度スターラーを用いて攪拌を行い、その一部のサンプルを減圧濾過器にて濾過した。メンブレンフィルタを濾過後に取り出し、室温で乾燥させた。メンブレンフィルタの重量を濾過前後で測定し、その差から、pH 調整前のサンプル 40 mL 全量からの析出量を算出した。

pH 電極は pH 4 標準液と pH 7 標準液の 2 点、Li イオン電極は 0.01mol/L LiCl 溶液 (Li 70mg/L) と 0.3mol/L LiCl 溶液 (Li 2,100mg/L) の 2 点でそれぞれ校正した。

試料評価工程を図表 3.2-25 に、実験系模式図を図表 3.2-26 にそれぞれ示した。



図表 3.2-25 試料評価工程



図表 3.2-26 実験系模式

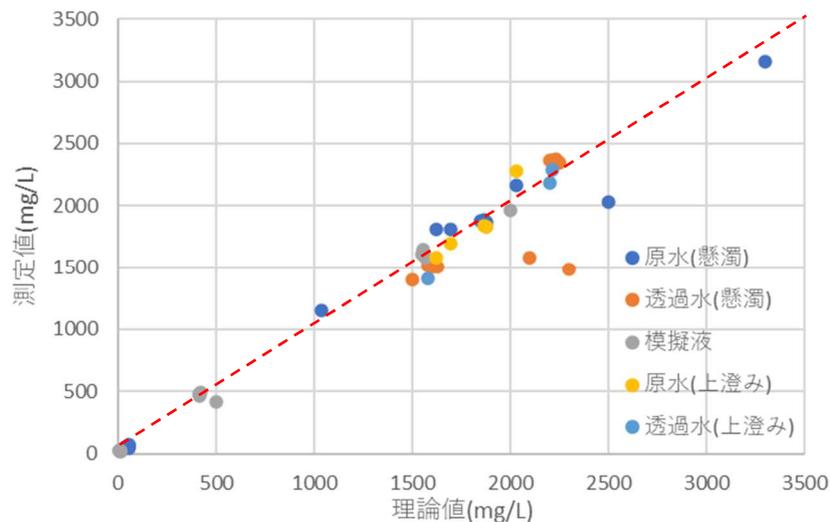
ii)測定結果

ii)-1 各試料の測定結果の概要

図表 3.2-27 に Li イオン濃度の理論値と測定値の相関を示す。また、図表 3.2-28～図表 3.2-30 に模擬液、透過液、原液の測定結果を示した。透過液では理論値に対して測定値が低くなるものも存在したが、各試料で概ね理論値と相関があった。

透過液の測定で理論値よりも測定値が低い値を示し直線（赤破線）から離れる結果となったのは、pH 1 でサンプルを測定した結果であり、pH が酸性になることで電位が下がったためだと考えられた。

各試料の測定結果の詳細、および本電極の pH 影響の詳細は後述する。



図表 3.2-27 各サンプルの理論値と測定値の相関

図表 3.2-28 模擬液測定結果

試料	pH	試料量 (mL)	調整液 組成	調整液量(mL)	析出量(mg)	沈降待ち 時間(hour)	理論値(中和後) (mg/L as Li)	測定値(混濁) (mg/L as Li)	測定値(上澄み) (mg/L as Li)
模擬液10	1			0	-		10	11	-
	3			8	-		8	25	-
	4			6.8	-		9	25	-
	5			7.4	-		8	25	-
	6			7.2	-		8	25	-
模擬液500	1			0	-		500	412	-
	3		1 mol/L NaOH, 0.1	8.4	-		413	466	-
	4	40	mol/L NaOH,	8.2	-	24	415	475	-
	5		0.01 mol/L NaOH	7.9	-		418	491	-
	6			8	-		417	486	-
模擬液2,000	1			0	-		2,000	1,968	-
	3			11	-		1,569	1,584	-
	4			11.2	-		1,563	1,608	-
	5			11.5	-		1,553	1,651	-
	6			11.7	-		1,547	1,614	-

図表 3.2-29 透過液測定結果

試料	pH	試料量 (mL)	調整液 組成	調整液量(mL)	析出量(mg)	沈降待ち 時間(hour)	理論値(中和後) (mg/L as Li)	測定値(混濁) (mg/L as Li)	測定値(上澄み) (mg/L as Li)
透過液A	2			0	-		2,300	1,486	-
	3			0.9	-		2,252	2,342	-
	4			1.3	-		2,230	2,378	-
	5			1.6	0.0035		2,213	2,369	2,290
	6			1.8	0.0047		2,201	2,369	2,187
	1			0	-		2,100	1,583	-
透過液B	3		1 mol/L NaOH, 0.1	11.5	-		1,631	1,507	-
	4	40	mol/L NaOH,	15.9	-	24	1,503	1,402	-
	5		0.01 mol/L NaOH	12.4	-		1,603	1,507	-
	6			13.2	0.0129		1,579	1,513	1,408
	1			0	-		2,000	1,389	-
透過液C	3			1.8	-		1,916	1,844	-
	4			2.5	-		1,885	1,761	-
	5			2.0	-		1,905	1,851	-
	6			2.2	-		1,896	1,865	-

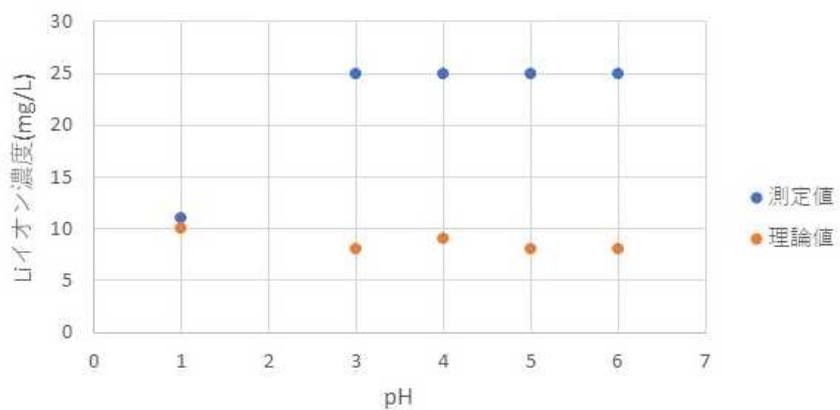
図表 3.2-30 原液測定結果

試料	pH	試料量 (mL)	調整液 組成	調整液量(mL)	析出量(mg)	沈降待ち 時間(hour)	理論値(中和後) (mg/L as Li)	測定値(混濁) (mg/L as Li)	測定値(上澄み) (mg/L as Li)
原液A	3			0	-		3,300	3,158	-
	4			25.1	0.1653		2,028	2,163	2,281
	5			37.8	0.1447		1,697	1,816	1,696
	6			41.4	0.1334		1,622	1,809	1,578
原液B	1			0	-		2,500	2,033	-
	3			13.2	0.0740		1,880	1,872	1,830
	4	40	1 mol/L NaOH, 0.1 mol/L NaOH, 0.01 mol/L NaOH	13.6	0.0975	24	1,867	1,886	1,844
	5			14.2	0.1532		1,845	1,879	1,782
	6			56.7	0.1133		1,034	1,151	1,043
	2			0	-		57	41	-
3			1.4	-		55	65	-	
原液B-2	4			1.7	-		55	69	-
	5			3.8	0.0065		52	65	65
	6			21.8	0.0703		37	50	48

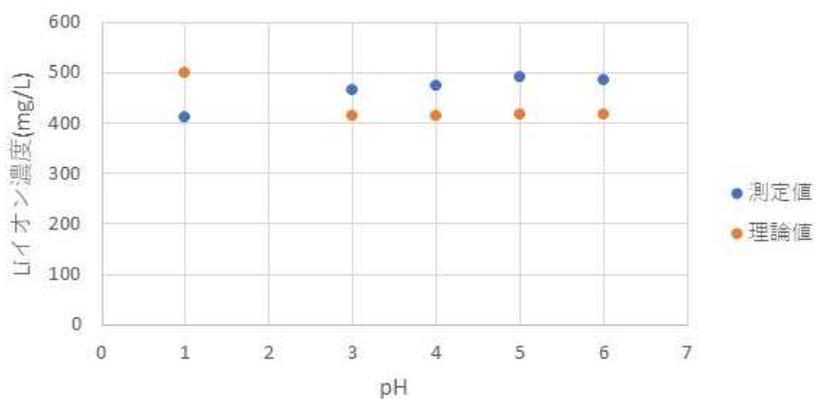
ii)-2 模擬液測定結果の詳細

図表 3.2-31 (a)～(c)に模擬透過液の Li イオン濃度を pH 値に対してプロットしたグラフを示した。

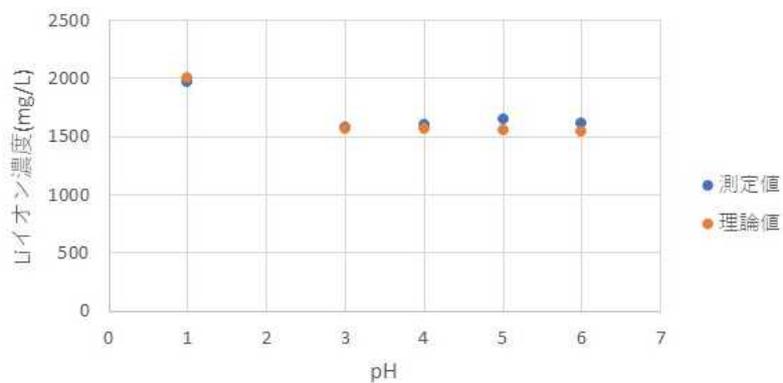
(a) 模擬透過液 10



(b) 模擬透過液 500



(c) 模擬透過液 2,000



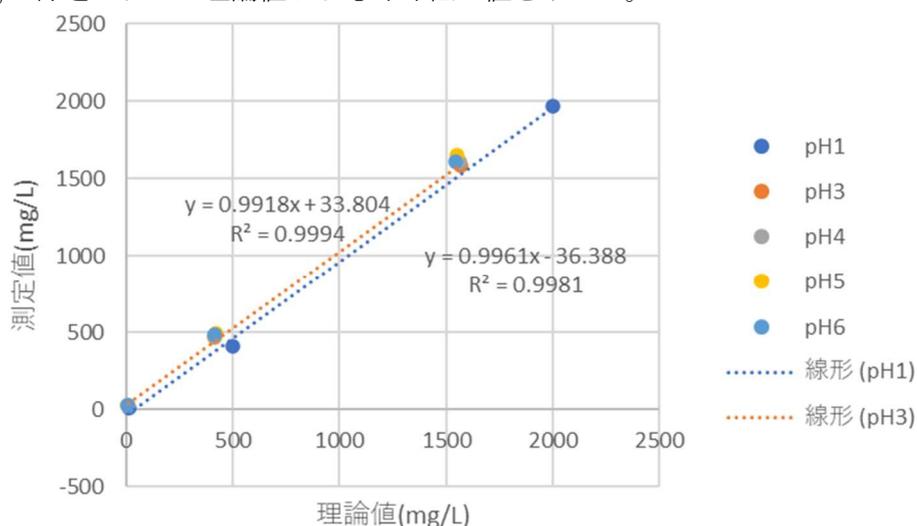
図表 3.2-31 模擬透過液の Li イオン濃度の測定結果
(a): Li 10mg/L、(b): Li 500mg/L、(c): Li 2,000mg/L)

模擬透過液 10 において、測定値が理論値よりも高い値を示した。これは、模擬液 10 の Li イオン濃度が 2 点校正を行った領域 (Li 70mg/L, 2,100mg/L) よりも低い濃度であり、直線で保証できる領域を超えた測定となったためであると考えられた。

模擬液 500 では pH 1 で測定値が理論値よりも低い値を示した。これは pH 影響により酸性付近で測定値が低くなるためであると考えられた。

模擬液 10 での現象および模擬液 500 における pH 影響については、後述する。模擬液 2,000 では、理論値と測定値は概ね一致した。

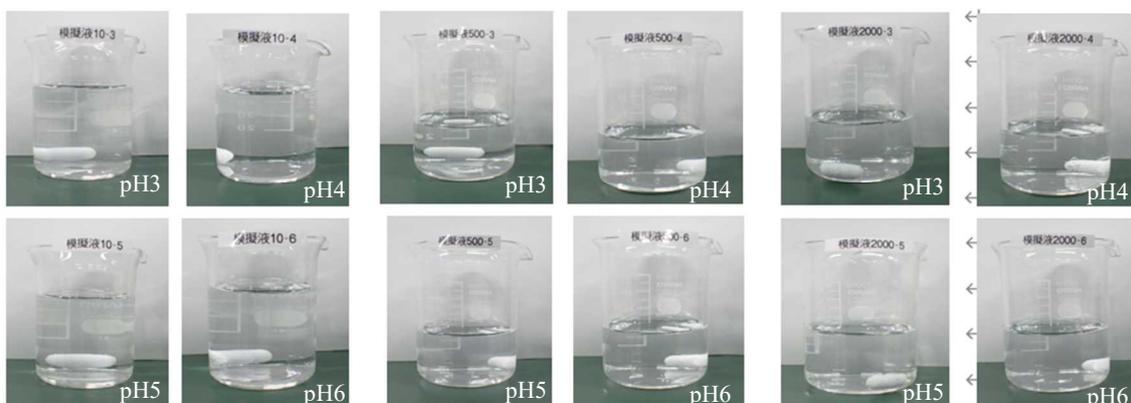
図表 3.2-32 に、理論値と測定値の相関をプロットしたグラフを示した。この結果から、pH 3 から pH 6 での測定はほぼ理論値通りに行えていることを確認した。一方で、pH 1 では 500mg/L 付近において理論値よりもやや低い値を示した。



図表 3.2-32 模擬液の測定値と理論値の相関

各試料の沈殿状態については、図表 3.2-33 (a)~(c)に写真を掲載した。

(a) 模擬液・10 (b) 模擬液・500 (c) 模擬液・2000 ←

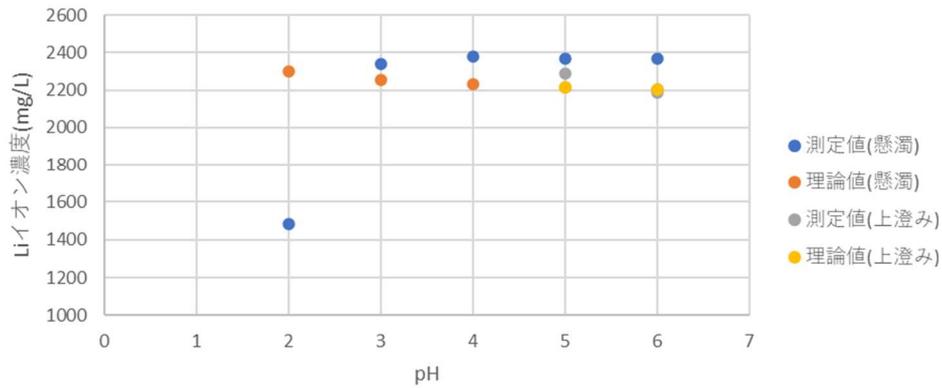


図表 3.2-33 模擬液の各試料の沈殿状態

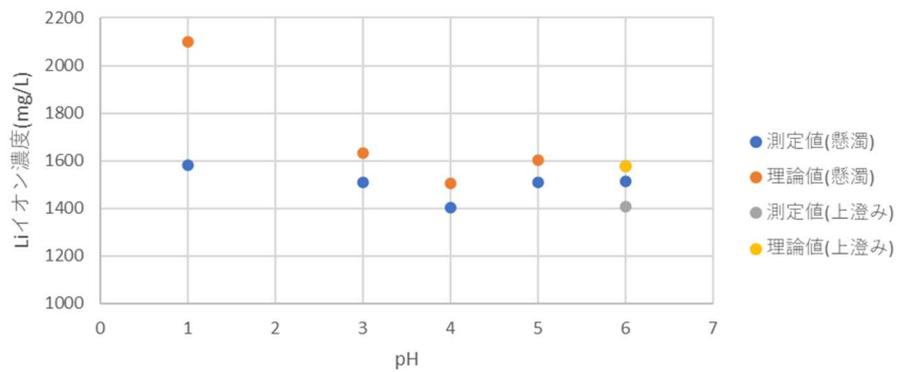
ii)-3 透過液測定結果の詳細

図表 3.2-34(a)~(c) に透過液の Li イオン濃度を pH 値に対してプロットしたグラフを示した。

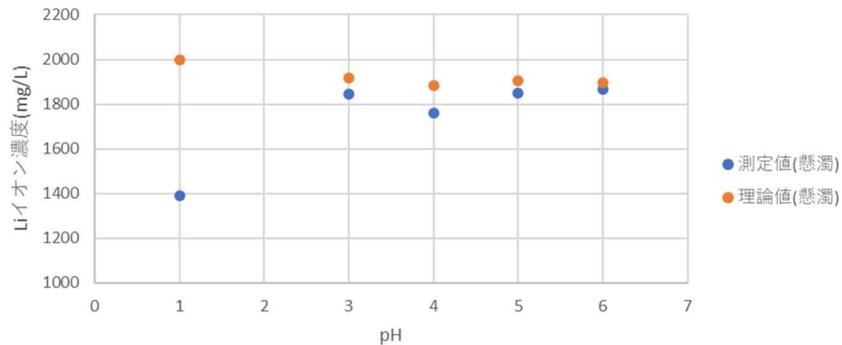
(a) 透過液A



(b) 透過液B



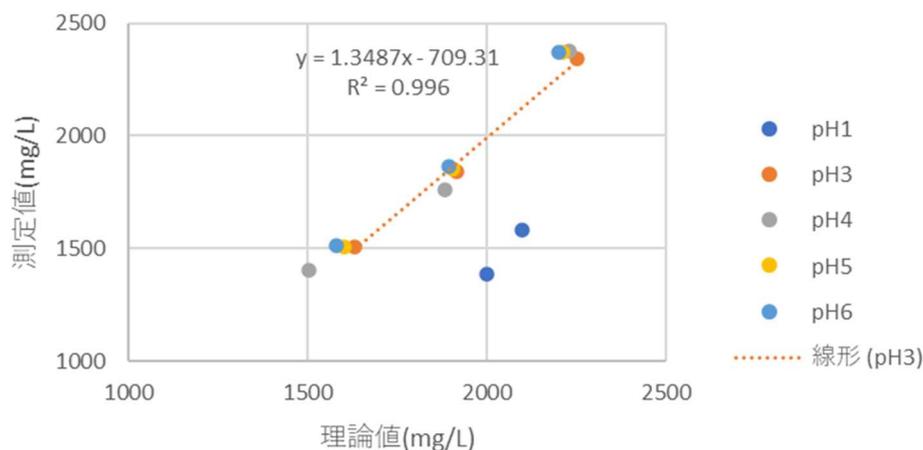
(c) 透過液C



図表 3.2-34 透過液の Li イオン濃度の測定結果
((a): 透過液 A、(b): 透過液 B、(c): 透過液 C)

模擬液 500 の測定と同様に、pH 1 では、測定値は理論値よりも低い値を示した。また懸濁状態での測定と上澄み液を測定した場合は、Li イオン濃度に差異はなかった。

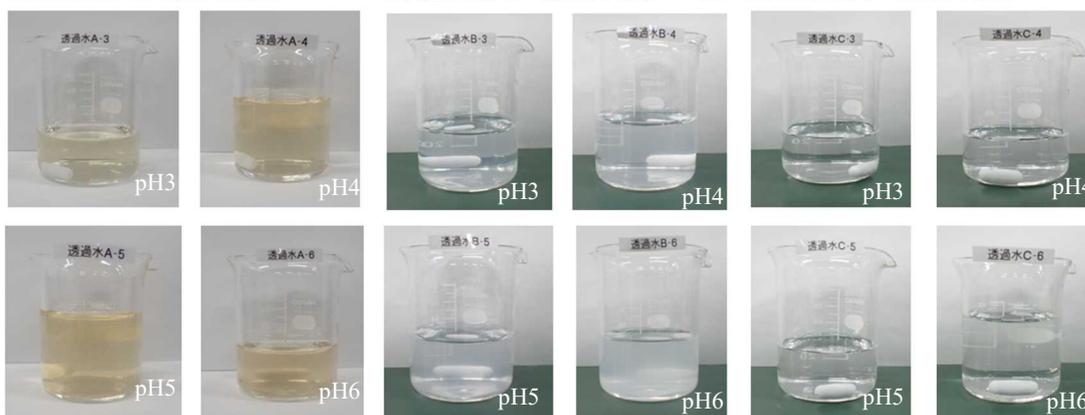
図表 3.2-35 に、透過液の理論値と測定値の相関をプロットしたグラフを示した。模擬液 500 と同様に、pH 1 では理論値よりも低い値を示し、pH 3 から pH 6 ではほぼ理論値通りに測定が行えていることを確認した。



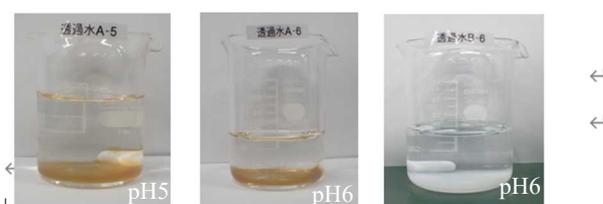
図表 3.2-35 透過液の測定値と理論値の相関

各試料の沈殿状態は、図表 3.2-36(a)～(f)に写真を掲載した。

(a)透過液・A・(懸濁状態)……………(b)透過液・B・(懸濁状態)……□……(c)透過液・C・(懸濁状態)←



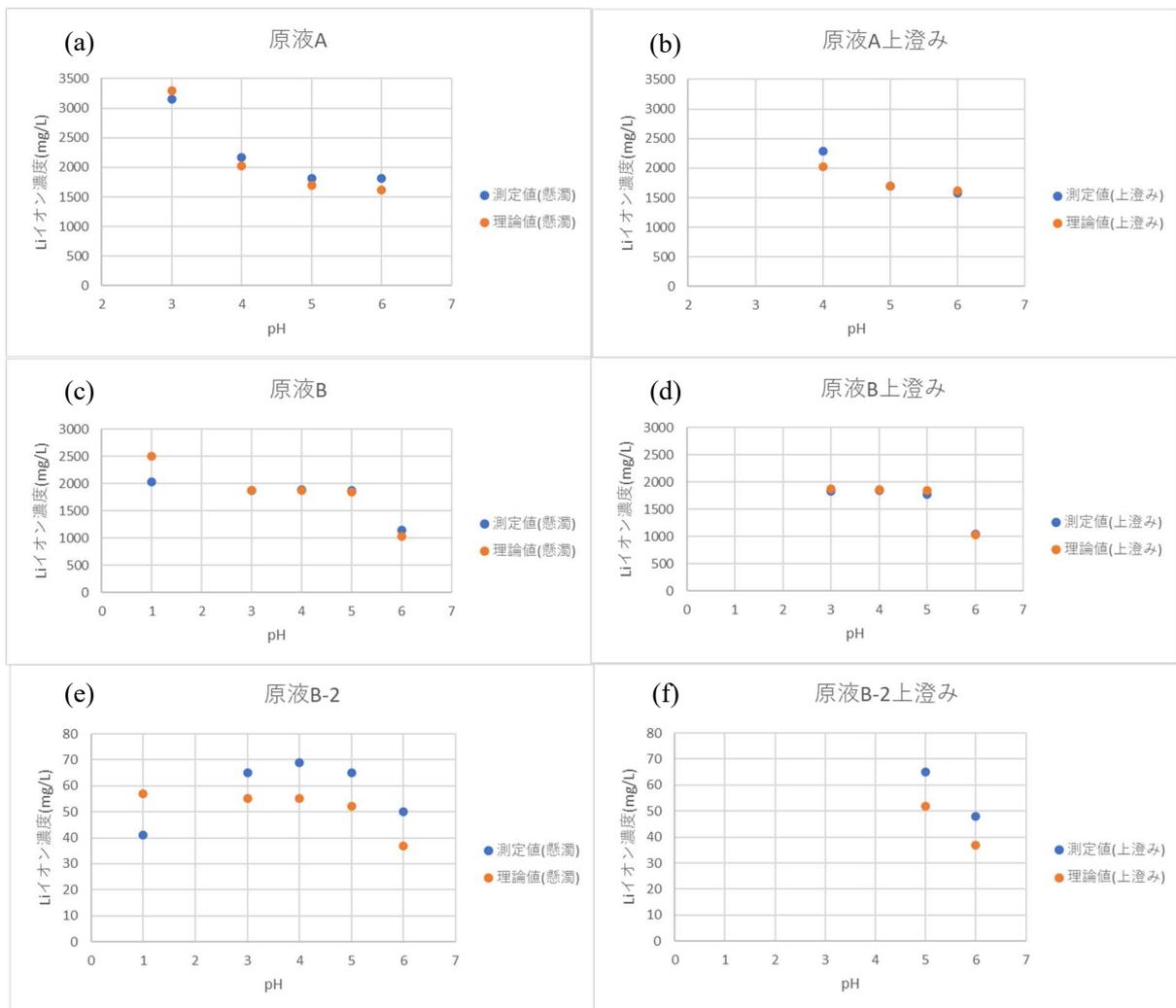
(d)透過液・(24時間静置後)……(e)透過液・B・(24時間静置後)……(f)透過液・C(24時間静置後)：沈殿無し



図表 3.2-36 透過液各試料の沈殿状態

ii)-4 原液測定結果の詳細

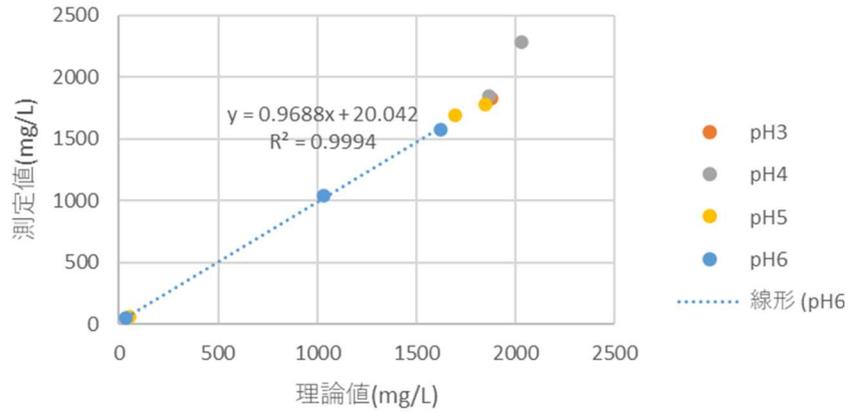
図表 3.2-37(a)~(f)に原液の Li イオン濃度を pH 値に対してプロットしたグラフを示した。図表 3.2-38(a),(b)に原液の理論値と測定値の相関をプロットしたグラフを示した。模擬液、透過液と同様に、pH 1 では理論値よりも低い値を示した。また、pH 3 から pH 6 での測定はほぼ理論値通り行えていることを確認した。原液も透過液と同様に、懸濁状態で測定と上澄み液の測定に差異は確認できなかった。しかしながら、低濃度の測定では理論値と測定値に差異が確認された。これは、模擬液 10 での測定と同様に、測定限界付近で測定を行ったためであると考えられた。



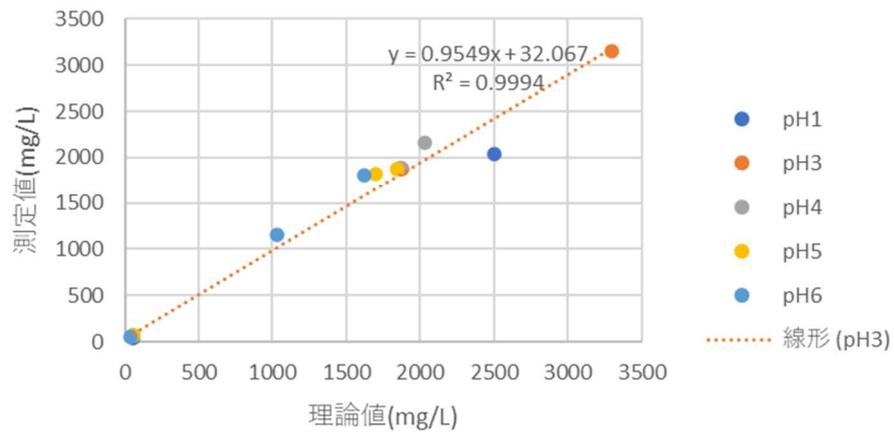
図表 3.2-37 原液の Li イオン濃度の測定結果

((a): 原液 A_懸濁状態、(b): 原液 A_上澄み液、(c): 原液 B_懸濁状態、
(d): 原液 B_上澄み液、(e): 原液 B-2_懸濁状態、(f): 原液 B-2_上澄み液)

(a) 原液(上澄み)



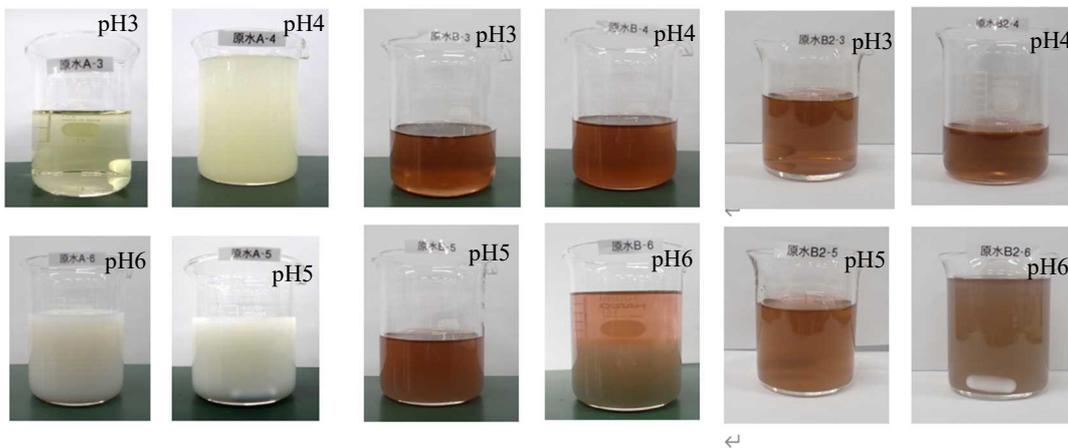
(b) 原液(懸濁)



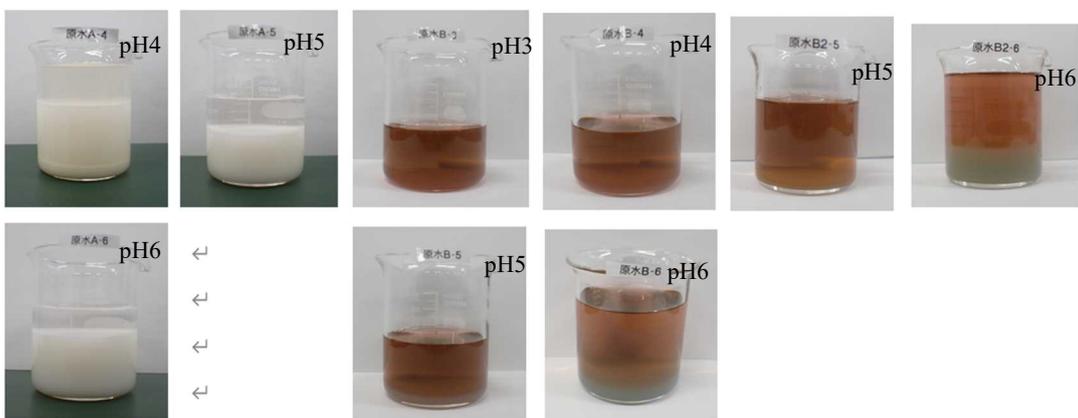
図表 3.2-38 原液の測定値と理論値の相関 ((a): 懸濁状態、(b): 上澄み液)

各試料の沈殿状態については図表 3.2-39 (a)~(f)に写真を掲載した。

(a)原液・A・(懸濁状態)·····(b)原液・B・(懸濁状態)·····(c)原液 B-2(懸濁状態)←



(d)原液・A・(24・時間静置後)··(e)原液・B・(24・時間静置後)··(f)原液 B-2(24・時間静置後)←



図表 3.2-39 原液各試料の沈殿状態

iii) 結論

以上の結果から、模擬液、透過液、原液いずれの測定においても pH3~6 の領域ではイオン電極によって差異なく Li イオン濃度を測定することが確認された。また、中和により懸濁状態となっても、上澄み液の比較で測定値に差異は見られなかった。

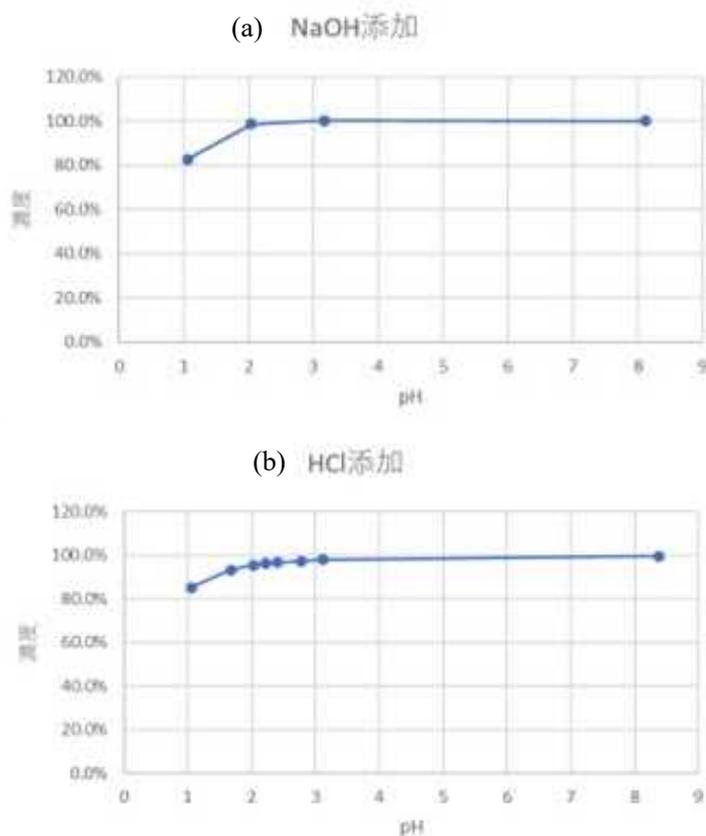
しかしながら、やはり pH 1 にて測定値が最大 40%程度低下する傾向が見られており、酸性側で pH 影響を受けることが確認された。

また、Li イオン低濃度領域において測定値と理論値にずれが生じることが確認された。なお、液膜の基礎性能評価を行った際に、溶存する金属イオンによっては測定値が低下する可能性が示唆されたが、模擬液と実液(原液、透過液)の Li イオンの定量性評価により、溶存する金属イオンの影響は少ないことが示唆された。

④溶液サンプリング後に直接測定する場合の検証

i) 電極の改良

図表 3.2-19 で使用した液膜電極では pH 1 付近では測定値が最大 40%程度低下し、低 pH 域での使用は困難であった。そこで、電極の改良を試みた。比較電極を改良した結果を図表 3.2-40 に示す。図表 3.2-40 では、1 mol/L の塩酸水溶液を用いて pH1 に調整した 0.3 mol/L (2,082 mg/L) の LiCl 水溶液に、ゆっくりと攪拌しながら 1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を順次添加し、pH 8 付近まで変化させたときの測定値を測定し、希釈率から求めた理論値を 100%としたときの比率に変換して図表 3.2-40 (a) に示した。続いて、同サンプルに 1 mol/L の塩酸水溶液を順次添加して pH 1 付近にしたときの測定値と理論値の比率を図表 3.2-40 (b) に示した。なお、水酸化ナトリウム水溶液および塩酸水溶液の添加による液量増加も考慮して Li イオン濃度の理論値を算出した。



図表 3.2-40 Li イオン電極の pH 影響

((a): NaOH 添加[酸性→中性]、(b):HCl 添加 [中性→酸性])

比較電極を改良したことにより、水酸化ナトリウム水溶液添加、塩酸水溶液添加のどちらの場合でも pH が酸性になることで、理論値に対する測定値の低下を 40%→20%程度に改善することが可能となった。

前項で検討した中和して測定する方法に比較して、直接測定する本手法の方が、中和ユニット不要、かつ、沈殿除去機構が不要になる点において有効であると判断し、直接測定する方法を採用することとした。

今後は、図表 3.2-40 の低 pH 域での誤差を更に小さくする電極の改良、もしくは、pH 値による当該誤差の補正を検討する。

⑤電極法の他の測定手法との比較

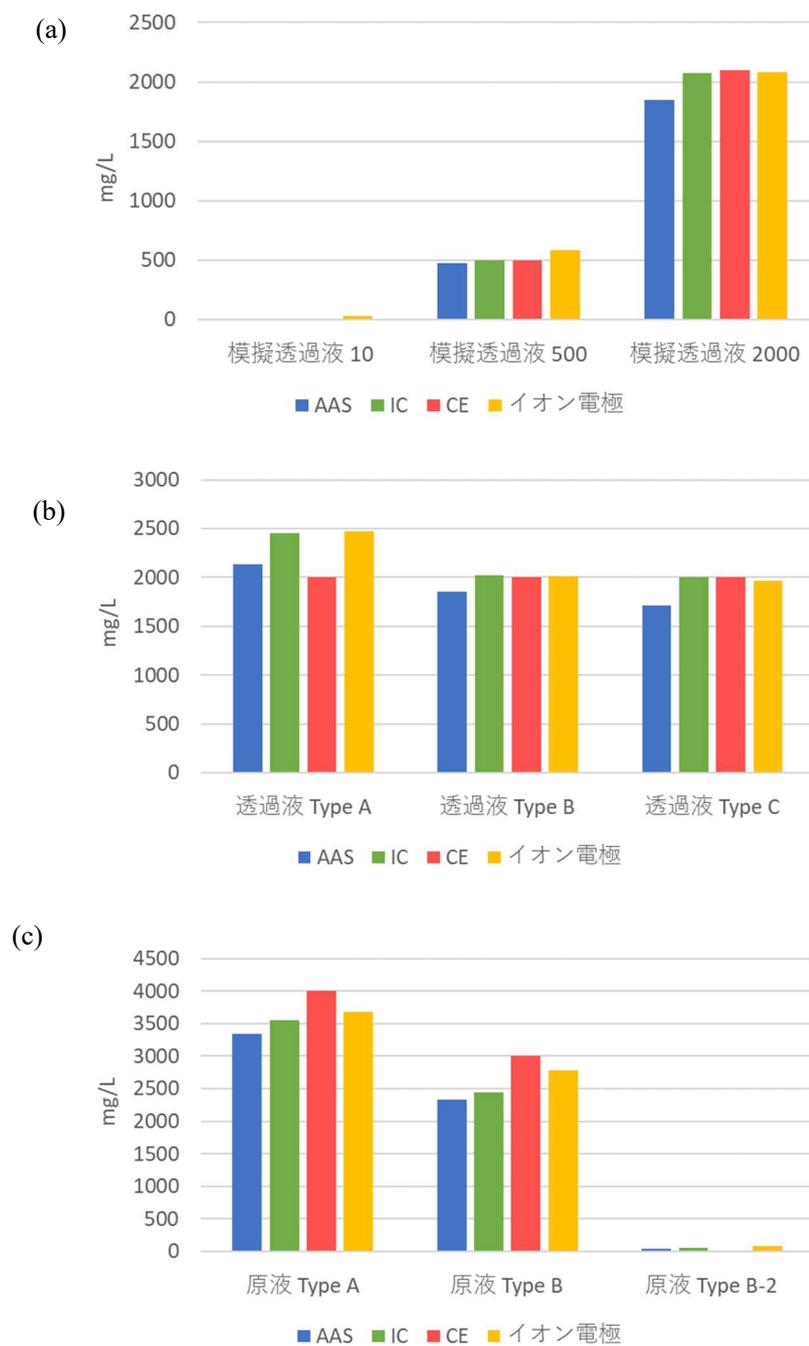
最後に、電極法を他の測定手法と比較した。測定する溶液は図表 3.2-41 記載の模擬液および実液、比較対象は AAS、IC、CE とした。

図表 3.2-41 手法別の Li イオン濃度測定結果 (mg/L)

試料名	試料名	AAS	IC	CE	イオン電極
模擬液	模擬透過液 10	9	10	10	30
	模擬透過液 500	475	500	500	583
	模擬透過液 2,000	1,848	2,075	2,100	2,086
透過液	透過液 Type A	2,139	2,450	2,000	2,476
	透過液 Type B	1,852	2,020	2,000	2,012
	透過液 Type C	1,710	2,000	2,000	1,968
原液	原液 Type A	3,338	3,550	4,000	3,681
	原液 Type B	2,335	2,450	3,000	2,783
	原液 Type B-2	47	50	<1000	77

測定結果を比較すると、Li を含むアルカリ金属の定量に適していると言われる AAS を基準としたとき、Li イオン低濃度領域を除き、IC、CE と同様に、イオン電極法においても測定値は概ね±20%以内の範囲に収まっており、強酸性で比較的高濃度の共存元素が存在する溶液であって、種々の定量妨害が懸念される中であっても、候補となる 3 手法のいずれにおいても Li イオン濃度が測定できることが確認された。

Li 回収プロセスに実装するための Li イオン濃度測定手法の条件としては、強酸性の液体を測定すること、測定濃度の幅が広いこと、維持管理が容易であること、1 回の測定にかかる時間が短いこと、周辺機器の構成がシンプルであること、ランニングコストが安価であることなどが挙げられる。前処理を含まない測定時間に 30 分程度を要する IC および CE と比較して、イオン電極法は、測定時間が 2~5 分程度と短いというメリットを有しており、Li 回収プロセスに実装する Li イオン濃度測定手法としてイオン電極法を採用することとした。



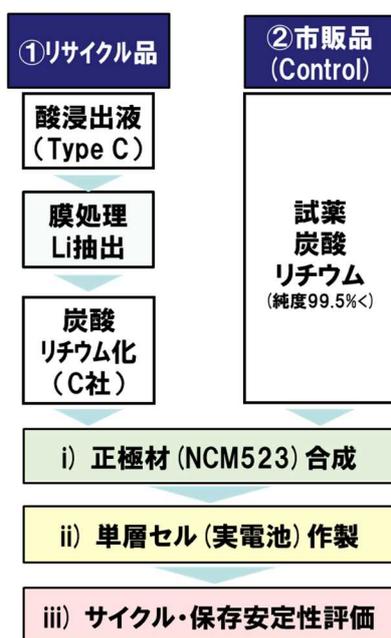
図表 3.2-42 手法別の Li イオン濃度測定結果 (mg/L)
 ((a): 模擬液、(b): 透過液、(c): 原液)

3.2.2. 効果・LCA 定量化に関する検討

3.2.2.1. 膜処理効果に関する検討

(1) 電池作製、および、評価検討

ブラックマスの酸浸出液に膜処理を適用し、回収した炭酸 Li（以下、リサイクル品）と、市販のバッテリーグレード（純度 99.5%<）の炭酸 Li（以下、市販品（Control））のそれぞれから正極材を合成、当該正極材から単層セルと作製してサイクル試験および保存安定性試験を実施し、市販品（Control）の性能に対してリサイクル品の性能が問題ないレベルかどうか検証した。検証のフロー図を図表 3.2-43 に示す。



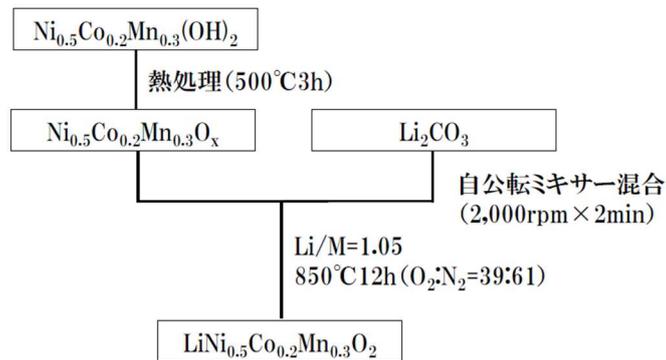
図表 3.2-43 電池作製・評価のフロー図

リサイクル品は、実液 Type C を使用し、当社で膜処理により図表 3.2-11 記載の膜処理液を作製後、Type C 液の提供を受けた C 社にて、C 社のプロセスで炭酸リチウムを回収した。

市販品は、sigma-aldrich、Lithium carbonate 99.99% trace metals basis, Product number:431559, を使用した。

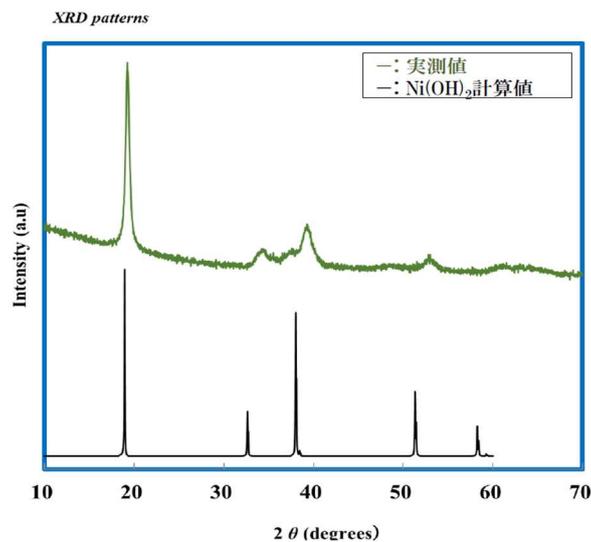
i) 正極材の合成

リチウムイオン電池の単層セル作製にあたり、正極材には NCM523 を採用した。NCM523 の合成時のフロー図を図表 3.2-44 に示す。



図表 3.2-44 正極材 NCM523 の合成フロー図

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ は、Ni、Co、Mn の各硫酸塩を 5:2:3 のモル比で水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を添加して沈殿させることで作製した。当該沈殿物の XRD 測定を図表 3.2-45 に、当該沈殿を溶解させ、ICP-OES で組成を測定した結果を図表 3.2-46 に示す。



図表 3.2-45 正極活物質前駆体の XRD 結果

XRD 結果より、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結晶ピーク計算値と同程度の回折角度 (2θ) に実験値のピークがあることから、想定通り NCM の水酸化物が形成していることを確認した。

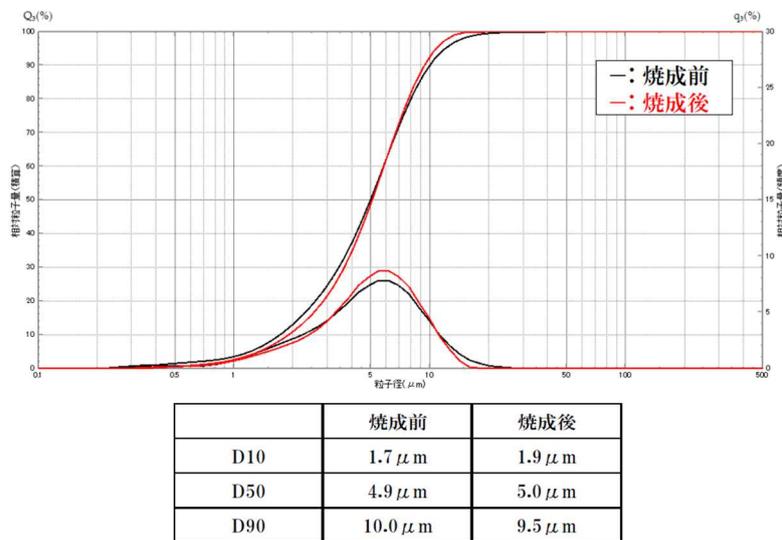
図表 3.2-46 ICP-OES 測定による合成正極活物質の Ni, Co, Mn 比率

	Ni	Co	Mn
正極活物質前駆体	50mol/%	20mol/%	30mol/%

ICP-OES 結果からは、想定通り Ni、Co、Mn のモル比が 5:2:3 の NCM523 の前駆体が生成していることを確認した。

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前駆体を 500°C、3 時間熱処理することで、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_x$ 前駆体とした。当該熱処理前後で Ni、Co、Mn のモル比の変化はない。

当該熱処理前後での粒径分布の変化を測定し、図表 3.2-47 に示す。熱処理前の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前駆体の粒径は D50 が 5 μm 程度の粒径であり、焼成後の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_x$ 前駆体の粒径分布もほぼ変化が無いことを確認した。



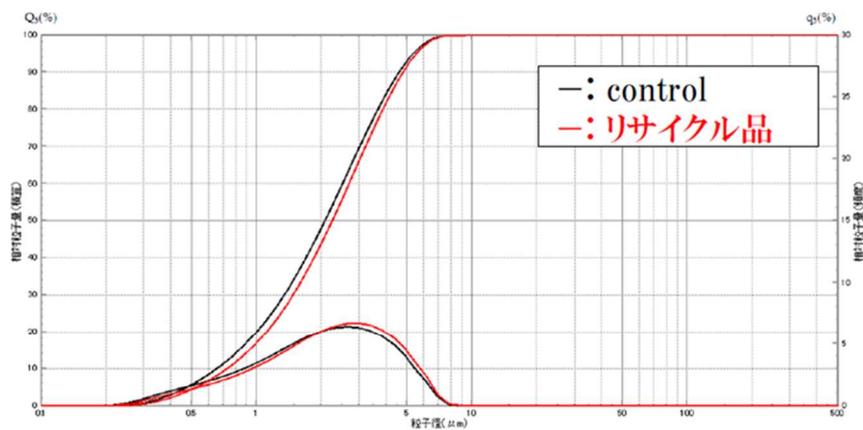
図表 3.2-47 正極活物質前駆体の粒度分布測定結果

D10 : 全粒子数の 10%がこの値よりも小さいことを示す。つまり、全体の 10%の粒子が D10 以下のサイズである。

D50 : メディアン径とも呼ばれ、全粒子数の 50%がこの値よりも小さいことを示す。全体の半分の粒子が D50 以下のサイズである。

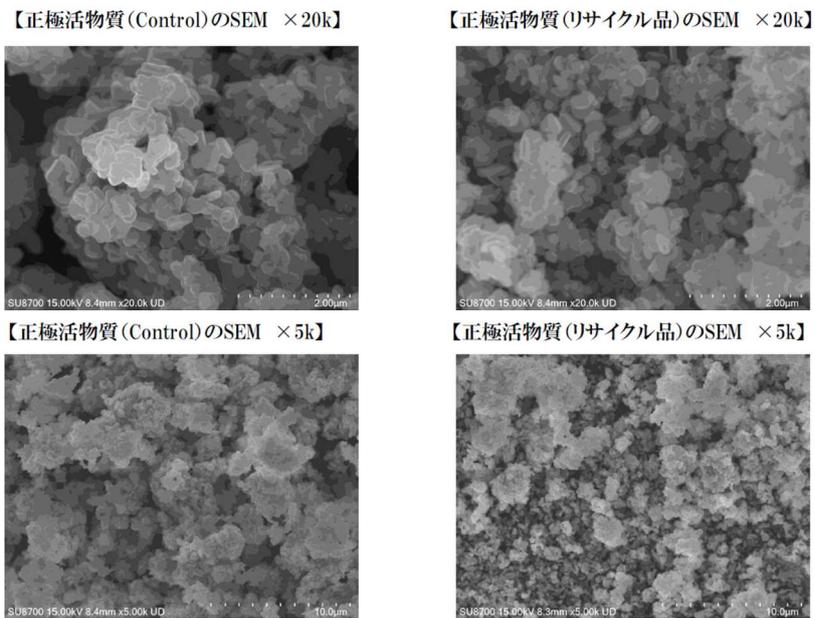
D90 : 粒子の 90%がこの値よりも小さいことを示す。つまり、全体の 90%の粒子が D90 以下のサイズである。

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_x$ 前駆体に対して、炭酸 Li (①リサイクル品、または、②市販品 (Control)) を $\text{Li}/\text{M}(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ のモル比となるように混合し、850 °C、12 時間焼成し、正極材 NCM523 を合成した。①リサイクル品、または、②市販品 (Control) の各炭酸 Li で作製した正極材 NCM523 の粒度分布を図表 3.2-48 に、SEM 画像を図表 3.2-49、XRD 測定結果を図表 3.2-50 に、当該正極材を溶解して ICP-OES 測定した結果を図表 3.2-51 に、それぞれ示す。



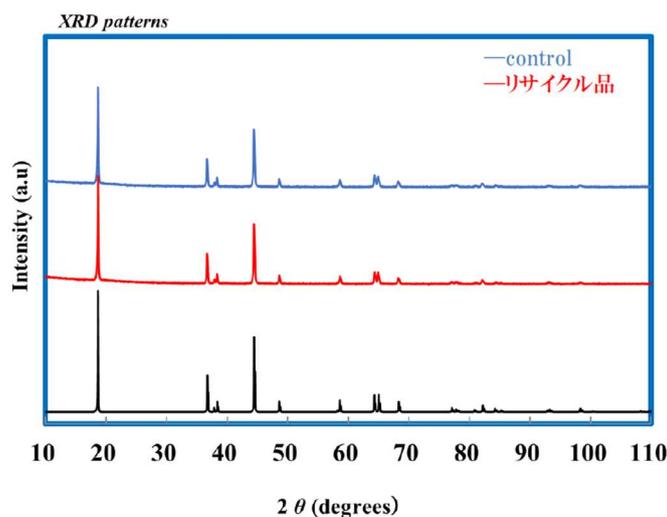
	Control	リサイクル品
D10	0.7 μm	0.6 μm
D50	2.2 μm	2.1 μm
D90	4.8 μm	4.6 μm

図表 3.2-48 正極材 NCM523 の粒度分布



図表 3.2-49 正極材 NCM523 の SEM 画像

合成した正極材 NCM523 は、①リサイクル品、②市販品 (Control) いずれにおいても D50 が 2μm 程度とほぼ同等であった。



格子定数	control	リサイクル品
a (Å)	2.869±0.004	2.879±0.012
b (Å)	2.869±0.004	2.879±0.012
c (Å)	14.22±0.022	14.24±0.066

図表 3.2-50 正極材 NCM523 の XRD 結果

XRD 結果から、①リサイクル品、②市販品 (Control) は同じ結晶構造を有していることを確認した。

図表 3.2-51 正極材の Li/M(Ni+Co+Mn) 比率

	① リサイクル品	② 市販品
Li/M(Ni+Co+Mn)	1.06	1.04

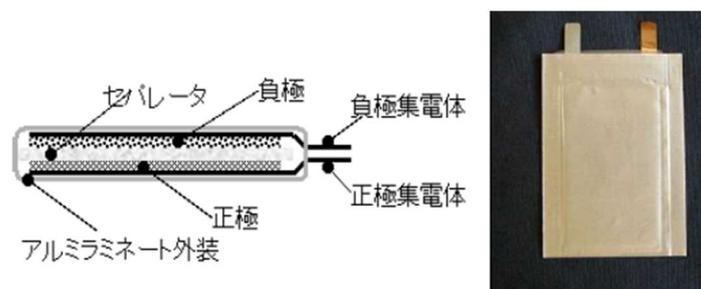
ICP-OES 測定結果から、①リサイクル品、②市販品 (Control) とともに、NCM に対して Li がほぼ当モル量ドーピングされていることを確認した。

以上より、正極材としては、①リサイクル品、②市販品 (Control) とで同等の物性を有することを確認した。

ii) リチウムイオン電池 (単層セル) 作製

次に、①リサイクル品、②市販品 (Control) の正極材 NCM523 を用いて、リチウムイオン電池 (単層セル) を作製した。

リチウムイオン電池 (単層セル) の構造について図表 3.2-52 に、仕様を図表 3.2-53 に示す。



図表 3.2-52 リチウムイオン電池(単層セル)の構造および外観

図表 3.2-53 リチウムイオン電池(単層セル)の仕様

セルタイプ	単層ラミネートセル
電極タイプ	30×50mm ²
正極	本検討正極活物質
対極	黒鉛
セパレーター	PE 微多孔膜
電解液	1M-LiPF ₆ (3EC/7MEC)
参照極	なし

正極組成：正極活物質/AB/PVdF バインダー=92/4/4

電極情報：電極目付 22.5-23.0mg/cm²、電極密度 2.7g/cc

単層セル（市販品（Control）、リサイクル品）について、以下の条件で初期充放電特性評価を実施した。3 サイクルまでの充放電容量、充放電効率を図表 3.2-54 示す。

【初期充放電条件】

充電：CC (0.1CA) with CV STEP to 0.05CA → 4.2V (25°C)

(初回充電 SOC25%まで、0.05CA 充電後ガス抜き実施。以降 0.1CA で充放電)

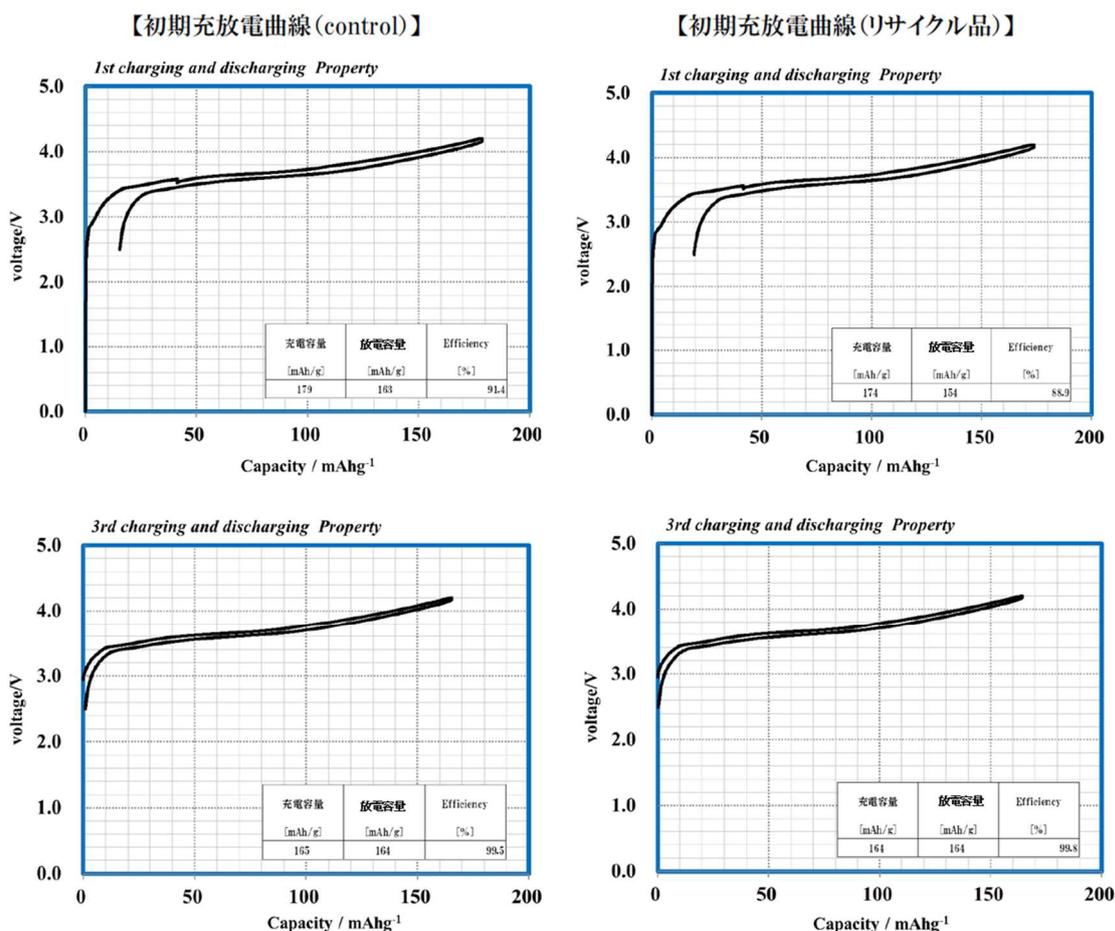
- ① CC (Constant Current)：まず、定電流 (0.1CA) で充電を開始。
- ② CV (Constant Voltage)：バッテリーの電圧が 4.2V に達したら、定電圧充電に切り替える。この段階では、電圧を一定に保ちながら電流を徐々に減少させる。
- ③ 0.05CA：最終的に、充電電流が 0.05CA に減少するまで充電を続ける。

CA：充放電レートを示す指標の一つ。バッテリーの容量 (Ah) に対して何倍の電流で充放電するかを示す。

SOC：State of Charge (充電率) の略。バッテリーの現在の充電状態を示す指標で、満充電を 100%、完全放電を 0% として表す。

放電：CC (0.1CA) → 2.5V (25°C)

0.1CA の定電流で 2.5V に達するまで放電を続けることを意味する。



図表 3.2-54 単層セルの初期充放電特性 (上段：1 cycle 目、下段：3 cycle 目)

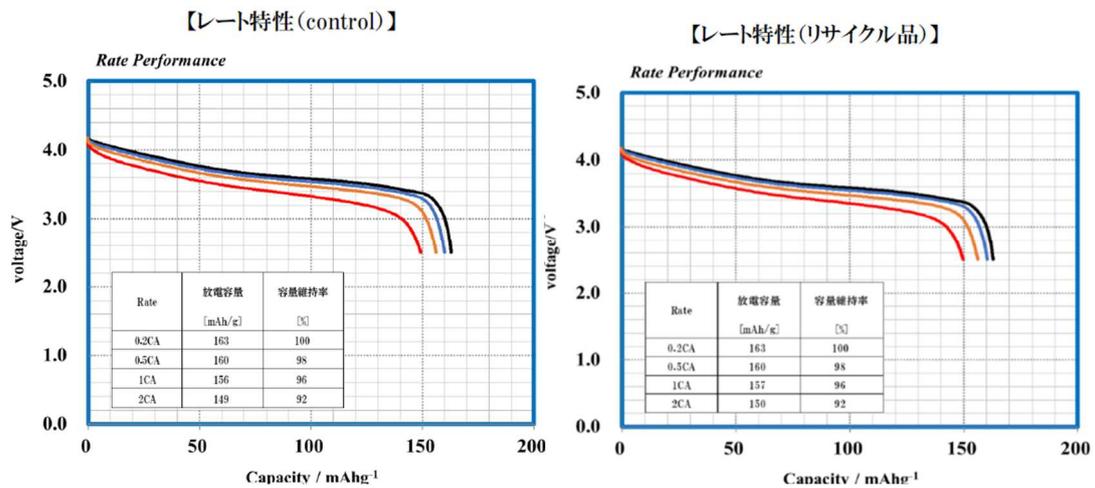
リサイクル品の 3 サイクル目放電容量 164mAh/g であり、市販品 (Control) の放電容量 164mAh/g と同等であることを確認した。

単層セル (市販品 (Control)、リサイクル品) について、以下の条件でレート特性評価を実施した。レート特性を図表 3.2-55 に示す。

【レート特性評価条件】

充電 : CC (0.2CA) with CV STEP to 0.05CA → 4.2V (25°C)

放電 : CC (0.2, 0.5, 1.0, 2.0CA) → 2.5V (25°C)



図表 3.2-55 単層セルのレート特性

リサイクル品の 2CA 放電容量 150mAh/g (維持率 92%) であり、市販品 (Control) の 149mAh/g (維持率 92%) とほぼ同等であることを確認した。

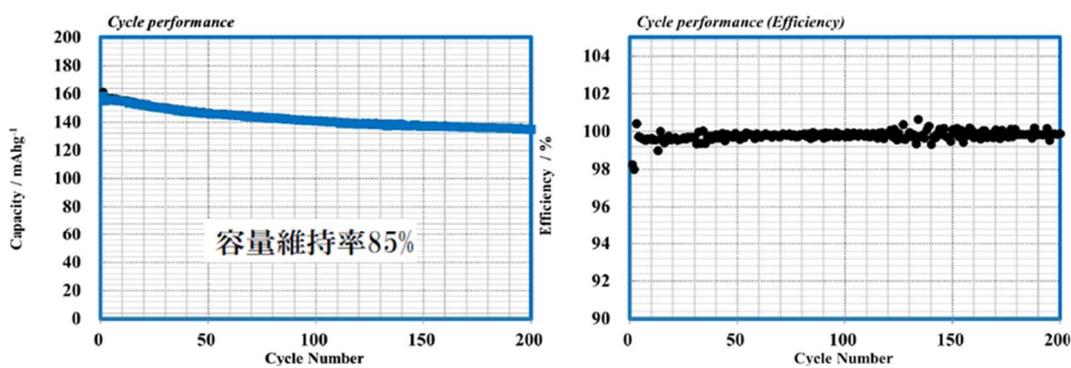
次に、単層セル（市販品（Control）、リサイクル品）について、以下の条件で 45°Cにおけるサイクル特性評価を実施した。200 サイクル実施した際の充電容量、放電容量（mAhg⁻¹）、および、充電容量に対する放電容量の割合（効率（%））を図表 3.2-56 に示す。

【45°Cサイクル特性評価条件】

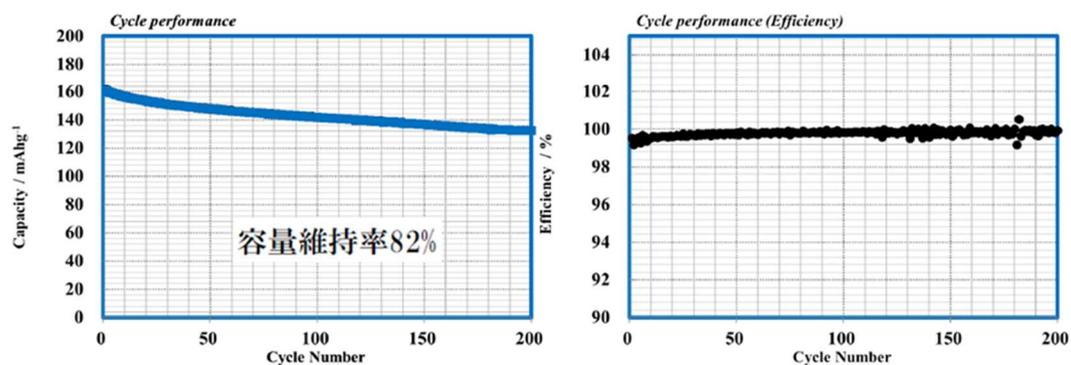
充電：CC（0.5CA） with CV STEP to 0.05CA → 4.2V（45°C）

放電：CC（1CA） → 2.5V（45°C）

Control



リサイクル品



図表 3.2-56 単層セルの 45°Cサイクル特性評価結果（上段：Control、下段：リサイクル品）

評価の結果、①リサイクル品、②市販品（Control）ともに、充放電の効率はほぼ 100%であり、また、200 サイクル経過後の容量維持率も 85%、82%と、同等であった。

続いて、単層セル（市販品（Control）、リサイクル品）について、45°C15日間保存特性評価を実施した。5日間毎に残存容量・回復容量、4.2V満充電として高温保存した。以下の条件で45°C15日保存の残存容量・回復容量推移を測定した結果を図表 3.2-57に示す。

【45°C保存特性評価条件】

1) 保存前充電

充電：CC (0.2CA) with CV STEP to 0.05CA → 4.2V (25°C)

2) 残存容量確認

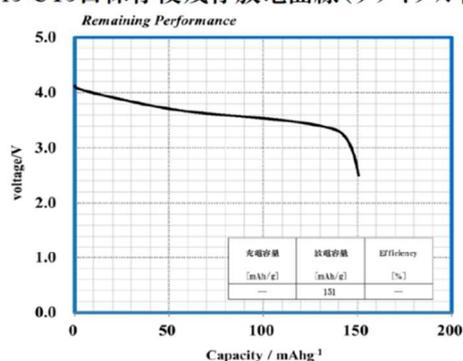
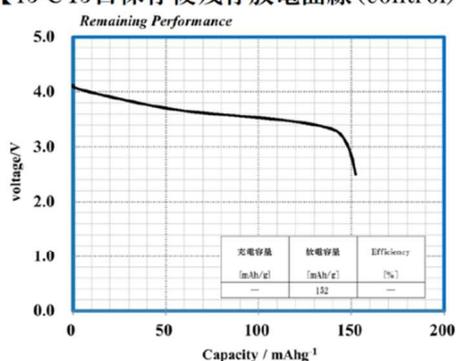
放電：CC (0.2CA) → 2.5V (25°C)

3) 回復容量確認

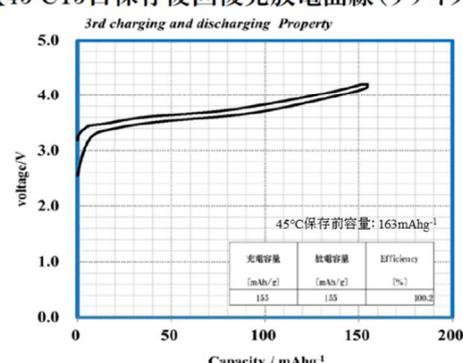
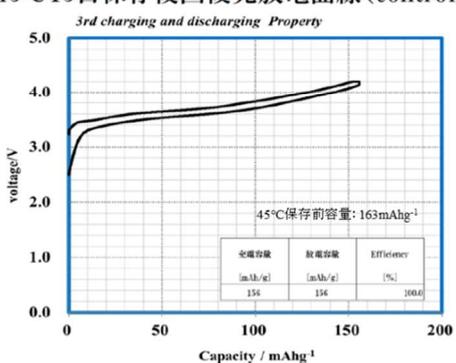
充電：CC (0.2CA) with CV STEP to 0.05CA → 4.2V (25°C)

放電：CC (0.2CA) → 2.5V (25°C)

【45°C15日保存後残存放電曲線(control)】 【45°C15日保存後残存放電曲線(リサイクル品)】



【45°C15日保存後回復充放電曲線(control)】 【45°C15日保存後回復充放電曲線(リサイクル品)】



図表 3.2-57 単層セルの 45°C保存特性評価結果

(上段:45°C15日保存後の残存放電曲線、下段:45°C15日保存後の充放電曲線)

リサイクル品の 45°C15 日保存後の充放電容量 155mAh/g (維持率 95%) であり、市販品 (Control) の 156mAh/g (維持率 96%) と同等であった。45°C15 日保存後の残存放電容量も同程度であった。

以上より、ブラックマスの酸浸出液 (Type C 液) に膜処理を適用し、膜処理液から回収した炭酸 Li (以下、リサイクル品) と、市販のバッテリーグレード (純度 99.5%以上の炭酸 Li (市販品 (Control))) のそれぞれから正極材を合成、当該正極材から単層セルと作製してサイクル試験および保存安定性試験を実施した結果、リサイクル品は市販品 (Control) と同等の性能を有していることを確認し、膜処理により回収した炭酸 Li のリサイクル可能性を実証した。

(2) 炭酸 Li 回収検討

3.2.1.2 で得た膜処理液、および、原液を用いて、膜プロセスを行うことにより、炭酸リチウムを晶析・回収させる後処理工程にどのような効果を与えるかについて検証を行った。

① 実験方法

i) 試薬および実験に使用した溶液

廃 LiB の酸浸出液は、Type A、B、および C の 3 種の浸出液、および、それらをそれぞれ膜処理し、Li を精製した透過液を用いた。Type B については、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) が有価物であり、回収対象であるため、3.2.2.2 (2) ③記載の溶媒抽出処理を実施後の溶液を Li 回収のための逐次沈殿処理の原液とした。これらの試料は、濾過 (PTFE 製濾紙、孔径 < 0.45 μm) して懸濁物等を取り除いた後、実験に使用した。以下、各試料の原液、および、透過液を、それぞれ“0”、“2”として各試料の Type 末尾につけ略称とする (e.g., Type C ナノ濾過膜透過液 = C2)。また、Type B の溶媒抽出処理後の残液を Bex と略称する。

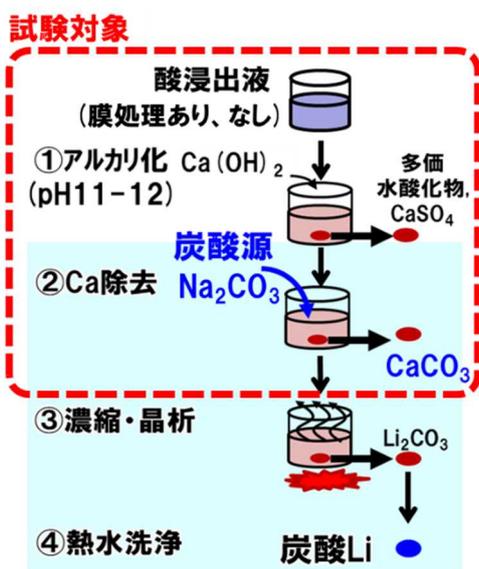
水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、水酸化ナトリウム (NaOH)、硫酸 (H₂SO₄, 1 M) 及び硝酸 (HNO₃, 60 %) は、試薬特級品を富士フイルム和光純薬 (大阪、日本) より入手し使用した。

ii) 炭酸 Li 回収工程模擬実験

文献 (4) 等を参考に、炭酸 Li 回収工程 (図表 3.2-58) を模擬する試験を実施した。図表 3.2-58 記載の炭酸 Li 回収工程は、①アルカリ化、②Ca 除去、③濃縮・晶析、④熱水洗浄の工程があるが、今回は、膜処理の効果が最も現れると考えられる①②の工程を実施した。

まず、試料溶液をメスシリンダーで 100 mL 分取し、TPX 製樹脂ビーカー内で攪拌しながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 1.00 g 添加し一晩反応させた。この処理を Step 1.1 と称する。得られた懸濁液は PTFE 製濾紙（孔径 $< 0.45 \mu\text{m}$ ）で濾過し、沈殿物（pre 1.1）と濾液（sp 1.1）に分離した。濾液は 100-mL メスシリンダーに取り、濾液体積と pH を記録した。この Step 1.1 と同様の処理を、Step 1.2 以降、濾液の pH が 12 に到達するまで繰り返し、夾雑金属イオンおよび SO_4^{2-} を十分に除去した。

上記処理の結果得られた濾液（sp1.x）であるアルカリ溶液（ $\text{pH} \geq 12$ ）では、初期夾雑金属イオンおよび SO_4^{2-} が十分除去されていると考えられる。残存したカルシウムイオンの除去および Li の炭酸化のため、初期 Li 含有量の 2 倍量（mol）の Na_2CO_3 を添加した。この処理を Step 2 と称する。TPX 製樹脂ビーカー内で 30 分程度攪拌後、懸濁物を PTFE 製濾紙（孔径 $< 0.45 \mu\text{m}$ ）で濾過することで、沈殿物（pre 2）と濾液（sp 2）に分離し、Step 1 に従い濾液体積と pH を記録した。



図表 3.2-58 炭酸 Li 回収工程

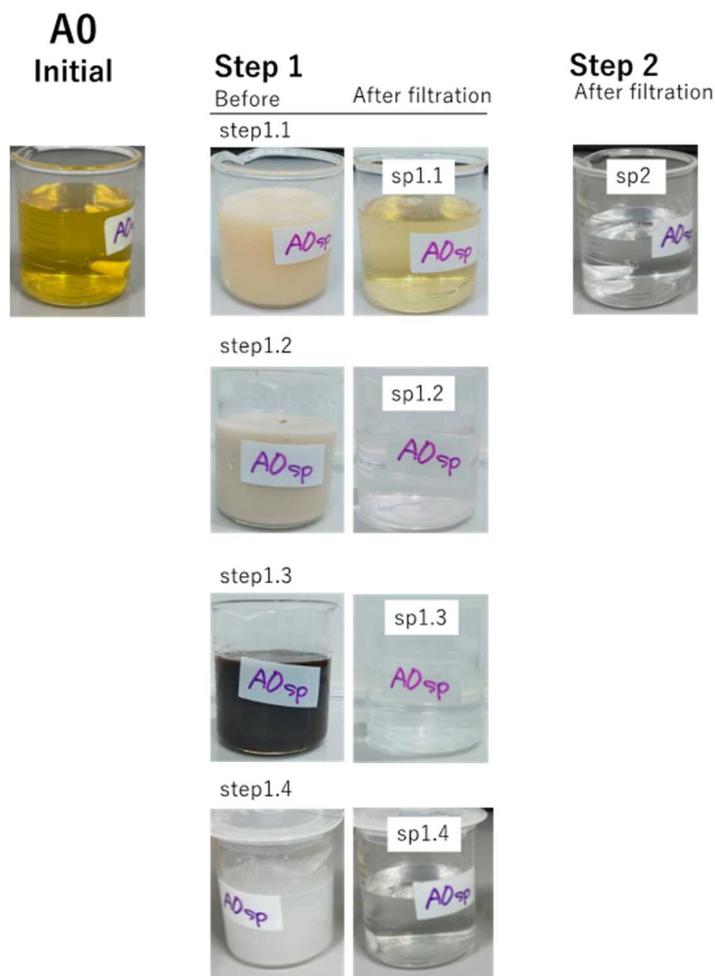
② 実験結果

i) 溶液の変化

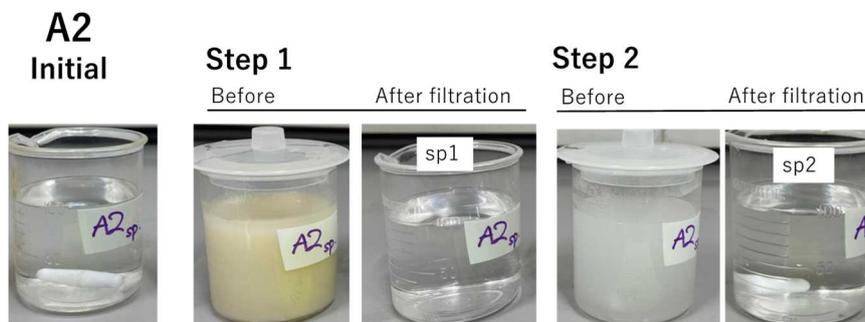
図表 3.2-59～図表 3.2-64 に、①②の沈澱処理過程の溶液の様子を示す。すべての試料において、Step 2 では Calcite 生成による白色沈澱が得られた後、sp 2 では無色透明の溶液が得られた。

A0 は初期溶液が黄色であり、Step 1.1 および 1.2 の処理過程で黄白色の懸濁液が生じ、溶液の黄色が次第に薄まっていく様子が観測された（図表 3.2-59）。Step 1.2 の後、溶液は無色透明となったが、Step 1.3 では濃茶色の懸濁液が得られた。これは、Ca-Mg 等の沈澱による dolomite 生成が一因として考えられる。Step 1.4 では白色沈澱が得られたが、こ

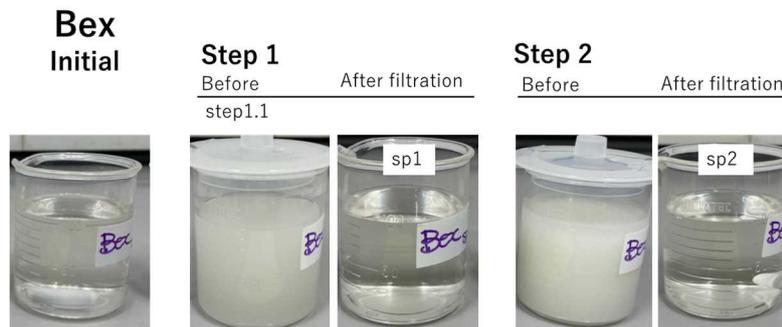
の時点での pH は 12 まで達しているため、残存した元素の炭酸塩または水酸化物の生成が考えられる。A2 では、初期から sp2 に至るまで溶液は無色透明であり、Step1 では黄白色沈殿が得られた（図表 3.2-60）。



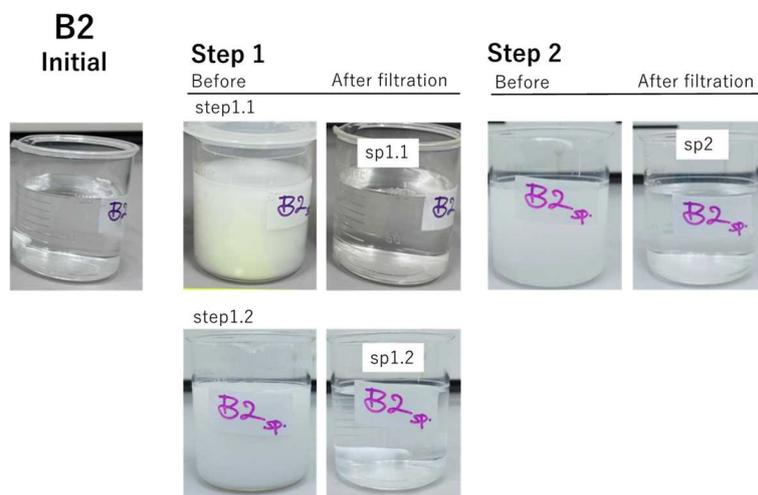
図表 3.2-59 Type A 膜処理なし(A0)における溶液の変化



図表 3.2-60 Type A 膜処理あり(A2)における溶液の変化

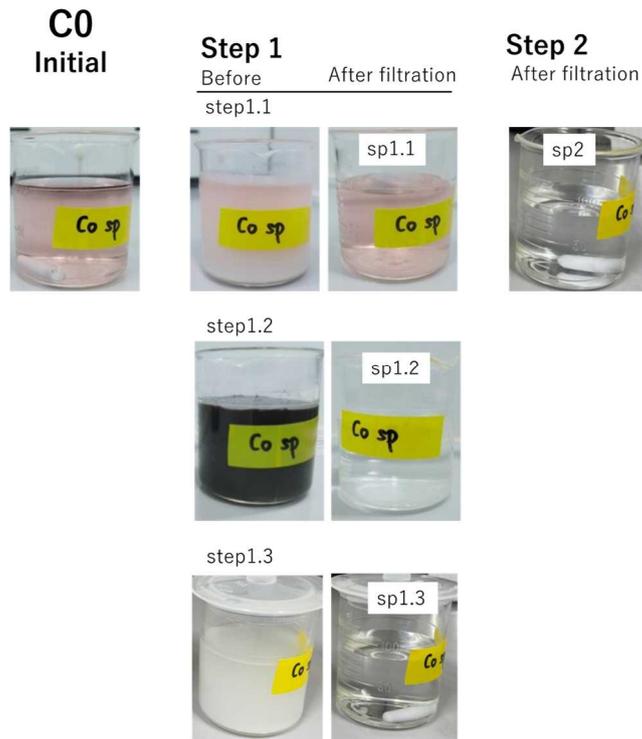


図表 3.2-61 Type B 膜処理なし(Bex)における溶液の変化

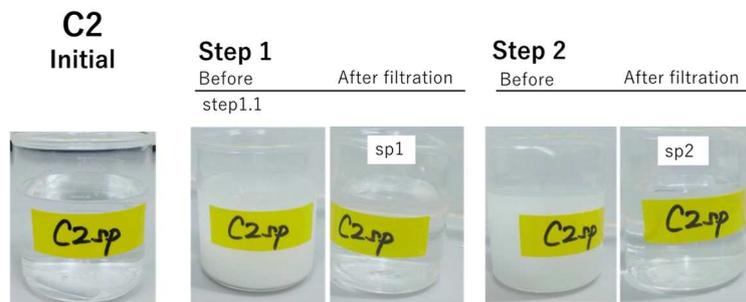


図表 3.2-62 Type B 膜処理あり(B2)における溶液の変化

Bex の初期溶液は若干の黄色を帯びており、Step1.1 で淡黄—白色の沈殿が得られ、溶液は無色透明になった（図表 3.2-61）。B2 では初期溶液は透明無色であり、Step1.1 で淡黄色—白色の沈澱が生じ、濾液はすべて無色透明のままであった（図表 3.2-62）。



図表 3.2-63 Type C 膜処理なし(C0)における溶液の変化



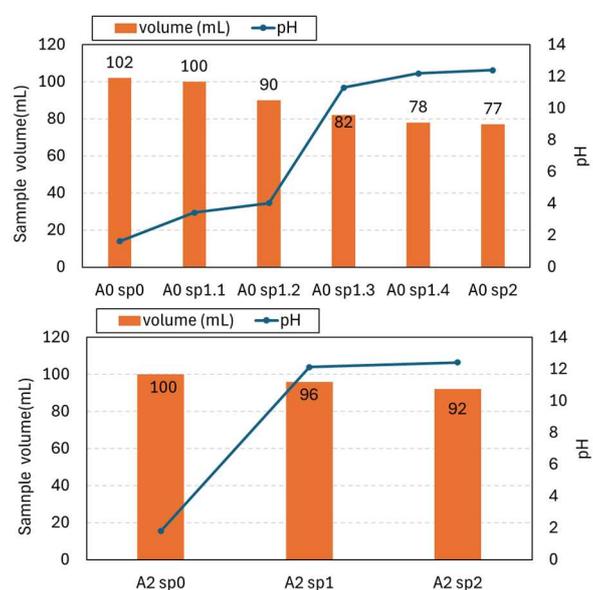
図表 3.2-64 Type C 膜処理あり(C2)における溶液の変化

C0 は、初期溶液は紫色だったが、Step1.1 で白色沈殿、Step1.2 で黒茶色沈殿が生じたのちに無色透明の溶液が得られた (図表 3.2-63)。この紫色の一因は多量に含まれる Mn によるものと考えられ、Step1.2 の段階で沈殿除去されていることが溶液の色の変化から推察される。すなわち、Step1.2 の黒茶色沈殿は Mn の化合物を含むことが推測される。Step1.1 の白色沈殿は主に石膏であると推測される。

C2 は A2—B2 同様に無色透明の溶液であり、処理過程では全て白色沈殿が得られた (図表 3.2-64)。

ii) 溶液体積と pH の変化

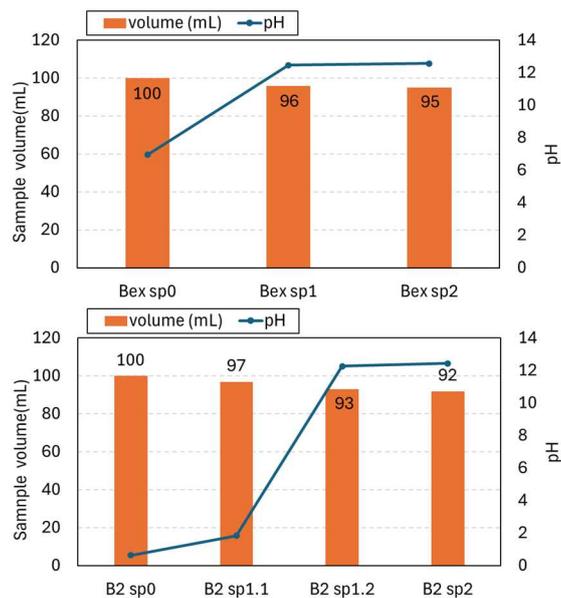
処理過程での濾液溶液と pH の変化を図表 3.2-65～図表 3.2-67 に示す。



図表 3.2-65 Type A 液の溶液体積と pH の変化(上)膜処理なし A0、(下)膜処理あり A2

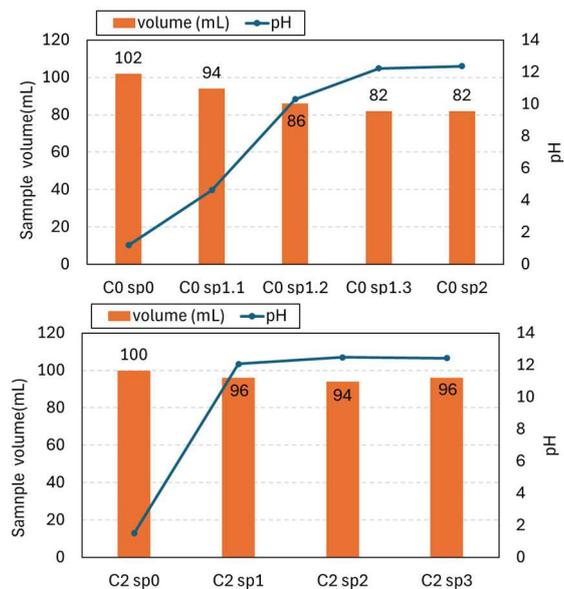
A0 においては、沈殿生成過程で溶液体積が大きく減少し、sp2 の段階で約 25%の体積減となった(図表 3.2-65 (上))。特に step1.2 および step1.3 でそれぞれ約 10%および約 8%の減少が見られている。濾液 sp1.2 の pH は 4 程度であるため、この段階で多量に含まれる Al が除去されていることが推察され、沈殿物生成量増加に伴い沈殿物への含水分として、もしくは生成鉱物の水和水として水が消費されたことが溶液体積減少の要因として考えられる。sp1.3 では、pH が 11 後半まで増加していることから、この段階で多くの金属元素が水酸化物として除去されたと考えられ、水酸化物生成に水が消費されることも考えられる。

A2 では、溶液体積の減少は少なく、step1-2 で約 4%程度の減少にとどまった(図表 3.2-65 (下))。



図表 3.2-66 Type B 液の溶液体積と pH の変化(上)膜処理なし Bex0、(下)膜処理あり B2

Type B では、Bex、B2 とともに沈殿処理過程での溶液の欠損は 10%未満と少なかった（図表 3.2-66）。Bex では、A0 および C0 と異なり、事前に有価金属を溶媒抽出で除いているため、夾雑物が少なく、初期 pH も中性付近であるため、沈殿物生成量が少なく溶液の欠損が少なくなったと考えられる。



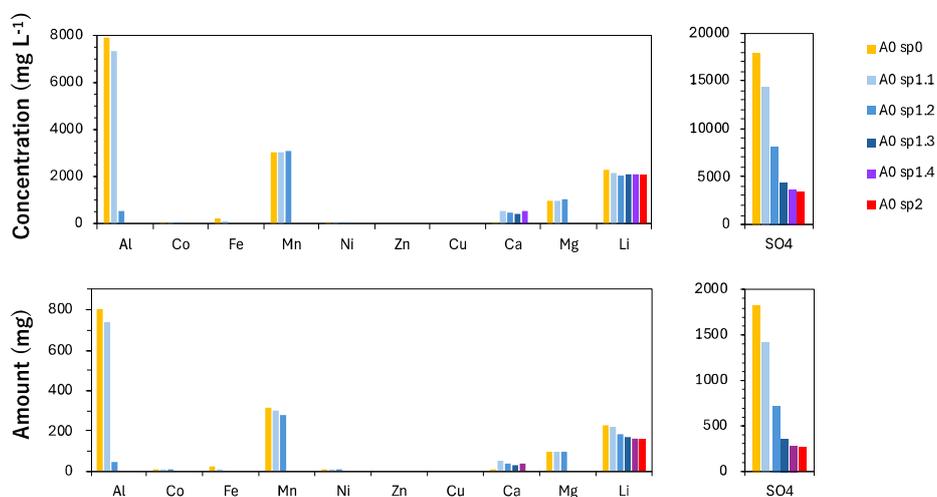
図表 3.2-67 Type C 液の溶液体積と pH の変化(上)膜処理なし C0、(下)膜処理あり C2

C0では、A0同様に step1.1-1.2 にかけての pH 上昇に伴い溶液の欠損が確認された（図表 3.2-67（上））。

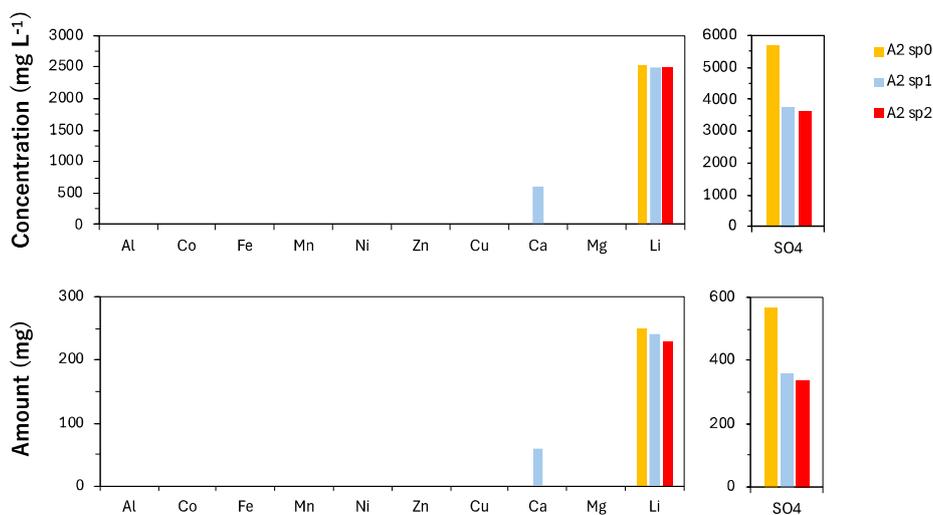
C2では、A2 および B2 同様に、沈澱処理過程での溶液の欠損は少なく、sp0-sp2 で約 6% のみの溶液欠損にとどまった（図表 3.2-67（下））。これは主に生成鉱物の分離過程における含水分として欠損したものと考えられる。

iii) 溶液組成の変化

処理過程でのサンプルの濾液の組成を図表 3.2-68～図表 3.2-73（上段：濃度(mg/L)、下段：量(mg)）に示す。



図表 3.2-68 Type A 膜処理なし(A0)における濾液組成(上段：濃度(mg/L)、下段：量(mg))

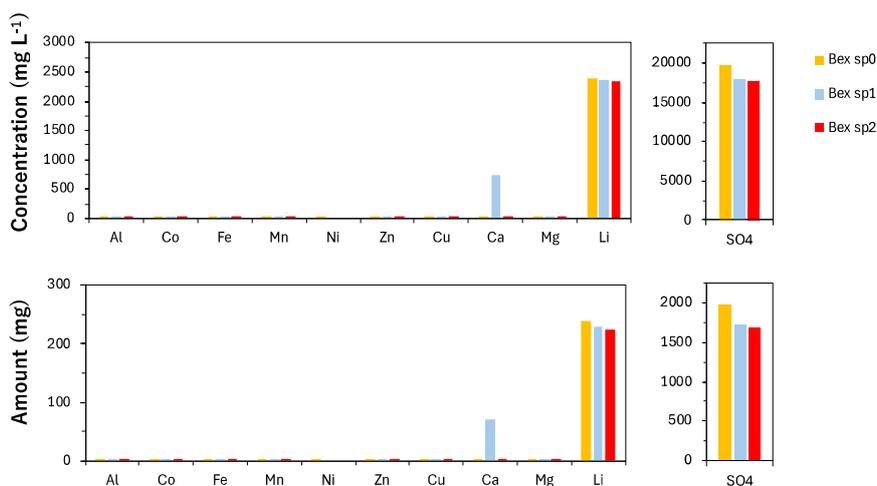


図表 3.2-69 Type A 膜処理あり(A2)における濾液組成(上段：濃度(mg/L)、下段：量(mg))

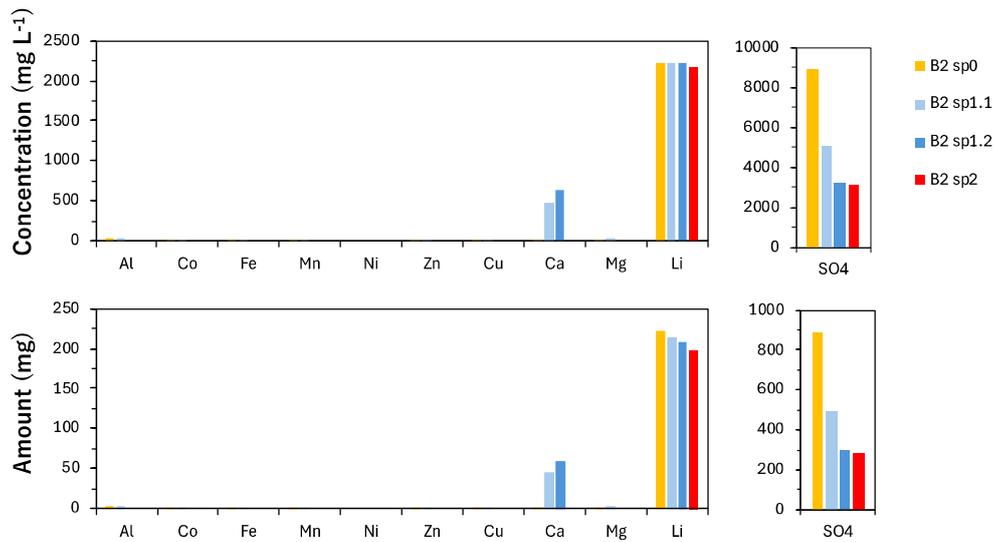
A0では、step1.1においてCa添加分のCa濃度増加は見られずSO₄の減少が見られることから、石膏(CaSO₄·2H₂O)の生成によりSO₄が除去されたと考えられる(図表3.2-68)。これは、すべての試料において確認された。Step1.2ではSO₄に加えてAlも大きく減少しており、石膏に加えてカルシウム・アルミの含水硫酸塩鉱物であるエトリング石(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O)が生成したと推測する。その後、step1.3ではMnやMgが除去された。この時点でのpHは11後半であることから、水酸化物として金属が除去されたと考えられる。step2では残存したCaが炭酸塩として除去されたが、SO₄は250mg程度残存した。

Liの除去挙動の把握のため、各処理過程における溶液体積変化とLi濃度及び残存量の比較を図表3.2-74に示す。Li濃度はstep1.1およびstep1.2で減少しており、step1.3以降では大きな変化が見られない。一方、Li残存量は溶液量減少に伴って減少した。Step1.3-Step2では、濃度の変化がないにもかかわらずLi残存量と溶液量が減少していることから、この過程ではLiは沈殿物への含水に伴い欠損すると考えられる。また、Alが大きく除去されるstep1.2では溶液量の減少量が最も大きくなっており、エトリング石への水和水として溶媒が消費されたことも一因と推測される。生成鉱物への水和水としての水の除去が起きたにも関わらず、この段階ではLi濃度は濃縮されず減少した。これはstep1.1-1.2ではLiが共沈により欠損したことを示唆している。

A2試料では、夾雑元素が少なく、処理過程におけるLi濃度の変化はほぼ見られない(図表3.2-69)。分離沈殿物の含水による試料欠損に伴い、Li残存量は若干低下した。この挙動は、B2およびC2でも同様に見られた(図表3.2-71、図表3.2-73)。C2ではstep1.1の段階でLi濃度の若干の増加が見られたが、これは石膏の水和水として水が除去されたために起きたものと考えられる。

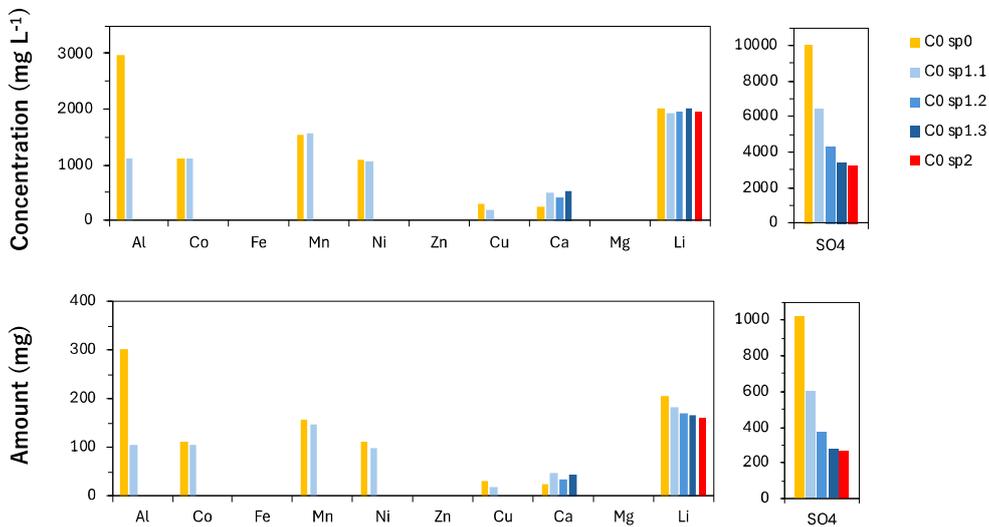


図表 3.2-70 Type B 膜処理なし(Bex)における濾液組成(上段:濃度(mg/L)、下段:量(mg))

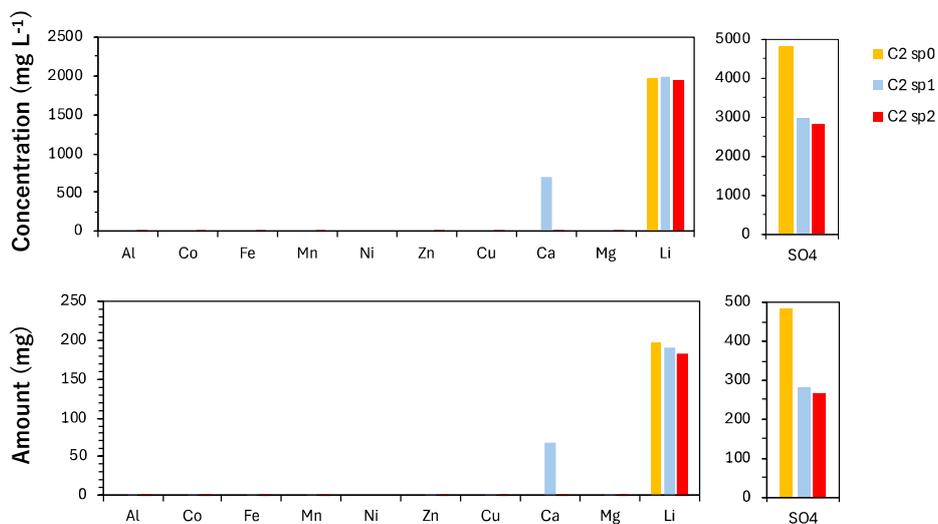


図表 3.2-71 Type B 膜処理あり(B2)における濾液組成(上段:濃度(mg/L)、下段:量(mg))

Bex では、あらかじめ有価金属が溶媒抽出により回収されているため、元素組成の変化はナノ濾過膜透過液と酷似しており、Li の共沈による欠損は見られない(図表 3.2-70、図表 3.2-74)。

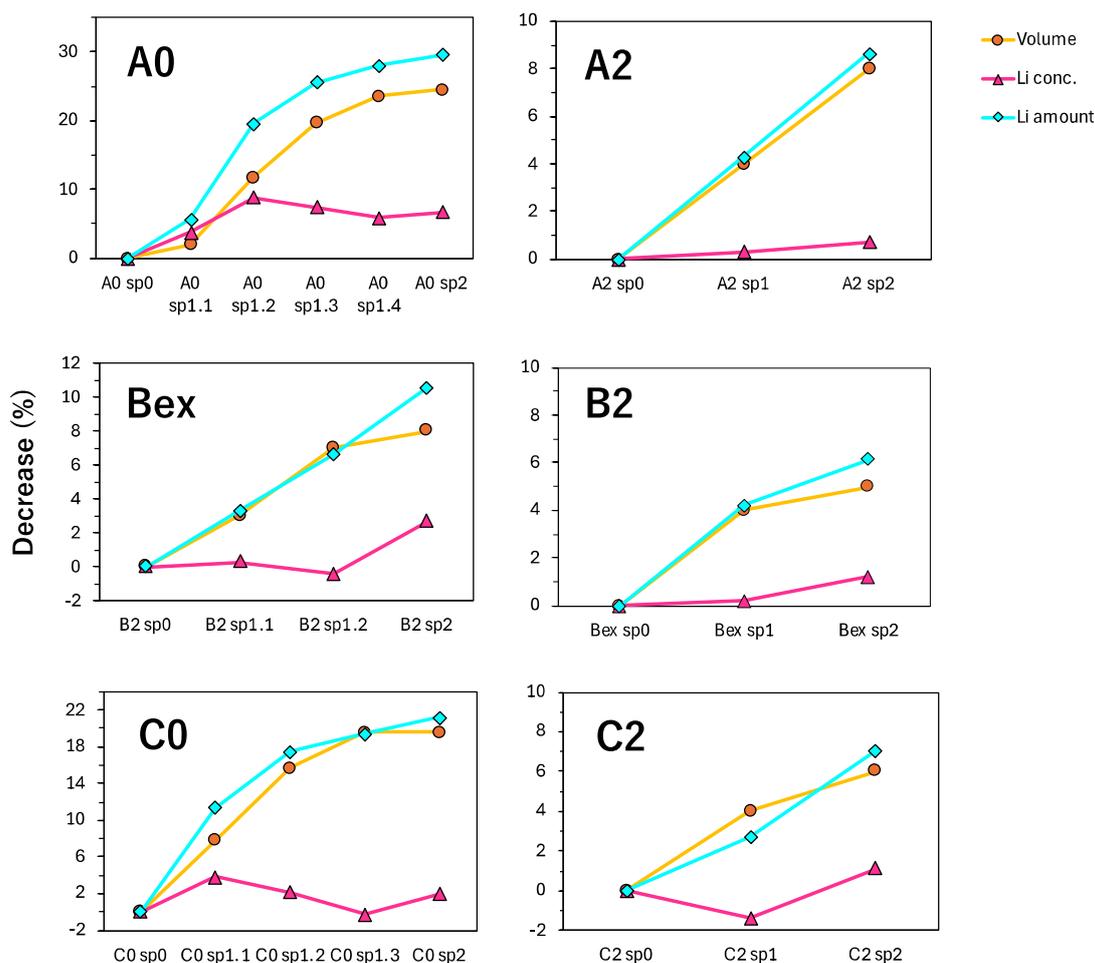


図表 3.2-72 Type C 膜処理なし(C0)における濾液組成(上段:濃度(mg/L)、下段:量(mg))



図表 3.2-73 Type C 膜処理あり(C2)における濾液組成(上段:濃度(mg/L)、下段:量(mg))

C0 では A0 と異なり、step1 から Al の沈殿除去が起きており、step1.2 で残存している Al に加えて Co、Mn、Ni、および Cu が除去された (図表 3.2-72)。初期含有 SO₄ 量が A0 の半分程度であったため、step1.1 の段階で石膏だけでなく Al 含有鉱物 (e.g., エトリング石) の生成も起きたと考えられる。Step1.1 の段階で Li 濃度も若干減少しており、Li の共沈が生じていることがわかった (図表 3.2-72)。それ以降の過程では、除去沈殿物による含水分での溶液体積の減少にともなう Li 残存量の低下が起きた。以上のことから、石膏およびエトリング石とともに Li が共沈除去されることが推察される。



図表 3.2-74 各液の体積、Li 濃度、残存量

iv) 結論

原液 (Type A、Type C)、溶媒抽出後の液 (Type Bex)、および、Type A、B、Cそれぞれの膜処理液、を用いて、膜プロセスを行うことにより、炭酸リチウムを晶析・回収させる後処理工程にどのような効果を与えるかについて検証を行った。

文献 (4) 記載の方法などを参考に、炭酸 Li 回収工程で最も Li を損失する工程である①アルカリ化工程、②Ca 除去工程を実施した。

結果、原液 (Type A、Type C) については、膜処理をすることで Li の損失を 20~30% から数%に減少する効果を確認した。Li は Al 濃度の減少と共に大きく損失していること、膜処理では Al 濃度が原液に対して低いことから、カルシウム・アルミの含水硫酸塩鉱物であるエトリング石 ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) の形成、エトリング石と Li の共沈が示唆された。今後は固体分析を進め、鉱物種の特特定、ならびに、Li の共沈の形態を明確化し、モデルを作成、精査していく。

溶媒抽出後の液 (Type Bex) は、溶媒抽出によって多価イオンが除去され、膜処理後の液 (B2) と同様の組成になっているため、①②の工程での差異は確認されなかった。一方

で、後述するが Bex は溶媒抽出の過程で Li を 20%程度損失しているため、Type A, Type C 同程度の Li 損失率低減効果があるといえる。また、Bex には溶媒抽出に使用される希釈剤や抽出剤などの有機溶媒が混入しているため、炭酸 Li を晶析させた際にこれら有機溶媒が炭酸 Li の純度に影響を及ぼす可能性があるため、今後検証を進める。

3.2.2.2.LCA 定量化に関する検討

(1) LCA 条件の精査・拡張

本実証事業で検討するライフサイクルアセスメント (LCA) の定量化に関して、最終目標は、商業レベルで社会実装時の環境影響効果の予測である。昨年度まで、LCA を明らかにする機能単位は、LIB グレードの炭酸リチウム (純度 99.5%以上) としており、評価対象範囲およびベースラインは図表 3.2-75、図表 3.2-76 に示すとおりであった。

図表 3.2-75 と図表 3.2-76 の各プロセスについて昨年度、2030 年を想定した再生炭酸 Li 1t 製造あたりの CO₂ 排出量を試算した結果を図表 3.2-77 に示す。

図表 3.2-77 2030 年想定 of 再生炭酸 Li1t 製造あたりの CO₂ 排出量 (t-CO₂eq/1t-炭酸 Li)

単位	①評価対象製品							②ベースライン							③削減量(②-①)											
	原材料調達	生産	流通	使用	リサイクル・廃棄		リサイクル設備の製造工程	合計	原材料調達・生産	生産	流通	使用	リサイクル・廃棄		リサイクル設備の製造工程	合計	原材料調達・生産	生産	流通	使用	リサイクル・廃棄		リサイクル設備の製造工程	合計		
					リユース	リサイクル							リユース	リサイクル							リユース	リサイクル			リユース	リサイクル
エネルギー起源						4.37		4.37							5.53		5.53							1.16		1.16
非エネルギー起源						2.35		2.35							7.52		7.52							5.17		5.17
合計						6.72		6.72							13.05		13.05							6.33		6.33

本 LCA は、Co, Ni を回収対象として含む 3 元 (NMC) 系 LIB のみを想定しているが、近年はリン酸鉄 (LFP) 系 LIB も普及しつつあり、ブラックマスの組成も多様化している。さらに、ブラックマスだけでなく、廃 LIB を高温炉で焼成した際のスラグにもリチウムは含まれるため、酸で溶解することができれば本事業の評価対象になり得る。これらの状況を鑑み、今年度は本事業における現状の LCA を精査・拡張を検討し、変更点を以下、および、図表 3.2-78 に示す。

① 評価対象および評価範囲の変更

評価対象をブラックマス (NMC 系、LFP 系)、スラグに拡張した。これに伴い、評価範囲を「廃 LIB の輸送」からではなく「酸浸出」からとした。これにより、膜処理に入力される条件 (液組成、pH など) を多様化することが可能になる。

② 機能単位の変更

機能単位を精査し、炭酸 Li (kg) から評価対象であるブラックマス (NMC 系、LFP 系)、スラグ (kg) に変更した。LCA における出力値である炭酸 Li を機能単位とした場合、Li 収率によって入力値であるブラックマス (NMC 系、LFP 系)、スラグの量が変化し、ベースラインプロセスの処理量と評価対象プロセスの処理量が変化することになる。一方で、機能単位を入力値であるブラックマス (NMC 系、LFP 系)、スラグとすることで、ベースラインプロセスの処理量と評価対象プロセスの処理量を同一として扱うことが可能となる。

① ②の変更により、多様化する廃 LIB リサイクルプロセスにおいて、膜処理が効果を発揮するリサイクルプロセス、および、条件 (液組成、pH など) を見極めることが可能となる。

図表 3.2-78 LCA 条件の精査・拡張

	従来	新規
評価範囲	廃LIB輸送～Co,Ni,Li回収	酸浸出～Li,(Ni,Co)回収
対象	ブラックマス (NMC)	ブラックマス (NMC, LFPなど)、スラグ
機能単位	炭酸Li (X:Li収率により入力値が変動)	ブラックマス、スラグ(O:入力値が固定)
ベースライン	<p><凡例> 評価対象範囲 フォアグラウンドデータ バックグラウンドデータ</p>	
評価対象	ブラックマス (NMC)	ブラックマス (LFP)、スラグ

今回の LCA 精査・拡張により、膜処理の期待効果として、Li 収率の増加、CO₂ 排出量削減は、個別に議論することが妥当である。

CO₂ 排出量削減は、膜処理による CO₂ 増加効果に対して、膜処理によるベースライン工程改善による CO₂ 削減効果が上回った場合に発現する。そのため、CO₂ 排出量削減効果を定量化するためには、ベースラインの各工程の技術詳細を明らかにし、膜処理により省略、または、削減が可能な工程があるかを見極めていく必要がある。来年度以降は、各リサイクルプロセスにおけるベースラインの各工程の技術詳細を調査し、膜処理により CO₂ 削減効果があるリサイクルプロセスを見極め、次項のラボスケールデータ収集や試算により、定量化を進めていく。

(2) ラボスケールでのデータ収集

LCA 定量化にあたり、エネルギー収支と物質収支をそれぞれ定量化する必要があるが、処理規模を想定して試算により定量化する部分と、実液を使用してラボ試験を実施することで物質収支やエネルギー収支を取得して定量化する部分を適切に使い分ける必要がある。

エネルギー収支は、設備の断熱効率や省電力性能など、スケールによる差異が非常に大きく、ラボで実験的に収集したデータを事業化規模のスケールに適用することは極めて困難であることから、処理規模を想定して試算により定量化する方針とする。

一方、物質収支は、各種工程での実液の分離性能に依存するため、試算により算出することが難しいため、実液を使用してラボスケールの膜分離、溶媒抽出、湿式炭酸 Li 回収を実施し、物質収支を取得する方針とする。今年度は以下①～③のラボデータの取得を完了した。

① 膜処理工程における物質収支データ

3.2.1.にて採取したデータを活用する。

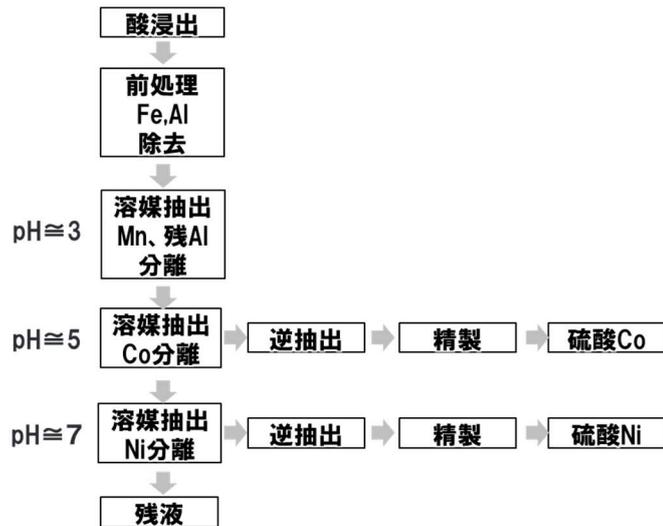
② 膜処理液からのリチウム精製工程における物質収支データ

3.2.2.1 (2) で採取したデータを活用する。

③ 溶媒抽出工程における物質収支データ

膜プロセスの適用がコバルト、ニッケルの溶媒抽出工程に与える影響について検証する。昨年度に引き続き、本年度は以下の検討を行うことにした。

廃 LIB 由来の酸浸出液に対して前処理や溶媒抽出をする方法は様々あるが、本検証ではより一般的な方法を採用することとし、公開特許情報（文献（5））に記載内容をベースに検討を実施することとした。公開特許情報に記載のフローを**図表 3.2-79**に示す。



図表 3.2-79 溶媒抽出の検討フロー（WO2018/181816 を参考⁴⁾）

酸浸出液に対して、鉄（Fe）やアルミニウム（Al）の沈殿除去、マンガン（Mn）と残存するアルミニウム（Al）等の溶媒抽出による分離・除去、コバルト（Co）及びニッケル（Ni）の溶媒抽出による分離を逐次的に実施を行う。昨年度は鉄（Fe）、アルミニウム（Al）の沈殿除去を検証したが、今年度は上記の再試験含め、ニッケル（Ni）の溶媒抽出までの一連の試験を実施した。今回の試験では逆抽出は実施していない。

③-1 実験方法

本検証では、コバルト、ニッケル分を含む Type B（以下、原液）液を用いて検討を行う。各工程の実験方法を以下に示す。

i) 溶媒抽出前の前処理：鉄（Fe）、アルミニウム（Al）除去

・図表 3.2-5 の原液と、昨年度 Type B 液を膜処理した際の前透過液、それぞれに水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH4.7 に調整して、沈殿したものを濾別して分離・除去した。pH4.7 は昨年度の検討結果より、Fe が十分に除去される pH として決定した。原液は前透過液に対して水酸化ナトリウムの消費量が大きく、水溶液を添加すると希釈効果が大きいため、希釈倍率を同程度にするため、原液は 8mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整し、膜処理の前透過液は 1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整を実施した。

水酸化ナトリウム水溶液の添加は常温で攪拌しながら実施し、所定の pH に達したことを確認後、一晩静置した。上澄み液の組成を ICP-OES 測定により確認し、得られた結果から、各イオン種が沈殿物として除去された割合（除去率）を以下の式で算出した。

$$\text{除去率} = \frac{C_0V_0 - C_1(V_0 + V_a)}{C_0V_0} \times 100 (\%)$$

C_0 (mg/L) : 各イオンの初期濃度、 V_0 (L) : 初期体積、
 C_1 (mg/L) : 攪拌・静置後のサンプルの上澄み液中の各イオン濃度、
 V_a (L) : 添加した水酸化ナトリウム水溶液の体積

ii) 溶媒抽出

- 各抽出工程では各イオンに適した陽イオン型抽出剤を用いて、水相から油相への所定の金属イオンの抽出を実施する。その際の物質収支は、抽出前、抽出後の水相側の金属イオン濃度を用いて、除去された割合を以下の式で算出した。

$$\text{除去率} = \frac{C_2V_2 - C_3(V_2 + V_b)}{C_2V_2} \times 100 (\%)$$

C_2 (mg/L) : 水相における各イオンの初期濃度、 V_2 (L) : 水相の初期体積、
 C_3 (mg/L) : 振とう・遠心分離の水相の上澄み液中の各イオン濃度、
 V_b (L) : 添加した水酸化ナトリウム水溶液の体積

- 希釈剤にはケロシンを用い、溶媒抽出時の有機相にはケロシン：抽出剤＝7：3の体積比とし、水相：有機相＝1：1の体積比となるように試験を実施した。
- 溶媒抽出試験は、上記の割合で溶液を仕込んだ後、水相に所定量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して密閉し、恒温振とう機を用いて 25°Cの条件にて終夜で振とうした。
- 振とう後、30min 静置し、遠心分離機にて 25°C、2,000rpm、10min の条件で処理した。その後、水相の溶液をサンプリングし、pH 測定、各イオン濃度測定 (ICP-OES) を実施した。
- まず、平衡時の水相の pH が公開特許情報 (文献 (5)) に記載の範囲になるような条件の絞り込みのための試験を少量サンプルで実施した。その後、次工程に進めるためサンプルを作成するために、絞り込んだ条件にて試験を実施した。
- さらに、前述の炭酸 Li 回収試験に用いるため、原液については絞り込んだ条件にて、Ni 抽出工程後の液を別途多めに作製した。

ii)-1 マンガン (Mn)、残存アルミニウム (Al) 等の抽出

- i)の工程後の液について実施。

- 抽出剤には、リン酸エステル系抽出剤であるジ-2-エチルヘキシルリン酸（商品名：D2EHPA）を使用し、平衡状態の水相 pH が 2.8～3.3 になるように水相に水酸化ナトリウム水溶液を添加して調整した。
- なお、pH 調整には添加時に溶液中の pH が局所的に急激に高くなって意図しない沈殿の発生を防ぐため、1mol/L の濃度の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液を使用した。

ii)-2 コバルト（Co）の抽出

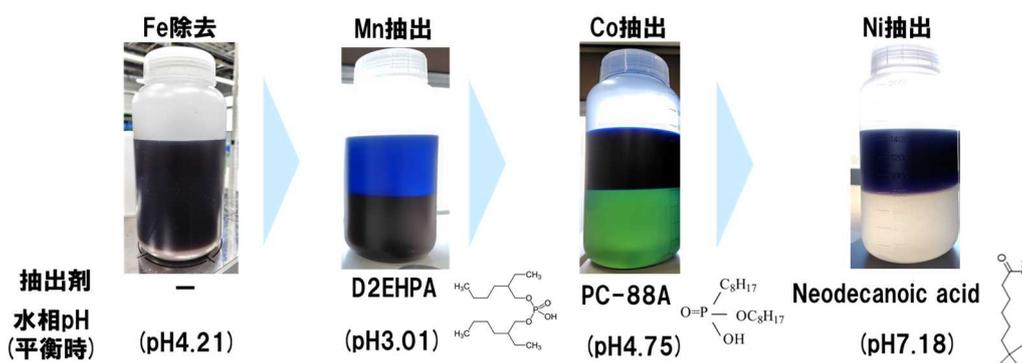
- ii)-1 工程後の水相を用いて実施した。
- 抽出剤には、ホスホン酸エステル系抽出剤である 2-エチルヘキシルホスホン酸 2-エチルヘキシル（商品名：PC-88A）を使用し、平衡状態の水相 pH が 4.8～5.2 になるように水相に水酸化ナトリウム水溶液を添加して調整した。

ii)-3 ニッケル（Ni）の抽出

- ii)-2 工程後の水相を用いて実施した。
- 抽出剤には、カルボン酸系抽出剤であるネオデカン酸を使用し、平衡状態の水相 pH が 6.8～7.2 になるように水相に水酸化ナトリウム水溶液を添加して調整した。

③ -2 試験結果

原液に対して各工程を実施した際の平衡時のサンプル外観を図表 3.2-80 に示す。これらは、以下検討で条件を最適化した後に、炭酸 Li 回収検討用のサンプルとして Ni 抽出後液を作製した際の外観写真である。



図表 3.2-80 溶媒抽出試験の各工程における平衡時のサンプル外観

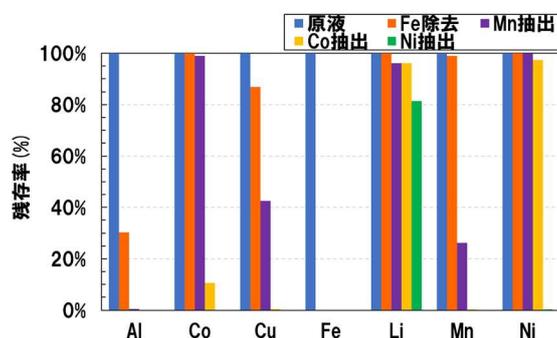
Fe 除去では底部に沈殿を確認した。

Mn 抽出では有機相が青色を呈した。有機相では抽出剤がイオンを補足し錯体を形成して発色しており、水溶液中のフリーな状態のイオンが呈する色とは異なる。

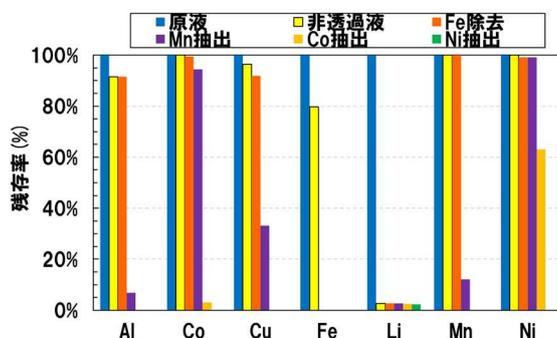
Co 抽出では水相の色が褐色→緑色となり、褐色である Co イオンが有機相側に抽出され、緑色の Ni イオンが水相に残留していることが分かる。有機相は深青色になった。

Ni 抽出では水相が緑色→透明になり、Ni イオンが有機相に抽出されたことが分かる。有機相は紫色を呈した。

各工程の詳細なイオンの分離挙動や、選定した平衡時の水相 pH については後述するが、今回の試験で最適化した一連の各工程を実施した後の、膜処理あり（非透過液）と膜処理なし（原液）条件における各イオンの残存率を整理し、**図表 3.2-81**、**図表 3.2-82** にそれぞれ示す。



図表 3.2-81 原液（膜処理なし）の溶媒抽出試験結果

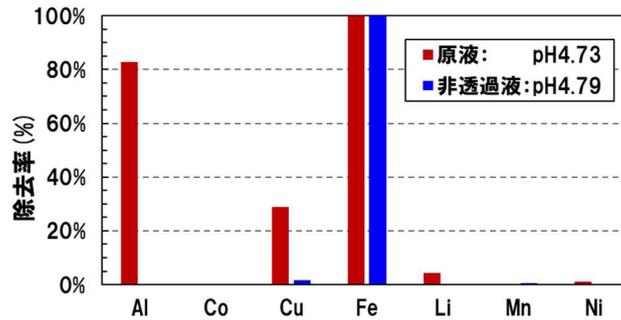


図表 3.2-82 非透過液（膜処理あり）の溶媒抽出試験結果

Liに着目すると、膜処理によりLiは97%程度回収されるため、非透過液中の残存率は3%程度であるのに対し、原液ではNi抽出後にLiの残存率は80%程度となっている。膜処理をしない場合はNi抽出後の液からLiを回収することになるので、膜処理をすることでLiの損失を低減可能（20%から3%程度）となる効果を確認した。

i) 溶媒抽出前の前処理：鉄（Fe）、アルミニウム（Al）除去

本工程における各イオンの除去率の測定結果を**図表 3.2-83**に示す。



図表 3.2-83 鉄 (Fe) 及び、アルミニウム (Al) 除去試験結果
(凡例に平衡時の水相 pH を併記)

原液、および、非透過液において、鉄はほぼ100%除去することができた。一方で、アルミニウムはまだ溶液中に残存していることが分かった。特に、非透過液は Al の除去率が低かった。

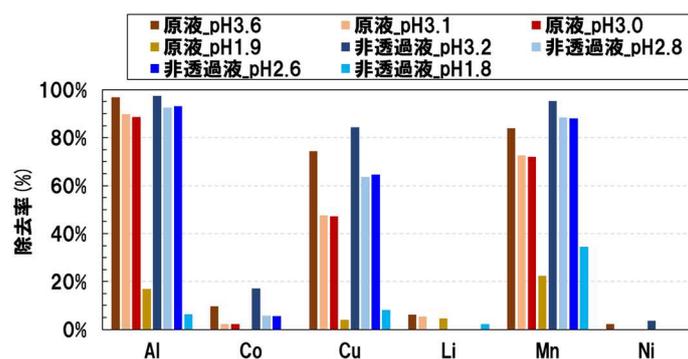
銅は原液では 30%ほど除去されたが非透過液ではほぼ除去されなかった。一方で、マンガ、ン、ニッケル、コバルトはいずれの液種においても低い除去率であった。

リチウムについては、非透過液ではほぼ除去されていないものの、原液では 4 %程度除去されていたので、今回除去対象となっているアルミニウムとの共沈が示唆された。

ii)溶媒抽出

ii)-1 マンガン (Mn)、残存アルミニウム (Al) 等の抽出

i)実施後の原液、非透過液に対して、抽出剤 D2EHPA を使用した溶媒抽出を実施した結果を図表 3.2-84 に示す。



図表 3.2-84 マンガン (Mn)、残存アルミニウム (Al) 等の抽出結果
(凡例に平衡時の水相 pH を併記)

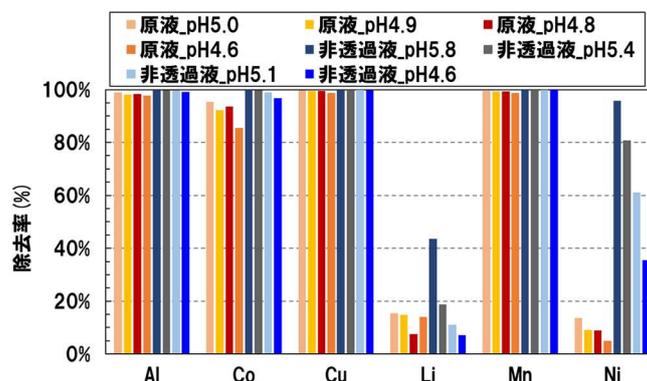
原液、および、非透過液において、平衡状態の水相 pH を 2.8~3.3 の範囲内にすることで、Al、Mn、さらに Cu の除去率の向上効果を確認した。原液では、平衡状態の水相 pH を

3.6、非透過液では 3.2 にした際に、Co の 10%以上の除去と Ni の除去を確認したため不適とした。Co、Ni の除去率が比較的低い pH、原液では pH3.0-3.1、非透過液では pH2.6-2.8 の条件を採用し、次工程に進めた。

本条件では Li はほぼ損失しなかった。

ii)-2 コバルト (Co) の抽出

ii)-1 実施後の原液、非透過液に対して、抽出剤 PC-88A を使用した溶媒抽出を実施した結果を図表 3.2-85 に示す。



図表 3.2-85 コバルト (Co) の抽出結果 (凡例に平衡時の水相 pH を併記)

原液は、平衡状態の水相 pH を 4.8~5.2 の範囲内にすることで、Co の高除去を維持しながら Ni を低く抑えることができた。

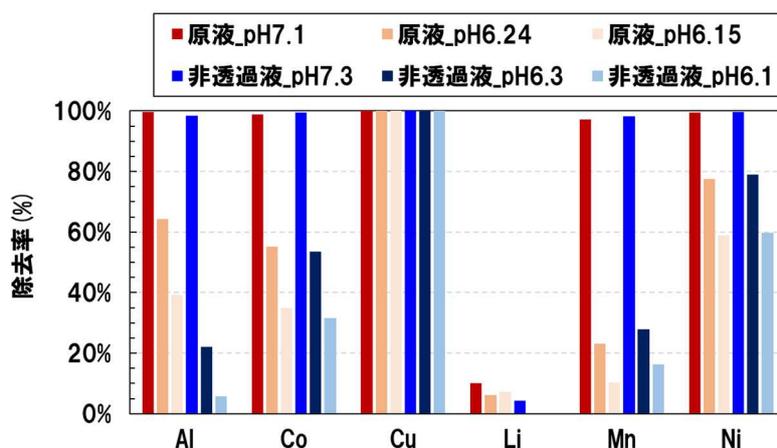
非透過液は、平衡状態の水相 pH が 4.8~5.2 の範囲内でも Ni の除去率を低く抑えることができず、一方で Co の除去率は同一 pH の原液よりも高いことから、Co、Ni の最適な選択分離性を有する pH は上記範囲よりも低い領域に在ることが分かった。膜処理によって最適な平衡水相 pH 域は変化するものの、本工程では特に膜処理によるメリットおよびデメリットは無いことがわかった。

実プロセスにおいても、本工程 (Co, Ni の溶媒抽出による選択分離) は他の溶媒抽出工程より難しく、多段プロセスによって高選択分離を実現しているが、今回は膜処理による効果を求めることを目的としているため、一段で実施することで問題ないとした。

原液では平衡水相 pH4.8、非透過液では pH4.6 を採用し、次工程に進めた。

ii)-3 ニッケル (Ni) の抽出

ii)-2 実施後の原液、非透過液に対して、抽出剤ネオデカン酸を使用した溶媒抽出を実施した結果を図表 3.2-86 に示す。



図表 3.2-86 ニッケル (Ni) の抽出結果
(凡例に平衡時の水相 pH を併記)

原液において、平衡状態の水相 pH を 6.8~7.2 の範囲内にすることで、高い Ni 除去率を達成できたが Li を 10%程度損失した。pH が高くなるほど Li の損失率が増加する傾向を確認した。

一方、非透過液では、平衡状態の水相 pH が 6.8~7.2 の範囲を超えて 7.3 となったが、Li の損失率は 4%程度と上記の原液_pH7.1 条件よりも低かった。

原液では平衡水相 pH7.1、非透過液では pH7.3 を採用した。

4. 令和6年度の実施結果と今後の課題（まとめ）

4.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

4.1.1. 実施結果

- ・選択性（リチウムイオン透過率／多価イオン透過率）が60の耐酸・高選択NF膜の製膜をパイロット製膜にスケールアップした。また4インチのエレメントを作製し、分離特性が発現することを確認した。

4.1.1.1. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・選択性向上手段の探索とベンチスケールでの検討を行い、ベンチでの連続製膜にて、選択性80以上とできる条件を抽出した。また2.5インチ径サイズの小型エレメントを作製し、目標の分離特性が発現することを確認した。

4.1.2. 課題

4.1.2.1. 耐酸・高選択NF膜（選択性60）のスケールアップ技術に関する検討

- ・選択性が60の耐酸・高選択NF膜のパイロット製膜への安定製膜に向けた最適製膜技術の確立、長尺製膜。
- ・プロセス検討用の4インチ径サイズエレメントの作製。

4.1.2.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・選択性80以上の耐酸・超高選択NF膜のベンチ製膜の長尺製膜とパイロットスケールアップに向けた課題抽出。
- ・プロセス検討用の2.5インチ径サイズの小型エレメントの作製。

4.1.3. 今後の検討

4.1.3.1. 耐酸・高選択NF膜（選択性60）のスケールアップ技術に関する検討

- ・耐酸・高選択NF膜（選択性60）のパイロット製膜最適処方確立と長尺製膜を行い、プロセス検討用の4インチ径サイズエレメント作製を進める。

4.1.3.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・耐酸・超高選択膜（選択性80以上）のベンチ製膜最適処方確立とパイロット製膜適用に向けた課題抽出を行い、プロセス検討用の2.5インチ径サイズエレメントの作製を進める。

4.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

4.2.1. 実施結果

4.2.1.1. 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・酸浸出液の実液の膜処理時に発生する沈殿の組成を分析し、酸浸出液の組成において析出しやすい元素を特定した。また、実液がコロイド溶液の性質があることが示唆された。
- ・本事業における膜プロセスを想定して作製された複数の制御機構を有するベンチ装置を導入、稼働させた。
- ・開発中の耐酸・高選択 NF 膜の 2.5 インチ径サイズの小型エレメント、および、ベンチ装置を用いて、廃 LIB 由来の酸浸出液を模擬した模擬液、および、実液 1 種による膜プロセスの検証を実施し、模擬液、実液 1 種のいずれにおいても、ラボ装置での試験結果と同等の高純度リチウム溶液 (>95%) を高回収率(>95%)で得ることが可能なことを確認した。
- ・上記の更なるプロセスのスケールアップのため、膜プロセスのパイロット装置の設計を完了し、装置の製作を開始した。
- ・膜プロセス装置に付帯させるリチウムイオンの検出方法について、リチウムイオン電極を検証した結果、pH3~6 の領域ではイオン電極によって差異なく Li イオン濃度を測定することが確認された。また、中和により懸濁状態となっても、上澄み液の比較で測定値に差異は見られなかった。一方、pH3 以下では pH が低いほど理論値に対する測定値の低下が大きく、pH1 で 40%程度であったが、比較電極を改良したことにより 20%程度に改善することが可能となり、実液での測定も実用可能なレベルと判断した。また、他の手法に比べ測定時間が短く、サイズも小さいことから、リチウムイオン電極を採用した。

4.2.1.2. 膜プロセスによる効率化の効果、LCA の明確化に向けた検討

- ・ブラックマスの酸浸出液（Type C 液）に膜処理を適用し、膜処理液から回収した炭酸 Li（以下、リサイクル品）と、市販のバッテリーグレード（純度 99.5%<）炭酸 Li（市販品（Control））のそれぞれから正極材を合成、当該正極材から単層セルと作製してサイクル試験および保存安定性試験を実施した結果、リサイクル品は市販品（Control）と同等の性能を有していることを確認し、膜処理により回収した炭酸 Li のリサイクル可能性を実証した。
- ・酸浸出液の実液原液（Type A、Type C）、実液（Type B）の溶媒抽出後の液（Type Bex）、および、それらを膜処理し Li を回収した液、を用い、膜処理が炭酸リチウム回収工程に及ぼす効果について検証を行った。文献（4）記載の方法などを参考に、炭酸 Li 回収工程で最も Li を損失する工程である①アルカリ化工程、②Ca 除去工程を実施した結果、原液（Type A、Type C）については、膜処理をすることで Li の損失を 20~30%から数%に減少する効果を確認した。

- ・その際、Li が Al 濃度の減少と共に大きく損失したことから、Ca、Al の含水硫酸塩鉱物であるエトリング石 ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) の形成、エトリング石と Li の共沈が示唆された。
- ・溶媒抽出後の液 (Type Bex) は、溶媒抽出によって多価イオンが除去され、膜処理後の液 (B2) と同様の組成になっているため、①②の工程での差異は確認されなかった。
- ・一方、Bex は溶媒抽出後の液である。Type B 液から溶媒抽出をする過程において、Li を 20%程度損失する実験結果を得た。そのため、膜処理の効果として、Type Bex 液についても、Type A 液、Type C 液と同程度の Li 損失率低減効果があるといえる。
- ・本事業における現状の LCA を精査・拡張を検討し、評価対象をブラックマスやスラグ、評価範囲を酸浸出～Li、Co、Ni 回収、機能単位をブラックマスやスラグ、へ変更することで、膜処理が効果を発揮するリサイクルプロセス、および、条件 (液組成、pH など) を見極めることが可能となるようにした。
- ・LCA の高精度化に使用する各種物質収支のラボデータ (膜処理、炭酸 Li 回収、溶媒抽出) の取得を完了した。

4.2.2. 課題

4.2.2.1. 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・多種多様な酸浸出液の実液における膜プロセスのベンチ検証の実施による、膜プロセスの適用可能性の把握とデータ蓄積。
- ・酸浸出液の実液の pH や組成を変化させた際のイオンや沈殿の挙動を反映したモデルの構築と、膜プロセスの運転条件への反映。
- ・パイロット装置の稼働。
- ・リチウムイオン電極の低 pH 域の精度向上、実液の膜処理過程におけるオンライン測定。

4.2.2.2. 膜プロセスによる効率化の効果、LCA の明確化に向けた検討

- ・多種多様な酸浸出液の実液を膜処理した後に回収した炭酸 Li のリサイクル可能性の検証。
- ・種々実液条件における膜処理なし/ありによる後処理工程のリチウム共沈現象に関するメカニズムの把握。
- ・今年度に精査・拡張した LCA 条件での定量化。
- ・種々リサイクルプロセスにおけるベースライン工程の技術詳細の把握。

4.2.3. 今後の検討

4.2.3.1. 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・酸浸出液の実液の pH や組成を変化させた際のイオンや沈殿の挙動を反映したモデルの構築のための基礎実験、および、固体分析を実施する。また、当該モデルへの膜処理プロセス条件反映の課題を抽出する。

- ・今回実施した以外の酸浸出液の実液を用いて膜プロセスのベンチ検証を実施し、組成が異なる際のデータの蓄積、および、膜プロセスの最適化を行う。
- ・パイロット装置を作製、導入し、廃 LIB 由来の酸浸出液の模擬液、実液から高純度リチウムの溶液を高回収率で得ることを検証することで、ベンチ装置からスケールアップした際の課題を抽出する。
- ・リチウムイオン電極をベンチ装置に取り付け実液での膜プロセスを実施し、オンライン測定の可能性を検証する。電極を改良し、低 pH 域での精度向上を図る。

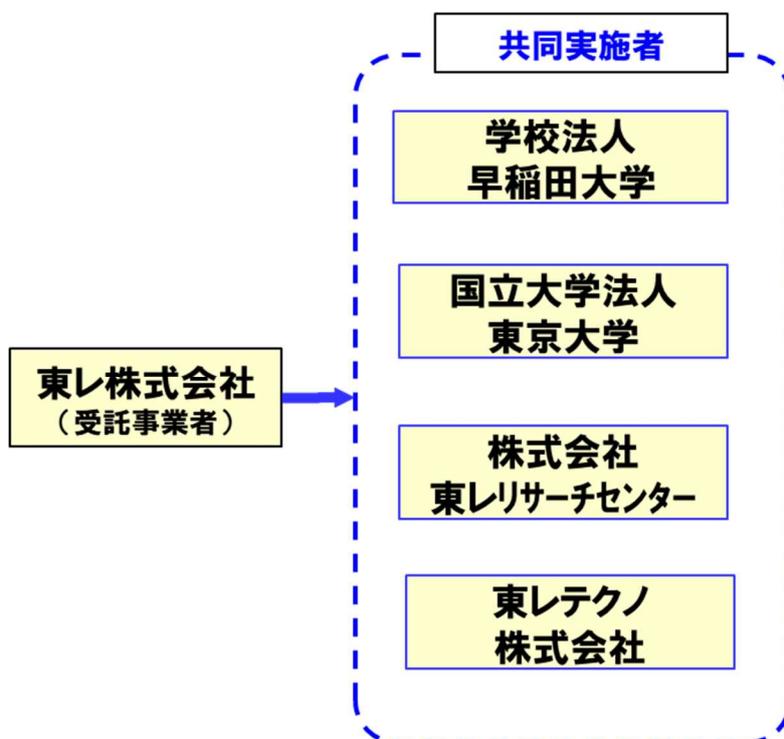
4.2.3.2. 膜プロセスによる効率化の効果、LCA の明確化に向けた検討

- ・今年度実施した膜処理なし／ありによる後処理工程の試験データと、当該実験で発生した沈殿物を固体分析し、その結果から、Li の共沈現象をモデル化する。
- ・種々リサイクルプロセスにおけるベースライン工程の技術詳細を調査し、膜処理により CO₂ 削減効果がある工程を見極める。
- ・上記に加え、エネルギー収支の試算を実施して、今年度に精査・拡張した条件での LCA の定量化を進める。

5. 参考文献

- (1) 22年3月 日経エレクトロニクス、第2部：技術革新 再生正極材は新品より高性能化
- (2) Sheng-Li Gao, Jin-Kai Qiu, Zhen-Liang Xu, Cheng Lian, Hong-Lai Liu, Jia Hui Li, Yong Jian Tang, Comparative analysis of polyamide nanofiltration membranes resistance to different acids: Insights from experiments and density functional theory simulations, Journal of Membrane Science, Vol. 694, 122412 (2024).
- (3) E. R. NIGHTINGALE, JR., Phenomenological Theory of Ion Solvation EFFECTIVE RADII OF HYDRATED IONS, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 63, 1381-1387 (1959).
- (4) 特開 2021-147706、有価物の回収方法、DOWA エコシステム株式会社
- (5) WO2018/181816、リチウムイオン電池スクラップの処理方法、JX 金属株式会社

6. 実施体制



7. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績

■学会発表・論文投稿

学会・誌名	タイトル	著者	発表(掲載)日
Goldschmidt 2024	Nanofiltration technique to improve Li recovery from acid leachate of the spent Li-ion battery: Characterization of Li and other contaminated ions in recovering process.	Hisanori Iwai, Yutaro Takaya, Toriumi Kei, Shinichi Minegishi, Shigeru Aoyama, Ryoma Miyamoto, Chiharu Tokoro	2024/8/20
International Congress for Battery Recycling ICBR 2024	Lithium recovery from end-of-life lithium ion batteries using the Nano-filtration membrane process	Ryoma Miyamoto	2024/9/11
2024 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会	廃 LIB 酸処理溶液の膜処理に伴うリチウムと他元素の共沈現象	鳥海 溪 高谷 雄太郎 峯岸 進一 青山 滋 宮本 竜馬 所千晴	2024/9/11
第十七届东亚资源再生技术国际会议	Coprecipitation mechanism of Li with Al, Na and SO ₄ from acid leachate of spent Li-ion batteries	Kei Toriumi, Yutaro Takaya, Shinichi Minegishi, Shigeru Aoyama, Ryoma Miyamoto, Chiharu Tokoro	2024/11/2

■展示会出展・取材等

種類	内容	展示日
展示会	エコプロ2024（東京ビッグサイト）にて事業概要パンフレット配布	2024/12/11-13
展示会	nanotech2025（1/29-31：東京ビッグサイト）にて本事業に関わる分離膜を含む内容でパネル展示	2025/1/29-31

8. 用語・略語の定義

用語・略語	定義
LIB	リチウム蓄電池(Lithium ion battery)
EV	電動自動車(Electrical vehicle)
CO ₂	二酸化炭素 (Carbonate dioxide)
Li	リチウム (Lithium)
Co	コバルト (Cobalt)
Ni	ニッケル (Nickel)
Mg	マグネシウム (Magnesium)
Mn	マンガン (Manganese)
Al	アルミニウム (Aluminum)
Ca	カルシウム (Calcium)
Na	ナトリウム (Sodium)
Zn	亜鉛 (Zinc)
Fe	鉄 (Iron)
Cu	銅 (Copper)
S	硫黄 (Sulfur)
P	リン (Phosphorous)
H ₂ O	水 (Water)
SO ₄	硫酸イオン (Sulfate ion)
Li ₂ SO ₄	硫酸リチウム (Lithium sulfate)
MgSO ₄	硫酸マグネシウム (Magnesium sulfate)
CaCO ₃	炭酸カルシウム (Calcium carbonate)
Na ₂ CO ₃	炭酸ナトリウム (Sodium carbonate)
NaOH	水酸化ナトリウム (Sodium hydroxide)
Ca(OH) ₂	水酸化カルシウム (Calcium hydroxide)
pH	水素イオン指数
NF 膜	ナノ濾過膜 (Nanofiltration membrane)
EL	エレメント (Element)
LCA	ライフサイクルアセスメント (LCA)
LFP	リン酸鉄 (Lithium Iron Phosphate)
NCM	ニッケル・コバルト・マンガン (Nickel・Cobalt・Manganese)
ICP-OES	誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
IC	イオンクロマトグラフィー (Ion Chromatography)
CE	キャピラリー電気泳動 (Capillary Electrophoresis)
AAS	原子吸光光度法 (Atomic Absorption Spectroscopy)
ISE	イオン選択電極 (Ion-Selective Electrode)
SEM	走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope)
EDX	エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
XRD	X 線回折 (X-ray Diffraction)
SOC	充電率 (State of Charge)
CC	定電流 (Constant Current)
CV	低電圧 (Constant Voltage)

リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料〔Aランク〕のみを用いて作製しています。