メカノケミカル処理による $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ からの 有価物の室温下酸抽出

Room Temperature Acid Extraction of Valuable Substances from $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ Scrap by a Mechanochemical Treatment

張 其 武*, 盧 金 鳳*, 齋 藤 文 良*,

Qiwu ZHANG, Jinfeng LU, Fumio SAITO,

永 田 長 寿**, 伊 藤 有 一**

Chochu NAGATA, Yuichi ITOH

Room temperature extraction of valuable substances from $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ scrap containing PVDF (poly vinyliden fluoride) has been carried out by using 1N HNO_3 solution, after a mechanochemical (MC) treatment by a planetary mill with and without addition of Al_2O_3 powder. Crystalline $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ in the scrap was pulverized and became amorphous by the MC treatment for 60 and 240 minutes, respectively, with and without Al_2O_3 powder. This suggests that the addition of Al_2O_3 is very effective for the MC treatment. Accordingly, Co as well as Ni and Li were extracted with a high yield of over 90% from the amorphous scrap sample. About 1% of fluorine in the PVDF was dissolved into the filtrate when the Al_2O_3 powder was added to the scrap during the MC treatment, while no fluorine was detected in the filtrate obtained from the ground scrap sample without Al_2O_3 powder.

Key Words : Lithium Cobalt Oxide, Extraction, Mechanochemistry, Dry Grinding, Structural Change

1. はじめに

LiCoO_2 は、小型、高性能なリチウムイオン2次電池の活物質として近年急速にその需要が増大している^{1~3)}。この2次電池は、活物質が正極ではアルミ箔表面にバインダー（結着剤）とともに薄く塗布され、負極材としての銅箔との電極面積を広く取る目的で両者が互層状に巻き込まれた構造になっている。バインダーには、電解液として極性の大きなカーボネート系有機溶媒が使われているため、基本的にはこれに耐える化学的特性（耐腐食性）が要求され、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等が用いられている。リチウムイオン2次電池の生産工程では、大量の陽極端材（以

下、単に“スクラップ”と称する）が発生するが、同スクラップに含まれる高価で希少資源であるコバルト（Co）の経済的で有効な回収法の開発に関心が寄せられている。リチウムイオン2次電池スクラップからのCoの回収法については、当初、加熱還元法が提案されたが、バインダーの熱分解でフッ素ガスが発生し、装置の腐食、環境負荷の問題が生じたため、現在では、酸を用いる湿式処理法が主流となっている。しかしながら、この方法では、酸の濃度を高くすることの他に、浸出時に80℃程度の加熱が必要であり⁴⁾、また、収率も80%程度までしか向上せず、代替法の開発が強く望まれている。

筆者らの研究グループでは、各種の産業副産物やスクラップに対して乾式メカノケミカル（MC）処理を施し、機械的活性を増大させて、その後室温下で酸浸出し、含有する有価物を室温下で容易に効率よく分離・処理する新しい未利用資源処理法を開発してきた^{5~7)}。これらの処理法における有価物浸出率の増大は、(1) 出発物質の結晶構造変化が貢献する場合と、(2) 共存物とのMC反応によって可溶性物質が生成することによる場合の二通りがあるが、いずれの場合

1998年12月18日受付

* 東北大学素材工学研究所

(〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目1番1号)

TEL 022-217-5135

Institute for Advanced Materials Processing,

Tohoku University,

(2-1-1, Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

** 同和鉱業㈱

(〒367-0002 埼玉県本庄市仁手1781) TEL 0495-22-6706

Dowa Mining Co. Ltd.

(1781 Nite, Honjyo-shi, Saitama 367-0002)

Fig.1 Experimental Procedure

も、出発原料に対する MC 処理が、極めて有効である。そこで、ここで対象とするスクラップに対して、上記 (1) の手法を適用し、出発物質の結晶を無定形化して Co を可溶化させて回収する場合の MC 処理の効果を検討した。その結果、Co が室温下での酸浸出によって効率よく回収できることが判明したので、その概要を報告する。

2. 試料と実験方法

実験のフローチャートを Fig. 1 に示す。実験に用いたリチウムイオン 2 次電池活物質試料は、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 粉末であり、これにバインダー（ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を混合してモデルスクラップ（以下、単に“スクラップ”と称する）試料を調製したが、両物質の混合重量割合は、実際に用いられている電池材料の組成に合わせて、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$: PVDF = 1 : 0.02 とした。スクラップ試料は粉末状態であり、その平均粒径は、約 $20\mu\text{m}$ である。実験では、スクラップ試料単独と、スクラップ試料にアルミナ (Al_2O_3) 粉末（平均粒径： $31.5\mu\text{m}$ ）を重量比で、スクラップ試料：アルミナ粉末試料 = 2 : 8 になるように混合した試料（以下には、単に“混合試料”と称する）も準備した。ここで、添加したアルミナ試料には、MC 処理過程においてスクラップ試料の結晶構造を積極的に破壊させる役割を期待した。

スクラップ試料ならびに混合試料の MC 処理には遊星ミル (Fritsch, Pulverisette-7) を用いた。同ミルは、2 個のポット（ジルコニア製、容量：50ml）が水平に時計回り方向に回転する円盤上で、回転半径

Fig. 2 Change in mean particle size (D_{50}) of the ground samples with grinding time.

70mm の位置に配置され、それ自身も反時計方向に同一回転速度で回転できるようになっている。1 個のミル内には空气中雰囲気下で、粉体試料 4g とジルコニア製ボール（直径：15mm、個数：7）を装填し、ミル回転速度 700rpm 一定で、最長 4 時間までの MC 処理を行った。所定時間処理した試料はポットから全量回収し、レーザー回折散乱法による粒度分布測定を行うと共に、粉末 X 線回折法によりその構成相並びに結晶性を評価した。

一方、MC 処理後の粉体 0.5g を採取し、1N の硝酸 (50ml) に懸濁して室温下で浸出実験を行った。浸出実験ではマグネチックスターラにより 1 時間攪拌した後、懸濁液をろ紙 (No. 5C) によりろ過分離し、ろ液中の溶存元素、Ni, Co, Li の濃度を ICP により分析した。一方、フッ素 (F) の濃度はイオンクロマトグラフィー (IC) により分析した。

3. 実験結果と考察

3.1 メカノケミカル処理

Fig. 2 には、スクラップ試料ならびに混合試料に対する、メカノケミカル (MC) 処理による平均粒径 D_{50} の経時変化を示す。スクラップ試料の場合は、その平均粒径が処理 15 分で約 $3.9\mu\text{m}$ 、60 分では $0.7\mu\text{m}$ となり、その値は 2 時間処理まではほぼ維持され、その後は増加する傾向にある。粒径の増加は、粉碎によって機械的活性が増大し、生成した微粉末が凝集したためである。これに対して、混合試料の場合は、アルミナ粉末が混合されていることから出発試料の平均粒径が異なり、したがって MC 処理 15 分で平均粒径は約 $1.8\mu\text{m}$ となり、その後は減少し、1 時間でスクラップ試料のそれとほぼ同じ値（約 $0.7\mu\text{m}$ ）となってい

Fig. 3 XRD patterns of the samples ground for different times

Fig. 4 XRD patterns of the samples ground with Al_2O_3

る。これは、おそらく、 $0.7\mu\text{m}$ 程度の粒径が本実験条件下での粉砕限界値ではないかと考えられる。しかしながら、混合試料の場合は、長時間処理においても粒径の増大（凝集）は認められない。これは、アルミナ粉末がスクラップ試料の凝集を抑制する働きをしたためと考えられる。

Fig. 3 には、MC 処理時間によるスクラップ試料の、X線回折パターンを示す。同図より、処理時間の延長と共にスクラップ試料を構成する $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ の回折ピーク強度が減少し、 $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ の結晶は処

Fig. 5 Yield of Li, Ni and Co extracted from the sample ground for different times

理 4 時間ではほぼ無定形化していることがわかる。また、4 時間処理産物のパターンでは NiO の回折ピークが観察される。これは、スクラップ試料 $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ は LiCoO_2 ほど安定ではない³⁾、また、MC 処理によってスクラップ試料は無定形化すると共に一部分解して安定な NiO が生成したのと考えられる。Fig. 4 には、MC 処理時間による混合試料（スクラップ試料 + アルミナ粉末）の X 線回折パターンを示す。同図より、混合試料中の $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ の回折強度は、処理 30 分でほぼ消失し、それ以降ではアルミナの回折パターンのみが観察できる。先に示した Fig. 3 と比較すると、アルミナ粉末が $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ の結晶を効果的に破壊させる働きをしているものと推察される。このようなアルミナ粉末の作用については、ITO スクラップにおいても認められており⁸⁾、アルミナ粉末が本スクラップの $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ に対しても同様に作用したのと考えている。これによって、後述するスクラップからの Co の酸浸出工程においても、アルミナ粉末を共存させて MC 処理することによる効果が期待された。

3. 2 有価物の非加熱硝酸浸出

Fig. 5 には、MC 処理時間によるスクラップ試料の室温下での硝酸浸出における Co, Ni, Li の浸出率の変化を示す。同図より、Li は、MC 処理によって急激に浸出率が向上し、15 分処理で約 90 % となり、30 分ではほぼ 100 % となる。これに対して、Co, Ni の場合は、MC 処理 15 分で 42 % となり、以後は処理時間の増大と共に増加し、4 時間処理でようやく 100 % に達する。一方、混合試料に対する MC 処理時間によるスクラップ含有金属の浸出率の変化を Fig. 6 に示す。同図を Fig. 5 の結果と比較すると、Li の浸出

Fig. 6 Yield of Li, Ni and Co extracted from the sample ground with Al_2O_3 for different times

Fig. 7 Changes in fluorine yield and concentration with grinding time

結果はほぼ同様あるいは若干良好となるが、Co, Niでは、混合試料の方が短時間のMC処理で浸出率が急激に大となり、処理40分でNiはほぼ100%、Coでも90%以上の浸出率となっている。しかしながら、それ以降のMC処理では、Ni, Coの浸出率は徐々に低下しており、長時間の処理は、必ずしも効果的でないことがわかった。長時間処理によるCo, Ni浸出率の低下の理由は、MC処理過程で、難溶解物質が合成された可能性が考えられるが、この点についての明確な証拠は、現段階では見いだせておらず、この点は今後の課題である。

Fig. 7には、混合試料に対するMC処理による硝酸浸出後のろ液中でのフッ素濃度、ならびにバインダー基準のフッ素の酸浸出率の変化を示す。同図より、

MC処理15分程度ではフッ素はほとんど浸出されないが、その後は、処理時間の増大と共にフッ素濃度ならびに収率が大きくなり、2時間処理以降でほぼ一定値(濃度:約23ppm, 収率:1.3%)に達する。図には示さないが、スクラップ試料に対するMC処理後の酸浸出ではフッ素は検出されないことから判断して、混合試料に対するMC処理工程では、アルミナ粉体は $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ の結晶を破壊させるのみならずバインダーの結合をも切断させる作用を持っていることがわかった。

以上、スクラップ構成物質の $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ は乾式MC処理によって無定形となり、その後の酸浸出によってCoのみならずNi, Liが室温下で浸出できることがわかった。また、スクラップのMC処理において、アルミナ粉末を共存させると $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ の結晶構造が簡単に無定形化し、短時間のMC処理で含有する金属を効果的に浸出させることが可能であることが明らかとなった。

4. 結 言

リチウムイオン2次電池正極材中の、バインダーを含む活物質($\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$)スクラップ試料(Al箔を取り除いた粉末状物質)から、室温下でCoを効率良く硝酸によって抽出させるため、前処理工程としてスクラップ試料に対する乾式MC処理効果を検討した。その結果、次の結論を得た。

- (1) スクラップにおける活物質の $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ は、MC処理によって無定形となり、その後の硝酸浸出によってCoのみならずNi, Liが室温下で浸出できる。また、スクラップMC処理において、アルミナ粉末を共存させると $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ の結晶構造がより容易に無定形化し、短時間のMC処理で含有する金属を効果的に浸出可能であった。
- (2) MC処理したスクラップ試料の硝酸浸出においては、フッ素は検出されないが、同一処理した混合試料の場合はフッ素(収率約1%)が検出される。これは、アルミナ粉末が活物質のみならずバインダーの結合をも切断する作用を有したものと推察される。

[謝辞] スクラップ試料は同和鉱業(株)電子材料研究所より提供された。また、アルミナ粉末試料は住友化学工業(株)基礎化学品研究所より提供された。ここに記して謝意を表する。

References

- 1) Nishi, N., K. Kakuda, J. Seto, K. Ozawa, S. Ooishi and M. Yokokawa : "Development and Pratical Use of Lithium-ion Secondary Batteries", *Denki-kagaku*, No. 7, 578-581 (1994)
- 2) Aisaka, T., M. Nishi and T. Kawase : "Key Technology Denchi", Maruzen, 45-93 (1996)
- 3) Yonezawa, M. : "Progress and Problems on the Cathode Materials for Rechargeable Li-ion Batteries", *Seramikkusu*, **33**, 752-755 (1998)
- 4) Zhang, P., T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki and K. Inoue : "Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-ion Secondary Batteries", *Hydrometallurgy*, **47**, 259-271 (1998)
- 5) Sanchez, Cruz, E., F. Saito and H. Horita : "Enhancement of Magnesium and Nickel Extraction from Garnierite by Mechanochemical Treatment", *Shigen-to-Sozai*, **113**, 35-38 (1997)
- 6) Zhang, Q., K. Sugiyama and F. Saito : "Enchancement of Acid Extraction of Magnesium and Silicon from Serpentine by Mechanochemical Treatment", *Hydrometallurgy*, **45**, 323-331 (1997)
- 7) Zhang, Q. and F. Saito : "Non-thermal Extraction of Rare Earth Elements from Fluorescent Powder by Means of Its Mechanochemical Treatment", *Shigen-to-Sozai*, **114**, 253-257 (1998)
- 8) Zhang, Q., F. Saito, C. Nagata and Y. Itoh : "Non-thermal Acid Extraction of Indium from ITO Scrap by a Mechanochemical Treatment", *Shigen-to-Sozai* **115**, 185-188 (1999)