

未来社会創造事業 探索加速型
「持続可能な社会の実現」領域
終了報告書(探索研究)

令和元年度
終了報告書

平成30年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：渡邊 賢]

[東北大学大学院・工学研究科・教授]

[研究開発課題名：リチウムイオン電池完全循環システム]

実施期間：平成30年11月15日～令和2年3月31日

§ 1. 研究実施体制

1 水熱酸浸出のメカニズム解明および連続化

- ① 研究開発代表者: 渡邊 賢 (東北大学工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - (1) 水熱酸浸出メカニズムの詳細解明
 - (2) 大型装置設計・製作・運転
 - (3) 浸出剤選定

2 Co 単離プロセス最適化

- ① 主たる共同研究者: 後藤元信 (名古屋大学工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - (1) 超臨界二酸化炭素による分離可能性評価
 - (2) 超臨界二酸化炭素中への有機酸や添加剤の溶解度測定

3 金属純度および新規前処理の検討

- ① 主たる共同研究者: 白方雅人 (東北大学未来科学技術共同研究センター、特任教授)
- ② 研究項目
 - (1) 異種金属除去もしくは混入を防ぐ新規前処理の開発
 - (2) 金属純度に関する検討

§ 2. 研究実施の概要

全世界的に利用拡大が見込まれるリチウムイオン電池（特に車載用途・以下 LIB と略す）について、その原料であるレアメタルの獲得競争が繰り広げられている。この現状を踏まえ、使用済みの LIB から原料であるコバルトやニッケルを回収するとともに、LIB 原料として再利用するプロセスと直結させることで、従来法を凌駕する処理効率のプロセスを開発し、我が国の資源安全保障に寄与することを目的として研究開発を実施した。

三元系 LIB 正極材料を対象とし、電池材料として再生可能とすべく金属回収・単離プロセスの開発に目処をつけることを目的とした。すなわち本研究開発課題で達成する POC は、「使用済み LIB の回収方法」から、「各種処理」、「電池製造ラインへの組み込み」などを含む全体を設計するためのガイドラインを策定する、ことである。具体的には水熱クエン酸浸出にて三元系正極材料を構成するイオンを全て水溶液中に回収した上、後段の単離プロセスで高効率に分離することの可否を見極めることである。独自のコスト試算において、薬剤使用量の低減、および処理速度の向上によりコスト削減が可能になる。

POC を達成させるべく、探索研究ではその基礎試験およびラボスケールプラントの実証を行った。より具体的には、当該プロセスのコアとなる「水熱酸浸出技術」と「金属錯体を用いた超臨界二酸化炭素による分離濃縮技術」について、メカニズム解明や速度論解析をし、ラボスケールプラントを設計した。続いて、水熱酸浸出および超臨界二酸化炭素単離それぞれのラボスケールプラントを制作し、その実証を行った。また、回収できる金属それぞれの組成・純度を確認し、その電池材料としての利用可能性について検討した。

具体的にまず、水熱酸浸出については、申請者らは、三元系リチウムイオン正極材料を対象とし、水

熱酸浸出により Mn 析出を併発させつつ、Li、Co、Ni を水溶液中に溶解させて回収し、錯体を形成している Co を超臨界二酸化炭素で単離させるプロセスを検討した。特に反応および抽出メカニズムを Co について特に注力して解明し、さらに Mn 析出メカニズムおよび析出条件検討を行った。その結果、市販正極材料にて各種正極材料の水熱酸浸出のメカニズム検討および速度論解析により、反応器設計指針を確立した。また、工程不良品から取り出した三元系正極材料の水熱酸浸出を実施し、市販品と同様の速度で浸出することを確認した。反応器設計指針に基づき、ラボスケールの連続装置を設計・製作し、市販品ならびに工程不良破砕品を水熱酸浸出し、いずれも良好に金属イオンを回収できること明らかにした。また、Mn はクエン酸錯体として析出させることが可能であり、その析出条件の検討を実施し、温度、濃度、pH に依存することを見出した。

二酸化炭素による金属単離では、水熱酸浸出させた溶液から Ni および Co を二酸化炭素で抽出できることを見出すとともに、その溶解性は Ni>Co であること明らかにした。連続的に二酸化炭素により Co および Ni それぞれを濃縮単離させるべく、向流接触型の連続抽出プロセスで検討したところ、Co の抽出選択率が Ni よりもわずかに高いことを明らかとした。このプロセスを最適化するために、水溶液の pH 調整や、抽出条件（温度、圧力、配位子選択など）を引き続き検討する必要がある。

水熱酸浸出および二酸化炭素金属単離に基づく新規湿式精錬を社会実装するためには、回収した金属や組成、純度が電池材料として受け入れ可能かについても検討する必要がある。当該探索研究では、リサイクル企業と正極製造メーカーに企業訪問ならびにヒアリングを通して、事前に調査した。組成の制御ならびに正極材料としての純度を高めるため、湿式精錬以前に機械的に選別するなど、前処理が重要となる。協力企業に訪問・問い合わせした結果、正極にかかる各種金属は事前にある程度分離できることがわかった。また新たなプロセスで回収した金属を正極材料として受け入れ可能か調査したところ、電池としての動作が保証されている必要があることがわかった。したがって、前処理プロセスと後処理（正極前駆体へのポストプロセス）とをあわせて、全体を通した検討が必要であると再認識した。

研究成果

1. 柴崎絢祐，東大輝，渡邊賢，平賀佑也，Richard L. Smith Jr，宮崎秀喜「実リチウムイオン電池廃棄物に対する水熱法を用いた構成金属の有機酸浸出」化学工学論文集，in press
2. 東大輝，相川達也，平賀佑也，渡邊賢，Richard Lee Smith Jr. 「クエン酸を用いたコバルト酸リチウムの水熱酸浸出における速度論解析」化学工学論文集，45，4，(2019)，147-157.
3. マンガン及びニッケルの分離方法，特願 2019-151440