

バイオ分子を用いたリチウムイオン 電池正極材活物質の水熱酸浸出

東北大学 大学院工学研究科 化学工学専攻
教授 渡邊 賢

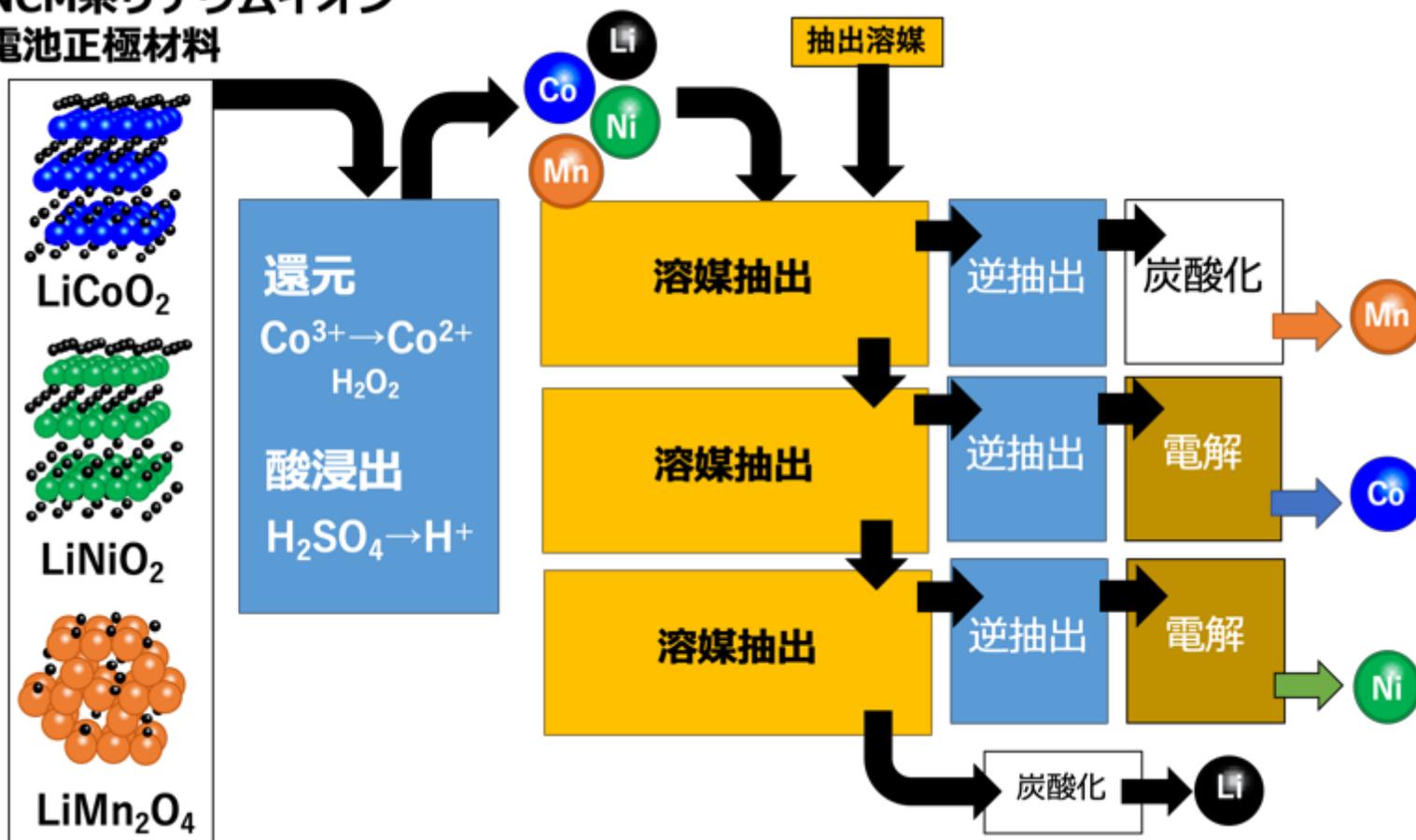
2019年12月5日

発表内容

- 湿式精錬
- 従来法
- バイオ分子を用いた水熱酸浸出
- 連続プロセスの試み

湿式精錬

NCM系リチウムイオン
電池正極材料



- 廃棄されたりチウムイオン電池を物理的・熱処理し分別された正極材活物質を多く含む粉体を処理
- **酸浸出により構成金属元素を溶液中に回収**
- 有機溶媒を用いて水溶液から金属を単離
- 逆抽出により水溶液化
- 金属もしくは炭酸塩などとして濃縮

湿式精錬

Leachant	Conc. [M]	Reductant	Conc. [vol%]	Temperature [°C]	Time [min]	pulp density [g/L]	Leaching efficiency		Ref.
							Li [%]	Co [%]	
Sulfuric acid	2	H ₂ O ₂	5	75	60	100	99.1	70	[1]
Nitric acid	1	H ₂ O ₂	0.8	75	30	20	95.8	93.9	[2]
Lactic acid	1.5	H ₂ O ₂	0.5	90	30	40	98	99	[3]
Succinic acid	1.5	H ₂ O ₂	4	70	40	15	96	100	[4]
DL-malic acid	1.5	H ₂ O ₂	2	90	40	20	99	93	[5]
L-Tartaric acid	2	H ₂ O ₂	4	80	30	17	99	99	[6]
Citric acid	1.25	H ₂ O ₂	1	90	30	20	99	92	[5]

[1] M.K. Jha et al, Waste Manage. 33, 1890 (2013) [2] C. K. Lee & K. I. Rhee et al., J. Power sources, 109, 17 (2002) [3] Li Li et al., ACS Sustain Chem Eng, 5, 5224 (2017) [4] Li Li et al., J. Power Sources, 282, 544 (2015) [5] Li Li et al., J. Power sources, 233, 180 (2013) [6] Li-Po He et al., ACS Sustain Chem Eng, 5, 714 (2017)

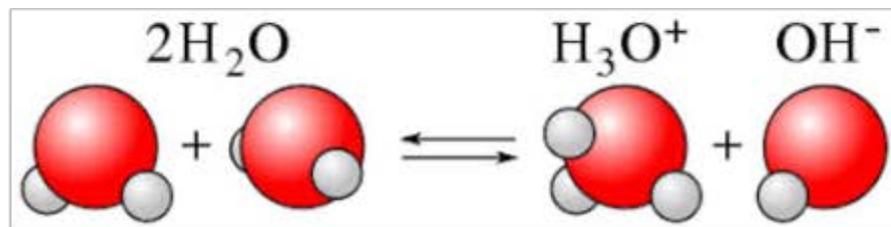
課題1: 水溶液系湿式酸浸出には過酸化水素などの還元剤の利用が不可欠

→ 発泡性の発熱反応により反応制御に課題

課題2: 硫酸などのミネラル酸を使用: 廃液処理や資源の循環利用に課題

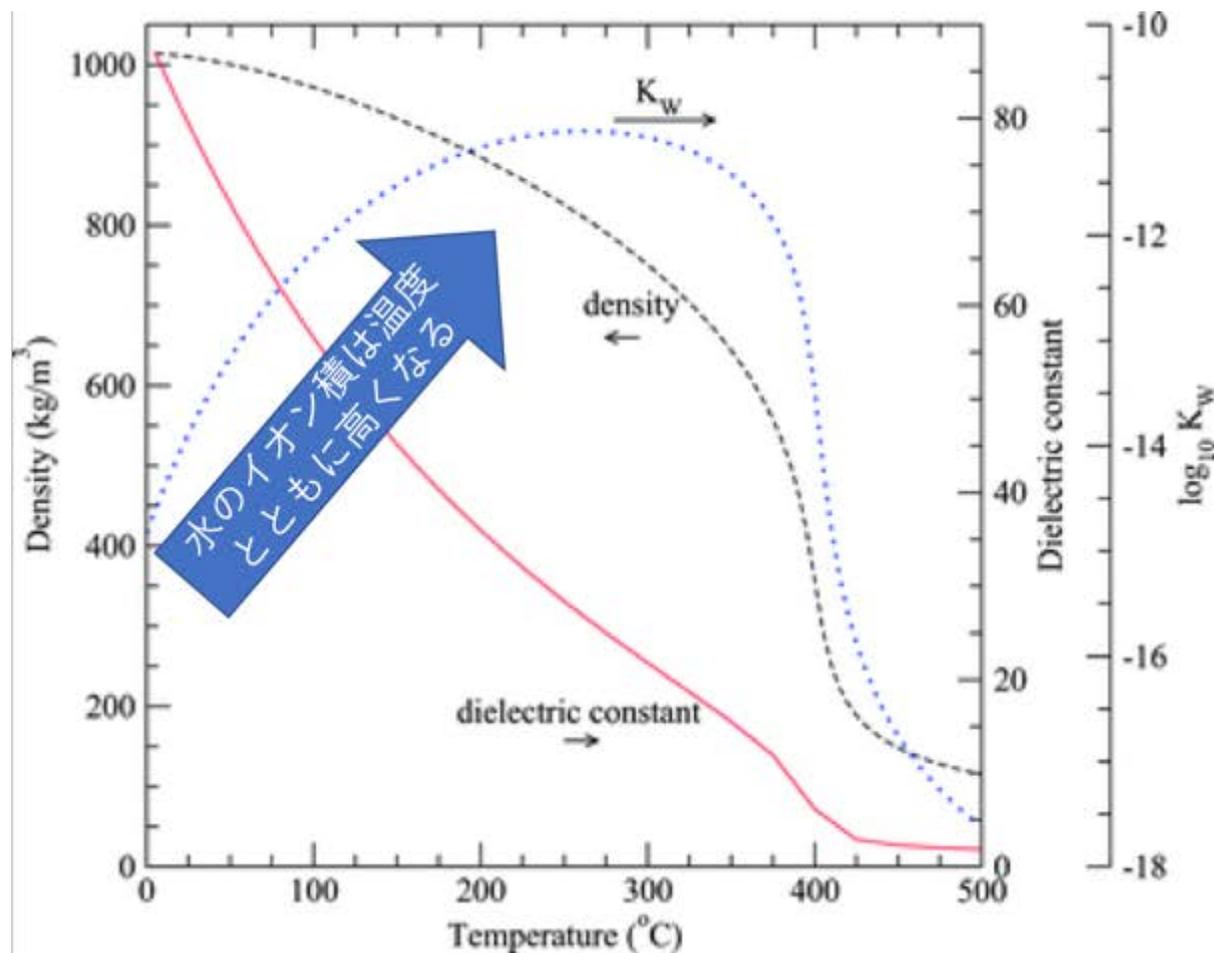
→ 循環資源かつ環境への蓄積が懸念されないバイオ分子に置き換えようとする動き

過酸化水素を使用せず、バイオ分子による酸浸出を可能とするためには？ 水熱反応の利用

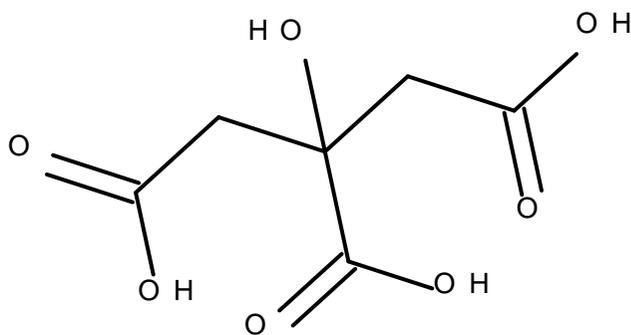


$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

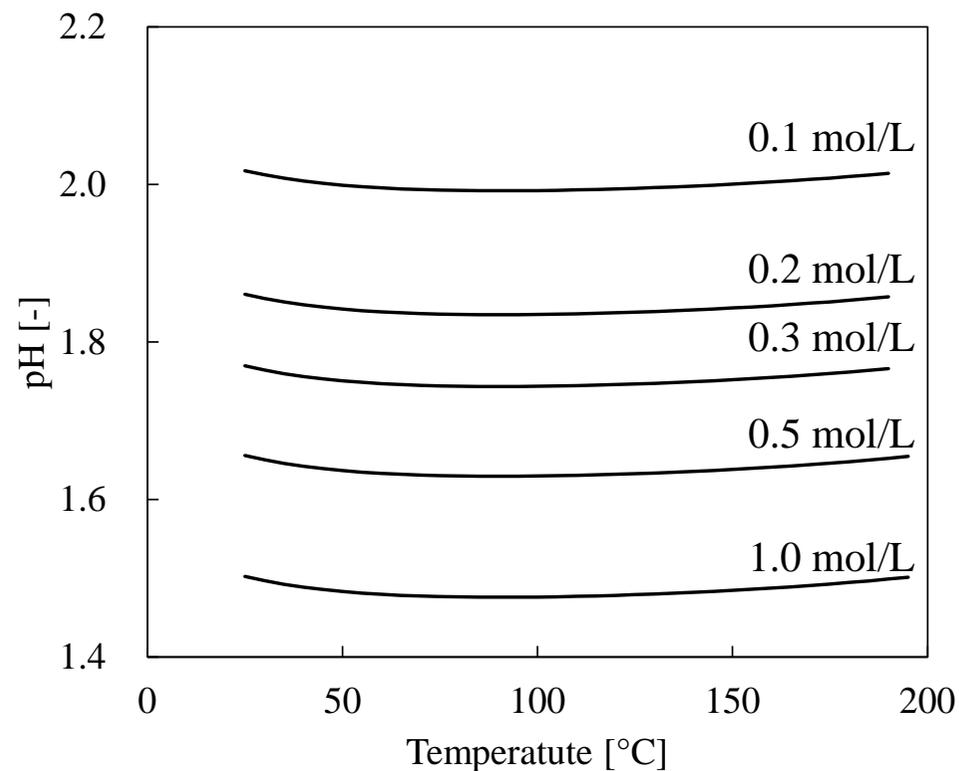
(25°C, 1気圧)



過酸化水素を使用せず、バイオ分子による酸浸出を可能とするためには？ 水熱反応の利用

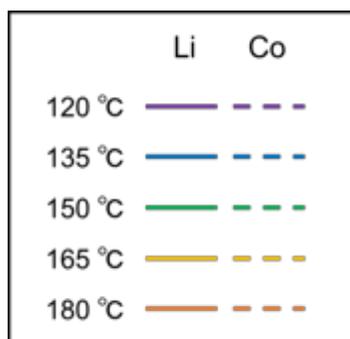
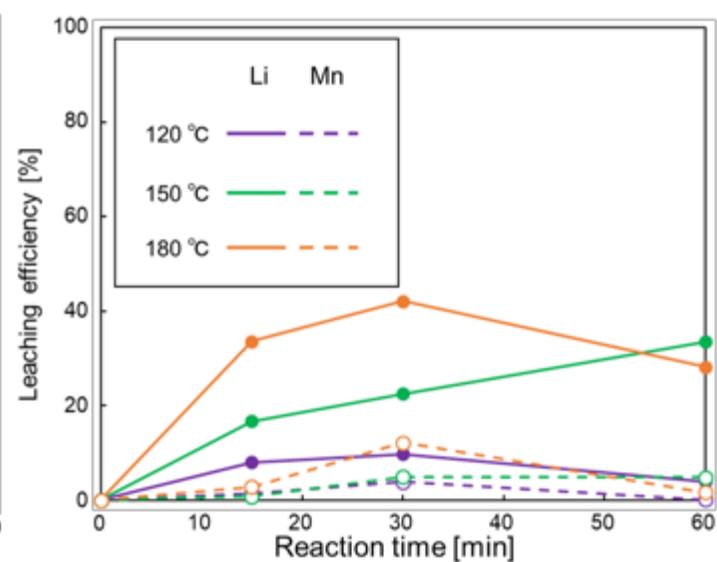
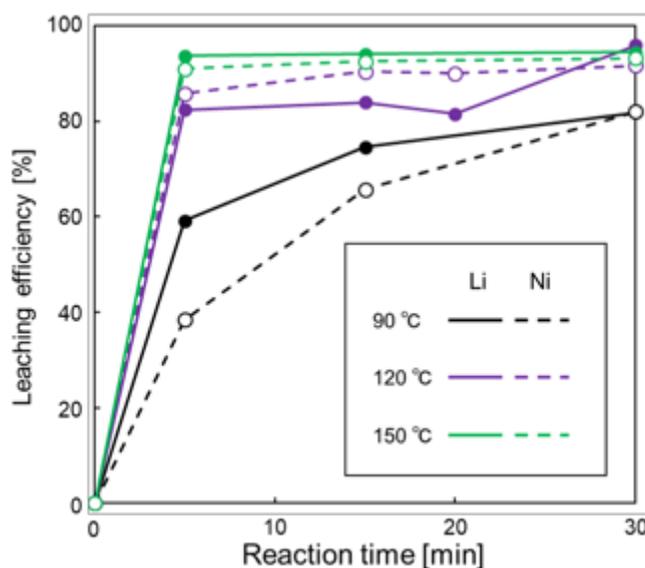
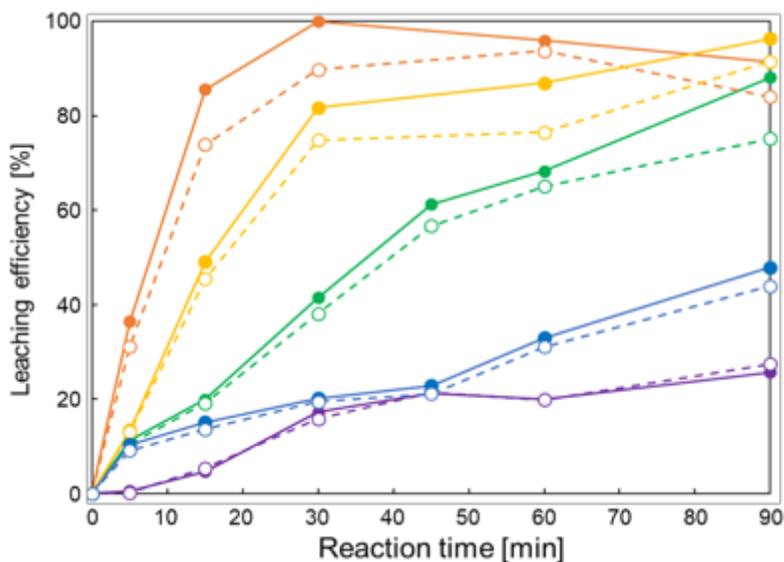


- ✓ 解離が促進
- ✓ pHが上昇
- ✓ 反応性が向上



化学工学論文集, 2019 年 45 卷 4 号 p. 147-157

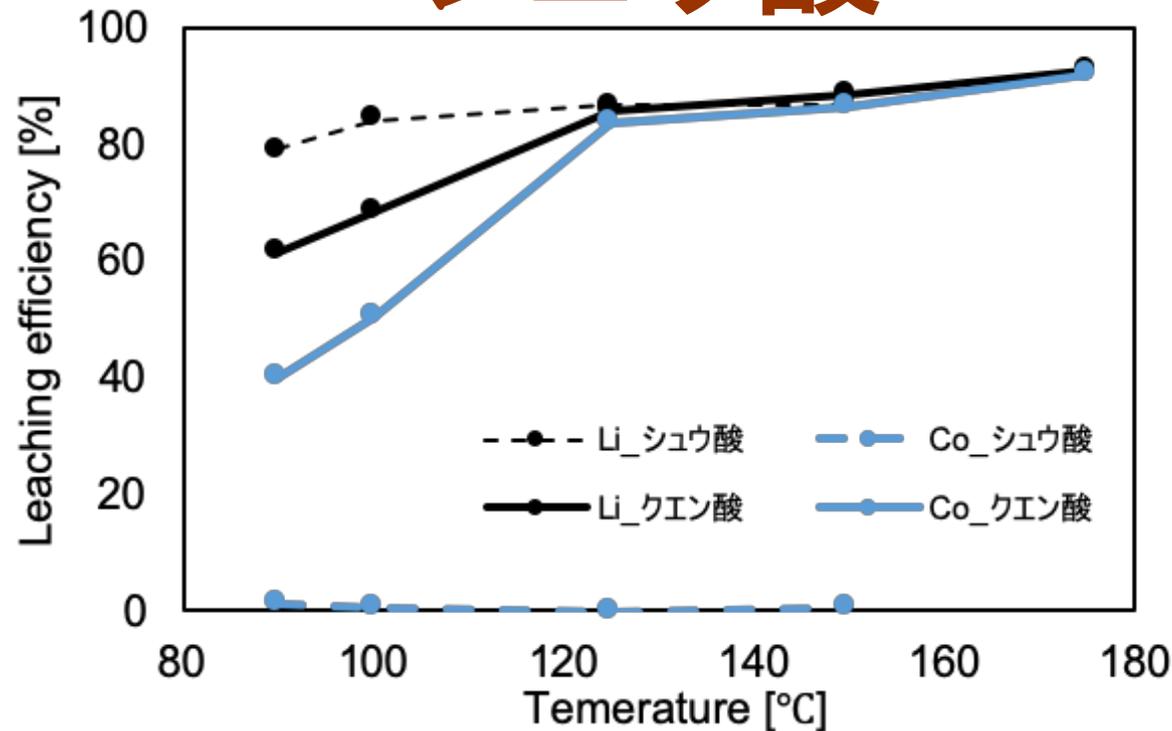
バイオ分子を用いた水熱酸浸出： グリシン



水熱グリシン法

- (1) 過酸化水素の不使用
- (2) 酸濃度低減: 中性～塩基で操作可能
- (3) 反応速度の向上
- (4) Mnの溶出が極端に遅い: 後段の金属単離の負荷を低減

バイオ分子を用いた水熱酸浸出： シュウ酸



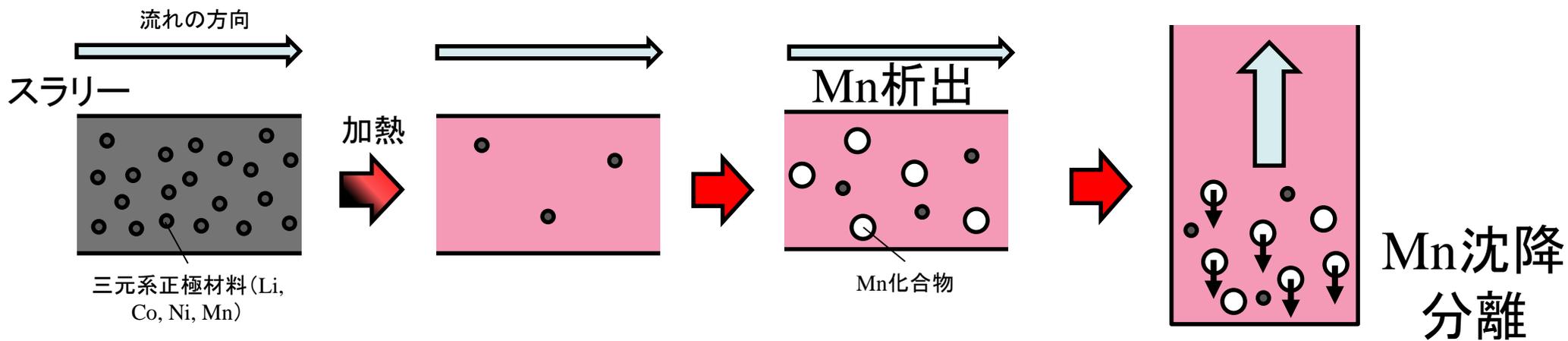
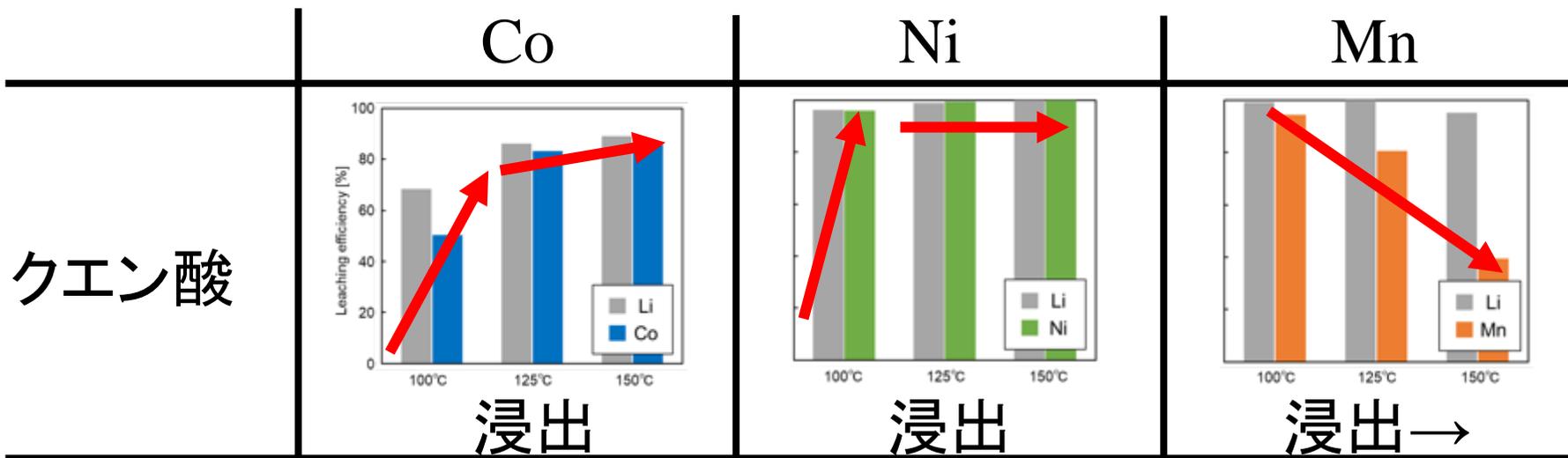
水熱シュウ酸法

- (1) 過酸化水素の不使用
- (2) 酸濃度低減
- (3) 反応速度の向上
- (4) CoおよびNiは析出種

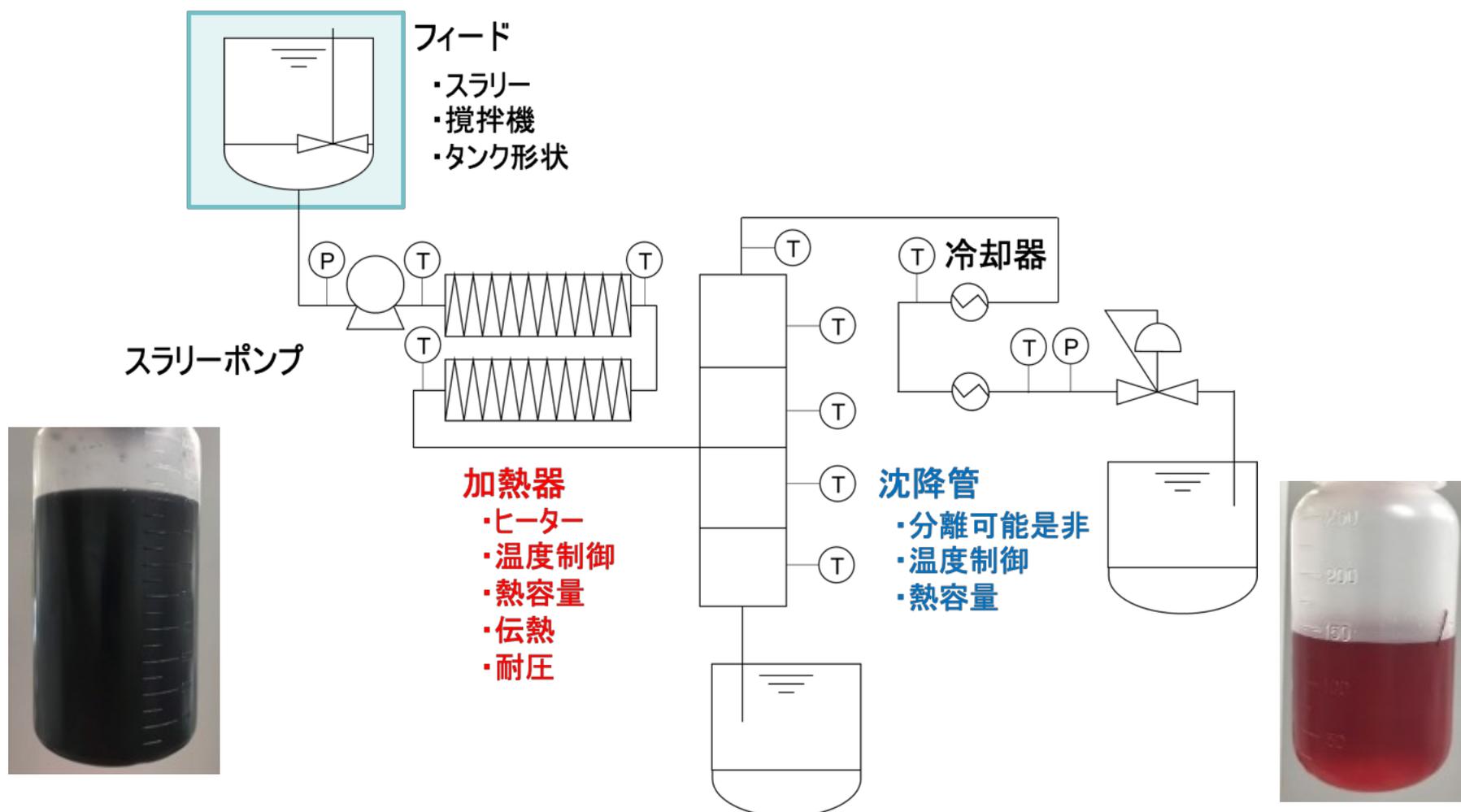
各種水熱酸浸出の比較

	Co	Ni	Mn
クエン酸	<p>浸出</p>	<p>浸出</p>	<p>浸出→析出</p>
グリシン	<p>浸出</p>	<p>浸出</p>	<p>浸出せず</p>
シュウ酸	析出	析出	—

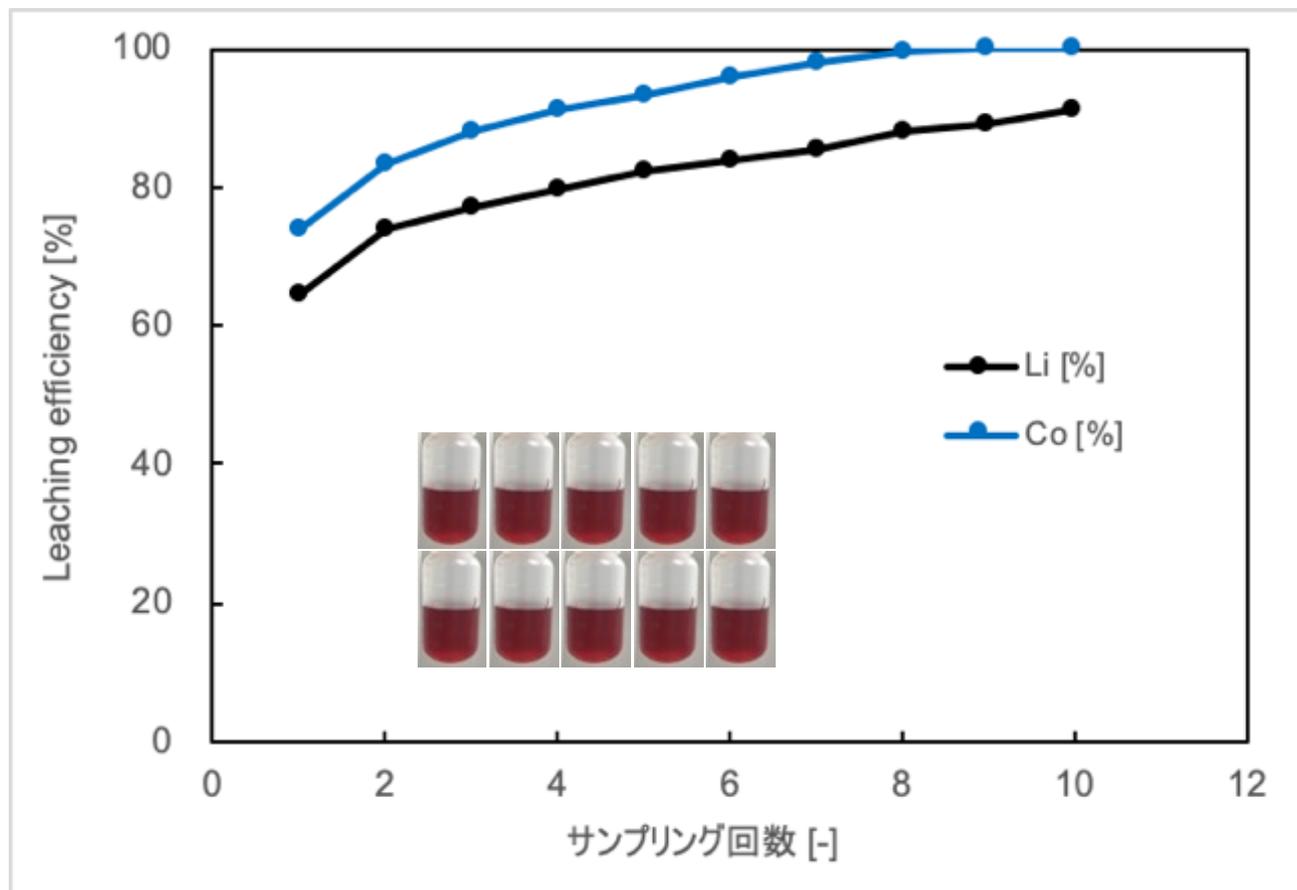
連続操作が可能



連続操作が可能



連続操作が可能



- ✓ 200°C、5min程度
- ✓ 10 g/L LiCoO₂スラリー
- ✓ 0.5 mol/L クエン酸

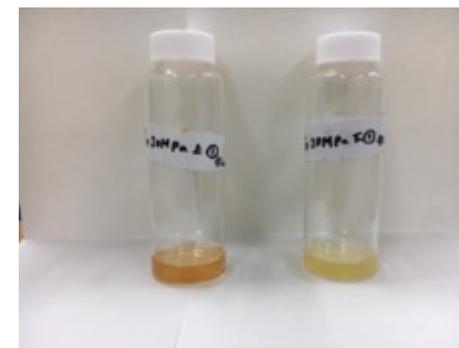
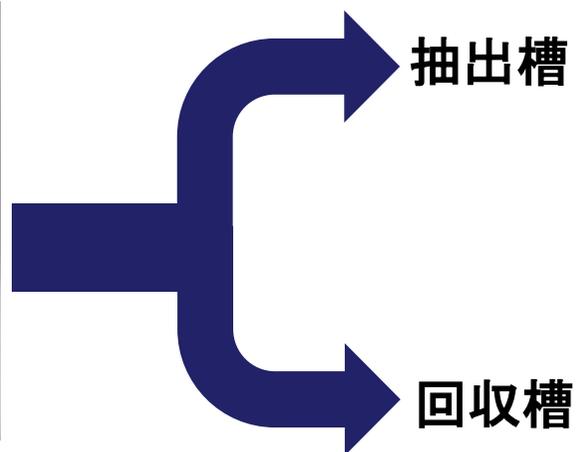


実廃棄物での検討

前処理方法との連結・金属単離



水熱クエン酸浸出



- ① Co
抽出槽: 89.10 ppm
回収槽: 0.00 ppm
- ② Ni
抽出槽: 1.902 ppm
回収槽: 2.833 ppm

企業への期待

- 湿式精錬は前処理・後処理との連結があって全体が完成
- リチウムイオン電池から正極活物質をどのように取り出すのか
- 単離濃縮される化学種から正極活物質は再生されるのか

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : レアメタルの浸出方法、レアメタルの分離方法及びレアメタル抽出用抽出剤
- 出願番号 : 特願2019-166322
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 渡邊 賢、柴崎 絢祐、
Smith Richard Lee, Jr.

産学連携の経歴

- 2015年-2019年 恵和興業株式会社と共同研究実施
- 2015年-2016年 宮城県3R事業に採択
- 2017年-2019年 東西化学産業株式会社と共同研究実施
- 2018年-2019年 JST未来創造事業・探索研究に採択

お問い合わせ先

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

TEL 022-795-5267 / 5274

FAX 022-795-5286

問い合わせ専用URL

<http://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/information/gijutsu/>

e-mail liaison@rpip.tohoku.ac.jp