

リチウムイオン電池のリサイクル

執行役員金属調査部副部長 日野 順三

1. はじめに

近年の情報産業の急速な発展によって、パソコンや携帯電話などのモバイル型の電子機器が普及し、小型の高性能二次電池が必要不可欠になっている。そのため、従来の鉛蓄電池に代わって、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル水素電池などの各種の小型二次電池が開発されてきたが、特にリチウムイオン二次電池は充放電特性に優れ、軽量で大容量化に適している。そのため、特殊な用途を除いて、リチウムイオン二次電池が広く利用されるようになってきている。また、地球温暖化対策として二酸化炭素の排出量削減が社会問題となっているが、その対策の一つとしてハイブリッド車や電気自動車などが期待されている。これらの電動自動車用の大容量の二次電池としても、リチウムイオン二次電池が導入されており、数年内にその需要が急増するものと期待されている。

リチウムイオン二次電池には多くの種類があり、パソコンや携帯電話用の小型電池には、コバルト酸リチウム正極材が使用されている。コバルトは価格が高い金属であることから、小型電池のリサイクルは既に行われている。しかし、今後の需要の急増が期待されている大型の自動車用のリチウムイオン二次電池の正極材には、コバルト系ではなく、ニッケル系、マンガン系及びこれらの複合正極材が導入される可能性が高く、リサイクルシステムの構築が今後の課題となっている。

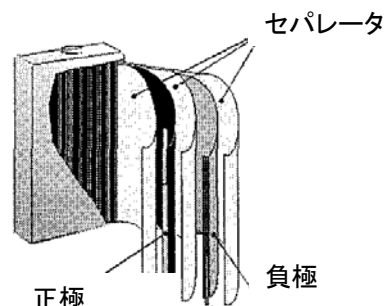
2. リチウムイオン二次電池の構造と種類

リチウムイオン二次電池は小型で大容量の電力を供給できる上に、充放電においてメモリー効果がないという優れた二次電池で、モバイル機器の二次電池として用途が急速に拡大している。リチウムイオン電池の特性を表1に、構造を図1にそれぞれ示す。正極、セパレータ及び負極が層状に積み重ねられて、アルミニウム、鉄、ラミネートフィルムなどの筐体中に収められている。形状には円筒型、角型などがある。

正極材にはコバルト系、ニッケル系、マンガン系などがあり、アルミニウム箔などに塗布して電極板を構成している。自動車用の正極材としては、コバルト、ニッケル、マンガンをも性能目標に応じて混合した複合正極材も開発されてきている。その他、磷酸鉄系や有機系の正極材などの新しいタイプのリチウムイオン二次電池の開発も活発に行われている。しかし、リサイクルの観点から魅力がないことから、ここではコバルト系、ニッケル系、マンガン系及び複合正極材のリチウムイオン二次電池のリサイクルについて解説する。

表1. 二次電池の放充電特性の比較

二次電池の種類	容量 Ah	電圧 V	エネルギー密度	
			Wh/L	Wh/kg
リチウムイオン	2.4	3.7	520	200
ニッケル・カドミウム	5	1.2	110	40
ニッケル・水素	9	1.2	200	60
鉛蓄電池	32	12.0	80	40



出典：「リチウムイオン電池技術」2010年6月サイエンス&テクノロジー株式会社発行

図1. リチウムイオン二次電池の構造例

3. 電池に使用されるレアメタル資源

リチウムイオン二次電池の正極材に使用されているレアメタルであるコバルト、ニッケル、マンガン及びリチウムは、今後の電池需要の増加に伴って価格の上昇や供給不足が予想される。国内鉱山は既に枯渇していることから、海外のレアメタル資源の動向が国内産業やリサイクル業界に与える影響は大きく、安価なレアメタル資源の確保が事業活動の最優先課題ともなっている。表2にレアメタルの資源生産量の上位5ヶ国、図2に近年の価格推移を示す。ニッケルは用途の主体がステンレス鋼であり、電池需要の影響は小さいが、コバルトやリチウムは電池の用途が主体となっていること、及びそれぞれコンゴ、チリで資源の生産比率が高いため、電池需要が急増した場合には供給不安や価格の高騰が予想される。また、マンガンは特殊鋼用の用途が主体であるが、特殊鋼の需要も増加しており、電池用の高品質マンガンは既に不足傾向にある。

表2. 資源生産量上位5ヶ国

レアメタル	生産量(t)	資源生産 上位5ヶ国 (%)									
		ロシア	カナダ	インドネシア	豪州	ニューカドニア	コンゴ	豪州	ロシア	カナダ	ザンビア
ニッケル	1,430,000	18.6%	12.7%	13.2%	11.7%	7.5%	40.3%	10.2%	10.0%	8.1%	4.0%
コバルト	62,000	21.4%	20.0%	15.7%	11.4%	9.3%	41.1%	24.4%	12.2%	12.8%	2.7%
マンガン	14,000										
リチウム	18,000										

出典: Salazar K. et al., U.S. Geological Survey, Mineral commodity Summaries, January (2010)

4. 小型リチウムイオン電池のリサイクル

携帯電話やパソコンなどの小型リチウムイオン二次電池は、金属コバルトの価格が高いこともあって、国内では有価物として取引されており、リチウムイオン電池のコバルトに限ってリサイクルが進んでいる。現状の小型リチウムイオン二次電池のリサイクルプロセス例を図3に示す。既存の廃電池を焼却処理により機能破壊した後、破碎・選別を実施する。その際、廃電池には電力が残留しているものもあり、機能破壊前の保管や取扱い時には注意を要する。その後、破碎物から磁力選別、篩別¹により、コバルト滓を回収する。現状、回収したコバルト滓類の多くはUMICORE社、XSTRATA社、韓国、中国などの海外の精製会社に輸出して地金化されており、国内で精製されるコバルトは少ない。

UMICORE 社では二次電池のリサイクルための実証化テストプラントをスウェーデンのHOFORS 工場に設置して技術開発に取り組んでおり、2011 年度に商業プラントの建設を発表した。

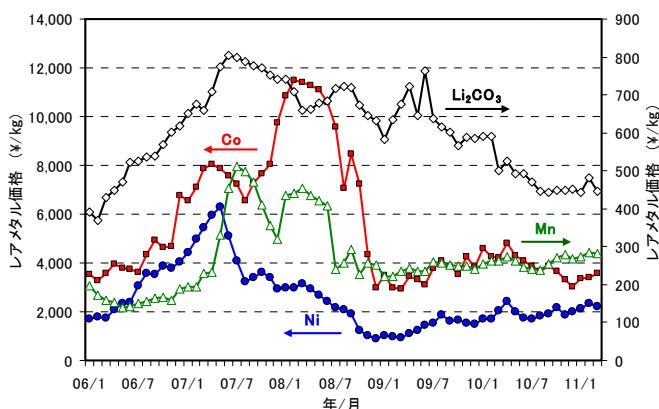
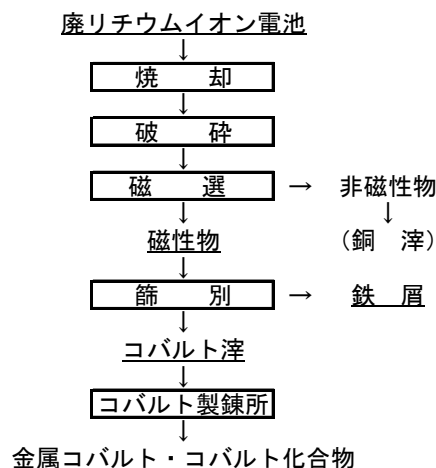


図2. レアメタル価格の推移



¹ 篩別：ふるいで粒子を別けること

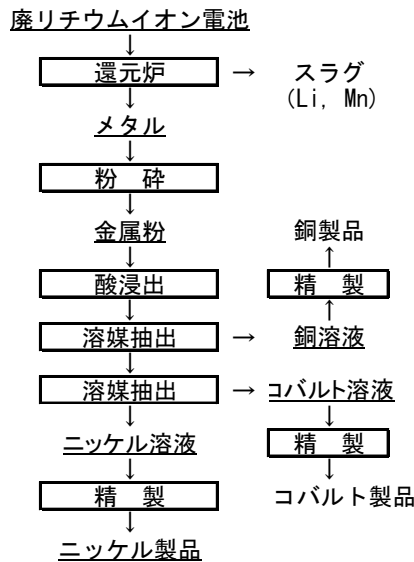


図4. UMICORE 社の廃電池リサイクルプロセス

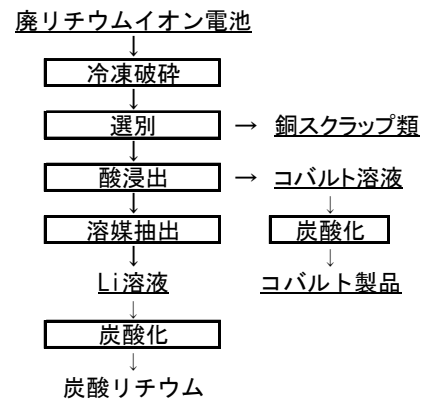


図5. TOXCO 社の廃電池リサイクルプロセス

そのリサイクルプロセスを図4に示す。まず、廃電池を還元炉で溶解し、コバルトなどの有価金属をメタルに濃縮する。メタルは粉碎した後、酸によって溶解（酸浸出）し、湿式精製工程でレアメタルを化学薬品などに回収する。本プロセスで回収可能な金属はニッケル及びコバルトで、マンガンとリチウムは熔融時にスラグに移行するため回収できない。

5. 大型リチウムイオン電池のリサイクル

近い将来、需要の急増が期待される電動自動車用のリチウムイオン二次電池には、複合正極材が使用される可能性が高く、コバルトだけではなく、ニッケルおよびマンガンがリチウム酸塩の形で添加されているため、新たなリサイクルプロセスの開発が必要となっている。これらのレアメタルを効率的にリサイクルするためには、粉碎・選別、濃縮・分離及び精製技術が重要であり、電池の構成に応じた最適なプロセスを確立する必要がある。各種のプロセスが提案されてはいるが、商業規模にリサイクルしている企業はまだない。

特に、各種のリチウムイオン廃電池に含まれるリチウム量は莫大であり、貴重な都市鉱山資源である。そのためリチウムのリサイクルには、多くの研究者が関心を持ち、世界各地の大学や研究所でプロセス開発に取り組んでいる。最近 TOXCO 社において廃リチウムイオン電池などからコバルトと炭酸リチウムを回収するプラントが建設され、小規模な操業を開始したとの発表があった。TOXCO 社のプロセスを図5に示す。本プロセスは廃電池を液体窒素によって冷凍して、破碎する方法に特徴がある。破碎された廃電池を酸浸出した後、ソーダ灰により炭酸リチウムを生成させ、分離・回収している。この TOXCO 社のプロセスは冷凍破碎などの特殊な破碎プロセスを採用していることから、コストの面では課題も残るが、破碎技術面では非常に興味深い。今後、需要の増加が見込まれる複合正極材のリチウムイオン二次電池の場合には、多種類のレアメタル成分を含有している。これらの金属価格は炭酸リチウムよりも高いことから、レアメタルの効率的な製品化が商業化課題であるが、炭酸リチウム価格の上昇時には有効なリサイクルプロセスの一つとなろう。

また、一般に清浄なマンガンスクラップ、滓類については、合金鋼原料、鉄鋼添加剤としてリサイクルされており、純金属には製錬されていない。この原因はマンガンの地金価格が安く、マンガン製錬所が中国、南アフリカなどに限定されているためである。

JXグループでは、経済産業省から技術開発事業の委託を受けて大規模な実証化試験プラントを建

設し、2010年度より、電動自動車用の廃複合正極材などよりレアメタルのリサイクル技術開発のための実証化試験を実施している。そのプロセスを図6に示す。廃電池は既存の小型電池のリサイクルと同様に、先ず焼却により機能破壊を実施し、破砕、分別工程を経て、正極材を含む粉状物を回収する。粉状の廃正極材は正極材と負極材の混合物で、破砕時に粉状となったアルミニウム箔、銅箔、樹脂膜及び筐体が混入している。この廃正極材を原料としてレアメタルを回収する。

廃正極材中にアルミニウムが混入していると、酸浸出時に高粘度の溶液となることから、先ず廃正極材をアルカリ溶液で浸出し、アルミニウムのみを溶解して、ろ過・分離する。そのろ過ケーキを硫酸で浸出して、コバルト、ニッケル、マンガン、リチウム及び銅を浸出する。浸出液にはレアメタルと銅が含まれていることから、銅を硫化物としてろ過分離した後、溶液のpHを調整して溶媒抽出することにより、マンガン、コバルト、ニッケルの順に抽出し、それぞれ単独のイオンのみの酸溶液とする。リチウムは溶媒抽出後の酸溶液中に残留することから、ソーダ灰を添加することにより、炭酸リチウムとして分離回収する。溶媒抽出されたマンガン溶液、コバルト溶液及びニッケル溶液はそれぞれ浄液工程で不純物成分を分離・精製した後、電解採取によって金属状のレアメタルを回収する。

実証化試験においては、商業規模の連続試験によってプロセスの経済性を見極め、レアメタルを効率的に回収する上での操業上の技術課題を究明し、事業化に向けた技術確立を図っている。また、回収したレアメタルを再び電池原料として資源循環するためには、高品質のレアメタル製品を回収する必要があることから、レアメタルの精製も技術課題となっている。

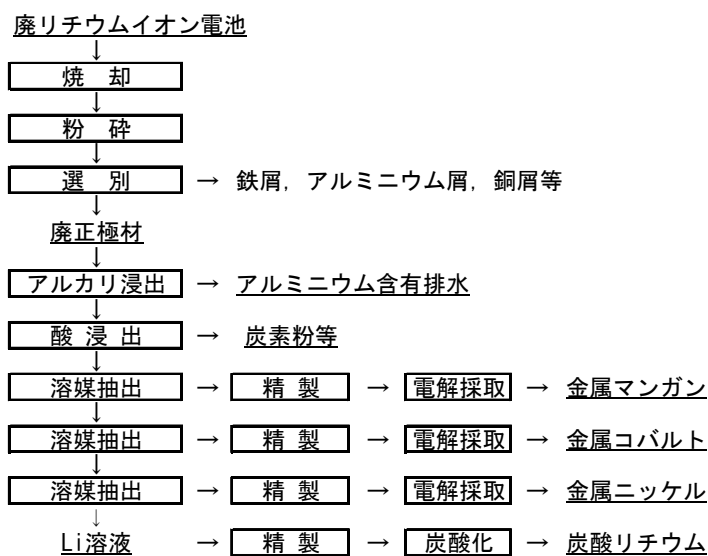


図6. 自動車用廃電池リサイクルプロセス

5 今後の課題

日本国内には唯一の金鉱山²を除いて、金属鉱山は既に無く、レアメタル資源は枯渇している。リチウムイオン電池の生産に必要なレアメタル原料は、全量資源国からの輸入に頼っているのが現状である。しかし、国内で消費・蓄積されたリチウムイオン電池に含有されるレアメタルを都市鉱山と位置付け、資源として回収することを想定すると、日本は無尽蔵なレアメタル資源を保有しているとも云える。今後の資源循環型社会システムの構築には、国や地方自治体、電池関連産業及びリサイクル事業者が協力して、より高度な廃電池のリサイクル技術の確立と効率的なレアメタルのリサイクルシステムの構築に努める必要があろう。

² 鹿児島県菱刈鉱山（住友金属鉱山所有）