ハイブリッドカー用電池のリサイクル技術開発*

天満屋 泰彦¹ 高橋 純一² 菊田 和幸³

Recycling Technology Development of Spent Battery for Hybrid Vehicles

by Yasuhiko TENMAYA^a, Jun-ichi TAKAHASHI^b and Kazuyuki KIKUTA^c

a. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 1310 Omiya-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 212-8554, Japan (Corresponding author E-mail: tenmaya-yasuhiko@jogmec.go.jp)

b. Niihama Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 17-5 Isoura-cho, Niihama 792-0002, Japan

c. Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., 1-5-1 Shio-machi, Takehara 725-0025, Japan

Hybrid vehicles production is increasing year by year coping with the concern about the increase of carbon dioxide emission, and is estimated 2.5 million in 2010. Nickel metal hydride battery is mainly used for these vehicles, and 23,750t of nickel, 8,375t of rare-earth elements and 2,875t of cobalt would be contained in these batteries, in maximum, in that year. The technology development will be necessary for the recycling of these batteries at the end of use. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC) has carried out the technology development for five years, financed by Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan, to recover nickel, rare earths and cobalt from the nickel metal hydride batteries for the hybrid vehicles. The battery modules are crushed after cooling in liquid nitrogen, and separated with density, particle size and magnetism into positive and negative active materials, nickel and cobalt hydroxides and the nickel-rare earths-cobalt alloy, steel and plastics. The recovered positive active material is leached with sulfuric solution, neutralized for the selective removal of rare-earths and iron, and separated to the nickel and cobalt solutions by solvent extraction. The recovered negative active material is passed the screen or the magnetic separator for iron removal, and decarburized with hydrogen after reduction of the entrained positive active materials, to prevent from the oxidation of rare-earths. The both recovered active materials are verified to be re-usable for the battery production. The demonstration runs with capacity of one ton of battery modules a day were carried out in 2006 successfully and the high recovery rates of those metal elements were achieved.

KEY WORDS: Hybrid Vehicles, Nickel-Metal Hydride Battery, Brittle Fracture, Hydrogen, Solvent Extraction

1. 緒 言

地球環境への関心の高まりと原油価格高騰を背景に、燃料消費量が少なくCO₂排出量が少ないハイブリッド自動車の普及が北米を中心に進んでおり、2010年の市場規模は世界で250万台に達すると予測されている¹⁾。これらハイブリッド自動車には主にニッケル水素電池が用いられているが、その中にはニッケル、希土類、コバルトといった所謂希少金属が多量に含まれ、リサイクル体制の構築、必要な技術開発が急務となっている。石油天然ガス・金属鉱物資源機構は、経済産業省のエネルギー使用合理化技術開発補助金を得て、2002～2006年度にわたりハイブリッド自動車用ニッケル水素電池のリサイクル技術開発を行った。ハイブリッド自動車用二次電池としては、他にリチウムイオン電池の

開発も進められており今後普及するものと思われるが、現時点で量産車への採用に至っていないので対象をニッケル水素電池に絞ったものである。

ニッケル水素電池は既にデジタルカメラ等の携帯機器等に広く使用されており、2005年の国内生産は3.3億個、916億円に及ぶ²⁾。現在使用済ニッケル水素電池は焙焼してプラスチック等の減容を図った上でニッケルはフェロニッケル原料として利用されているが、希土類は酸化してスラグロスとなり、コバルトも評価されない。本技術開発は、これら有価レアメタルを電池材料として再利用可能な性状で回収し、将来の資源安定供給に資することを目的とするものであり、電池処理能力1t/日の技術実証試験により開発技術の確認を行った。

2. ハイブリッド自動車と二次電池

ハイブリッド自動車の普及見通しをFig.1に示す。2010年の市場規模は国内で100万台、世界全体では250万台に達すると見込まれる¹⁾。ハイブリッド自動車用二次電池としてはニッケル水素電池とリチウムイオン電池の開発が進められてきたが、少なくとも量産モデルについては、現時点ではニッケル水素電池が使用

* 2007年3月28日受付 10月9日受理

1. (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)

2. 工博 住友金属鉱山(株)新居浜研究所 主任研究員

3. 普通会员 三井金属鉱業(株)電池材料事業部

[著者連絡先] FAX: 044-520-8730 (JOGMEC)

E-mail: tenmaya-yasuhiko@jogmec.go.jp

キーワード: ハイブリッド自動車, ニッケル水素電池, 脆化破砕, 水素, 溶媒抽出

Fig.1 Estimation of hybrid vehicle business.

Fig.2 Profile and structure of the module (Box type).

Fig.3 Profile and structure of the module (Cylindrical).

されている。2010年に予想される250万台が全てニッケル水素電池を搭載すると仮定すると、その中にニッケル23,750t、希土類8,375t、コバルト2,875tが含まれることになり、使用済電池からのこれら有価金属元素の回収が今後の重要な課題となる。

電池の構造をFig.2およびFig.3に示す³⁾。正極は、角型は発泡ニッケルに水酸化ニッケル等の活物質を充填、円筒型はニッケルメッキ鋼板上に金属ニッケルの網状構造を形成した中に活物質を充填した構造を有する。負極はいずれもニッケルメッキ鋼板上にNi-RE-Co系水素吸蔵合金粉を粘結剤、導電剤とともに塗布したものであり、両極はセパレータを介して交互に積層されて単電池を形成し、これを6個直列にして図のモジュールを形成する。モジュール単重はいずれも約1kgである。外装は、角型はプラスチック、円筒型はニッケルメッキ鋼板である。車種によっては単電池5個の円筒型もあり、ニッケルメッキ鋼板外装で単電池8個のモジュールも製造されている。なお、負極の導電剤としてはカーボンブラックが、粘結剤としてはカルボキシルメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム等が用いられる。

3. 使用済電池の処理

電極が積層された電池の効率的な解体は容易でなく、例えば破碎する場合はより細かく裁断することが望ましい。一方、負極活物質が比較的容易に微粒子に分散するのに対し、正極活物質は金属ニッケルの網状構造を維持してかなり粗い粒子に分解する傾向があり、適切な破碎強度により両活物質を粒度によって分別回収を試み、Fig.4に示すフローシートを確定した。電池の

Fig.4 Flow sheet for Ni-MH battery recycling (Box type).

Fig.5 Effect of brittle fracture.

失活化と正負極活物質の粒度差確保のため、モジュールを液体窒素に15分浸漬後二軸剪断破碎機を用いて破碎し、これを孔径1mmのパンチプレートに有する湿式分級装置にて、比重差によりセパレータ等のプラスチック類を除去し、粒度差により正、負極活物質を分別回収、精製して各活物質原料として再利用する。図は角型電池のものであり、円筒型電池の場合は一部異なるが後述する。

3・1 破碎・選別

冷却条件が電池破碎性に及ぼす効果をFig.5に示す。縦軸には破碎後の積層物残留率を採った。角型電池は破碎性が高く、冷却条件による差は認められない。円筒型は低温ほど破碎性が向上するが、 -196°C でもなお9%程度の積層物が残留する。この未破碎物を再度脆化破碎することにより、積層物の残留を約4%に低減可能である。破碎物は上述のように湿式分級により各活物質等を分別回収するが、円筒型電池は破碎性の悪さを補うため分級に先立ちコンクリートミキサー型の解砕機により5分間解砕する他、分級粗粒からの正極活物質と基板等の鋼屑の分別にも、磁選に替えて、解砕-湿式分級を再度行う。円筒型電池の分級微粒においては、微粒側に希土類すなわち負極活物質の濃縮が認められ、スラリのまま75 μ 振動篩を通し混入正極活物質を分離する。混入する微細な鋼粉も同時に分離できるので改めて除鉄工程は要しない。

3・2 回収正極活物質の精製

回収正極活物質は金属ニッケルの網状構造とニッケル、コバルトの水酸化物よりなり、酸化剤として空気および必要に応じ過酸

Fig.6 Effect of ORP on Ni leaching rate.

Fig.7 Effect of temperature on carbon removal.

Fig.8 Oxidation of rare-earth elements.

化水素を添加した硫酸水溶液で浸出する。混入する負極活物質中のニッケル、希土類、コバルトも同様に浸出され、中和により、希土類を硫酸複塩として沈殿回収した後、同じく混入する銅屑に由来する鉄を更に沈殿除去する。ニッケル浸出率を Ag/AgCl 電極基準の酸化還元電位とともに Fig.6 に示す。酸化還元電位が 0mV 以上で 95% を超える浸出率が得られる。浸出液は、希土類、鉄の分離後、溶媒抽出により更に精製するとともにニッケル、コバルトを分離回収する。抽出剤としては大八化学製 PC-88A をテクリン N20 により $20\text{vol}\%$ に希釈して用いた。精製段は $\text{pH}2.0 \sim 2.5$ (抽出), ~ 1.0 (逆抽出), $\text{O}/\text{A}=1.0$, コバルト分離段は $\text{pH}4.0 \sim 4.5$ (抽出), ~ 1.0 (逆抽出), $\text{O}/\text{A}=2.0$ で行い, pH 調整は H_2SO_4 または NaOH によった。得られたニッケルおよびコバルト水溶液の組成例を Table 1 に示す。正極活物質製造に支障ないものが得られている。

3・3 回収負極活物質の精製

負極に添加される炭素とその化合物は、負極活物質中に残留するとその特性を損なうので、水素によりメタンとして除去する。

Table 1 Composition of Ni and Co solutions.

(Unit : g/l)			
	Ni	Co	Fe
Ni solution	60	0.10	<0.01
Co solution	0.56	4.03	<0.01

Table 2 Recovery rates of related elements.

(Unit : %)			
	Ni	Co	RE
Box type	98.5	95.9	97.7
Cylindrical	98.5	96.2	98.1

回収負極活物質中の残留炭素濃度は Fig.7 のように高温ほど低下し、 900°C では再使用に問題無い水準に低下する。この時混入している正極活物質（水酸化ニッケル等）の還元により生じる H_2O (g) により希土類の酸化を生じる。その温度依存性を Fig.8 に示す。縦軸には反応前後の回収負極活物質中優先的に酸化する La_2O_3 の X 線回折強度比を採った。温度の上昇とともに酸化は進行し各温度で飽和を示すが、 200°C では酸化の進行は認められない。一方、混入正極活物質の還元は、反応速度は低下するが、 200°C でも充分進行する。これに基づき、約 200°C で混入正極活物質を還元後 900°C で脱炭を行った。得られた負極活物質は、混入正極活物質に由来する若干の Ni 増加分についての組成調整を行った後、水素吸蔵特性、充放電特性を調査したが、もとの製品と同等の特性を示し、電池材料として再使用できることが確認された。

3・4 目的金属元素回収率

角型および円筒型電池について、各目的金属元素回収率を Table 2 に示す。各元素とも 95% を超える回収率が得られた。

なお、極基板および円筒型電池の外装に由来するニッケルメッキ鋼板屑はフェロニッケル原料として売却できるのでニッケル回収率に含んでいる。

4. 結 言

ハイブリッド自動車用ニッケル水素電池からの有価金属元素回収技術開発を試み、構成成分の物理特性に着目した選別と不純物制御により、電池材料（ニッケル水素電池用正・負極活物質）原料として再使用可能な形態・特性を有するものが、高い回収率をもって得られることを電池処理能力 $1\text{t}/\text{日}$ の技術実証試験により確認することができた。

経済産業省はじめ関係各位、特に本技術開発を支援するための技術委員会委員としてご指導・ご鞭撻を賜った各位には深甚なる謝意を表する次第である。

References

- 1) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation; Report for Technology Development of Smelting/Recycling Hybrid System (2005), p.297.
- 2) Battery Association of Japan; Homepage.
- 3) S. Yoneda, N. Kiya, Y. Fukao and M. Iwase; JSAE Spring Convention Proceedings No. 39-01, (2001), p.17.