

環境研究総合推進費補助金
循環型社会形成推進研究事業
総合研究報告書

「リチウムイオン電池の高度リサイクル技術の開発」
に関する研究
(3K152013)

平成 27 年度～平成 28 年度

Sophisticated Recycling System for Lithium-ion Battery

平成 29 年 5 月

本田技研工業株式会社 阿部 知和

「リチウムイオン電池の高度リサイクル技術の開発」
に関する研究
(3K152013)

I．成果の概要	．．．．． i
1．はじめに（研究背景等）	
2．研究目的	
3．研究方法	
4．結果及び考察	
5．本研究により得られた主な成果	
6．研究成果の主な発表状況	
7．研究者略歴	
II．成果の詳細 要旨	．．．．． 1
1．はじめに	．．．．． 2
2．研究目的	．．．．． 4
3．研究方法	．．．．． 5
4．結果及び考察	．．．．． 1 2
5．本研究により得られた成果	．．．．． 6 4
6．国際共同研究等の状況	．．．．． 6 5
7．研究成果の発表状況	．．．．． 6 5
8．引用文献	．．．．． 6 6
研究概要図	．．．．． 6 7
英文概要	．．．．． 6 8
付録(リチウムイオン電池の揮発機構の解析)	．．．．． 6 9

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 27 年度～平成 28 年度）

所管 環境省

研究課題名 「リチウムイオン電池の高度リサイクル技術の開発」に関する研究

課題番号 3K152013

研究代表者名 阿部 知和（本田技研工業株式会社）

国庫補助金 60,835,000 円（うち平成 28 年度：28,996,000 円）

研究期間 平成 27 年 5 月 29 日～平成 29 年 3 月 31 日

本研究のキーワード リチウムイオン電池、レアメタルリサイクル、アップグレード・水平リサイクル、3R・適正処理、水素吸蔵合金、水素社会、再生可能エネルギー

研究分担者

牧	泰秀（本田技研工業株式会社）
小倉	新一（本田技研工業株式会社）
甲斐	茂高（本田技研工業株式会社）
柴田	悦郎（東北大学多元物質科学研究所 教授）
高橋	誠司（日本重化学工業株式会社）
布浦	達也（日本重化学工業株式会社）
永田	吉弘（日本重化学工業株式会社）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

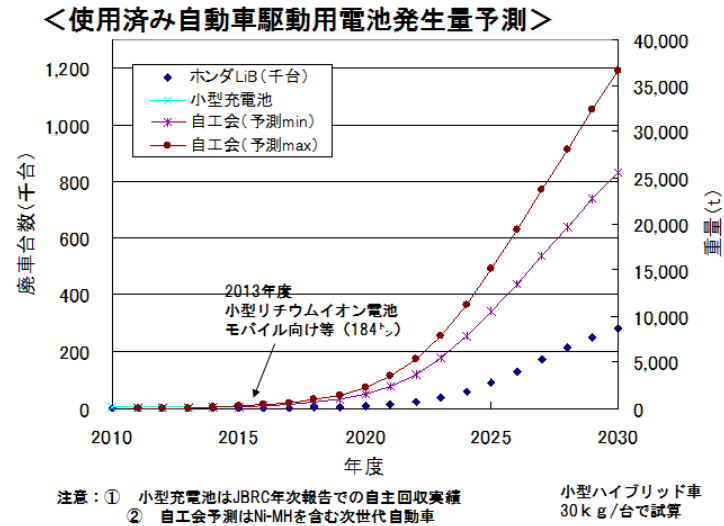
近年、自動車の電動化が急速に進められている。ハイブリッド自動車（HEV）用には、ニッケル水素電池を採用した HEV が主流を占めていたが、ホンダとしては 2011 年にエネルギー密度の高いリチウムイオン電池を採用したシビックハイブリッドが発売されて以降、リチウムイオン電池の HEV 用途への採用が増加している。さらに、一部地域の環境規制（カリフォルニア州の ZEV 規制等）に対応するため、大手自動車メーカー各社から、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車等への取組が発表される等、今後もリチウムイオン電池を搭載した車両の増加が予測されている。

今後の普及拡大に伴い、将来、廃車に伴う自動車用の廃リチウムイオン電池の大量発生が予測（図 1）される。しかし、廃リチウムイオン電池は、再資源化処理時の環境負荷や消費エネルギーの低減に配慮が求められているだけでなく、高価な素材の含有量が少ないため再資源化のコストも課題となっている。

これまで多く用いられてきたモバイル機器等のリチウムイオン電池に対し、自動車用は大型であり、廃車台数の増加が見込まれる 2025 年の自工会の Minimum 予測でも動力用大型電池は 350 千台、重量ベースでは 10,000t と予測されている。

正極材の組成はメーカー毎に異なるが、エネルギー密度の大きさから、3 元系 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の正極材が多く採用されており、レアメタルである Ni や Co が含まれている。廃バッテリー 1 台あたりに含まれる NiCo 量が約 3%としても、350 千台に含まれる NiCo 量は 300t 含まれていることになる。従来より使用されている電炉や焼却炉によるスラグ化処理による方法では、これらの有益な資源が有効活用されない問題がある。また、各元素を有効活用するために行われている焼成・溶媒抽出による再資源化の方法では、処理方法が煩雑であり高コストな点が課題とされている。（図 2）^{3) 4)}

このような背景のなかで、本格的にリチウムイオン電池を搭載した電動化車両の廃車両が増加する前に、資源有効利用の促進と効率的な大量処理方法の確立が急がれている。

図1 使用済み自動車駆動用電池発生量予測¹⁾²⁾

2. 研究開発目的

本研究では、現状の不十分な資源の有効活用、資源を有効活用するためには煩雑で高コストな処理が必要とされている従来技術の課題を解決するリサイクル手法について検討した。

具体的には、リチウムイオン電池の部品や材料を高精度に分離処理し、再資源化材料を高付加価値な製品に適用して経済性の改善に取り組む。電解液を焼却せず回収することで腐食性ガスによる設備ダメージをなくし、素材の劣化を避ける。回収素材を煩雑で高コストなレアメタルの抽出工程等を経ず水素吸蔵合金に再資源化し、ニッケル水素電池や、水素貯蔵用途に利用する高付加価値な水平リサイクルを目指す。

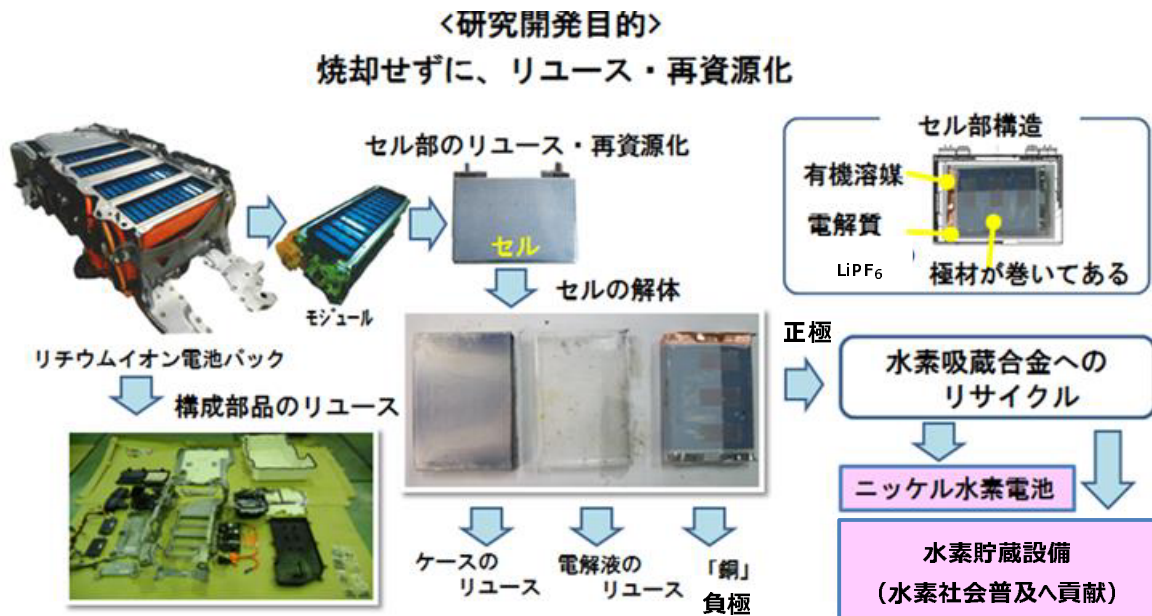


図3 本研究で検討する再資源化

3. 研究方法

リチウムイオン電池の構造は、アルミニウム箔上に $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ が塗布された正極、銅箔上にカーボンが塗布された負極、およびセパレーターが捲回された状態で、電解質である LiPF_6 を含む電解液とともにアルミニウムケースに封止されている。蓋部分には、絶縁性とシール性の両機能を有する端子構造や、電池破裂を防止するため所定圧力で開放する弁が配置されている。本研究開発では、図4示す構造を有するHEV用リチウムイオン電池のリサイクルについて検討した。

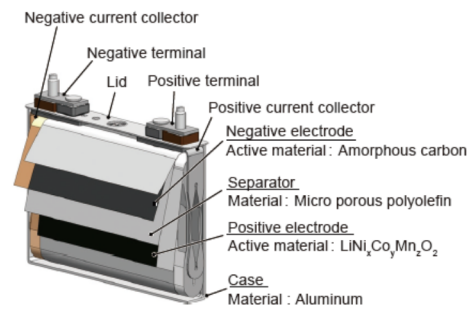


図4 リチウムイオン電池の構造

(出展：GSYuasa Technical Report ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池 EH5 2014 年第 11 巻第 2 号)

本研究プロセスでは、正極材($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)を正極集電体の Al 箔で還元処理することにより得られる NiCoMn 合金を水素吸蔵合金の原料として再資源化するリサイクル手法を検討した。ニッケル水素電池に用いられている水素吸蔵合金の組成は MmNiCoMnAl 合金が用いられており、正極材より高効率で NiCoMn 合金を回収することが可能となれば、高コストな元素毎の精製処理を経ずに資源循環が可能なリサイクル手法を確立することができる。

ニッケル水素電池の負極材料へのリサイクルの課題としては、負極集電体の Cu の回収材へのコンタミ抑制方法である。正極への Cu コンタミがあると、得られた NiCo 合金を原料として溶解した水素吸蔵合金に、Cu が不純物として含まれてしまう。ニッケル水素電池では、Cu は電解液中に溶出・析出し、短絡の原因となるため、回収材を電池用として用いるためには、正極材への Cu のコンタミを抑える必要がある。

従来から行われているような焼却・解砕・分離処理では正・負極の完全な分離は難しいことから、焼却せずに正・負極を分離するプロセスが必要であり、課題となる各項目について検証した。

また、焼却しないことにより従来は再利用をあきらめられていた部品の回収も可能となることから、部品リユースの可能性についても検討した。

(1) 強制放電方法

焼却せずに正・負極を分離するには、作業の安全性を確保するため、事前に残留電荷を放電する必要がある。強制放電方法として、電池パック状態での放電方法の検証、および強制放電方法による Cu 溶出条件、単セル状態での残留容量の検証を実施した。

1) 固定抵抗を用いた電池パックでの強制放電方法の検証

作業の安全性を確保するために必要な効率よく強制放電する方法について検討した。焼却することなく、構成部品を分離するためには、はじめに、回収されたバッテリーを強制放電する必要がある。HEV 用の電池パックは 10 セルもしくは 12 セルが直列に連結されたモジュールが、さらに 4 セット直列に連結され、合計 40 セルもしくは 48 セルで構成されている。40 セルのパックの場合、満充電の状態では $40 \times 4.2\text{V} = 168\text{V}^*$ の電圧出力となり、48 セルのパックでは 202V の電圧出力を有する。セルまで分解した後には強制放電を行う方法も考えられるが、パックの分解、モジュールの分解時に高電圧が掛かった状態での作業となることから安全上は好ましくない。そこで、まずはパック状態で固定抵抗を用いた簡易的な強制放電方法について検証した。

(*注記 HEV 用途では車載状態で 3.7V/以上に保持されている。)

2) 強制放電方法による Cu 溶出条件の検証

安全な作業のため、リチウムイオン電池の残電圧を低下させることが望まれるが、終止電圧 0.6V 以下に電圧が低下すると Cu の溶出が発生する場合⁶⁾がある。そのため、放電条件を変えた場合の Cu の溶出量の確認を行う事により、製品(水素吸蔵合金)に与える影響を評価した。

3) 単セルでの残留容量の検証

電池の特性上、過放電状態となると負極集電体に用いられている Cu が溶出しはじめることから、Cu の溶出が起らない電圧まで放電した場合、電池には残留の電荷が残った状態となる。その後の作業を行うにあたり、その残留電荷がどの程度であるのかについて評価した。

(2) リチウムイオン電池からの電解質回収方法

リチウムイオン電池の電解液には、水分と反応すると腐食性物質が発生する電解質を含む。その後の工程での腐食性ガスによる設備ダメージを抑えるためには、セルの開封、正負極の分離を行う前に電解質を洗浄し、回収物に含まれる電解質の濃度を低減する必要がある、下記の検証を実施した。

1) 電解液及び電解質の定量分析

電解質の洗浄を行うにあたり、洗浄前の電解質濃度を確認するため、リチウムイオン電池に用いられている電解液、電解質の定量分析を実施した。分析は外部の分析機関に依頼し実施した。

2) リチウムイオン電池内への洗浄溶媒の導入と排出挙動の検証

電解質の洗浄は、リチウムイオン電池セル（以下セル）に設けられている圧力開放弁を開封し、その開封部を用いて洗浄溶媒を導入・排出することによる方法を検討した。

電解質の洗浄試験を行うにあたり、セル内に洗浄溶媒が確実に導入されるかを確認するため、セル内寸法と同サイズとなる可視化セルを作成、洗浄溶媒の挙動を確認し、迅速にセル内に充填・排出されることが確認できた。

セルの電解質洗浄試験は、洗浄溶媒を導入・排出することにより、セルに含まれる電解質の洗浄が可能になると考え、圧力開放弁を下方向に向けた状態で、セルに設けられている圧力開放弁を開封し、その開口部よりセル内の電解液及び残留ガスを吸引した後、洗浄溶媒を導入することにより実施した。その後、洗浄溶媒を回収することにより、電解質の洗浄を実施した。回収した洗浄溶媒中のリン濃度（以下、P 濃度と記す）を分析することにより、電解質の洗浄にかかわる挙動を確認した。

a. 洗浄溶媒の粘性に関する検証

効率的な大量処理方法確立するためには、電解質の洗浄装置の設計要件を把握する必要がある。粘性と配管径による配管抵抗の影響を把握するため、内径の異なる管で温度による時間当たりの通過量を測定し、セル内への洗浄溶媒の充填速度の違いを検証した。

b. 洗浄溶媒による電解質の除去支配要因の検証

リチウムイオン電池の電極は正負極、セパレーターが捲回された状態で、アルミニウム合金製の容器に封入され、電解質である LiPF_6 を含む電解液で浸されている。

捲回されていることから電極内部の電解質が洗浄溶媒へ溶けだすまで長時間を要することが想定されたため、さらなる洗浄性の向上を図るための基礎検討を行った。

洗浄溶媒による電解質の除去支配要因を検証するために、1 つのセルに対して新規の洗浄溶媒を複数回導入し、回収された溶媒中の P 濃度を確認した。また溶媒を充填し長時間（3 日間）放置したときの P 濃度を確認し、洗浄に関する基本特性の確認を行った。

洗浄にかかわる挙動確認のため、以下の 3 種類の効果について検証した。電解質洗浄のレベルは、回収液中の P 濃度の分析値から評価した。

- ① 拡散効果（電解液と洗浄溶媒の電解質の濃度差による）
- ② 流動による効果（洗浄溶媒の積極的な充填・排出を繰り返す）

- ③ 機械的な効果（洗浄過程における不活性ガス導入により、巻かれた電極を伸縮）
- ④ マイクロバブルによる洗浄効果の検証
（電極間細部の洗浄効率の向上に、マイクロバブルの利用が考えられる。有機溶媒でのマイクロバブル生成例がなかったため、実際に有機溶媒中でのマイクロバブルの生成を試みた。）
- ⑤ 超音波照射による洗浄効果の検証
（電極間細部の洗浄効率の向上に、超音波照射による洗浄の利用が考えられる。セル内の電解質洗浄時に超音波照射を行い、超音波照射による洗浄効果を検証した。）

c. 電解質残留量モニタリング方法の検証

回収された洗浄溶媒をサンプリングすることなく洗浄レベルを検知する手法として、電解質残量をインピーダンス測定によりモニタリングする手法を検証した。

d. 作業環境に含まれる水分、酸素の電解液への影響の確認（窒素雰囲気グローブボックス）

電解液に含まれる電解質（ LiPF_6 ）が、作業環境中の水分、酸素から受ける洗浄効率への影響を確認した。電解液洗浄装置を窒素グローブボックス内に設置し、電解質の洗浄を実施したときの P 濃度の変化を確認した。

3) リチウムイオン電池電解液の揮発機構の解析（東北大学）

回収した電解質を含む洗浄溶媒を蒸留精製し、再利用する際の条件を検討した。単独溶媒の揮発機構、混合溶媒の揮発機構、 LiPF_6 を含む溶媒の揮発機構の解析を TG/MS を用いて実施した。

(3) リチウムイオン電池内構成部品の分離方法

リチウムイオン電池に含まれるレアメタルを水素吸蔵合金の原料として利用するには、回収される正極材への銅の混入を防ぐため、正・負極を完全に分離する必要がある。ニッケル・コバルトを含む正極、銅を含む負極、およびセパレーターの分離手法を検討した。セパレーターの脆化、長尺電極の裁断、巻き戻しによる分離について、その容易性と装置化の可能性を評価した。

(4) 水素吸蔵合金へのリサイクル（回収合金の利用）

正極材（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ）を正極集電体の Al で還元処理することにより得られる NiCoMn 合金を水素吸蔵合金の原料として再資源化するリサイクル手法を検討した。ニッケル水素電池に用いられている水素吸蔵合金の組成は MmNiCoMnAl 合金が用いられている。正極材から高効率で NiCoMn 合金を回収することが可能となれば、高コストな元素毎の精製処理を経ずに資源循環が可能なりサイクル手法を確立することができる。ニッケル水素電池用水素吸蔵合金の原料として回収合金の利用可能性を検証した。分離された正極にフラックス等を添加し、正極集電体の Al による還元処理により NiCo 合金を回収し、水素吸蔵合金の原料化について検討した。

1) 正極材からのメタル化に関するフラックスの最適化検討（東北大学）

正極集電体の Al を還元剤として正極材から NiCo 合金を回収するために必要なフラックスの種類とその量について状態図、熱力学平衡計算を用いて基礎検討を実施した。得られた結果を基に小型の電気炉を用いた還元処理を実施し、正極材からの NiCo 合金の回収を試みた。

2) 正極材からのメタル化に関する誘導炉でのメタル回収結果

東北大学での基礎検討結果を基に、スケールアップ試験を実施した。最適化したフラックス、フラックス量にて高周波溶解炉を用いて NiCo 合金を回収した。

(5) リチウムイオン電池の構成部品別とリユースの可能性

現在、本田技研工業と日本重化学工業は、HEV 用ニッケル水素電池パックから回収した一部の部品を補修用部品としてリユースするリサイクルループを構築し実施している。リチウムイオン電池パックに含まれる電池構成部品についても同様の取組が可能となると考えられ、下記の取組を実施した。

1) 構成部品別とリユースの可能性

リチウムイオン電池パック(車から取り外された状態)に含まれる各種電池構成部品の有効活用として、パックを分解し、構成部品の分別とリユースの可能性について調査した。

2) LIB セルケースのリユースの可能性調査

セルケースには、アルミニウム合金の板材から深絞り加工した角形の容器が用いられている。一般的に、角形に深絞り加工するには、複数の金型を用いた加工が必要であり、加工コストの高い部品である。分離・回収したアルミケースを電池製造メーカーにより、再溶接が可能であるかを確認し、リユース性について検証した。

4. 結果及び考察

(1) まとめ

2015 年度～2016 年度の 2 年間の研究により以下の成果を得ることができ、今後の実設備開発に必要な基本技術指針を獲得できた。

- 1) 大量処理設備の検討を行うために必要な基礎条件を定量的に把握することができた
 - 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) フラックスと溶融条件の選定により、リサイクル材の高収率な回収可能性を確認できた
- 3) セルケース等の構成部品リユースの可能性を確認できた

(2) 結果および考察

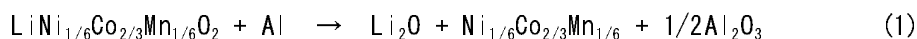
本概要版では、本リサイクル手法のメインとなる正極材からのメタル回収について述べる。(他の結果詳細については、成果報告書を参照)

東北大学での基礎検討結果を基に、セルから採取した正極材からのメタル回収試験を実施した。メタル回収は、鉄換算で 10kg の溶解が可能な高周波誘導溶解炉を用いた。用いた正極は、基礎検討に用いたものと同等の物である。分析結果を表 1 に示す。分析結果から正極材の組成は $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_2$ と予測された。

(1) 式に示す Al を還元材として、NiCo 合金を回収可能か検証した。

表 1 リチウムイオン電池正極の化学組成

	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	P	O
mass%	4.57	6.56	28.49	6.35	22.38	5.77	0.23	25.65
Mol	0.658	0.118	0.483	0.116	0.83	0.48	0.01	1.60



メタル回収試験は、基礎検討の 10 倍の正極 100g を用いて実施した。基礎検討と同様に、(1) 式に示す反応により生成する Al_2O_3 に対し $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 12 : 7$ (mol 比) となるようにフラックス量を 35.4g とした。回収した正極は事前に溶媒で洗浄し、乾燥後に小片となるよう切断を行った。切断した正極に CaO を添加、混合し溶解用の試料とした。混合した試料をるつぽに充填し溶解した。溶解時の溶解状況を図 5 に示す。溶解時の出力を徐々に上げ、30 分後に最大出力とした。入電後 10 分後に黒鉛るつぽが赤熱しはじめ、入電後 16 分後には正極の一部が、18 分後には正極全体が赤熱した。20 分経過時点ですつぽ内からの白い発光が見られ、48 分後には全体が白く発光し、溶湯の状態となっていることを確認した。その後止電し、るつぽ内で自然冷却させた。

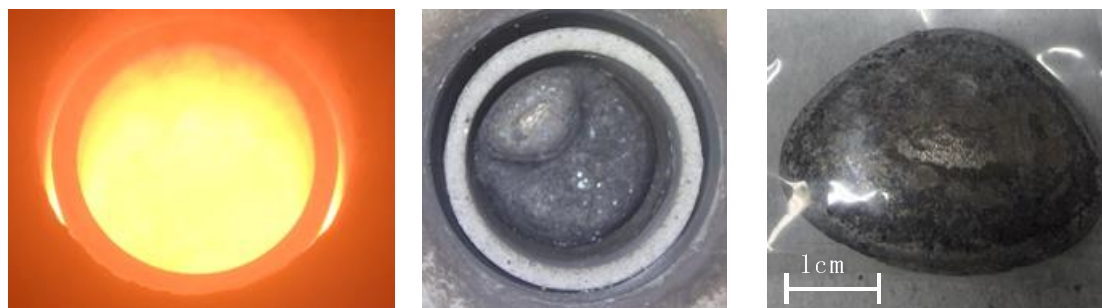


図 5 溶解（48 分後）、冷却、メタル回収の状況

溶解、冷却後の状態を図 5 に示す。冷却後、一塊のメタルができていた状況を確認した。るつぽを破壊し、47.8g のメタルを回収した。回収メタル、スラグの分析結果を表 2 に示す。

表 2 回収材の分析結果 [mass%]

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Cu	Ca	C
メタル	0.04	13.92	55.35	12.81	14.82	1.33	0.2	0.55
スラグ	3.39	0.12	0.46	0.10	22.91	0.01	26.81	0.39

メタル回収量、および分析結果より、Ni、Co、Mn の回収率は、それぞれ 93%、91%、91%であった。正極に含まれるレアメタルを高収率に回収可能であることが確認できた。

大量処理時の装置及び工程イメージを図 6 に示す。

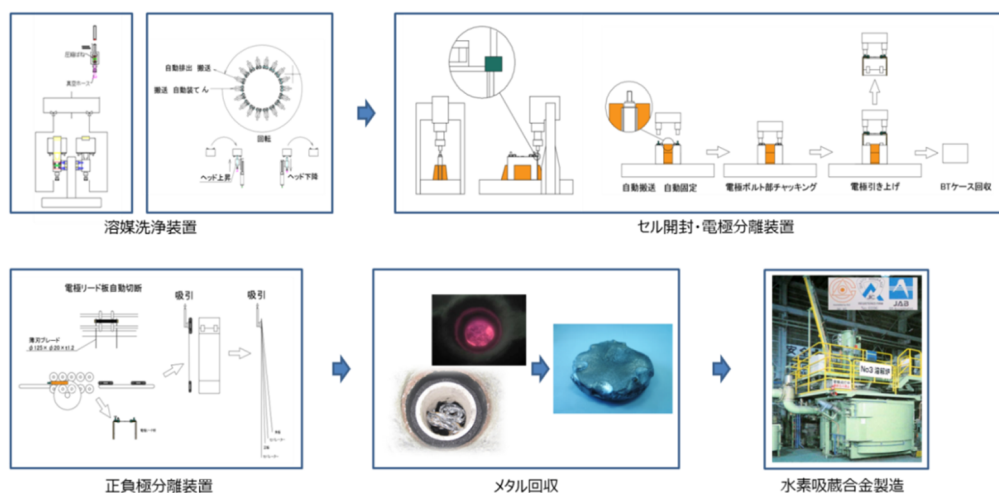
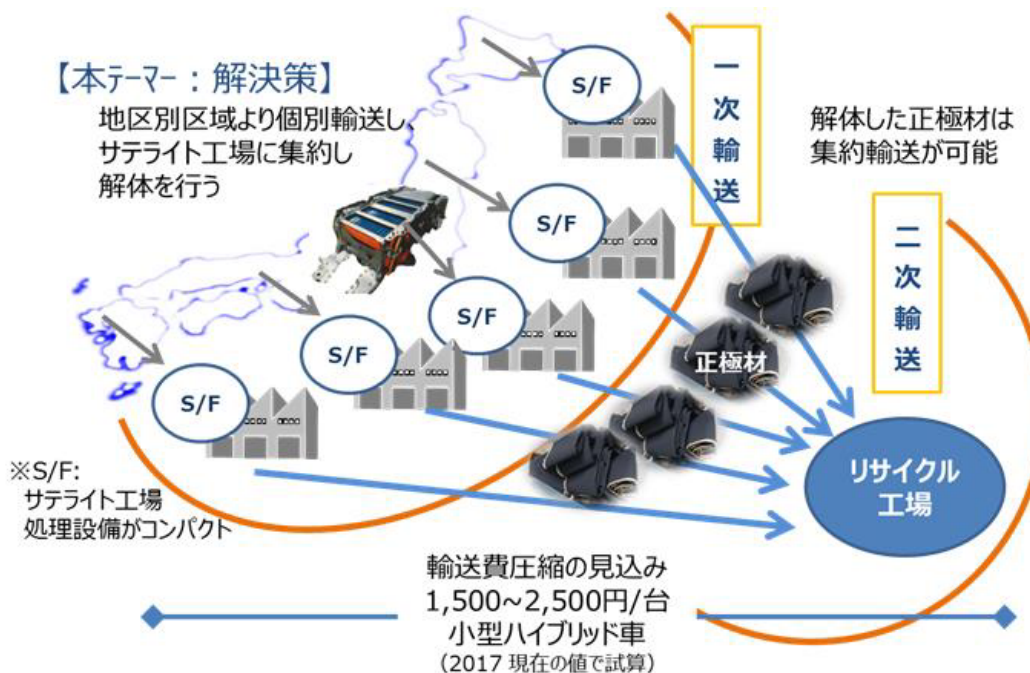
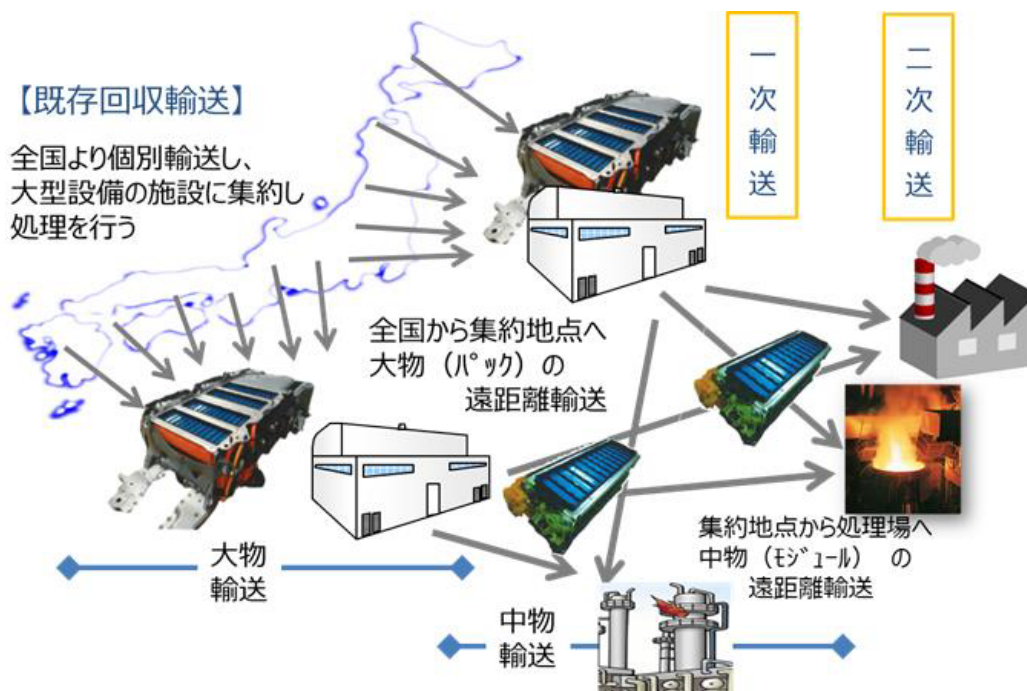


図 6 装置及び工程イメージ

現状行われている焼却による処理方法（図 7）では、HEV 用のリチウムイオン電池に対応できる施設が限られ、多くの輸送費が必要とされているが、本研究で得られた焼却せずにリサイクル処理を行う方法では、処理設備のコンパクト化が可能となり、地区別区域の環境事業者の参入の敷居の低減が可能となる。将来の構想として、地区別区域に正極を回収するまでのサテライト工場を設けることにより、図 8 に示すとおり大きな電池パックの輸送距離の短縮が可能となり、輸送費を現在より 1,500 円～2,000 円/台程度、圧縮できる見込みを得ることができた。



2 年間の基礎調査により、焼却せず電極（正極・負極）を取り出せる可能性を見出した。ここから得られる、正極から得られた NiCo 合金を水素吸蔵合金の製造に利用することで、現状のリサイクル費用

低減を目指したい。来年度以降は、小規模実証スケールでの本リサイクル手法の検討を継続して実施するとともに、回収材の適用先として、水素貯蔵用途等、利用先拡大にも取り組む予定である。

2014年に閣議決定されたエネルギー白書では、水素が将来の2次エネルギーの中核として位置づけられ、水素を日常の生活で利活用する社会（水素社会）を目指した取組を加速するとの記述がなされ、水素貯蔵用途での拡大が見込まれている。水素貯蔵用途での需要が増加すれば、リチウムイオン電池より回収したレアメタルを水素貯蔵用途へ展開することも可能となる。

5. 本研究により得られた主な成果

（1）科学的意義

リチウムイオン電池の処理方法の一つである電炉や焼却炉によるスラグ化処理による方法では、有益な資源が有効活用されない問題があった。また、各元素を有効活用するために行われている焼成・溶媒抽出による再資源化の方法では、処理方法が煩雑であり高コストな点が課題とされていた。本研究で検討した成果により、煩雑で高コストな処理を経ずに、正極材に含まれるレアメタルである NiCo を合金として回収し、水素吸蔵合金の原料として利用可能であることを確認した。

本研究により得られた成果により、煩雑で高コストな処理を排除した他に事例を見ないリーズナブルな電池の水平・アップグレードリサイクルの可能性を得られ、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、燃料電池水素貯蔵設備の包括的な資源水平リサイクルの可能性を見出すことができた。

（2）環境政策への貢献

排出量の増大する自動車用の廃リチウムイオン電池は、高価な素材の含有量も少ないため、低コストな再資源化技術の確立と処理インフラの構築が急務である。本研究の成果により、再資源化材料・リサイクル部品を高付加価値な製品に適用して経済性の改善を図り、低コストで省エネな水平・アップグレードリサイクルの可能性を見出すことができた。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

従来から検討されているリチウムイオン電池の処理方法の一つである電炉や焼却炉によるスラグ化処理による方法では、有益な資源が有効活用されない問題があった。また、各元素を有効活用するために行われている焼成・溶媒抽出による再資源化方法では、高コストな点が課題とされていた。本研究で得られた成果により、従来方法より安価な方法で有益資源の回収の可能性を見出すことができた。さらに、本処理方法では、処理設備のコンパクト化が可能となることから、環境事業者が参入しやすくなり、輸送費削減、および輸送に伴い排出される CO₂ 排出量の低減も可能となる。現在、CO₂ 排出量の低減の観点から車両の電動化が進められているが、本研究成果の実現により、廃車後の処理においても、処理に伴う CO₂ 排出量低減が可能となり、今度の車両の電動化の促進にも寄与できる成果を得られた。

自動車等から発生する大量のリチウムイオン電池から得られるレアメタル等の回収に多くの環境事業者が参入できるアップグレード・水平リサイクル技術を構築し 3R の推進に寄与する。

また、国としての資源確保に貢献するとともに本技術の拡大適用先として自動車の燃費改善のために採用が進むと思われるリチウムイオンキャパシタ等の新たに開発、採用される機器類に対しても本研究の成果を活用し構築される社会インフラにより処理時の課題を解決し環境負荷やエネルギー消費の低減などに貢献する。

また得られる NiCo 合金は、水素社会普及に必要な水素貯蔵設備にも使用することが出来、「リチウムイオン電池」×「ニッケル水素電池」×「水素社会技術（燃料電池分野）」で、リサイクル材を相互利用できる三位一体の利用スキームが可能となる。このスキームの構築は、これらエネルギー・資源に関わる3分野の技術開発で世界をリードしている日本の責務である。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

＜査読付論文＞

特に記載すべき事項はない。

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表（学会等）

- 1) 第 17 回 エコプロダクツ 2015（主催：一般社団法人産業環境管理協会、日本経済新聞社、2015 年 12 月 10 日（木）～12 日（土）、東京ビッグサイト、来場者 169,118 名）にて展示
- 2) 平成 28 年度第 2 回 3R・適正処理セミナーにて講演、主催：三重県、2016 年 11 月 8 日

7. 研究者略歴

研究代表者：

阿部 知和 東北大学 工学部 機械工学科 1984年卒 学士

現在：本田技研工業株式会社 日本本部 地域事業企画室 環境推進センター長

研究分担者：

- 1) 柴田 悦郎 博士（工学）九州大学大学院工学研究科・1999 年・博士（工学）

現在：東北大学多元物質科学研究所 教授

- 2) 高橋 誠司 山形大学 理学部 地球科学科 1987年卒 学士

現在：日本重化学工業株式会社 機能材料事業部 酒田事業所長

3K152013 「リチウムイオン電池の高度リサイクル技術の開発」に関する研究

【要旨】

近年、自動車の電動化が急速に進められている。ハイブリッド自動車（HEV）用には、ニッケル水素電池を採用した HEV が主流を占めていたが、ホンダとしては 2011 年にエネルギー密度の高いリチウムイオン電池を採用したシビックハイブリッドが発売されて以降、リチウムイオン電池の HEV 用途への採用が増加している。さらに、一部地域の環境規制（カリフォルニア州の ZEV 規制等）に対応するため、大手自動車メーカー各社から、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車等への取組が発表される等、今後もしリチウムイオン電池を搭載した車両の増加が予測されている。

将来的には、これらの電動車両の廃車に伴う廃リチウムイオン電池の大量発生が見込まれることから、リサイクル処理方法の検討を進める必要がある。従来から検討されている電炉や焼却炉によるスラグ化処理による方法では、含まれる有益な資源が有効活用されない問題がある。また、各元素を有効活用するために行われている焼成・溶媒抽出による再資源化の方法では、処理方法が煩雑であり高コストな点が課題とされている。このような背景から、資源有効利用の促進と効率的な大量処理方法の確立が急がれており、これらの課題解決を可能とするリサイクル技術の開発に取り組み、下記の成果を得た。

具体的には、リチウムイオン電池を焼却することなく、部品や材料の高精度な分離処理をすることにより正極を回収し、正極材に含まれるレアメタルを高収率で回収できる可能性を確認した。その再資源化材料を水素吸蔵合金の原料として適用することで、リサイクルに係る経済性の改善が可能となるだけでなく、焼却しないことによる CO₂ 排出量の低減も期待できる。

水素吸蔵合金は、現在、ニッケル水素電池の負極材料に用いられているが、水素貯蔵用途での適用も可能である。現在、国が進めている水素を 2 次エネルギーとして利用する水素社会実現へ向けた取組へも寄与することができ、本研究で検討した成果により、煩雑で高コストな処理を排除した他に事例を見ないリーズナブルな電池の水平・アップグレードリサイクルの可能性を得られ、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、燃料電池水素貯蔵設備の包括的な資源水平リサイクルの可能性を見出すことができた。

1. はじめに

近年、自動車の電動化が急速に進められている。ハイブリッド自動車（HEV）用には、ニッケル水素電池を採用した HEV が主流を占めていたが、ホンダとしては 2011 年にエネルギー密度の高いリチウムイオン電池を採用したシビックハイブリッドが発売されて以降、リチウムイオン電池の HEV 用途への採用が増加している。さらに、一部地域の環境規制（カリフォルニア州の ZEV 規制等）に対応するため、大手自動車メーカー各社から、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車等への取組が発表される等、今後もリチウムイオン電池を搭載した車両の増加が予測されている。

今後の普及拡大に伴い、将来、廃車に伴う自動車用の廃リチウムイオン電池の大量発生が予測（図 1）されている。しかし、廃リチウムイオン電池は、再資源化处理時の環境負荷や消費エネルギーの低減に配慮が求められているだけでなく、高価な素材の含有量が少ないため再資源化のコストも課題となっている。

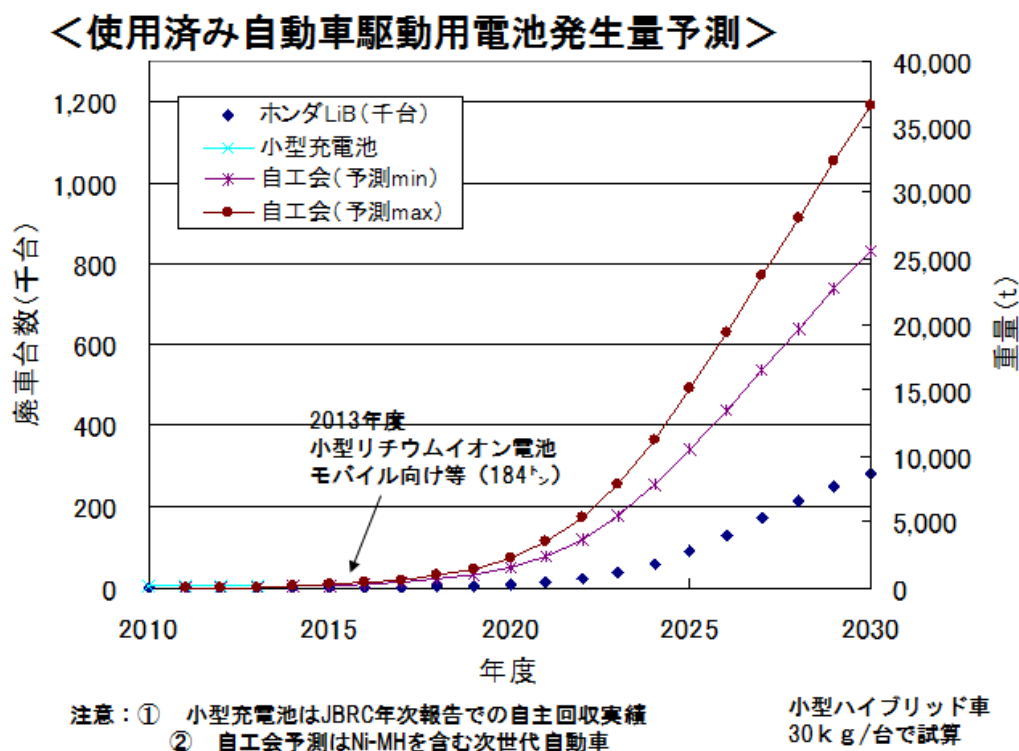


図1 使用済み自動車駆動用電池発生量予測¹⁾²⁾

これまで多く用いられてきたモバイル機器等のリチウムイオン電池に対し、自動車用は大型であり、廃車台数の増加が見込まれる 2025 年の自工会の Minimum 予測でも動力用大型電池は 350 千台、重量ベースでは 10,000t と予測されている。

正極材の組成はメーカー毎に異なるが、エネルギー密度の大きさから、3 元系 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の正極材が多く採用されており、レアメタルである Ni や Co が含まれている。廃バッテリー 1 台あたりに含まれる NiCo 量が約 3% としても、350 千台に含まれる NiCo 量は 300t 含まれていることになる。従来より使用されている電炉や焼却炉によるスラグ化处理による方法では、これらの有益な資源が有効活用されない問題がある。また、各元素を有効活用するために行われている焼成・溶媒抽出による再資源

化の方法では、処理方法が煩雑であり高コストな点が課題とされている。(図2)³⁾⁴⁾

このような背景のなかで、本格的にリチウムイオン電池を搭載した電動化車両の廃車両が増加する前に、資源有効利用の促進と効率的な大量処理方法の確立が急がれている。

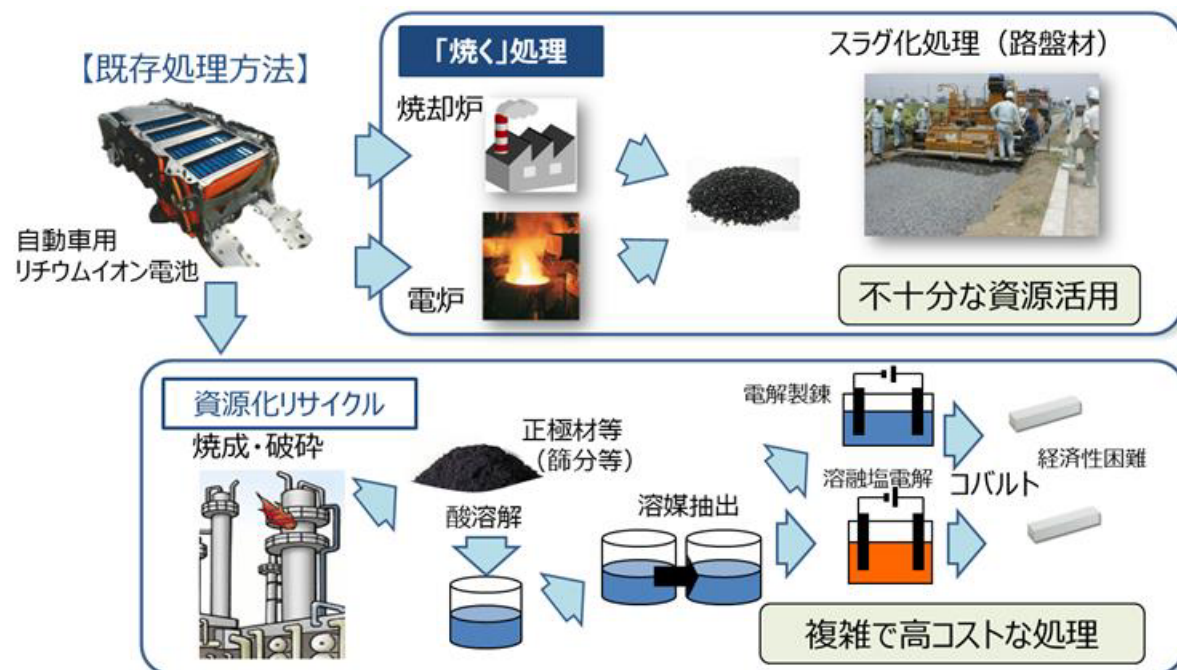


図2 使用済み自動車駆動用電池の従来技術による再資源化

2. 研究目的

本研究では、現状の不十分な資源の有効活用、資源を有効活用するためには煩雑で高コストな処理が必要とされている従来技術の課題を解決するリサイクル手法について検討した。

具体的には、リチウムイオン電池の部品や材料を高精度に分離処理し、再資源化材料を高付加価値な製品に適用して経済性の改善に取り組む。電解液を焼却せず回収することで腐食性ガスによる設備ダメージをなくし、素材の劣化を避ける。回収素材を煩雑で高コストなレアメタルの抽出工程等を経ず水素吸蔵合金に再資源化し、ニッケル水素電池や、水素貯蔵用途に利用する高付加価値な水平リサイクルを目指す。



図3 本研究で検討する再資源化

3. 研究方法

リチウムイオン電池の構造は、アルミニウム箔上に $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ が塗布された正極、銅箔上にカーボンが塗布された負極、およびセパレーターが捲回された状態で、電解質である LiPF_6 を含む電解液とともにアルミニウムケースに封止されている。蓋部分には、絶縁性とシール性の両機能を有する端子構造や、電池破裂を防止するため所定圧力で開放する弁が配置されている。本研究開発では、図 4 示す構造を有する HEV 用リチウムイオン電池のリサイクルについて検討した。

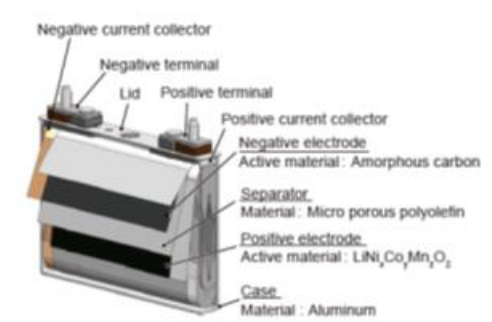


図 4 リチウムイオン電池の構造⁵⁾（出展：GSYuasa Technical Report ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池 EH5 2014 年第 11 巻第 2 号）

本研究プロセスおよび主な研究開発課題を図 5 に示す。本研究プロセスでは、正極材 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) を正極集電体の Al 箔で還元処理することにより得られる NiCoMn 合金を水素吸蔵合金の原料として再資源化するリサイクル手法を検討した。ニッケル水素電池に用いられている水素吸蔵合金の組成は MmNiCoMnAl 合金が用いられており、正極材より高効率で NiCoMn 合金を回収することが可能となれば、高コストな元素毎の精製処理を経ずに資源循環が可能なリサイクル手法を確立することができる。

ニッケル水素電池の負極材料へのリサイクルの課題としては、負極集電体の Cu の回収材へのコンタミ抑制方法である。正極への Cu のコンタミがあると、得られた NiCo 合金を原料として溶解した水素吸蔵合金に、Cu が不純物として含まれてしまう。ニッケル水素電池では、Cu は電解液中に溶出・析出し、短絡の原因となるため、回収材を電池用として用いるためには、正極への Cu のコンタミを抑える必要がある。

従来から行われているような焼却・解砕・分離処理では正・負極の完全な分離は難しいことから、焼却せずに正・負極を分離するプロセスが必要であり、課題となる各項目について検証した。図 5 に検討したリサイクル工程及び、各工程の課題を示す。

また、焼却しないことにより従来は再利用をあきらめられていた部品の回収も可能となることから、部品リユースの可能性についても検討した。

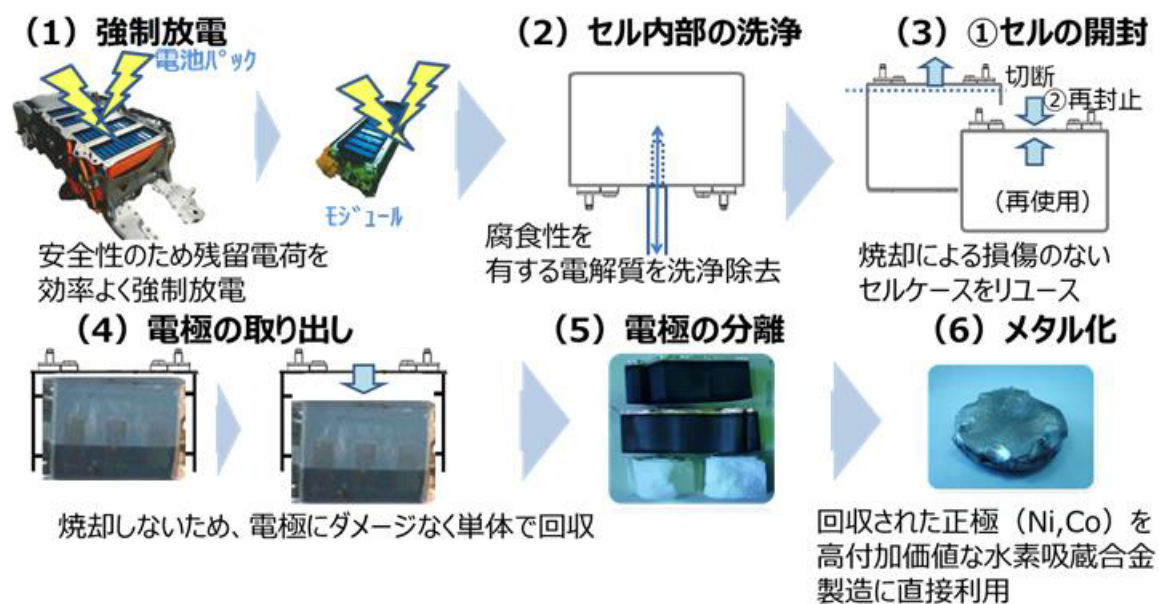


図5 本研究プロセスにおける研究課題

上記のプロセスでの将来の大量処理設備検討のための基礎条件を把握するため、各工程の課題について、以下の研究方法にて取り組んだ。

(1) 強制放電方法(本田技研工業、日本重化学工業)

焼却せずに正・負極を分離するには、作業の安全性を確保するため、事前に残留電荷を放電する必要がある。強制放電方法として、電池パック状態での放電方法の検証、および強制放電方法による Cu 溶出条件、単セル状態での残留容量の検証を実施した。

1) 固定抵抗を用いた電池パックでの強制放電方法の検証

作業の安全性を確保するために必要な効率よく強制放電する方法について検討した。焼却することなく、構成部品を分離するためには、はじめに、回収されたバッテリーを強制放電する必要がある。HEV 用の電池パックは 10 セルもしくは 12 セルが直列に連結されたモジュールが、さらに 4 セット直列に連結され、合計 40 セルもしくは 48 セルで構成されている。40 セルのパックの場合、満充電の状態では $40 \times 4.2V = 168V^*$ の電圧出力となり、48 セルのパックでは 202V の電圧出力を有する。セルまで分解した後に強制放電を行う方法も考えられるが、パックの分解、モジュールの分解時に高電圧が掛かった状態での作業となることから安全上は好ましくない。そこで、まずはパック状態で固定抵抗を用いた簡易的な強制放電方法について検証した。

(*注記 HEV 用途では車載状態で 3.7V/以上に保持されている。)

2) 強制放電方法による Cu 溶出条件の検証

安全な作業のため、リチウムイオン電池の残電圧を低下させることが望まれるが、終止電圧 0.6V 以下に電圧が低下すると銅の溶出が発生する場合⁶⁾がある。そのため、放電条件を変えた場合の Cu の溶出量の確認を行う事により、製品(水素吸蔵合金)に与える影響を評価した。

3) 単セルでの残留容量の検証

電池の特性上、過放電状態となると負極集電体に用いられている Cu が溶出しはじめることから、Cu の溶出が起らない電圧まで放電した場合、電池には残留の電荷が残った状態となる。その後の作業を行うにあたり、その残留電荷がどの程度であるのかについて評価した。

(2) リチウムイオン電池からの電解質回収方法(本田技研工業、日本重化学工業)

リチウムイオン電池の電解液には、水分と反応すると腐食性物質が発生する電解質を含む。その後の工程での腐食性ガスによる設備ダメージを抑えるためには、セルの開封、正負極の分離を行う前に電解質を洗浄し、回収物に含まれる電解質の濃度を低減する必要がある、下記の検証を実施した。

1) 電解液及び電解質の定量分析

電解質の洗浄を行うにあたり、洗浄前の電解質濃度を確認するため、リチウムイオン電池に用いられている電解液、電解質の定量分析を実施した。分析は外部の分析機関に依頼し実施した。

2) リチウムイオン電池内への洗浄溶媒の導入と排出挙動の検証

電解質の洗浄は、リチウムイオン電池セル（以下セル）に設けられている圧力開放弁を開

封し、その開封部を用いて洗浄溶媒を導入・排出することによる方法を検討した。

電解質の洗浄試験を行うにあたり、セル内に洗浄溶媒が確実に導入されるかを確認するため、セル内寸法と同サイズとなる可視化セルを作成（図6）、洗浄溶媒の挙動を確認し、迅速にセル内に充填・排出されることが確認できた（図7）。

セルの電解質洗浄試験は、洗浄溶媒を導入・排出することにより、セルに含まれる電解質の洗浄が可能になると考え、圧力開放弁を下方方向に向けた状態で、セルに設けられている圧力開放弁を開封し、その開口部よりセル内の電解液及び残留ガスを吸引した後、洗浄溶媒を導入することにより実施した。（図8）その後、洗浄溶媒を回収することにより、電解質の洗浄を実施した。回収した洗浄溶媒中のリン濃度（以下、P濃度と記す）を分析することにより、電解質の洗浄にかかわる挙動を確認した。

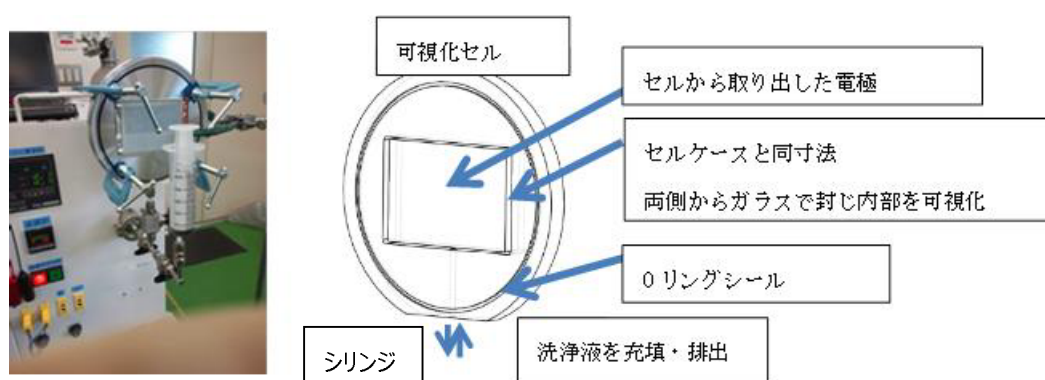


図6 可視化セルを用いた洗浄溶媒の導入と排出挙動の検証

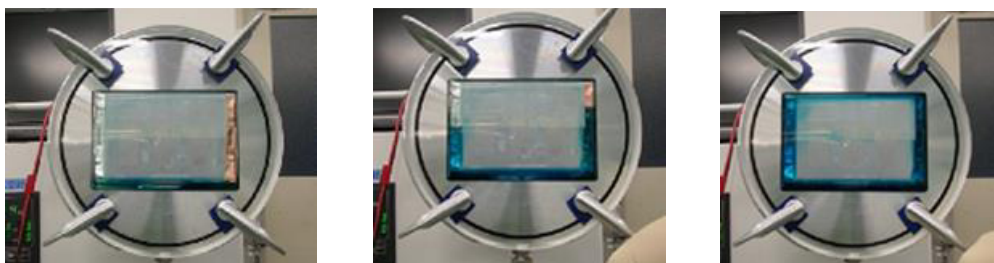


図7 洗浄溶媒の導入時の写真(左から導入前、導入中、導入終了時[約1秒後])

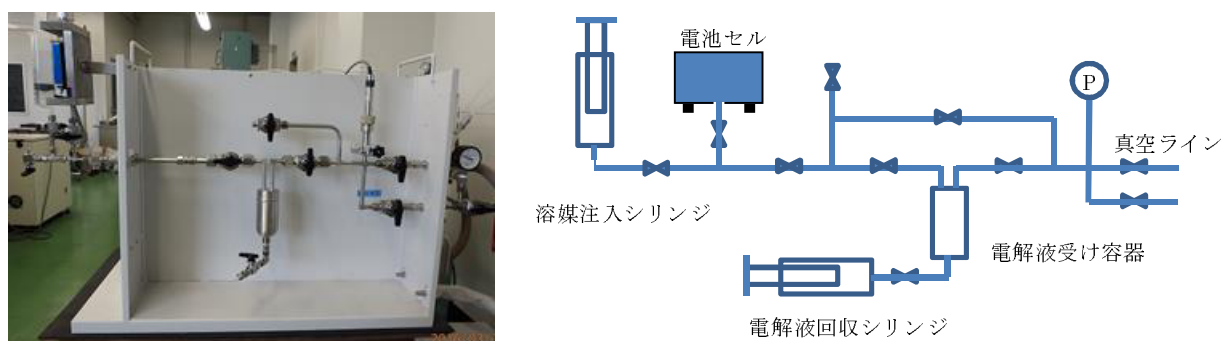


図8 電解質洗浄装置の写真と構成

a. 洗浄溶媒の粘性に関する検証

効率的な大量処理方法を確立するためには、電解質の洗浄装置の設計要件を把握する必要がある。粘性と配管径による配管抵抗の影響を把握するため、内径の異なる管で温度による時間当たりの通過量を測定し、セル内への洗浄溶媒の充填速度の違いを検証した。

b. 洗浄溶媒による電解質の除去支配要因の検証

リチウムイオン電池の電極は正負極、セパレーターが捲回された状態で、アルミニウム合金製の容器に封入され、電解質である LiPF_6 を含む電解液で浸されている。

捲回されていることから電極内部の電解質が洗浄溶媒へ溶けだすまで長時間を要することが想定されたため、さらなる洗浄性の向上を図るための基礎検討を行った。

洗浄溶媒による電解質の除去支配要因を検証するために、1 つのセルに対して新規の洗浄溶媒を複数回導入し、回収された溶媒中の P 濃度を確認した。また溶媒を充填し長時間（3 日間）放置したときの P 濃度を確認し、洗浄に関する基本特性の確認を行った。

洗浄にかかわる挙動確認のため、以下の 3 種類の効果について検証した。電解質洗浄のレベルは、回収液中の P 濃度の分析値から評価した。

- ① 拡散効果（電解液と洗浄溶媒の電解質の濃度差による）
- ② 流動による効果（洗浄溶媒の積極的な充填・排出を繰り返す）
- ③ 機械的な効果（洗浄過程における不活性ガス導入により、巻かれた電極を伸縮）
- ④ マイクロバブルによる洗浄効果の検証
（電極間細部の洗浄効率の向上に、マイクロバブルの利用が考えられる。有機溶媒でのマイクロバブル生成例がなかったため、実際に有機溶媒中でのマイクロバブルの生成を試みた。）
- ⑤ 超音波照射による洗浄効果の検証
（電極間細部の洗浄効率の向上に、超音波照射による洗浄の利用が考えられる。セル内の電解質洗浄時に超音波照射を行い、超音波照射による洗浄効果を検証した。）

c. 電解質残留量モニタリング方法の検証

回収された洗浄溶媒をサンプリングすることなく洗浄レベルを検知する手法として、電解質残量をインピーダンス測定によりモニタリングする手法を検証した。

d. 作業環境に含まれる水分、酸素の電解液への影響の確認（窒素雰囲気グローブボックス）

電解液に含まれる電解質（ LiPF_6 ）が、作業環境中の水分、酸素から受ける影響を確認するため、電解液洗浄装置を窒素グローブボックス内に設置し、電解質の洗浄を実施したときの P 濃度への影響を確認した。

3) リチウムイオン電池電解液の揮発機構の解析(東北大学)

回収した電解質を含む洗浄溶媒を蒸留精製し、再利用する際の条件を検討するため、単独溶媒の揮発機構の解析、混合溶媒の揮発機構の解析、 LiPF_6 を含む溶媒の揮発機構の解析を TG/MS を用いて実施した。

(3) リチウムイオン電池内構成部品の分離方法(本田技研工業、日本重化学工業)

リチウムイオン電池に含まれるレアメタルを水素吸蔵合金の原料として利用するには、回収される正極材への銅の混入を防ぐため、正・負極を完全に分離する必要がある。ニッケル・コバルトを含む正極、銅を含む負極、およびセパレーターの分離手法を検討した。セパレーターの脆化、長尺電極の裁断、巻き戻しによる分離について、その容易性と装置化の可能性を評価した。

(4) 水素吸蔵合金へのリサイクル(回収合金の利用)

正極材($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)を正極集電体の Al で還元処理することにより得られる NiCoMn 合金を水素吸蔵合金の原料として再資源化するリサイクル手法を検討した。ニッケル水素電池に用いられている水素吸蔵合金の組成は MmNiCoMnAl 合金が用いられている。正極材から高効率で NiCoMn 合金を回収することが可能となれば、高コストな元素毎の精製処理を経ずに資源循環が可能なリサイクル手法を確立することができる。ニッケル水素電池用水素吸蔵合金の原料として回収合金の利用可能性を検証した。分離された正極にフラックス等を添加し、正極集電体の Al による還元処理により NiCo 合金を回収し、水素吸蔵合金の原料化について検討した。

1) 正極材からのメタル化に関するフラックスの最適化検討(東北大学)

正極集電体の Al を還元剤として正極材から NiCo 合金を回収するために必要なフラックスの種類とその量について状態図、熱力学平衡計算を用いて基礎検討を実施した。得られた結果を基に小型の電気炉を用いた還元処理を実施し、正極材からの NiCo 合金の回収を試みた。

2) 正極材からのメタル化に関する誘導炉でのメタル回収結果(日本重化学工業)

東北大学での基礎検討結果を基に、スケールアップ試験を実施した。最適化したフラックス、フラックス量にて高周波溶解炉を用いて NiCo 合金を回収した。

(5) リチウムイオン電池の構成部品別とリユースの可能性(本田技研工業、日本重化学工業)

現在、本田技研工業と日本重化学工業は、HEV 用ニッケル水素電池パックから回収した一部の部品を補修用部品としてリユースするリサイクルループを構築し実施している。リチウムイオン電池パックに含まれる電池構成部品についても同様の取組が可能となると考えられ、下記の取組を実施した。

1) 構成部品別とリユースの可能性

リチウムイオン電池パック(車から取り外された状態)に含まれる各種電池構成部品の有効活用として、パックを分解し、構成部品の分別とリユースの可能性について調査した。

2) LIB セルケースのリユースの可能性調査

セルケースには、アルミニウム合金の板材から深絞り加工した角形の容器が用いられている。一般的に、角形に深絞り加工するには、複数の金型を用いた加工が必要であり、加工コストの高い部品である。分離・回収したアルミケースを電池製造メーカーにより、再溶接が可能であるかを確認し、リユース性について検証した。

4. 結果および考察

(1) 強制放電方法

1) 固定抵抗を用いたパックでの強制放電方法の検証

市場より回収されたパック（48 セル仕様）を用いて、強制放電方法について検証した。放電試験に使用した機器は、本田技術研究所より貸与された東洋システム(株)製高圧 BATTERY 放電器 TYS-91GE0002(図 9)を用いた。本装置の特徴としては、パックの放電に特化した装置となっており、 $40\ \Omega$ の固定抵抗（電圧 100V 以上）を用いて、充電されたエネルギーを熱として排出する構成となっている。

放電開始前のパックの電圧は 173.6V (48 セル) であり、単セルの電圧に換算すると 3.6V であった。通常のリチウムイオン電池の放電終止電圧は通常 2.7V 程度とされていることから、放電終止電圧を 2.7V/セルとなるよう放電終了電圧を 129.6V とし強制放電試験を実施した。

放電時の電池パックの電圧変化を図 10 に示す。固定抵抗による放電のため、電圧、電流とも変化しながら放電が進行する。満充電状態からのスタートではないため、放電開始から 33 分で放電終止電圧に到達した。電圧変化より求めた放電容量は 2.08Ah（定格容量 5Ah）であった。これからの結果より、比較的簡易な装置（ $40\ \Omega$ の固定抵抗）を用いて 1 時間強の放電時間で、強制放電が可能であることが確かめられた。



図 9 放電試験機

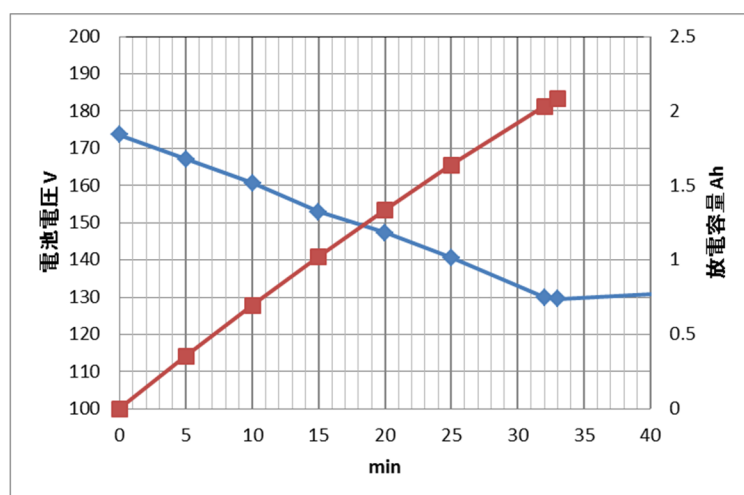


図 10 放電試験時の電圧変化・放電容量

2) 強制放電方法による Cu 溶出条件の検証

a. 試験条件

パック放電は、通常の放電終止電圧である 2.7V/セルを基準に強制放電を実施した。その後、パックをセル単位まで分解し、セル内の電解質の洗浄、セルの開封、電極の分離を行う必要がある。セルの開封や、電極の分離を行う際に残留電荷がある状態で短絡が起こると、場合によっては火災の原因となりうるため、可能な限り残留電荷を少なくした状態まで放電することが望ましい。一方で、0.6V を下回る電圧まで放電を行うと、負極板の Cu が電解液中に溶出し、正極への Cu コンタミ量の増加を招くおそれがある。そこで、強制放電方法による Cu 溶出条件の検証を行った。

強制放電条件について表 1 に示す。放電は Cu 溶出が起こるとされている 0.6V を基準として、1.0V, 0.6V, 0V まで 1C の条件で CC 放電を行い、その後 60sec 休止後に、CV 放電の保持時間を変化させて Cu 溶出条件を検証した。なお、放電直後に分析を行うため、放電装置等の必要な機器を持ち込み、東レリサーチセンターに外注にて試験した。

表 1 Cu 溶出条件の検証条件

CCCV 放電電圧	保持時間					
	30sec.	60sec.	180sec.	360sec.	1hour	24hour
1.0	－	－	－	○	－	－
0.6	○	○	－	○	－	－
0.0	○	○	○	○(*)	○	○

(*) 本条件のみ、放電終了後直ちにサンプリングしたもの、放電終了後 1 日後にセル開封を行ったサンプリングを実施した。それ以外については、放電終了後直ちに、セルの開封を行いサンプリングした。

b. Cu 溶出条件の検証試験の前処理

図 11 に放電時の様子を示す。放電終了後に、図 12 に示すように窒素雰囲気下(露点温度 -40°C 以下)に移動した後に、溶接された蓋部を切断し、電極(捲回体)を摘出した(図 13、14)。摘出した捲回体を巻き開き(図 15)、採取した電極を DMC で洗浄し(1 分間浸漬後、溶媒と容器を交換して再度 1 分間浸漬、洗浄後の電極を Ar 雰囲気下で風乾させた)、試料のサンプリングを行った(図 16)。試料のサンプリングは表 2、図 17 に示す箇所から採取した。

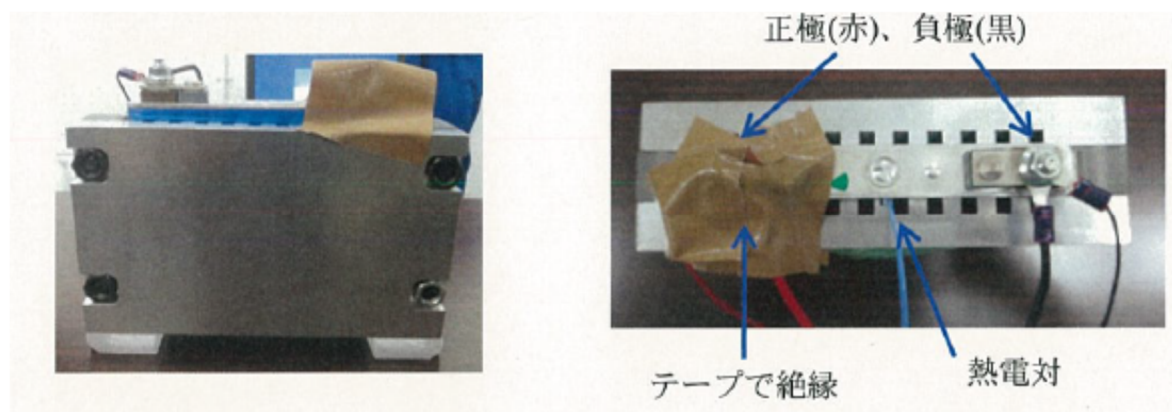


図 11 放電時の様子 (セルの設置状態 左図 正面から、右図 上面から)

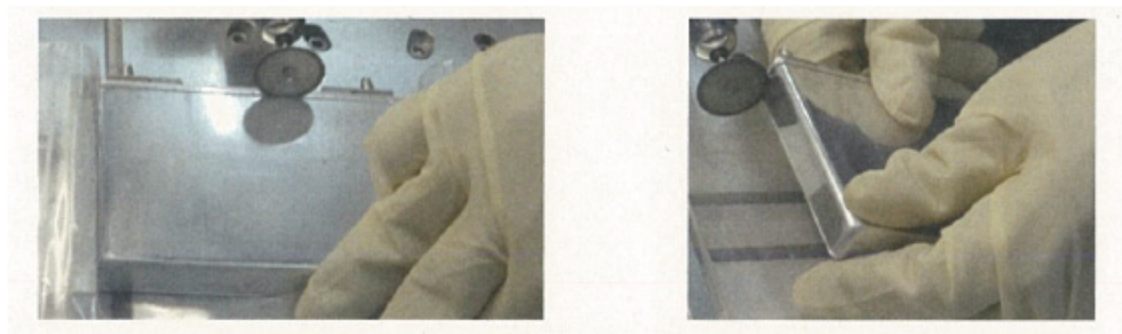


図 12 セルケース切断の様子 (左：長辺方向 右：短辺方向)

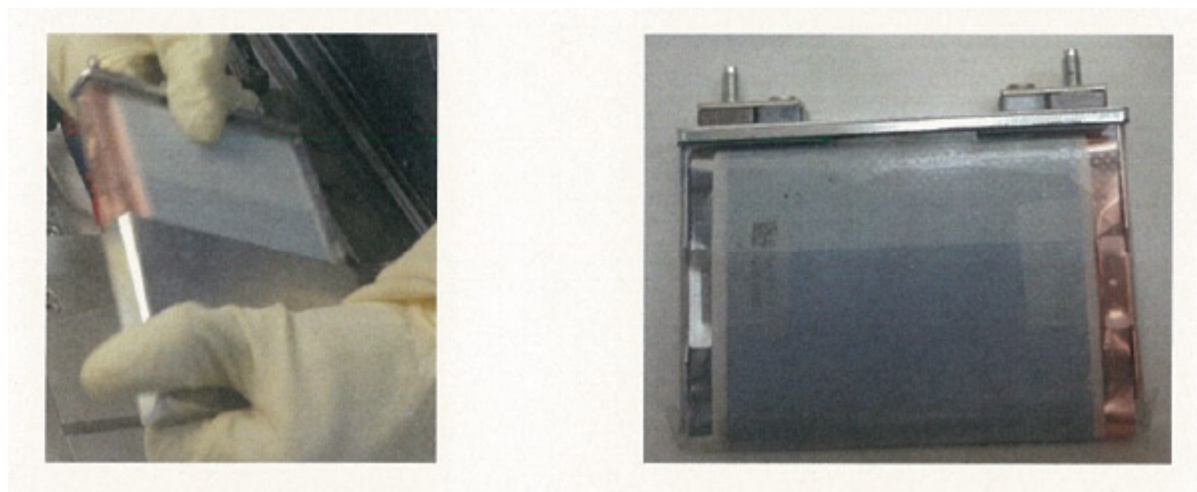


図 13 捲回体摘出の様子

図 14 摘出した捲回体 (外装フィルム剥離後)

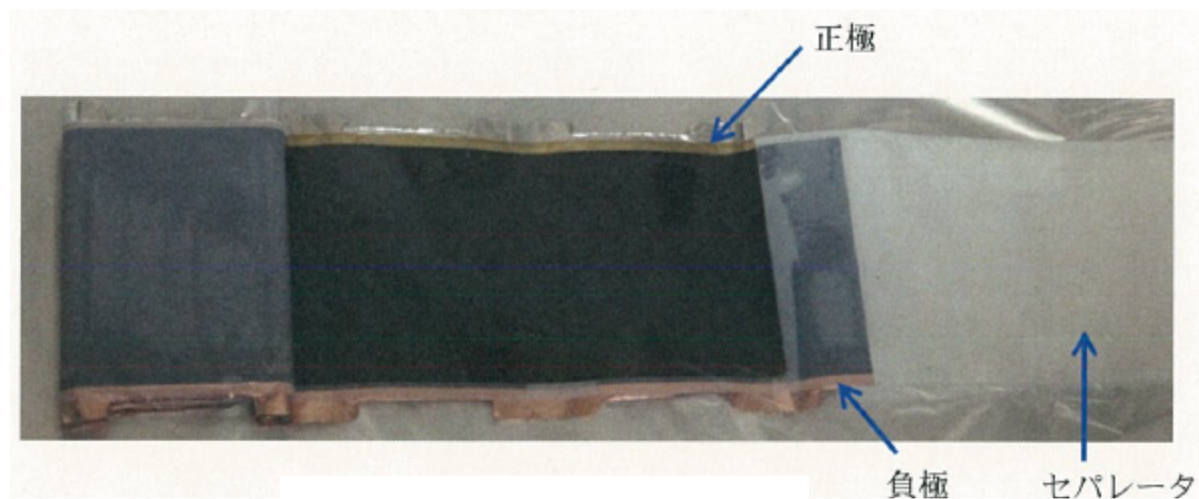


図 15 捲回体内部の様子

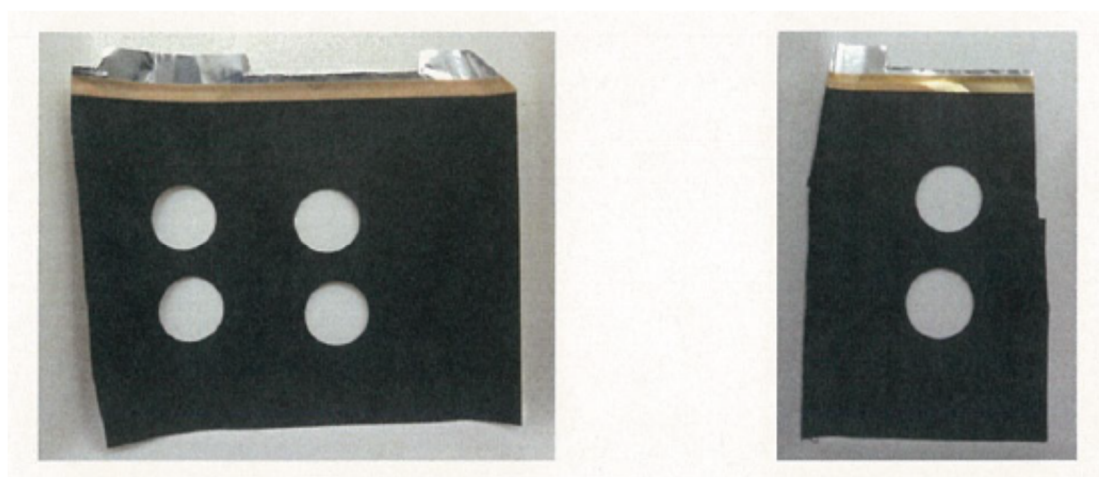


図 16 打ち抜き後の電極

表 2 分析試料のサンプリング箇所

	サンプリング場所
①	最初の NP 対向面の平面部
②	① の直後の R 部
③	1 5 巻目の平面部
④	② の直後の R 部
⑤	巻はじめの対向面の平面部

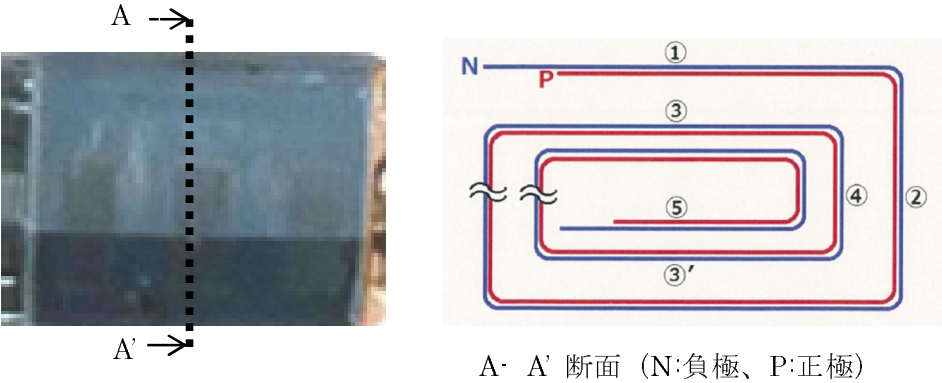


図 17 サンプル箇所イメージ図

c. サンプル箇所による Cu 溶出量の確認

図 17 に示すサンプル箇所①～⑤の電極重量に対する Cu 量の分析結果について、表 3 に示す。なお、図 16 に示す通り、各位置より 2 カ所のサンプリングを行い、2 回の平均値の結果である。なお、サンプリング箇所による影響は CC 放電後の CV 放電 0.6V-360sec 保持を行ったサンプルの結果を示す。

表 3 サンプル箇所による Cu 溶出量の影響

試料名	元素	Cu
①		6.5
②		6.9
③		6.8
④		4.9
⑤		7.6

表 3 に示す通り、①から⑤のサンプリング箇所による顕著な差は見られず、サンプリング箇所による Cu 溶出量の差は小さいことを確認した。

d. 強制放電条件によるCu溶出量の確認

表4に強制放電条件によるCu溶出量について分析した結果を示す。なお、一部の試験については、サンプリング場所による差が小さいことから②、④を除く①、③、⑤のみサンプリング・分析した。

表4 強制放電条件によるCu溶出量の結果

保持 電圧 [V]	保持 時間 [sec]	保持 時間 [hr]	放電後の 放置時間	正極中Cu濃度[μg/g]					平均
				サンプリング場所					
				①	②	③	④	⑤	
0	30	0.01	遅滞なく	5.5	7.1	5.9	6.5	6.8	6.4
0	60	0.02	遅滞なく	6.3	7.7	7.7	6.3	5.3	6.7
0	180	0.05	遅滞なく	5.6	7.1	7	5.7	8.7	6.8
0	360	0.10	遅滞なく	9.2	9.3	6.5	7.5	9.9	8.5
0	3600	1.00	遅滞なく	2500	—	2500	—	2500	2500.0
0	86400	24.00	遅滞なく	3100	—	3300	—	3000	3133.3
0.6	30	0.01	遅滞なく	6.1	7.2	5.8	6.8	6.8	6.5
0.6	60	0.02	遅滞なく	6.6	6.2	5.4	6	9.4	6.7
0.6	180	0.05	遅滞なく	5.8	6.7	6.1	6.1	7.1	6.4
0.6	360	0.10	遅滞なく	6.5	6.9	6.8	4.9	7.6	6.5
1	360	0.10	遅滞なく	7.8	6.7	7.3	6.5	5.6	6.8
0	360	0.10	24hr	7.5	—	6.8	—	8	7.4

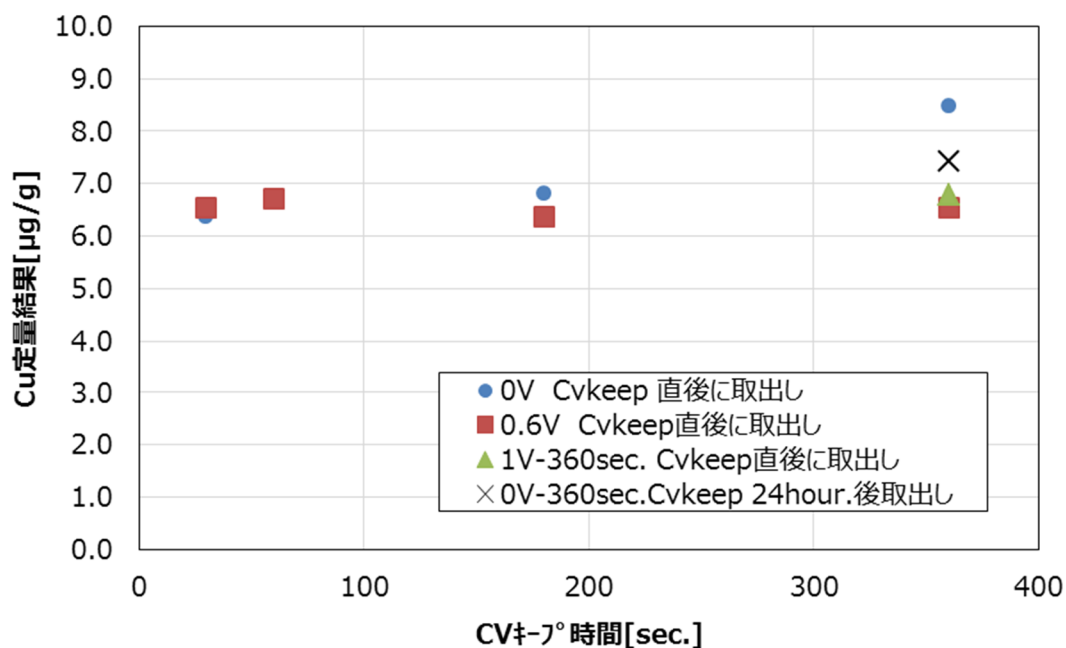


図18 強制放電条件によるCu溶出量の影響

図18に強制放電条件によるCu溶出量の結果をまとめたグラフを示す。放電終止電圧を0.6V, 1.0Vとした場合、CVキープ時間に係らず電極中のCu濃度は6.4~6.8 $\mu\text{g/g}$ と大きな差は見られない。また、0V-360キープで放電したセルを1日放置した後に、サンプリングした結果も7.4($\mu\text{g/g}$)と大き

な変化は見られなかった。この結果より、放電後直ちに、開封しなくても 1 日程度であれば Cu 溶出量が増加しないことが確かめられた。

0V の CV キープ時間が 360 秒の結果のみ、9.9 ($\mu\text{g/g}$) と若干の上昇が確認されたため、CV キープ時間をさらに延長した場合の Cu 溶出量について調査した。図 19 に 0V 放電で CV キープ時間を延長した場合の結果を図 19 に示す。CV キープ時間を 1 時間とした場合には、 $2500 \mu\text{g/g}$ 、24hour とした場合には $3133 \mu\text{g/g}$ と大幅に Cu 溶出量が増加した。以上の結果より、CC-CV 放電において、短時間の保持時間(180sec. 以下)であれば放電電圧が 0V でも Cu 溶出が増加しないが、長時間の保持を行うと Cu の溶出量が増加することが分かった。

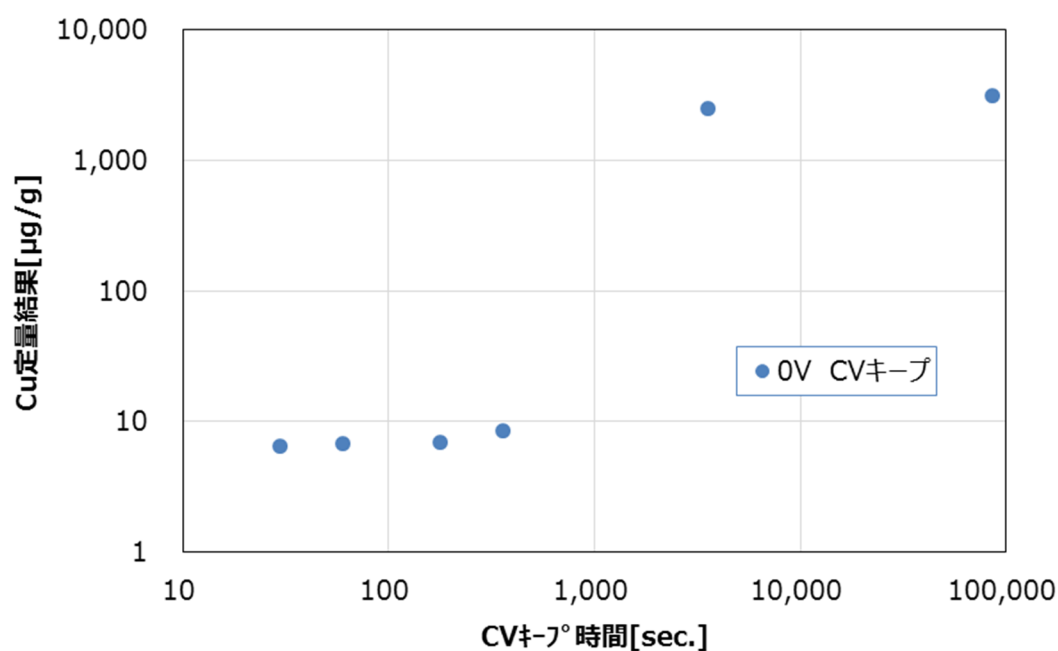


図 19 放電電圧 0V-CV キープ時間の影響

3) 単セルでの残留容量の検証

短時間であれば、たとえ 0.6V を下回っても Cu 溶出量が増加しないことが確かめられた。そこで、強制放電条件としては、放電終止電圧として 0.6V 以上とすれば、放電時に一瞬、0.6V を下回ったとしても Cu 溶出量の増加はないと考えられる。しかし、完全放電の状態ではないため、開封後の作業における短絡の可能性がゼロではない。そこで、この状態における残留容量レベルを確認し、その後の作業時に考慮すべき残留電荷のレベルを検証した。

試験は単セルを 1C レートで 0.6V まで CC 放電を行い、30 秒休止後に 0.6V-30 秒の CV 放電を行ったセルの残容量を確認した。図 20 に強制放電時の電圧・電流の変化、残容量の確認結果を示す。放電処理後の残容量は SOC4% に相当する 207mAh であった。1C、0.6V までの強制放電により、単三マンガン電池相当の電荷レベルまで、残容量が低下することを確認した。

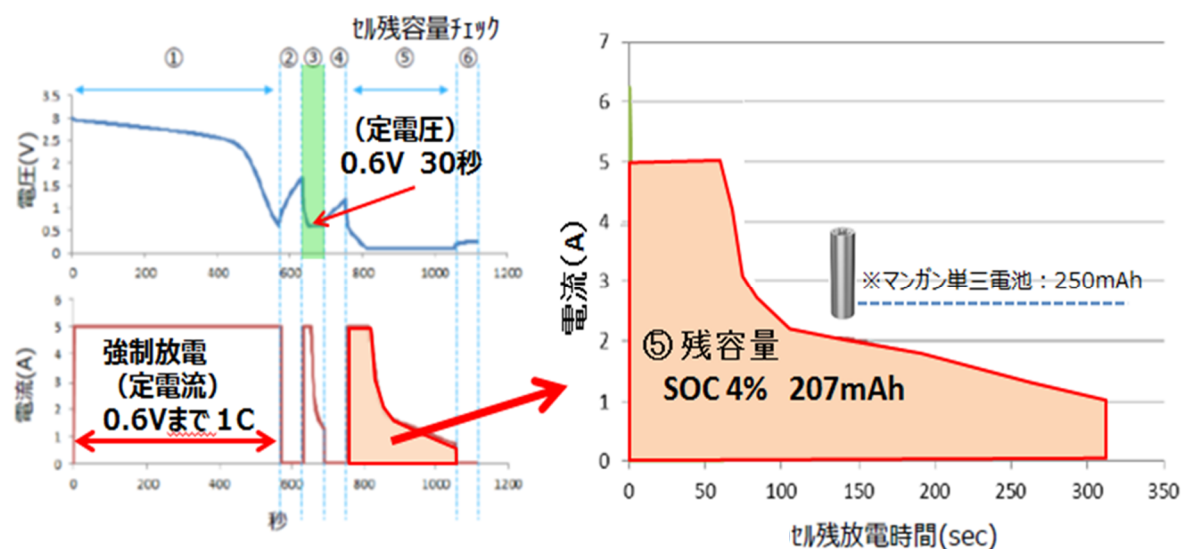


図 20 強制放電後の残留電荷の確認

(2) リチウムイオン電池からの電解質回収方法

1) 電解液および電解質の定量分析

a. 電解液の主溶媒の定量分析結果

リチウムイオン電池の電解液は、電解質として有機溶媒にリチウム塩(LiPF_6 等)を 1M 程度溶解させた電解液が用いられている。有機溶媒としては、DMC 等の溶媒が用いられている。電解質の洗浄を行うに当たり、HEV 用リチウムイオン電池に用いられている電解液の主溶媒、電解質濃度について分析を行った。分析については東レリサーチセンターにて実施した。

電解液の採取は、不活性ガス(N_2)雰囲気グローブボックス内でセルに穴をあけ、開口部より電解液を回収した。回収した電解液 50mg を重水素化アセトニトリル(約 0.65mL)に溶解し、 ^1H NMR 測定を実施した。 ^1H NMR スペクトルより、主溶媒(DMC, EMC, PC)を定量した結果を表 5 に示す。

表 5 主溶媒の定量結果

項目	検出成分	電解液中含有率(質量%)
主溶媒	ジメチルカーボネート(DMC)	28.2
	エチルメチルカーボネート(EMC)	27.1
	プロピレンカーボネート(PC)	28.5
	主溶媒合計	83.8

b. 電解質の定量分析結果

Li の定量は、電解液を採取し、硫酸、硝酸および過塩素酸で加熱分解した後、希硫酸で処理して定容とし、この定容液について Li の定量分析を ICP 発行分光分析法により行い、試料中の含有量を求めた。ICP 発行分光分析装置は PerkinElmer 製 Optima4300DV を用いた。

PF_6^- の定量については、電解液を超純水で希釈し、よく攪拌、攪拌後、固相抽出用カートリッジ(ジエールサイエンス製 InertSep Slim-J PLS-3)でろ過した処理液について、イオンクロマトグラフィーにより PF_6^- の定量分析を行った。イオンクロマトグラフの測定条件について表 6 に示す。

表 6 イオンクロマトグラフの測定条件

	測定条件
装置	東ソー製 IC-2010
試料注入量	100 μL
溶離液	炭酸ナトリウム／炭酸水素ナトリウム 30%アセトニトリル
分離カラム	4.6mm ϕ $\times$ 100mm TSKgel Super IC-Anion HS
カラム温度	40 $^{\circ}\text{C}$
検出器	電気伝導度計

標準液のクロマトグラムおよび、電解液—処理液のクロマトグラムについて図 21～23 に示す。

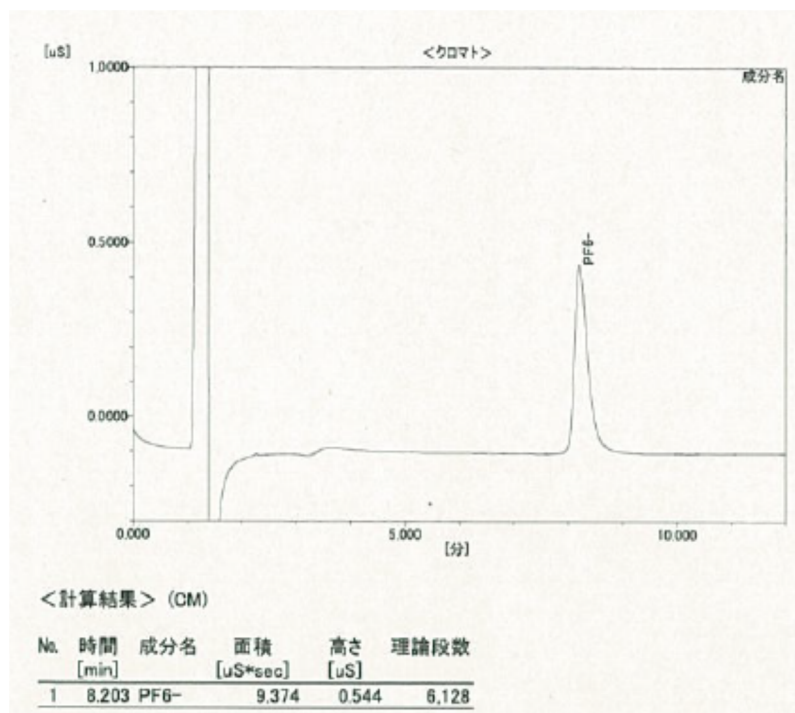


図 21 ヘキサフルオロリン酸 標準液 2000ppb のクロマトグラム

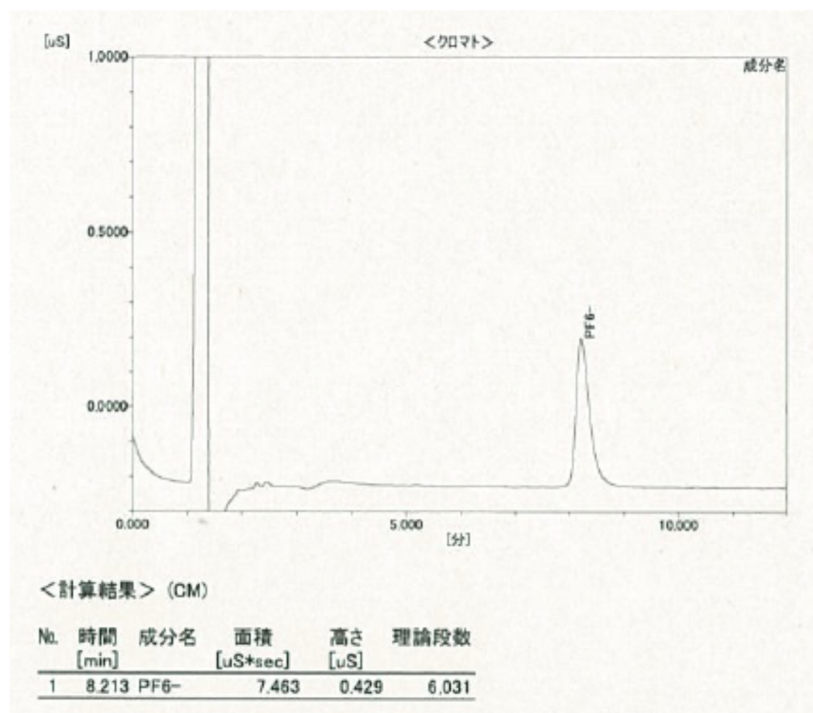


図 22 電解液—処理液（1回目）のクロマトグラム

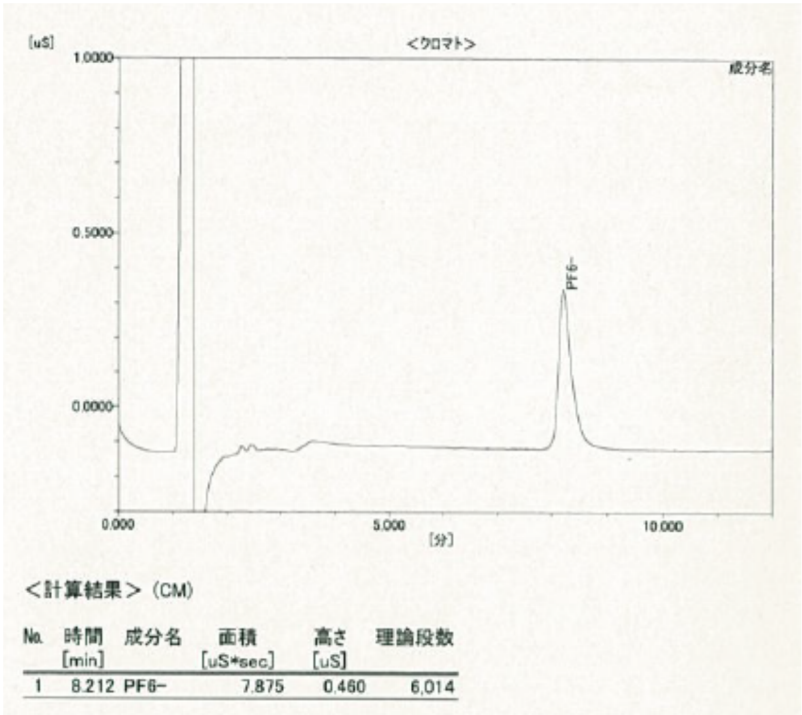


図 23 電解液 - 処理液（2 回目）のクロマトグラム

得られた結果より、定量分析した結果を表 7 に示す。

表 7 定量分析結果

		Li	PF ₆ ⁻
電解液	1 回目	0.74	13
	2 回目	0.74	13
	平均値	0.74	13

*上記の値は、試料(電解液)単位質量あたりの各成分量（質量%）

2) リチウムイオン電池内への洗浄溶媒の導入と排出挙動の検証（洗浄溶媒による電解質の除去支配要因）

a. 洗浄溶媒の粘性に関する検証

セル内の電解質洗浄として、電解液の主溶媒である DMC を用いることを検討した。洗浄液の導入排出は圧力開放弁を開口して行うため、溶媒の流路となる内径は数 mm 程度と小さい。溶媒の粘度が高いと、洗浄液の導入排出が行えない可能性があることから、洗浄溶媒の粘性に関する検証を実施した。

溶媒を充填したメスシリンダーに配管（2m）を挿入し恒温槽内にセットし、さらに真空ポンプで差圧を設け、溶媒を吸い上げるのに要する時間と量より溶媒の流量を測定した。恒温槽、溶媒温度を変化させて、洗浄溶媒（ジメチルカーボネート DMC）の温度による流路抵抗影響を確認した。結果を表 1 に示す。5℃より 20℃で流量の増加が見られたが、さらに 48℃まで温度を上げると流量が低下した。温度上昇とともに回収容器内では溶媒の蒸発が起こり差圧が低下したことで 20℃よりも流量が低下したと考えられる。今回の試験結果から、溶媒の融点に近い 5℃でも、粘度の低い流体であることが確かめられた。洗浄装置の環境温度としては、凝固点とならない温度でコントロールすればよく、また、電池への溶媒の注入（排出）管の管径についても、設計の自由度が高いことが確かめられた。

表 8 洗浄溶媒の粘性の影響確認試験

温度(℃)	配管内径(mm)	溶媒の流量 測定値(cc/sec.)	流速(m/sec)
5	1.59	4	2.01
20	1.59	4.55	2.29
48	1.59	4.17	2.10

b. 洗浄溶媒による電解質の除去支配要因の検証

はじめに、①洗浄溶媒を繰り返し充填、回収を行った場合の、回収液中の電解質の濃度変化を確認し、その後、下記に示す②拡散による効果、③流動による効果、④機械的效果、⑤超音波照射について、電極に残留する電解質 (LiPF_6) を温度、時間などの洗浄条件により P をマーカーとして分析により評価した。

① 洗浄溶媒の注入排出によるセル内洗浄の可能性の検証

洗浄前の電解液の分析結果である PF_6^- 濃度 13% から P 濃度を換算 30554 [$\mu\text{g/L}$] し、導入溶媒により希釈された場合の計算値と、回収液の分析結果を図 24 に示す。セル内部に残留する電解液中の電解質濃度は、繰り返し溶媒を導入することにより、セル内を洗浄可能であることが確かめられた。

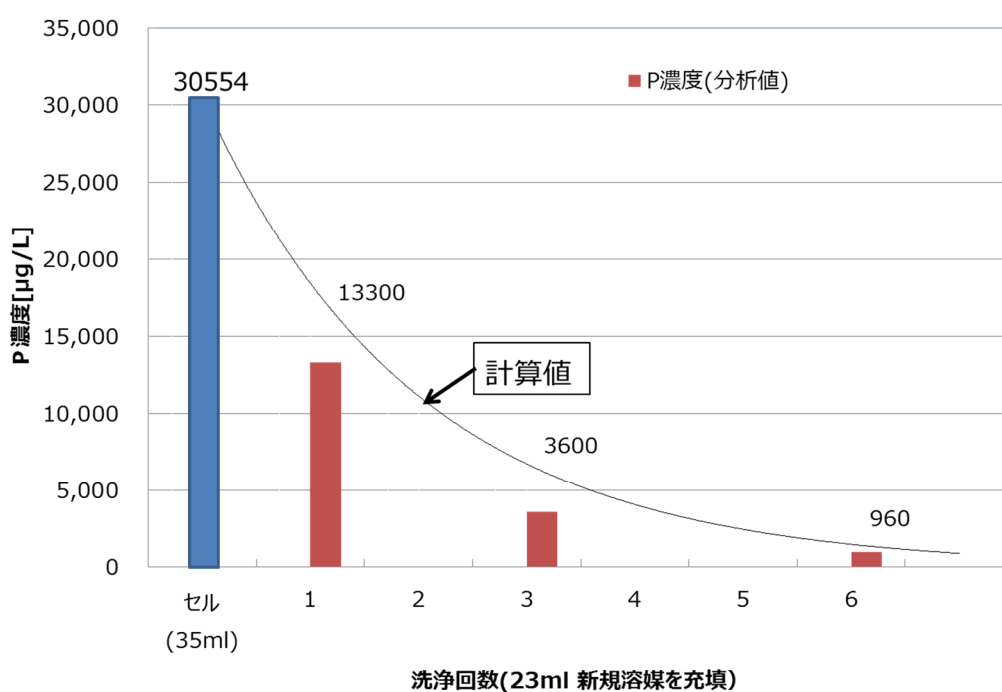


図 24 洗浄溶媒の繰り返し充填による回収液中の P 濃度

② 電極内部との濃度差による電解質の拡散による効果

セル内の電解液の洗浄は、洗浄溶媒の繰り返し充填排出により可能であることが確認されたが、リチウムイオン電池の電極は捲回された状態でセルケースに装填されている。そのため、電極内部の電解質を洗浄溶媒へ移行させるには、ある程度の時間を要する可能性があるため、時間による効果、温度による効果について検証した。

試験は図 25 に示す試験手順にてセル内を洗浄した。洗浄溶媒を充填する温度（0℃、室温、50℃）、保持時間（0.1、0.4、2、17 時間、3 日間）をパラメーターとして、拡散による効果を確認した。

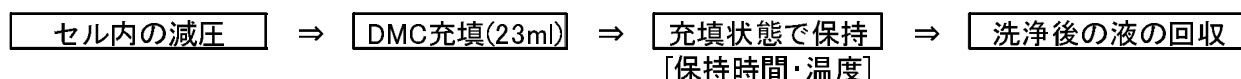


図 25 拡散による効果の試験手順

室温にて洗浄溶媒を導入保持し、保持時間を変化させた場合の回収溶媒中の P 濃度を図 26 に、セルの温度を変化(0℃、室温、50℃)させた場合の回収溶媒中の P 濃度を図 27 に示す。

図 26 より 2 時間以降は P 濃度の上昇が見られず、洗浄溶媒を導入し時間を置くだけでは、巻かれた電極内部から電解質を洗い出すことは難しいことが分かった。さらにケース内電極外部のスペースを新規溶媒で 6 回洗浄後(P 濃度:960ppm)、更に新規溶媒を充填し、3 日間保持した後の P 濃度は 5,900ppm を示し、電極内には電解質の残留があることが分かった。

また、図 27 の結果より温度を変えた試験結果についても同レベルの効率であり、本試験条件からは温度上昇による効果は大きくないと言える。よって、短時間での洗浄を達成するためには、超音波等による拡散の促進などが必要と考えられる。

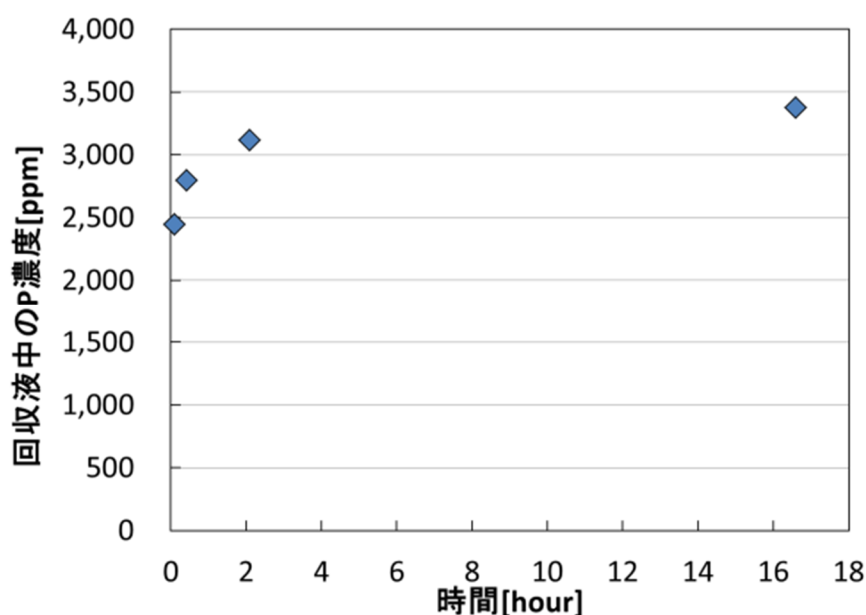


図 26 拡散効果の確認試験の結果(保持時間 0.1、0.4、2、17 時間)

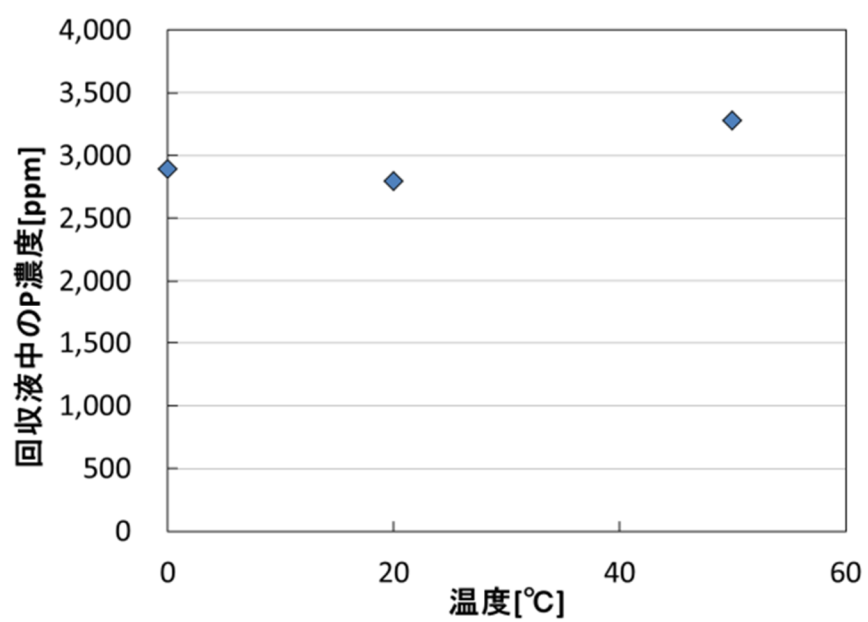


図 27 拡散効果の確認試験の結果(保持時間 0.4 時間 0、20、50℃)

③ 洗浄溶媒の充填・排出による流動による効果

図 28 に示す試験手順にて、溶媒の導入・排出を連続して行い回収溶媒の P 濃度を測定した。

図 29 に流動による効果について示す。洗浄 No.1、2、3 を比較すると同程度の P 濃度を示しセル内の電極外スペースが洗浄された後、電極間から溶媒の流動により出てくる電解質は少ない。電解質濃度を 1mol/L であるとし、電解液量が 40ml（セル構成部材の乾燥前後の重量から換算）であったとすると、洗浄前にセルに存在する P 量は 1.24g である。セル内に残存する P 量(洗浄 No.1)を測定結果より算出すると 0.83g が残留している。積極的に溶媒を流動させることにより洗浄が改善される効果は小さいことを確認した。

洗浄	洗浄に用いた溶媒	機械的效果	分析対象
No. 1	新規溶媒 110ml (*)DMC	洗浄液回収後 溶媒導入前にガス置換	回収液のP濃度
No. 2	No. 1と同条件で回収した溶媒を再使用		
No. 3	No. 2と同条件で回収した溶媒を再使用		

*110ml 新しい溶媒を充填・排出し4回分を合わせた量

図 28 流動による効果の試験手順

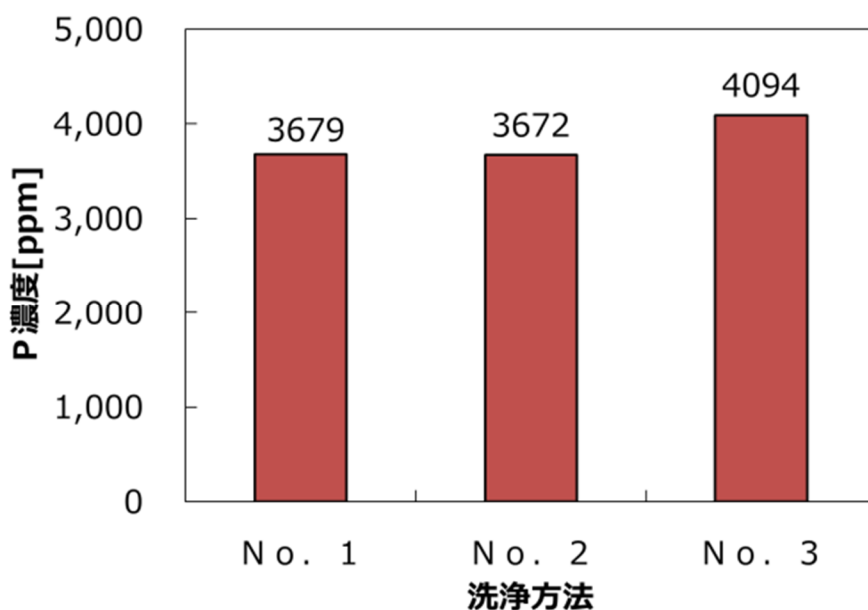


図 29 流動による効果の試験結果

④ 溶媒充填前にガス導入を行う機械的効果

図 30 に示す試験手順にて機械的効果を確認した。溶媒導入前の Ar ガス導入による機械的効果(図 31)は、流動の効果(図 29)と比較しても顕著な差は見られなかった。

洗浄	洗浄に用いた溶媒	機械的効果	分析対象
機械的効果 (ガス導入)	新規溶媒 110ml (*)DMC	洗浄液回収後 溶媒導入前にガス置換	回収液のP濃度

*110ml 新しい溶媒を充填・排出し4回分を合わせた量

図 30 機械的効果の試験手順

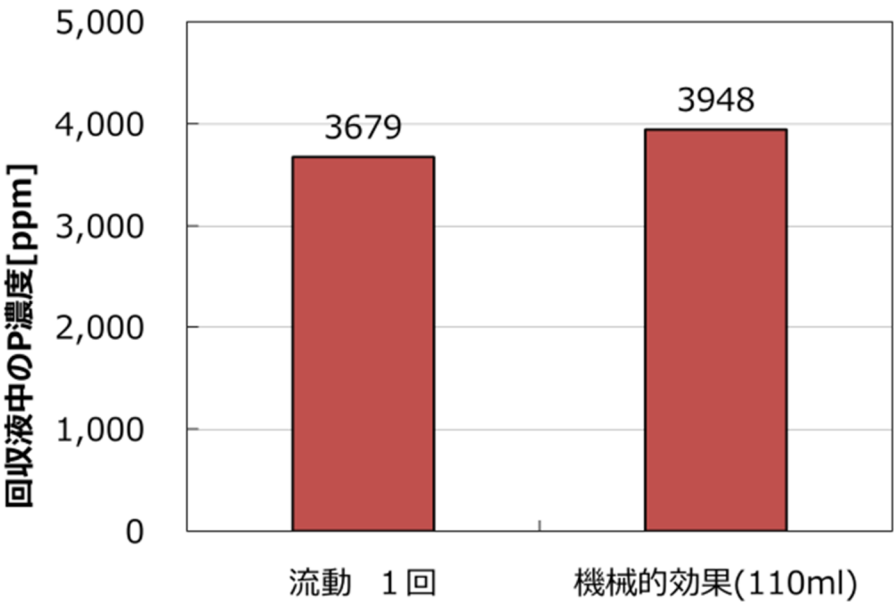


図 31 機械的効果の試験結果

⑤ マイクロバブルによる洗浄効果の検証

電極間のような細部の洗浄効率の向上方法として、マイクロバブルの有効性を検証するにあたり、実施例の見られなかった有機溶媒中へのマイクロバブル生成の可能性を確認した。微細孔を有するSPG*マイクロバブル発生装置を用い有機溶媒中へのマイクロバブルの生成を試みた。水でのマイクロバブルの生成と比較すると、溶液の白濁が消失するまでの時間は短時間であったが、有機溶媒中へもガス導入による白濁状態が生成されることが確認できた。(図 32～35) 今後、電解質の洗浄に対する有効性の検証を進める。*SPG(シラスポーラスガラス)



図 32 試験前の状況 (DMC)



図 33 水でのマイクロバブル生成状況



図 34 DMC でのマイクロバブル生成状況



図 35 DMC+EC でのマイクロバブル生成状況

⑥ 超音波照射による拡散効率向上の可能性の検証

前述の各結果から、拡散による洗浄の効率化が重要であることが確認された。そこで、超音波照射による洗浄効率の向上が可能かを検証した。セルを洗浄装置に接続した状態で、超音波照射が可能となるよう装置を構成し、超音波照射による効果を確認した。超音波照射前に3回セル内を洗浄溶媒で洗浄し、超音波照射前の回収液中のP濃度と、4回目の洗浄溶媒を充填した状態で超音波照射を行い、超音波照射後の回収液のP濃度を分析することにより効果を検証した。DMC 単独の場合と DMC+EC (1:1vol 比) の場合で、溶媒による差も確認した。図 36 に試験装置の概略図を示す。

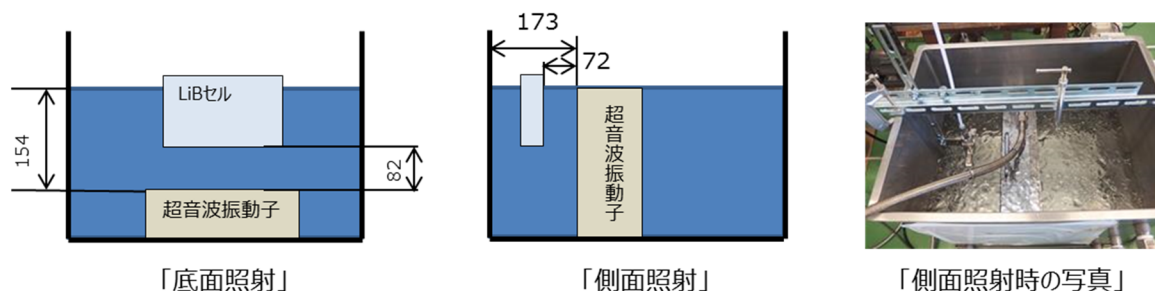


図 36 超音波照射の試験装置概略図

表 9 に超音波照射の試験条件を示す。4 回目の洗浄液を充填してから回収するまでの時間を各試験で同じ時間となるよう照射時間と溶媒保持時間を設定した。

表 9 超音波照射の試験条件

試験 No.	溶媒	周波数(Hz)	照射方向	照射時間	溶媒保持時間
No. 1	DMC	78	底面	10	5
No. 2	DMC	78	底面	3	12
No. 3	DMC	78	底面	1	14
No. 4	DMC	78	側面	3	12
No. 5	DMC	26	底面	3	12
No. 6	DMC	—	—	—	15
No. 7	DMC+EC	78	底面	1	14
No. 8	DMC+EC	78	底面	3	12
No. 9	DMC+EC	78	底面	10	5
No. 10	DMC+EC	—	—	—	15

図 37 に洗浄溶媒を DMC とし周波数 78Hz で超音波照射した結果を示す。超音波照射前後の回収液中の P 濃度の倍率も併記した。15 分間溶媒を充填するだけで、1.48 倍 P 濃度が変化した。1, 3, 10 分照射した場合の P 濃度の倍率はそれぞれ、1.35, 1.42, 1.45 倍と回収液中の P 濃度には、超音波照射の効果が見られなかった。

図 38 に洗浄溶媒を DMC+EC とし周波数 78Hz で超音波照射した結果を示す。DMC 単独では、明らかな効果は確認できなかったが、洗浄溶媒を DMC+EC とすると回収液中の P 濃度の変化は、照射なしの 1.45 倍から 1.85 倍（超音波照射 10 分）となり、超音波照射により洗浄効率向上の可能性が確認できた。

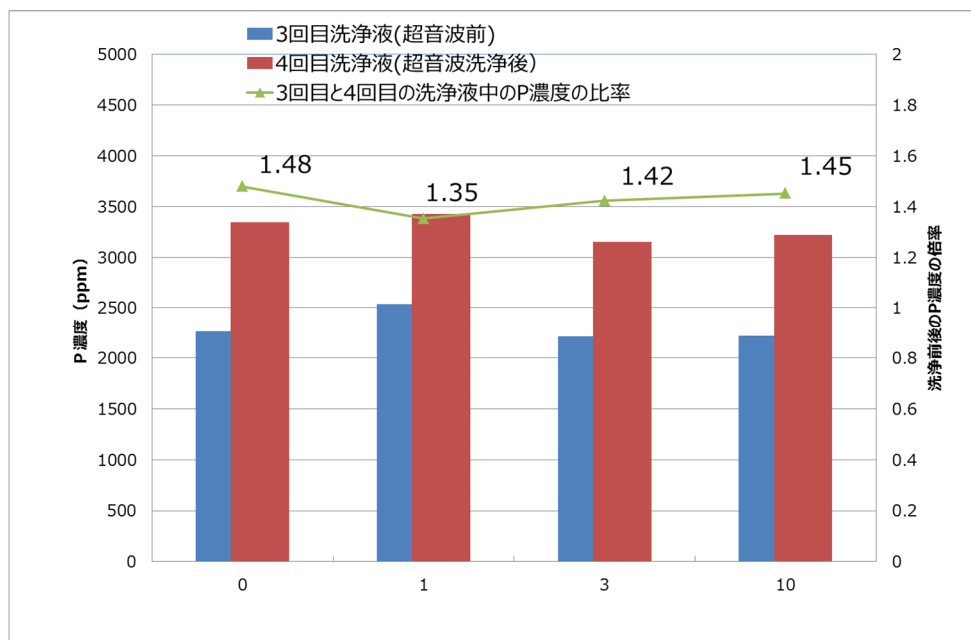


図 37 超音波照射による洗浄効果の確認(DMC-78Hz-底面照射)

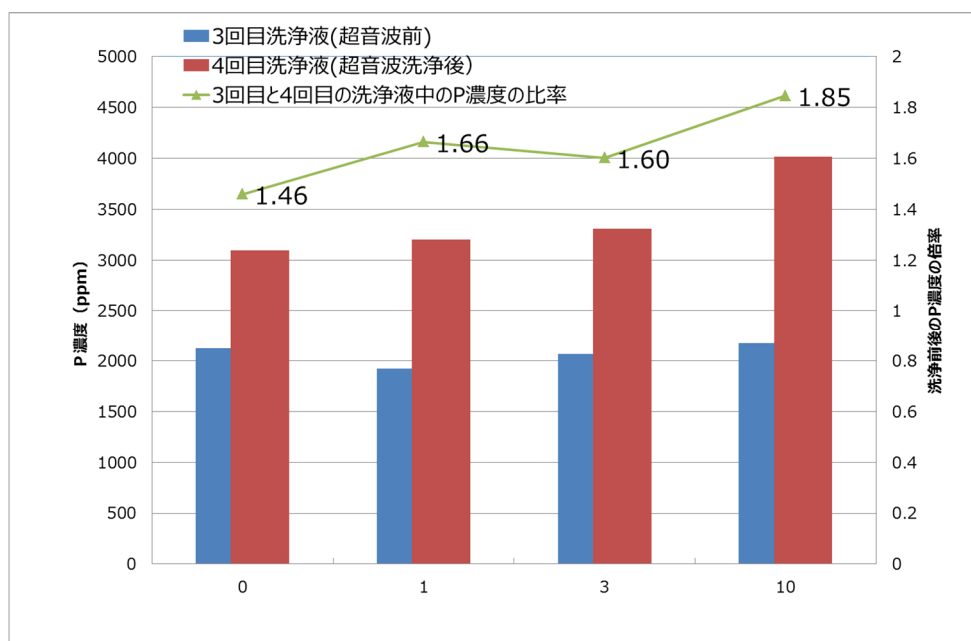


図 38 超音波照射による洗浄効果の確認(DMC+EC-78Hz-底面照射)

上記の条件で試験を行った超音波照射後のセルを直ちに開封し、電極の中心部よりサンプリングを行い電極に残留する P 濃度の分析を行った。図 39 に洗浄溶媒を DMC とした場合、図 40 に DMC+EC とした場合を示す。洗浄溶媒に DMC を用いた場合、超音波照射による洗浄効果の改善は見られなかった。一方で、DMC+EC の場合、超音波照射時間に比例して P 濃度が増加する傾向を示した。回収液の分析結果は P 濃度が増加している傾向が見られたので、回収液中の濃度、電極中の濃度とも増加する結果となった。電極のサンプリングは、電極中央部の 2 カ所のみであるため、詳細な検討にはサンプリング点数を増やすなどして検証する必要がある。

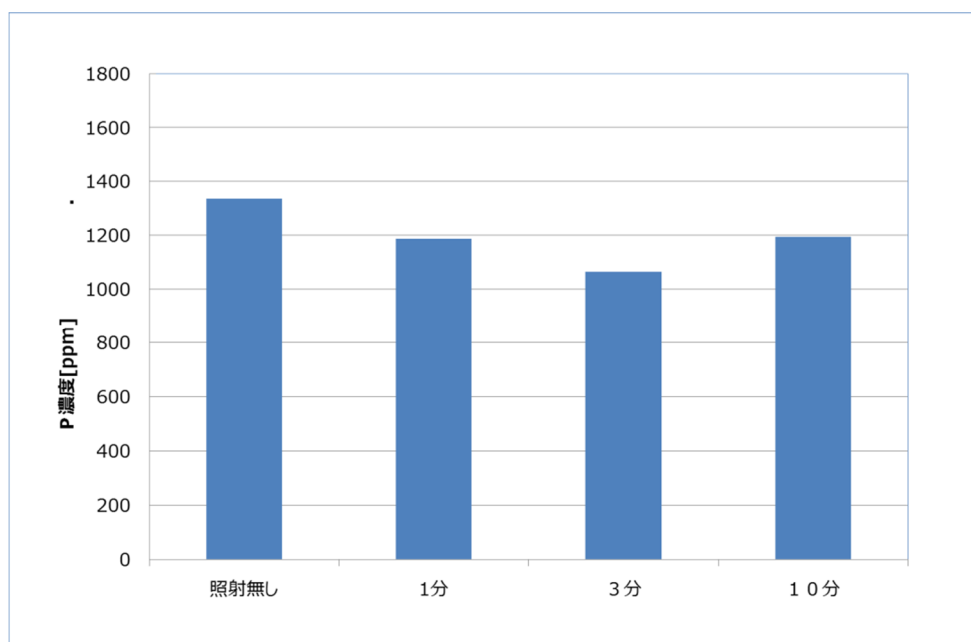


図 39 電極に残留する電解質濃度 (P 濃度) (DMC-78Hz-底面照射)

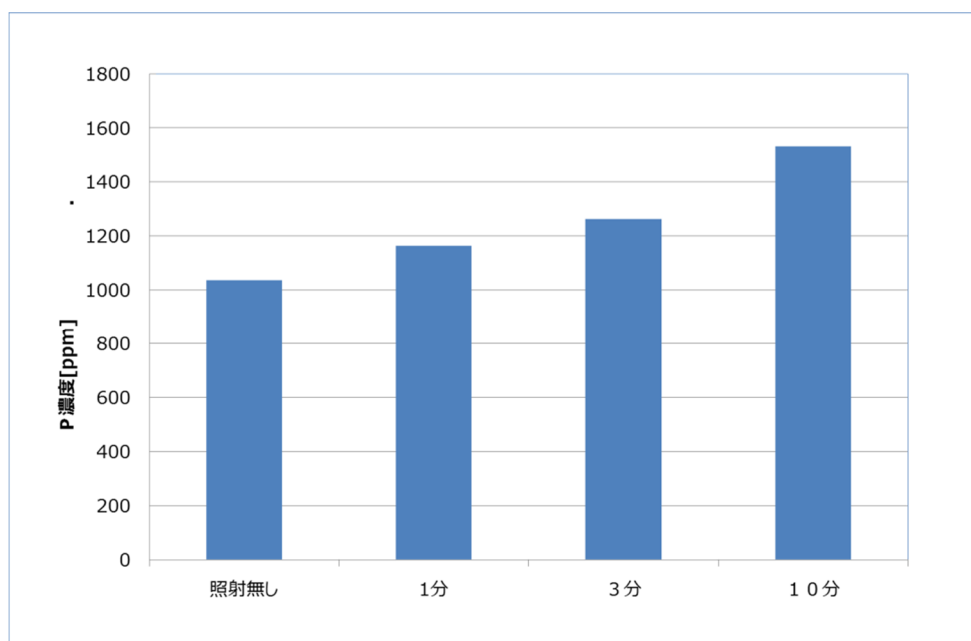


図 40 電極に残留する電解質濃度 (P 濃度) (DMC+EC-78Hz-底面照射)

c. 電解質残留量モニタリング方法の検証

洗浄によりセル内の電解質が減少する状況をモニタリングする方法としてインピーダンス測定を行った。電解液と電極の構成を図 41 に示す等価回路でモデル化し、インピーダンススペクトルをフィッティングすることで、抵抗成分の分離を試みた。

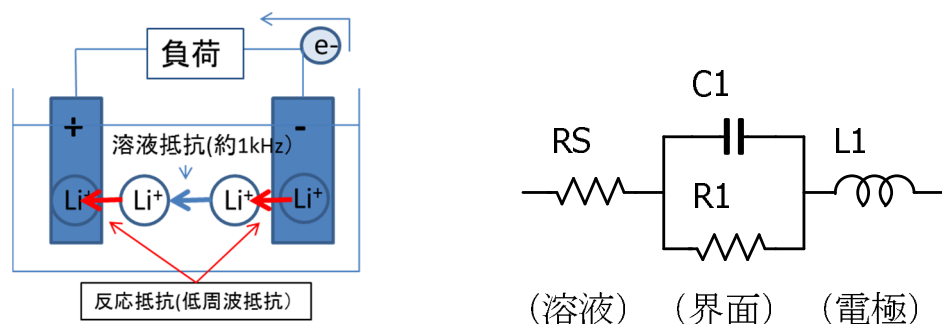


図 41 電池の模式図、等価回路

洗浄に伴うインピーダンスの測定結果について表 10 に示す。溶液抵抗に相当する R_S の値は、洗浄による変化は小さかった。一方で、電極／電解液界面での電荷移動抵抗等の反応抵抗に相当する R_1 は、洗浄による変化が見られ、溶媒を注入し 22 時間経過した後のインピーダンスの変化が大きかった。溶液注入後に長時間保持したことにより、電極内の電解質が濃度勾配により拡散し、その結果、電解質濃度の低下に伴う反応抵抗が増加したと考えられる。電解質の洗浄工程では、洗浄溶媒の管理、洗浄条件のコントロールを行うことが重要であるが、洗浄レベルのモニタリング方法の一つとして、液のサンプリング等をせずに行えるインピーダンス測定の可能性が確認された。

表 10 洗浄回数によるインピーダンス測定結果よりフィッティングした抵抗成分の変化

	L_1 [nH]	R_S [$m\Omega$]	R_1 [$m\Omega$]	C_1 [F]	備考
1. 初期状態	155.04	12.11	48.65	7.90	電解液のみ
2. 1 回洗浄	127.62	13.07	54.04	7.88	溶媒回収
3. 5 回洗浄	133.57	13.03	58.50	8.38	溶媒回収状態
4. 溶媒注入後	135.79	13.05	55.86	7.76	溶媒注入状態
5. 22 時間後	122.98	12.76	91.03	7.77	溶媒注入状態

d.窒素雰囲気グローブボックス内での検証

窒素雰囲気グローブボックス内に設置した電解質洗浄装置を用いて、大気中の水分や酸素が及ぼす影響について確認した。試験は、大気中と同じ条件で洗浄を行い回収液中の P 濃度を分析した。グローブボックス内は酸素濃度<100ppm、露点-20℃であった。回収液の P 濃度について表 11 に示す。P 濃度については、大気中で実施した結果（3,679ppm）と同程度であることが確認された。今後、洗浄装置が水分、酸素に対する遮断性を有する可能性の検証を進める。

表 11 窒素雰囲気グローブボックス内での流動の試験条件、試験結果

温度	洗浄回数 [回]	洗浄溶媒導入量 [ml]	洗浄溶媒回収量 [ml]	P 濃度 [ppm]
RT	1	110	110	3,752

3) リチウムイオン電池電解液の揮発機構の解析

回収した電解質を含む洗浄溶媒を蒸留精製する際の条件を検討するため、単独溶媒の揮発機構、混合溶媒の揮発機構、 LiPF_6 を含む電解液成分の揮発機構の解析を、TG-MS を用いて実施した。

a. 単独溶媒の揮発機構解析結果

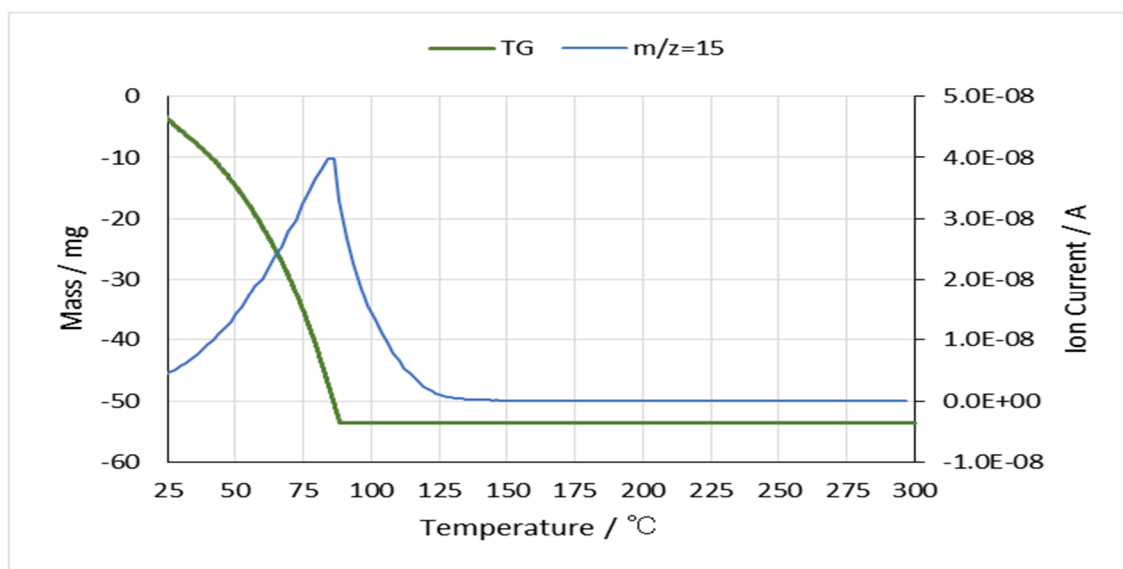


図 42 DMC の TG/イオン強度

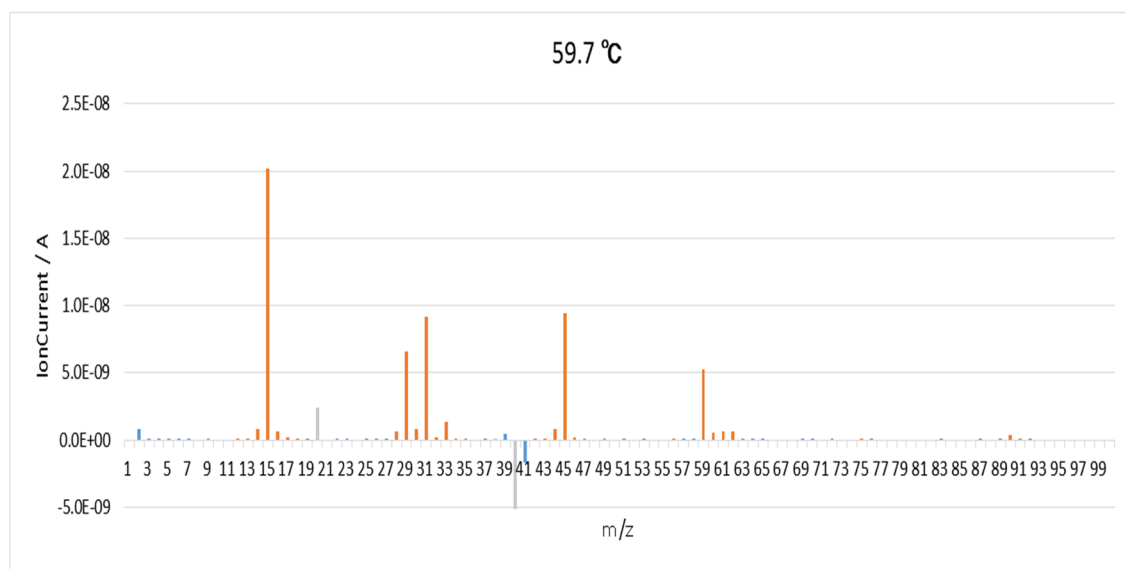


図 43 DMC マススペクトル

DMC/EMC/DEC/EC について室温～300℃で測定したところ、いずれの溶媒も沸点付近で揮発が終了するまで一様な重量減少がみられ、マススペクトルの形状にも目立った変化はみられなかった。このため室温～300℃では単独溶媒の顕著な分解は発生しないと考えられる。

b. 混合溶媒の揮発機構解析結果

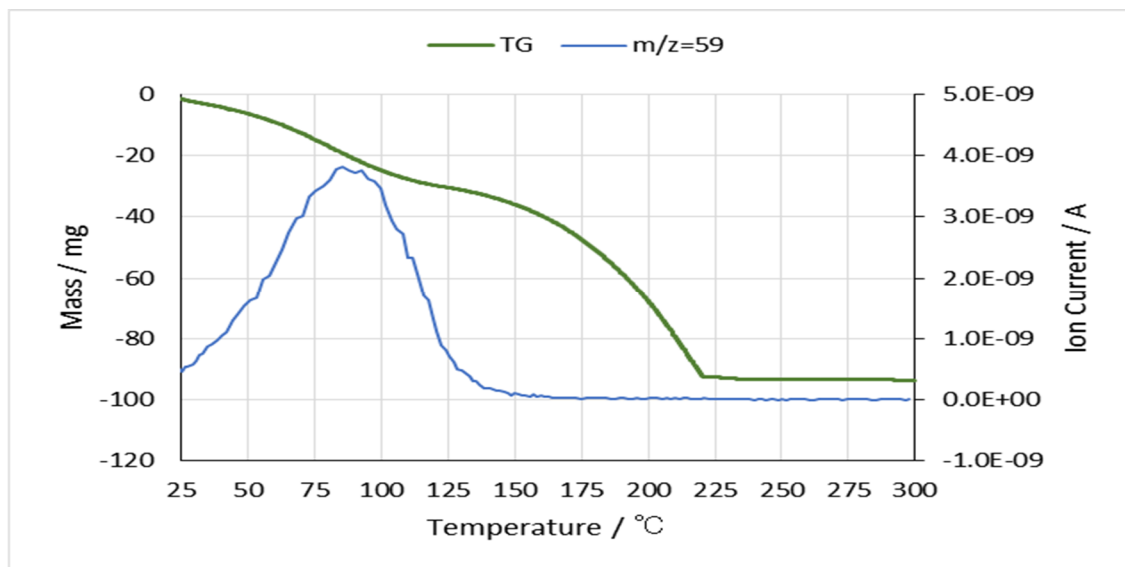


図 44 DMC+EC の TG/イオン強度 (DMC)

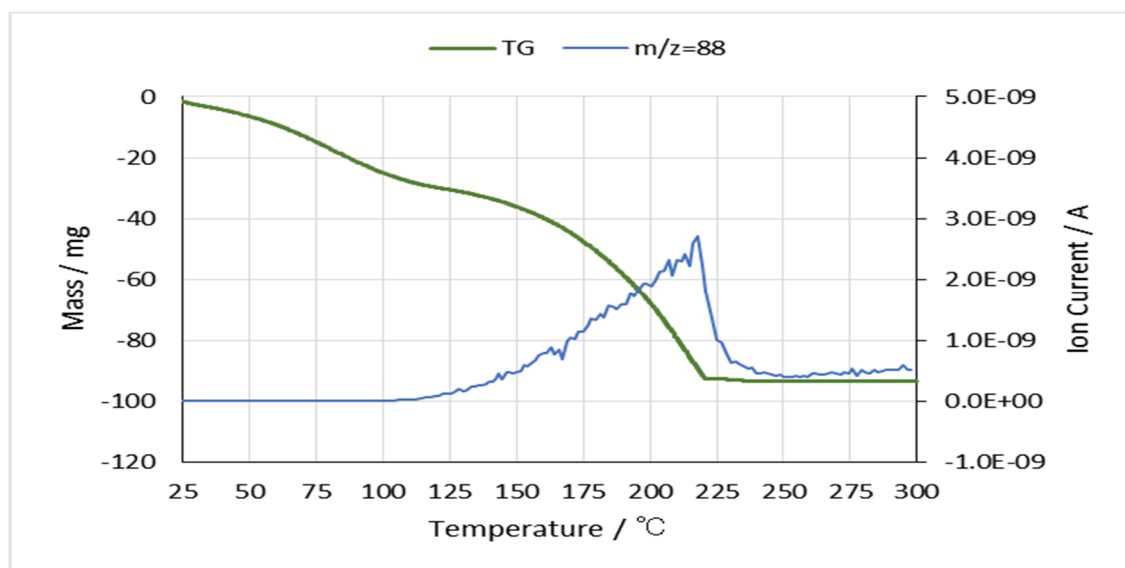


図 45 DMC+EC の TG/イオン強度 (EC)

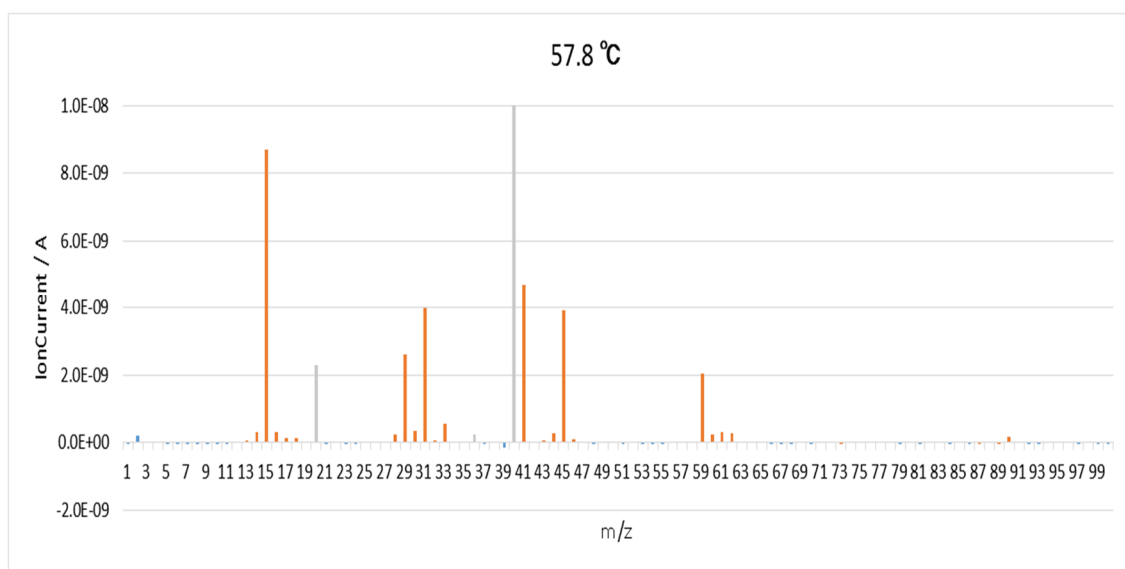


図 46 DMC+EC マススペクトル (60℃)

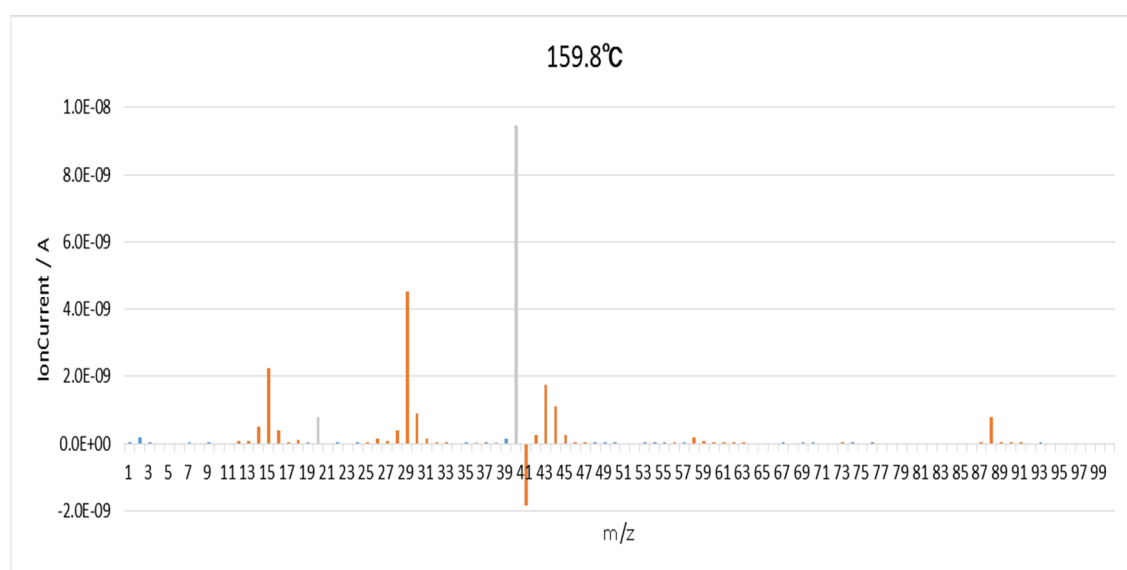
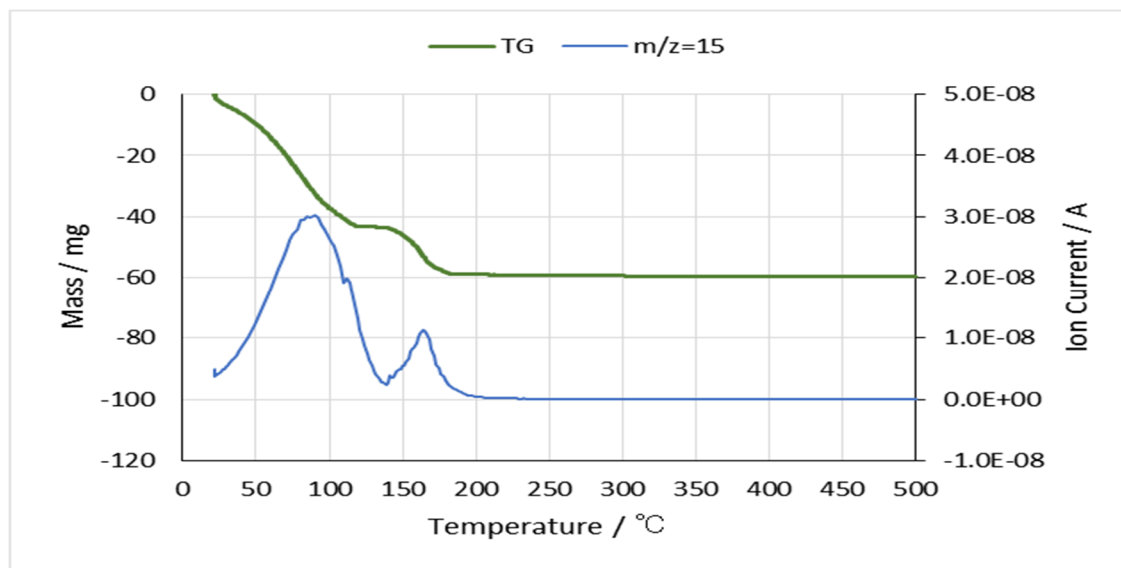
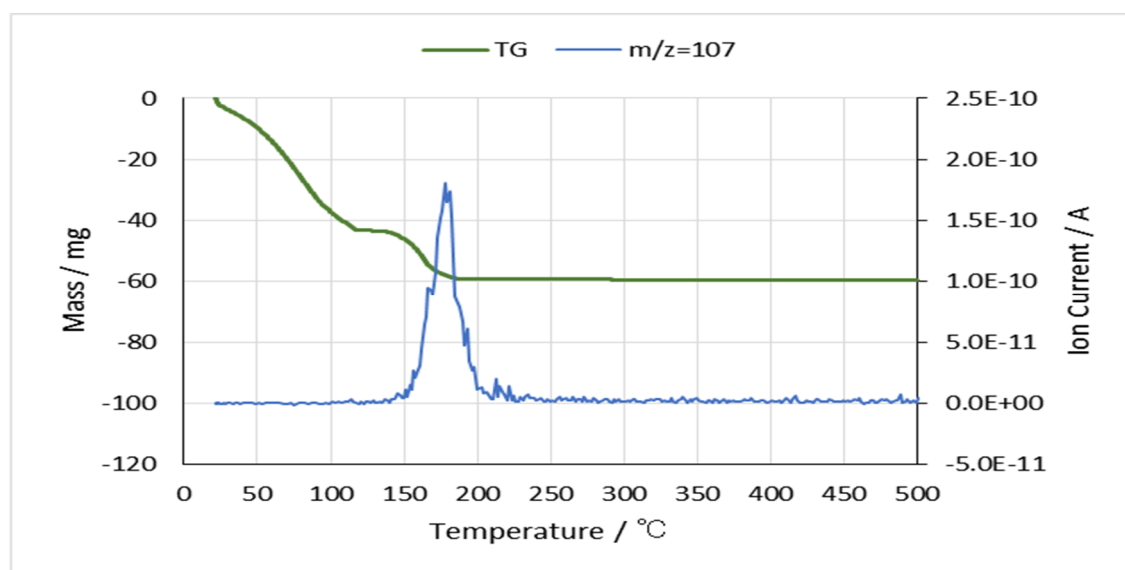


図 47 DMC+EC マススペクトル (160℃)

DMC+EC/EMC+EC/DEC+EC について室温～300℃で測定したところ、それぞれの溶媒の揮発に対応した重量減少及びマススペクトルがみられた。このため室温～300℃では溶媒相互の反応は発生しないと考えられる。

c. LiPF_6 を含む単独溶媒の揮発機構解析結果図 48 $\text{DMC} + \text{LiPF}_6$ の TG/イオン強度 (DMC)図 49 $\text{DMC} + \text{LiPF}_6$ の TG/イオン強度 (PF_5)

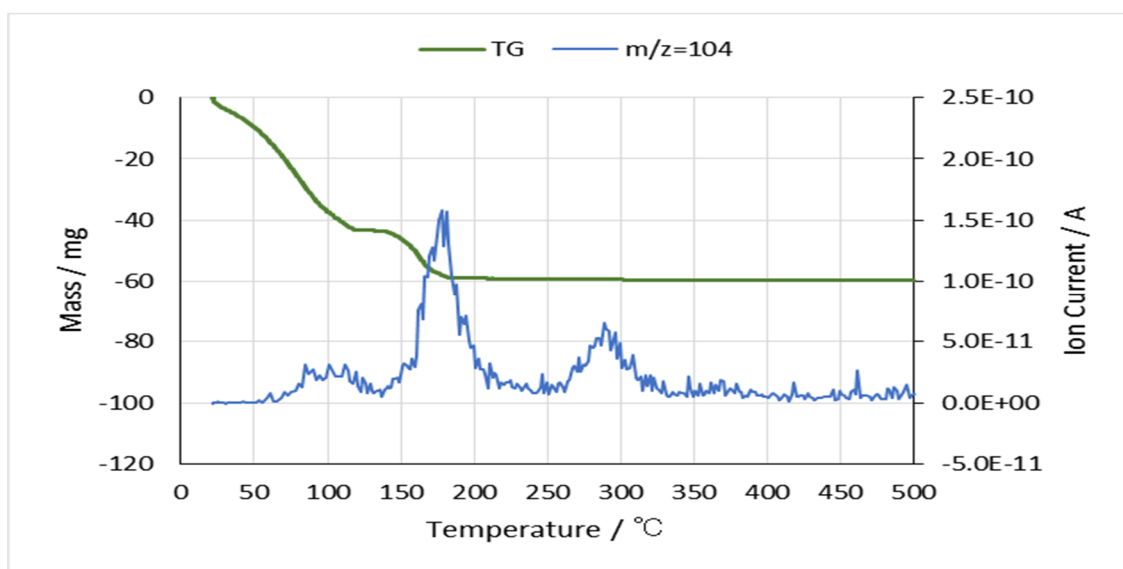


図 50 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

DMC/EMC/DEC+LiPF₆ について室温～500℃で測定したところ重量減少が3段階で発生し（3段階はごくわずか）、溶媒関連マスのイオン強度は1段階及び2段階にピークが発生した。また、LiPF₆ の熱分解により生じたと思われる PF₅ 関連マスのイオン強度ピークが2段階に、LiPF₆/PF₅ と H₂O の反応等により生じたと思われる POF₃ 関連マスのイオン強度ピークが1～3段階に発生した。

測定後は残渣物が生じ、XRD による観察の結果 LiF および Li₃PO₄ と判明した。

これより、LiPF₆ を含む溶媒では、溶媒が LiPF₆ に吸着することにより沸点を超えても残存し、LiPF₆ の熱分解によって脱離・揮発が生じることが確認された。

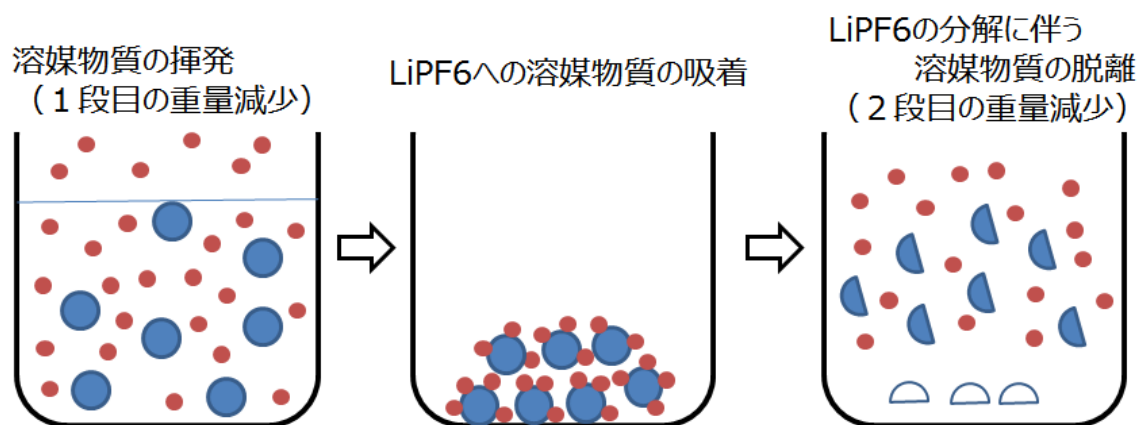
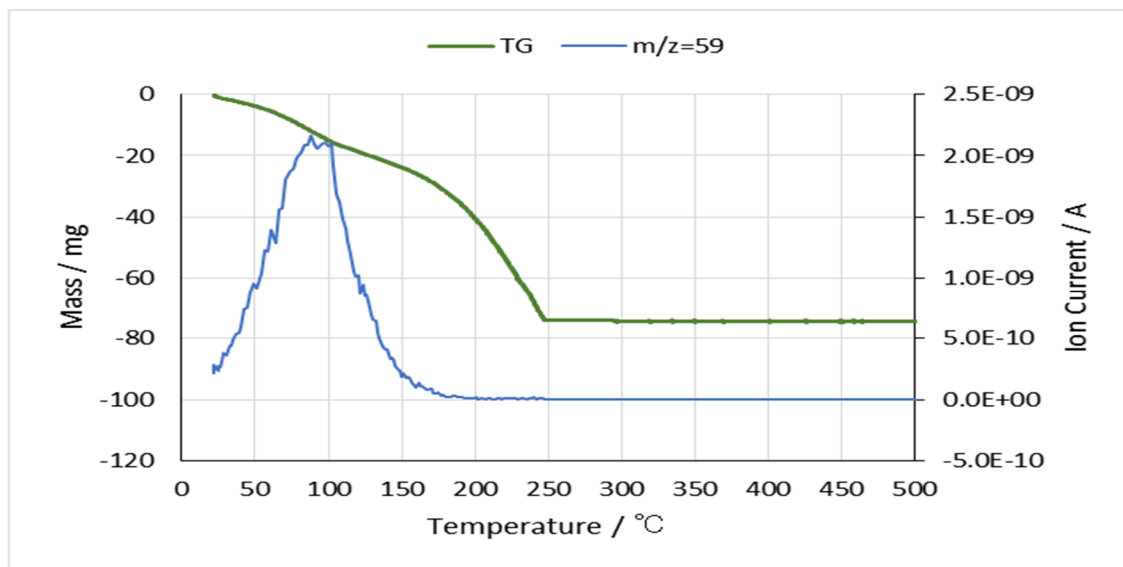
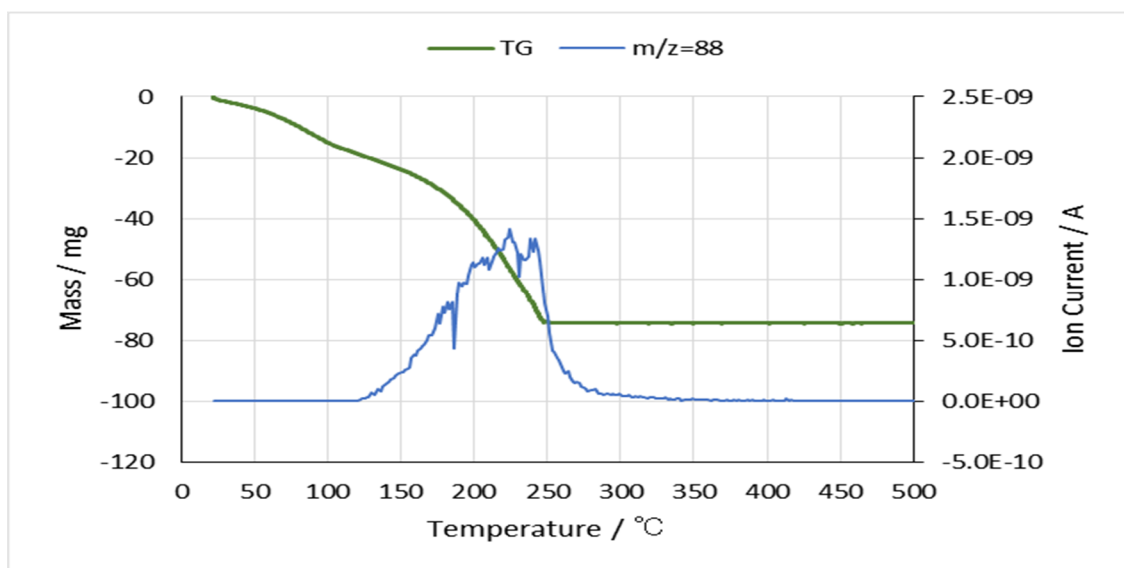
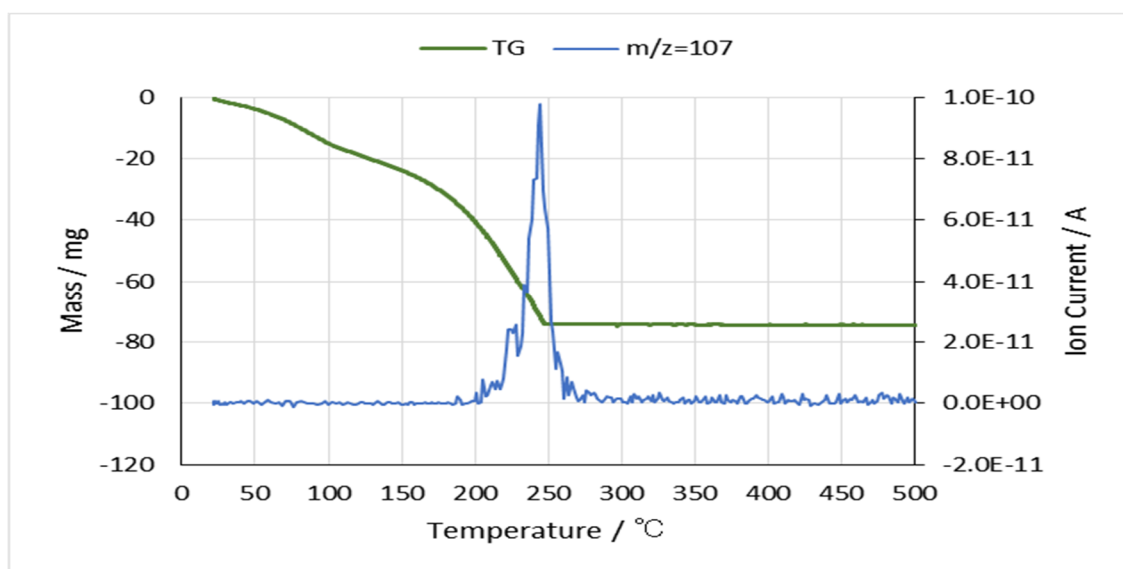
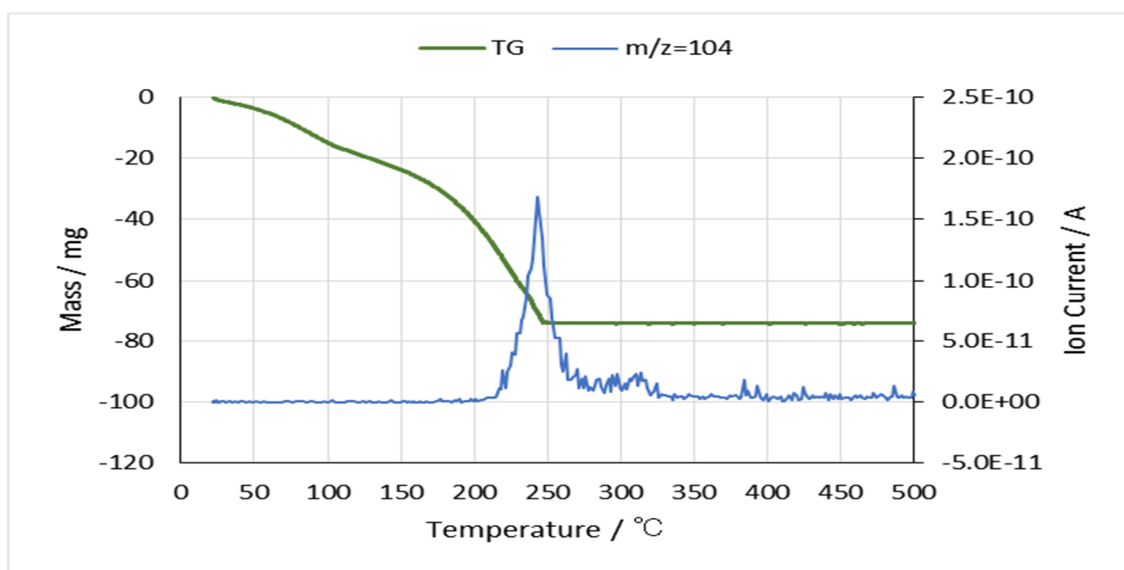


図 51 LiPF₆ を含む溶媒の揮発モデル

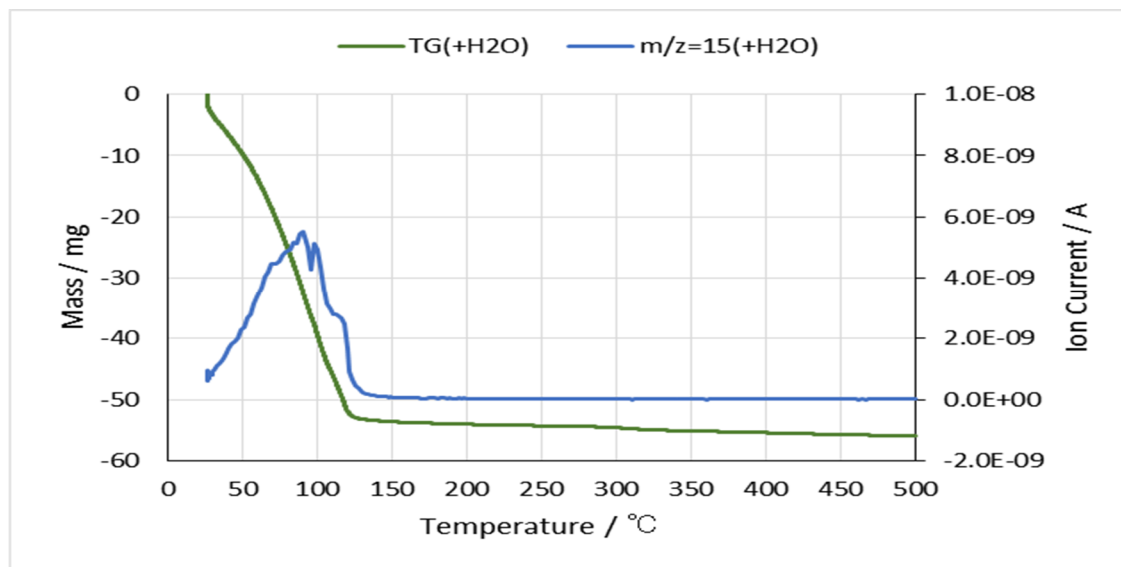
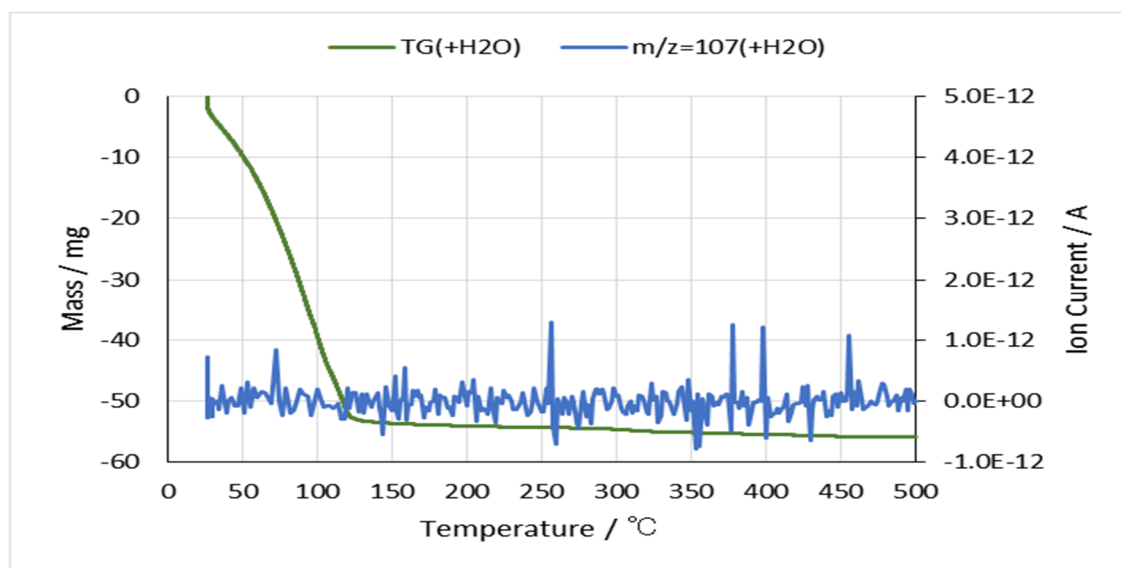
d. LiPF_6 を含む混合溶媒の揮発機構解析結果図 52 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)図 53 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)

図 54 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度(PF₅)図 55 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度(POF₃)

DMC/EMC/DEC+EC+LiPF₆ について室温～500℃で測定したところ重量減少が3段階で発生(3段階はごくわずか)、溶媒関連マスのイオン強度は1段目に低沸点溶媒、2段目にEC関連マスのイオン強度ピークが発生した。EC関連マスのピークは、DEC混合溶媒では2つに分かれ、DMC混合溶媒でも分かれているようにみえる。また、PF₅関連マスのイオン強度ピークが2段目に、POF₃関連マスのイオン強度ピークが2段目と3段目に発生した。

測定後は残渣物が生じ、XRDによる観察の結果LiFおよびLi₃PO₄と判明した。

これより、LiPF₆を含む混合溶媒では、溶媒のLiPF₆への吸着はより高沸点のECの揮発の際に発生したと考えられ、低沸点の溶媒ではLiPF₆への吸着は発生しないことが確認された。

e. 雰囲気ガス中 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ の影響の検討図 56 H_2O 付加有 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度(DMC)図 57 H_2O 付加有 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度(PF₆)

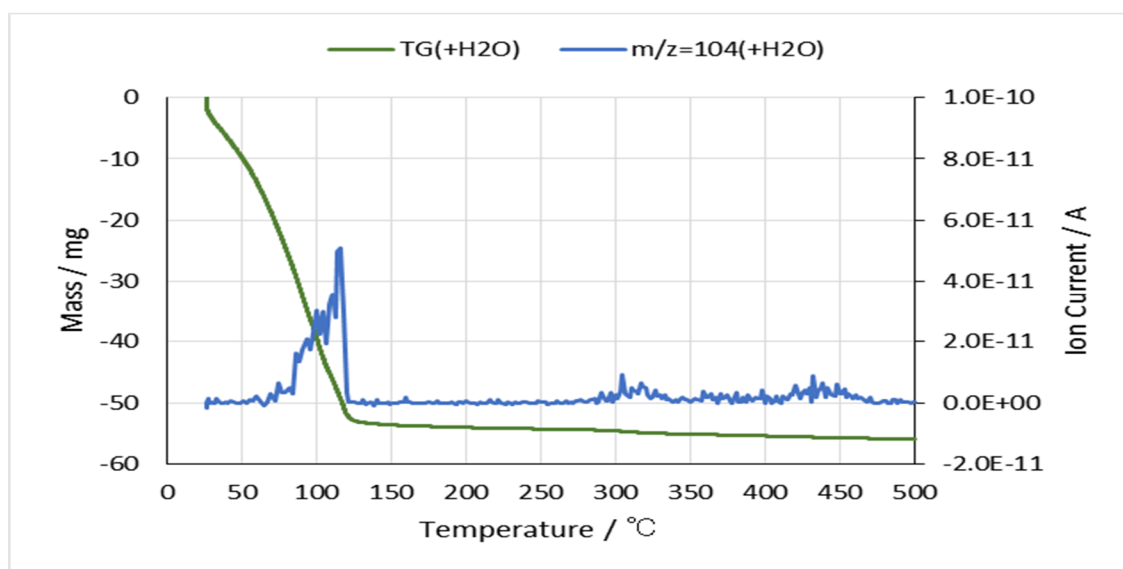


図 58 H₂O 付加有 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

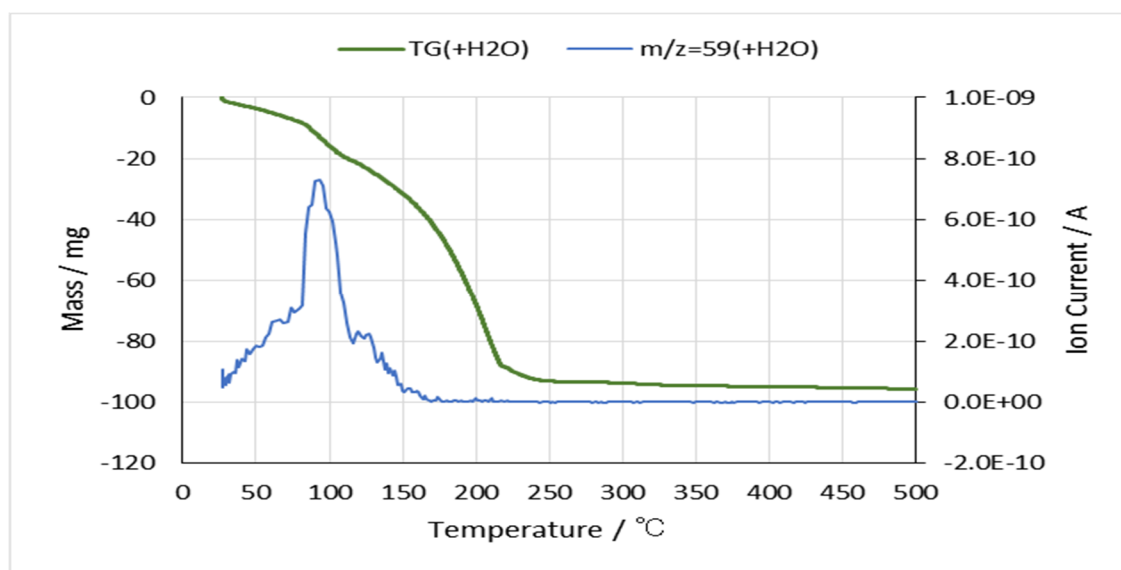


図 59 H₂O 付加有 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)

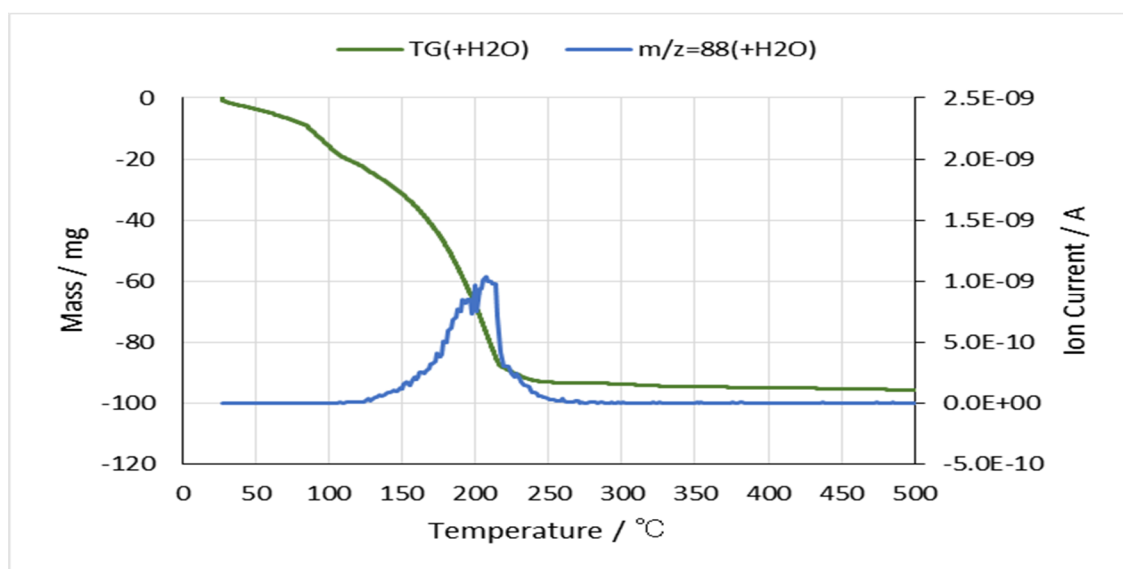


図 60 H₂O 付加有 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)

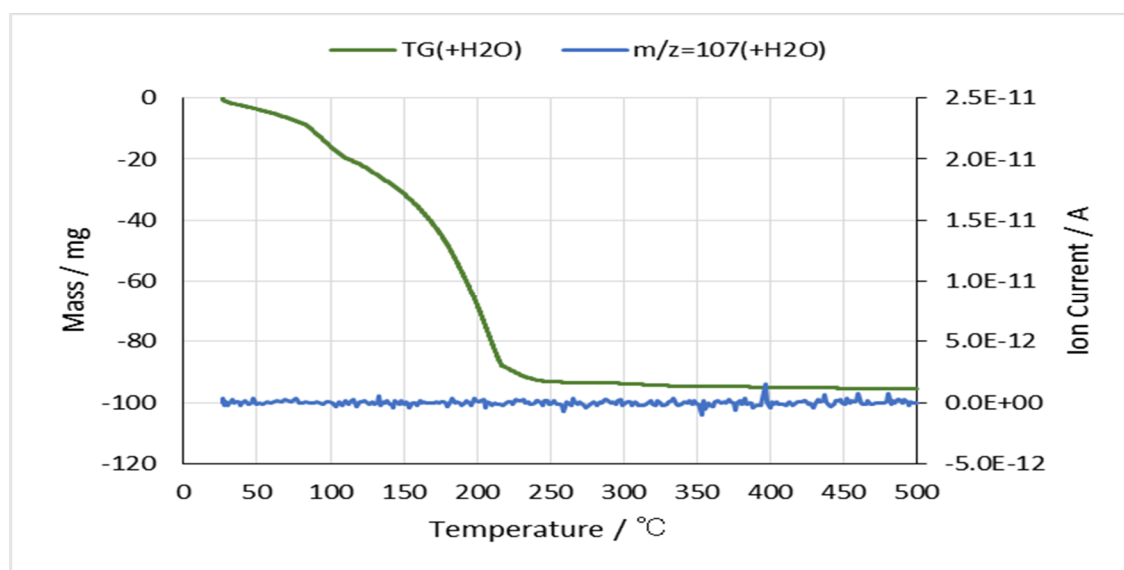


図 61 H₂O 付加有 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₆)

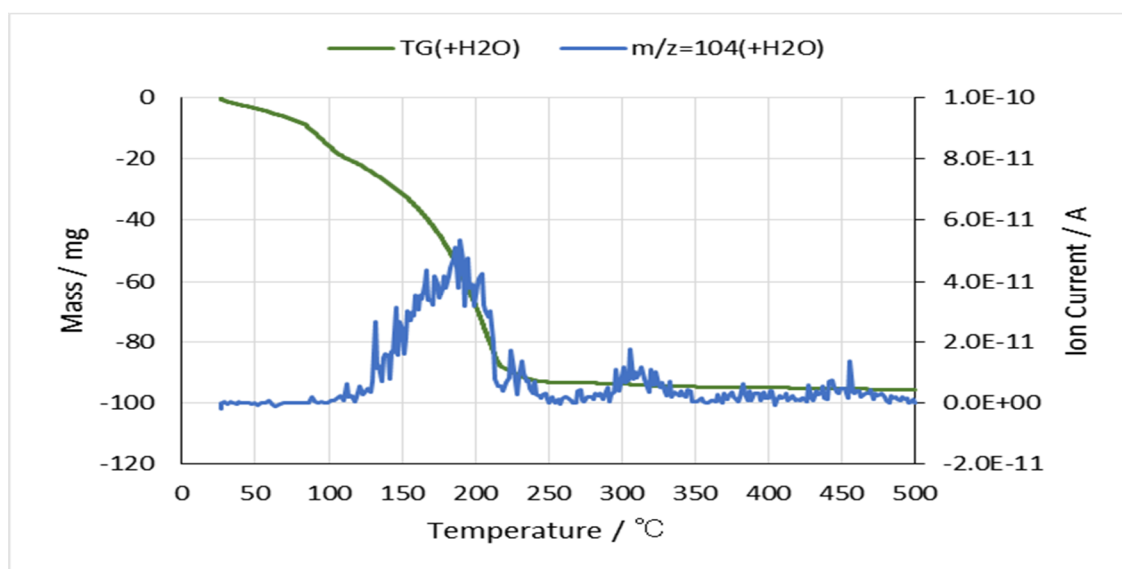


図 62 H₂O 付加有 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

DMC+LiPF₆ について雰囲気ガスに H₂O を付加させ室温～500℃で測定したところ、溶媒関連の重量減少は1段のみとなり、PF₅ 関連マスのイオン強度ピークはみられなかった。POF₃ 関連マスは H₂O 付加なしと比較して、より低温からのイオン強度増加がみられた。

DMC+EC+LiPF₆ について同様に測定したところ、重量減少の傾向は H₂O 付加なしと同様であったが、EC 関連マスのイオン強度ピークは2つに分かれず、PF₅ 関連マスのイオン強度ピークはみられなかった。POF₃ 関連マスは H₂O 付加なしと比較して、より低温からのイオン強度増加がみられた。測定後の残渣物を XRD により観察した結果、Li₄P₂O₇、LiPO₃ および LiF と判明した。これより、単独溶媒では溶媒の揮発と同時に、混合溶媒では高沸点の溶媒の揮発と同時に LiPF₆ が H₂O と反応したと考えられる。

また、雰囲気ガス中の O₂ の影響を確認するため、DMC+LiPF₆ / DMC+EC+LiPF₆ について Air 雰囲気での TG-MS 測定を行ったが、Ar 雰囲気と大きな違いはみられなかった。これらの結果より、電解液の蒸留精製を考えた場合、雰囲気ガス中の水分を除去し揮発温度を溶媒の沸点以下にとめることにより、LiPF₆ の熱分解を防ぎ、蒸留時の純度を上げる事が可能であることが示された。

f. リチウムイオン電池電解液の蒸気圧の推定

第一原理計算に基づく熱力学分配平衡計算のための手法である COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Realistic treatment of Solvents) を利用し、リチウムイオン電池電解液に使用されている各溶媒の蒸気圧を推定した。計算には COSMOthermoX (COSMOlogic 社, version C30_1401) を使用した。また、蒸気圧の補正は 25℃における各溶媒の蒸気圧の文献値によって行った。

表 12 に、COSMO-RS 法によって計算した各溶媒が単独で存在する場合の各温度における蒸気圧を示す。DMC、EMC、DEC の蒸気圧はこの順に大きく、また、EC の蒸気圧と比較して大きかった。

図 63 に、25℃における DMC+EC 混合溶媒における DMC 蒸気圧、EC 蒸気圧、総蒸気圧の DMC モル分率依存性の計算結果を示す。DMC の蒸気圧は、DMC モル分率が低い領域で特に正に変化した。これは、蒸気圧の高い DMC を EC から蒸留によって分離することを考えた場合には有利に働くと考えられる。こ

の傾向は EMC+EC 混合溶媒及び DEC+EC 混合溶媒においても同様の傾向であった。

表 12 各溶媒の蒸気圧の温度依存性

Temperature [°C]	Vapor pressure [mbar]			
	DMC	EMC	DEC	EC
25	73.8	36.0	14.4	0.013
50	226	111	51.3	0.085
75	576	286	149	0.41
100	1269	638	368	1.58
125	2486	1268	795	4.99
150	4421	2288	1542	13.5
175	7260	3812	2731	32.2
200	11158	5940	4483	68.9

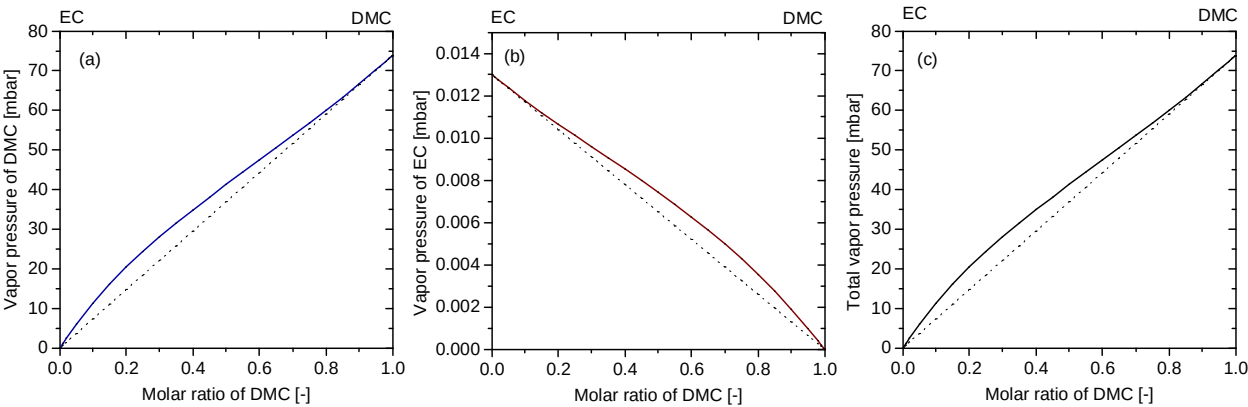


図 63 DMC+EC 混合溶媒における蒸気圧の DMC モル分率依存性 (25℃)

(a) DMC の蒸気圧、(b) EC の蒸気圧、(c) 総蒸気圧

（３）リチウムイオン電池内構成部品の分離方法

正極中に含まれる Ni、Co を回収するため、正極、負極、セパレーターの分離が必要である。分離の容易性と装置化の可能性について、３つの手法（セパレーターの加熱脆化、長尺電極の裁断、巻き戻し）を検討した。図 64 に、加熱脆化処理前後の写真、図 65 に加熱脆化後に分離した状況を示す。セパレーターの加熱脆化による分離では、セパレーターと正・負極が接着した状態となり、無理に剥離しようとすると破断してしまい正極、負極、セパレーターの分離方法としては適さないことを確認した。



図 64 加熱脆化前後の写真



図 65 加熱脆化処理後の分離状況

加熱脆化なしでの長尺電極の裁断、巻き戻しについて分離の容易性について確認した。それぞれの分離状況の写真を図 66～67 に示す。乾燥後の電極を裁断することにより正極、負極、セパレーターの分離を行えることが確認できたが、裁断後のシートをそれぞれ分離するのは容易ではなかった。切断せずに、巻き戻しにより、正極、負極、セパレーターの分離を行う方法が最も容易に行えることが確認された。以上の結果より、乾燥・巻き戻しによる分離方法が適していることが分かった。

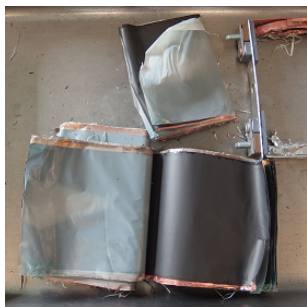


図 66 裁断による分離



図 67 巻き戻しによる分離（装置化イメージ）

(4) 水素吸蔵合金へのリサイクル（回収合金の利用）

1) 正極材からのメタル化に関するフラックスの最適化検討（東北大学）

正極集電体のアルミニウムを還元剤として正極材から NiCo 合金を製造する技術を検討するにあたり、合金製造の際に副生するアルミナ (Al_2O_3) を熔融スラグ状態にするために必要なフラックスの種類ならびにその量を状態図ならびに熱力学平衡計算により検討した。まずは、リチウムイオン電池から分離回収した正極の ICP により組成分析を行った。図 68 に正極の写真を、図 69 に組成分析用試料の調整方法を示している。表 13 に ICP 分析より得られた正極の組成を示している。



図 68 リチウムイオン電池正極の写真（日本重化学工業提供）

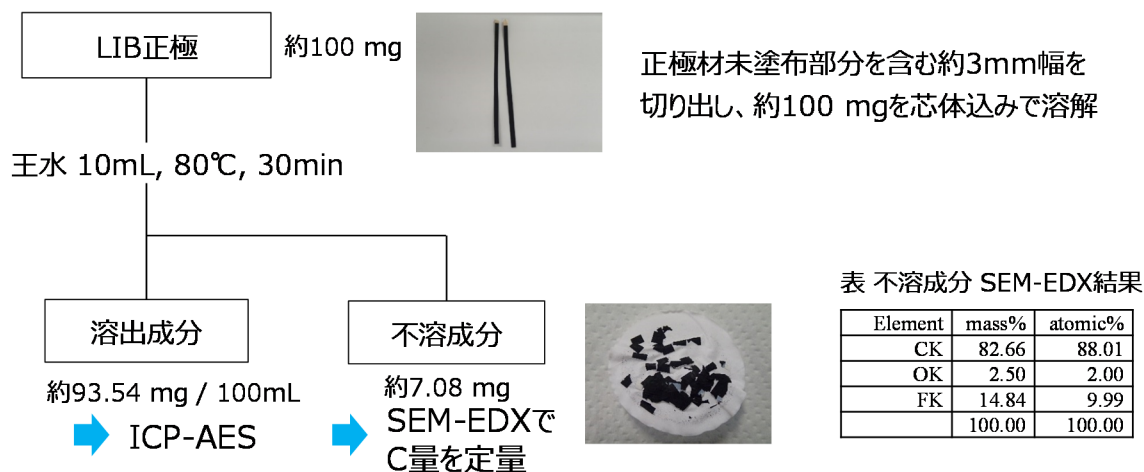


図 69 リチウムイオン電池正極の分析方法

表 13 リチウムイオン電池正極の化学組成

	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	P
mass%	4.57	6.56	28.49	6.35	22.38	5.77	0.23

正極の活物質を構成している Ni, Co, Mn の複合酸化物の化学式は表 1 の ICP 分析の結果より、 $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_2$ と推定された。この活物質が電極集電体である Al で還元され際の反応式は以下のよう表される。



反応式を見てわかるように Al で活物質を還元すると Al_2O_3 が生成する。溶融還元を効率良く行うために生成した Al_2O_3 を溶融スラグ状態にする必要があるが Al_2O_3 と共融組成を持つものとして生石灰 (CaO) が挙げられる。図 70 に、CaO- Al_2O_3 二元系状態図を示している。状態図より、 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 12 : 7$ (mol 比) 付近で共融組成 (約 1420℃) を確認することができる。この共融組成でのスラグ化を目指す場合、正極 10g を想定すれば、活物質量は 0.0737mol となり、反応式に従って完全に反応すると考えれば、 Al_2O_3 も 0.0737mol 生成することになる。したがって、必要な CaO の量は 0.0633mol となる。まずは、この条件を模して熱力学平衡計算を行った。

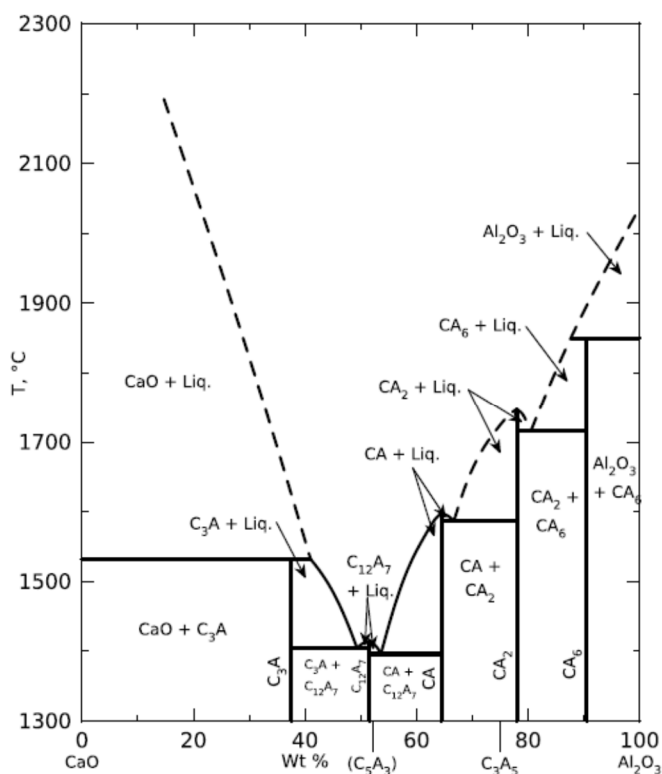


図 70 CaO- Al_2O_3 二元系状態図⁷⁾ (出典 : ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Version 4.0 231-A)

熱力学平衡計算では FactSage7.0 のプログラムならびにデータベースを使用した。表 14 に計算条件を示している。計算温度は 1500℃である。酸素分圧は 1.0×10^{-10} atm に固定している。なお、スラグ中の Li_2O に関してはデータの不備により計算できないためインプットデータより削除している。実際に溶融還元を行った場合は、ほとんどのリチウムは酸化物としてスラグ中に溶融すると考えられる。計算条件にはガスならびに純固体物の生成を考慮しているが、計算結果では生成は認められなかった。

表 14 正極溶解の熱力学平衡計算の条件

Software: FactSage 7.0
Program: Equilib
Input: 0.0123 mol NiO, 0.0491mol CoO, 0.0123mol MnO (0.0737mol $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_2$)
0.0830 mol Al (Al electrode)
0.0633 mol CaO (Flux)
Oxygen partial pressure: $P_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^{-10}$ atm
Temp.: 1500 °C
Equilibrated Phases and Solid compounds
Gas phase: O_2 etc. (15 species)
Molten alloy: Co, Al, Mn, Ni, O, Ca
Molten slag: Al_2O_3 , CaO, CoO, NiO, MnO, Mn_2O_3
Solids: 37 compounds

表 15 に計算結果を示している。表には平衡計算より得られた溶融スラグならびに溶融合金の量と化学組成を示している。この結果より、正極を不活性雰囲気下で溶融することにより、CaO- Al_2O_3 系の溶融スラグと高濃度 Co を含有した Ni-Co 系溶融合金の製造が熱力学的に可能であることがわかる。

表 15 正極溶解の熱力学平衡計算の結果 (mass%) (1500 °C, $P_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^{-10}$ atm)

Molten Slag	0.118 (mol)	Al_2O_3	CaO	CoO	NiO	MnO	Mn_2O_3
		48.64	40.80	1.26	1.19×10^{-2}	9.22	6.62×10^{-2}
Molten Alloy	6.08×10^{-2} (mol)	Co	Al	Mn	Ni	O	Ca
		78.4	3.60×10^{-5}	1.41	20.2	7.27×10^{-6}	1.85×10^{-7}

続いて、実際にリチウムイオン電池から分離回収した正極を破砕して CaO 粉末と混合し、溶解実験を行った。図 71 に破砕した正極の写真と CaO 粉末と混合後の写真を示している。溶解実験は図 72 に示す小型縦型電気管状炉を用いて行った。正極と CaO の混合比は熱力学平衡計算の条件と同様にしている。正極試料の量を 10g とし、CaO の量を 3.54g としている。実験では、反応管内に装着したアルミナ製のつばに、正極試料と CaO の混合物を装入し、アルゴンガス気流中 (250mL/min) で 1500°C で溶解し、一定時間 (30 分) 保持した。昇温速度は 850°C までは 10°C/min、850~1500°C では 5°C/min とした。アルミナ製のつばは保護用の黒鉛のつば内に設置した。反応終了後、反応管を炉外へ取り出し、アルゴンガスを吹き付け強制的に冷却、その後つば内の試料を回収した。

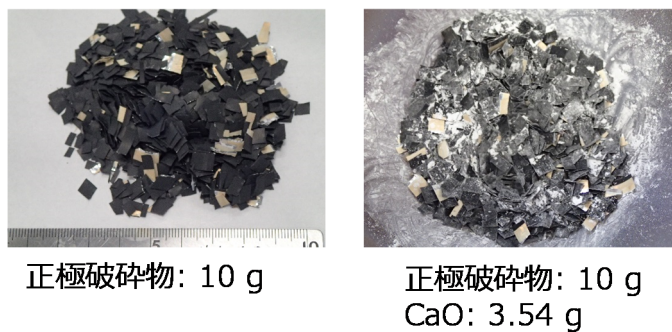


図 71 溶解実験に用いた試料の写真

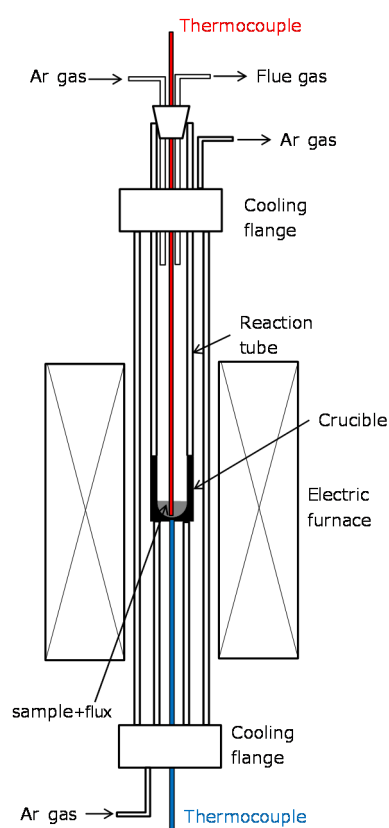


図 72 溶解実験に用いた小型電气管状炉の概略図

実験中は熱電対を用いて、外部からるつぼ底の温度とるつぼ内部に熱電対を挿入して試料温度の測定を行った。温度変化を図 73 に示している。A1 による還元反応の発熱による試料温度上昇が起こっていることがわかる。まず A1 の融点付近で試料温度がわずかに上昇し、その後 1300℃ 以上になると A1 に還元反応が急激に進行し、その際の発熱により熱電対が破損した。

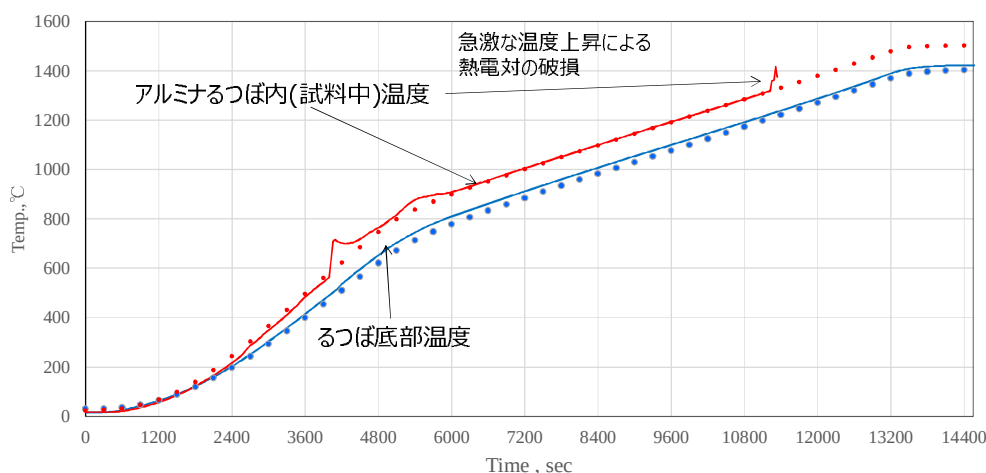


図 73 溶解実験中の温度変化

図 74 に溶解実験後の回収物の写真を示している。実験後はるつぼ内試料を粉砕し、それぞれ、磁選物ならびに非磁選物として回収した。磁選物は凝集した合金（凝集合金）と粉末状の合金（分散合金）、非磁選物は生成したスラグと未反応の正極試料である。10g の正極試料を溶解することにより、1.88g の凝集合金と 1.77g の分散合金を得ることができた。それぞれの回収物の化学組成を表 16 から 19 に示している。合金組成を見ると、想定通りに Co が高濃度の合金を得られていることがわかる。スラグは想定通りに $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系のスラグとなっており、還元されない酸化リチウムがスラグ中に溶解していることがわかる。

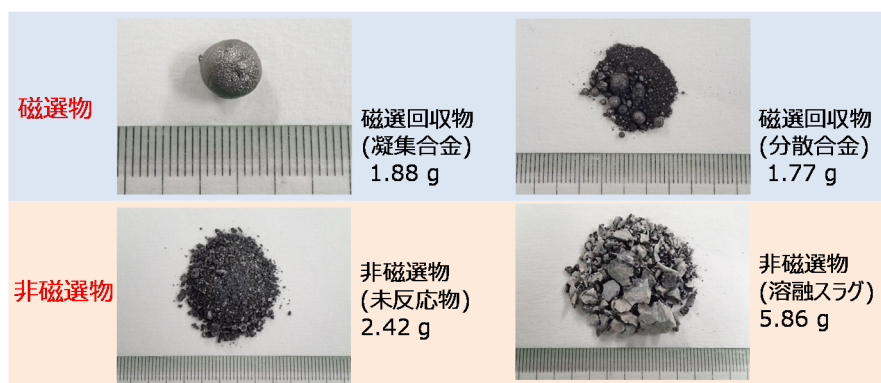


図 74 正極の溶解実験により回収された合金、スラグ、未反応物の写真

表 16 凝集合金の化学組成

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Ca
Alloy (mass%)	n. d.	17.18	66.64	16.48	0.28	n. d.

表 17 分散合金の化学組成

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Ca
Alloy powder (mass%)	0.29	13.59	57.30	12.32	4.04	2.56

表 18 スラグの化学組成

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Ca
Slag (mass%)	3.55	0.13	0.59	0.32	38.90	19.88

表 19 未反応物の化学組成

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Ca
Unreacted (mass%)	1.76	2.20	8.35	2.02	27.39	17.57

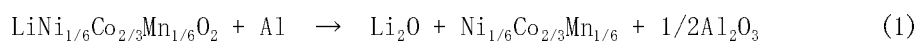
以上のように、CaO フラックス添加条件で正極を不活性雰囲気下で溶解することにより活物質が Al 電極により還元されて NiCo 合金が製造できることを確認した。今回の小型電気管状炉を用いた少量（正極 10g）の実験では、Co の合金への回収率は、凝集合金へ 約 44%、磁選回収物全量では約 79% であった。少量の実験では発熱による熱量がるつぼ材へ吸収されて効率的な溶解の妨げになることが一因となり、一部未反応の正極試料が残存する結果となった。回収率を向上させる方法としては、試料量を増大して発熱による熱量を効率的に試料溶解に利用すること、ならびに誘導加熱炉を使用することで溶融合金を攪拌して反応を促すことが考えられる。

2) 正極材からのメタル化に関する誘導炉でのメタル回収結果

東北大学での基礎検討結果を基に、使用済みセルから採取した正極からのメタル回収試験を実施した。メタル回収は、鉄換算で 10kg の溶解が可能な高周波誘導溶解炉を用いた。用いた正極は、基礎検討に用いたものと同等の物であり、その分析結果を示す。

表 20 リチウムイオン電池正極の化学組成

	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	P	O
mass%	4.57	6.56	28.49	6.35	22.38	5.77	0.23	25.65
mol	0.658	0.118	0.483	0.116	0.83	0.48	0.01	1.60



メタル回収試験は、基礎検討の 10 倍の正極 100g を用いて実施した。基礎検討と同様に、(1)式に示す反応により生成する Al_2O_3 に対し $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 12 : 7$ (mol 比) となるようにフラックス量を 35.4g とした。

図 75 にメタル回収に用いた正極を示す。回収した正極は事前に溶媒で洗浄し、乾燥後に小片となるよう切断を行った。



図 75 メタル回収に用いた正極、前処理（切断）



図 76 正極と CaO の混合



図 77 正極と CaO の混合



図 78 溶解炉へのるつぼの装填状況

図 76 に示すとおり、切断した正極に CaO を添加、混合し溶解用の試料（図 77）とした。混合した試料をるつぼに充填し溶解した。溶解時の溶解状況を図 79～84 に示す。溶解時の出力を徐々に上げ、30 分後に最大出力とした。入電後 10 分後（図 79）に黒鉛坩堝が赤熱しはじめ、入電後 16 分後（図 80）には正極の一部が、18 分後（図 81）には正極全体が赤熱した。20 分経過時点でするつぼ内からの白い発光が見られ、48 分後には全体が白く発光し、溶湯の状態となっていることを確認した。その後止電し、るつぼ内で自然冷却させた。



図 79 入電後 10 分



図 80 入電後 16 分後



図 81 入電後 18 分



図 82 入電後 20 分後



図 83 入電後 48 分後



図 84 2 時間冷却後



図 85 ルツボを破壊しメタルを取り出し



図 86 2 時間冷却後



図 87 ルツボを破壊しメタルを取り出し

溶解、冷却後の状態を図 84 に示すとおり、一塊のメタルが回収できている状況を確認した。るつぼを破壊し、47.8g のメタルを回収した。回収メタルの分析結果、スラグの分析結果を表 21 に示す。

表 21 回収材の分析結果 [mass%]

	Li	Ni	Co	Mn	Al	Cu	Ca	C
メタル	0.04	13.92	55.35	12.81	14.82	1.33	0.2	0.55
スラグ	3.39	0.12	0.46	0.10	22.91	0.01	26.81	0.39

メタル回収量、および分析結果より、Ni、Co、Mn の回収率は、それぞれ 93%、91%、91%であり、正極に含まれるレアメタルを高収率で回収可能であることを確認した。

(5) リチウムイオン電池の構成部品別とリユースの可能性

1) 構成部品の別とリユースの可能性

リチウムイオン電池パックの分解を行い、構成部品のリユースの可能性について調査した(図 88)。電池パックの構成部品を大別すると、電池パックの車両固定用のフレーム、充放電コントローラー(CPU)、充放電時の温度コントロールの為のファン、電池モジュール、電池セルの直列接続のためのブスバーやプラスチック製品から構成されている。(図 88)

修理等の分解、再組立の視点からは、シール材以外は再利用の可能性が考えられたが、性能保証の観点から機能性部品はリユースには課題がある。

現在、本田技研工業と日本重化学工業は、HEV 用ニッケル水素電池パックから回収した一部の部品を補修用部品としてリユースするリサイクルループ(図 89)⁸⁾を構築し実施している。

現在、部品のリユースが行われているニッケル水素電池と同様に、コンデンサ等の経時使用による性能の評価を必要としないフレーム等の構成部品については、リチウムイオン電池の処理工程でも回収でき、同様のリサイクルループを構築できる可能性を確認した。

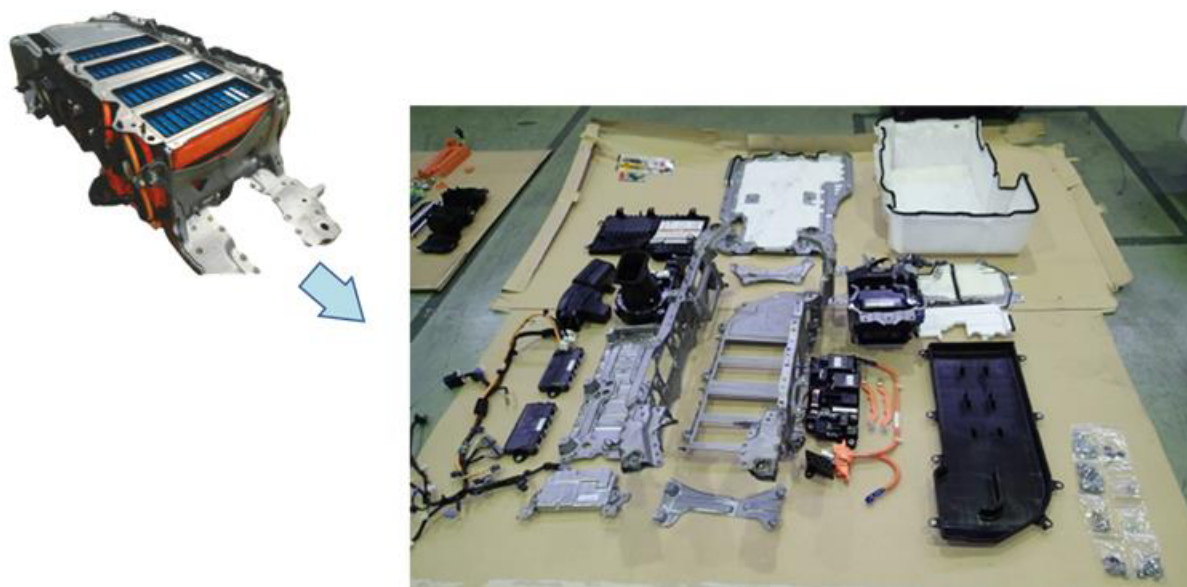


図 88 パックの構成部品

世界初のハイブリット用電池リサイクルループ

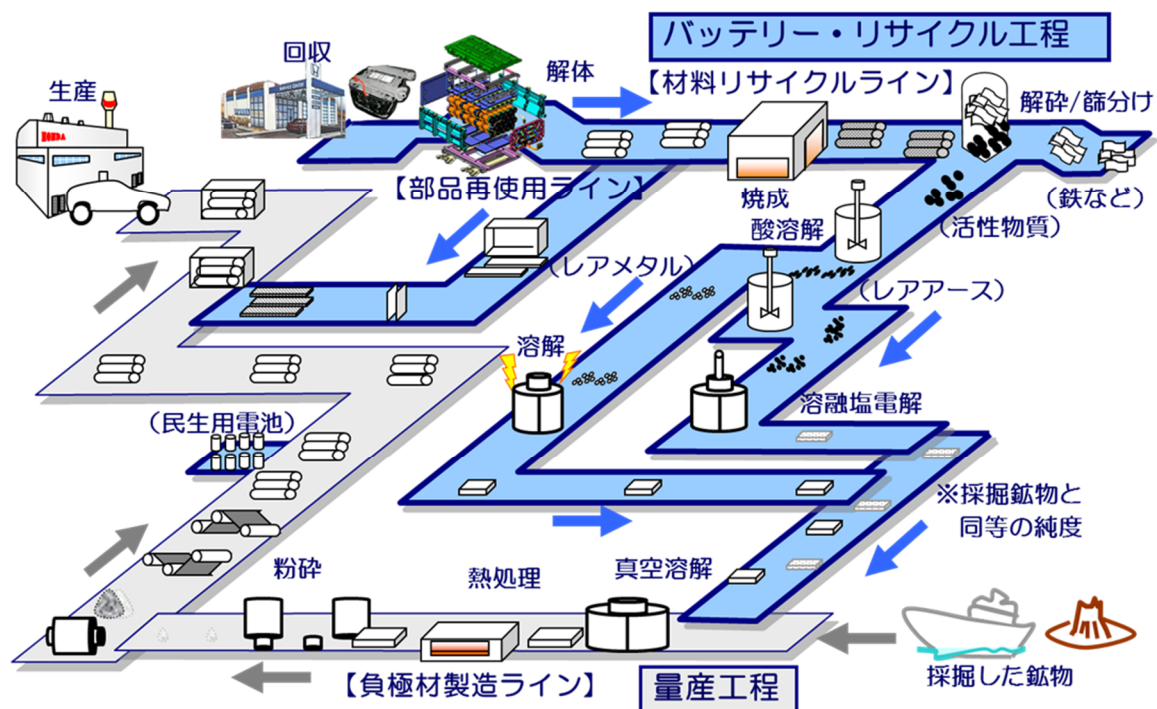


図 89 HEV 用ニッケル水素電池のリサイクル

2) LIB セルケースのリユースの可能性

高付加価値なリユースの可能性について、セルを構成するアルミニウムケースに着目し検討を行った。放電後のセルを切断開封加工し、アルミニウムケースの回収を行った。開封方法は内部の電極材を汚染せず回収するためドライ切削を基本とし、アルミニウムケースと蓋部分のレーザー溶接部をエンドミルにより切断除去、ケースと蓋（電極）に分離した。再溶接可能となるよう開口部の平行度を調整した後、レーザー溶接に適するよう脱脂を行った。

回収したアルミニウムケースは、リチウムイオン電池製造メーカーの試作品加工装置にて、再溶接、気密試験を実施した。セルの溶接部を観察した写真を図 90～93 に示す。

溶接後にヘリウムリークテストにより気密性の確認できた物は 20 個中 18 個であった。溶接部の不良の原因としては、洗浄不良による不純物によると思われる溶接部の荒れが発生していた。再封止可能なことが確かめられ、使用済みのリチウムイオン電池から回収したアルミニウムケースのリユースの可能性が確認された。



図 90 溶接後の写真（合格品）

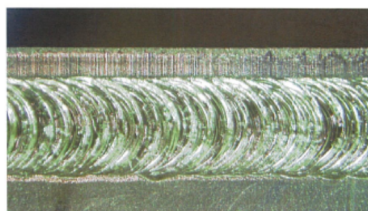


図 91 正常な溶接部の写真



図 92 気密不良部の溶接部

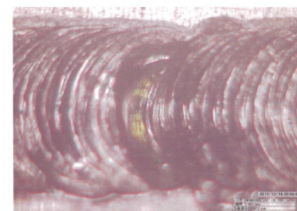


図 93 蛍光液による漏れ箇所

アルミニウムケースのリユースの可能性を確認できたが、上記の結果は、切断後にセルケースの切断面を研削除去することにより、平行度を調整したため、溶接後のセルサイズが 1mm 程度短縮してしまう課題がある。そこで、溶接面を切断除去し、溶接後のセルの高さを変えずにリユース可能かどうかについて検証したところ、同様に溶接可能であることを確認でき、セル高さを変えずにリユース可能であることを確認できた。

(5) 結果のまとめ

2015 年度～2016 年度の 2 年間の研究により以下の成果を得ることができ、今後の実設備開発に必要な基本技術指針を獲得できた。

- 1) 大量処理設備の検討を行うために必要な基礎条件を定量的に把握することができた
 - 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) フラックスと溶融条件の選定により、リサイクル材の高収率な回収可能性を確認できた
- 3) セルケース等の構成部品リユースの可能性を確認できた

大量処理時の装置及び工程イメージを図 96 に示す。

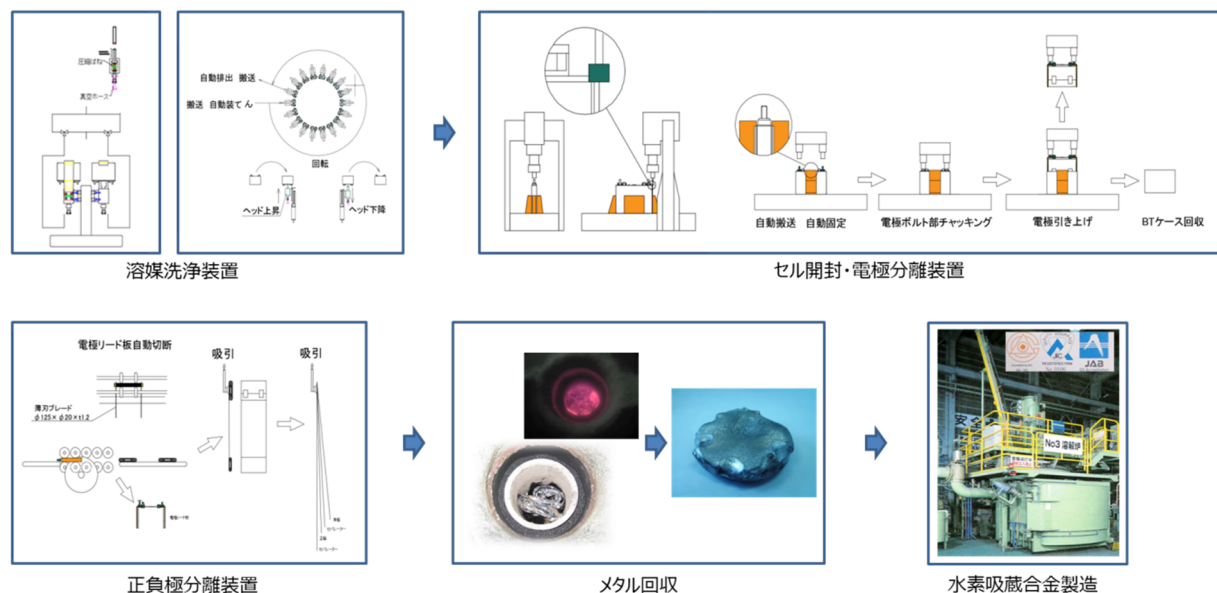


図 94 装置及び工程イメージ

現状行われている焼却による処理方法（図 95）では、対応できる施設に限られ、多くの輸送費が必要とされているが、本研究で得られた焼却せずにリサイクル処理を行う方法では、処理設備のコンパクト化が可能となり、地区別区域の環境事業者の参入の敷居の低減が可能となる。将来の構想として、地区別区域に正極を回収するまでのサテライト工場を設けることにより、図 96 に示すとおり大きな電池パックの輸送距離の短縮が可能となり、輸送費を 1,500 円～2,000 円/台程度、圧縮できる見込みを得ることができた。

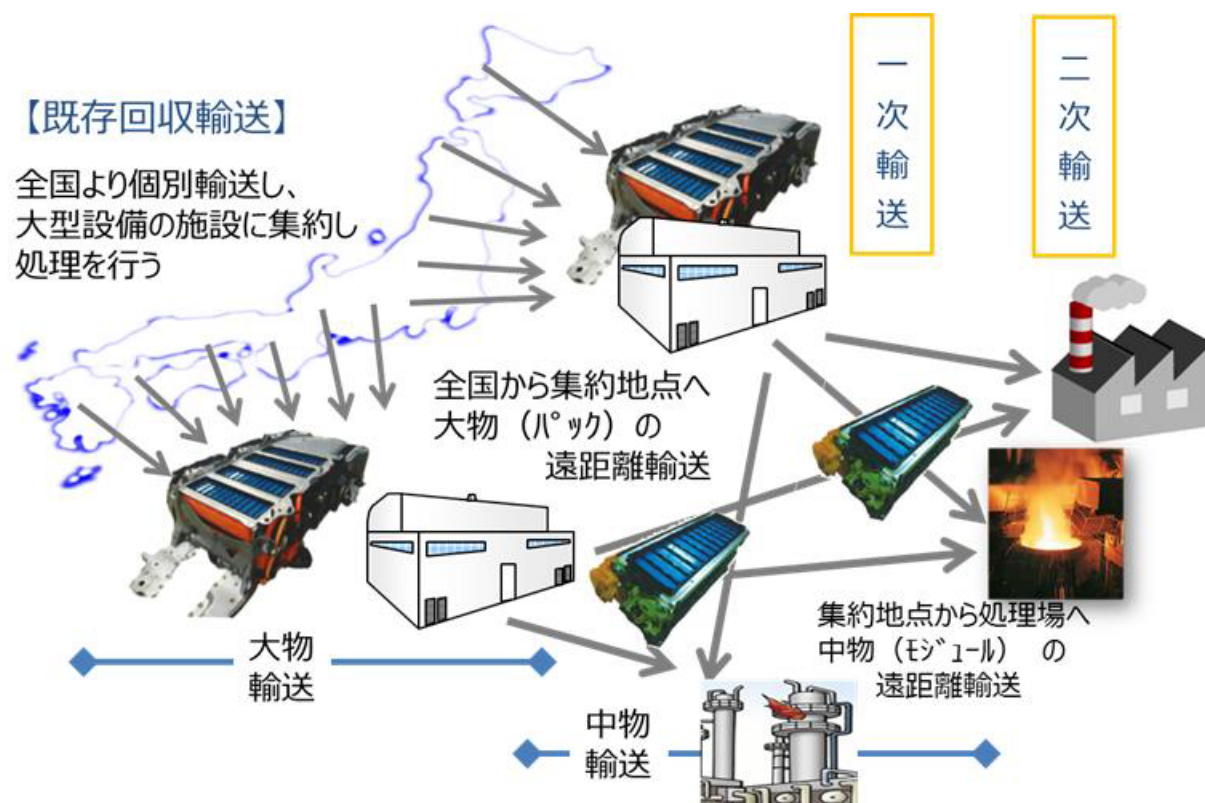


図 95 LIB の処理・輸送の現状

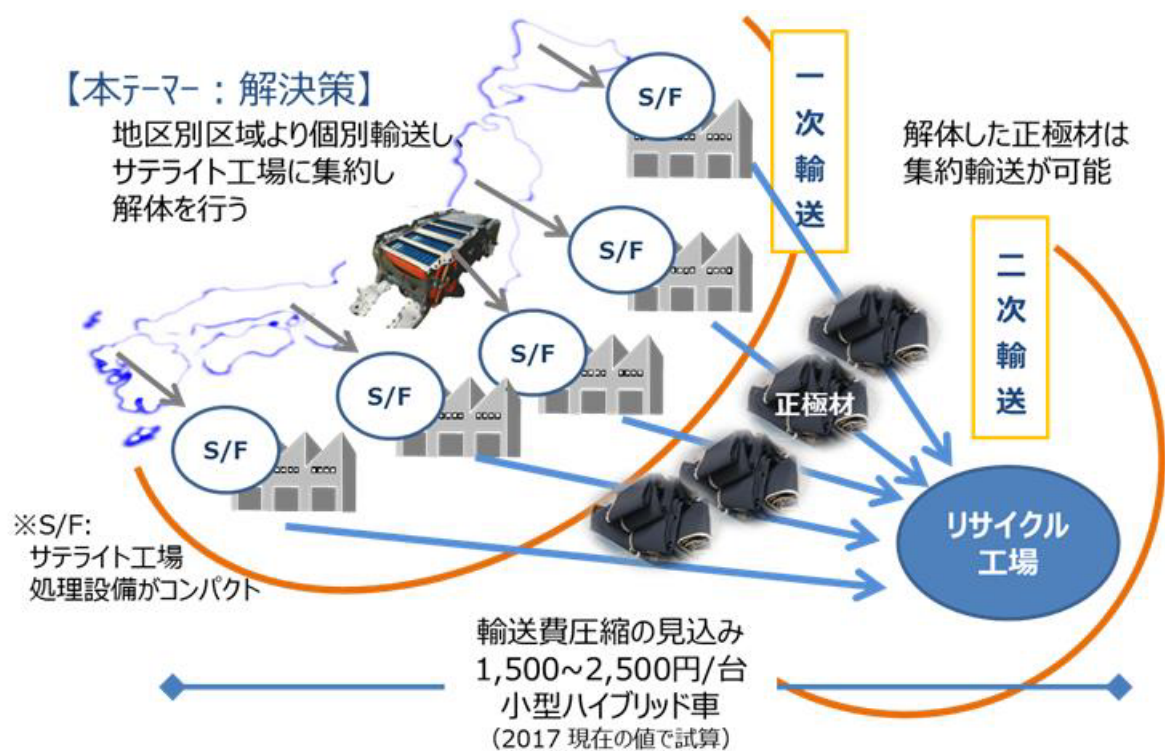


図 96 LIB の処理・輸送の将来構想

2年間の基礎調査により、焼却せず電極を取り出せる可能性を見出した。ここから得られる、正極から得られた NiCo 合金を水素吸蔵合金の製造に利用することで、現状のリサイクル費用低減を目指したい。来年度以降は、小規模実証スケールでの本リサイクル手法の検討を継続して実施するとともに、回収材の適用先として、水素貯蔵用途等、利用先拡大にも取り組む予定である。

2014 年に閣議決定されたエネルギー白書では、水素が将来の 2 次エネルギーの中核として位置づけられ、水素を日常の生活で利活用する社会（水素社会）を目指した取組を加速するとの記述がなされ、水素貯蔵用途での拡大が見込まれている。水素貯蔵用途での需要が増加すれば、リチウムイオン電池より回収したレアメタルを水素貯蔵用途へ展開することも可能となる。

5.本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

リチウムイオン電池の処理方法の一つである電炉や焼却炉によるスラグ化処理による方法では、有益な資源が有効活用されない問題があった。また、各元素を有効活用するために行われている焼成・溶媒抽出による再資源化の方法では、処理方法が煩雑であり高コストな点が課題とされていた。本研究で検討した成果により、煩雑で高コストな処理を経ずに、正極に含まれるレアメタルである NiCo を合金として回収し、水素吸蔵合金の原料として利用可能であることを確認した。

本研究により得られた成果により、煩雑で高コストな処理を排除した他に事例を見ないリーズナブルな電池の水平・アップグレードリサイクルの可能性を得られ、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、水素貯蔵設備用途への包括的な資源水平リサイクルの可能性を見出すことができた。

(2) 環境政策への貢献

排出量の増大する自動車用のリチウムイオン電池は、高価な素材の含有量も少ないため、低コストな再資源化技術の確立と処理インフラの構築が急務である。本研究の成果により、再資源化材料・リサイクル部品を高付加価値な製品に適用して経済性の改善を図り、低コストで省エネな水平・アップグレードリサイクルの可能性を見出すことができた。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

従来から検討されているリチウムイオン電池の処理方法の一つである電炉や焼却炉によるスラグ化処理による方法では、有益な資源が有効活用されない問題があった。また、各元素を有効活用するために行われている焼成・溶媒抽出による再資源化方法では、高コストな点が課題とされていた。本研究で得られた成果により、従来方法より安価な方法で有益資源の回収の可能性を見出すことができた。さらに、本処理方法では、処理設備のコンパクト化が可能となることから、環境事業者が参入しやすくなり、輸送費削減、および輸送に伴い排出される CO₂ 排出量の低減も可能となる。現在、CO₂ 排出量の低減の観点から車両の電動化が進められているが、本研究成果の実現により、廃車後の処理においても、処理に伴う CO₂ 排出量低減が可能となり、今度の車両の電動化の促進にも寄与できる成果を得られた。

自動車等から発生する大量のリチウムイオン電池から得られるレアメタル等の回収に多くの環境事業者が参入できるアップグレード・水平リサイクル技術を構築し 3R の推進に寄与する。

また、国としての資源確保に貢献するとともに本技術の拡大適用先として自動車の燃費改善のために採用が進むと思われるリチウムイオンキャパシタ等の新たに開発、採用される機器類に対しても本研究の成果を活用し構築される社会インフラにより処理時の課題を解決し環境負荷やエネルギー消費の低減などに貢献する。

また得られる NiCo 合金は、水素社会普及に必要な水素貯蔵設備にも使用することが出来、「リチウムイオン電池」×「ニッケル水素電池」×「水素社会技術（燃料電池分野）」で、リサイクル材を相互利用できる三位一体の利用スキームが可能となる。このスキームの構築は、これらエネルギー・資源に関わる 3 分野の技術開発で世界をリードしている日本の責務である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<査読付き論文に準じる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

(2) 口頭発表(学会等)

特に記載すべき事項はない。

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 第17回 エコプロダクツ2015(主催:一般社団法人産業環境管理協会、日本経済新聞社、2015年12月10日(木)～12日(土)、東京ビッグサイト、来場者169,118名)にて展示
- 2) 平成28年度第2回3R・適正処理セミナーにて講演
平成28年11月8日(火)三重県総合文化三重県が開催した、持続可能な循環型社会の構築に向け、世界の動向や具体的な取組事例等について学ぶための3R・適正処理セミナー。テーマは、『自動車メーカーとしての循環型社会への取組み』この中で、当該テーマを事例紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日経テクノロジーonline(2015年12月26日、「ホンダが挑む、リチウムイオン電池のリサイクル」)
- 2) 日刊自動車新聞 2016年3月17日 「ホンダ 使用済みLIB再利用技術開発」
- 3) 日経新聞 2016年6月 「ホンダ 電池の再利用網」
- 4) 日経ビジネスonline(2017年2月10日「リチウム高騰 トヨタが7年前に放った先兵 ホンダは全くペイしない技術に挑戦」)

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 次世代自動車戦略 2010 経済産業省-次世代自動車戦略研究会
- 2) 平成 23 年度「リチウムイオン電池リサイクルに関する調査」：一般社団法人次世代自動車振興センター
- 3) 次世代車における適正処理、再資源化の取組状況：
http://www.meti.go.jp/committee/sankoushin/sangyougijutsu/haiki_recycle/car_wg/pdf/032_05_03.pdf
- 4) リチウムイオン電池のリサイクル
： http://www.rs.jx-group.co.jp/library/files/20110613_write.pdf
- 5) GSYuasa TechnicalReport:ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池 EH5 2014 年第 11 巻第 2 号
- 6) リチウムイオン電池の話：http://www.baysun.net/ionbattery_story/lithium14.html
- 7) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 二元系状態図：ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Version 4.0 231-A
- 8) 使用済み IMA バッテリーからレアアースを抽出し、再びバッテリー材料へ
：<http://www.honda.co.jp/e-dream/p3.html>

[研究概要図]

3K152013 リチウムイオン電池の高度リサイクル

【現状】

使用済みリチウムイオン電池



スラグ化处理 (路盤材)

不十分な資源活用

【本研究の取組み】

焼却をしないリサイクル技術の開発

単体で取り出された正極を
溶解だけでそのまま水素
吸蔵合金の原材料に使用

リチウムイオン電池
部材毎に分離

焼却以外の処理
事業者による参入

環境負荷の低減

再資源化に要する
エネルギー低減

水素吸蔵
合金製造

資源の有効活用

現行設備の活用

【効果】焼却しないメリット

- ① 資源の有効利用による処理コスト改善
- ② 排ガス処理など不要で施設の設置が容易
⇒ 施設の適所配置で輸送距離低減

【用途】

高付加価値製品



水素貯蔵



ニッケル水素電池

※小型ハイブリッド車用三元系リチウムイオン電池

[英文概要]

Sophisticated Recycling System for Lithium-ion Battery

Principal Investigator: Abe Tomokazu
Institution: Honda Motor Co., Ltd.
Cooperated by: Tohoku University
Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.

[Abstract]

Key Words; Lithium-ion Battery, Collecting rare metals and establishing recycling systems, Thorough implementation of the 3Rs(Reduce, Reuse and Recycle).

In recent years, electric vehicles are increasing. Ni-MH batteries were adopted for HEV applications, but lithium ion batteries are increasingly adopted for HEV applications since HEV with LIB were launched. It is expected that the number of vehicles equipped with lithium-ion batteries will continue to increase.

In the future, it is expected that waste lithium ion batteries will be generated due to scrapped vehicles of these electric powered vehicles, and it is necessary to study the recycling treatment method.

Conventionally considered processing methods have the problem that useful resources included are not effectively utilized. Promotion of effective utilization of resources and establishment of efficient mass processing methods are urgently required, and efforts have been made to develop recycling technology that enables these problems to be solved and the following results were obtained.

We confirmed the possibility of recovering the rare metal contained in the positive electrode material in high yield without incinerating the lithium ion battery. By applying the recycled material as a hydrogen storage alloy raw material, it is possible not only to improve economic efficiency related to recycling but also to reduce CO₂ emissions by not incinerating.

付録（リチウムイオン電池の揮発機構の解析）

単独溶媒の揮発機構解析結果

・分析条件

分析装置：Skimmer-MS システム (Netzsch 社製, TA409CD/3/403/5/G)

溶媒：炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸エチレン(EC)
(電池研究用、和光純薬工業)

TG 条件 温度：23 °C ～ 300 °C, 10 °C/min、雰囲気ガス：Ar 70 ml/min

MS 条件 測定マス： $m/z = 1 \sim 200$ 、SEM 電圧：2000 V、真空度： 8×10^{-4} Pa 程度

※ DMC/EMC/DEC は Ar グローブボックス内で 70～85 μ l を A1 セル (ϕ 6.8mm、85 μ l) に分取、EC は大気中で加温・融解させた後、70～85 μ l を A1 セルに分取 (揮発が早いため計量せず)

※ サンプルセット後 15 分間ガス置換を実施

・DMC の TG-MS スペクトル測定結果

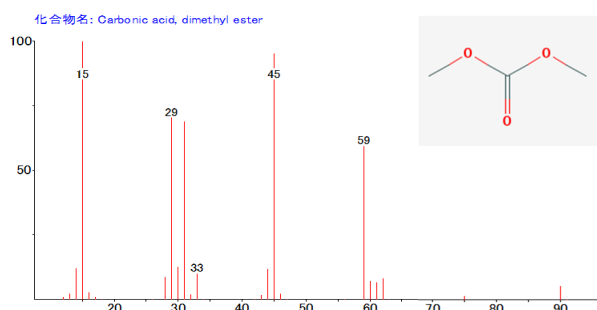


図1 NIST データによる DMC マススペクトル

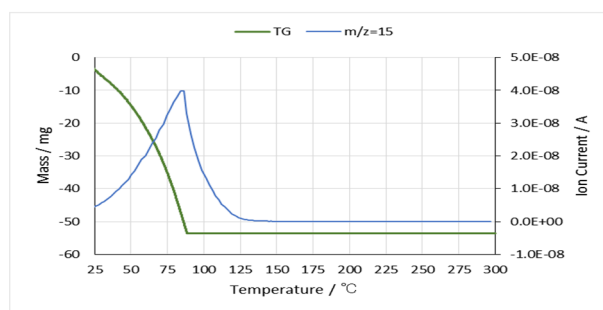


図2 DMC の TG/イオン強度

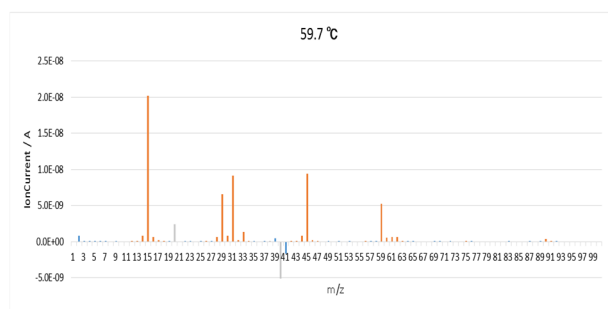


図3 DMC マススペクトル (60°C)

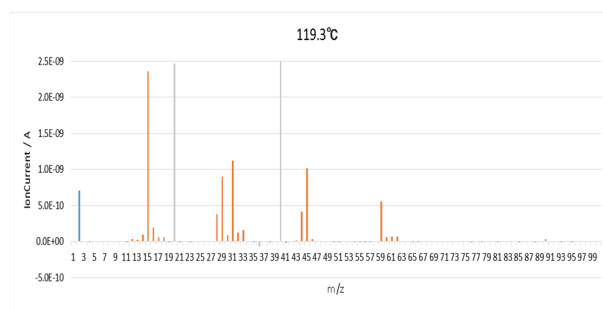


図4 DMC マススペクトル (120°C)

重量減少は一樣でありマススペクトル形状の顕著な変化がみられないことから、揮発過程において、分解の顕著な傾向は発生しないと考えられる。

・ EMC の TG-MS スペクトル測定結果

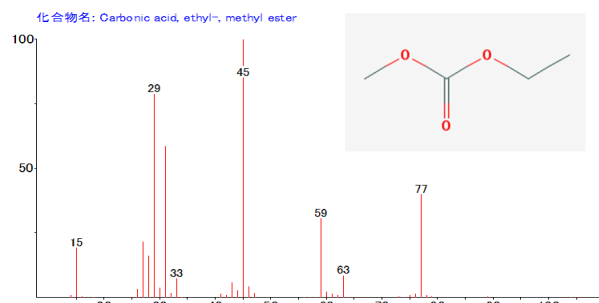


図5 NIST データによる EMC マススペクトル

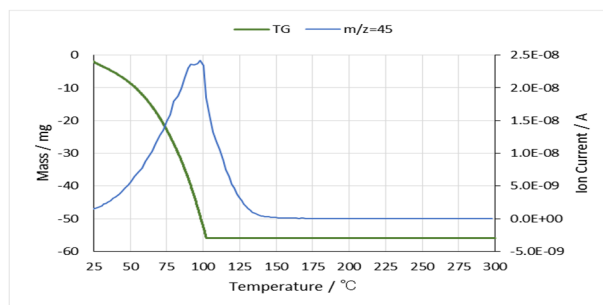


図6 EMC の TG/イオン強度

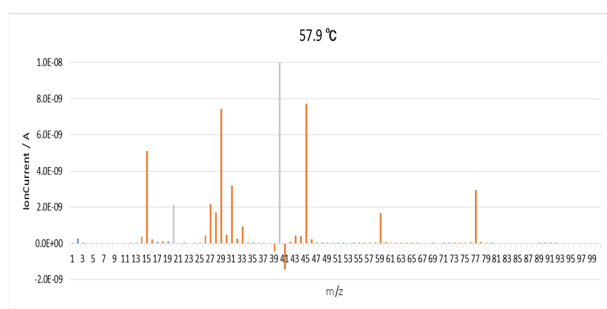


図7 EMC マススペクトル (60°C)

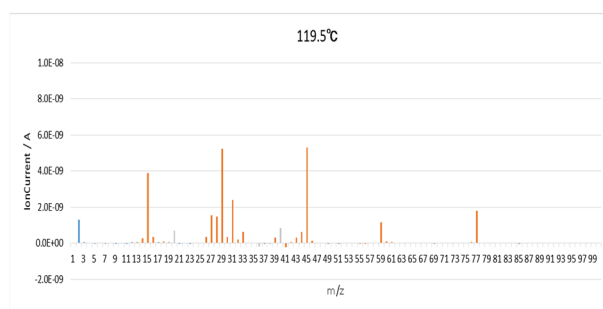


図8 EMC マススペクトル (120°C)

重量減少は一樣でありマススペクトル形状の顕著な変化がみられないことから、揮発過程において、分解の顕著な傾向は発生しないと考えられる。

・ DEC の TG-MS スペクトル測定結果

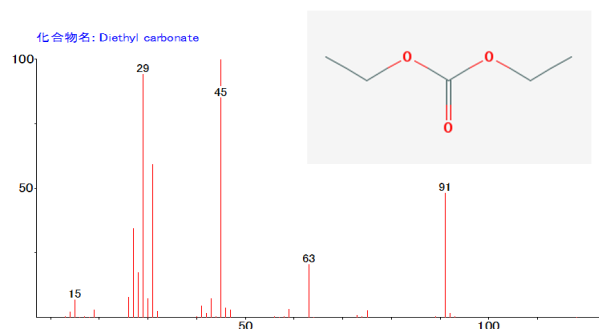


図9 NIST データによる DEC マススペクトル

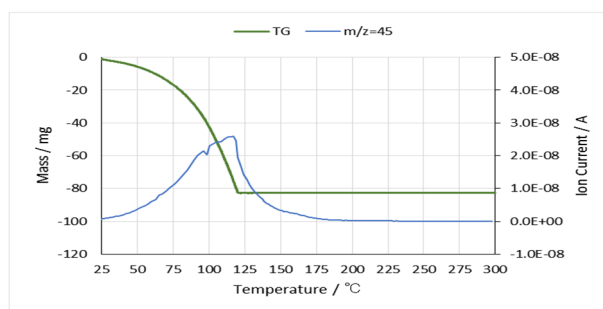


図10 DEC の TG/イオン強度

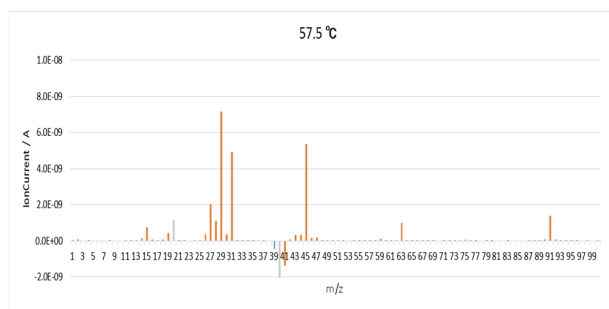


図 11 DEC マススペクトル (60℃)

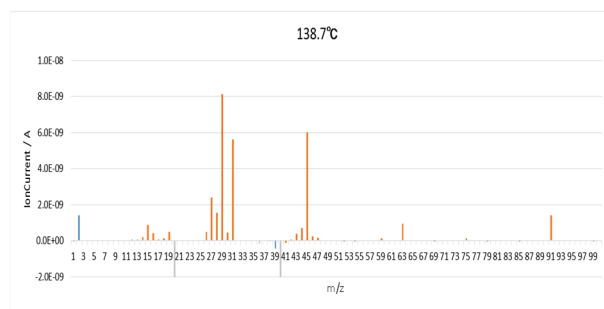


図 12 DEC マススペクトル (140℃)

重量減少は一樣でありマススペクトル形状の顕著な変化がみられないことから、揮発過程において、分解の顕著な傾向は発生しないと考えられる。

・EC の TG-MS スペクトル測定結果

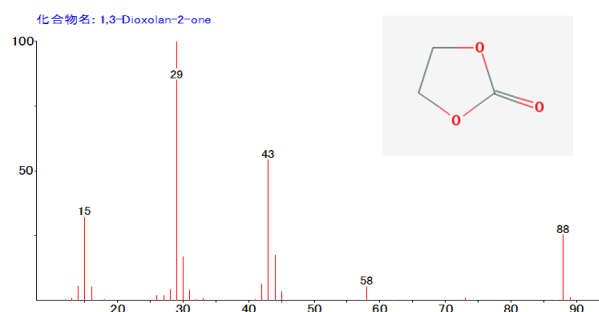


図 13 NIST データによる EC マススペクトル

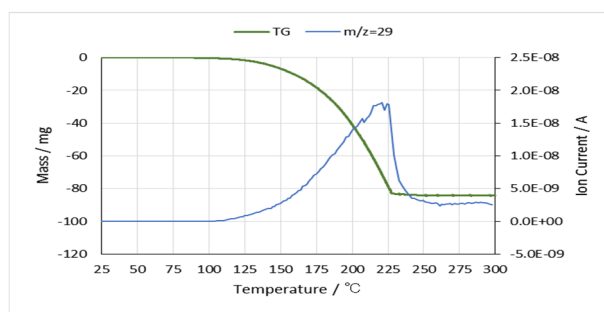


図 14 EC の TG/イオン強度

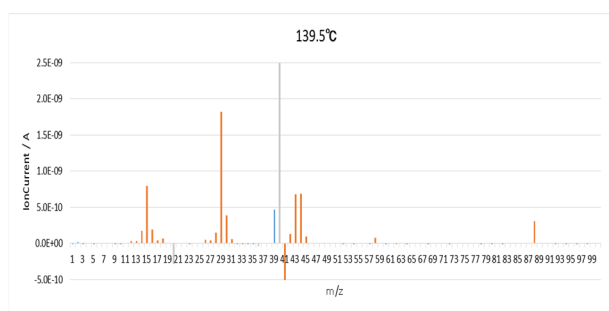


図 15 EC マススペクトル (140℃)

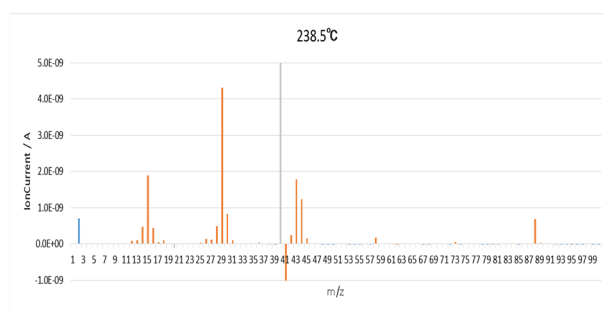


図 16 EC マススペクトル (240℃)

重量減少は一樣でありマススペクトル形状の顕著な変化がみられないことから、揮発過程において、分解の顕著な傾向は発生しないと考えられる。

混合溶媒の揮発機構解析結果

・分析条件

分析装置：Skimmer-MS システム (Netzsch 社製, TA409CD/3/403/5/G)

溶媒：炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸エチレン(EC)
(電池研究用、和光純薬工業)

TG 条件 温度：23 °C ～ 300 °C、10 °C/min、雰囲気ガス：Ar 70 ml/min

MS 条件 測定マス： $m/z = 1 \sim 200$ 、SEM 電圧：2000 V、真空度： 8×10^{-4} Pa 程度

※ 大気中で加温・融解させた EC と DMC/EMC/DEC を体積比 1 : 1 で混合、Ar グローブボックス内で保管し 70～85 μ l を Al セル (ϕ 6.8mm、85 μ l) に分取 (揮発が早いいため計量せず)

※ サンプルセット後 15 分間ガス置換を実施

・DMC+EC の TG-MS スペクトル測定結果

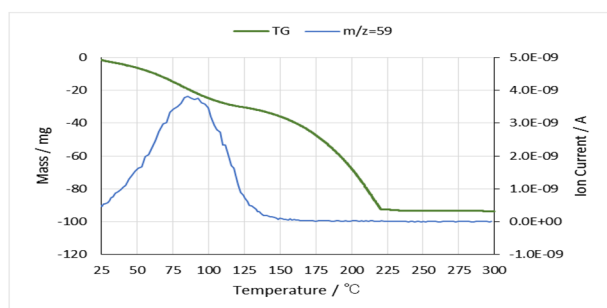


図 17 DMC+EC の TG/イオン強度 (DMC)

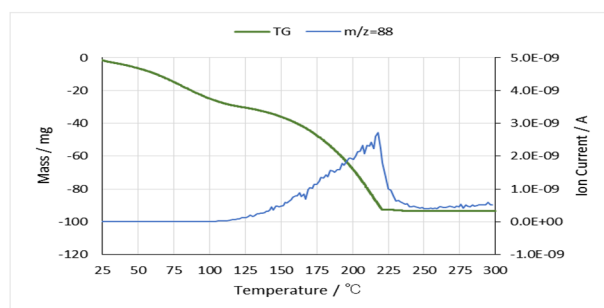


図 18 DMC+EC の TG/イオン強度 (EC)

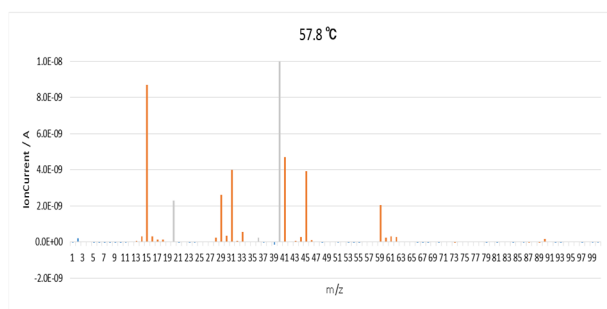


図 19 DMC+EC マススペクトル (60°C)

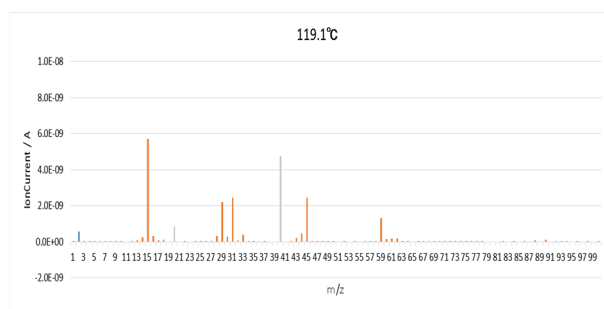


図 20 DMC+EC マススペクトル (120°C)

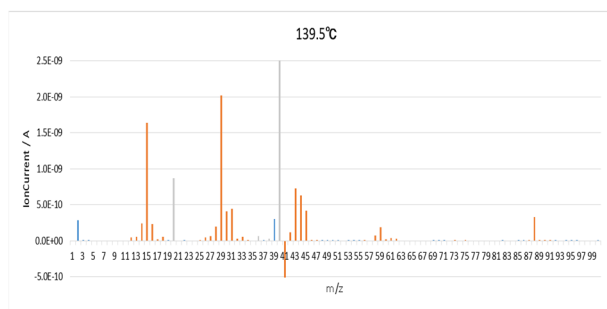


図 21 DMC+EC マススペクトル (140°C)

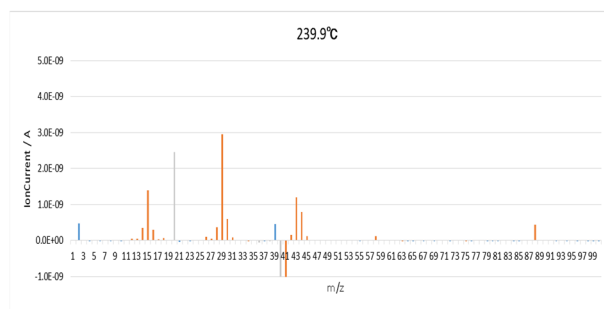


図 22 DMC+EC マススペクトル (240°C)

それぞれの溶媒の揮発に対応する重量減少及びマススペクトルがみられた。このため揮発過程において溶媒相互の反応は発生しないと考えられる。

・ EMC+EC の TG-MS スペクトル測定結果

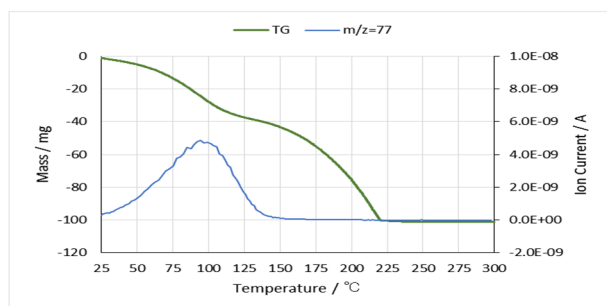


図 23 EMC+EC の TG/イオン強度 (EMC)

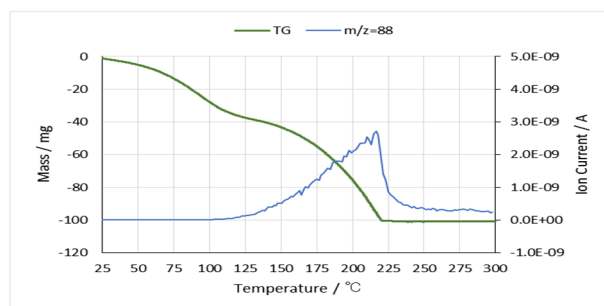


図 24 EMC+EC の TG/イオン強度 (EC)

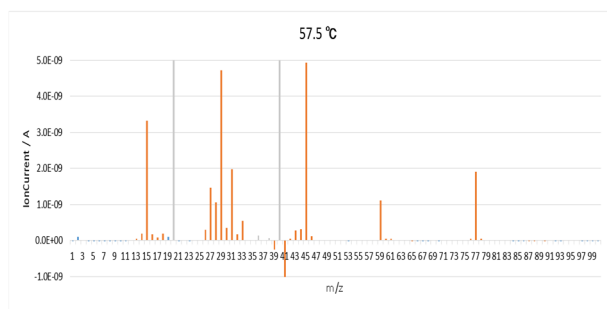


図 25 EMC+EC マススペクトル (60°C)

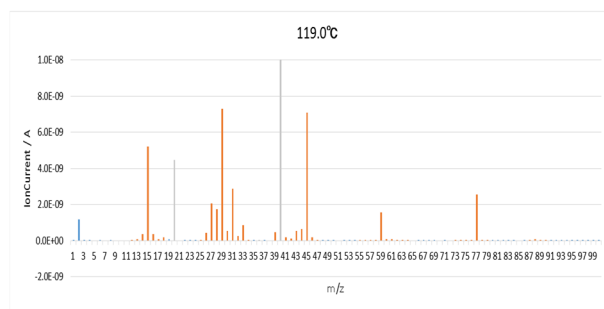


図 26 EMC+EC マススペクトル (120°C)

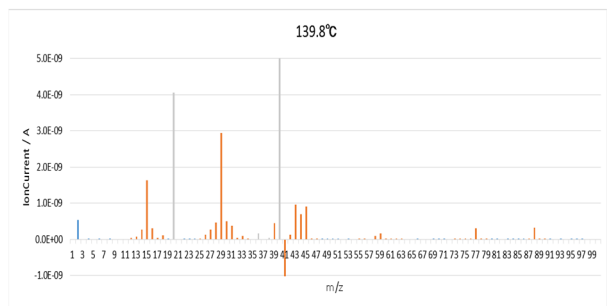


図 27 EMC+EC マススペクトル (140°C)

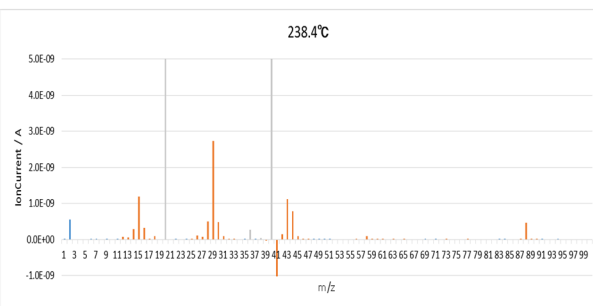


図 28 EMC+EC マススペクトル (240°C)

それぞれの溶媒の揮発に対応する重量減少及びマススペクトルがみられた。このため揮発過程において溶媒相互の反応は発生しないと考えられる。

・DEC+EC の TG-MS スペクトル測定結果

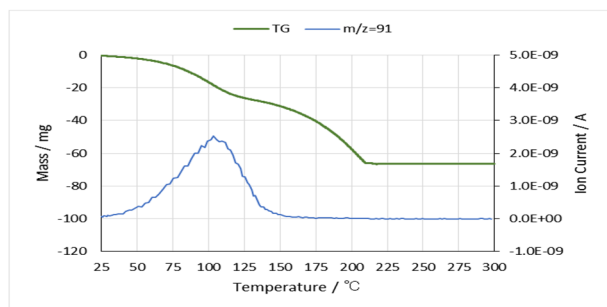


図 29 DEC+EC の TG/イオン強度 (DEC)

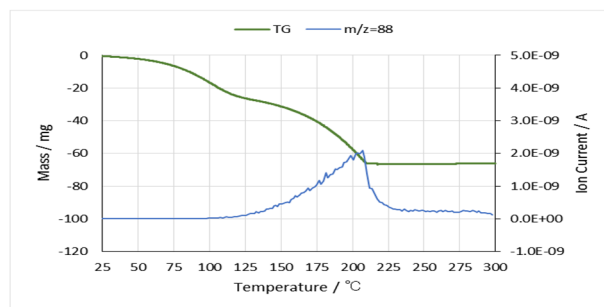


図 30 DEC+EC の TG/イオン強度 (EC)

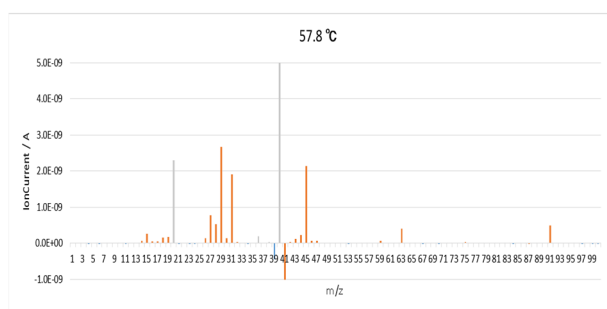


図 31 DEC+EC マススペクトル (60°C)

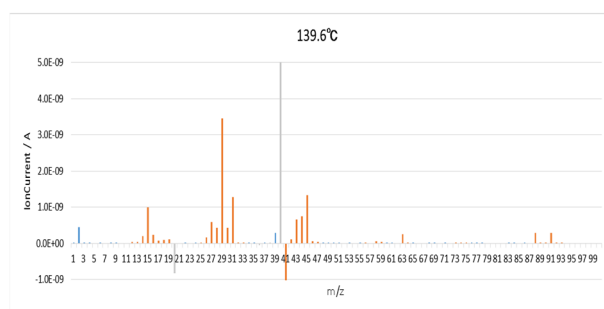


図 32 DEC+EC マススペクトル (140°C)

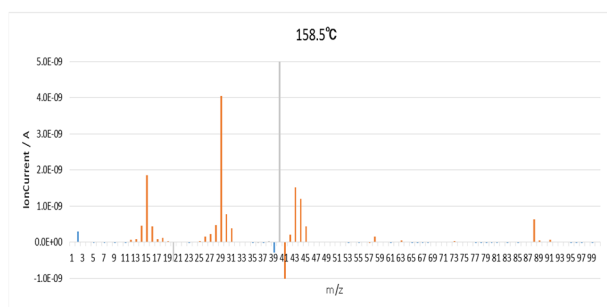


図 33 DEC+EC マススペクトル (160°C)

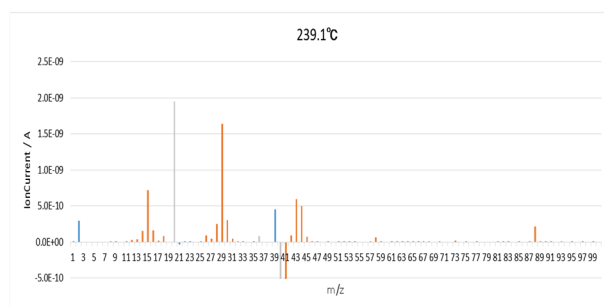


図 34 DEC+EC マススペクトル (240°C)

それぞれの溶媒の揮発に対応する重量減少及びマススペクトルがみられた。このため揮発過程において溶媒相互の反応は発生しないと考えられる。

LiPF₆を含む単独溶媒の揮発機構解析結果

・分析条件

分析装置：Skimmer-MS システム (Netzsch 社製, TA409CD/3/403/5/G)

溶媒：1.0 M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸ジメチル (DMC) 溶液、

1.0 M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸エチルメチル (EMC) 溶液、

1.0 M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸ジエチル (DEC) 溶液

(battery grade、Sigma-Aldrich Co. LLC.)

TG 条件 温度：23 °C ～ 500 °C、10 °C/min、雰囲気ガス：Ar 70 ml/min

MS 条件 測定マス：m/z = 1 ～ 200、SEM 電圧：2000 V、真空度：8×10⁻⁴ Pa 程度

※ Ar グローブボックス内で 70～85 μl を Al セル (φ 6.8mm、85 μl) に分取 (揮発が早いいため計量せず)

※ サンプルセット後 15 分間ガス置換を実施

・DMC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果

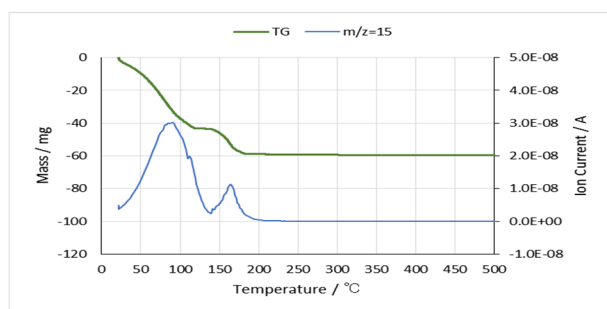


図 35 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)

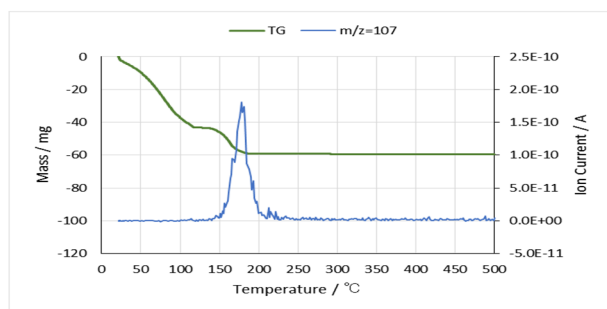


図 36 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)

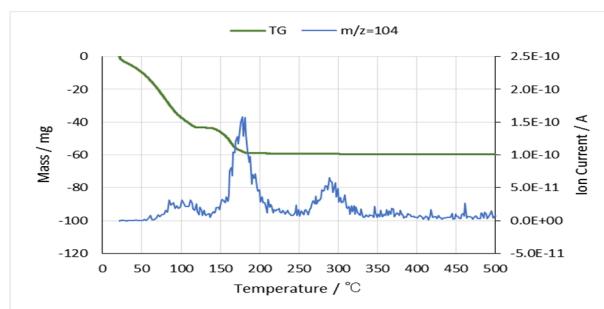


図 37 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

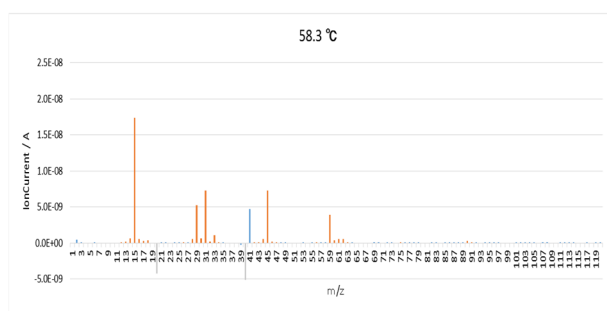
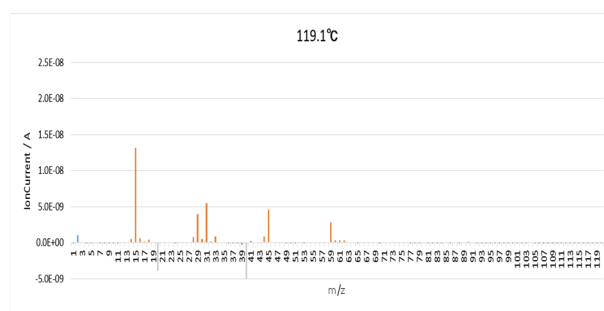
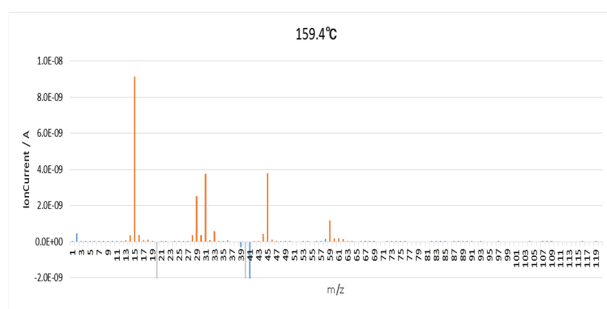
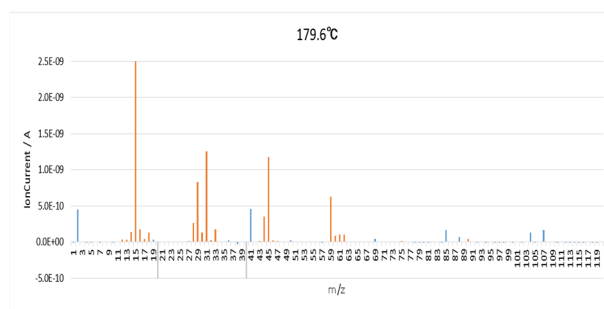
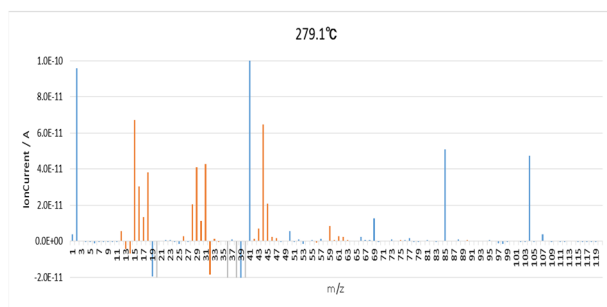
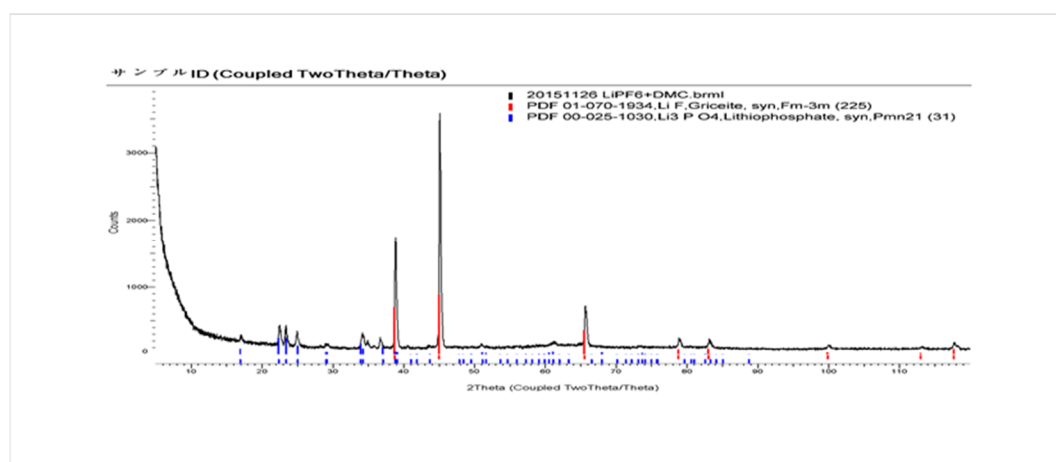
図 38 DMC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 39 DMC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)図 40 DMC+LiPF₆ マススペクトル (160°C)図 41 DMC+LiPF₆ マススペクトル (180°C)図 42 DMC+LiPF₆ マススペクトル (280°C)

図 43 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～118℃、140～180℃に大きな重量減少、250～350℃にわずかな重量減少がみられた。

DMC 関連マスのイオン強度のピークは 90℃付近と 160℃付近の 2 箇所に見られ、先のピークは単独溶媒の揮発と同様と考えられる。後のピークは DMC の沸点 (90.5℃) より高温であることから、DMC の一部が LiPF_6 へ吸着し、 LiPF_6 の熱分解によって脱離・揮発が生じたと考えられる。

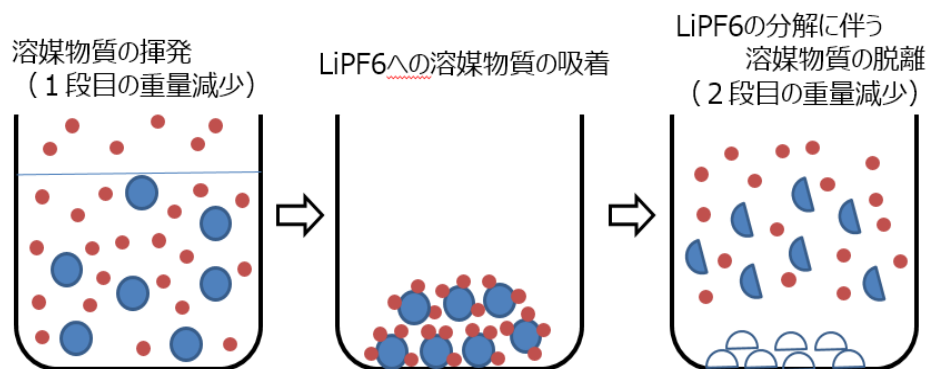
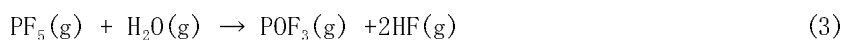
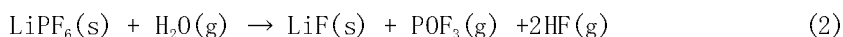


図 44 LiPF_6 を含む溶媒の揮発モデル

LiPF_6 の熱分解・反応について、



の反応が起こることがわかっている [1, 2]。

測定の結果、 PF_5 関連マスのイオン強度のピークは 180℃付近に、 POF_3 関連マスのイオン強度のピークは 100℃付近、180℃付近、290℃付近に現れた。180℃付近のピークでは式 (1)～(3) の反応が起こったと考えられるほか、100℃付近の POF_3 のピークは式 (2) の反応が起こったことが考えられる。290℃付近の POF_3 のピークについては、 LiPF_6 に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。なお、HF については、雰囲気ガスである Ar とマススペクトルが重なるため測定できなかった。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、 LiF 、 Li_3PO_4 であることが判明した。

[1] B. Ravdel, K.M. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B. Lucht and C. Campion J. Power Sources 119-121 (2003) 805-810

[2] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter and E. Granot J. Power Sources 68 (1997) 91-98

・ EMC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果

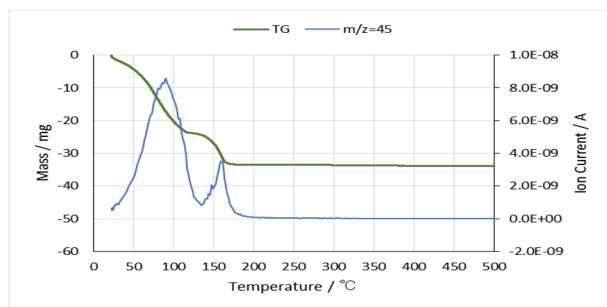


図 45 EMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EMC)

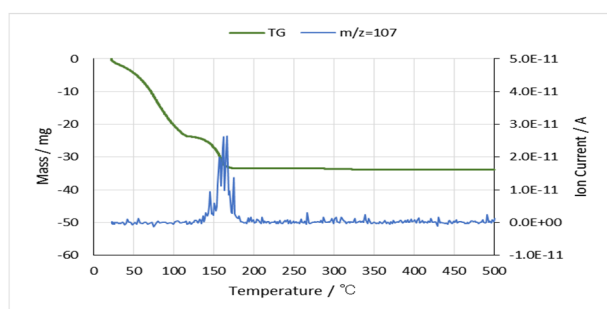


図 46 EMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)

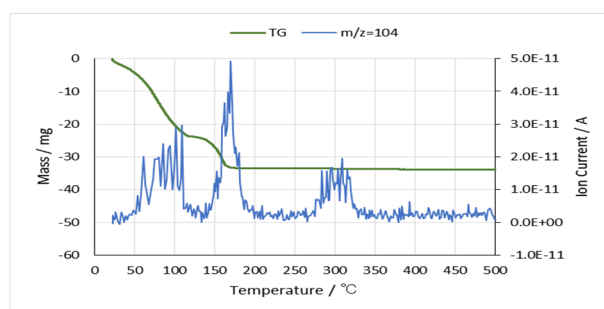


図 47 EMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

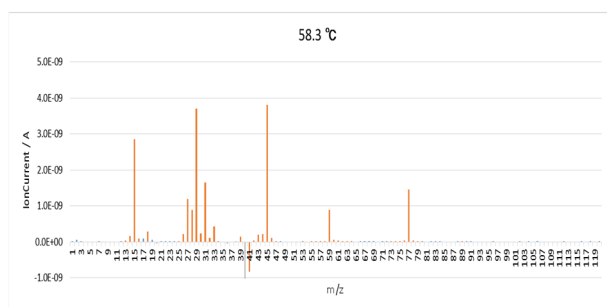


図 48 EMC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)

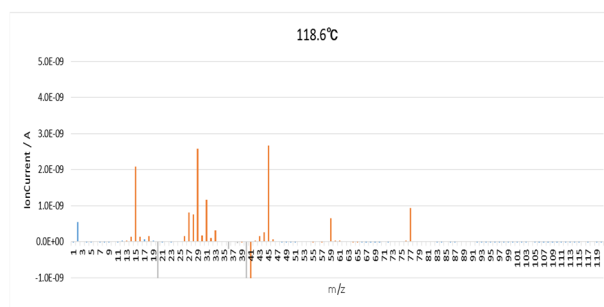


図 49 EMC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)

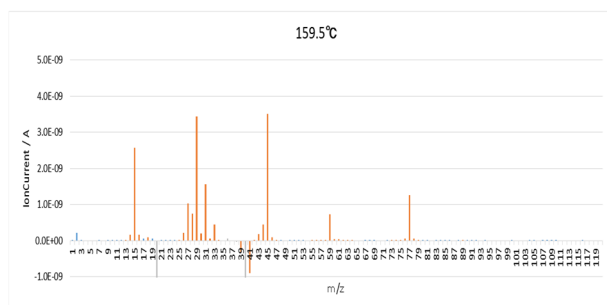


図 50 EMC+LiPF₆ マススペクトル (160°C)

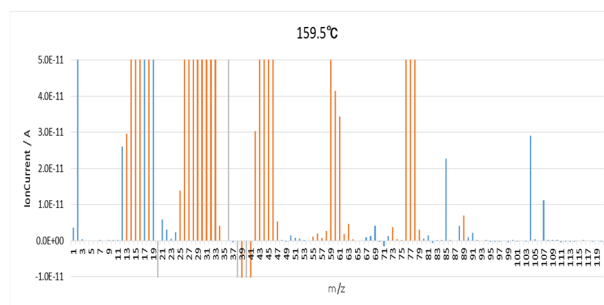


図 51 EMC+LiPF₆ マススペクトル(160°C、拡大)

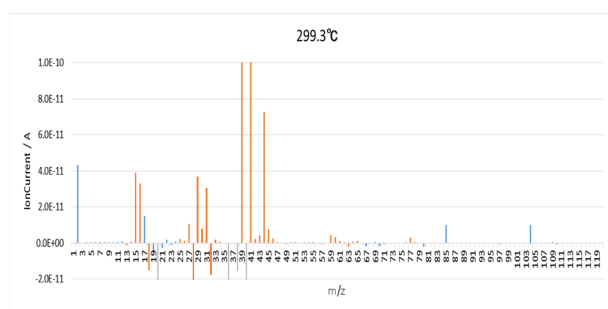
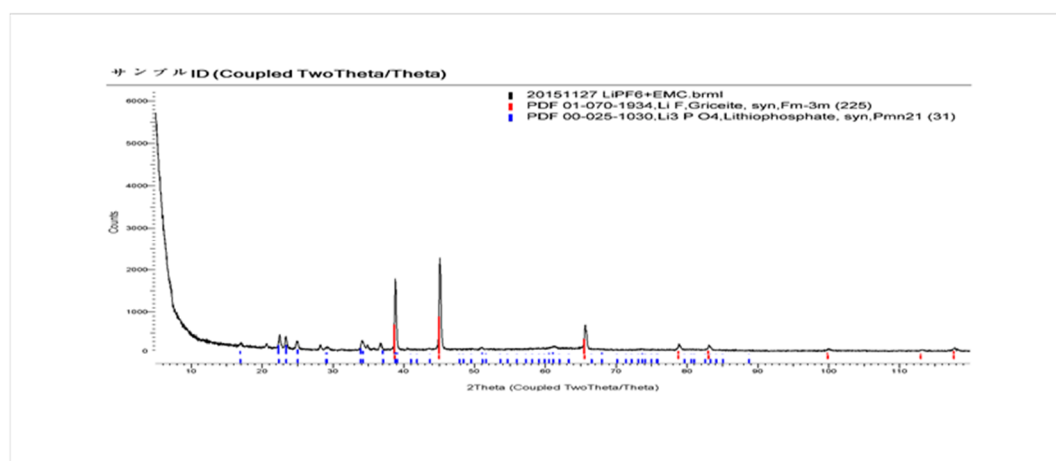
図 52 EMC+LiPF₆ マススペクトル (300℃)

図 53 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～115℃、130～175℃に大きな重量減少、270～330℃にわずかな重量減少がみられた。

EMC 関連マスのイオン強度のピークは 90℃付近と 160℃付近の 2 箇所に見られ、先のピークは単独溶媒の揮発と同様と考えられる。後のピークは EMC の沸点（104℃）より高温であることから、EMC の一部が LiPF₆ へ吸着し、LiPF₆ の熱分解によって脱理・揮発が生じたと考えられる。

PF₅ 関連マスのイオン強度のピークは 160℃付近に、POF₃ 関連マスのイオン強度のピークは 90℃付近、160℃付近、300℃付近に見られた。160℃付近のピークでは DMC と同様に式(1)～(3)の反応が起こったと考えられ、90℃付近の POF₃ のピークは式(2)の反応が起こったことが考えられる。300℃付近の POF₃ のピークについては、LiPF₆ に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、LiF、Li₃PO₄ であることが判明した。

・DEC+LiPF₆のTG-MS スペクトル測定結果

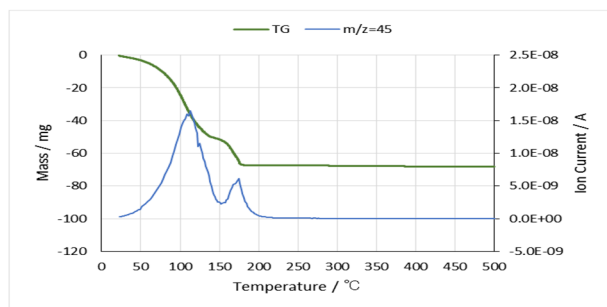


図 54 DEC+LiPF₆のTG/イオン強度 (DEC)

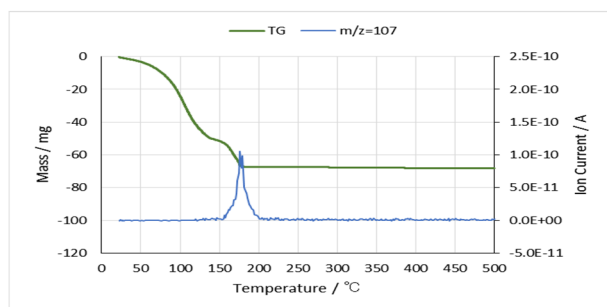


図 55 DEC+LiPF₆のTG/イオン強度 (PF₅)

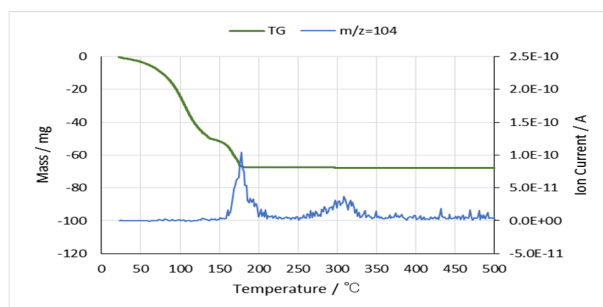


図 56 DEC+LiPF₆のTG/イオン強度 (POF₃)

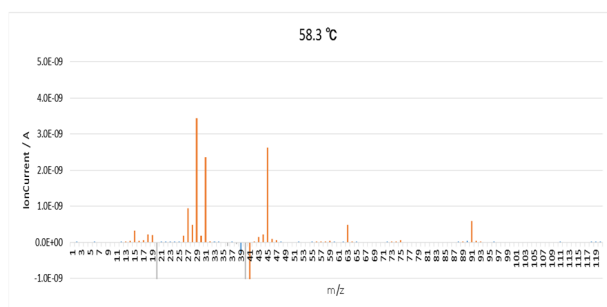


図 57 DEC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)

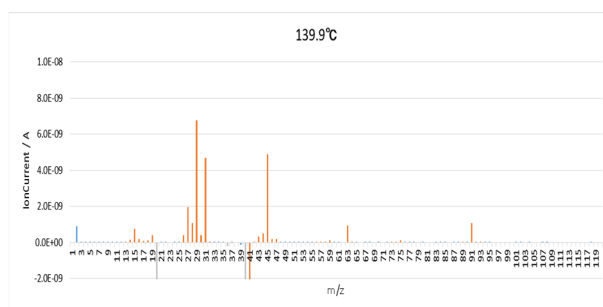


図 58 DEC+LiPF₆ マススペクトル (140°C)

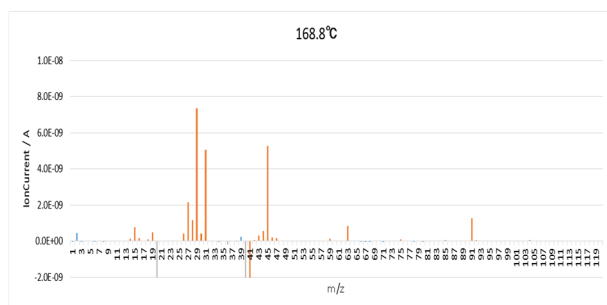


図 59 DEC+LiPF₆ マススペクトル (170°C)

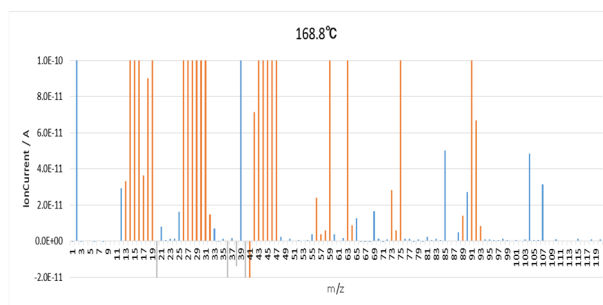


図 60 DEC+LiPF₆ マススペクトル(170°C、拡大)

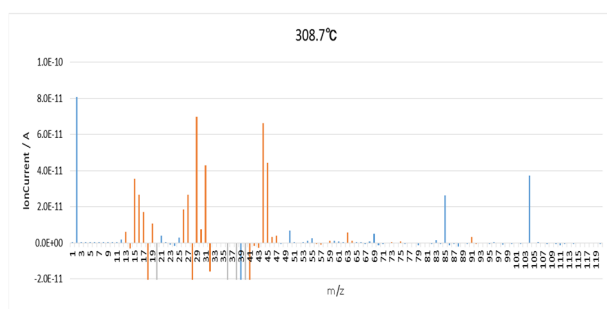


図 61 DEC+LiPF₆ マススペクトル (310℃)

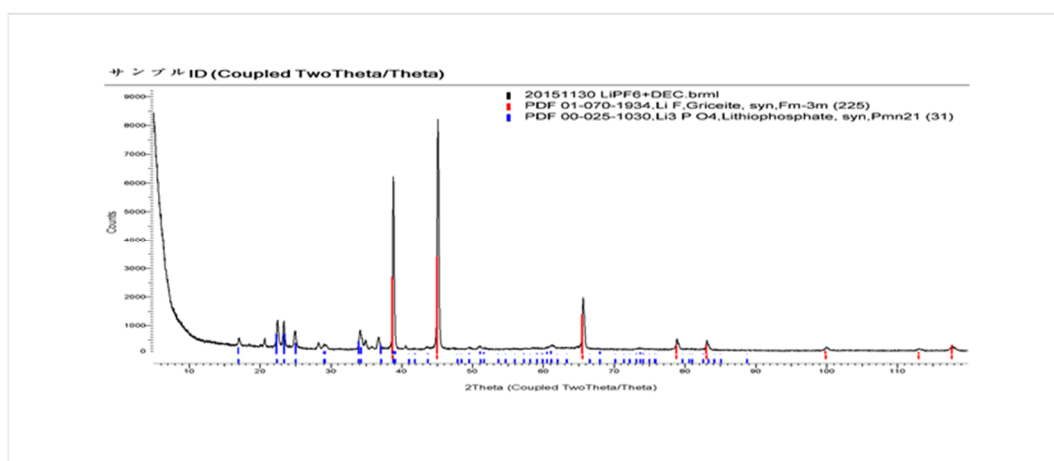


図 62 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～140℃、155～180℃に大きな重量減少、270～340℃にわずかな重量減少がみられた。

DEC 関連マスのイオン強度のピークは 110℃付近と 170℃付近の 2 箇所に見られ、先のピークは単独溶媒の揮発と同様と考えられる。後のピークは DEC の沸点（126℃）より高温であることから、DEC の一部が LiPF₆ へ吸着し、LiPF₆ の熱分解によって脱理・揮発が生じたと考えられる。

PF₅ 関連マスのイオン強度のピークは 170℃付近に、POF₃ 関連マスのイオン強度のピークは、170℃付近、310℃付近に見られた。170℃付近のピークでは DMC と同様に式(1)～(3)の反応が起こったと考えられる。310℃付近の POF₃ のピークについては、LiPF₆ に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、LiF、Li₃PO₄ であることが判明した。

LiPF₆を含む混合溶媒の揮発機構解析結果

・分析条件

分析装置：Skimmer-MS システム (Netzsch 社製, TA409CD/3/403/5/G)

溶媒：1.0M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸エチレン (EC) 炭酸ジメチル (DMC) 50/50 (v/v) 溶液、
1.0M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸エチレン (EC) 炭酸エチルメチル (EMC) 50/50 (v/v) 溶液、

1.0M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸エチレン (EC) 炭酸ジエチル (DEC) 50/50 (v/v) 溶液
(battery grade、Sigma-Aldrich Co. LLC.)

TG 条件 温度：23 °C ～ 500 °C、10 °C/min、雰囲気ガス：Ar 70 ml/min

MS 条件 測定マス：m/z = 1 ～ 200、SEM 電圧：2000 V、真空度：8×10⁻⁴ Pa 程度

※ Ar グローブボックス内で 70～85 μl を Al セル (φ 6.8mm、85 μl) に分取 (揮発が早いいため計量せず)

※ サンプルセット後 15 分間ガス置換を実施

・DMC+EC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果

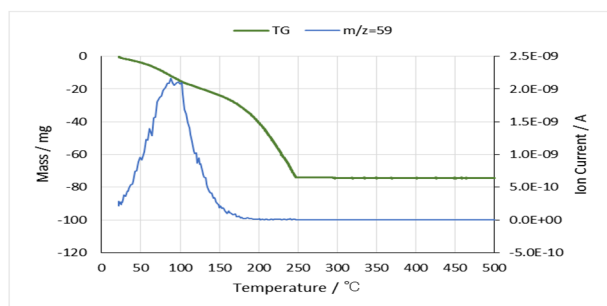


図 63 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)

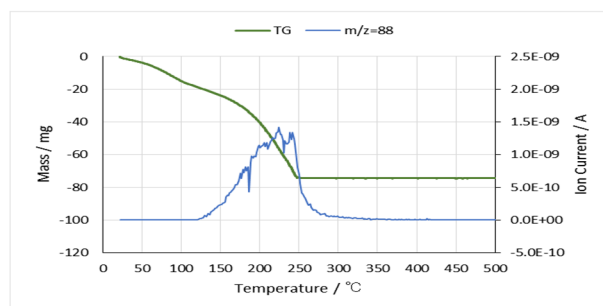


図 64 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)

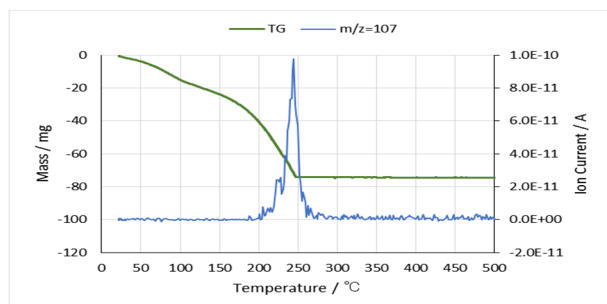


図 65 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)

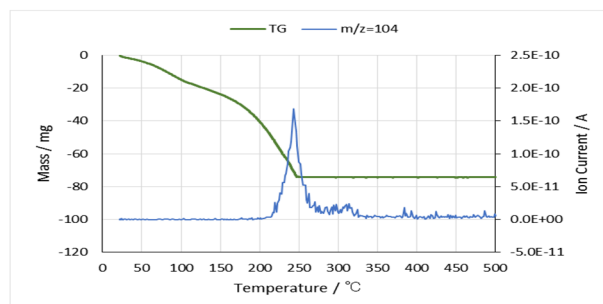
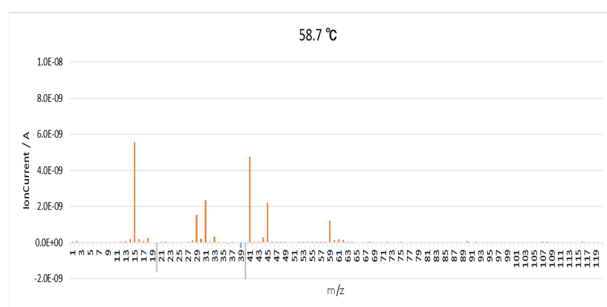
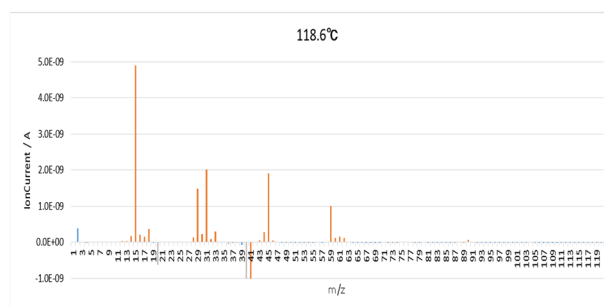
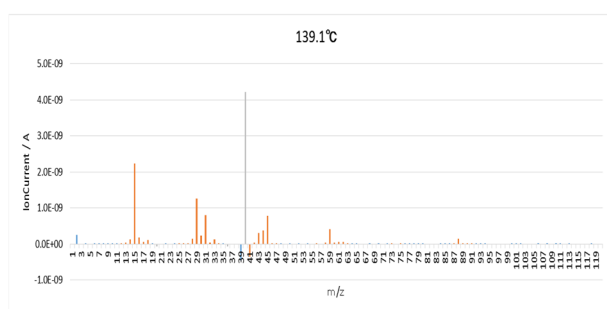
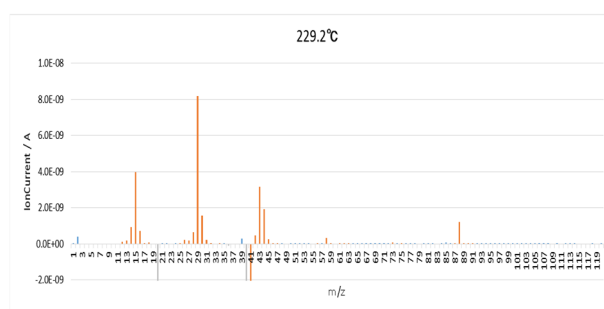
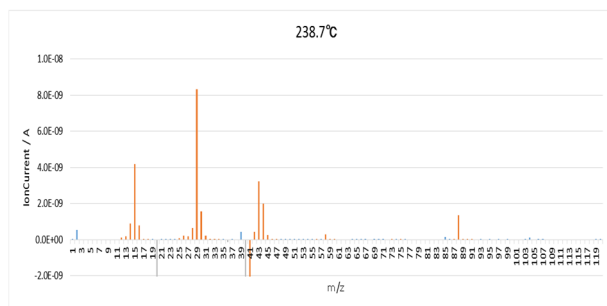
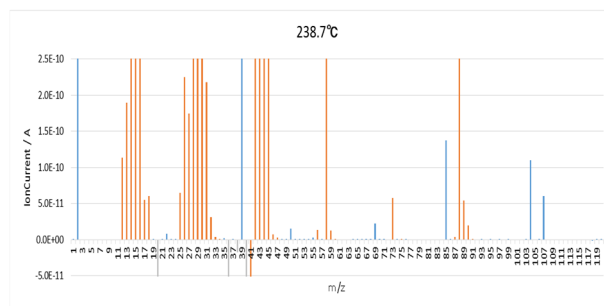
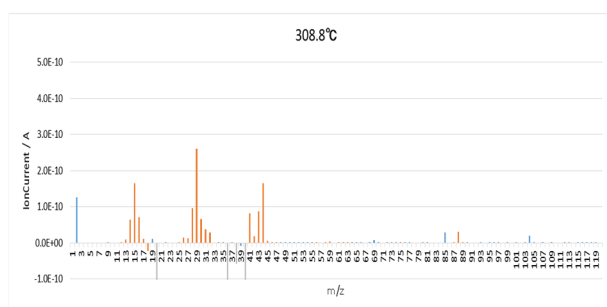


図 66 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

図 67 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 68 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)図 69 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (140°C)図 70 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (230°C)図 71 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (240°C)図 72 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (240°C、拡大)図 73 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (310°C)

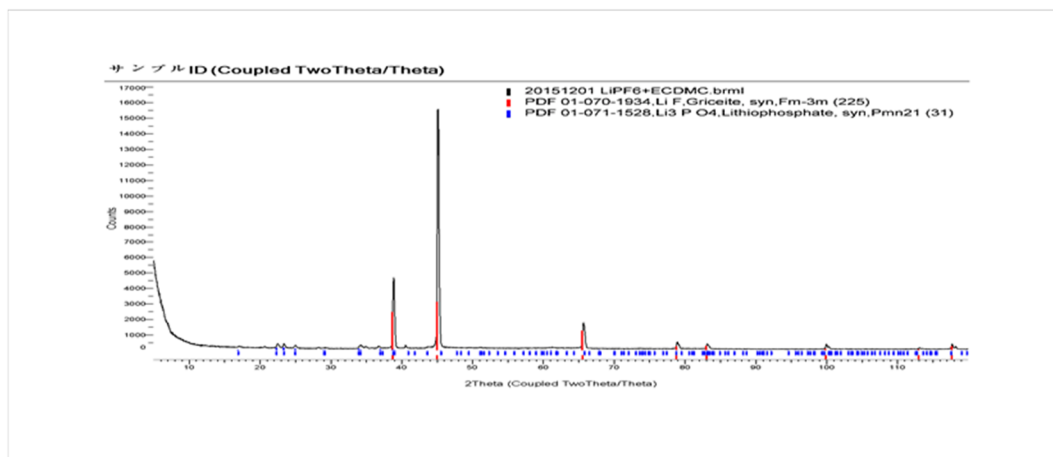


図 74 測定後残渣 XRD 観察結果

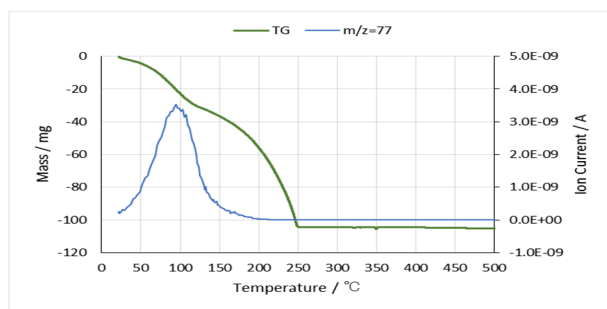
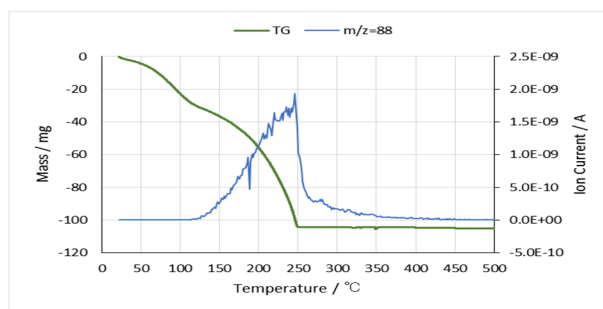
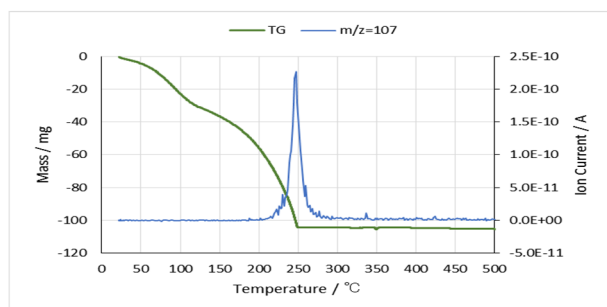
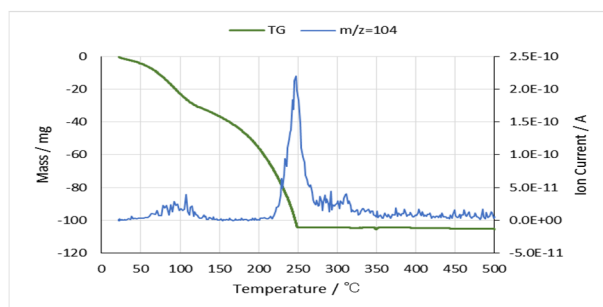
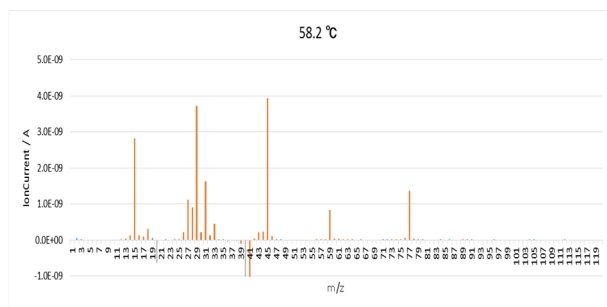
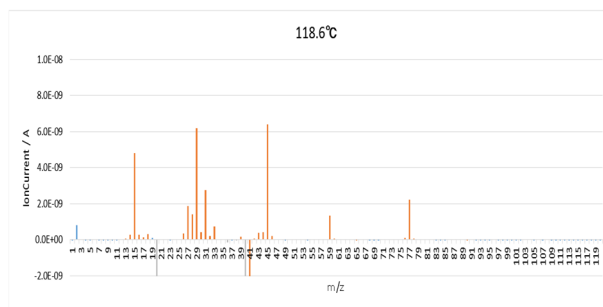
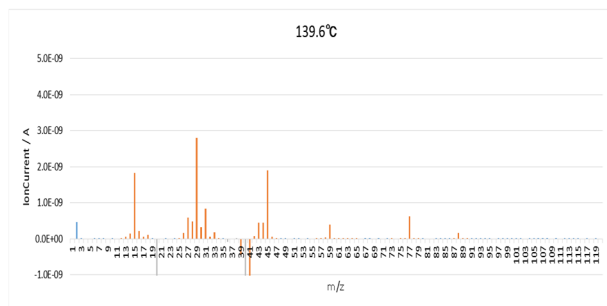
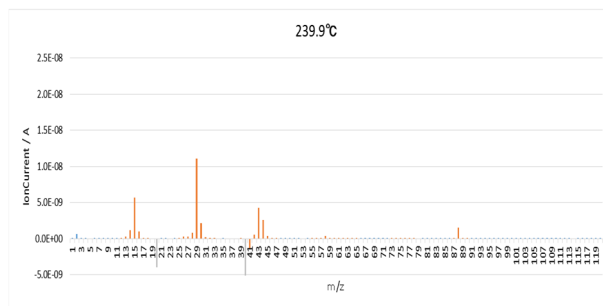
室温～105℃、105～250℃に大きな重量減少、250～350℃にわずかな重量減少がみられた。

DMC 関連マスのイオン強度のピークは 90℃付近に現れたが、単独溶媒でみられたより高温でのピークはみられなかった。EC 関連マスのイオン強度のピークは 230℃付近に現れたが、230℃付近と 240℃付近の 2 つのピークが重なっているようにもみえる。EC の沸点（248℃）を考えると、低沸点の DMC の揮発時には DMC の LiPF_6 への吸着は起こらず、高沸点の EC の揮発時に EC の LiPF_6 への吸着が発生したが、高温であるためすぐに LiPF_6 の熱分解により脱離したと考えられる。

PF_5 関連マスのイオン強度のピークは 240℃付近に、 POF_3 関連マスのイオン強度のピークは 240℃付近、310℃付近に現れ、DMC 揮発温度域ではみられなかった。240℃付近のピークでは式(1)～(3)の反応が起こったと考えられる。310℃付近の POF_3 のピークについては、 LiPF_6 に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、ほとんどが LiF であり、単独溶媒に比べ Li_3PO_4 は少量であった。

・ EMC+EC+ LiPF_6 の TG-MS スペクトル測定結果

図 75 EMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EMC)図 76 EMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)図 77 EMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)図 78 EMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)図 79 EMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 80 EMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)図 81 EMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (140°C)図 82 EMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (240°C)

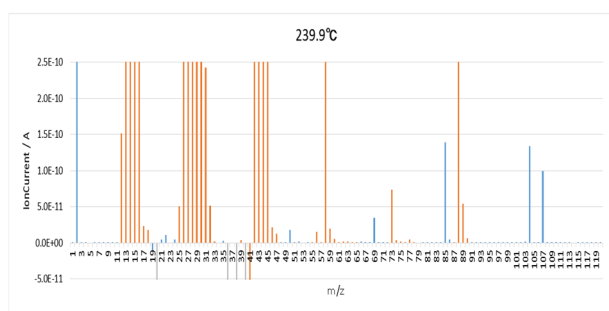
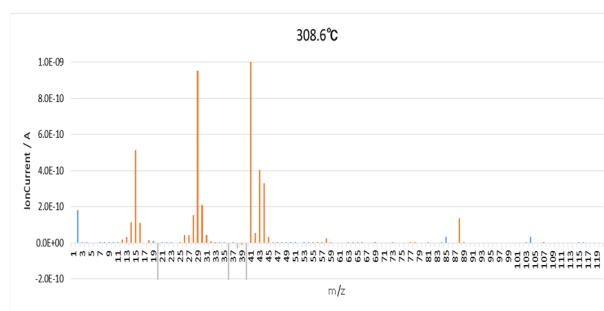
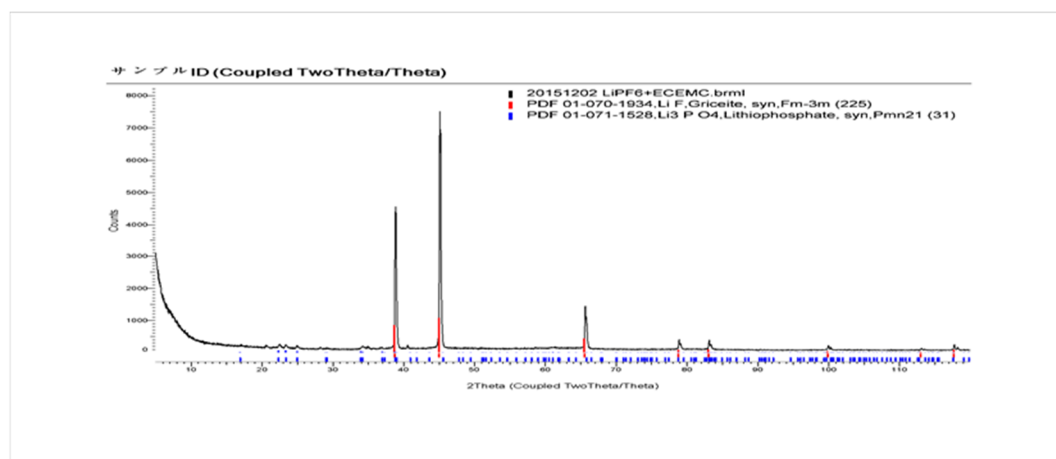
図 83 EMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (240℃、拡大)図 84 EMC+EC+LiPF₆ マススペクトル(310℃)

図 85 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～120℃、120～250℃に大きな重量減少、300～370℃にわずかな重量減少があり、その後も測定終了の 500℃まで緩やかな重量減少がみられた。

EMC 関連マスのイオン強度のピークは 100℃付近に現れたが、単独溶媒でみられたより高温でのピークはみられなかった。EC 関連マスのイオン強度のピークは 240℃付近に現れた。低沸点の EMC の揮発時には EMC の LiPF₆ への吸着は起こらず、高沸点の EC の揮発時でも EC の LiPF₆ への吸着に伴うイオン強度のピークの分離はみられなかったが、EC の LiPF₆ への吸着と LiPF₆ の熱分解による脱離がほぼ同時に発生したとも考えられる。

PF₅ 関連マスのイオン強度のピークは 240℃付近に、POF₃ 関連マスのイオン強度のピークは 100℃付近、240℃付近、310℃付近に現れた。240℃付近のピークでは式(1)～(3)の反応が、100℃付近の POF₃ のピークでは式(2)の反応が起こったと考えられる。310℃付近の POF₃ のピークについては、LiPF₆ に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、ほとんどが LiF であり、単独溶媒に比べ Li₃PO₄ は少量であった。

• DEC+EC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果

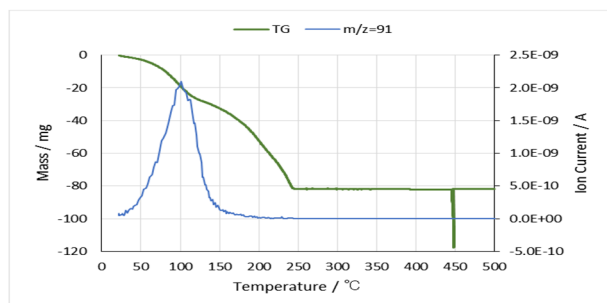


図 86 DEC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DEC)

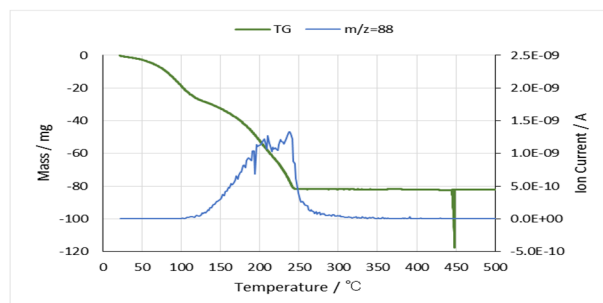


図 87 DEC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)

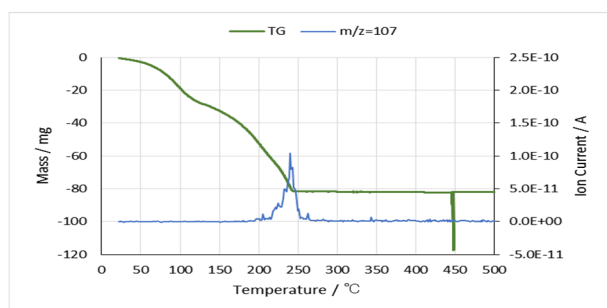


図 88 DEC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)

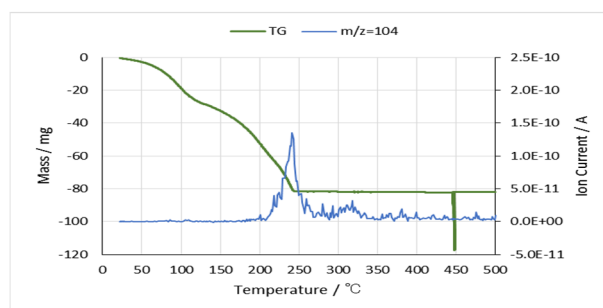


図 89 DEC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

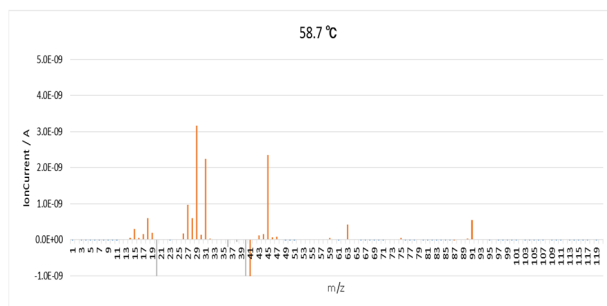


図 90 DEC+EC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)

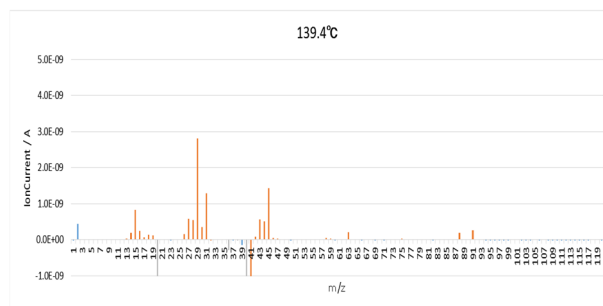


図 91 DEC+EC+LiPF₆ マススペクトル (140°C)

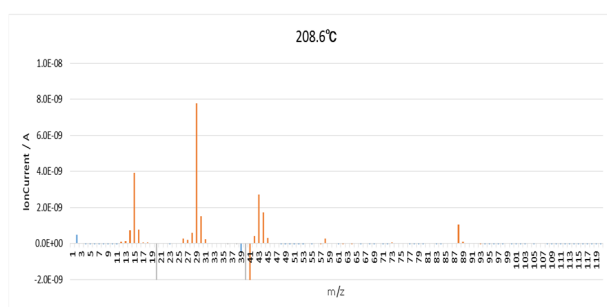


図 92 DEC+EC+LiPF₆ マススペクトル (210°C)

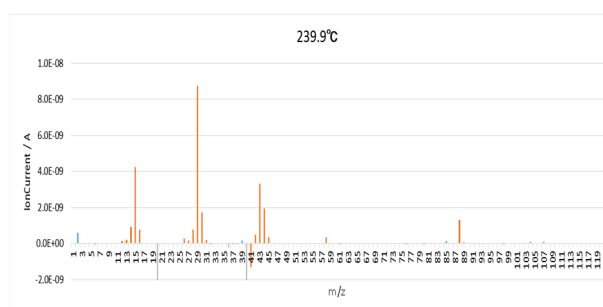


図 93 DEC+EC+LiPF₆ マススペクトル (240°C)

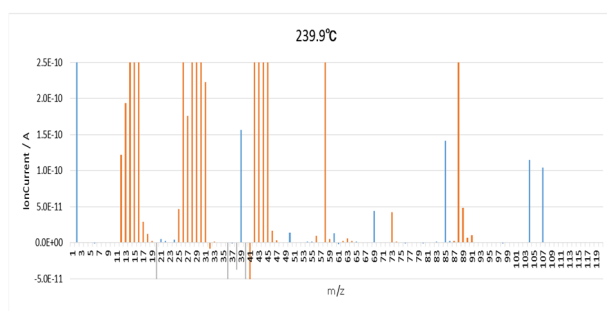
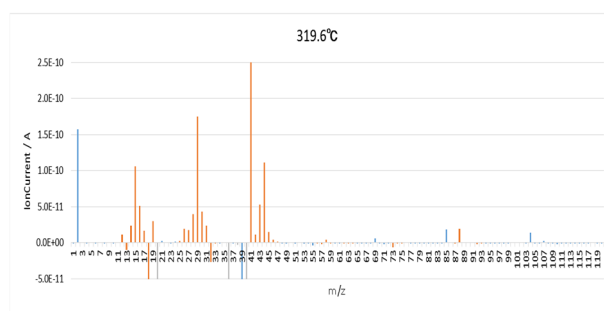
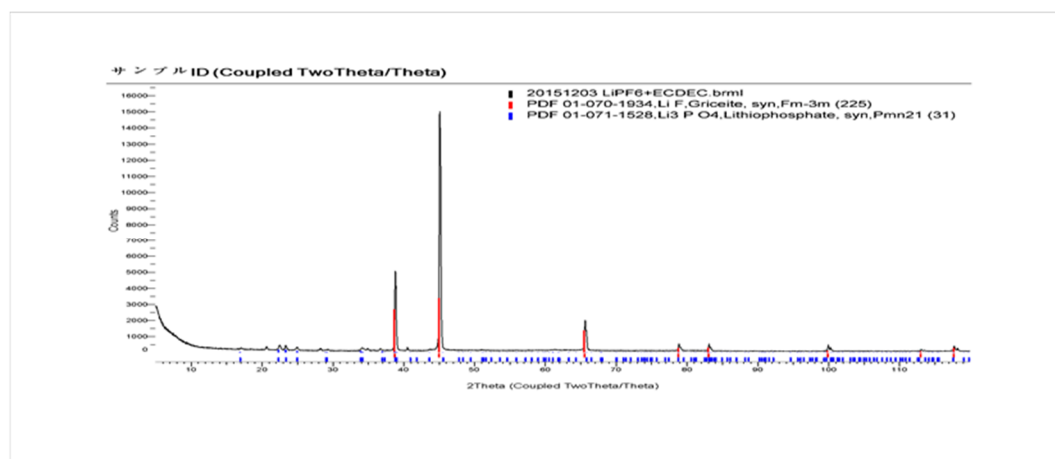
図 94 DEC+EC+LiPF₆ マススペクトル(240℃、拡大)図 95 DEC+EC+LiPF₆ マススペクトル(320℃)

図 96 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～115℃、115～245℃に大きな重量減少、250～350℃にわずかな重量減少がみられた。

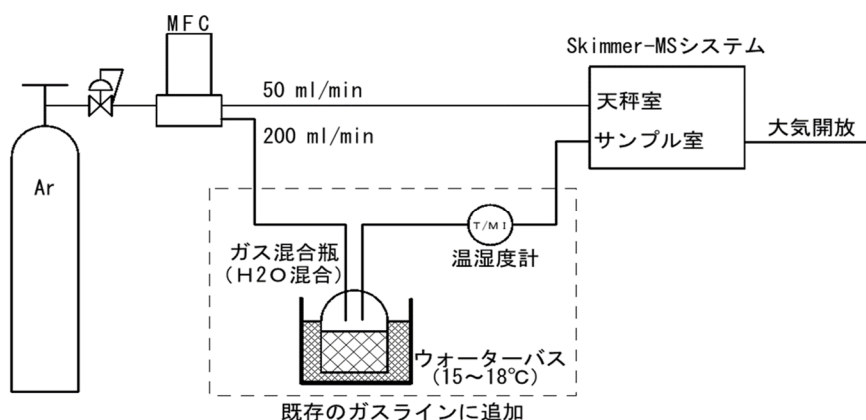
DEC 関連マスのイオン強度のピークは 100℃付近に現れたが、単独溶媒でみられたより高温でのピークはみられなかった。EC 関連マスのイオン強度のピークは 210℃付近と 240℃付近に現れた。低沸点の DEC の揮発時には DEC の LiPF₆ への吸着は起こらず、高沸点の EC の揮発時に EC の LiPF₆ への吸着が発生し、その後 LiPF₆ の熱分解により脱離したと考えられる。

PF₅ 関連マスのイオン強度のピークは 240℃付近に、POF₃ 関連マスのイオン強度のピークは 240℃付近、320℃付近に現れ、DEC 揮発温度域ではみられなかった。240℃付近のピークでは式(1)～(3)の反応が起こったと考えられる。320℃付近の POF₃ のピークについては、LiPF₆ に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、ほとんどが LiF であり、単独溶媒に比べ Li₃PO₄ は少量であった。

雰囲気ガス中 H₂O の影響の検討

・装置構成 (Ar+H₂O)



・分析条件

分析装置 : Skimmer-MS システム (Netzsch 社製, TA409CD/3/403/5/G)

溶媒 : 1.0M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸ジメチル (DMC) 溶液、

1.0M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸エチレン (EC) 炭酸ジメチル (DMC) 50/50 (v/v) 溶液、
(battery grade、Sigma-Aldrich Co. LLC.)

TG 条件 温度 : 25 °C ~ 500 °C, 10 °C/min

雰囲気ガス : Ar 250 ml/min (H₂O 付加なしの場合)

Ar 250 ml/min + H₂O (H₂O 付加ありの場合)

MS 条件 測定マス : m/z = 1 ~ 200、SEM 電圧 : 2000 V、真空度 : 8×10⁻⁴ Pa 程度

※ H₂O 付加時のバックグラウンドのノイズを抑えるため、雰囲気ガスの流量を変更

※ 雰囲気ガスのうち直接サンプル室に入る Ar (200ml/min) に H₂O を混合

※ Ar グローブボックス内で 70~85 μl を Al セル (φ 6.8mm, 85 μl) に分取 (揮発が早いので計量せず)

※ サンプルセット後 15 分間ガス置換を実施

・付加蒸気量の計算

温湿度計により測定した温度と相対湿度から、状態方程式/Antoine 式により算出

$$a'(T) = \phi/100 \times a(T)$$

$a'(T)$ [g/m³] : 付加水蒸気量

$a(T)$ [g/m³] : 飽和水蒸気量

ϕ [%] : 相対湿度

$$a(T) = (18 \times 133.322 \times P)/(R \times (T + 273.15))$$

R : 気体定数 8.314472 [J/K・mol]

$$\log P = A - B/(C + T)$$

P [Torr] : 飽和水蒸気圧、T [°C] : 測定温度

A = 8.184254、B = 1791.3、C = 238.1 (H₂O、0~30°C、化学便覧改訂 5 版)

・ DMC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果 (H₂O 付加無し)

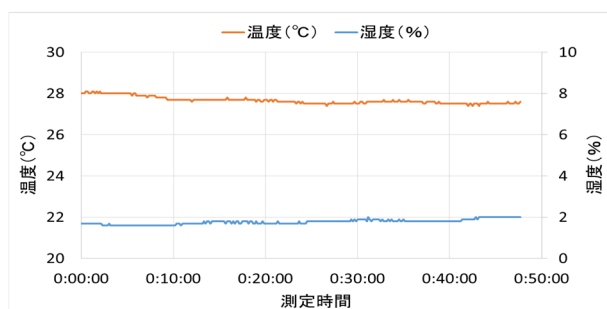


図 97 測定時温湿度

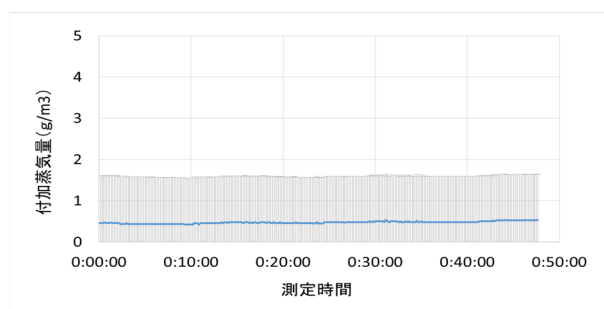


図 98 測定時蒸気量 (計算値)

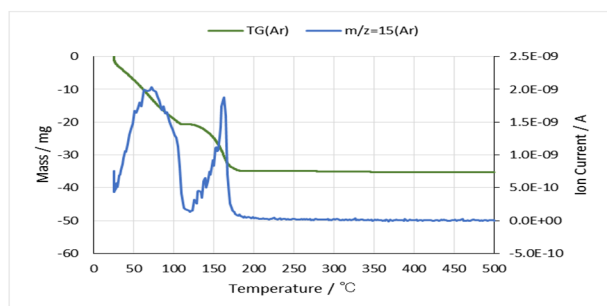


図 99 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)

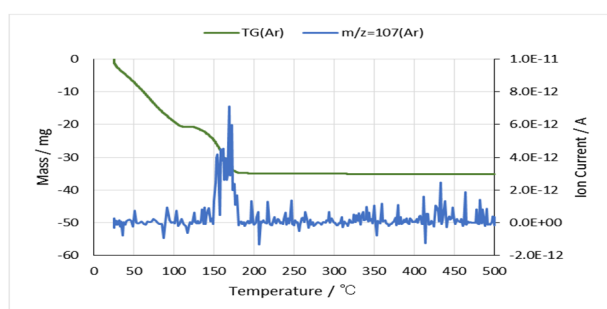


図 100 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)

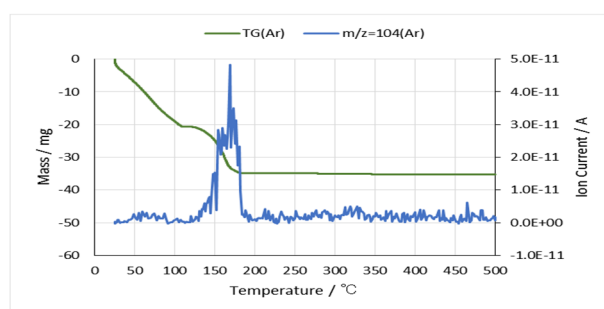
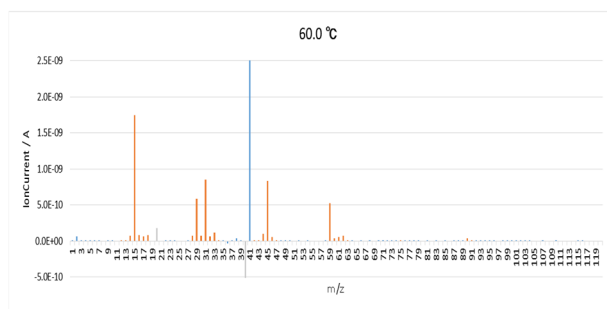
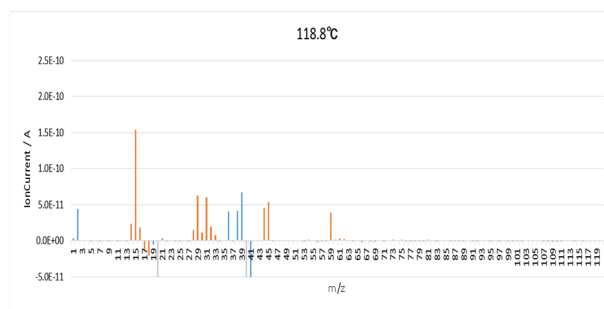
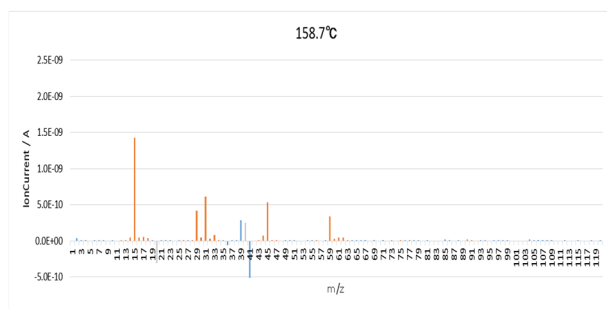
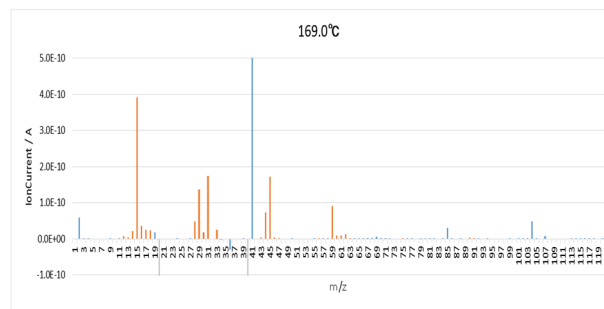
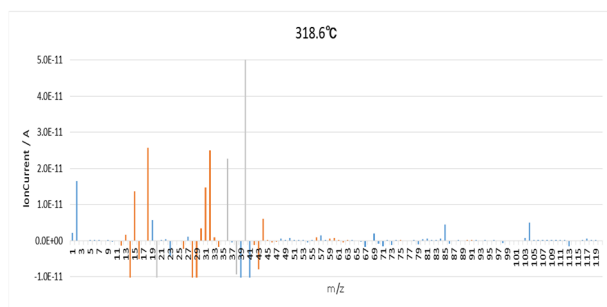


図 101 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)

図 102 DMC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 103 DMC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)図 104 DMC+LiPF₆ マススペクトル (160°C)図 105 DMC+LiPF₆ マススペクトル (170°C)図 106 DMC+LiPF₆ マススペクトル (320°C)

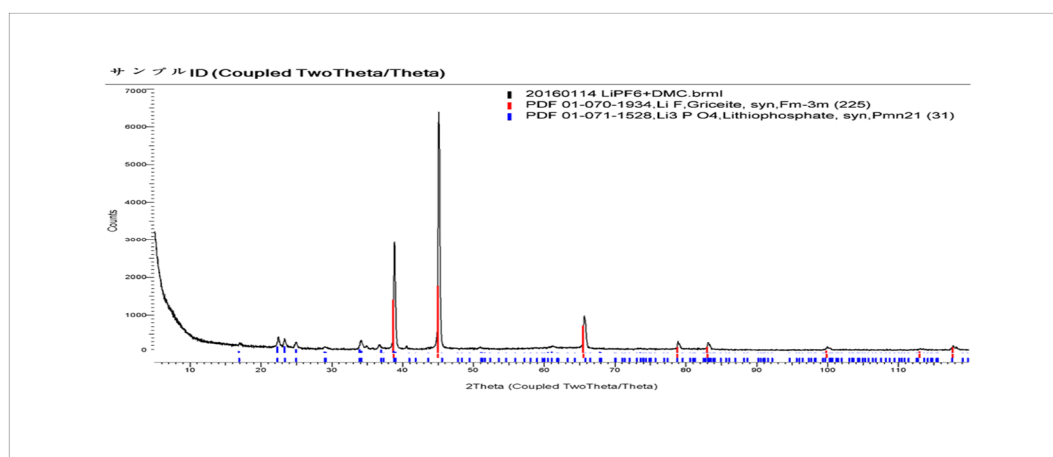


図 107 測定後残渣 XRD 観察結果

雰囲気ガスの流量を変更したためイオン強度やピークの形状が変化しているが、前記の DMC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果と同様の揮発傾向を示している。

・ DMC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果 (H₂O 付加有り)

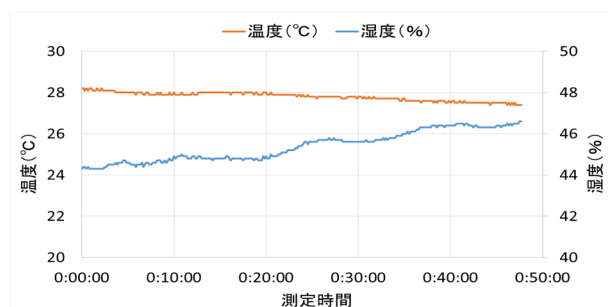


図 108 測定時温湿度

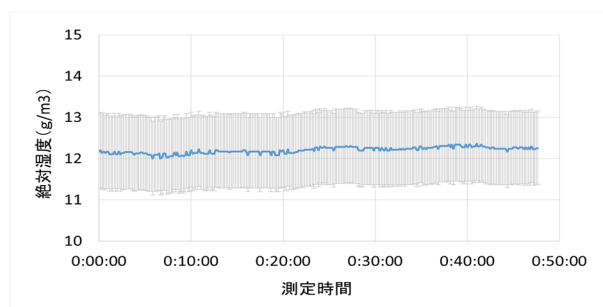
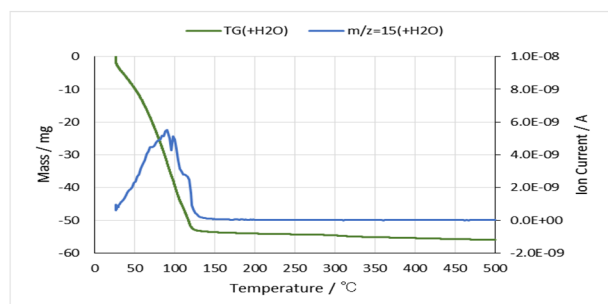
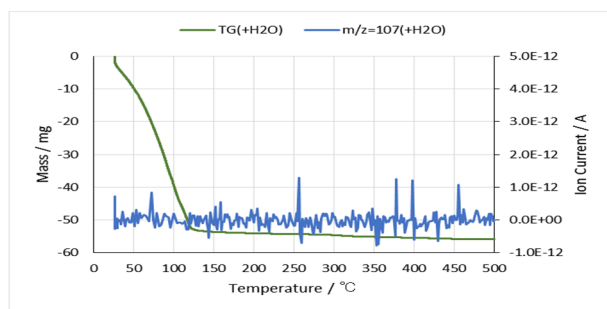
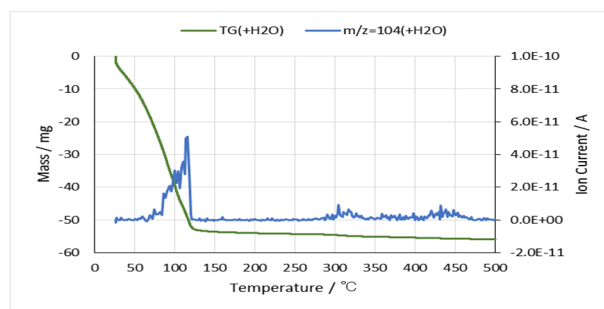
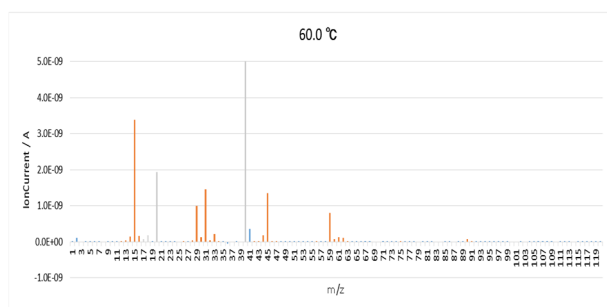
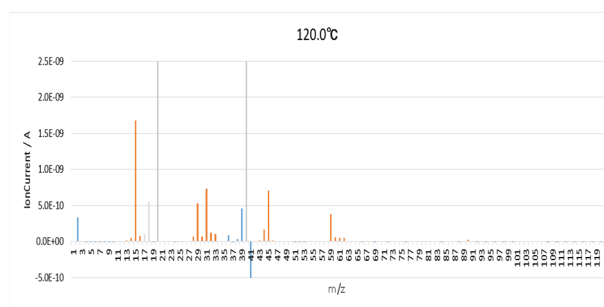
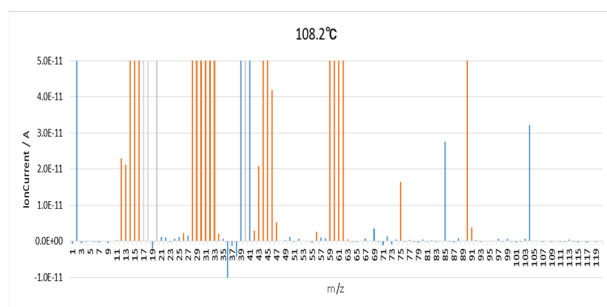
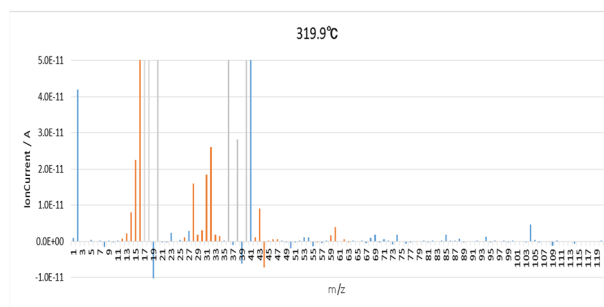
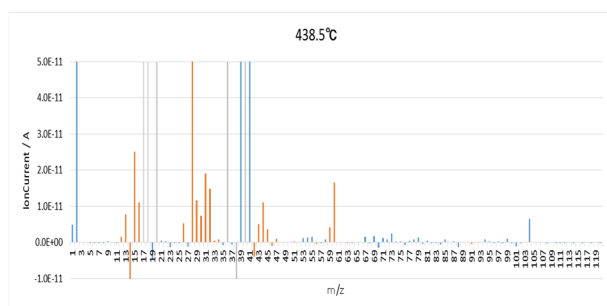


図 109 測定時蒸気量 (計算値)

図 110 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)

図 111 DMC+LiPF₆ のTG/イオン強度 (PF₅)図 112 DMC+LiPF₆ のTG/イオン強度 (PO₂F₃)図 113 DMC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 114 DMC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)図 115 DMC+LiPF₆ マススペクトル (110°C、拡大)図 116 DMC+LiPF₆ マススペクトル (320°C、拡大)図 117 DMC+LiPF₆ マススペクトル (440°C、拡大)

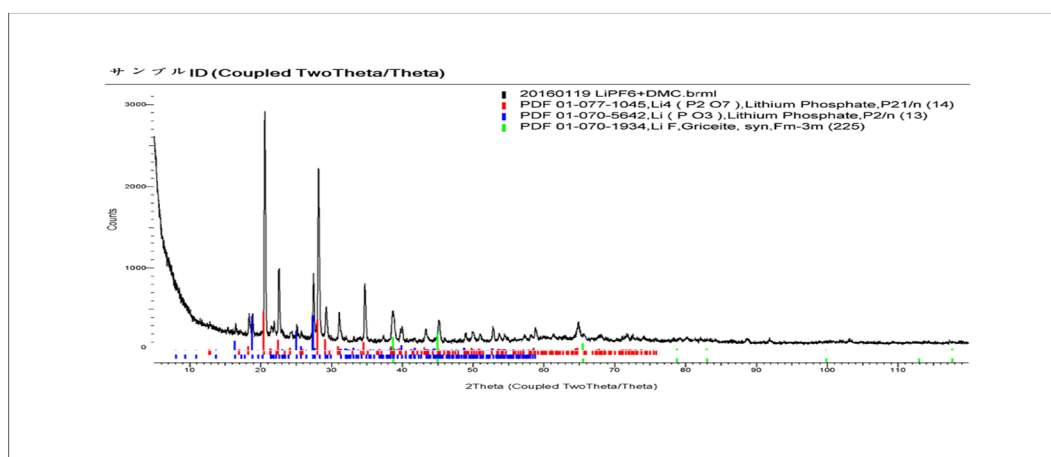


図 118 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～120℃に大きな重量減少、285～325℃にわずかな重量減少がみられ、その後も測定終了の500℃まで緩やかな重量減少がみられた。H₂O付加がない場合にみられた大きな2段目の重量減少はみられなかった。

DMC関連マスのイオン強度のピークは90℃付近に現れたが、H₂Oの付加がない場合にみられたより高温でのピークはみられなかった。PF₅関連マスのイオン強度のピークは出現せず、POF₃関連マスのイオン強度のピークは110℃付近、320℃付近、440℃付近に出現した。

これよりH₂Oを付加させた場合、式(2)の反応が優勢になりLiPF₆が分解する前にPOF₃を生じたと考えられる。320℃付近、440℃付近のPOF₃のピークについては、LiPF₆に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。

測定後の残渣物についてXRDにより観察したところ、Li₄P₂O₇、LiPO₃、LiFが確認され、Li₃PO₄は確認されなかった。これより残渣物の生成に関してもH₂Oの影響があると考えられる。

・EC+DMC+LiPF₆のTG-MSスペクトル測定結果(H₂O付加無し)

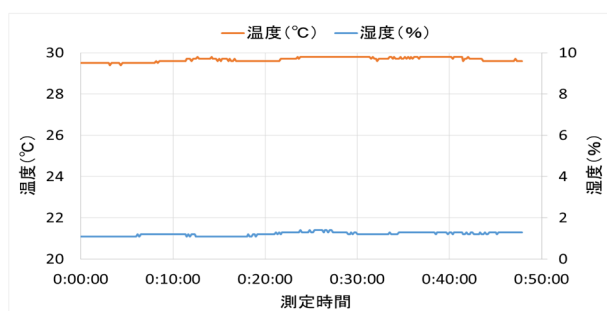


図 119 測定時温湿度

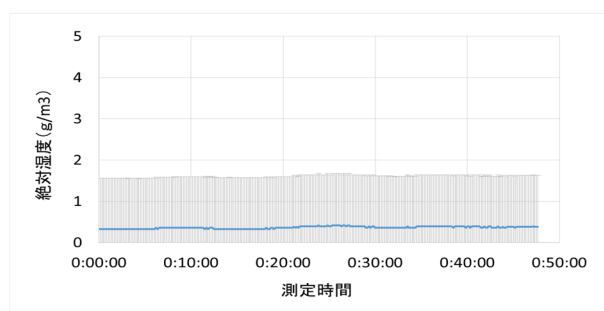
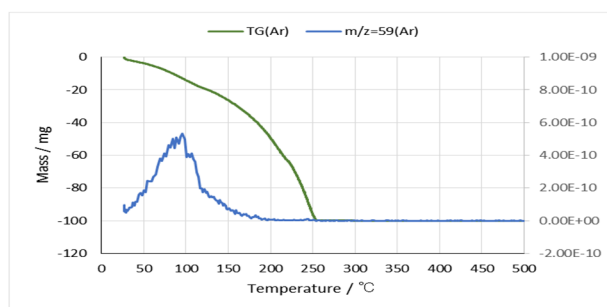
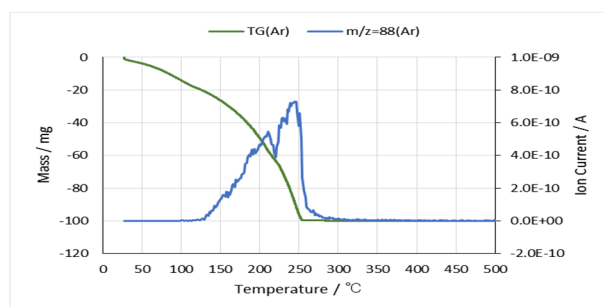
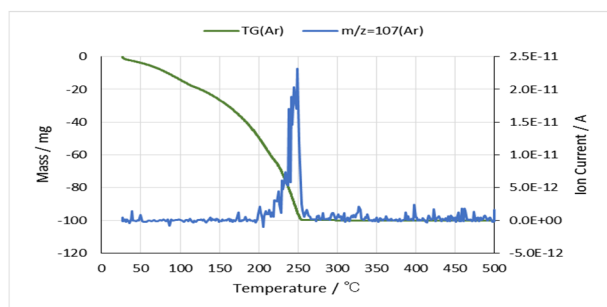
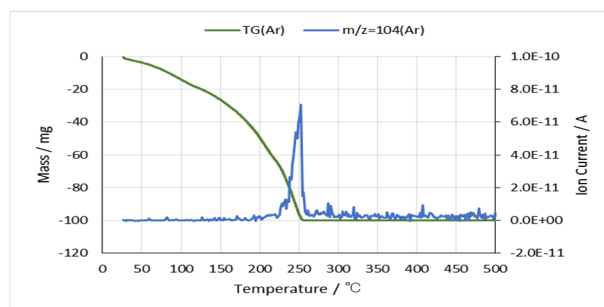
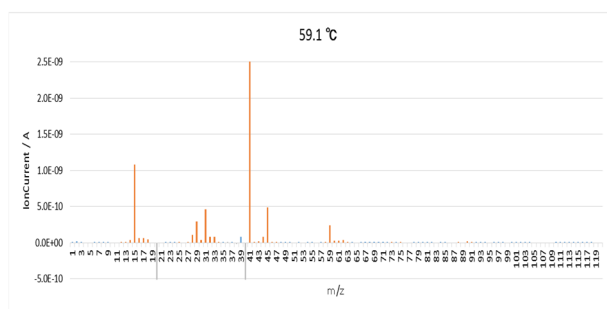
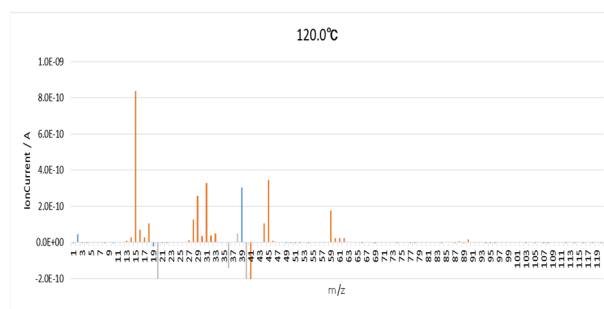
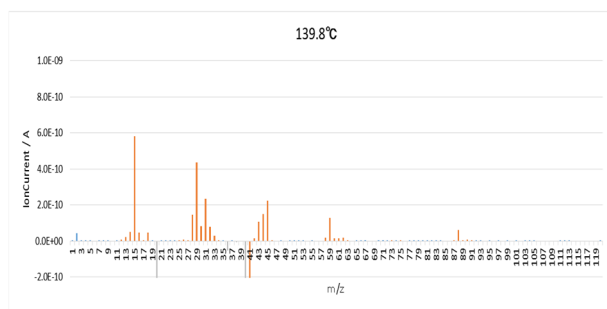
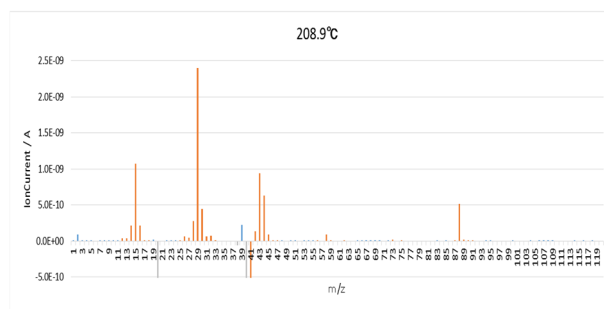
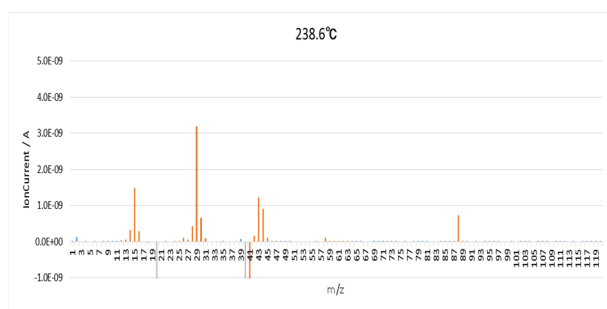
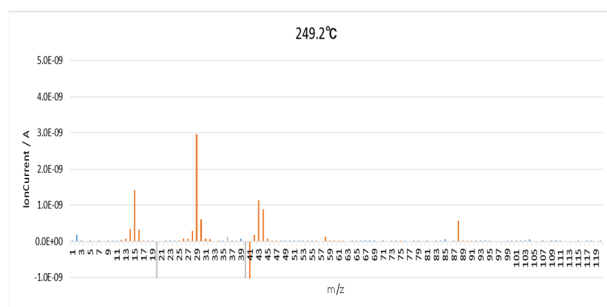
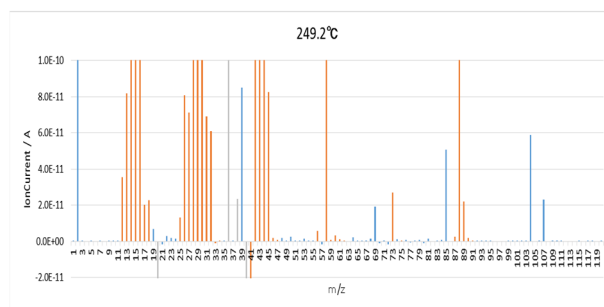


図 120 測定時蒸気量 (計算値)

図 121 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)図 122 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)図 123 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)図 124 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)図 125 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 126 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)

図 127 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (140°C)図 128 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (210°C)図 129 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (240°C)図 130 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (250°C)図 131 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (250°C、拡大)

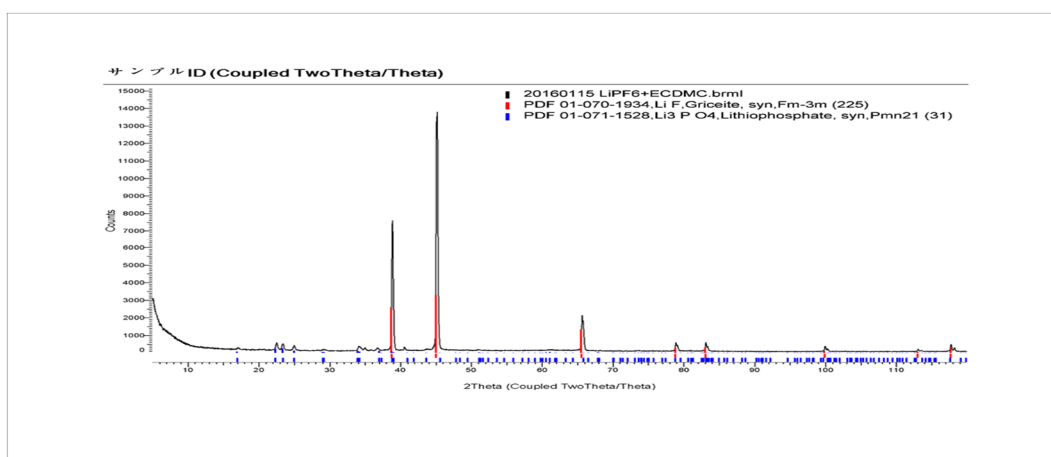


図 132 測定後残渣 XRD 観察結果

雰囲気ガスの流量を変更したためイオン強度やピークの形状が変化しており、 POF_3 の 310°C 付近に相当するピークは測定できなかったが、前記の $\text{DMC}+\text{EC}+\text{LiPF}_6$ の TG-MS スペクトル測定結果と同様の揮発傾向を示している。

・ $\text{DMC}+\text{EC}+\text{LiPF}_6$ の TG-MS スペクトル測定結果 (H_2O 付加有り)

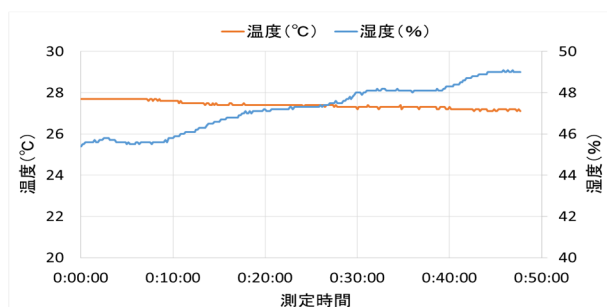


図 133 測定時温湿度

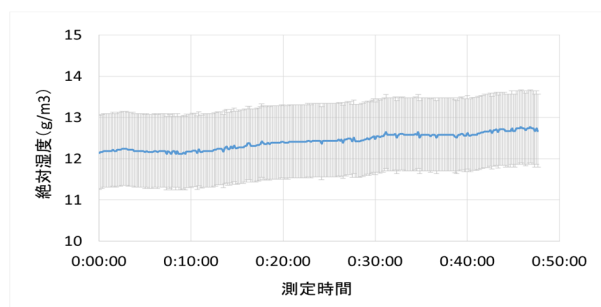


図 134 測定時蒸気量 (計算値)

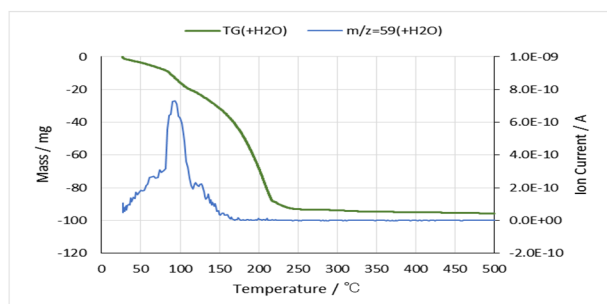
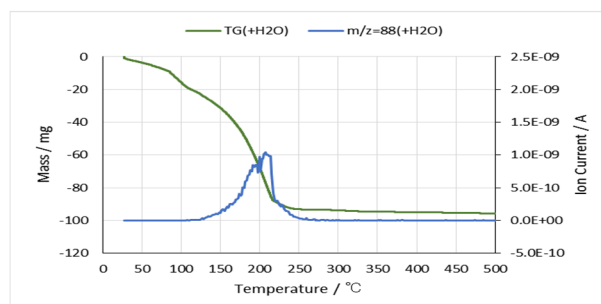
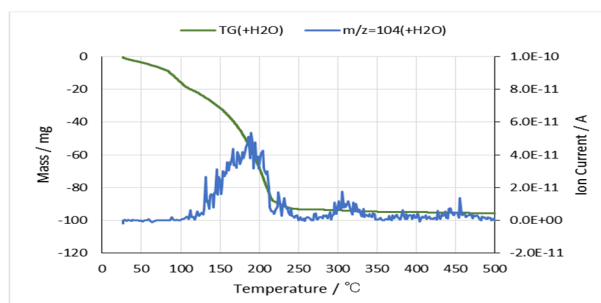
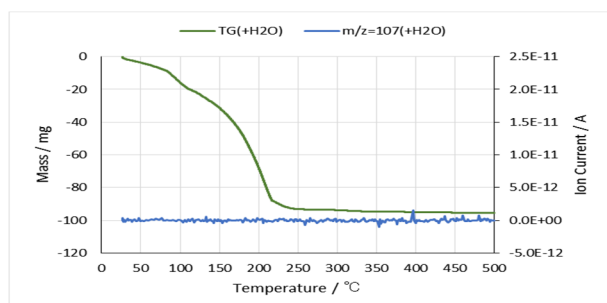
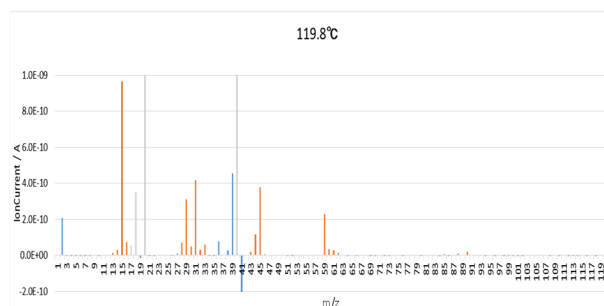
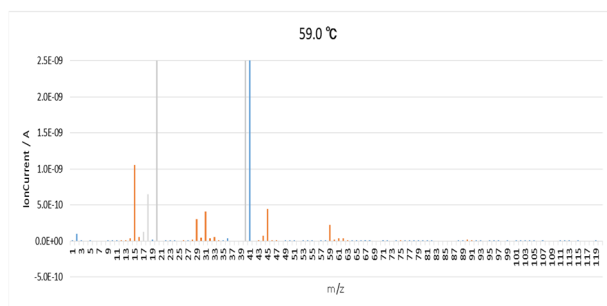
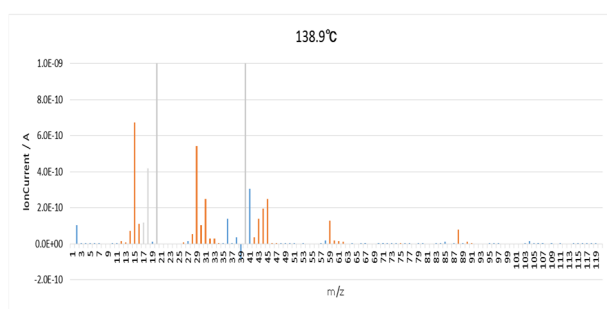
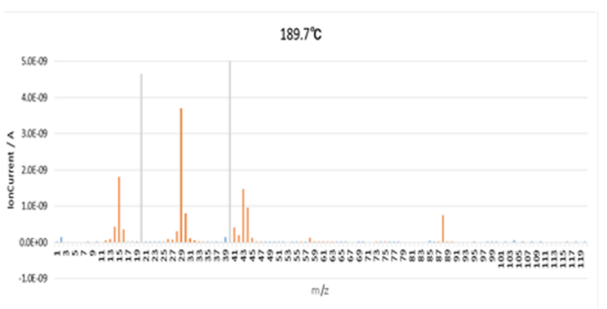
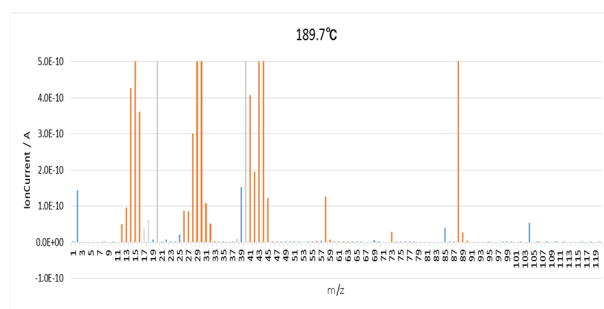
図 135 $\text{DMC}+\text{EC}+\text{LiPF}_6$ の TG/イオン強度 (DMC)図 136 $\text{DMC}+\text{EC}+\text{LiPF}_6$ の TG/イオン強度 (EC)

図 137 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)図 138 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)図 139 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 140 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)図 141 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (140°C)図 142 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (190°C)図 143 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (190°C、拡大)

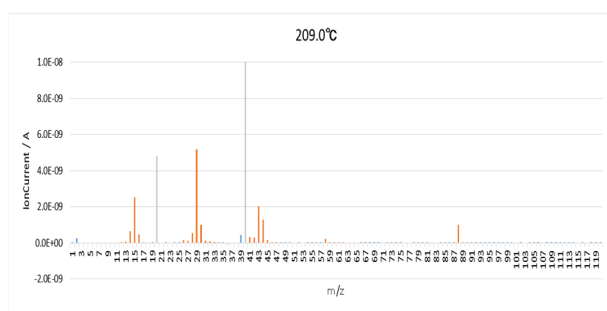
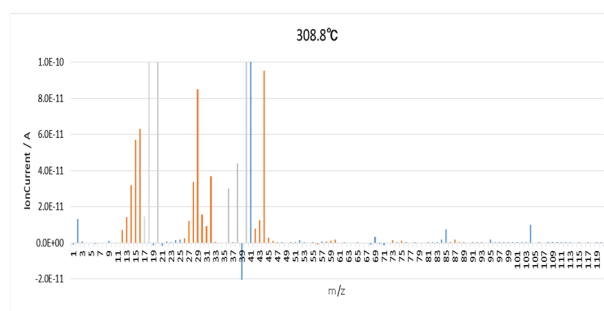
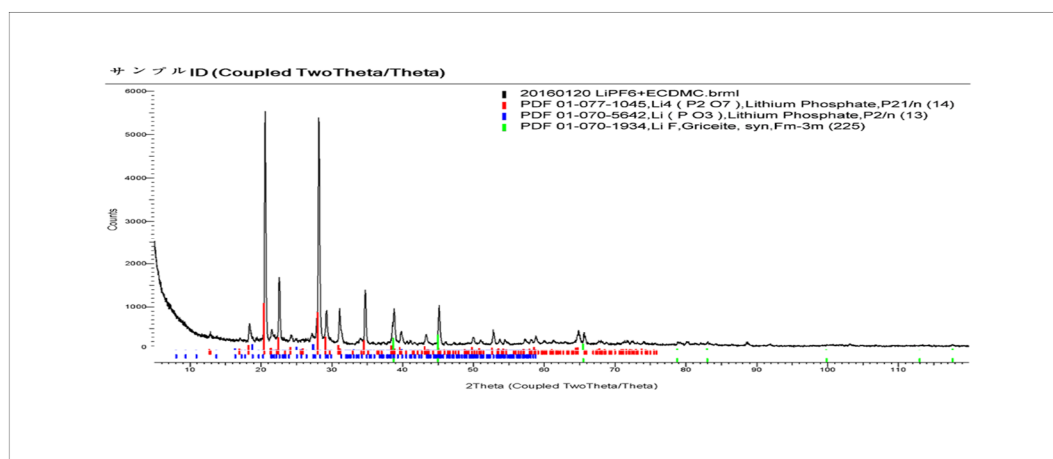
図 144 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (210℃)図 145 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (310℃)

図 146 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～110℃、110～220℃、220～250℃に重量減少、285～325℃にもわずかな重量減少がみられ、その後も測定終了の 500℃まで緩やかな重量減少がみられた。

DMC 関連マスのイオン強度のピークは 90℃付近に現れた。EC 関連マスのイオン強度のピークは 210℃付近に現れたが、H₂O の付加がない場合にみられたピークの分離はみられなかった。PF₅ 関連マスのイオン強度のピークは出現せず、POF₃ 関連マスのイオン強度のピークは 190℃付近、310℃付近に出現した。また、190℃付近の POF₃ のイオン強度のピークは H₂O の付加がない場合に比べ、より低温で広い温度域に渡って生じている。

これより H₂O を付加させた場合、低沸点の DMC の揮発には大きな影響を与えないが、高沸点の EC の揮発では式 (2) の反応が優勢になり LiPF₆ が分解する前に POF₃ を生じたと考えられる。310℃付近の POF₃ のピークについては、LiPF₆ に関連する何らかの残渣物の熱分解によることが予想される。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、Li₄P₂O₇、LiPO₃、LiF が確認され、Li₃PO₄ は確認されなかった。これより残渣物の生成に関しても H₂O の影響があると考えられる。

雰囲気ガス中 O₂ の影響の検討

・分析条件

分析装置 : Skimmer-MS システム (Netzsch 社製, TA409CD/3/403/5/G)

溶媒 : 1.0M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸ジメチル (DMC) 溶液、

1.0M フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) 炭酸エチレン (EC) 炭酸ジメチル (DMC) 50/50 (v/v) 溶液、
(battery grade, Sigma-Aldrich Co. LLC.)

TG 条件 温度 : 25 °C ~ 500 °C, 10 °C/min、

雰囲気ガス : Air 70 ml/min

MS 条件 測定マス : $m/z = 1 \sim 200$ 、SEM 電圧 : 2000 V、真空度 : 8×10^{-4} Pa 程度

※ Ar グローブボックス内で 70~85 μ l を Al セル (ϕ 6.8mm、85 μ l) に分取 (揮発が早いため計量せず)

※ サンプルセット後 15 分間ガス置換を実施

・DMC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果

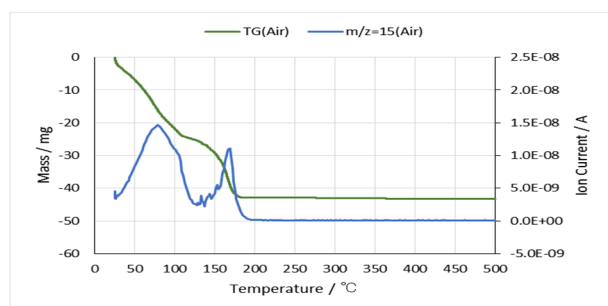
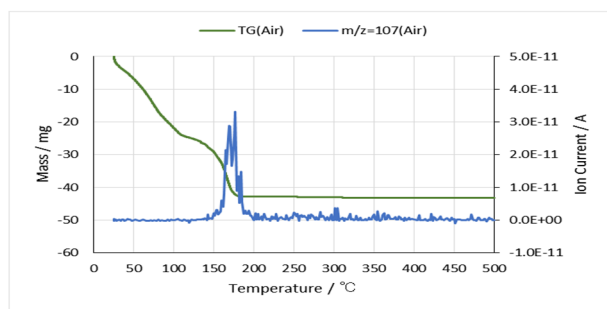
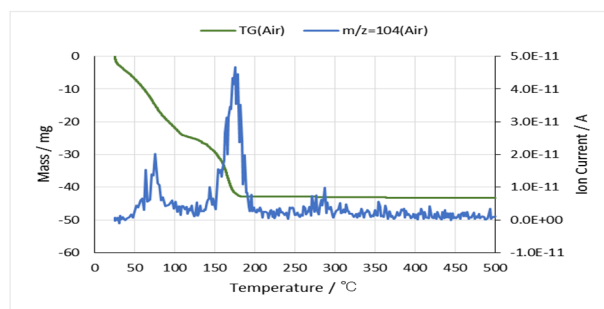
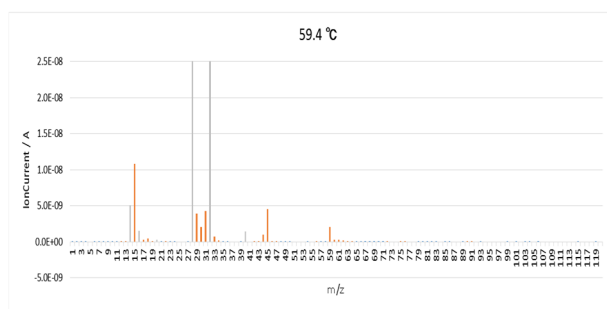
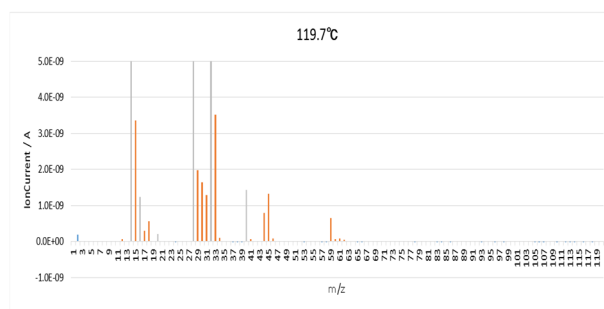
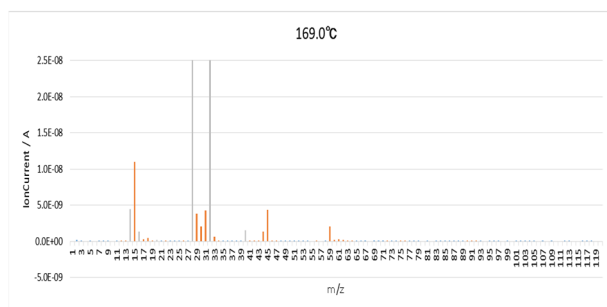
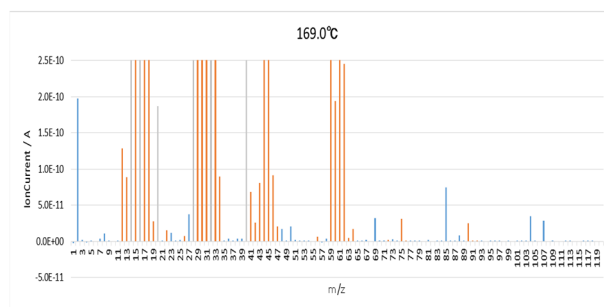


図 147 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)

図 148 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)図 149 DMC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)図 150 DMC+LiPF₆ マススペクトル(60°C)図 151 DMC+LiPF₆ マススペクトル(120°C)図 152 DMC+LiPF₆ マススペクトル(170°C)図 153 DMC+LiPF₆ マススペクトル(170°C、拡大)

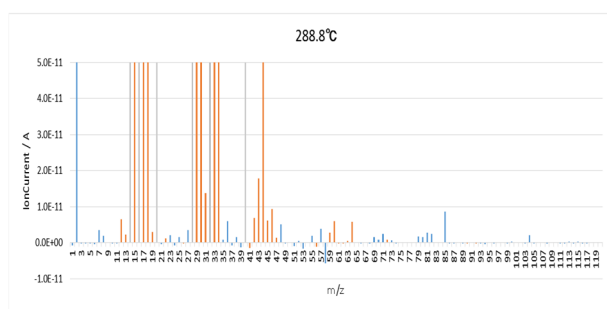
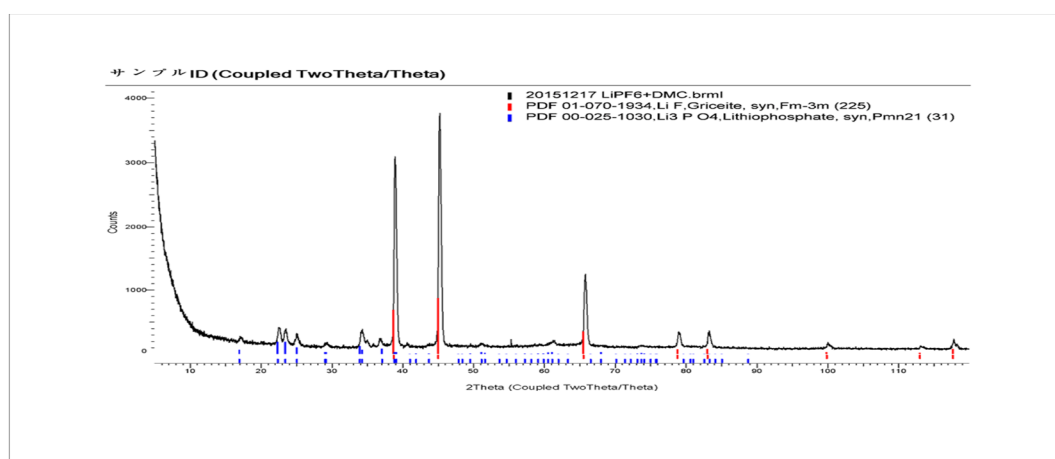
図 154 DMC+LiPF₆ マススペクトル(290℃、拡大)

図 155 測定後残渣 XRD 観察結果

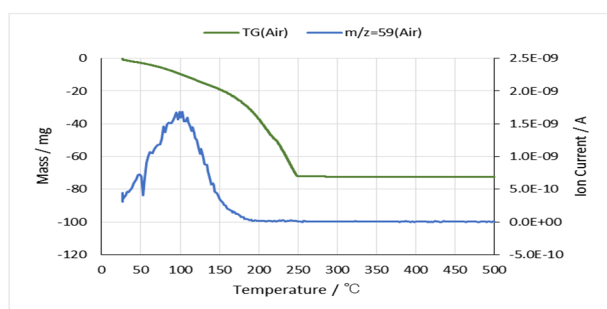
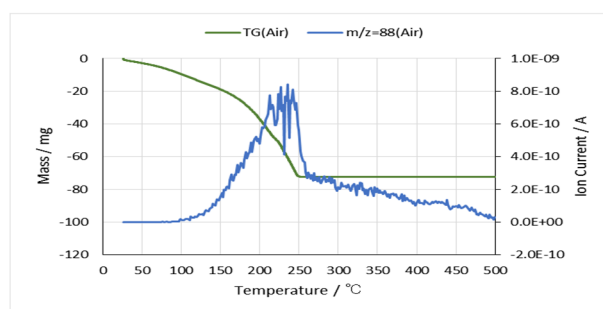
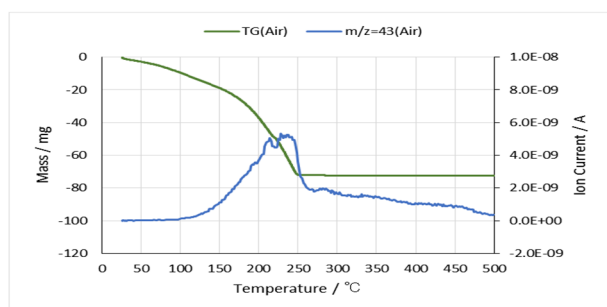
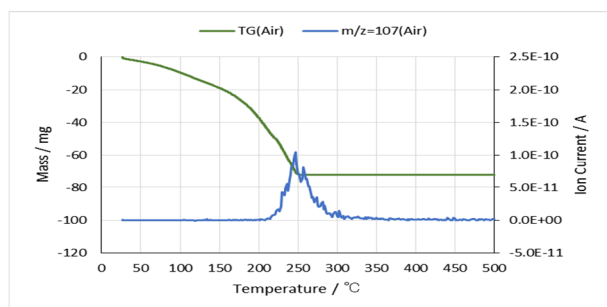
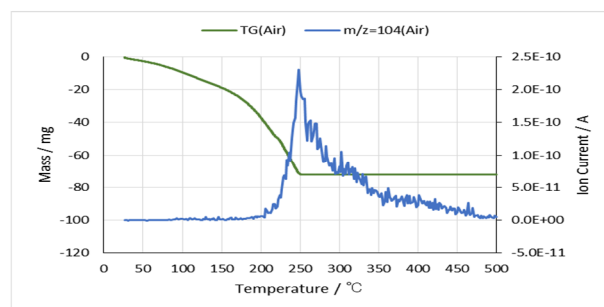
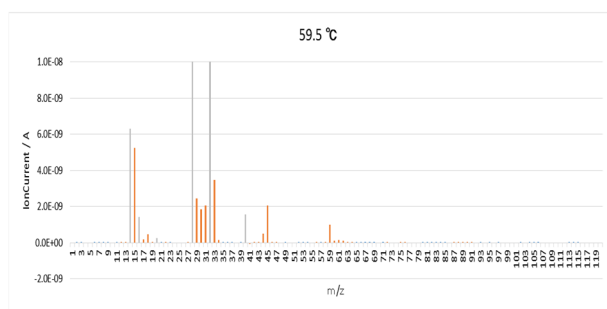
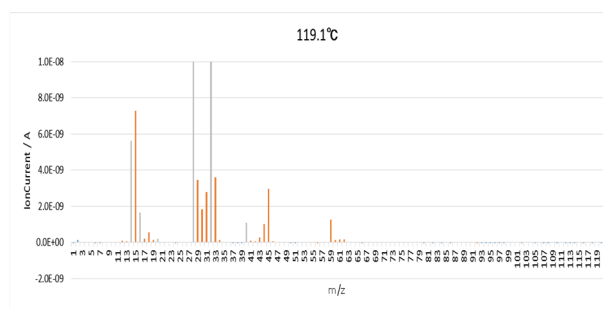
室温～110℃、110～180℃に大きな重量減少、260～310℃にわずかな重量減少がみられ、その後も測定終了の 500℃まで緩やかな重量減少がみられた。

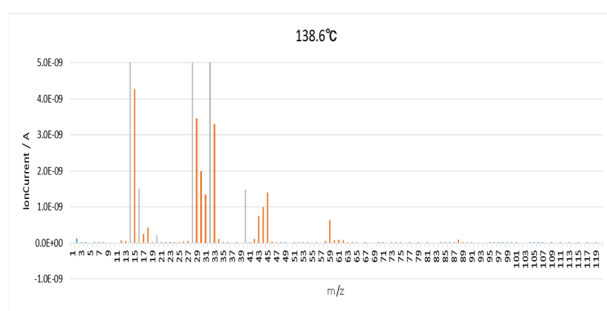
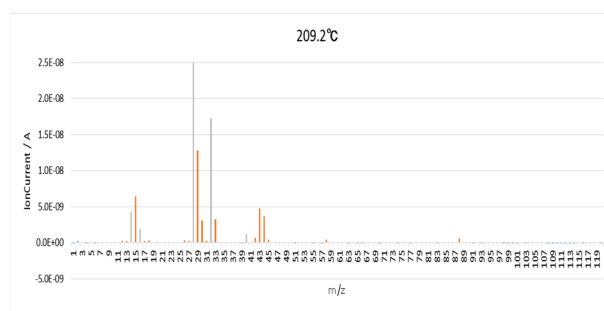
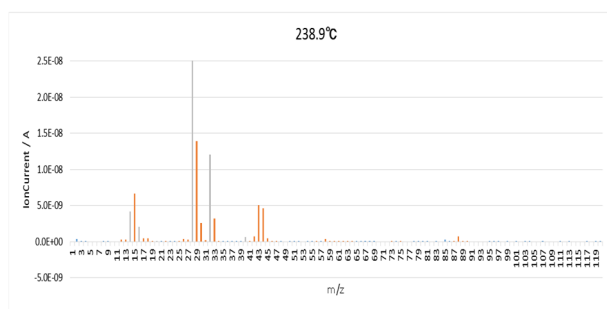
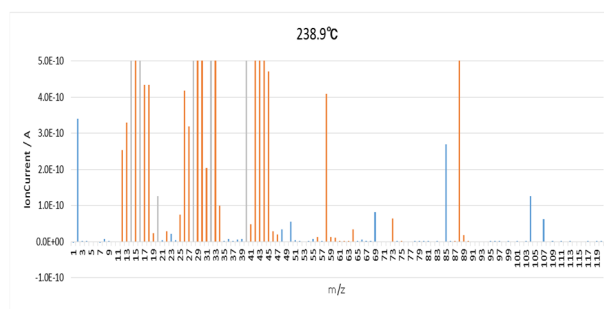
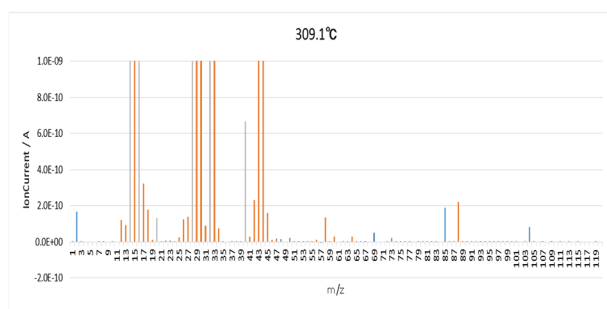
DMC 関連マスのイオン強度のピークは 80℃付近と 170℃付近の 2 箇所に現れた。PF₅ 関連マスのイオン強度のピークは 170℃付近に、POF₃ 関連マスのイオン強度のピークは 70℃付近、170℃付近、290℃付近に現れた。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、LiF、Li₃PO₄であることが判明した。

これらの測定結果は、Ar 雰囲気での測定結果と同様の傾向を示していることから雰囲気ガス中における O₂ の影響は小さいと考えられる。

・ EC+DMC+LiPF₆ の TG-MS スペクトル測定結果

図 156 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (DMC)図 157 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)図 158 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (EC)図 159 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (PF₅)図 160 DMC+EC+LiPF₆ の TG/イオン強度 (POF₃)図 161 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (60°C)図 162 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル (120°C)

図 163 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル(140°C)図 164 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル(210°C)図 165 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル(240°C)
大)図 166 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル(240°C、拡図 167 DMC+EC+LiPF₆ マススペクトル(310°C、拡大)

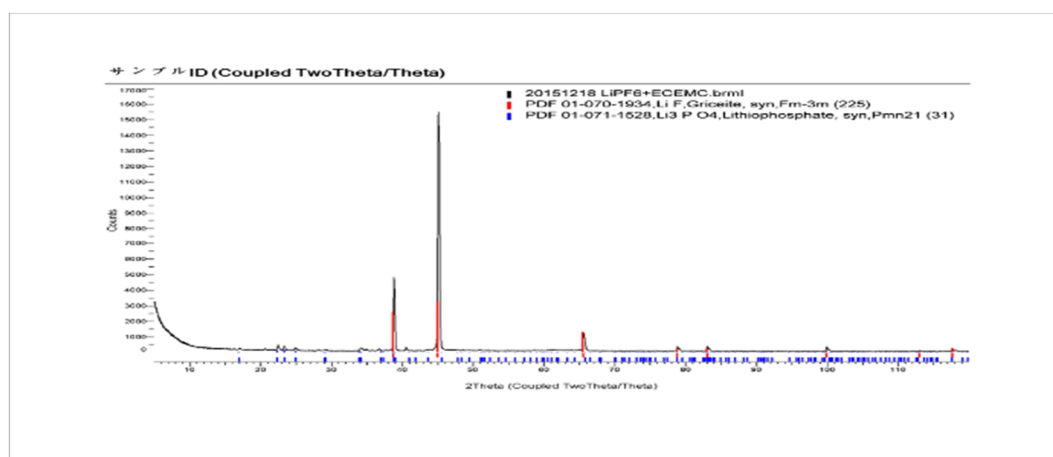


図 168 測定後残渣 XRD 観察結果

室温～140℃、140～220℃、220～250℃に重量減少、250～340℃にもわずかな重量減少がみられた。

DMC 関連マスのイオン強度のピークは 90℃付近に現れ、EC 関連マスのイオン強度のピークは 210℃付近と 240℃付近の 2 箇所に見られた。EC 関連マスのイオン強度はピーク発生後すぐには減少せず、温度の上昇にともなわず減少している。

PF₅ 関連マスのイオン強度のピークは 245℃付近に、POF₃ 関連マスのイオン強度のピークは 250℃付近、に現れたが、Ar 雰囲気と比べてピーク発生後のイオン強度の減少が緩やかになっている。また、POF₃ 関連マスのイオン強度は 310℃付近にもわずかにピークが生じているように見える。

測定後の残渣物について XRD により観察したところ、LiF、Li₃PO₄ であることが判明した。

これらの測定結果から、EC 溶媒揮発後の高温では O₂ の影響の可能性が認められるものの、EC 溶媒が揮発するまでの温度域では Ar 雰囲気での測定結果と同様の傾向を示し雰囲気ガス中における O₂ の影響は小さいと考えられる。

・リチウムイオン電池電解液の蒸気圧の推定

第一原理計算に基づく熱力学分配平衡計算のための手法である COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for Realistic treatment of Solvents) を利用し、リチウムイオン電池電解液に使用されている各溶媒の蒸気圧を推定した。計算には COSMOthermoX(COSMOlogic 社, version C30_1401) を使用した。また、蒸気圧の補正は 25℃における各溶媒の蒸気圧の文献値^{[1]-[4]}によって行った。

溶媒単独の場合の蒸気圧

表 1 に、COSMO-RS 法によって計算した各溶媒が単独で存在する場合の各温度における蒸気圧を示す。DMC、EMC、DEC の蒸気圧はこの順に大きく、また、EC の蒸気圧と比較して大きかった。

表 1 各溶媒の蒸気圧の温度依存性

Temperature [°C]	Vapor pressure [mbar]			
	DMC	EMC	DEC	EC
25	73.8	36.0	14.4	0.013
50	226	111	51.3	0.085
75	576	286	149	0.41
80	682	339	181	0.55
100	1269	638	368	1.58
125	2486	1268	795	4.99
150	4421	2288	1542	13.5
175	7260	3812	2731	32.2
200	11158	5940	4483	68.9

混合溶媒の場合の蒸気圧

図 169 に、25℃における DMC+EC 混合溶媒における DMC 蒸気圧、EC 蒸気圧、総蒸気圧の DMC モル分率依存性の計算結果を示す。DMC の蒸気圧は、DMC モル分率が低い領域で特に正に変化した。これは、蒸気圧の高い DMC を EC から蒸留によって分離することを考えた場合には有利に働くと考えられる。図 170 に EMC+EC 混合溶媒の場合の蒸気圧を、図 171 に DEC+EC 混合溶媒の場合の蒸気圧を示す。DMC+EC 混合溶媒で見られた傾向は、EMC+EC 混合溶媒及び DEC+EC 混合溶媒においても同様で、モル分率が低い領域で蒸気圧が大きく正に変化する傾向が見て取れる。

図 4 ～6 に、80℃における各混合溶媒における蒸気圧の計算結果を示す。25℃の場合に見られた上述の傾向は、80℃においても同様であった。

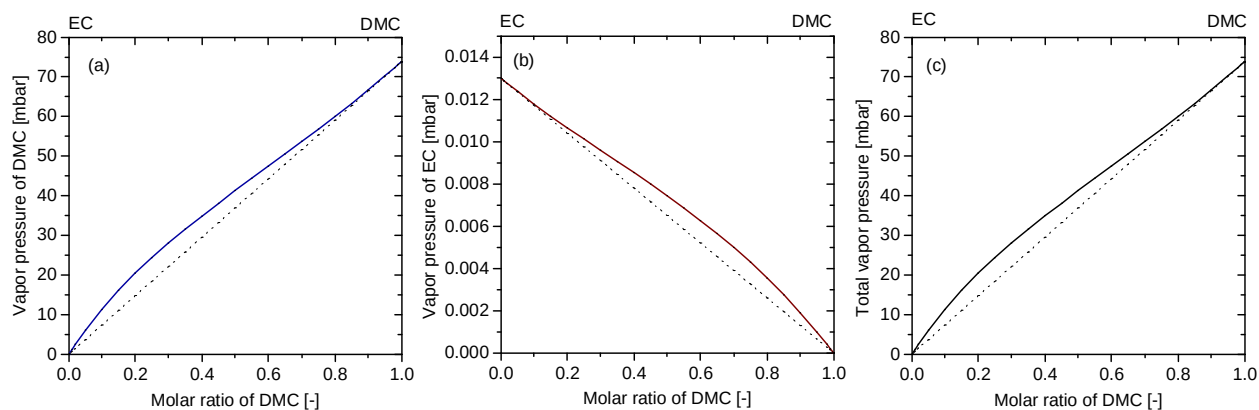


図 169 DMC+EC 混合溶媒における蒸気圧の DMC モル分率依存性 (25℃)

(a) DMC の蒸気圧、(b) EC の蒸気圧、(c) 総蒸気圧

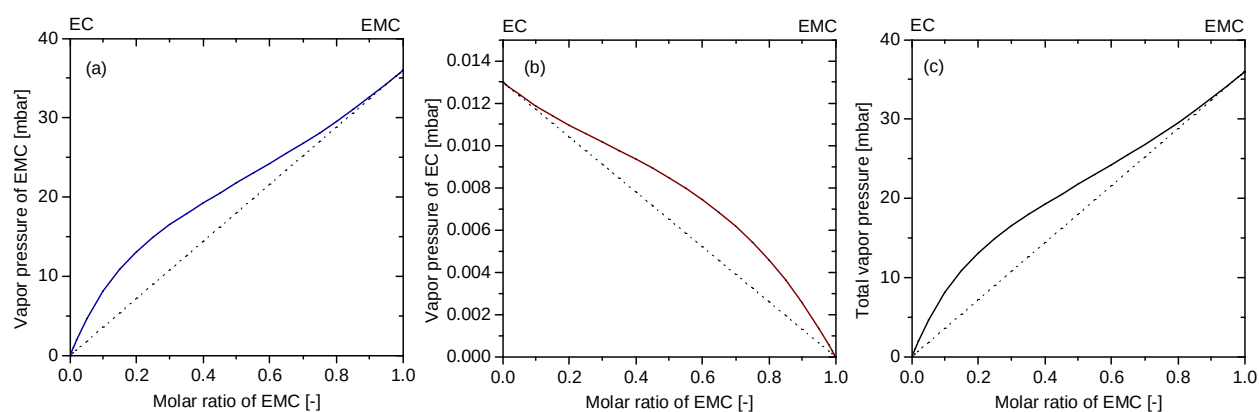


図 170 EMC+EC 混合溶媒における蒸気圧の EMC モル分率依存性 (25℃)

(a) EMC の蒸気圧、(b) EC の蒸気圧、(c) 総蒸気圧

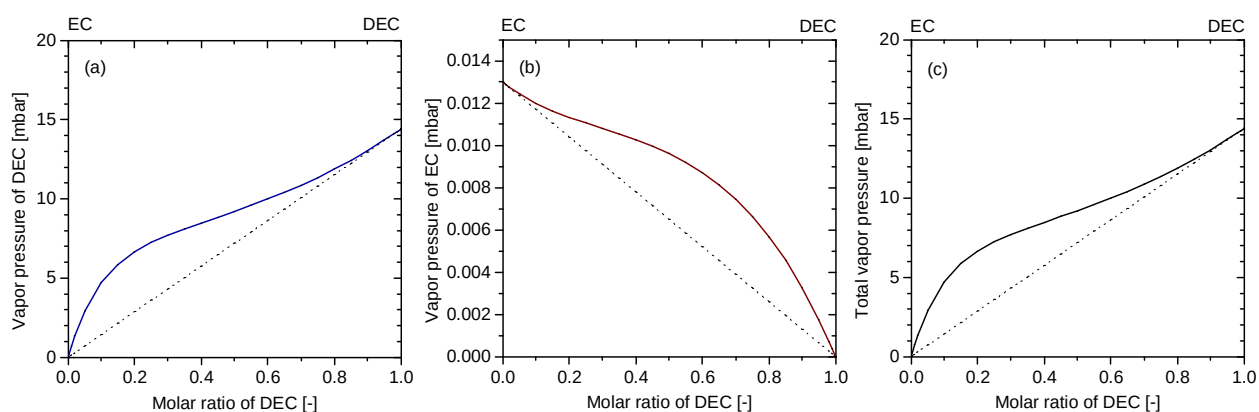


図 171 DEC+EC 混合溶媒における蒸気圧の DEC モル分率依存性 (25℃)

(a) DEC の蒸気圧、(b) EC の蒸気圧、(c) 総蒸気圧

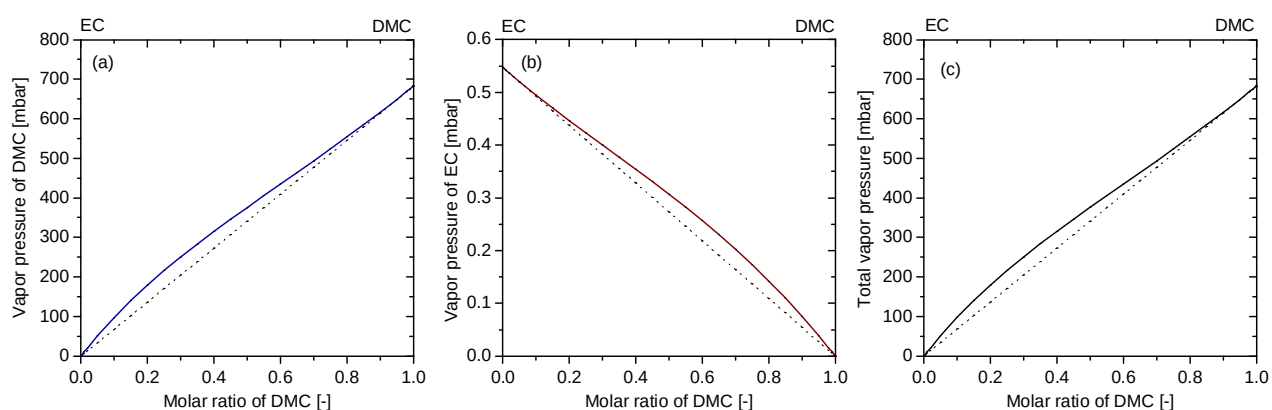


図 172 DMC+EC 混合溶媒における蒸気圧の DMC モル分率依存性 (80℃)

(a) DMC の蒸気圧、(b) EC の蒸気圧、(c) 総蒸気圧

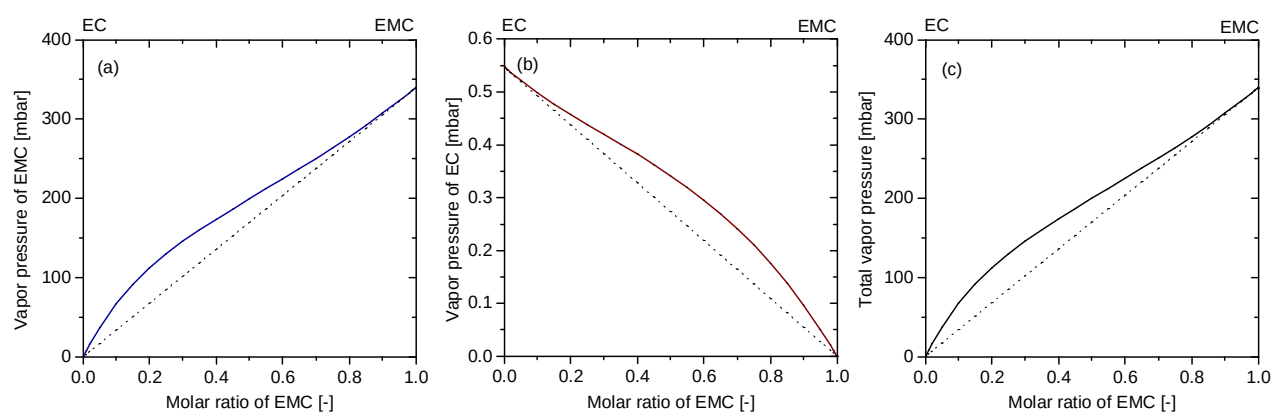


図 173 EMC+EC 混合溶媒における蒸気圧の EMC モル分率依存性 (80℃)

(a) EMC の蒸気圧、(b) EC の蒸気圧、(c) 総蒸気圧

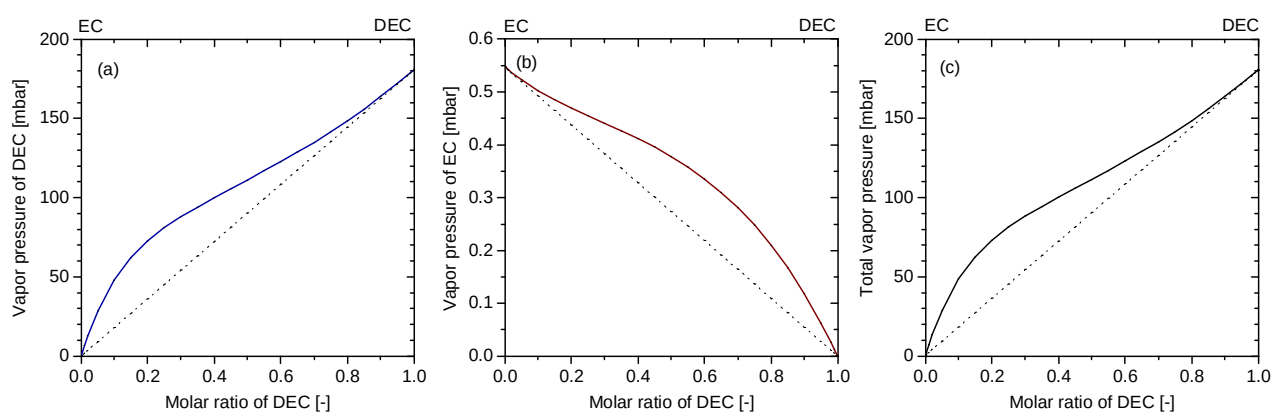


図 174 DEC+EC 混合溶媒における蒸気圧の DEC モル分率依存性 (80℃)

(a) DEC の蒸気圧、(b) EC の蒸気圧、(c) 総蒸気圧

参考文献

- [1] Daubert TE, Danner RP; Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation. Washington, D.C. : Taylor and Francis, 1996.
- [2] Chem Spider, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.455390.html>
- [3] Daubert, T.E. , R.P. Danner. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation. Washington, D.C. : Taylor and Francis, 1989.
- [4] Howard PH, Meylan WM; Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals. Boca Raton, FL: Lewis Publ., 1997.