

研究開発提案書

循環型リチウムイオン電池開発を目的とした
レアメタル回収技術の開発

茨城大学理工学研究科

篠嶋 妥・永野 隆敏・大貫 仁

(1) 本研究の目的

本研究の目的は、EV車の電源用電池から、高効率で環境汚染の少ないレアメタルの回収技術を開発することにある。具体的には、**リチウムイオンバッテリー(LIB)正極に対して直接水素プラズマを照射することで、正極に含まれる炭素がレアメタルの回収、アルミニウムがリチウムのゲッターとして活用できる新しい還元方法(ハイブリッド還元)を開発する。**次に、ハイブリッド還元を高効率で行うために必要な正極物質、特に炭素とアルミニウムの元素混合比を最適化する。

LIB 正極に直接水素プラズマを照射して酸化化合物を還元する方法は、**正極物質とアルミニウム電極を分離する必要がなく、回収コストを飛躍的に低減できる。**また、**環境負荷も少なく、処理時間も短時間**でできる。また、正極物質には、レアメタルの酸化物の周囲に粒径の小さな炭素微粉末が配合されており、LIB 正極に直接水素プラズマを照射することは、炭素による還元も援用したハイブリッド還元プロセスになっている。さらに、電極材であるアルミニウムも、酸素およびリチウムのゲッターとなっている。したがって、LIB正極中の炭素およびアルミニウムの含有量を最適化することによって、さらに高効率・低コスト化を実現できる。このことによって、**高効率・低コストでレアメタル回収を可能にする新しいLIBの開発**につなげることができる。さらに、これらの還元プロセスを第一原理電子論計算によってモデル化し、その効率を評価することで、プロセス最適化を行う。

(2)本研究の着想に至るまでの経緯

水素プラズマ溶融法による還元効果については、Feおよび鋼について日本およびロシアのグループから、Cuについてドイツのグループから報告されていた。また、Fe、Co および Ta からOやN等の非金属不純物を除去する効果、さらには高融点金属Zr、Nb および Taから多くの不純物金属元素を除去する効果が向上することが、東北大学のグループにより報告された。しかしながら、**本方法をリチウムイオン電池(LIB)の負極と正極および 固体高分子形燃料電池(PEFC)の触媒層中に含まれるレアメタルの酸化化合物を還元するプロセスに適用した例はない。特に正極物質を電極からはく離せずに直接還元するという実用的なアプローチはユニークである。この回収プロセスに、加熱による炭素還元を援用する方法についても、バインダー等を含む正極物質からの還元を検討した例はない。**水素の還元性の高さから考えて、正極物質からの還元を実証的に検討する価値が高い。

茨城県環境保全事業団からの廃棄物有効利用促進事業費(R4～R6)にて、水素プラズマ溶融法、および炭素還元法それぞれについてLIB中のレアメタル回収を試みた結果、いずれもCo-Ni還元物を得ることに成功している。((4)これまでの成果 に概略を記す)。しかしながら、両方法には、下表に示すように、それぞれメリット・デメリットがある。

表1. 水素プラズマ溶融法と炭素還元法のメリット・デメリット

還元方法	メリット	デメリット
水素プラズマ溶融法	・30秒程度の短時間で還元が完了する ・正極に対する前処理が不要	・水素プラズマを照射できる範囲が局所的で還元が不均一になりやすい ・量産が困難
炭素還元法	・量産に向く	・還元処理に長時間かかる(1時間程度) ・1000℃程度の高温加熱が必要 ・試料の粉体化が必要

表1を見ると、この両方法のメリット・デメリットは相補的であって、これらの方法を組み合わせた**ハイブリッド還元法を開発できれば、正極に対する前処理が不要で、30秒程度の短時間で還元が完了し、大量のレアメタル回収が可能**となると考えられる。また、従来技術に対する本技術の比較優位表を表2に示す。

表2. 従来技術に対する本技術の比較優位表

	本発明		従来技術 1	従来技術 2
構成	乾式：水素雰囲気 気中プラズマ加熱還元	乾式：水素雰囲気 気中炭素加熱還元	乾式：加熱溶融 比重利用	湿式：溶媒抽出法
処理容易性	○	◎	×	×
処理時間	◎	○	△	△
環境負荷	小	小（ただし別途 CO ₂ の回収が必要）	大	大
その他	・簡易にレアメタルを回収できる。 ・Liについてはレアメタル回収後、別途分別処理する。（現在検討中）		・多様な電池ごとに溶剤の調整が必要 ・エネルギー消費量大	・多様な電池ごとに溶剤の調整が必要 ・回収率が高い



ハイブリッド還元により、さらに効率的な回収が可能

(3) 本研究の方法

ハイブリッド還元法としては、まず水素プラズマ溶融法のデメリットを克服する水素イオン照射法として、正極をターゲットとした、**水素雰囲気での高周波スパッタ**を採用する。これにより、水素照射領域を大面積で均一にとれるようになるため、**良質のレアメタル還元物を大量に得られる**と考えられる。これに加えて、水素照射と同時に炭素還元を可能にするために、ターゲット加熱ユニットを備えた装置とする。実証用ハイブリッド還元装置の概念図を図1-1に示す。

ターゲット電極直下に加熱ユニットを組み込んで、炭素還元が可能となるような高温を実現する。図1-2に示したように、ターゲットは凹部を有し、そこに炭素粉末とFIB正極を複数配置する。チャンバー内を排気後、アルゴン・水素混合ガスを導入し高周波を印加して水素プラズマを生成する。スパッタ条件にすると活性化した水素イオンがFIB正極に照射されることになり、水素還元が正極上部より進行する。同時に炭素還元も炭素粉末に接触し高温となっている正極下部より進行する。アルゴン・水素混合ガス中の水素濃度、スパッタ条件、ターゲット部の温度といった実験条件を変えながら得られた還元物を分析し、最適の還元条件を決定する。

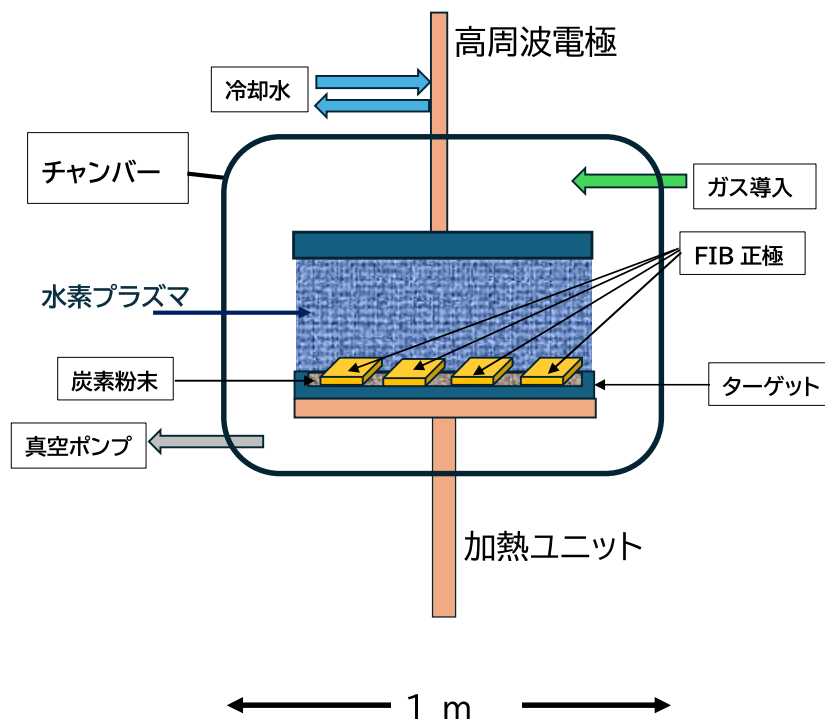


図1-1. ハイブリッド還元装置の概念図

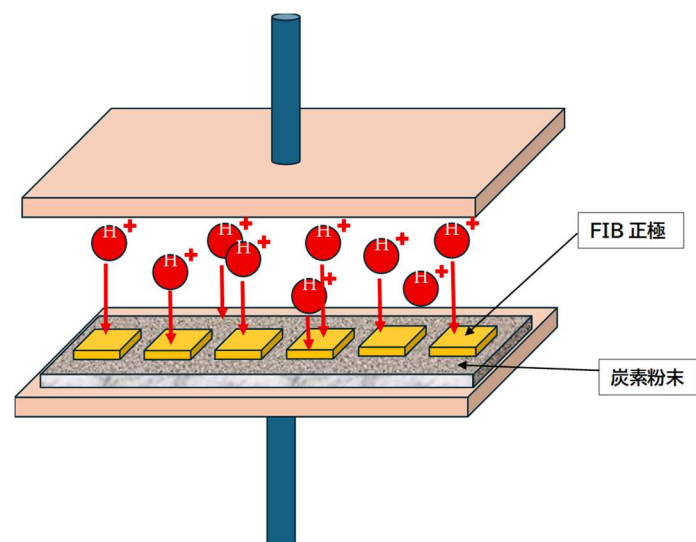


図1-2. 電極部分の拡大図

実用化に向けては、図1-3のような、連続スパッタ装置を改良したパイロットプラントにより、高効率で操業可能な連続ハイブリッド還元装置を開発する。

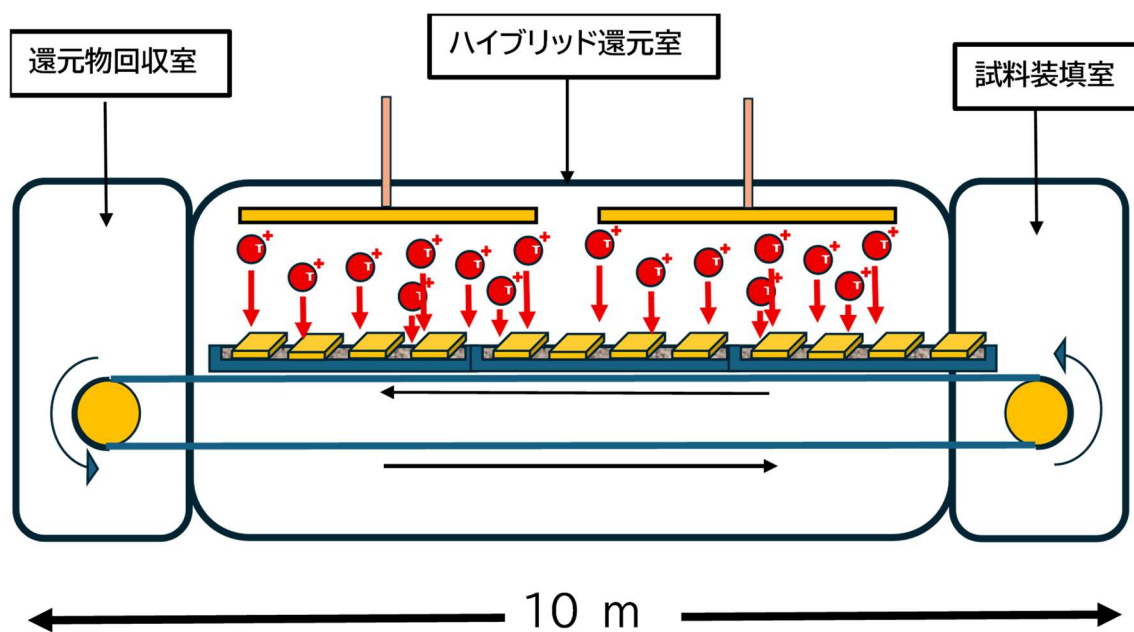


図1-3 連続ハイブリッド還元装置

第一原理計算に関しては、ハイブリッド還元の効果を実験的に解明するために、正極モデル物質である LiCoO_2 と還元種 H , H^+ , C , CO , CO_2 が共存している状態を出発点として、最終生成物 Li_3Co と副生成物 H_2O , CO_2 の共存する最終状態までの化学変化プロセスのそれぞれの段階の安定性をガウシアン第一原理計算で計算する。この過程の活性化エネルギーを評価して、還元プロセスに必要な温度を決定する。

(4)これまでの成果

水素プラズマ還元について、LIB正極に直接水素プラズマを照射し、レアメタル回収の実現可能性を確認した。以下に結果を記す。

水素-アルゴン混合ガスの濃度を0～15vol% H_2 の範囲で変化させ、LIB正極の水素プラズマ還元実験を行った。ここで、還元用試料はEEMB社製のリチウムイオンバッテリーLP222036であり、これを分解して取り出した正極をそのまま用いているため、還元工程を大幅に短縮できている。

作成した試料についてSEM観察およびEDXによる元素分析を行った結果、水素プラズマ処理によって雰囲気ガスが水素濃度5%、10%、15%でリチウムイオンポリマー電池の正極を還元できることを明らかにした。全体として水素濃度5%と比較してみると、10%、15%での還元は同程度であり、Ni、Coを還元するためには水素濃度5%での水素プラズマが有効であると考えられる。特に、15秒から60秒という短時間で還元工程が終わるのも、水素プラズマ還元の利点として注目される。最も良好だった水素濃度5%の結果を以下に示す。図2は析出した粒子を含む部分を樹脂埋めして研磨したうえで行ったSEM観察像およびEDXによる元素分析マップ図である。元素分析から析出した粒子は**直径が 2 mmと極めて大きい、還元されたNi-Co合金である**ことがわかった。そのEDX線分析からも非常に良く還元されていることが確認できた。また、AlとCが還元されたNi-Co合金の周囲に存在しており、酸素のゲッターとして作用していることがわかった。

還元された金属球以外の粉末状物質についてX線回折実験を行い、物質同定したところ、図3に示すように LiAlO_2 が生成していた。すなわち、**アルミニウムがリチウムのゲッターとして働き、リチウムを化合物の形で固定化できるので、高効率でリチウムを回収できると**考えられる。

以上より、水素プラズマ処理によって雰囲気ガスが水素濃度5%、10%、15%でリチウムイオンポリマー電池の正極を還元することができた。全体として水素濃度5%と比較してみると、10%、15%での還元は同程度であり、Ni、Coを還元するためには**水素濃度5%での水素プラズマが有効**であると考えられる。特に、**15秒から60秒という短時間で還元工程が終わる**のも、水素プラズマ還元の利点として注目される。

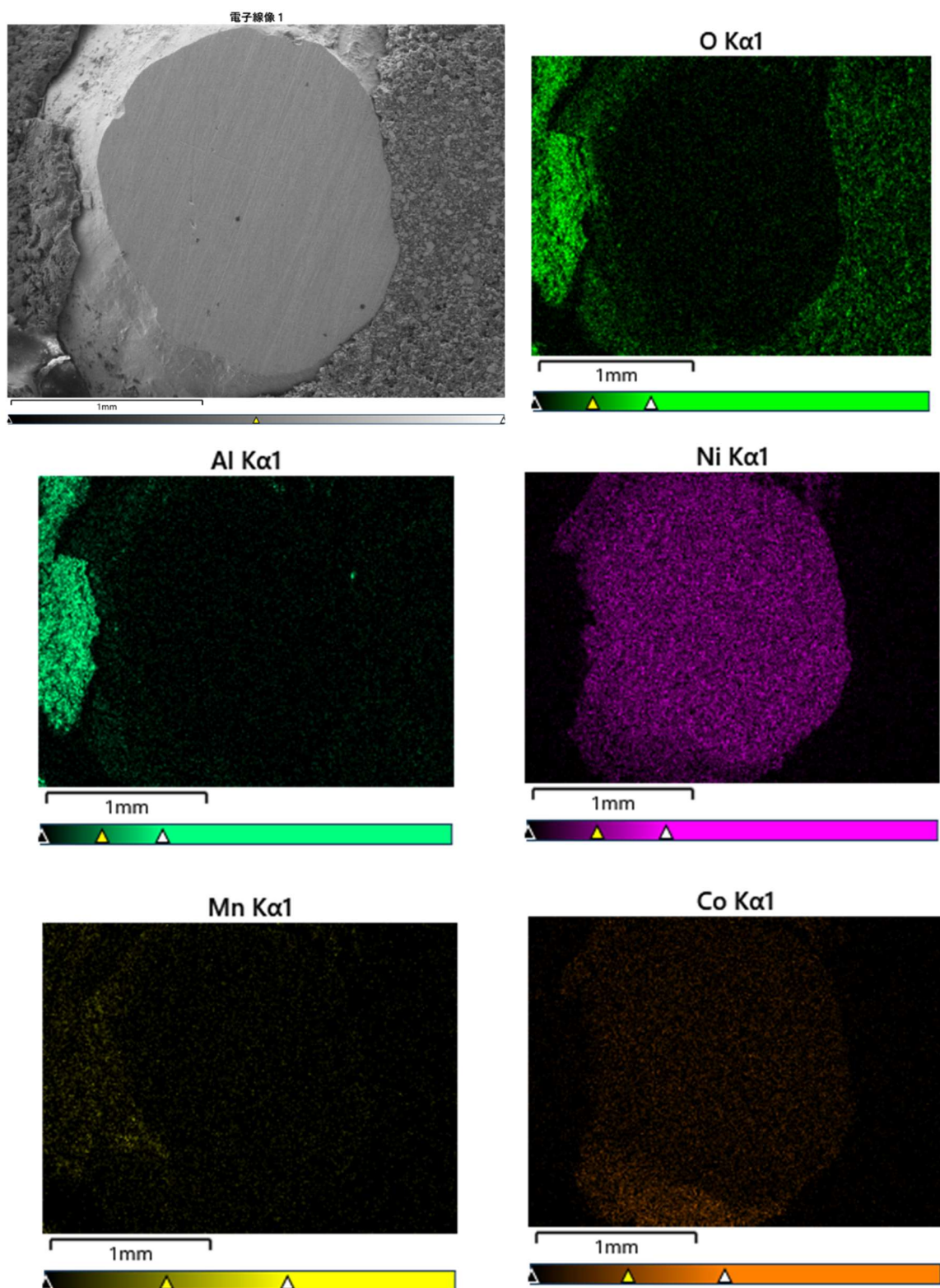


図2. 試料10.21(5% H_2 +Ar)の析出粒子断面部のSEM観察像およびEDXによる元素分析

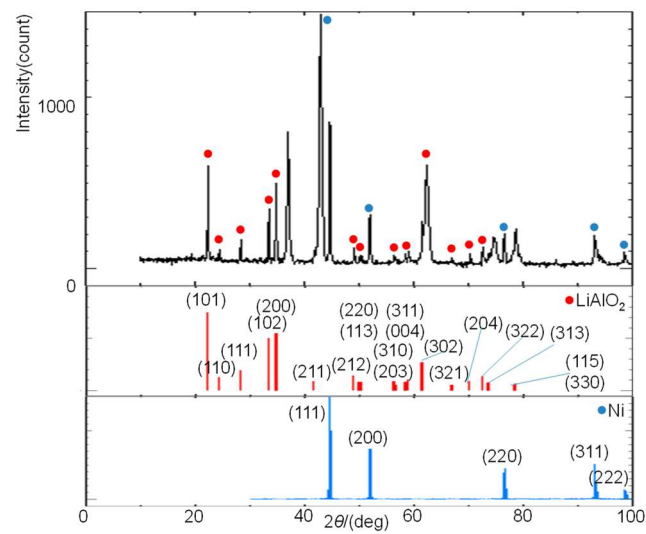


図3. 還元金属球周囲の粉末物質のX線回折

これまでの研究成果は以下のように特許出願済である。

- ・特願2024-141863、篠嶋 妥、永野隆敏、大貫 仁、大橋健也、吉田武彦、「回収方法及び組成物」、特許権者：茨城大学
- ・PCT/JP2025/029497、篠嶋 妥、永野隆敏、大貫 仁、大橋健也、吉田武彦、「回収方法及び組成物」、特許権者：茨城大学