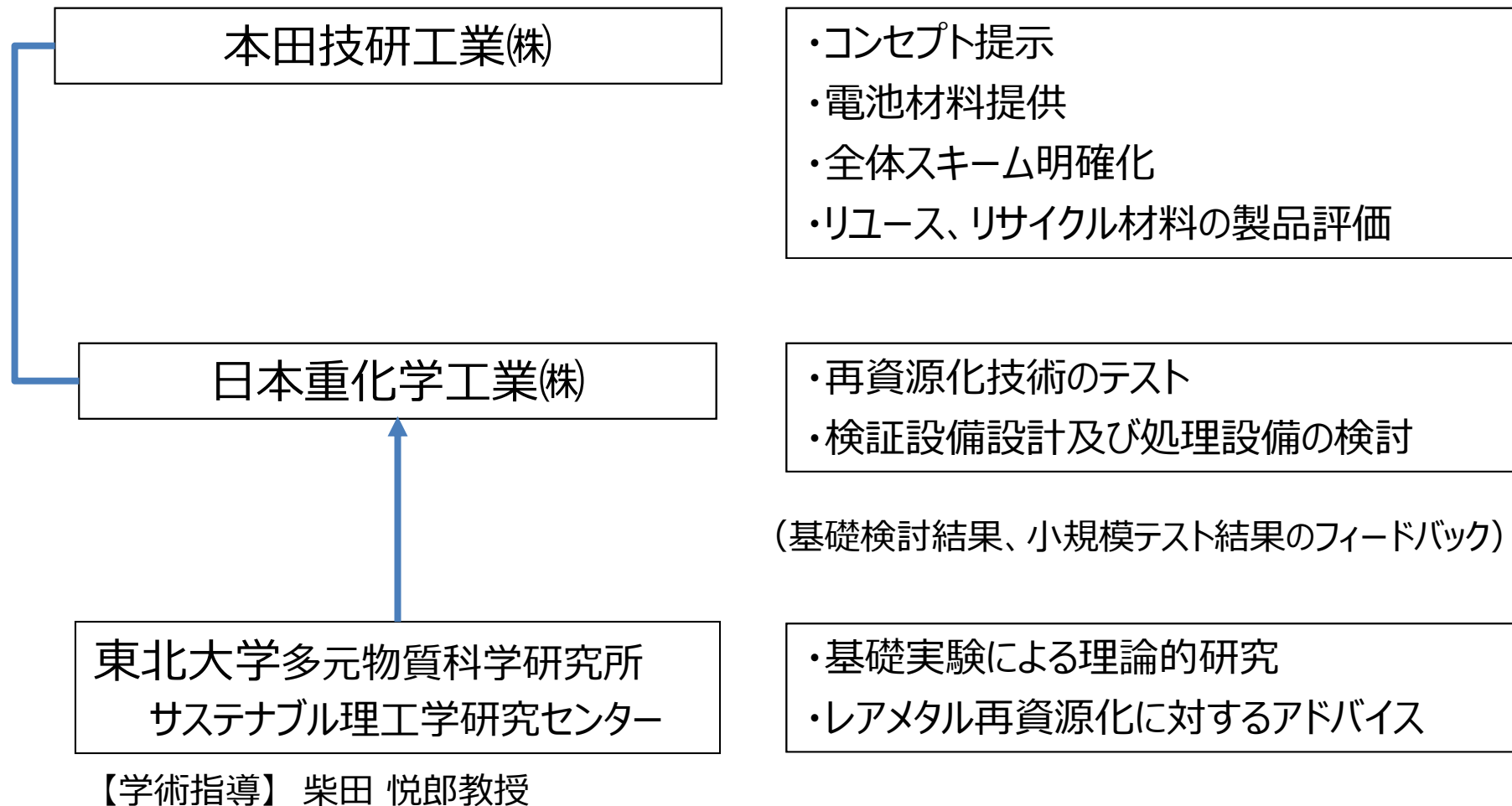


リチウムイオン電池の高度リサイクル

2018年10月11日

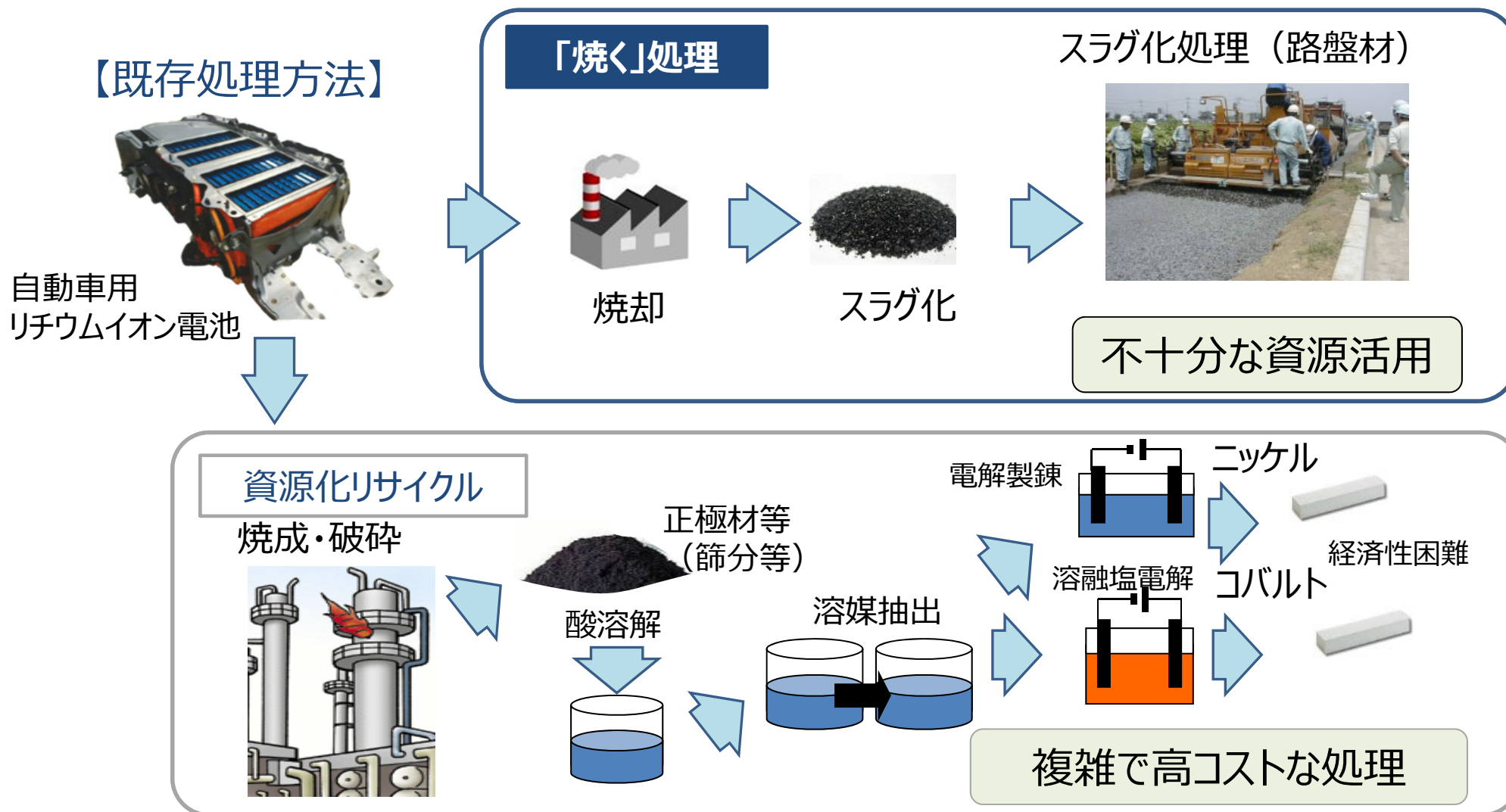
本田技研工業株式会社	(研究代表者) 阿部 知和
日本重化学工業株式会社	(研究代表者) 角掛 繁



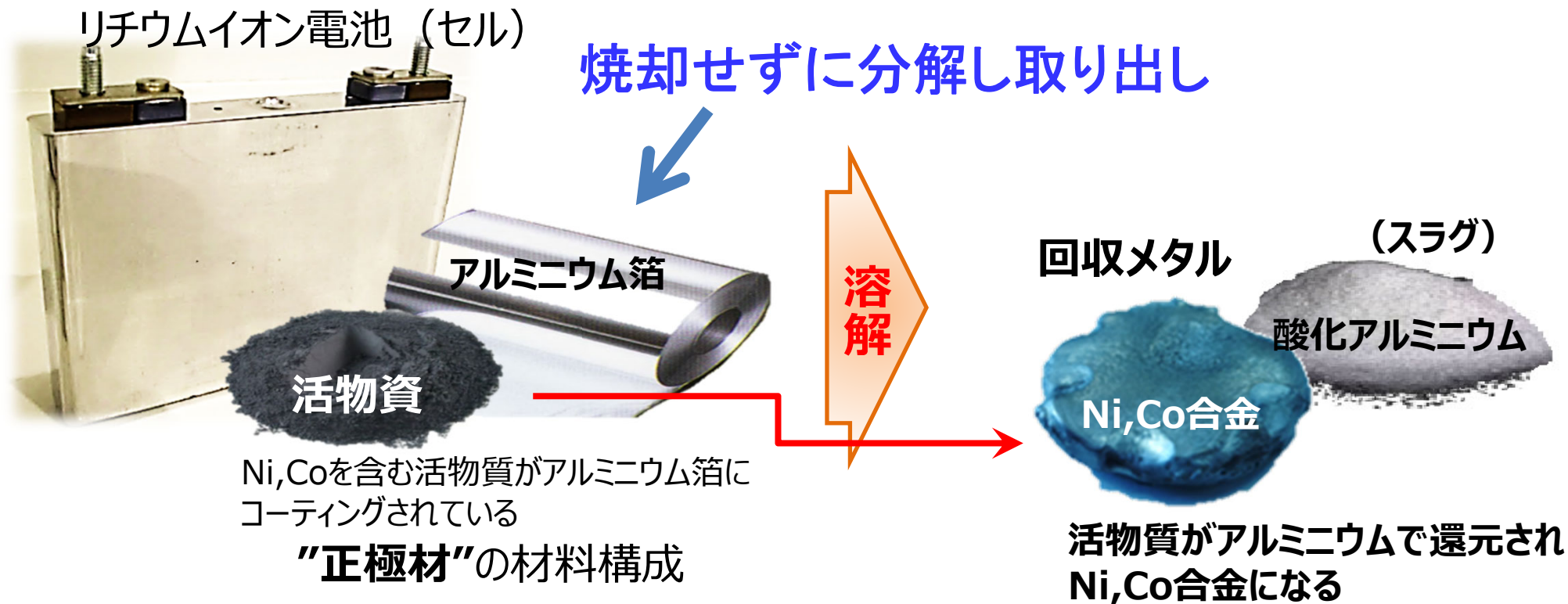
リチウムイオン電池処理の現状

リチウムイオン電池は、貴重なレアメタルを含んでいますが、その量が少ない為
再資源化が経済的に困難です。このため、多くは、焼却しスラグ化され路盤材などに利用されています。

低コストで資源を有効活用できる社会インフラを構築し、環境政策に貢献したい



本研究では、**レアメタルを含む正極材を焼却することなく回収**します。
また正極を熔解するだけで、水素吸蔵合金の原料に再資源化できるため、**費用の低減と資源の活用を可能**とします。



リチウムイオン電池の**正極材**を溶解すると、活物質（酸化物）がアルミニウムで還元され、**ニッケル・コバルト合金**が得られる

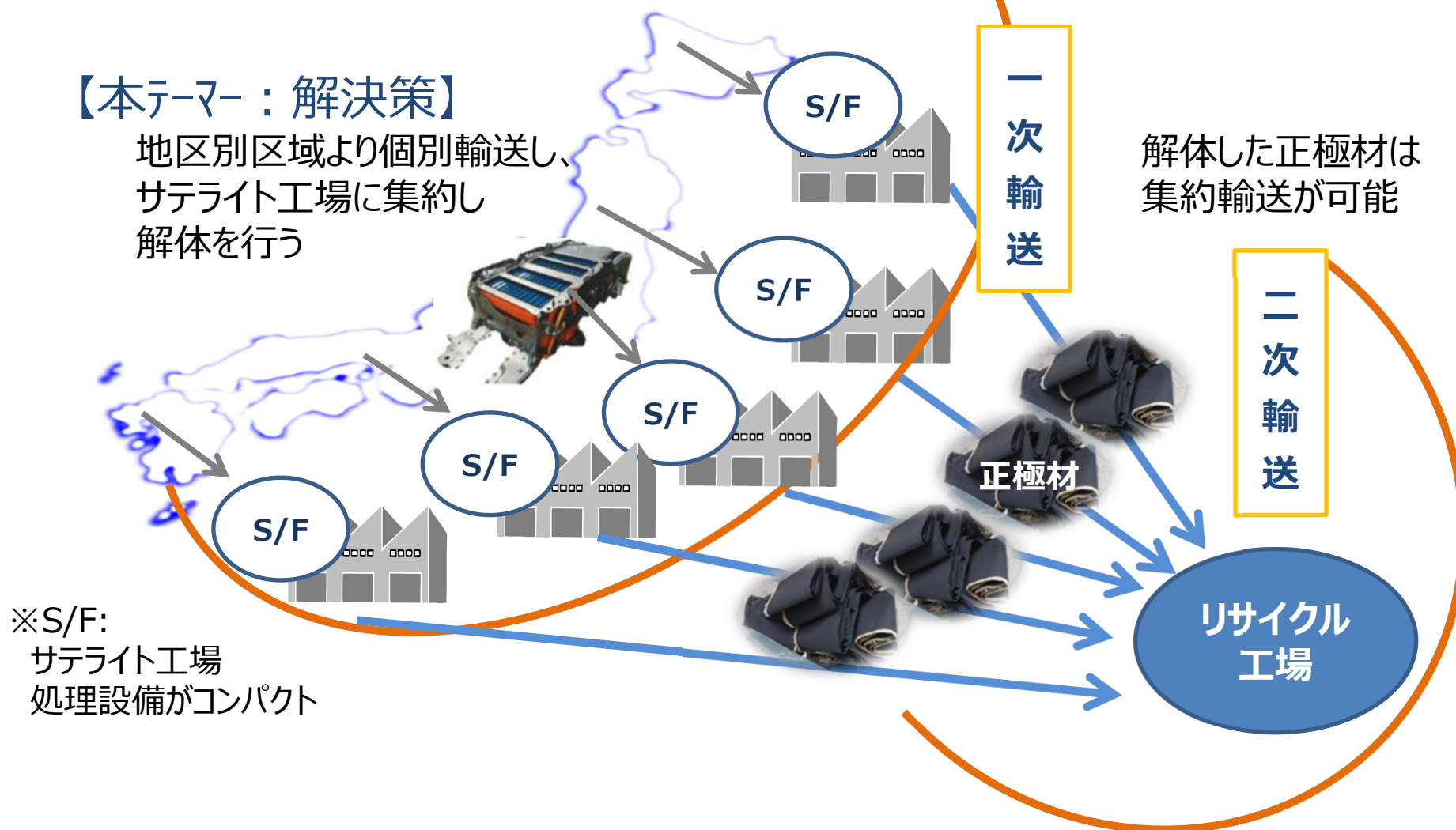
ニッケル・コバルト合金は水素吸蔵合金の原料になる

高度リサイクル研究（社会インフラ構築）の有効性

自動車駆動用のリチウムイオン電池は、大きく重いため、輸送費がかかります。本研究では、焼却を行わないため設備のコンパクト化が図られ、複数のサテライト施設を設置、**電池の輸送距離を最小限**にします

【本テーマ：解決策】

地区別区域より個別輸送し、サテライト工場に集約し解体を行う



開発の効果（高度リサイクルによる改善効果）

【発生廃車に対する効果試算】

■使用済みリチウムイオン電池発生予測

2030年：30万台（ホンダ分）

↓
回収 20%
（現状Ni-MH回収率）

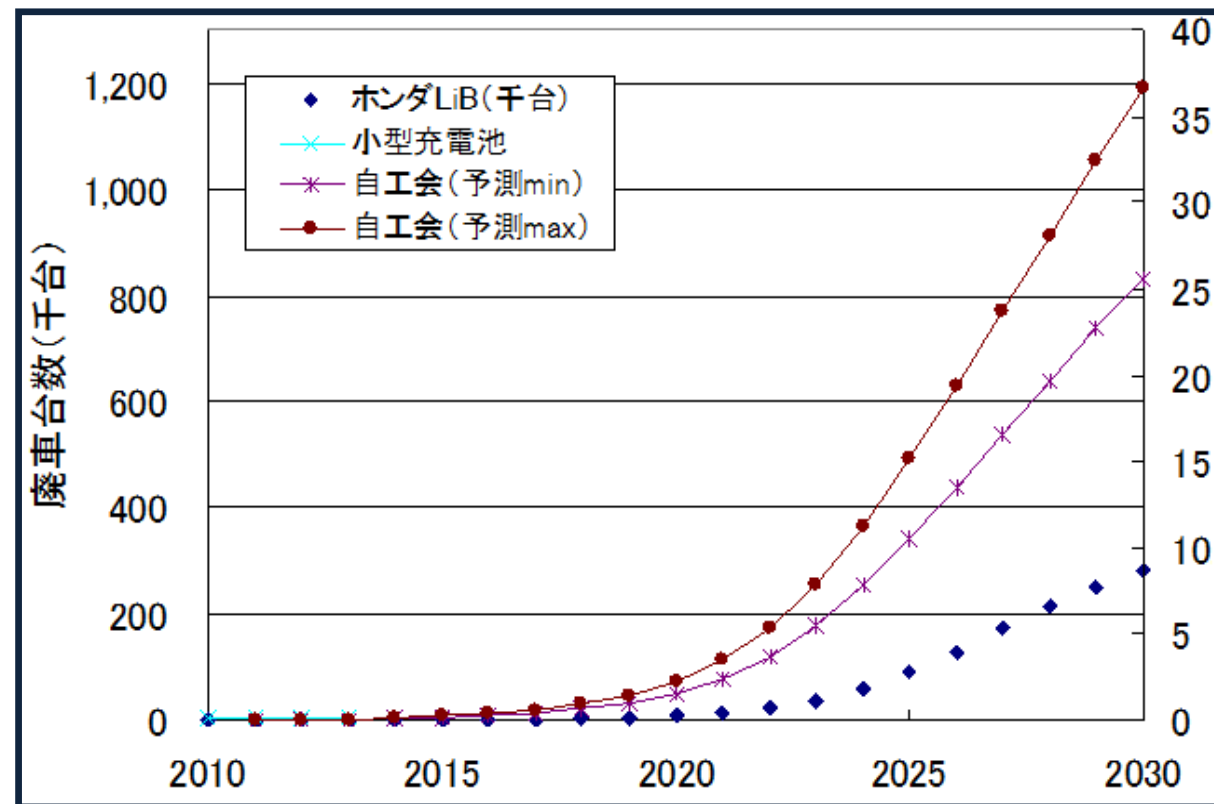
↓
約6万台
（2030年の回収予測数）

■金属（Ni,Co合金）回収予測
60t/年

■処理費圧縮（ホンダ分のみで）
台当たり：約6,500円
年間：3.9億円（ホンダ試算値）

廃車発生予測

重量（千t）



※小型ハイブリッド車 30kg/台で試算

注意：① 小型充電電池はJBRC年次報告での自主回収実績
② 自工会予測はNi-MHを含む次世代自動車

金属（Ni,Co合金）60t/年を回収、処理費用を半減

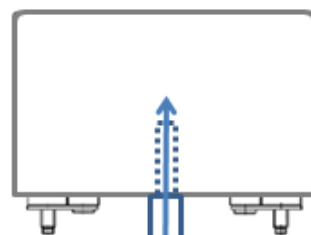
リチウムイオン電池の正極を水素吸蔵合金に再資源化するには不純物の混入を避ける必要があり、**電極を精度よく分解し単体にして回収**します。このプロセスには残留電荷を強制放電したり、電解質を除去する工程が必要となります。

(1) 強制放電



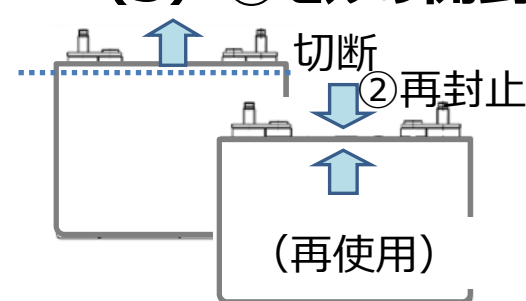
安全性のため残留電荷を
効率よく強制放電

(2) セル内部の洗浄



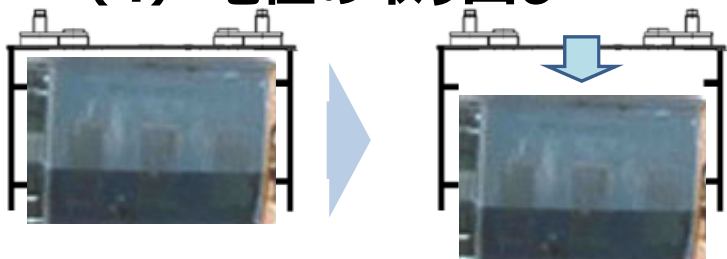
腐食性を
有する電解質を洗浄除去

(3) ①セルの開封



焼却による損傷のない
セルケースをリユース

(4) 電極の取り出し

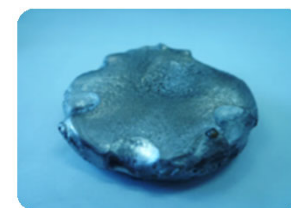


焼却しないため、電極にダメージなく単体で回収

(5) 電極の分離



(6) メタル化



回収された正極 (Ni, Co) を
高付加価値な水素吸蔵合金
製造に直接利用

2年間の取組みで、達成した下記の事項について以下報告致します。

1) 大量処理設備検討のための**基礎条件の定量把握**

- ① **製品品質と作業性、安全性を両立**する強制放電条件
- ② セル内洗浄条件と**残留する電解質**の関係
 - ・ **処理時の作業環境**に対応が必要な電解質の濃度
 - ・ **正極材のメタル化工程**で対応が必要な電解質の濃度

2) リサイクル材の**高収率な回収**

3) セルケース等の構成**部品リユース**

2年間の取組みで、達成した下記の事項について以下報告致します。

1) 大量処理設備検討のための**基礎条件の定量把握**

①**製品品質と作業性、安全性を両立**する強制放電条件

②セル内洗浄条件と**残留する電解質**の関係

・処理時の作業環境に対応が必要な電解質の濃度

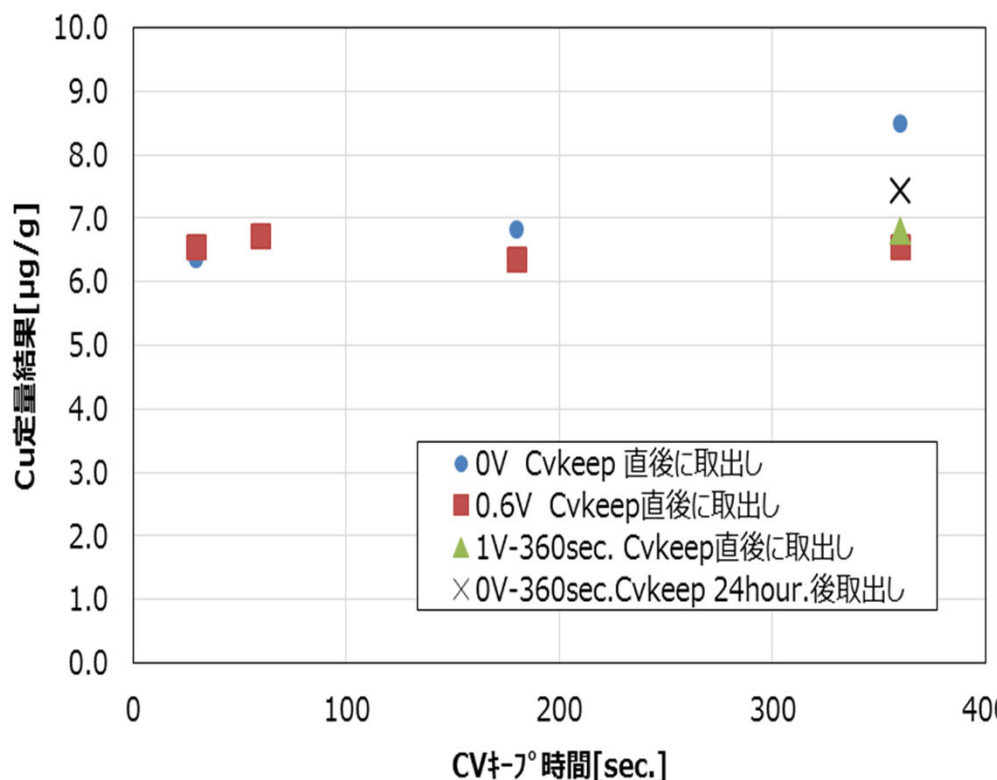
・正極材のメタル化工程で対応が必要な電解質の濃度

2) リサイクル材の高収率な回収

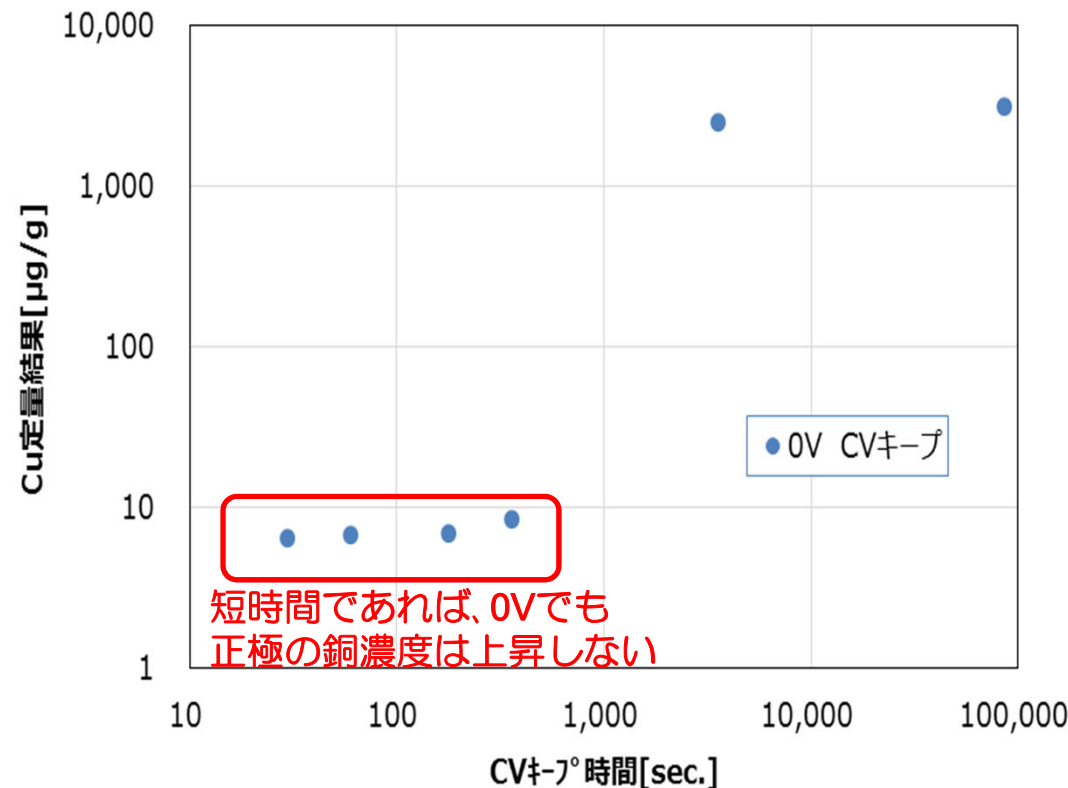
3) セルケース等の構成部品リユース

リチウムイオン電池は0.6V以下で負極の銅が溶出し、水素吸蔵合金の原料となる正極を汚染する恐れがあります。短時間であれば、0Vでも銅濃度は上昇しないことが確認できたため、今後の処理プロセス開発に適用します。

放電電圧による電極中のCu分析結果



0V放電における電極中のCu分析結果



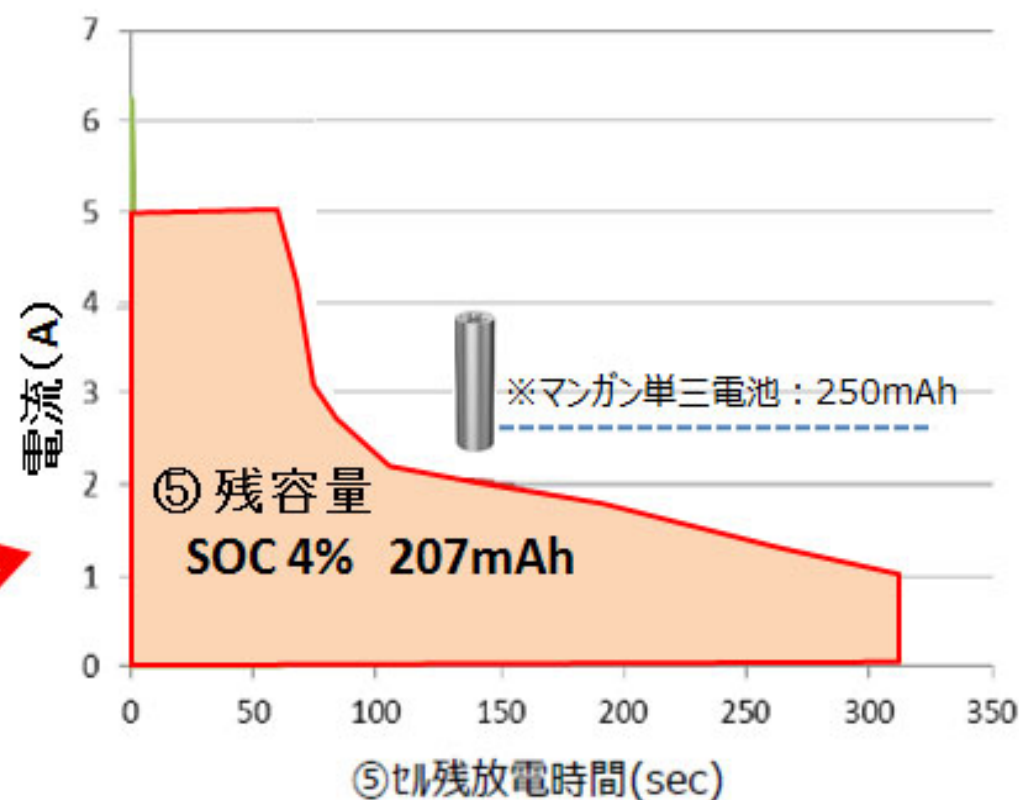
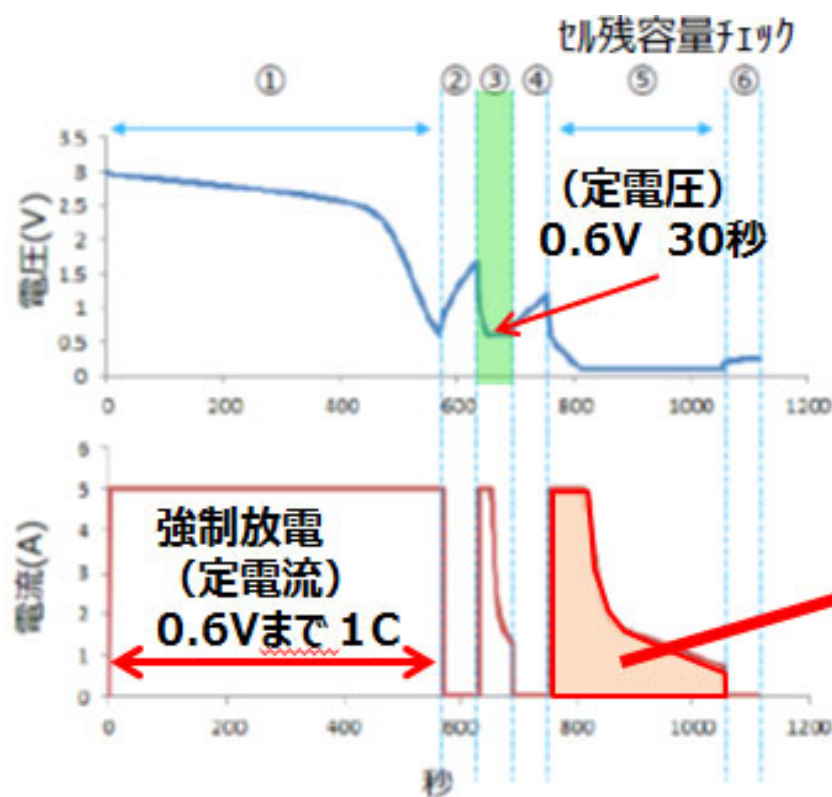
安全に作業するための放電条件の検討

正極を安全に取り出すためには**残留電荷の強制放電が必要**です。
放電条件と残留電荷の関係を確認し、考慮すべき電荷のレベルを検証しました。
小型ハイブリッド車用では、**単三マンガン電池程度の残留電荷**でした。

強制放電

放電後の残容量チェック

0.6V・30秒キープ後 残電荷確認



2年間の取組みで、達成した下記の事項について以下報告致します。

1）大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

①製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件

②セル内洗浄条件と**残留する電解質**の関係

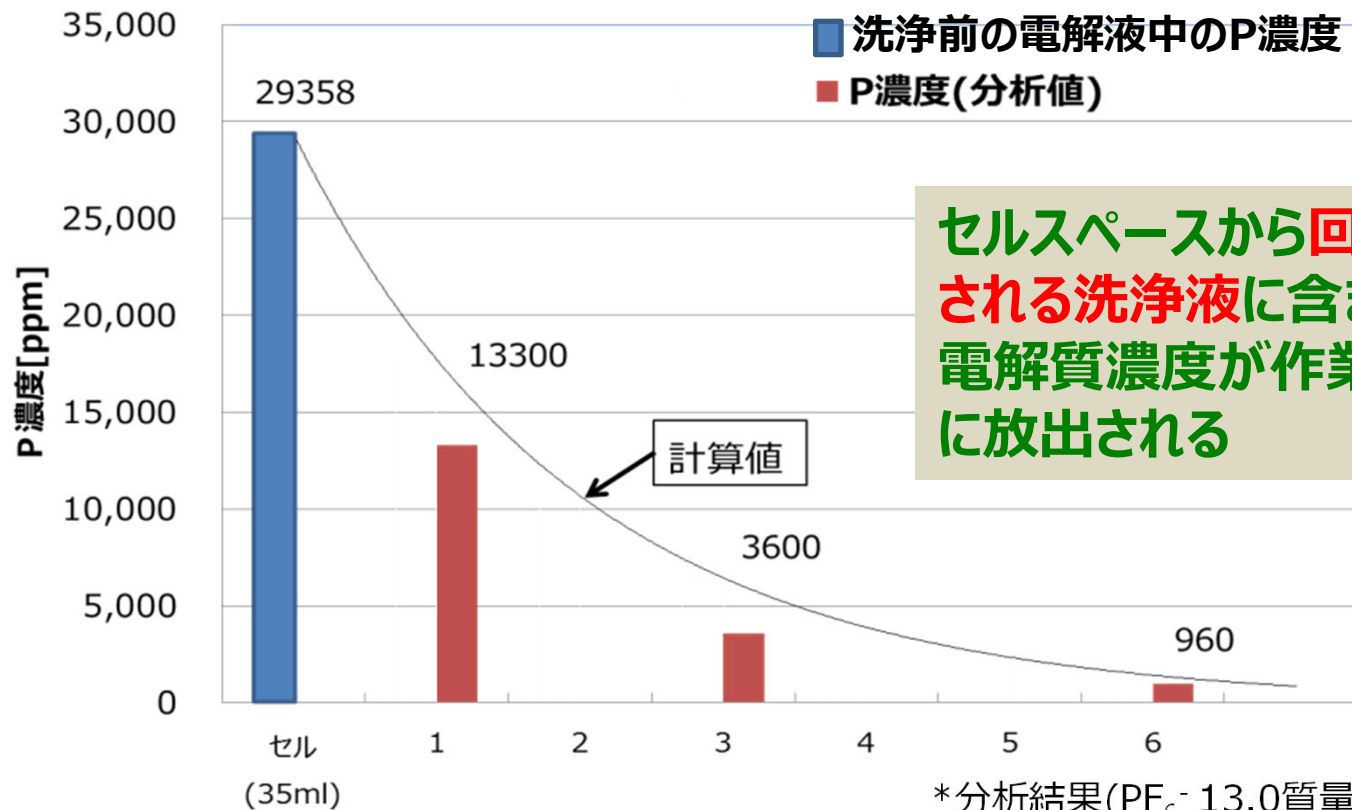
- ・**処理時の作業環境**に対応が必要な電解質の濃度

- ・**正極材のメタル化工程**で対応が必要な電解質の濃度

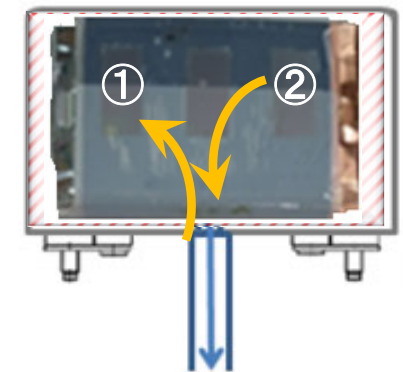
2）リサイクル材の高収率な回収

3）セルケース等の構成部品リユース

セルの開封作業では、ケース内に残留する電解液が作業環境に解放されます。洗浄回数と電解液濃度の関係を検証しました。本研究手法で電解質濃度を低減出来ることが確認でき、大量処理設備を開発するための指針が得られました。



セルスペースから回収される洗浄液に含まれる電解質濃度が作業環境に放出される



- ①内部を減圧後、溶媒を注入
- ②吸引して電解液を排出

*分析結果(PF_6^- 13.0質量%)よりセル内の電解液の原液のP濃度を算出

洗浄回数(23ml 新規溶媒を充填)

正極に残留する電解質の濃度により、溶解炉の腐食などが考えられます。セル内の洗浄で正極の電解質濃度が低減できることが確認されました。

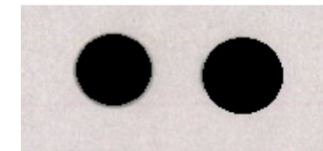
しかし、十分に洗浄しても電解質を完全には除去できないことも確認され、溶解炉の仕様決定指針を得ることができました。

洗浄後の正極中に残留する電解質量の把握

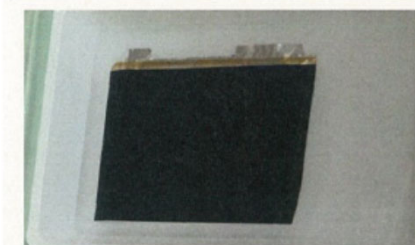
正極中の電解質濃度をP濃度で評価

条件	P濃度 (μg/g)
洗浄無し	3,800
セル内3回洗浄	1,200
1min×2回	280
1min+20hour	200

φ16 サンプル 2カ所



バラした正極を1枚で洗浄



(バット中で洗浄)

洗浄は、切り出したシート状の正極を50mlのDMC中に浸漬

2年間の取組みで、達成した下記の事項について以下報告致します。

1）大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

- ①製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件
- ②セル内洗浄条件と残留する電解質の関係
 - ・処理時の作業環境に対応が必要な電解質の濃度
 - ・正極材のメタル化工程で対応が必要な電解質の濃度

2）リサイクル材の**高収率な回収**

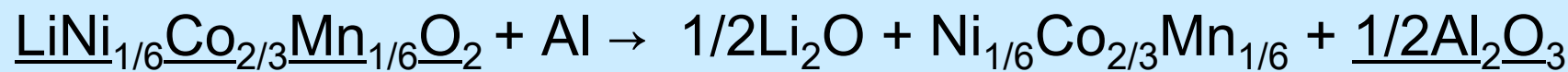
3）セルケース等の構成部品リユース

正極材からNiCo合金の製造に関する熱力学的検討と溶融技術の開発

東
北
大

正極材のアルミニウムを還元剤として活物質からNiCo合金を製造する技術を検討しました。合金製造の際に副生するアルミナ (Al_2O_3) を溶融スラグ状態にするために必要なフラックスの種類と、その量を状態図ならびに熱力学平衡計算により検討しました。

フラックスの選定 電極Alによるテルミット反応 (活物質の還元)



熱力学平衡計算 (スラグ-溶融金属)

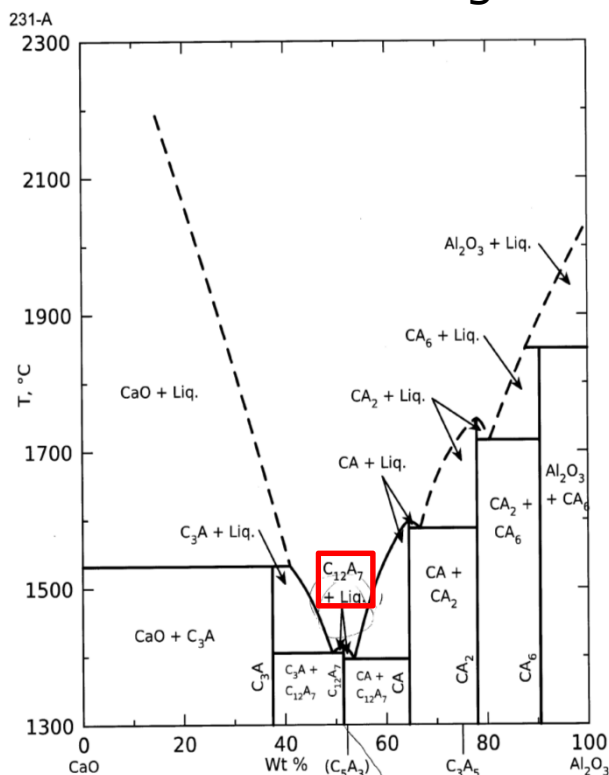
ソフトウェア : FactSage 7.0 (Input: 0.0123mol NiO, 0.0246mol Co_2O_3 , 0.0123mol MnO_2)

0.0830mol Al (Al電極) 0.0633mol CaO (フラックス)

Temp.: 1500 °C

表 正極溶解の熱力学平衡計算結果 (mass%)
(正極 / **CaO**, 1500 °C, $P_{\text{O}_2} = 8.00 \times 10^{-20}$ atm)

※スラグ中の Li_2O は熱力学データの不備のため削除



Molten Slag	0.100 (mol)	Al_2O_3	CaO	CoO	NiO	MnO	Mn_2O_3
		51.5	48.5	2.95×10^{-5}	9.87×10^{-8}	5.96×10^{-3}	2.80×10^{-7}
Molten Alloy	8.30×10^{-2} (mol)	Co	Al	Mn	Ni	O	Ca
		63.8	5.46	14.9	15.9	1.13×10^{-10}	4.93×10^{-3}

図 CaO- Al_2O_3 状態図

Ni-Co溶融合金の回収が可能 (CaO- Al_2O_3 スラグの生成)

正極材からNiCo合金の製造に関する熱力学的検討と溶融技術の開発

東
北
大

フラックスとして生石灰 (CaO) を選定し、小型電気炉で正極材からNiCo合金の製造実験を実施。活物質がアルミニウムで還元され、スラグ (CaO-Al₂O₃) とともにNiCo合金の生成が確認されました。

小型電気炉による溶融実験 電極Alによるテルミット反応 (活物質の還元)

LIB 正極試料



破碎
処理



正極試料 : 10.0g

CaO : 3.54 g

混合

1500 °C 溶融 (30分保持)

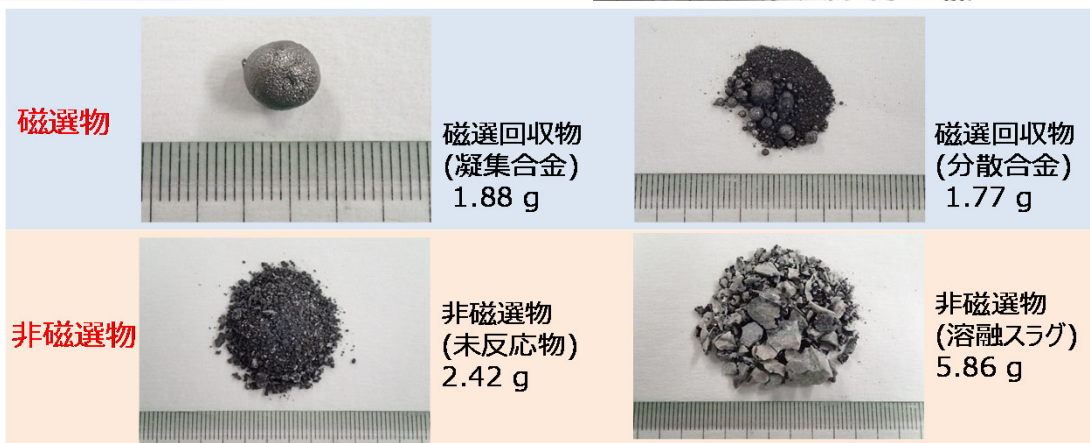


図 小型電気炉による溶融合金 (凝集) の組成 (mass%)

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Ca
Molten Alloy	n.d.	17.18	66.64	16.48	0.28	n.d.

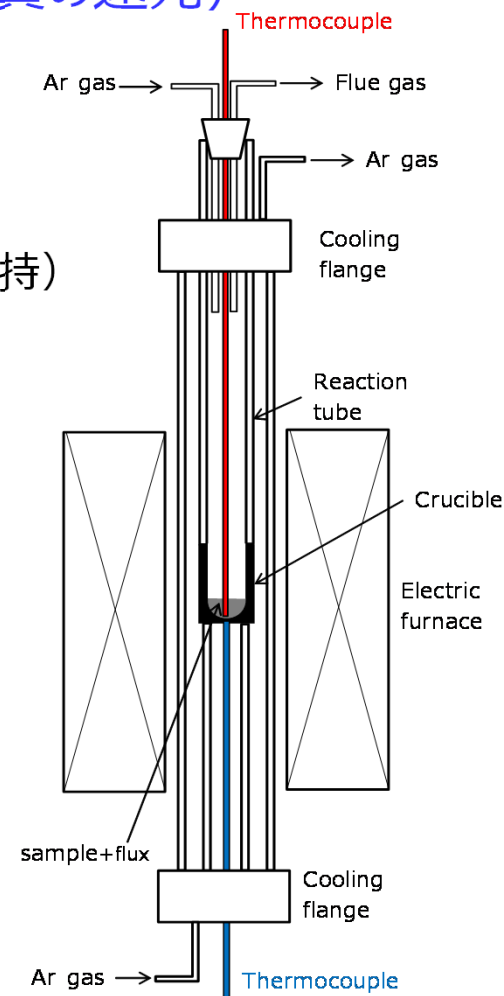


図 小型縦型電气管状炉の概略図

小型電気炉によりNi-Co溶融合金を回収 → 誘導加熱炉を用いたスケールアップ試験へ

東北大学での基礎検討結果を踏まえ、誘導加熱炉を用いたスケールアップ試験を実施。回収した**正極からNiCoMn合金を高収率で回収**出来ました。

回収率 ‘16年実施時 Ni 64% Co 65% ➡ **今年度実施** : Ni 99.7% Co 91.3%

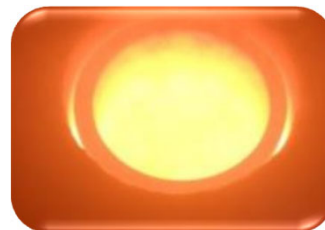
正極材100gに対して、フラックスとしてCaOを35.4g 添加して高周波溶解炉にて溶解



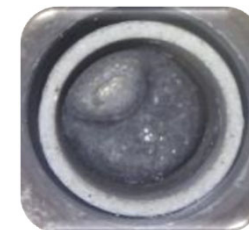
正極材



フラックス混合



溶解 (合金化)



冷却後



回収メタル(47g)

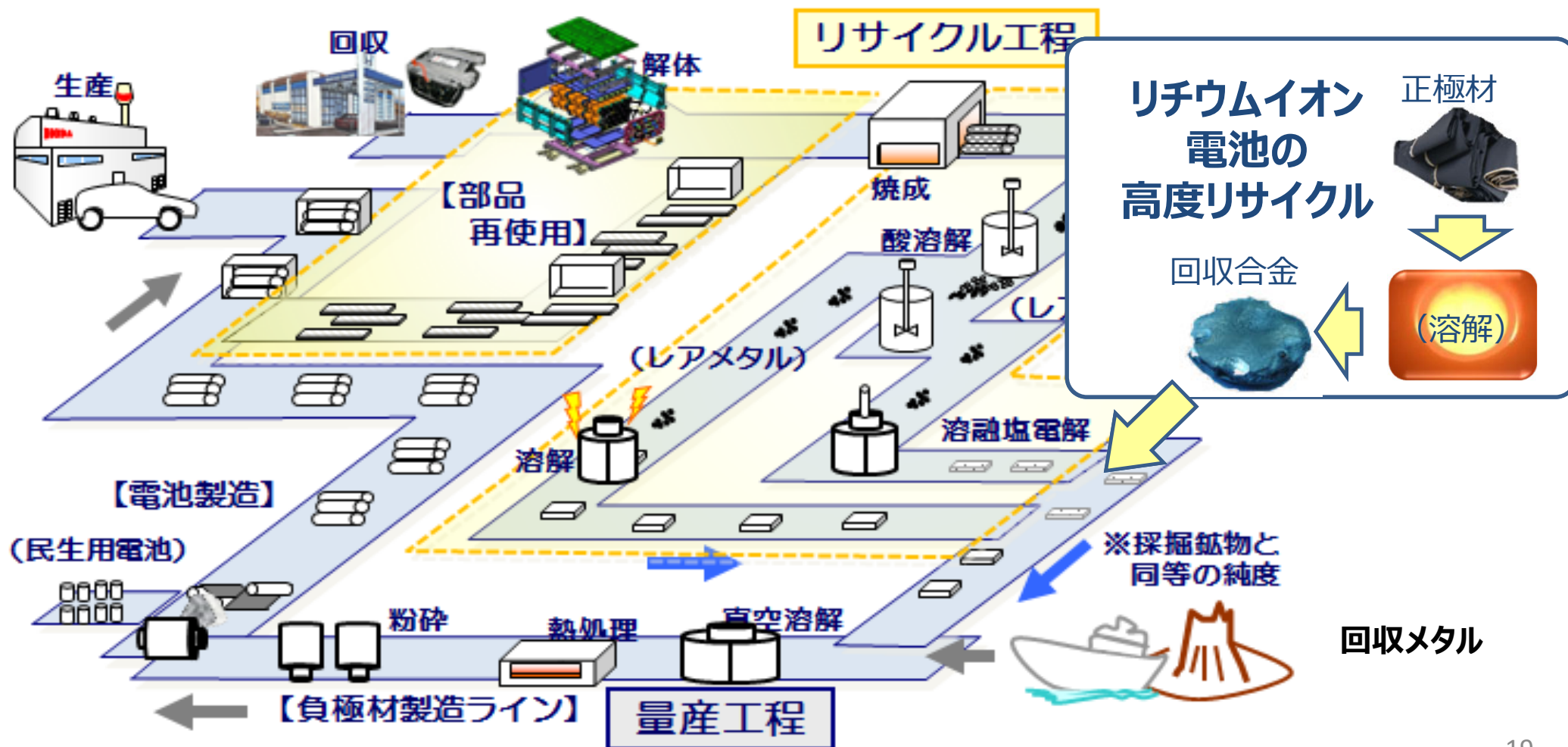
表 正極材の成分分析値および100g当たりの物質質量

	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	P	O	Total
①	4.57	6.56	28.49	6.35	22.38	5.77	0.23	25.65	100.0
	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	Mg	Ca	[Wt%]
②	0.04	13.92	55.35	12.81	14.82	0.55	0.03	0.20	
③	-	6.54	26.0	6.02	6.96	-	-	-	[g]
③/①	-	99.7	91.3	94.8	31				[回収率 %]

正極材から再製造したNiCo合金を水素吸蔵合金の原料としての活用

回収した正極材を元素毎に分離せず合金化し**水素吸蔵合金の製造に使用**します。
現在、本田技研工業と日本重化学工業で実施しているニッケル水素電池リサイクル
工程に投入することができます。

ニッケル水素電池のレアアース・リサイクル 稼働開始:2012年4月



2年間の取組みで、達成した下記の事項について以下報告致します。

1）大量処理設備検討のための基礎条件の定量把握

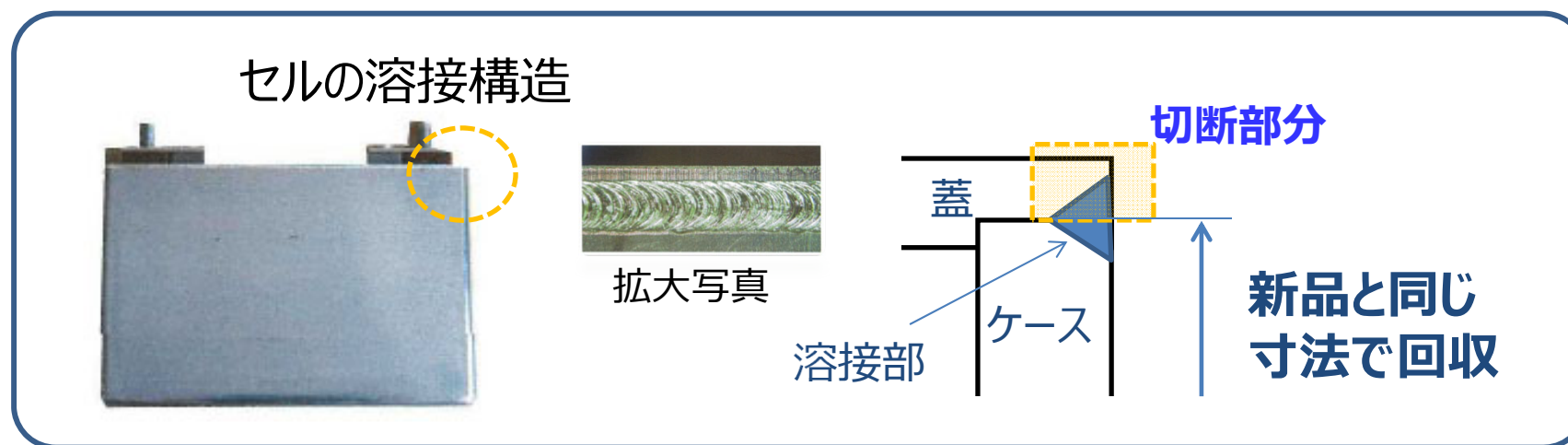
- ①製品品質と作業性、安全性を両立する強制放電条件
- ②セル内洗浄条件と残留する電解質の関係
 - ・処理時の作業環境に対応が必要な電解質の濃度
 - ・正極材のメタル化工程で対応が必要な電解質の濃度

2）リサイクル材の高収率な回収

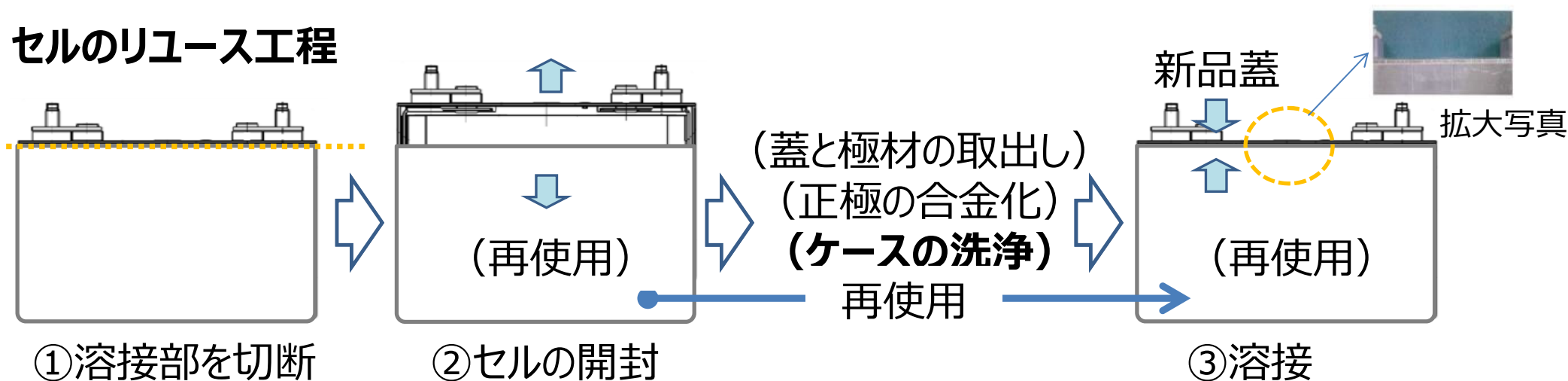
3）セルケース等の構成部品リユース

セルケースのリユースの可能性

溶接部を切断・**開封したセルケース**を、同寸法でリユースが可能か検証しました。
リークテストの結果、**再溶接が可能であり**リユースの可能性が確かめられました。

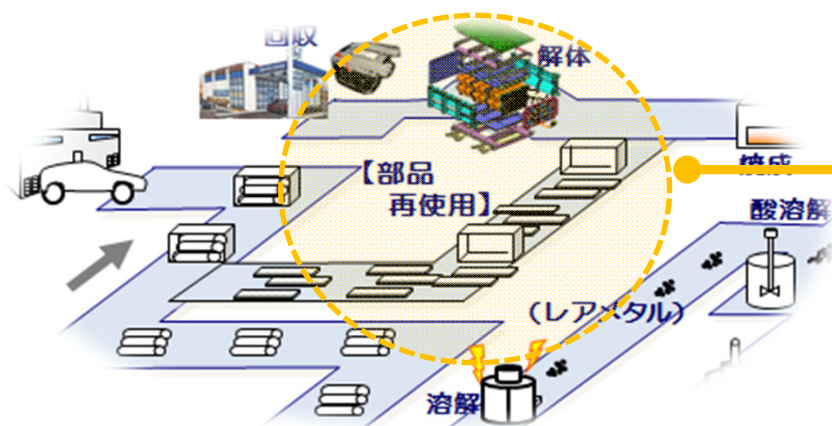


セルのリユース工程

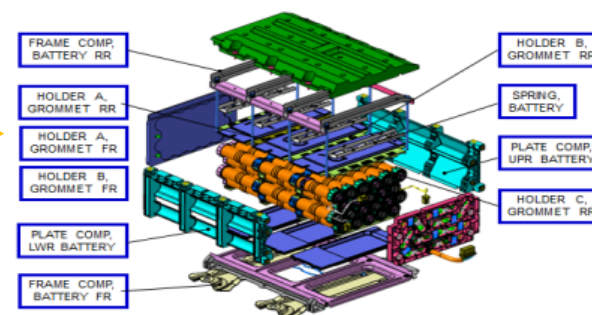


電池のその他構成部品のリユースは補修用ニッケル水素電池で既に実践しています。
リチウムイオン電池でも同様に出来る可能性があると考えられます。

ニッケル水素電池のレアース・リサイクル



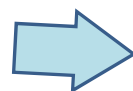
構成部品17部品の内、10部品を再使用



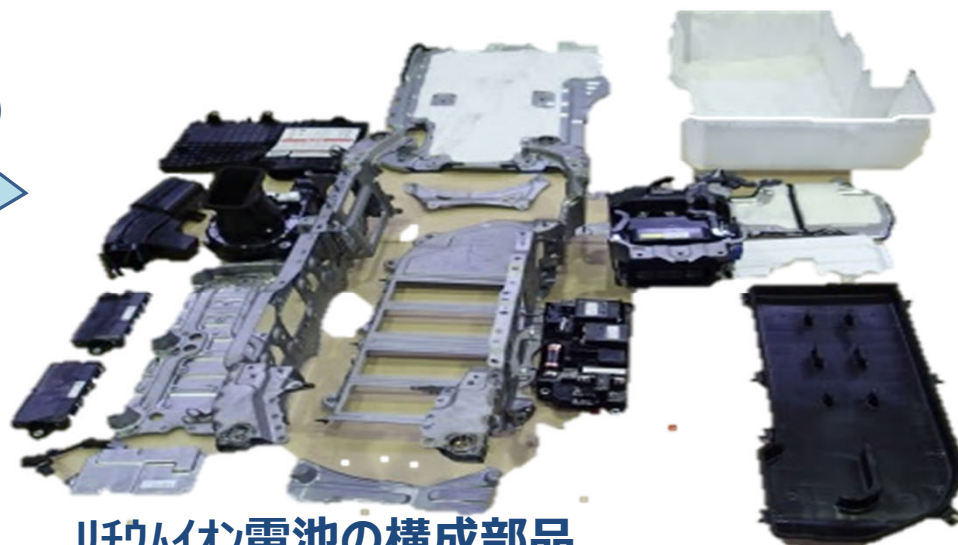
リチウムイオン電池



(解体)

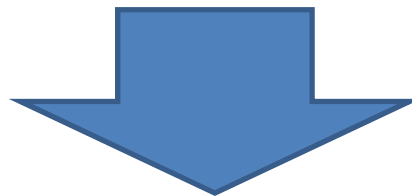


(複雑な機構故に、多い部品構成)



リチウムイオン電池の構成部品

基礎調査により、**焼却せず電極を取り出せる可能性**を見いだせた。
ここから得られる**正極を直接水素吸蔵合金の製造に利用**することで
有用な資源の活用とリサイクル費用の低減を目指す。



今後の取組み

リチウムイオン電池の**社会インフラとしての処理スキーム構築**のため

- **実証設備に向けた、本リサイクル技術の検討**を推進する。
- 回収材の適用先として、**水素貯蔵用途等、利用先拡大**にも取組む。