

# 廃棄リチウムイオン電池の資源回収を目的とした キレートイオン交換樹脂による新規レアメタル分離技術

1 株式会社イージーエス

2 愛媛大学大学院理工学研究科

近藤 治郎<sup>1</sup>, 青野 宏通<sup>2</sup>

## A new separation technique of rare metals using chelating resin for resource recovery from waste lithium batteries

Jiro Kondo<sup>1</sup>, Hiromichi Aono<sup>2</sup>

1 EGS, Co., Ltd.

2 Ehime University

### 1. はじめに

カーボンニュートラルの達成を目的とした電気自動車（EV）の著しい普及に伴い、世界市場でリチウムイオン電池（LIB）の需要が急速に伸びており、EVの世界市場は2030年には2020年の約5倍、電池としては10倍以上の規模になるとの予想がある[1,2]。一方で、使用済みLIB関連の世界市場は、2030年では1.9兆円、2050年では56兆円になるとの試算もある[3]。

廃リチウム電池には、Li, Ni, Co, Mnなどのレアメタルが高濃度に含まれており、資源不足や価格の高騰により資源回収が不可欠となってくる[4,5]。実際にLiはここ2年（2022年12月現在）で約10倍に高騰しており、政情が不安定な

コンゴが主生産国であるCoの安定供給も不安視されている。

この廃棄LIBのリサイクルの関心は、ここ数年で著しく高まっており、内外の多くの企業が参入してきている。しかし、これらのレアメタルのうち、特にNiとCoの分離が難しいことが知られている[6]。廃棄LIBからレアメタルを分離・回収する技術としては水-有機液を用いた溶媒抽出法が主流であるが[7-9]、資源回収にはこれらの設備や溶媒のコストがかかる。もしイオン交換樹脂を充填したカラムを用いて簡便なイオン交換法により繰り返しレアメタルの分離が可能となるならば、将来世界の分離技術の主流となりうるが、これらの樹脂を使用したNiとCoの分離の吸着特性がほぼ同じであるため非常に困難であった[10-13]。我々の研究の方法は、イオン交換樹脂の中でもキレート樹脂を用いた分離技術であり、廃棄LIBの酸溶解液から簡便な資源回収プロセスを確立するものである。

〒790-8577

愛媛県松山市文京町3 愛媛大学大学院理工学研究科

TEL 089-927-9856

FAX 089-927-9856

E-mail: aono.hiromichi.mf@ehime-u.ac.jp

## 2. Ni と Co の分離

キレート樹脂の種類と錯イオン形成のための溶媒、適切な pH 値を詳細に検討した結果 Ni と Co の分離に成功した。図 1 にキレート樹脂のカラム試験装置を示す。イミノ二酢酸系キレート樹脂 (MC-700, 住化ケムテックス株式会社) 100mL を円筒カラム (30mm φ) に入れ純水を充填し、次に溶液をカラムに供給 (供給速度: 200 mL/h, 空間速度: 2.0) して流出液を収集し、金属イオン濃度は ICP 発光分析 (Rigaku, CIROS-CCD) によって分析された。分離試験用モデル廃水の溶液 (20 L) は,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ用い, Ni と Co を 100 ppm 含む混合溶液とし, 廃棄 LIB の塩酸溶解液を想定し, 各溶液に 3.0 wt% NaCl を混合した。クエン酸 (0.14mol/L) または塩化アンモニウム (0.14mol/L) のみを添加した溶液をそれぞれ「溶液 A」および「溶液 B」とした。クエン酸と塩化アンモニウムの両方を添加した溶液を「溶液 C」とした。水酸化ナトリウムと塩酸の溶液で pH を調整し図 1 のカラムに通し

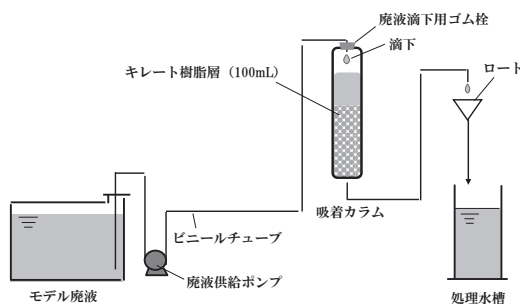


図 1 カラム試験装置

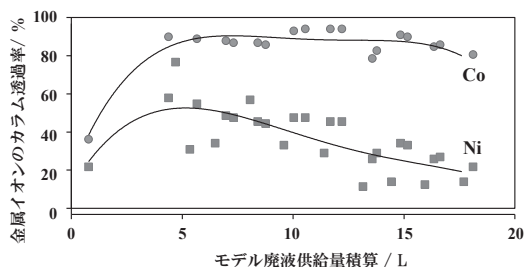


図 2 溶液 A の供給量に対する金属イオンのカラム透過率

た。

図 2 に pH=10.5 のクエン酸イオンのみを含む溶液 A の液量に対するカラム透過率を示す。錯体形成のためにクエン酸のみを添加した場合, Co イオンの約 90% がカラムを通過し, Ni イオンの透過率が 20-60% と十分な分離ができない。この場合, 両方の金属イオンが溶液中でクエン酸錯イオン  $\text{M}^{2+} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-})_n$  を形成していることが実験により明らかになっている。解離してキレート樹脂に吸着する錯イオンの割合は Ni の方が高かったが, 溶液 A では Ni と Co の分離は十分できなかった [14]。一方, アンモニウムイオンを含む溶液 B の場合, 塩基性にすると金属イオンが水酸化物の沈澱を形成してしまいカラムを透過できない。

図 3 に pH = 10.5 のクエン酸と塩化アンモニウムの両方を含む溶液 C の液量に対するカラム透過率を示す。この混合溶液では, 溶液中に金属水酸化物の沈澱は生じなかった。Co イオンは透過し (>90%), Ni イオンはキレート樹脂に吸着された (透過率: < 10%)。溶液 A と C の間の Ni の挙動の違いは, Ni イオンが塩基性溶液で形成される  $\text{NH}_3$  との錯イオン  $\text{Ni}^{2+} \cdot (\text{NH}_3)_n$  を形成し, この錯体よりもイミノ二酢酸による吸着の安定であることによる [15]。この溶液で pH=9 以下で同様の実験を行うと, Ni がクエン酸錯イオンとなるために樹脂に吸着されにくくなり分離性能が著しく低下する。

## 3. 他のイオンの分離

本研究では, クエン酸とアンモニアの錯体を

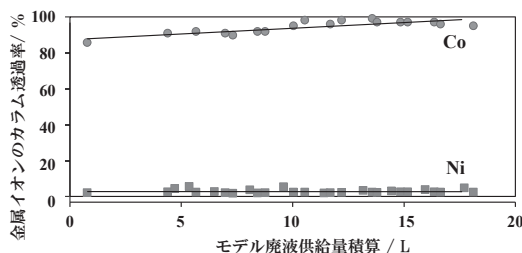


図 3 溶液 C の供給量に対する金属イオンのカラム透過率

有するイミノ二酢酸で機能化されたキレート樹脂の吸着特性を利用して、ニッケルとコバルトを分離できることを発見した。著者らは実際の廃棄 LIB を焼成して得られた粉末材料を実際に用いて、2 で述べた Ni と Co の分離過程を含む Li および Mn を分離する、レアメタル分離プロセスの確立を目指して研究を進めている。また、イミノ二酢酸以外のキレート樹脂についても検討を進めており、この技術により、これらのレアメタルに限らず、さまざまな資源に含まれる多種多様な金属元素から需要の高い金属を分離・回収することが可能となる。

#### 参考文献

1. 岡部徹, 第 62 回電気化学セミナー. (2022).
2. Zachary J. Baum, Robert E. Bird, Xiang Yu, and Jia Ma, ACS Energy Lett, (2022) 712 - 719
3. 田中善章, 佐藤登, 情報機構 (2022) 21.
4. Richard Backhaus, ATZ worldwide 09, (2021).
5. Xu, C., Dai, Q., Gaines, L. et al, Commun Mater. (2020) 99.
6. A.M. Bożęcka, S. Sanak-Rytlewska, Archives of Mining Sciences. 63 (2018) 633-646.
7. Pius Dore OLA, Yusuke KUROBE, Michiaki MATSUMOTO, Solvent Extraction Research and Development, Japan. 29, (2022) 31-37.
8. Rao M, Zhang T, Li G, Zhou Q, Luo J, Zhang X, Zhu Z, Peng Z, Jiang T, Metals 10(4) (2020) 545.
9. Licheng Zhang, Lianmin Ji, Lijuan Li, Dong Shi, Taoshan Xu, Xiaowu Peng, Xuexue Song, Hydrometallurgy 204(9) (2021) 105718.
10. M.L. Strauss, L.A. Diaz, J. McNally, J. Klaehn, Hydrometallurgy 206 (2021) 105757
11. SZaimawati Zainol, Michael Nicol, Hydrometallurgy 96, Issue 4, (2009) 283-287.
12. Amilton Barbosa Botelho Junior, Denise Crocchio Romano Espinosa, David Dreisinger, Jorge Alberto Soares Tenório, Tecnol. Metal. Mater. Miner. São Paulo, v.16 (2019) 135-140.
13. A. Deepatana, M. Valix, Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 925-933.
14. O. Yu. Zelenin, Russian Journal of Coordination Chemistry volume 33 (2007) 346-350
15. Motoharu Tanaka, Masaaki Tabata, The Chemical Society of Japan 82, No. 10 (2009) 1258-1265.