

平成23年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
総合研究報告書

炭素還元を利用した廃リチウムイオン二次電池  
からのレアメタルとLiの同時回収に関する研究  
(K22018, K2367)

平成24年4月

室蘭工業大学 平井伸治

補助事業名： 環境研究総合推進費補助金研究事業  
(平成22年度～平成23年度)

所 管： 環境省

国庫補助金： 17,591,000 円

研究課題名： 炭素還元を利用した廃リチウムイオン二次電池からのレアメタルと Li の同時回収

研究期間： 平成22年4月1日～平成24年3月31日

研究代表者名： 平井伸治 (室蘭工業大学)

研究分担者名： 葛谷俊博 (室蘭工業大学)

# 一 目 次 一

【1】	報告書概要	1
【2】	英文要旨	7
【3】	～総合研究報告書～	
【3-1】	研究目的	8
【3-2】	研究方法	9
【3-3】	結果と考察	10
【3-4】	まとめ	12
【4】	研究成果発表	16
【5】	付録	17

## 【1】 報告書概要

### ・ 研究目的

廃リチウムイオン二次電池のリサイクルは、現状では、解体、破砕、焙焼、選別の後、湿式法が適用されている。一部の小型電池では、電解液を残したまま最初に焙焼が行われる場合もある。これらの焙焼において、その後の湿式工程におけるリサイクルされる材料の純度を向上させるために、破砕した正極活物質に黒鉛を加えた炭素還元により Co、Ni、Mn を予め濃縮させようとする動きもある。本研究では、乾式法の長所を生かしながら、焙焼のみによりレアメタルと酸化リチウムを同時に分離・回収するプロセスを構築することを目的とした。最近では原材料費の大幅な低コスト化を目指した  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  や  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  も正極活物質として用いられ、これらの混合物からそれぞれのレアメタルを回収する必要がある。基礎研究としてそれぞれ試薬の  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の混合物から構成される模擬正極活物質から黒鉛負極材の粉砕粉を還元剤に用いた炭素還元によりレアメタル回収を試みた。また、一部の小型電池において、電解液を残したまま焙焼が行われる場合がある現状から、最初に焙焼時における電解質の不活化について検討した。

### ・ 研究方法

実験の流れを図1に示す。なお、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は本荘ケミカル(株)製試薬、還元剤であるカーボンブラック（平均粒径： $0.022\ \mu\text{m}$ ）は東海カーボン(株)製を用いた他、廃正極材および廃負極材として電解液が注入される前の工場不良品を用いた。

#### (1) 電解質の不活化

廃リチウムイオン電池から完全に抜き取れずに残存した電解液からジエチルカーボネート（融点：230 K、沸点：399 K）を揮発除去あるいはそのまま残した状態で  $\text{LiPF}_6$  を無害化させる。非水系電解液の場合、溶媒の融点以下に冷凍し、凍結した電解液を比重選別や風力選別等により固形分離する方法や  $\text{LiPF}_6$  を含んだ電解液と消石灰溶液とを反応させ  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$  として無害化させようとするプロセスが提案されている。本研究では、この提案を検証するため（ア） $\text{LiPF}_6$  が  $\text{LiF}$  と有毒な  $\text{PF}_5$  に分解する 460.7 K の分解温度未満で消石灰スラリーとの反応することを試みた他、（イ） $\text{LiPF}_6$  と生石灰を混合加熱し、 $\text{PF}_5$  ガスを  $\text{CaO}$ （生石灰）に吸収させ無害化するプロセスについて検討を行った。（ア）については市販の  $\text{LiPF}_6$ （キシダ化学製）をジエチルカーボネート中で消石灰と混合することで、（イ）は  $\text{LiPF}_6$  と生石灰を混合し TG-DTA 中で加熱することにより行った。

#### (2) 廃正極材の粉砕と篩分けによるアルミニウム箔の除去

カッターミキサーを用いて粉砕した粉砕粉から篩振とう機を用いた篩分けを行い、篩上に効率的にアルミニウム箔を残すための粉砕条件の最適化を図った。

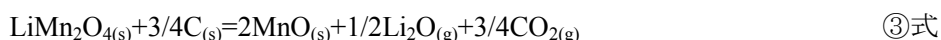
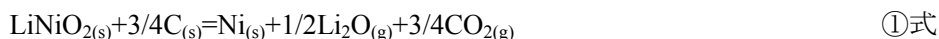
#### (3) 廃負極材の粉砕と篩分けによる銅箔の除去

カッターミキサーを用いて粉砕した粉砕粉から篩振とう機を用いた篩分けを行い、篩上に効率的に銅箔を残すための粉砕条件の最適化を図った。さらに、廃正極材と廃負極材をカッターミキサーで同時に粉砕し、両者を粉砕した混合粉砕粉の篩分けを行い、篩上に効率的にアルミニウム箔と銅箔を残すための粉砕条件の最適化を図った。

#### (4) 真空焙焼による Co, Ni, Mo および Li の同時回収

$\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の混合物を模擬正極活物質とした。これらに廃負極材を粉砕、篩分

けした黒鉛負極材を加えた試料を真空焙焼実験に供した。なお、試薬の正極活物質と廃負極材の粉碎粉の混合割合は、この粉碎粉を純粋な黒鉛と見なし、次の①、②、③式から求めた。



次に、それぞれの混合物を入れた黒鉛るつぼ（内径 15 mm、深さ 20 mm）をステンレス鋼製反応管に入れ、15 Pa まで脱気した後、この反応管を予め所定温度まで加熱された電気炉に挿入した。焙焼温度は 1323~1373 K、焙焼時間は 10.8 ks とした。

#### (5) 水冷トラップによる Li<sub>2</sub>O の回収

真空焙焼時に水冷トラップを設け、揮発した Li<sub>2</sub>O の回収を試みた。モル比で LiCoO<sub>2</sub> : LiNiO<sub>2</sub> : LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1 : 1 : 1 の混合物を用いた。図2に水冷トラップの模式図を示す。Li<sub>2</sub>O が水に可溶であることを利用し、トラップに付着した Li<sub>2</sub>O を水に溶かした後、ICP 分析から Li の溶出量を求めた。また、焙焼灰をエポキシ樹脂に埋め込みその断面を SEM-DDX により分析した。

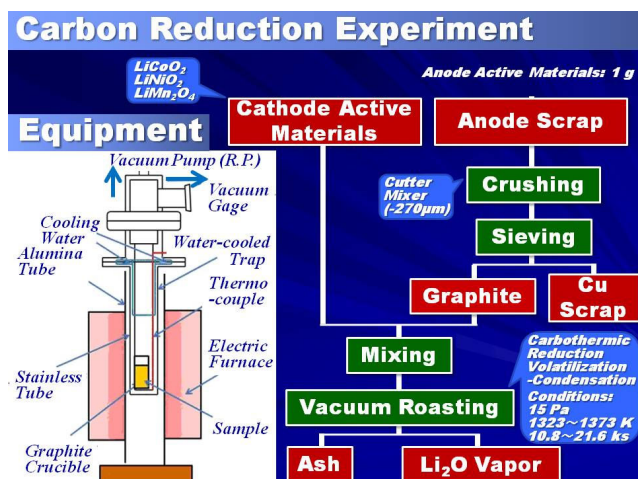


図1 実験の流れおよび装置の模式図

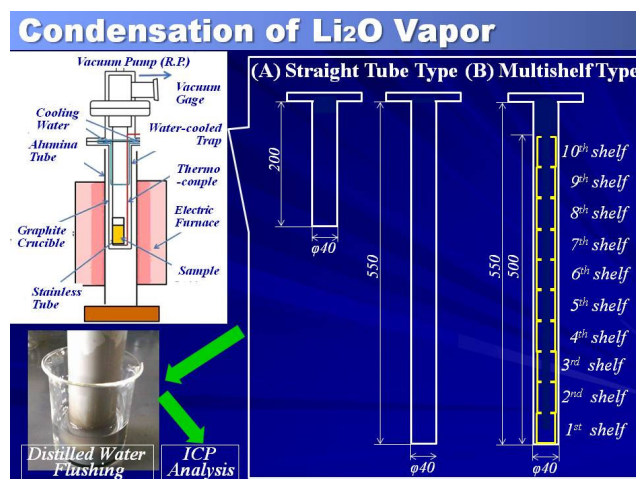
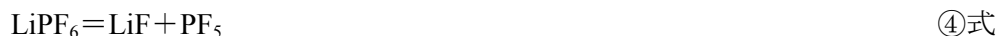


図2 冷却トラップの模式図

・結果と考察（字数制限なし）：

#### (1) 残存する電解液の無害化

(ア)の方法により LiPF<sub>6</sub> に消石灰スラリーを常温で加えたところ、一晩保持しても CaF<sub>2</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の反応生成物は確認されなかった。そこで、LiPF<sub>6</sub> と生石灰を混合加熱する (イ) の方法を試すことにした。最初に LiPF<sub>6</sub> の TG-DTA 分析により、④式に従う熱分解温度および LiF の融点を確認した。その結果を図3に示す。



PF<sub>5</sub> そのものが有毒である他、H<sub>2</sub>O と反応するとさらに有毒な POF<sub>3</sub> および HF を生成するため生石灰 (CaO) を添加することにより、⑤式の反応により無害化を試みた。



その結果、図5の 500 K における反応生成物の XRD 結果より、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> などのリン酸カルシウムや P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の生成は確認されなかったものの CaF<sub>2</sub> の生成を確認することができた。

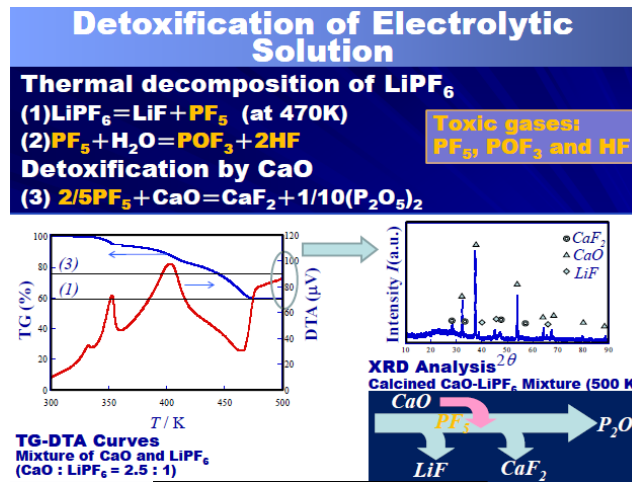


図3 電解質の不活化

### (2) 廃正極材の粉碎と篩分けによるアルミニウム箔の除去

$\text{LiCoO}_2$  がアルミニウム箔に塗布された廃正極をカッターミキサーにより粉碎した。さらに、50~270 mesh の篩を用いた篩分けを行った。正極材粉碎粉の篩分けの結果、140 mesh の篩上の粉碎粉からは XRD により  $\text{LiCoO}_2$  の他、Al が検出されたのに対し、270 mesh の篩下の粉碎粉からは  $\text{LiCoO}_2$  のみが検出された。また、140、200、250、270 mesh のそれぞれの篩上、270 mesh の篩下の粉碎粉の Al 濃度を化学分析したところ、Al は 140 mesh の篩上から最も多く検出された他は、大きく減少し、270 mesh の篩下の粉碎粉中では 0.07 mass%まで減少した。これらの結果を図4にまとめた。また、図5は、篩上のアルミニウム箔表面の SEM 観察結果を

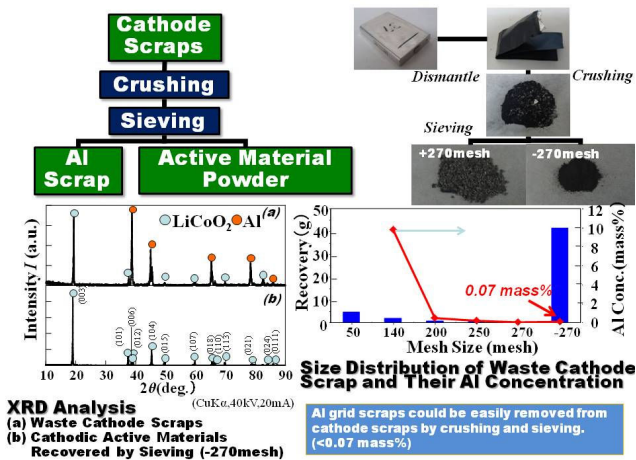


図4 廃正極の粉碎と篩分け

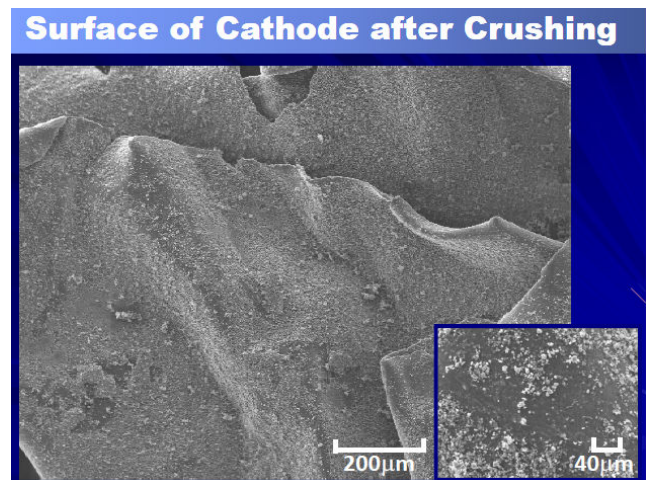


図5 粉碎後の廃正極アルミニウム箔表面の SEM 観察結果

に残留しているもののアルミニウム箔/  $\text{LiCoO}_2$  の正極活物質の界面において剥離が生じていることが確認された。

### (3) 廃負極材の粉碎と篩分けによる銅箔の除去

銅箔の間に黒鉛シートが挟み込まれた廃負極をカッターミキサーにより粉砕した。さらに、140 mesh と 240 mesh の篩を用いた篩分けを行った。篩分け前の粉砕粉からは XRD により C (Graphite) の他、Cu が検出されたのに対し、200 mesh の篩下の粉砕粉からは C (Graphite) のみが検出された。また、化学分析の結果から、140 mesh の篩上には 0.06 mass% の Cu の残存が確認されたものの、200 mesh の篩上および篩下ではいずれも 0.01 mass% 以下まで減少した。これらの結果を図6にまとめた。図7は、篩上の銅箔表面の SEM 観察結果を示す。銅箔上に黒鉛粒子の付着は殆ど観察されず、銅箔/ LiCoO<sub>2</sub> の正極活物質の界面において剥離が生じていることが確認された。

図6 廃負極の粉砕と篩分け

図7 粉砕後の廃負極銅箔表面の SEM 観察結果

#### (4) 試薬の LiCoO<sub>2</sub> にカーボンブラックを添加した混合物の真空焙焼実験

(2) において廃正極を粉砕、篩分けした篩下の粉末 (粒度: -300 μm) についてカーボンブラックを還元剤に用いた真空焙焼実験を行った。焙焼雰囲気は 250Pa 程度の真空とした。焙焼灰の XRD から、1323 K では Co と Li<sub>2</sub>O のピークが検出されたが、1373 K では Li<sub>2</sub>O のピークが消滅し、Co のみとなった。同じ 1373 K における Ar 雰囲気中の焙焼では焙焼灰中に Li<sub>2</sub>O が残存した。また、焙焼灰の化学分析の結果、焙焼前の粉砕粉の 7.18 mass% の Li 濃度に対し、焙焼時間が 3.6, 7.2, 9 ks の順に増加すると、Li 濃度は 6.41, 2.38, 0.26 mass% の順に減少した。

また、LiNiO<sub>2</sub>: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: LiCoO<sub>2</sub> をモル比で 1:1:0.5 の割合で混合した模擬正極活物質に廃負極材粉砕粉を添加した試料について、1373 K で 10.8 ks の焙焼実験を行った。焙焼雰囲気は 15 Pa 程度の真空とした。焙焼灰の焙焼温度依存性を図8に示す。焙焼灰の XRD から、これまで LiCoO<sub>2</sub> を 1373 K で 250Pa の真空度においてカーボンブラックを用いて還元焙焼した場合、Co のみの生成が報告されてきた。これに対して、Mn が固溶した Ni-Co 固溶体の他、MnO、Li<sub>6</sub>CoO<sub>4</sub> の生成が確認された。Li<sub>6</sub>CoO<sub>4</sub> は Li<sub>2</sub>O と CoO が高温で反応したものと推定され、焙焼温度を 1323 K まで下げると、Li<sub>6</sub>CoO<sub>4</sub> の生成は見られなくなった。この場合、Li<sub>2</sub>O の揮発速度が高温かつ酸素分圧が小さいほど増加することから、真空下の焙焼により Li<sub>2</sub>O が揮発したものと考えられる。













































