廃リチウムイオン二次電池塩酸浸出液からの 金属の溶媒抽出分離プロセス

新苗 正和^{1*}・鈴木 祐麻¹・中村 友紀¹・井上 祐太¹・芝田 隼次²

Separation Process of Metals from Hydrochloric Acid Leach Liquor of Spent Lithium Ion Batteries by Solvent Extraction

Masakazu NIINAE¹, Tasuma SUZUKI¹, Tomonori NAKAMURA¹,
Yuta INOUE¹ and Junji SHIBATA²

¹Department of Environmental Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan

²Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan

Abstract

The lithium ion secondary batteries (LIBs) contain valuable metallic components and although spent LIBs are not generally classified as dangerous waste, recovery of these metals is necessary from an economic point of view. In this work, separation of main metals such as aluminum, copper, cobalt and lithium contained in spent LIBs has been investigated using a hydrometallurgical treatment based on solvent extraction. The results obtained this study are summarized as follows:

Aluminum could not be selectively separated from copper and cobalt by the precipitation method as hydroxide because the precipitation curves of aluminum and copper were close and cobalt was precipitated due to the coprecipitation with aluminum hydroxide or copper hydroxide. Meanwhile, aluminum could be selectively separated from cobalt and lithium with solvent extraction using PC-88A at pH 2.0–2.5 after the selective extraction of copper with Acorga M5640 at pH 1.0–2.0 while leaving cobalt and lithium in the raffinate. Acorga M5640 was efficient and selective for the extraction of cobalt at pH of approximately 6.0 while leaving lithium in the raffinate. However, the stripping efficiency of Co from organic phase (Acorga M5640) was very low. Therefore, the extractant combination, PC-88A/TOA, was favorable to the separation of Co and Li at pH of approximately 5.0 compared with Acorga M5640. A separation process of aluminum, copper, cobalt and lithium from the spent LIBs using hydrometallurgical treatment based on solvent extraction was proposed.

Key words: Spent lithium ion secondary batteries, Hydrochloric acid leach liquor, Metals, Solvent extraction, Separation process

1. 緒 言

レアメタル資源の重要性が国内外で認識されている現在、資源小国である日本では国内で製品として使用後の廃棄物からレアメタル資源を回収してリサイクルするシステムの構築が強く望まれている。リチウムイオン二次電池は、Ni-Cd 電池や Ni-MH 電池と比べて高い電気化学的機能を有し、パソコンや携帯電話など多くの機器の電池として使用されている。また、近年では地球温暖化

問題から二酸化炭素排出量削減という観点で、電気自動車の普及が促進されており、電気自動車のバッテリーとしてもリチウムイオン二次電池が有力視されている。このようにリチウムイオン二次電池は、現在では二次電池として圧倒的なシェアを占め、また将来的にもその需要が増加すると予測されている。リチウムイオン二次電池の正極材には一般的にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が使用されている。したがって、使用済みリチウムイオン二次電池から正極材に使用されている Co および Li を回収することは天然資源として国内に資源を持たないわが国にとって重要である。正極材としての LiCoO_2 に対して塩酸¹、硫酸²などの鉱酸による浸出が検討されている。しかし、鉱酸により浸出した場合、使用する鉱酸によってその後の液処理による Co と Li の分離効率が変わることが考えられる。鉱酸からの Co と Li の分離回収法

キーワード: 廃リチウムイオン二次電池, 塩酸浸出液, 金属, 溶媒抽出, 分離プロセス

¹ 山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

² 関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科
平成 24 年 2 月 29 日受理

*e-mail: niinae@yamaguchi-u.ac.jp

の一つとして溶媒抽出法が考えられる。これまでに、使用済みリチウムイオン電池のリサイクルを目的に、鉍酸からの Co と Li の分離を目的として溶媒抽出法を適用した研究が報告されている³⁻⁶。しかし、それらの研究は鉍酸からの Co と Li の抽出分離性を評価したもので、電極材に含まれる Cu, Al など他金属との抽出分離性を検討した例は少ない^{4,5}。溶媒抽出法で使用される抽出剤の中でも PC-88A (2-ethylhexyl- phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) は Co と Ni の分離などの抽出剤として利用されており、Co に対して高い抽出性を示す。また、Cu の抽出に対して高い抽出性を示す抽出剤として Acorga M5640 (5-nonylsalicylaldoxime) が知られている。

そこで本研究では、LiCoO₂ が正極の活物質材料として使用されているリチウムイオン二次電池の電極材を塩酸で浸出した場合を想定し、疑似塩酸浸出液に含まれる Al, Cu, Co および Li を含む水溶液から各金属を分離するプロセスを沈殿法と PC-88A および Acorga M5640 を抽出剤とした溶媒抽出法を用いて検討したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 沈殿実験

水相中金属濃度がそれぞれ 2.0×10^{-3} mol/dm³ となるように塩化アルミニウム (AlCl₃・6H₂O), 塩化銅 (CuCl₂・2H₂O), 塩化コバルト (CoCl₂・6H₂O), 塩化リチウム (LiCl) を用いて調整した。また、塩化ナトリウム (NaCl) を 0.2 mol/dm³ になるように加えた。実験にはこれら 4 種類の金属を単成分で調製したものと 4 種類の金属を混合して調製した金属水溶液を使用した。以上実験に使用した試薬はすべてナカライテスク製特級試薬である。

実験操作は、50 cm³ の共栓三角フラスコに金属水溶液を 15 cm³ 入れた後、塩酸と水酸化ナトリウムで水溶液の pH を調節し、298 K 一定に保持した恒温水槽中で振とう幅 25 mm, 振とう速度 160 rpm で 2 時間振とうすることで行った。振とう終了後に水溶液の pH を測定した。その後、孔径 0.2 μm のセルロース混合エステル膜でろ過し、ろ過後液中の金属濃度および初期水溶液中の金属濃度を原子吸光分析装置 (島津製作所製 AA-6200) を用いて定量することで各金属の沈殿率を求めた。

2.2 溶媒抽出実験

実験に使用した有機相は、抽出剤として PC-88A (2-ethylhexyl- phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, 大八化学工業), TOA (tri-n-octylamine, ナカライテスク) および Acorga M5640 (5-nonylsalicylaldoxime, Cytec Industries) を所定濃度になるようにケロシンで希釈して使用した。水相は初期金属濃度が 2.0×10^{-3} mol/dm³ となるように

AlCl₃・6H₂O, CuCl₂・2H₂O, CoCl₂・6H₂O, LiCl を用いて調整した。また、NaCl を 0.2 mol/dm³ になるように加えた。実験にはこれら 4 種類の金属を単成分で調製した金属水溶液を使用した。

抽出操作は、塩酸と水酸化ナトリウムで水相の pH を調節後、水相と有機相をそれぞれ 15 cm³ ずつ 50 cm³ の共栓三角フラスコに入れ、298 K 一定に保持した恒温水槽中で振とう幅 25 mm, 振とう速度 160 rpm で 2 時間振とうすることで平衡化させた。ただし、予備実験より各金属は 2 時間の振とうで十分に抽出平衡に達していることが分かった。振とう終了後に水相 pH を測定し、その後初期水相および平衡水相中の金属濃度を原子吸光分析装置を用いて定量した。

逆抽出用の有機相は、抽出実験と同条件の初期水相を作成し、適宜 pH を調節した後に有機相と水相を各々 100 cm³ ずつ 500 cm³ の分液ロートに入れ、縦型振とう機を用いて室温にて 300 rpm, 2 時間浸とうして調整した。逆抽出操作は、各種濃度の塩酸溶液を水相として、抽出操作とまったく同じ条件、方法で実施した。振とう終了後に水相中の金属濃度を原子吸光分析装置を用いて定量し、初期有機相中の金属濃度と逆抽出液中の金属濃度から逆抽出率を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 沈殿法による各金属の分離性の検討

Dorella ら⁵ は、リチウムイオン二次電池の硫酸一過酸化水素浸出液から Cyanex 272 (di-2,4,4-trimethylpentyl phosphinic acid) を抽出剤として用いて溶媒抽出法により Co を抽出分離するプロセスを提案している。そのプロセスでは、Cyanex 272 が Co と共存する Al に対して高い抽出性を示し、Al の存在が Co の選択的抽出分離の障害になるため、Al を pH 5 付近で水酸化物として沈殿回収するプロセスが提案されている。そこで本研究でも、Al を水酸化物として選択的に沈殿分離することが可能かを検討してみた。Fig. 1 に各金属を単成分で調製した水溶液を用いて沈殿実験を行った場合の各金属の沈殿率と pH の関係を示す。Fig. 1 から分かるように Al と Cu が pH 4.5 以上で水酸化物として沈殿し、Al は pH 5 付近で、Cu は pH 6 付近でほぼ 100% 沈殿することが分かる。このことから、Al の水酸化物生成条件では Cu も水酸化物を生成し、両者の選択的な分離回収は困難であることが分かる。一方、Co と Li は pH 7 以下ではほとんど沈殿しないことが分かる。次に、各金属を混合して調製した水溶液を用いて沈殿実験を実施した場合の各金属の沈殿率と pH の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から分かるように、Co が pH 5 を超えたあたりから沈殿を生成し、pH 7 で約 80% の沈

Fig. 1 Effect of pH on precipitation of Al, Cu, Co and Li from each chloride solutions.

Fig. 2 Effect of pH on precipitation of Al, Cu, Co and Li from chloride solution contained all metals.

殿率を示した。また、Li もわずかであるが沈殿が見られる。これは単成分系実験では見られなかった現象であり、特に Co の沈殿は、Al および Cu の水酸化物沈殿に伴う共沈現象により引き起こされたものと考えられる。したがって、水酸化物を生成させる沈殿法では高い金属の分離性は得られず、しかも Al や Cu と共沈することによりかなりの量の Co および Li も沈殿し、浸出液中の Co および Li を選択的かつ高い効率で浸出液から回収することが困難であることが分かる。

3.2 PC-88A による各金属の抽出性および分離性評価

Fig. 3 に、PC-88A 濃度が 10 vol% の有機相を用いた場合の各金属の抽出率と pH の関係を示す。PC-88A による各金属の抽出性は $\text{Li} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Al}$ の順で高くなっている。しかし、Al と Cu および Cu と Co の抽出曲線是比较的近接しており、特に Cu と Co の抽出曲線が近接していることが分かる。また、Co の抽出率がほぼ 100% となる pH 4.0 以上では Li の一部が同時に抽出され、その結果、Co と Li の分離も困難である。そこで、Al と Cu および Cu と Co の分離性について分離係数 (β) を指標に用いて定量的に評価することにした。PC-88A による m 価の金属イオン M^{m+} の抽出反応は、一般的に次式で示される。

ここで、 $(\text{HR})_2$ は PC-88A の二量体を示す。(1) 式より、抽出剤濃度が十分に高く、金属を抽出した後も抽出剤濃度が変化せず一定と仮定できる場合、金属 M の分配係数 (D_M) を次式で示すことができる。

$$\log D_M = m\text{pH} + \log K_M \quad (2)$$

Fig. 3 Effect of pH on extraction of Al, Cu, Co and Li from chloride solutions with 10 vol% PC-88A.

ここで、 K_M は金属 M の見かけの抽出平衡定数を示す。pH に対して $\log D_M$ をプロットすれば Al の場合は傾き 3、Cu および Co の場合は傾き 2、また、Li の場合は傾き 1 の直線が得られることになる。Fig. 4 に、Al および Cu の抽出に対する $\log D_M$ と pH の関係を例として示す。Al についてはほぼ傾き 3 の直線を、また、Cu についてはほぼ傾き 2 の直線を示すことが分かる。また、Co については傾き 2、Li については傾き 1 の直線が得られることは既に報告した⁶。これらの直線関係を用いて Al の抽出率が 90% を示す pH における Al と Cu の分離係数 ($\beta = D_{\text{Al}}/D_{\text{Cu}}$) および Cu の抽出率が 90% を示す pH における Cu と Co の分離係数 ($\beta = D_{\text{Cu}}/D_{\text{Co}}$) を求めた。得られた分離係数

Fig. 4 Relationships between $\log D$ and pH on extraction of Al and Cu from chloride solutions with 10 vol% PC-88A.

Table 1 Separation factor for extraction of Al/Cu and Cu/Co from 10 vol% PC-88A

	pH	Separation factor (β)
Al/Cu	2.25	384
Cu/Co	3.54	7.14
Co/Li ⁶	3.97	846

の値を Table 1 に示す。Table 1 には、前報で示した Co の抽出率が 90% を示す pH における Co と Li の分離係数 ($\beta = D_{Co}/D_{Li}$)⁶ も併せて示す。Table 1 から分かるように、PC-88A による Al と Cu の分離性は pH 2.25 で分離係数 (β) の値が 384 と比較的高いが、Cu と Co の場合は pH 3.54 で分離係数 (β) の値は 7.14 と小さく、効率的に Cu と Co を分離して回収することは困難であることが分かる。

次に、PC-88A 濃度を 10 vol% 一定とし、さらにこれに TOA 濃度が 5 vol% になるように混合した有機相を用いて各金属間の分離性の向上を検討した。Fig. 5 に各金属の抽出率と pH の関係を示す。Fig. 3 および Fig. 5 から分かるように、TOA を混合することで各金属の抽出率が低下し抽出曲線が高 pH 側にシフトし、TOA の添加による抽出妨害が引き起こされていることが分かる。抽出妨害の程度を各金属に対して TOA を添加した場合と添加しない場合の抽出率 50% を示す pH (半抽出 $pH_{0.5}$) の値の差 ($\Delta pH_{0.5}$) で示すと、Al は 1.08, Cu は 0.86, Co は 1.13 および Li は 1.42 という値を示した。したがって、TOA の添加による抽出妨害の程度は $Cu < Al < Co < Li$ の順で強く表れることが分かった。このことから Al と Cu の分離を考えた場合、Al は Cu よりも強く TOA による抽出妨害を受けるため、Al と Cu の抽出曲線がより接近し、

Fig. 5 Effect of pH on extraction of Al, Cu, Co and Li from chloride solutions with 10 vol% PC-88A/5 vol% TOA.

Fig. 6 Relationships between $\log D$ and pH on extraction of Al and Cu from chloride solutions with 10 vol% PC-88A/5 vol% TOA.

Al と Cu の分離性が低下することが分かる。PC-88A と TOA の混合抽出剤を用いた場合においても $\log D_M$ を pH に対してプロットすると、Al に対しては傾き 3, Cu に対しては傾き 2 の直線関係が得られた。その結果を Fig. 6 に示す。先の PC-88A 単独系の場合と同様にスローブ解析を利用して Al の抽出率が 90% を示す pH における Al と Cu の分離係数 ($\beta = D_{Al}/D_{Cu}$) および Cu の抽出率が 90% を示す pH における Cu と Co の分離係数 ($\beta = D_{Cu}/D_{Co}$) を求めた。得られた分離係数の値を Table 2 に示す。Table 2 には、Co の抽出率が 90% を示す pH における Co と Li の分離係数 ($\beta = D_{Co}/D_{Li}$)⁶ も併せて示す。Al と Cu の分離係

Table 2 Separation factor for extractions of Al/Cu, Cu/Co and Co/Li from 10 vol% PC-88A + 5 vol% TOA

	pH	Separation factor (β)
Al/Cu	3.32	149
Cu/Co	4.41	24.2
Co/Li ⁶	5.10	1620

Fig. 7 Effect of pH on extraction of Al, Cu, Co and Li from chloride solutions with 10 vol% Acorga M5640.

数 (β) は 384 から 149 に減少し、分離性が大きく悪化することが分かった。一方、Cu と Co の分離係数 (β) は 7.14 から 24.2 と僅かであるが分離性が改善されている。また、Co と Li の分離性に関しては TOA を混合することで分離係数 (β) が 846 から 1620 と大きく向上し、TOA の添加により分離性を改善できることが分かっている⁶。

3.3 Acorga M5640 による各金属の抽出性および分離性評価

Fig. 7 に 10 vol% Acorga M5640 による各金属の抽出率と pH の関係を示す。Acorga M5640 は Cu に対して非常に高い抽出性を示し、pH 1.0 以上で Cu の抽出率がほぼ 100% を示すことが分かる。Co は Cu の抽出性と比較す

ると劣るものの pH 5.0 以上で高い抽出率を示した。一方、Al と Li は pH 1.0 ～ 7.0 の範囲では全く抽出されなかった。これらの結果から、pH 1.0 ～ 3.0 の酸性領域で Acorga M5640 を用いることにより Cu を他の金属と選択的に分離できることが分かる。また、Cu を分離した後に弱酸性領域で Acorga M5640 を用いることにより、Co を選択的に Al と Li から分離して回収できることが分かる。しかし、hydroxyoxime 系抽出剤である Acorga M5640 には幾つかの問題が指摘されており、その主なものは有機相に抽出された 2 価の Co が 3 価に酸化される結果、逆抽出が困難になるというものである^{7,8}。10 vol% Acorga M5640 を用いて抽出平衡 pH 6.11 で Co を抽出した有機相を用いて、0.1 ～ 1.0 mol/dm³ の塩酸溶液で抽出直後の有機相に対して Co の逆抽出を検討した結果、逆抽出率は 0.1 mol/dm³ で 6.58%、0.5 mol/dm³ で 6.74%、また 1.0 mol/dm³ でも 6.81% とほとんど逆抽出できないことが分かった。また、Co の抽出から 72 時間経過した有機相に対して逆抽出を検討した結果、逆抽出性がさらに悪化し、1.0 mol/dm³ の塩酸溶液を用いた場合でも逆抽出率は 0.61% とほとんど逆抽出されないことが分かった。これは、有機相中の 2 価の Co の酸化がさらに進行したものと考えられる。

Co と Li の分離という観点から見ると、Acorga M5640 は PC-88A と TOA の混合抽出剤よりも Co と Li の分離性は非常に優れているが、Co の逆抽出性の低さを考慮するとその使用には問題があり、PC-88A と TOA の混合抽出剤を用いる方が好ましいと言える。Table 3 に、10 vol% Acorga M5640 からの Cu、10 vol% PC-88A からの Al および 10 vol% PC-88A と 5 vol% TOA の混合抽出剤からの Co の塩酸溶液による逆抽出実験結果をまとめて示す。Table 3 から分かるように、Cu、Al および Co は塩酸溶液を用いて容易に逆抽出できることが分かる。

3.4 Al, Cu, Co および Li の溶媒抽出分離プロセスフロー

これまでの検討から Al、Cu、Co および Li を含む塩酸浸出液から各金属を分離するプロセスが提案できる。Fig. 8 に提案する溶媒抽出分離プロセスのフローを示す。まず、pH 1.0 ～ 2.0 の酸性領域において Acorga M5640 を用いることで Cu を選択的に有機相に抽出する。次に Al、

Table 3 Stripping rate of Cu, Al and Co with hydrochloric acid solutions

Element	Extractant	Extraction pH	HCl (mol/dm ³)	Stripping (%)
Cu	10 vol% Acorga M5640	1.83	1.0	71.0
			2.0	91.7
			3.0	94.8
Al	10 vol% PC-88A	2.70	0.1	7.20
			0.5	96.0
			1.0	96.9
Co	10 vol% PC-88A + 5 vol% TOA	5.52	0.1	93.4

Fig. 8 Separation flow of Al, Cu, Co and Li from hydrochloric acid leach liquor of LIBs with hydrometallurgical treatment based on solvent extraction.

Co, Liを含む抽残液から PC-88A を用いて pH 2.0 ~ 2.5 で Al を選択的に有機相に抽出し、その後、PC-88A と TOA の混合抽出剤を用いることにより Co と Li が残存する抽残液から Co を選択的に有機相に抽出することで Al, Cu, Co および Li の選択的分離が可能となる。

4. 結 言

Al, Cu, Co および Li を含む水溶液から各金属を分離するプロセスについて水酸化物沈殿法と溶媒抽出法を用いて検討した。その結果、水酸化物沈殿法では Al と Cu がほぼ同じ pH 領域で沈殿し分離が困難なこと、また、Al と Cu の沈殿により Co および Li の一部が共沈すること

から各金属の相互分離が困難であることが分かった。一方、抽出剤として Acorga M5640, PC-88A および PC-88A と TOA の混合抽出剤を用いた溶媒抽出法を適用することで、これら 4 種の金属の相互分離を達成できるプロセスを提案できた。

謝 辞

本研究の一部は、平成 22 年度新井科学技術振興財団および平成 23 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金 (K2312) の補助を受けて実施したことを明記する。また、大八化学工業と Cytec Industries にはそれぞれ PC-88A と Acorga M5640 の提供を受けた。ここに記して感謝の意を表します。

References

1. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati: J. Power Sources, **92**, pp. 65–69 (2001)
2. D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur: J. Power Sources, **159**, pp. 1510–1518 (2006)
3. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue: Hydrometallurgy, **47**, pp. 259–271 (1998)
4. J. Nan, D. Han, X. Zuo: J. Power Sources, **152**, pp. 278–284 (2005)
5. G. Dorella and M.B. Mansur: J. Power Sources, **170**, pp. 210–215 (2007)
6. M. Niinae, T. Suzuki, T. Nakamura, J. Shibata: Resources Processing, **57**, pp. 141–145 (2010)
7. J. Szymanowski: *Hydroximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press (Boca Raton), p. 281 (1993)
8. K.C. Sole and P.M. Cole: *Ion Exchange and Solvent Extraction*, **15**, Ed. by Y. Marcus and A.K. Sengupta, Marcel Dekker (New York), p. 154 (2001)