

[33]

氏名	蓬 萊 賢 一
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	理工博第 32 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	二次電池の再資源化に関する研究
論文審査委員	主査教授 芝田隼次 副査教授 小田廣和 副査教授 山本秀樹

論文内容の要旨

本論文は、使用済み二次電池からレアメタルなどの有価物を回収するリサイクル技術について、電池焼成物の選択的破碎に着目した物理選別法を提案するとともに湿式処理法に及ぼすその効果を検討したものである。

携帯電話やパソコンをはじめ、自動車用途として使用されているリチウムイオン電池やニッケル水素電池は、多量の需要と廃棄が見込まれる代表的な二次電池である。これらの二次電池の電極活物質として使用されているレアメタルを分離・回収するプロセスには、乾式処理による物理選別後に湿式分離法を適用する方法が適切である。しかしながら、湿式処理工程で多量の種々の金属成分が混在すると、有価金属の相互分離を妨害して回収効率や品位が低下する。乾式処理工程の効率化は再資源化プロセス全体の効率に大きな影響を及ぼす。本論文では、リチウムイオン電池および正極構造の異なる 2 種類のニッケル水素電池を研究対象として、その再資源化技術について研究されたものである。

リチウムイオン電池の再資源化プロセスの研究では、作用力が異なるいくつかの破碎形式と破碎条件の下で二次電池を構成する金属元素間の選択破碎性について、ニュートン分離効率を適用して比較および検証を行っている。選択破碎性が最大となるふるい目開きを求めた後に、磁力選別を用いる物理選別法を適用して、有価金属の高い濃縮と選別が可能となる乾式処理プロセスの提案を行っている。乾式処理方法で得られた電極活物質の濃縮物には、酸溶解を行い、価値の低い Fe と Al を水酸化物沈殿法により除去したのちに溶媒抽出法を適用して、Mn、Co および Ni を分離回収する方法を研究している。抽残液中の Li には炭酸塩沈殿法を適用して Li_2CO_3 として回収している。

ニッケル水素電池の再資源化プロセスでは、正極構造の異なる焼結式ニッケル水素電池およびペースト式ニッケル水素電池を使用して、電極の構成材料の違いが選択破碎性に及ぼす影響について検討している。強磁性体である Fe と Ni の分離について、電池焼成時の酸化反応によって生じる磁性差を利用して、Ni の純度を高める乾式選別方法を提案している。

第 1 章は緒論であり、この研究の背景と必要性について論じている。

第 2 章では、組成の異なる 2 種類のリチウムイオン電池焼成物を対象として、粉碎物中の

金属成分の粒度分布に及ぼす破碎方法の影響を明らかにし、さらに粉碎物の分級と磁選による有価金属の分離・濃縮に及ぼす破碎方法の効果について検討している。粉碎物については、特定の2つの粒度領域に区分して、それぞれの破碎方式による選択粉碎性について考察している。微粒領域では電極材料とその他の成分との分離が重要であり、粗粒領域では函体の金属と銅箔、アルミ箔の間の選択破碎性が求められる。二軸せん断ミルとハンマーミルを併用することにより、粗粒領域および微粒領域の両者において高い分離効率が得られることを明らかにしている。粉碎・分級と磁力選別の適用によって、Feリッチ粉（Fe回収率88.2%、Fe純度96.7%）、Cuリッチ粉（Cu回収率69.1%、Cu純度81.3%）、Coリッチ粉（Co回収率99.2%、Co純度49.2%）が回収できる。

第3章では、第2章で得られた篩下産物に対して湿式処理を適用して、リチウムイオン電池からの有価物の回収について検討を行っている。湿式処理工程は、硫酸による浸出工程、水酸化物沈殿法によるFeおよびAlの除去工程、溶媒抽出を適用したレア金属の分離工程、炭酸塩沈殿法によるLiの回収工程の4つの工程から構成される。価値の低いFeとAlは水酸化物沈殿法の適用により分離・除去することができる。金属水酸化物の溶解度積から計算される沈殿率とpHの関係は、pH4-4.5で他の金属成分と分離できることを示すが、実際の沈殿挙動ではCo、Ni、Liの共沈現象が起こり、これらの金属成分の分離が不十分になることを明らかにしている。溶媒抽出工程ではMn、Co、Niの分離を行っており、MnとCoの分離に抽出剤としてD2EHPA、CoとNiの分離にPC-88Aを用いることにより、高い分離係数を得ることが可能である。Liの回収は、炭酸塩沈殿法を適用して行うことが検討された。炭酸塩の溶解度積から計算される沈殿率よりも実際の沈殿率は低くなるが、水溶液中にアルコールを添加して溶液の誘電率を低下させることにより、炭酸リチウムの沈殿率は約80%まで増加させることが可能であることを明らかにしている。添加するアルコールとしてはメタノール、エタノール、IPA(イソプロピルアルコール)などのいずれでもよいが、沈殿後の処理、すなわち水とアルコールの分離を考えるとメタノールが適切と考えている。

第4章では、使用済みニッケル水素電池の乾式処理方法について検討が行われている。正極構造の異なる2種類のニッケル水素電池（焼結式およびペースト式ニッケル水素電池）を使用して、電極構造と乾式選別特性との関係について実験的な検証を行っている。リサイクルプロセスの検討に際して、乾式処理法による①鉄リッチ粉、②ニッケルリッチ粉、③レアアースリッチ粉の物理選別を目的としている。粉碎工程では、過剰な細粒化を行うことなく、目的物質の収率向上につながる粉碎条件が検討されている。ペースト式ニッケル水素電池は、正極板に3次元網目構造を有する発泡ニッケルが使用されており、その粉碎物は広い粒度領域に分布する。粗粒領域では、電極板であるニッケルと函体の構成材料である鉄が混在しており、共に強磁性体の金属であるが、磁力選別の適用による分離法を検討している。電池の失活処理時の焼成温度を700℃にすることによって酸化ニッケルの生成率を高め、Fe、Ni間の磁性の差を大きくする検討が実施された。傾斜式の磁力選別機を試作し、磁力選別機の磁力調整を行うことにより強磁性体であるFeとNiの磁力選別が適用できるという結果を得ている。焼成・破碎・分級・磁力選別からなる処理法で、Feリッチ粉（Fe回収率97.0%、Fe純度80.6%）、Niリッチ粉（Ni回収率23.6%、Ni純度83.5%）、レアアースリッチ粉（回収率93.5%、純度58.2%）が回収できる。

第5章は、第2章から4章までで得られた成果を総括したものである。使用済みリチウムイオン電池およびニッケル水素電池からレアメタルを再資源化するプロセスについての総括を行い、工業的価値と今後の見通しについて論じている。

論文審査結果の要旨

この論文では、再資源化処理法の確立が必要とされているリチウムイオン電池とニッケル水素電池に対して、選択破碎性に着目して、有価金属の高い濃縮と選別を可能にする分級と磁選法を組み合わせた物理選別法が提案されている。二次電池の内部構造および構成成分について検討が行われており、それらの電池構造に対して、作用力の異なるいくつかの破碎機を用いたときの選択破碎性について研究を行った結果、回収率および純度を高める乾式選別方法の提案を行っている。さらに、リチウムイオン電池の湿式処理では、問題点の解明と基礎データを用いて装置設計ができるところまで明確にされている。回収率が低い Li の回収効率を高めるための研究が行われ、Li の回収方法の新たな提案がなされている。ニッケル水素電池の再資源化については、電極構造と選択破碎性の検討がなされており、高い回収率と純度でレアアースを乾式選別する方法が提案されている。共に磁性を有しており、選択破碎性が低い Fe と Ni に対しては、前工程で実施される焼成条件と化学変化に着目して、磁力選別の適用によるニッケル純度の向上に資する再資源化の方法の提案が行われている。

第1章は緒論であり、二次電池の再資源化技術に関する従来の研究概要および本研究の背景と目的について述べている。第2章では組成の異なる2種類のリチウムイオン電池焼成物を対象として乾式処理法について検討している。粗粒領域では、函体や金属箔として用いられる SUS、Cu、Al などの材料間の選択的破碎性について、微粒領域では電極活物質である Co、Li 等と函体、金属箔間の選択的破碎性について作用力の異なるいくつかの破碎機を用いた研究が行われている。衝撃力を主なる作用力とするハンマークラッシャーを用いると、電極活物質の金属箔からの剥離が促進され、微粒領域でのニュートン分離効率は最大 80.5% の高い選択破碎性を示すが、粗粒領域での分離効率は 17~23% に低下する。せん断・切断力を作用力とする二軸せん断ミルと衝撃力が比較的小さな高速ハンマークラッシャーを併用することにより、粗粒領域および微粒領域の分離効率は共に 60% 以上の選択破碎性が得られることを明らかにしている。リチウムイオン電池の構成材料と破碎産物に与える破碎作用力の関係について検討が行われた結果、粉碎・分級と磁力選別の適用によって、Fe リッチ粉 (Fe 回収率 88.2%、Fe 純度 96.7%)、Cu リッチ粉 (Cu 回収率 69.1%、Cu 純度 81.3%)、Co リッチ粉 (Co 回収率 99.2%、Co 純度 49.2%) を回収することができる物理選別法を提案している。第3章では、第2章で得られた Co リッチ粉に対して、湿式処理を適用して有価物の回収の研究が行なわれている。硫酸による浸出処理を行った後に、価値の低い Fe と Al は水酸化物沈殿法によって除去する方法が検討され、理論計算値と実験値の比較が行われている。溶解度積から計算される沈殿率と pH の関係からは、pH4-4.5 で他の金属成分と分離できることがわかるが、実際の沈殿挙動では Co、Ni、Li の共沈現象が起これ、これらのレアメタルの約 10% のロスが発生することを明らかにしている。溶媒抽出工程では、Mn と Co の分離に抽出剤として D2EHPA、Co と Ni の分離に

PC-88A を用いることによって、それぞれ分離係数で 65、64 の高い分離性を得ることができる。さらに、Mn、Co、Ni に対する抽出等温線と硫酸による剥離等温線の解析から、ミキサーセトラ抽出装置の装置設計の計算が行われている。抽残液中の Li は炭酸塩沈殿法を適用して回収する方法が提案されている。H₂CO₃ の解離平衡と物質収支、Li₂CO₃ の溶解度積から種々の pH、Li⁺濃度、CO₃²⁻濃度の条件での Li⁺の理論沈殿率が計算され、実験値との比較が行われている。Li⁺濃度 1mol/dm³、CO₃²⁻濃度 1mol/dm³ のとき、実験で得られた沈殿率は 23%となる。Li の回収率を高めるために水溶液中にアルコールを添加して溶液の誘電率を低下させる方法が検討され、これによって炭酸リチウムの沈殿率は約 80% まで増加することが示されている。第 4 章では、使用済みニッケル水素電池の乾式処理方法についての検討が行われている。正極構造の異なる 2 種類のニッケル水素電池（焼結式およびペースト式ニッケル水素電池）を使用した場合の電極構造と乾式選別特性との関係について実験的な検証が行われている。乾式処理工程で①鉄リッチ粉、②ニッケルリッチ粉、③レアアースリッチ粉に物理選別を行う方法が提案されている。ニッケル水素電池の内部構造および構成成分について検討が行われ、それらの電池構造に対して作用力の異なるいくつかの破砕機を用いたときの選択破砕性について研究が行われている。焼結式の正極材料からなるニッケル水素電池の場合には、衝撃力を作用力とする粉砕機、たとえば、ハンマクラシャーを適用することにより電極活物質である水酸化ニッケルを電極板から効率的に剥離することができ、高い収率で回収することができる。0.42mm の目開きのふるいを用いることによってニッケル、レアアースの約 94%を回収できることが示され、ニッケルを含む有価金属の品位は約 80%に達することが明らかにされた。正極板に 3 次元網目構造を有する発泡ニッケルが使用されているニッケル水素電池の場合には、正極板から水酸化ニッケルを剥離する必要性が少なく、切断と剪断力を作用力とする一軸高速カッターミルを用いることにより、レアアースの高い回収率と品位が得られる。目開き 1mm のふるいを用いた場合、ふるい下産物として 93.5%のレアアースを回収できる。しかし、正極板に使用される発泡ニッケルは広い粒度区分に分配されており、ふるい上には鉄とニッケルが共存している。強磁性体である Fe と Ni の乾式分離法として、電池の失活処理時の焼成温度を制御することにより酸化ニッケルの生成率を高め、両金属間の磁性差を大きくすることにより分離する方法が検討されている。傾斜式の磁力選別機を用いて Fe と Ni の乾式分離が可能となる結果が示されている。焼成・破砕・分級・磁力選別からなる処理方法により、Fe リッチ粉（Fe 回収率 97.0%、Fe 純度 80.6%）、Ni リッチ粉（Ni 回収率 23.6%、Ni 純度 83.5%）、レアアースリッチ粉（回収率 93.5%、純度 58.2%）が回収できる。

以上のように、本論文は二次電池の再資源化について、処理プロセス全体の効率を考える上で極めて大きな役割を担う乾式処理工程に関して、複雑な処理工程を経由することなく、破砕・分級・磁力選別を用いて目的成分の回収率と品位を高める選別方法の提案を行っている。湿式処理工程では、操業上の問題点を理論値と実験値の関係から検証しており、基礎データから実際の装置設計を行うまでの検討を行っている。電池構造と選択的破砕との関係を検討しており、二次電池の再資源化方法の開発に大きく貢献できるものと判断できる。また、その内容は化学工学、環境資源工学および材料工学の分野において、今後の発展に寄与するところが大きいと考えられる。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。