

リチウムイオン電池製造工程廃材のダイレクトリサイクルに向けた粉砕プロセスによる正極活物質の単体分離の検討

泉 健人¹, 高谷 雄太郎^{1,2}, 所 千晴^{1,2*}

Liberation of Cathode Active Materials by Grinding Process for Direct Recycling of Waste Materials from Lithium Ion Battery Manufacturing Process

Kento Izumi¹, Yutaro Takaya^{1,2} and Chiharu Tokoro^{1,2*}

Received 28 February 2024; Accepted 17 April 2024

In this study, promotion of liberation and recovering of cathode active materials by the grinding process were investigated for a scrap sample simulating cathode slurry in lithium ion battery manufacturing process. In the grinding process, we tried to minimize the percentage of cracked cathode active materials and to maximize the weight ratio under 32 μm . During the grinding by a jaw crusher with a gap size 0.5 mm, it was confirmed that the cathode materials were volumetrically ground without as cracking cathode active materials as possible. The sample was then ground by the attritor with different size of grinding media ($\phi 3$ and $\phi 10$), and we found that the ground material was superficially ground without as cracking cathode active materials as possible in the case of using single grinding media size ($\phi 10$). Our results show that the combination of volumetric grinding and surface grinding can effectively promote the liberation state of cathode active materials without cracking.

Keywords: Lithium-ion battery, Cathode active material, Direct recycling, Jaw crusher, Stirred media mill.

1. 緒 言

リチウムイオン電池 (Lithium-ion Battery: LiB) は、高いエネルギー密度と優れた充放電サイクル特性をもつ二次電池である[1]。LiBはカーボンニュートラルの達成に向け、燃料自動車から電気自動車 (Electric Vehicle: EV) への転換や再生可能エネルギーの導入促進のために必要不可欠である[2]ため、今後その生産量は飛躍的に増加すると予測されている[3]。LiBは正極、負極、電解液、セパレータで構成されており、リチウムを含んだ金属酸化物である正極活物質と負極活物質間をリチウムイオンが移動することで電子の授受が起こる[4]。LiBはその正極活物質によって電池特性が大きく変化するため、基本的

には正極活物質の種類によって分類されている。より高いエネルギー密度と電力密度が必要とされる電気自動車には、ニッケル、コバルト、マンガンを含む三元系正極材が主として使われている[5]。三元系正極材に含まれるこれらレアメタルは埋蔵量が少なく、希少性が高い金属であり、LiB価格の40%を占める[6]。上記の通りLiBの需要は今後も大幅な増加が予測されており、IEA (International Energy Agency) によると2040年における電池関連でのリチウム、ニッケル、コバルト、マンガンの使用量は2020年比で3.2倍、3.5倍、3.3倍、2.7倍と試算されている[7]。これらの背景から、LiBの需要の増加にともない、ここに含まれるレアメタルを低環境負荷で安定的に回収するシステムを早期に構築することが望まれている[8]。

一般に、LiBのリサイクルプロセスは物理的分離プロセス、化学的分離プロセスを組み合わせ、有価金属が分離濃縮されている。まず、物理的分離プロセスにおいて、電池を解体・放電・焙焼して失活させる。そして、安全性を確保した電池セルを破碎・選別してブラックマス (おもに正極活物質) とその他金属の濃縮物に分離させる。ここで得られるブラックマスには鉄、銅、アルミニウム、カーボンなどが含まれており、湿式製錬を行うことでこれらの除去を行う。湿式製錬では、酸浸出により鉄、アルミニウム、プロセスによってはマンガンの除

粉体工学会 2023 年度秋期研究発表会, 2023 年 10 月 10 日, インテックス大阪, BP 賞受賞

1 早稲田大学 創造理工学研究科 地球・環境資源理工学専攻
(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

Department of Resources and Environmental Engineering, Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University
(3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan)

2 東京大学大学院 工系研究科 システム創成学専攻
(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Department of Systems Innovation, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
(7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan)

* Corresponding Author tokoro@waseda.jp

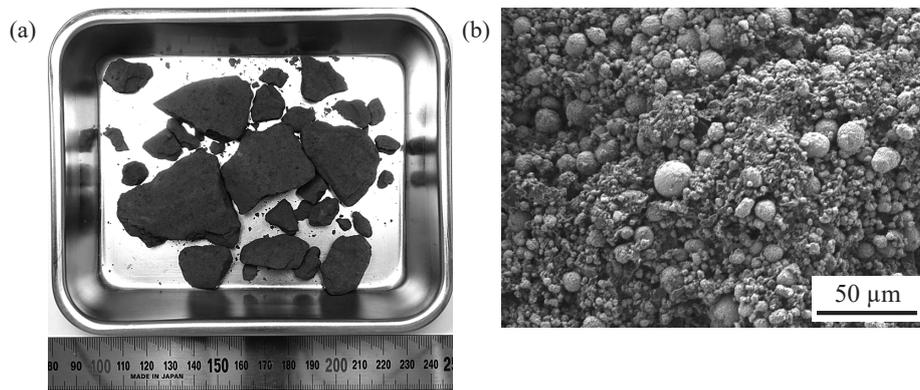


Fig. 1 (a) Photo of the dried sample of cathode cake (b) SEM images of sample surface

去を行い、後段の溶媒抽出によりリチウム、コバルト、ニッケルの回収を行う。プロセス全体でもっともコストがかかるのは溶媒抽出であるため、物理的分離プロセスの段階でコバルトやニッケルとほかの成分をいかに濃縮できるかがコスト低減に繋がる[9,10]。

このようなりサイクルプロセスに加え、近年ダイレクトリサイクルの検討が進められている。ダイレクトリサイクルとは、使用済みLiBから回収した正極活物質に対して何らかの再生プロセスで処理し、得られた再生材料を活物質として直接再利用するマテリアルリサイクルである[11]。活物質としての機能性を維持しながらリサイクルを行うため、既存プロセスより工程数が少なく、薬品コストを抑えた、より低環境負荷なプロセスである[12]。充放電が繰り返された後の正極活物質は、結晶構造の変化とリチウム濃度の低下を起こすことによって、電池容量が低下することが知られている[13]。リチウムを再添加したうえで、アニーリングなどの再生プロセスを経ることで製品と同等の再生正極活物質として回収し、マテリアルリサイクルすることが試みられている[14]。ダイレクトリサイクルは、使用済み電池だけでなく電池セルを製造する過程で排出される工程廃材に対しても適用できる。この場合、正極活物質の劣化が生じていないので、再生プロセスを経ずにダイレクトリサイクルすることが可能である。工程廃材は正極スラリー、正極シート、電池セルの製造の際に排出されており、現状はこれらの多くが焼却されるか、一部はブラックマスとして海外に流出している[15]。

本研究では、LiB製造工程廃材から回収される正極活物質のダイレクトリサイクルに向け、粉砕プロセスによって正極材料から正極活物質を効率的に単体分離させる条件を検討した。正極活物質とPVdF (PolyVinylidene diFluoride)、導電助剤を混合して調製した正極スラリーの工程廃材模擬試料を対象とし、これを固液分離して得られた正極ケーキを乾燥させた。得られた塊状の試料を出発物質として、粉砕プロセスによる正極活物質の単体分離とその回収を試みた。粉砕プロセスは、正極活物質の周りに接着しているPVdFを分離すること、割れた正極活物質の割合を最小に抑えること、32 μm以下の重量

割合を最大にすることを目標にした。したがって、各粉砕物の32 μm以下の重量割合、分級後の粗粉の重量割合、粗粉に対するSEM (Scanning Electron Microscope)画像、その画像分析から目算された画像1枚あたりの割れている正極活物質の割合から、最適な粉砕プロセスの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で試料としたLiB正極合材は国内の電池製造会社から提供された。合材に含まれる正極活物質はNCM523 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$)である。実際の製造工程と同様の材料と重量割合で混合して正極スラリーを調製したのち、これを固液分離し乾燥することで作製した。試料写真をFig. 1に示す。(a)はデジタルカメラで撮影した試料写真、(b)は試料表面のSEM画像である。試料中の各材料重量割合は、正極活物質とPVdF、導電助剤がそれぞれ94、3、3 wt%の割合となる。実際の正極スラリーの製造工程では、混合材料を変更するとき容器に残っていた材料を洗い流したときの廃材と規格に適合しなかった場合の廃材が発生しており、本試料はこれらを模擬した試料である。

2.2 一次粉砕

乾燥させた試料は最大100 mm程度の凝集体であったため、最初にジョークラッシャー (BB50, Retsch社製)による一次粉砕を実施した。ジョークラッシャーのギャップサイズは0.1 mmもしくは0.5 mm、回転速度は800 rpmとした。ギャップサイズとは、二枚の粉砕ジョー間の幅である。本試料に含まれる正極活物質の粒子径は5~25 μm程度であることから、単体分離した正極活物質を回収するため粉砕物をメッシュサイズ32 μmのふるいを用いて30分間ふるい分けした。ふるい分けは、ロータップ式ふるい振とう機 (1036型, 吉田製作所社製)を用いた。ここで得られた32 μm以下の重量割合から、正極活物質の単体分離が促進されたかを評価した。そして、32 μm以下の粒群をエルボージェット分級機 (EJ-L-3, 日鉄鉱業社製)で分級した。この分級機は、試料にはたらく慣性力と空気抵抗の差を利用して分級を行う乾式分

Table 1 Weight ratio under 32 μm after jaw crusher grinding, weight ratio of coarse fraction of recovered sample from elbow-jet classifier, percentage of cracked particles of each ground material by jaw crusher

Gap size [mm]	Weight ratio under 32 μm [wt%]	Weight ratio of Coarse [wt%]	Percentage of cracked particles [%]
0.1	20	28	0.68 (2.9 pcs/428 pcs)
0.5	7.3	29	0.42 (1.8 pcs/429 pcs)

級装置である。試料の粒子径と密度が大きいほど粗粉側に、小さいほど微粉側で回収される[16]。エルボージェット分級機は、カットサイズと試料比重を設定する必要がある。ここで、カットサイズは20 μm とした。また、試料の比重は5.0に設定した。比重の値は、試料に対するXRF (X-Ray Fluorescence) 組成分析の結果による各元素の重量割合から、試料の平均比重を算出した値である。このとき、LE (Light Element: 原子番号がMgより小さい軽元素)の比重を1.0とした。

2.3 二次粉砕

2.2節に示した一次粉砕の結果から、ギャップサイズ0.5 mmの粉砕条件では正極活物質の割れる個数を低く抑えつつ一次粉砕が可能であることが示された。しかし、このときの粉砕物の32 μm 以下の重量割合は小さく、十分に単体分離している正極活物質の回収が見込めないことから、アトライタ (PWB-0007, 日本コークス工業社製)による二次粉砕を実施した。アトライタの回転速度は800 rpm, 試料約20 mLと $\phi 10$ (直径10 mm) ジルコニアボール (粉砕メディア)を39個 (約40 mL)投入し、粉砕時間は15分とした。試料とメディアの体積は空隙も入れたかさ体積である。また、ミルの容量は188 mLである。さらに、ボールミルなどを対象とした研究では異なる大きさの粉砕メディアを投入した場合、より効果的な粉砕が可能であることが確認されている[17]ため、 $\phi 10$ と $\phi 3$ (直径3 mm)の粉砕メディアを投入したアトライタでの二次粉砕も行った。このとき、 $\phi 10$ の粉砕メディアを37個、 $\phi 3$ の粉砕メディアを76個 ($\phi 10$ が39個の場合と同じ体積)投入した。これら粉砕物に対して、「2.2 一次粉砕」と同様にメッシュサイズ32 μm のふるいによるふるい分け、エルボージェット分級機による分級を行った。

2.4 SEM 画像分析

分級操作で得られた粗粉 (Coarse-size fraction: Coarse) に対して、SEM画像分析を行った。SEM画像分析は卓上顕微鏡 (TM4000plus, 日立ハイテック社製)を用いた。加速電圧を5 kVに設定し、300倍で撮影した。そして、10枚の画像における割れた正極活物質の個数をカウントしその割合を算出した。分級後の粗粉の重量割合と、粗粉のSEM画像1枚あたりの割れている正極活物質の割合から、粉砕プロセスによる影響を評価した。これは、クラックが生じたり、割れたりした正極活物質を原料として電池セルを作製する場合、繰り返し充放電を行うと

遷移金属が電解液に溶出しやすくなり、電池容量低下の促進が予測されるからである。

2.5 XRD 分析

一連の粉砕プロセスにより正極活物質の結晶性が劣化しているかを確認する目的で、回収粒のXRD (X-Ray Diffraction) 分析を行なった。XRD分析はデスクトップX線回折装置 (MiniFlex600, Rigaku社製)を用いた。測定はCu-K α 線 (40 kV, 15 mA)を使用し、 $2\theta = 3^\circ$ から 80° までをスキャンスピード $4^\circ/\text{min}$, ステップ幅を 0.01° で分析した。この時、結晶性の劣化を確認するために参照試料として正極活物質のバーজন材についても分析を実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 一次粉砕の最適化

ギャップサイズ0.1 mmと0.5 mmでの粉砕後試料の32 μm 以下の重量割合、分級後の粗粉の重量割合、SEM画像1枚あたりの割れた正極活物質の割合についてTable 1に示す。SEM画像をFig. 2に示す。(a)はギャップサイズ0.1 mm, (b)はギャップサイズ0.5 mmの粉砕条件による粉砕物の画像である。Table 1から、ギャップサイズ0.1 mmの粉砕条件において、32 μm 以下の重量割合はより大きいことから正極活物質の単体分離はより促進されたと考えられる。しかし、分級後の粗粉の重量割合はより小さく、SEM画像1枚あたりの割れている正極活物質の割合はより大きいことが確認された。これは、ギャップサイズ0.1 mmの場合、試料に対してより大きい圧縮力がはたらいたため、割れる正極活物質の個数が増加したと考えられる。また、分級後の粗粉の重量割合が減少するのは、減少割合に相当する量の正極活物質が割れてしまうことで微粉側に分級されたと考えられる。したがって、分級後の粗粉の重量割合とSEM画像1枚あたりの割れた正極活物質の割合は相関する値であると考えられる。一次粉砕では、正極活物質の単体分離だけでなく試料の体積粉砕を行い、後段の二次粉砕に適した状態にすることが必要である。よって、正極活物質をできるだけ割らずに体積粉砕を行っているギャップサイズ0.5 mmの粉砕条件が一次粉砕に適していると判断した。一次粉砕を繰り返し行うプロセスも考えられるが、圧縮力で潰れ扁平状を呈するサンプルも多く、これらはジョークラッシャーに再度投入しても粉砕部をそのまま通り抜けると考えられるため実施しなかった。

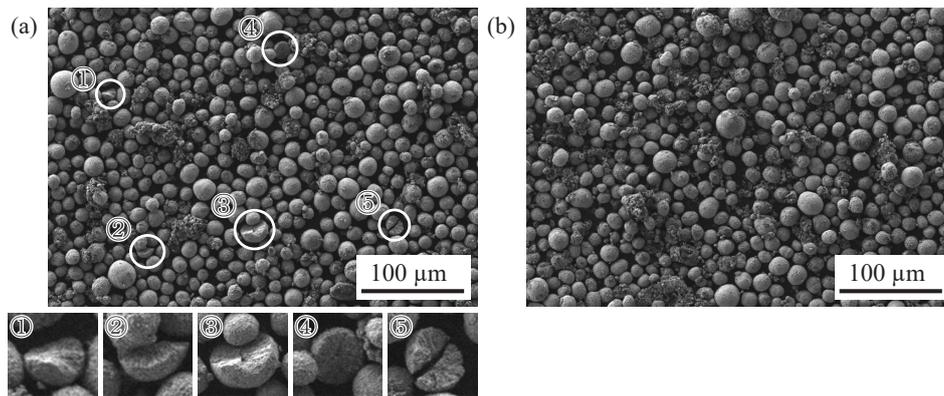


Fig. 2 SEM images of ground material after grinding by jaw crusher (a) with gap size of 0.1 mm. ①–⑤ images are cracked materials. (b) with gap size of 0.5 mm

Table 2 Weight ratio under 32 μm after stirred media mill grinding, weight ratio of coarse fraction of recovered sample from elbow-jet classifier, percentage of cracked particles of each ground material by stirred media mill

Media	Weight ratio under 32 μm [wt%]	Weight ratio of Coarse [wt%]	Percentage of cracked particles [%]
Φ10–39	54	27	2.6 (9.1 pcs/353 pcs)
Φ10–37, Φ3–76	63	16	6.6 (28.8 pcs/438 pcs)

3.2 二次粉碎の最適化

ギャップサイズ 0.5 mm の粉碎条件でジョークラッシャーにより一次粉碎した粉碎物に対して、アトライタによる二次粉碎を検討した。投入粉碎メディアがφ10 (39個) のみの粉碎条件とφ10 (37個) とφ3 (76個) の粉碎条件における 32 μm 以下の重量割合、分級後の粗粉の重量割合、SEM 画像 1 枚あたりの割れた正極活物質の個数について Table 2 に示す。SEM 画像を Fig. 3 に示す。(a) はφ10 (39個)、(b) はφ10 (37個) とφ3 (76個) の粉碎条件による粉碎物の画像である。ここでも、「3.1 一次粉碎の最適化」と同様の評価を行った。Table 2 から、φ10 (37個) とφ3 (76個) の粉碎条件において、32 μm 以下の重量割合はより大きいことから正極活物質の単体分離はより促進されたと考えられる。しかし、分級後の粗粉の重量割合はより小さく、SEM 画像 1 枚あたりの割れている正極活物質の割合はより大きいことが確認された。アトライタは媒体攪拌型ミルの一種であり、おもに摩擦力とせん断力によって表面粉碎を行う粉碎機である。表面粉碎により、正極活物質の周りに接着している PVdF を剥離しながら単体分離されたと予測される。斎藤 (2017) により、媒体攪拌型ミルでは試料粒子径と粉碎メディアの大きさが 1:12 から 1:20 の範囲だと効果的に粉碎が進む[18]と指摘されている。よって、φ10 の粉碎メディアを投入する場合、対応する最適な試料粒子径は 0.5 mm から 0.83 mm である。ジョークラッシャーで 0.5 mm 以下の粒子径に体積粉碎したことによって、最適な試料粒子径になったと考えられる。一方で、φ3 の粉碎

メディアを投入する場合は、対応する最適な試料粒子径は 0.15 mm から 0.25 mm である。2つの異なる大きさの粉碎メディアを投入することで最適な試料粒子径範囲が拡大できる可能性があり、今回のケースでは、0.15 mm から 0.83 mm が最適な試料粒子径であると予測される。最適な試料粒子径範囲が拡大したことで 32 μm 以下の重量割合が増加したが、割れる正極活物質も同時に増加したことが結果から示された。これは、本実験のような異径の粉碎メディアを用いて粉碎することによって、粉碎メディアと試料の衝突回数と衝撃エネルギーが増加したためだと考えられる。よって、正極活物質をできるだけ割らずに表面粉碎を行うことができるφ10 (39個) のみでの粉碎条件が二次粉碎に適していると判断した。しかし、32 μm 以下の重量は 54 wt% であることから、さらなる単体分離性能の向上が望まれる。粉碎時間をより長くすることや、接着剤である PVdF バインダーの剥離を促進させる粉碎助剤の投入など、粉碎条件の改善が考えられる。

φ10 (39個) の粉碎条件による粉碎物を分級して得られた粗粉に対する XRD 分析の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) は 2θ の値が 3~80° の範囲の回折ピーク、Fig. 4 (b) は 2θ の値が 18~19° の範囲の回折ピークである。それぞれの結果における格子面間隔と半値幅について Table 3 に示す。Fig. 4 から、バージン材と異なるピークの位置や強度比が粗粉において検出されなかった。また、Fig. 4 (b) からもっとも強度の大きい(003)面で回折ピークを比較したところ、結晶性の劣化となるような顕著なピーク

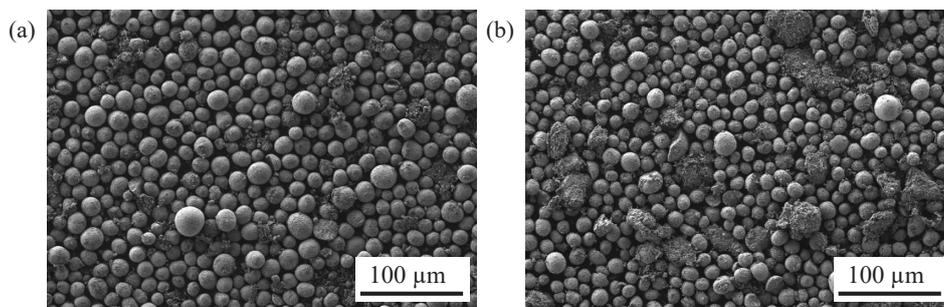


Fig. 3 SEM images of ground material after grinding by stirred media mill (a) with $\phi 10$: 39 pcs. (b) with $\phi 10$: 37 pcs and $\phi 3$: 76 pcs

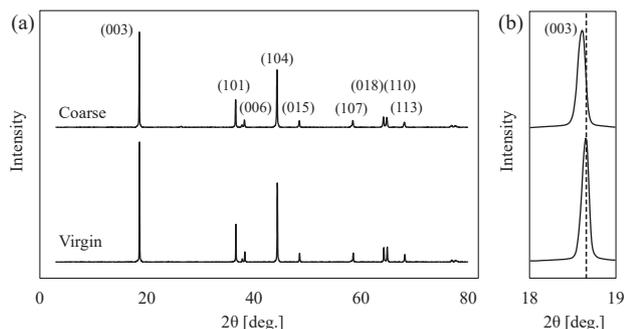


Fig. 4 X-ray diffractograms for coarse and virgin material. (a) 2θ range is 3–80. (b) 2θ range is 18–19

シフトも得られなかった。そして、Table 3 から格子面間隔と半値幅の値に変化がなかったため、結晶構造の変化は起こっていないと推察される。したがって、粉砕プロセスによる正極活物質の結晶構造と結晶性への影響はないことが確認された。

4. 結 言

本研究では、正極スラリーの工程廃材模擬試料を対象として、粉砕プロセスによる正極活物質の単体分離とその回収を検討した。粉砕プロセスは、割れた正極活物質の割合を最小に抑え、 $32\ \mu\text{m}$ 以下の重量割合を最大にす

Table 3 Interplanar spacing and FWHM (Full Width at Half Maximum) for Coarse and virgin material by X-ray diffractograms

	Interplanar spacing [Å]	FWHM [°]
Course	4.8	0.11
Virgin material	4.8	0.10

ることを目標にした。ジョークラッシャーでギャップサイズ $0.5\ \text{mm}$ の条件で粉砕をしたところ、正極活物質を割らずに試料を体積粉砕したことが確認された。 $32\ \mu\text{m}$ 以下の重量割合をさらに増加させるために、この粉砕物に対してアトライタで $\phi 10$ (直径 $10\ \text{mm}$) の粉砕メディアを投入して二次粉砕をした。この結果、正極活物質をできるだけ割らずに試料を表面粉砕していることが確認された。このように、体積粉砕と表面粉砕を組み合わせることで、正極活物質を極力割らずに単体分離させて回収することが可能であると示された。今後はさらなる粉砕プロセスの高度化と、粉砕物に含まれる正極活物質と有機物を相互分離する手法の構築が求められる。

[謝辞] 正極スラリーの工程廃材模擬試料は株式会社 AESC ジャパンにご提供いただいた。ここに付記して謝意を表す。

References

- [1] Y. Abe, K. Sawa, M. Tomioka, R. Watanabe, T. Yodose, S. Kumagai, Electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode recovered from pyrolysis residue of waste Li-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 922 (2022) 116761.
- [2] Z. Yang, H. Huang, F. Lin, Sustainable electric vehicle batteries for a sustainable world: Perspectives on battery cathodes, environment, supply chain, manufacturing, life cycle, and policy, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 2200383.
- [3] Y. Akimoto, A. Yonaga, T. Matsunaga, H. Nakamura, Surface analysis of composite material for lithium-ion battery by means of low accelerating voltage SEM-EDS, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 58 (2021) 552–556.
- [4] T. Ogihara, Development of high performance lithium ion secondary battery by power technology approach, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 43 (2006) 278–286.
- [5] K. Horai, J. Shibata, N. Murayama, S. Koyanaka, M. Niinae, Recycling technology for lithium ion battery by crushing and classification, and hydrometallurgical process, *J. Japan Inst. Met. Mater.* 78 (2014) 250–257.
- [6] M. Wentker, M. Greenwood, J. Leker, A bottom-up approach to lithium-ion battery cost modeling with a focus on cathode active materials, *Energies* 12 (2019) 504.
- [7] International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook Special Report*, IEA Publications, (2021).
- [8] Y. Kikuchi, I. Suwa, A. Heiho, Y. Dou, S. Lim, T. Namihira, K. Mochidzuki, T. Koita, C. Tokoro, Separation of cathode particles and aluminum current foil in lithium-ion battery by high-voltage pulsed discharge Part II: Prospective life cycle assessment based on experimental data, *Waste Manage.* 132 (2021) 86–95.
- [9] C. Tokoro, S. Lim, K. Teruya, M. Kondo, K. Mochidzuki, T.

- Namihira, Y. Kikuchi, Separation of cathode particles and aluminum current foil in Lithium-Ion battery by high-voltage pulsed discharge Part I: Experimental investigation, *Waste Manage.* 125 (2021) 58–66.
- [10] C. Tokoro, Resource separation and recovery technology for spent lithium-ion batteries, *Material Cycles and Waste Management Research* 33 (2022) 181–187.
- [11] S. Windisch-Kern, E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch, F. Part, Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies, *Waste Manage.* 138 (2022) 125–139.
- [12] R. Zhan, T. Payne, T. Leftwich, K. Perrine, L. Pan, Deagglomeration of cathode composites for direct recycling of Li-ion batteries, *Waste Manage.* 105 (2020) 39–48.
- [13] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, Z. Li, A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification, *J. Power Sources* 251 (2014) 38–54.
- [14] J. Wu, M. Zheng, T. Liu, Y. Wang, Y. Liu, J. Nai, L. Zhang, S. Zhang, X. Tao, Direct recovery: A sustainable recycling technology for spent lithium-ion battery, *Energy Stor. Mater.* 54 (2023) 120–134.
- [15] N. Ohtsuka, The Circular Economy (CE) from a Legal Policy Perspective—The Basic Approach to Responding to Lithium Ion Batteries—, *Kankyo Ho Kenkyu* 16, *Shinzansya* (2023) pp. 195–206.
- [16] K. Izumi, Y. Takaya, C. Tokoro, Classification Evaluation Method Considering the Effect of Specific Gravity Sorting in Air Classification—Case Study of Solar Panel Cell Sheets Classification—, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 50 (2024) pp. 1–8.
- [17] M. M. Bwalya, M. H. Moys, G. J. Finnie, F. K. Mulenga, Exploring ball size distribution in coal grinding mills, *Powder Technol.* 257 (2014) 68–73.
- [18] H. Saito, *Hunsai no Jitsumu, Jouho Kiko* (2017) pp. 112–113.