

博士論文

リチウムイオン二次電池の熱処理における  
高耐久性耐火物の開発に関する研究

2020 年 3 月

秋田大学大学院 国際資源学研究科

資源学専攻

村上 義樹

## 目次

第 1 章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.1.1	リチウムイオン二次電池 (LIB) について	2
1.1.2	LIB の需要予測	4
1.1.3	LIB のリサイクルについて	9
1.2	本研究の目的	12
1.2.1	熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の回収率および 耐火物への浸透に関する研究 (第 3 章)	13
1.2.2	LIB 熱処理炉内耐火物の侵食機構に関する研究 (第 4 章)	13
1.2.3	LIB 熱処理における耐火物表面での融体生成に関する研究 および高耐久性耐火物に対する考察 (第 5 章)	14
1.2.4	本研究目的と研究項目のまとめ	15
1.3	本論文の構成	15
第 2 章	使用済みリチウムイオン二次電池のリサイクルに関する既 往研究	17
2.1	緒言	17
2.2	LIB に熱処理を施さないリサイクル技術に関する既往研究	17

2.3	LIB に熱処理を施すリサイクル技術に関する既往研究	28
2.4	使用済み LIB のリサイクル事業者のリサイクルフロー	38
2.5	結言	46
第3章	熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の回収率および耐火物への浸透に関する研究	47
3.1	緒言	47
3.2	実験方法	48
3.2.1	回収率調査に用いた熱処理システムとサンプリング箇所	48
3.2.2	実験に用いた使用済み小型 LIB パック	49
3.2.3	焼成物およびダストの化学分析	50
3.2.4	LIB の正極活物質および焼成物の X 線回折測定	51
3.2.5	サイクロン内のガス分析（水分、CO）	51
3.3	実験結果	52
3.3.1	回収物中の LIB 構成成分の重量	52
3.3.2	LIB の正極活物質および焼成物の X 線回折測定結果	56
3.3.3	サイクロン内のガス分析（水分、CO）結果	57
3.4	考察	57
3.5	結言	65

第 4 章	LIB 熱処理炉内耐火物の侵食機構に関する研究	66
4.1	緒言	66
4.2	実験方法	67
4.2.1	ロータリーキルン炉内耐火物の損傷（侵食）と分析用 耐火物のサンプリング	67
4.2.2	耐火物破断面の SEM 観察および EDX 分析	69
4.2.3	耐火物縦断面の面分析（元素マッピング）	69
4.2.4	LIBS 法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) による 耐火物中の Li 分析	70
4.2.5	耐火物断面各部の化学分析	70
4.2.6	耐火物の X 線回折測定	70
4.2.7	ロータリーキルン内部の電池処理時の温度測定	70
4.2.8	脱落耐火物の採取	71
4.2.9	溶媒滴下耐火物の SEM、EDX 分析	71
4.3	結果	71
4.3.1	耐火物破断面の SEM 観察および EDX 分析結果	71
4.3.2	耐火物縦断面の元素マッピング結果	75
4.3.3	LIBS 法による耐火物の Li の面分析結果	76
4.3.4	耐火物断面各部の化学分析結果	76



4.3.5	耐火物の X 線回折測定結果	77
4.3.6	ロータリーキルン内部の電池処理時の温度測定結果	79
4.3.7	脱落耐火物の観察	79
4.3.8	溶媒滴下焼成耐火物の SEM、EDX 分析結果	80
4.4	耐火物損傷に対する考察	81
4.5	結言	86
第 5 章	LIB 熱処理における耐火物表面での融体生成に関する研究 および高耐久性耐火物に対する考察	87
5.1	緒言	87
5.2	Li <sub>2</sub> O を含む試料の組成分析における問題点	89
5.3	実験方法	90
5.3.1	Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系および Li <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系状態図の作成	90
a)	Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系および Li <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系状態図における 液相領域の推定	90
b)	Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系母試料の作成	93
c)	Li <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系母試料の作成	94
d)	実験操作	94
5.3.2	耐火物の溶損挙動	95

a) 試料作成	95
b) 実験操作	95
5.4 結果および考察	96
5.4.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系状態図の作成	96
5.4.2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系状態図の作成	99
5.4.3 耐火物の溶損挙動	102
a) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体とアルミナ板との反応	102
b) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体と石英板との反応	107
c) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体とムライト坩堝との反応	113
d) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体とフリケンタイト坩堝との反応	116
e) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体とマグネシア板との反応	118
5.5 高耐久性耐火物に対する考察	120
5.6 結言	122
第6章 結論	123
参考文献	127
謝辞	136

# 第 1 章 序論

## 第1章 序論

### 1. 1 本研究の背景

リチウムイオン二次電池（Lithium Ion Battery、以下 LIB と称す）は、1991 年にソニー・エナジー・テックが、世界で初めて商品化した。続いて、1994 年に三洋電機から、黒鉛炭素質を負極材料とする LIB が商品化された。LIB は、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池に比べ、高エネルギー密度、高作動電圧、長サイクル寿命かつ軽量であるといった利点から、年々需要が伸びてきている。さらに電気自動車の普及により一層の需要拡大が見込まれている。

このような状況において、使用された LIB はやがて廃棄されることになるため、近い将来、使用済み LIB が大量に発生することが予想される。

一方、LIB は、使用中の発火や廃棄物への混入による火災発生が問題となっている。小田原市ではごみ収集車の火災事故が発生した。ごみと一緒に捨てられたモバイルバッテリーからの発火を一原因と推定している<sup>[1]</sup>。このような事故事例は他の自治体でも発生している。また、モバイルバッテリー、加熱式タバコ、電子機器のバッテリーなどがプラスチック製容器包装に混入し、プラスチックのリサイクル工場での発火トラブルが近年増加している<sup>[2]</sup>。

このようにモバイルバッテリーからの発火事故が急増しているため、nite(独立行政法人製品評価技術基盤機構)<sup>[3]</sup> は、LIB の安全な使用方法を消費者に啓発している<sup>[3]</sup>。

また LIB には、Co、Ni、Cu、Li、Mn、Al 等の有価元素が多く使用されているため、資源の有効利用の面および安全面から、使用済み LIB を回収してリサイクルすることが望まれている。

LIB のリサイクルを事業として推進する現場では、安全性（発火、爆発等を起こさない）を確保した上で、資源の高回収率ならびに元素ごとの高純度化が社会から強く要望されている。そのために多様な要素技術開発を融合し、全体として合理的なリサイクル方法を確立することが重要である。

### 1.1.1 リチウムイオン二次電池 (LIB) について

LIB についての解説は数多く報告されているが、ここでは吉野によるリチウムイオン電池総論<sup>[4]</sup>を引用して説明する。

LIB は、正極活物質にリチウムを含有する遷移金属 (Co、Ni、Mn) 酸化物が使用されている。負極活物質は、グラファイトを中心としたカーボン材料が使用されている。電解質を溶かす溶媒はエチレンカーボネート等の有機溶媒であることから、LIB は非水系二次電池である。

正極活物質が  $\text{LiCoO}_2$  の場合の作動原理を Fig. 1 に示す。充電で正極活物質の  $\text{LiCoO}_2$  から脱離したリチウムイオンは、負極活物質のカーボン (C) に吸蔵される。この電気化学的反応で電子が正極から負極に流れ込む。放電はこの逆反応となる。つまり充放電にはイオンと電子の移動のみが関与する。水系の電解液を用いたニッケル水素二次電池 (Ni-MH) もこれとよく似た動作原理であり、リチウムイオンの代わりに水素イオンが移動する。LIB が、Ni-MH 電池と大きく違う点は、有機溶媒を使用している点である。LIB の充電時、リチウムイオンは負極に吸蔵される際に原子状のリチウムとなるためリチウム金属としては析出しない。これが LIB の安全性に大きく寄与している。

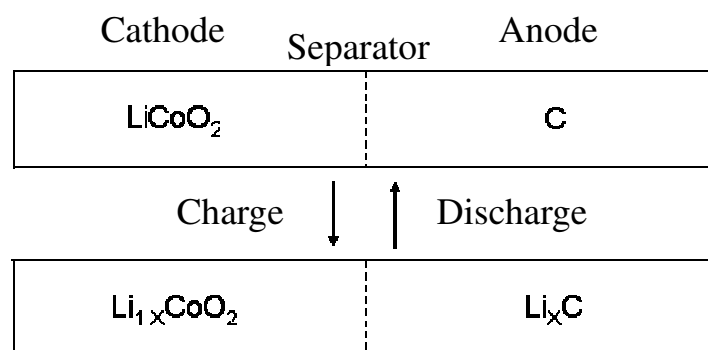


Fig. 1 Operation principle of lithium ion battery with  $\text{LiCoO}_2$  cathode<sup>[4]</sup>.

Table 1 に LIB の構成材料を示す。これまでの正極活物質は、主として  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  など Co 系、Mn 系が用いられてきたが、最近では、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  の三元系や Ni 量の多い Ni 系も用いられるようになってきている<sup>[5]</sup>。

負極活物質は、大半が黒鉛材料 (グラファイト) であるが、一部では低結晶性のハードカーボンも用いられている。最近では、Ti 系の負極材料が使用されることもある<sup>[6]</sup>。

電解液としては、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  や  $\text{LiBF}_4$  などの電解質塩を溶解させたものが用いられている。最近、安全性確保と高イオン伝導率を目標に、電解液の代わりとなる固体電解質の開発も加速している。

LIB 内部のセパレーターとバインダーおよび電解質の一部にも高分子材料が用いられている。

Table 1 Constituent materials for lithium-ion batteries <sup>[4]</sup>.

	Constituent materials
Cathode	$\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiNiO}_2$ , $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{Li}(\text{Co,Ni})\text{O}_2$ , $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$
Anode	Carbon (graphite, hard carbon)
Electrolyte	$\text{LiPF}_6$ , $\text{LiBF}_4$
Electrolyte solvent	Ethylene carbonate, Propylene carbonate Dimethyl carbonate, Diethyl carbonate
Separator	Polyethylene microporous membrane
Binder	Polyvinylidene fluoride, SB latex
Cathode collector	Al foil (10-25 $\mu\text{m}$ thickness)
Anode collector	Cu foil (10-25 $\mu\text{m}$ thickness)

これらの材料を使用して、Fig. 2 のような角形（主にアルミケース）<sup>[7]</sup>や円筒形（主に Fe ケース）<sup>[8]</sup>の小型 LIB が製造されている。車載用 LIB の場合は、大きな電気容量を得るために大型になっているが基本構造は同様である。

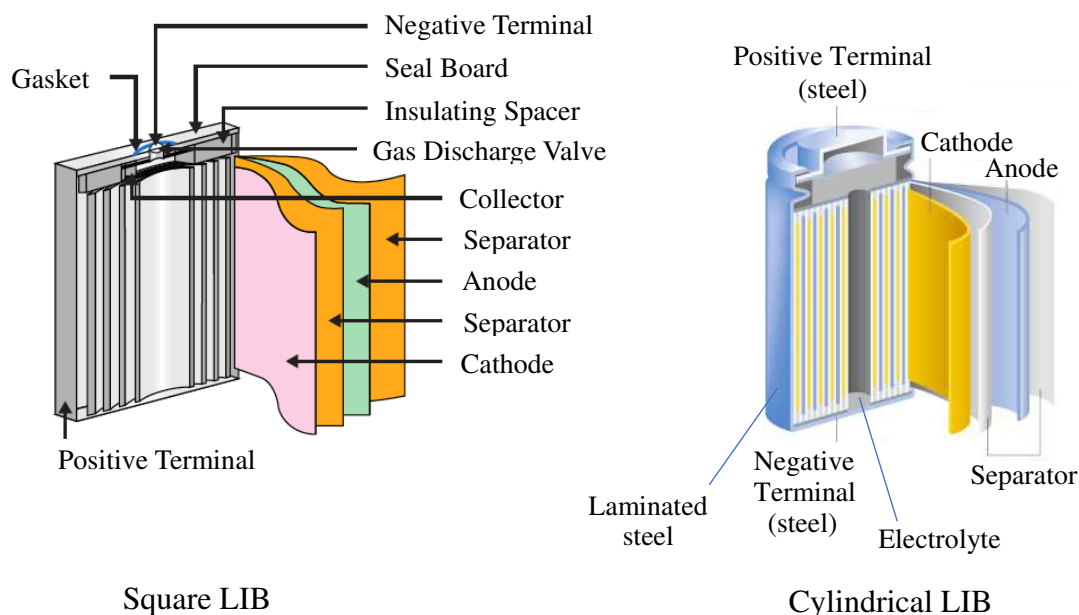


Fig. 2 Internal structures of square and cylindrical LIBs.

### 1.1.2 LIBの需要予測

LIBの需要予測は、LIBが電気自動車に使用されるようになってきていることから、電気自動車の需要予測を外しては議論できない。

富士経済は、環境対応車の世界市場について各国政府の方針や各自動車メーカーの戦略を踏まえた調査を行い、その結果を『2018年度版 HEV、EV 関連市場徹底分析調査書』<sup>[9]</sup>にまとめた。

その中のハイブリッド自動車 (HV) やプラグインハイブリッド自動車 (PHV)、電気自動車 (EV) の世界需要予測を Fig. 3 に示す。HV の販売台数は 2035 年に 2016 年比 2.5 倍の 458 万台、PHV は同 18 倍の 540 万台、EV は同 13.4 倍の 630 万台に拡大すると予測されている。現状では HV の市場規模が最も大きい、2025 年以降は、PHV や EV が急激に躍進し、2030 年頃には 3 車種の市場規模は拮抗すると見通されている。エリア別の予測では、日本は特に HV の販売が好調な市場であり、当面も販売の主流となって 2035 年には 180 万台に到達することが予測される。PHV は 2020 年以降、市場の拡大が期待される。EV は航続距離の延伸や、高速充電対応が市場拡大の起爆剤になると考えられるが、充電環境の整備やバッテリーのリサイクルなどが課題として残り、2035 年における日本の EV 市場は 36 万台規模にとどまるとの見通しである。

一方、北米市場に大きな影響を与えるのが、「ZEV (Zero Emission Vehicle)」

規制などの環境政策である。米国で最大規模の自動車市場であるカリフォルニア州は、2018 年モデルから規制を強化し HV を環境対応車から外すことを決めている。こうした環境規制の強化により、PHV や EV の販売台数が拡大すると予測された。

欧州市場では、環境規制に対応するため各社が高級車ブランドからの PHV の市場投入を計画しており、今後の伸びが期待される。EV は航続距離の延伸と公共充電インフラにおける急速充電器の設置数が増加することで、需要の増加が見込まれるとしている。

環境対応車市場を大きくけん引するのが中国市場である。購入時の手厚い補助金やナンバープレート給付制限政策により、PHV と EV の販売が大幅に拡大しており特に EV については最大の需要地となっている。

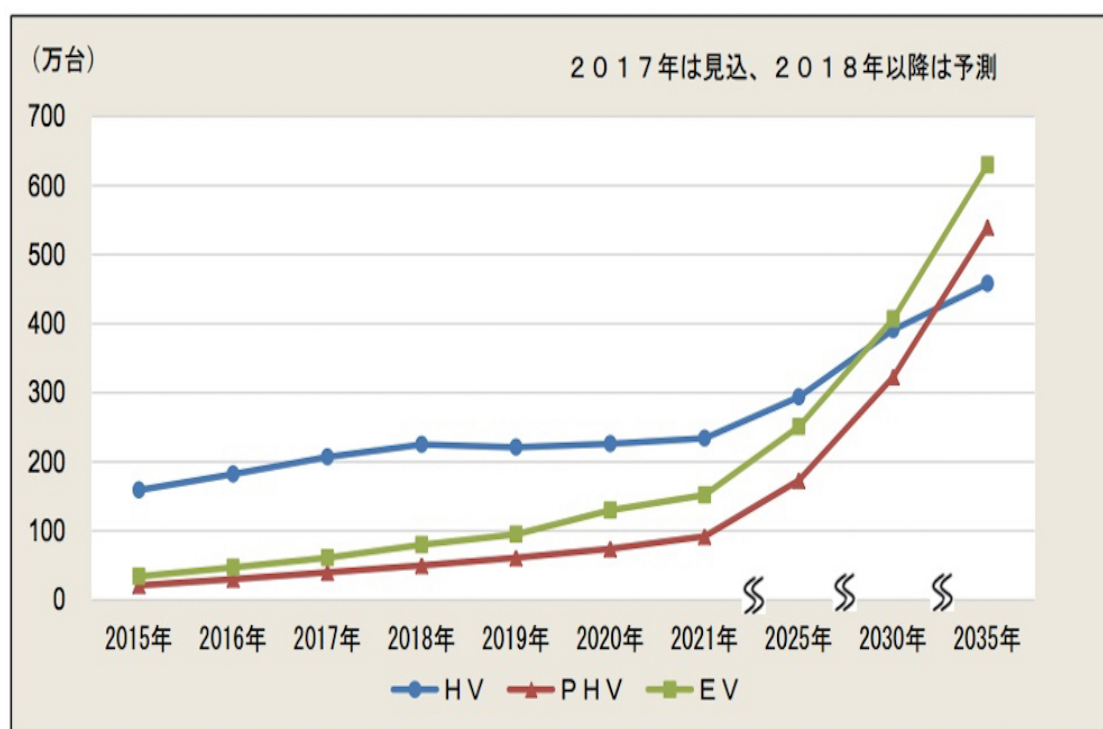


Fig. 3 Global demand forecast for HV, PHV and EV <sup>[9]</sup>.



LIB の需要に対しては、同じく富士経済が『電池関連市場実態総調査 No. 2』(2018) <sup>[10]</sup> で予測している。それを Fig. 4 に示す <sup>[10]</sup>。Fig. 4 中の xEV とは Fig. 5 <sup>[11]</sup> に示した BEV、PHEV、HEV および FCEV の総称であり欧州では一般的な略称となっている。



Fig. 4 World market demand forecast of LIB <sup>[10]</sup>.

共通要素		日本語	英語	略称
		電動車	Electrified Vehicle	xEV (エックスイービー)
<div>電池</div> <div>モーター</div> <div>インバーター</div>	+ 充電	電気自動車	Battery Electric Vehicle	BEV
	エンジン + 充電	プラグイン・ハイブリッド自動車	Plug in Hybrid Electric Vehicle	PHEV
	エンジン	ハイブリッド自動車	Hybrid Electric Vehicle	HEV
	燃料電池 + 水素タンク	燃料電池自動車	Fuel Cell Electric Vehicle	FCEV

Fig. 5 List of cars corresponded to the abbreviation“xEV” <sup>[11]</sup>.

LIB の世界市場は 2022 年には 2017 年比 2.3 倍の 7 兆 3914 億円に拡大すると予測されている。

Fig. 4 中の小型民生用 LIB はシリンダ（円筒）形が中心であるが、テスラをはじめとする EV でも使用されているので需要が増加している。また充電式電動工具や電動アシスト自転車等も、ニカド電池から LIB（円筒形）への置換が加速している。小型民生用の角形 LIB は、ラミネート形へと切り替わっており今後、縮小していくとみられる。一方ラミネート形 LIB はスマートフォンやウェアラブルデバイス向けが好調であるため、小型民生用市場は総じて拡大していくと予想されている。

xEV 用 LIB は中国を中心に市場が拡大している。中国では、乗用車のほかバスや物流などの専用車で電動化が進んでおり、今後も市場は大幅に拡大していくとみられる。

Fig. 4 中の ESS（エネルギー貯蔵システム）、UPS（無停電電源装置）、BTS（バックアップ電源）用の定置型 LIB では、再生可能エネルギー発電の普及に伴って ESS で需要が増加している。BTS では鉛蓄電池から LIB への切り替えが進んでおり、さらに通信システムにおける 5G のサービス開始に伴って、BTS で LIB の需要増加が期待される。

富士経済は、市場が拡大している LIB の材料市場について調査し、その結果を『2018 電池関連市場実態総調査 No. 3』（2019）<sup>[12]</sup>にまとめている。LIB の材料の世界市場規模を Fig. 6 に示す。LIB の材料世界市場は、2022 年には 2017 年度比 2.5 倍の 4 兆 5 千億円に達すると予測している。



Fig. 6 World market forecast of LIB materials <sup>[12]</sup>.

経済産業省が発表した日本国内における 2018 年度の電池総生産を Fig. 7 <sup>[13]</sup> に示す。LIB は、2018 年度に 12.9 億個、4,326 億円が生産されている。これは、2015 年度比で個数が 1.32 倍、金額が 1.26 倍となっており今後も生産量は着実に増加するとみなされる。

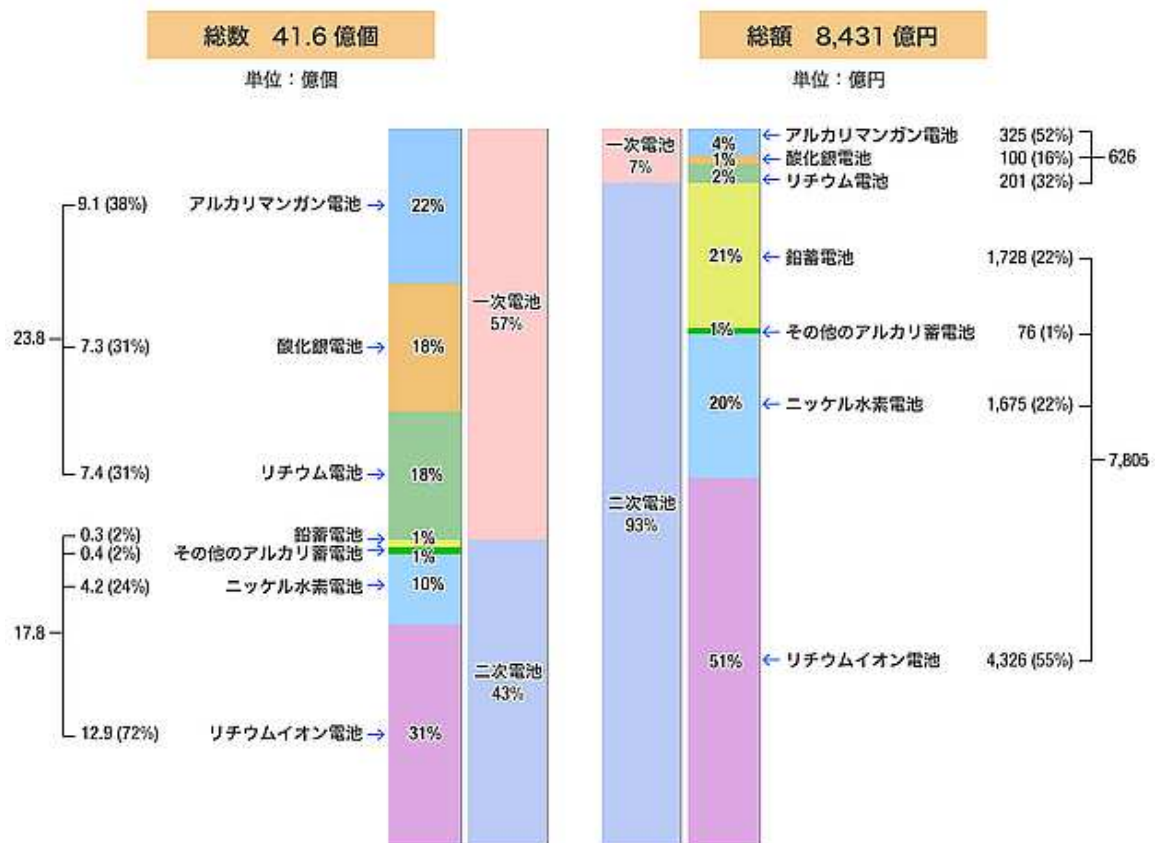


Fig. 7 Total production of battery in Japan in FY2018 <sup>[13]</sup>.

### 1.1.3 LIBのリサイクルについて

現状、LIBのリサイクルは小型充電式LIBが主である。そこで、小型充電式電池のリサイクルの現状について述べる。

2001年に施行された「資源の有効な利用の促進に関する法律」(略称『資源有効利用促進法』)に基づき、小型充電式電池メーカーや同電池の使用機器メーカーおよびそれらの輸入事業者等に、小型充電式電池の回収・再資源化が義務づけられた。

小型充電式電池のリサイクル活動を共同で行う団体として一般社団法人 JBRC (Japan Portable Rechargeable Battery Recycling Center)<sup>[14]</sup>が2001年4月に設立され、JBRCに登録された全国の協力店、協力自治体、協力事業者等の排出者から小型充電式電池を回収して再資源化を推進している。そのスキームをFig. 8に示す。

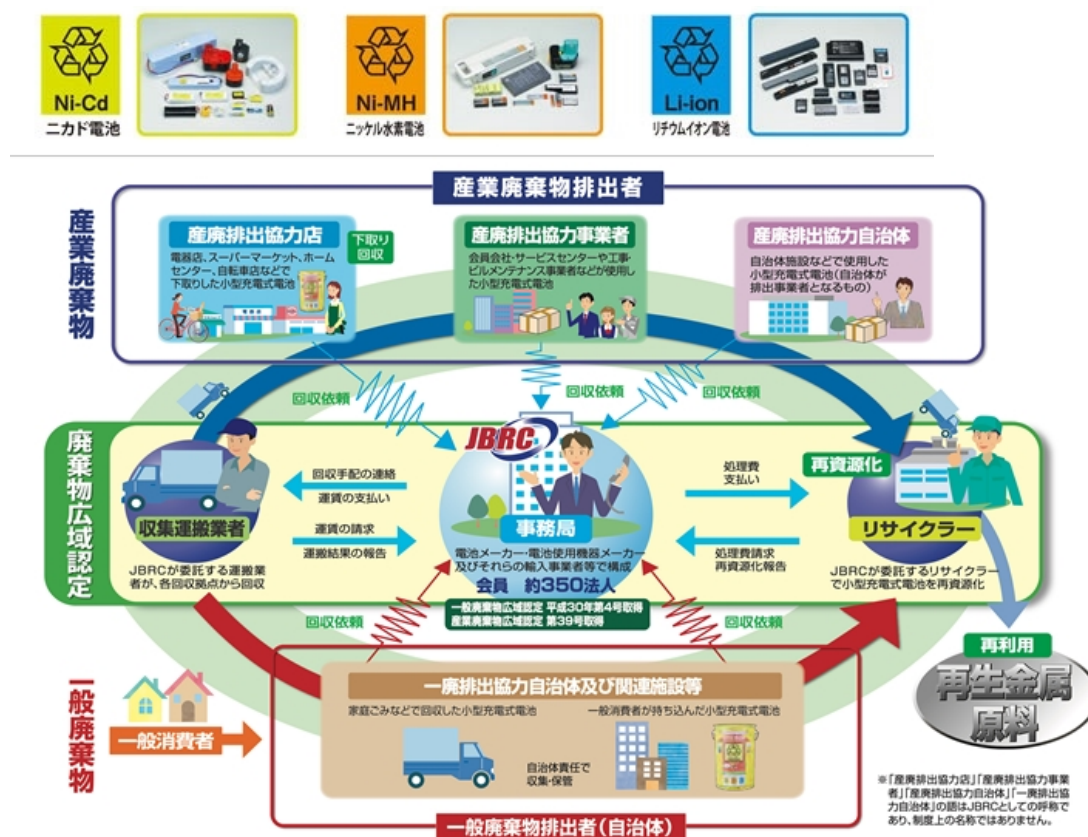


Fig. 8 Recycling scheme for small rechargeable batteries<sup>[14]</sup>.

JBRC の回収対象電池は、ニカド、ニッケル水素、リチウムイオン電池の 3 種類である。JBRC は環境省の広域認定制度を取得しており、JBRC の管理下で全国の排出拠点から収集運搬業者によって回収された電池がリサイクラーに届けられ、そこで再資源化が行われる。Fig. 9 に回収量の年次推移を示す。ニカド電池が重量的には、まだまだ多いが最近 LIB の回収量が増加傾向にある。

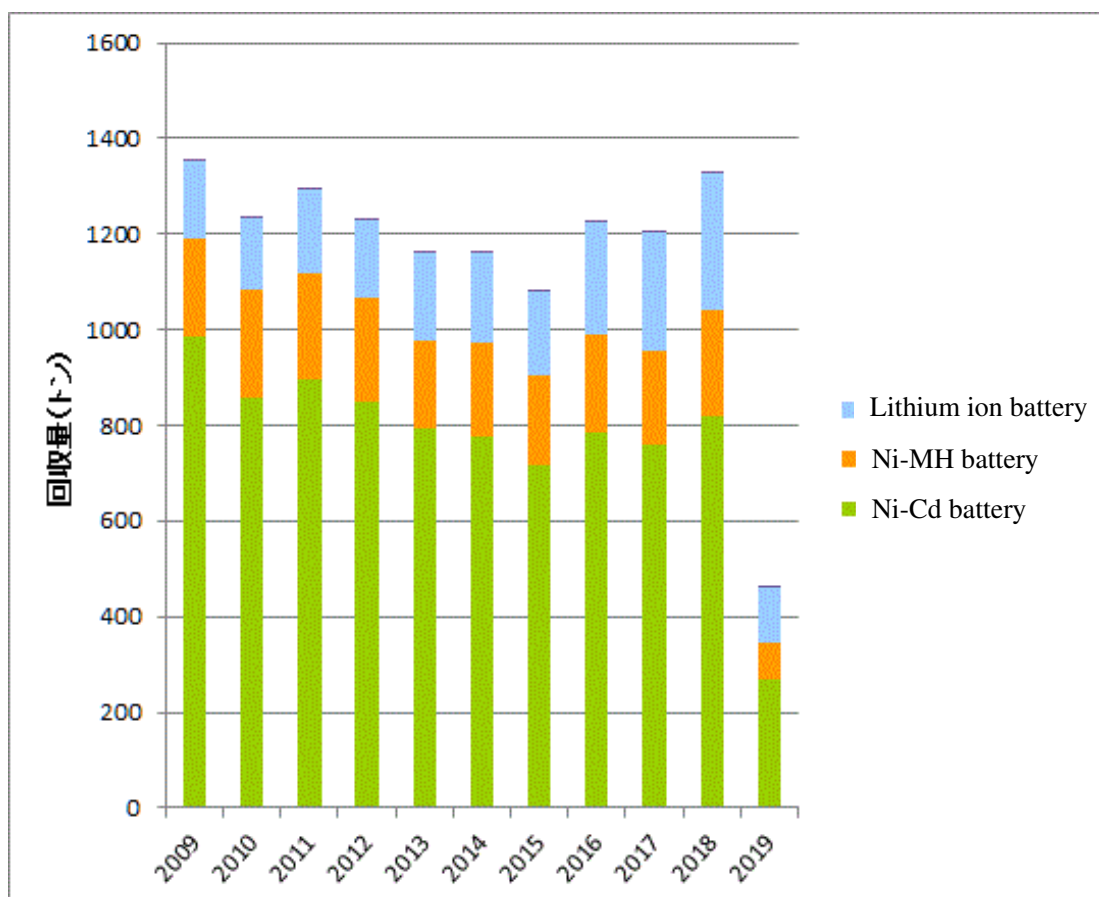


Fig. 9 Amount of spent small rechargeable batteries collected by JBRC (annual trend) <sup>[14]</sup>.



Fig. 10 にリサイクル対象の使用済み小型 LIB パック<sup>[15]</sup>を示す。LIB は樹脂ケースで覆われたパック形状をしており、単セル電池で使用する例は少なく、数々の電子機器に搭載するのに応じた形状となっている。

次章の既往研究でも述べるが、使用済み小型 LIB パックを大量に処理した際の課題に関する報告はほとんど無い。この課題を明らかにすることは、使用済み小型 LIB パックならびに今後排出量が増えると予想される車載用 LIB、定置型 LIB のリサイクルを行う上で重要である。



写真：日本リサイクルセンター（株）ご提供

Fig. 10 Examples of spent LIB small packs to be recycled<sup>[15]</sup>.

一方、HEV や EV に搭載されている LIB のリサイクルスキームについては、2015 年の自動車リサイクル法審議会合同 WG にて、適正処理のセーフティネット構築の必要性が示された。これを受けて、一般社団法人日本自動車工業会では回収・リサイクルの仕組み構築を支援し、一般社団法人自動車再資源化協力機構を窓口とした無償回収システムを構築して、2018 年 10 月から運用を開始したところである<sup>[16]</sup>。

## 1.2 本研究の目的

以上の背景から、本論文は、使用済み小型 LIB パックをロータリーキルンで熱処理した際の有価資源の回収と熱処理設備の生産性向上（長寿命化）を目的に、以下の3点について検討を行った。

- ①熱処理工程における LIB 構成元素の回収率調査
- ②ロータリーキルン内耐火物の侵食機構の解明
- ③ロータリーキルン耐火物の侵食に寄与する低融点相の生成挙動

使用済み LIB パックをリサイクルする際に、安全性を確保した上で付加価値の高い元素のリサイクル方法確立するため、大量に熱処理する際に課題となっている耐火物の損傷を克服し、もって資源回収プロセスの高効率化に資することが本研究の目的である。

Fig. 11 にロータリーキルンの概略図を示す。

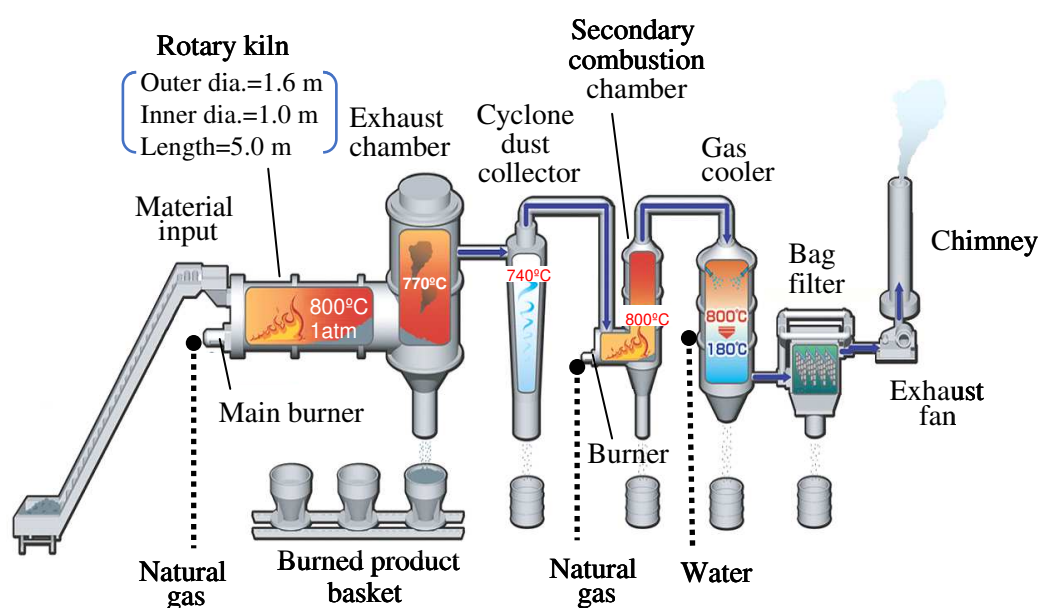


Fig. 11 Schematic diagram of pyro-processing equipment.

使用済み小型 LIB パックを Fig. 11 に示す設備で大量に熱処理した際に、ロータリーキルン内部の耐火物が損傷する（厚みが薄くなる）現象が発生している。これにより設備のメンテナンスが必要となり設備の稼働時間ロス、処理量低下を引き起こし、結果として処理コストアップに繋がっている。これを解決することが本研究の課題であり目的である。

### 1.2.1 熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の回収率および耐火物への浸透に関する研究（第3章）

1.1 項で述べたように、小型 LIB パックでは複数本の電池が樹脂ケースに内蔵されて使用されているが、使われている機器によってその形状は異なる。これらの多種多様な使用済み LIB パック内の LIB から有価元素を回収するには、外装樹脂を取り除く必要がある。既往研究では実験室でこれらの LIB パックの外装樹脂を手解体して LIB 電池単体を取り出してから、LIB 中の有価元素を回収する研究がほとんどである。

使用済み LIB パックを大量に処理する場合、外装の樹脂ケースを取り除く方法として手解体ではなく破砕する（電池を損傷しない）方法があるが、LIB 特有の安全性（未放電 LIB からの発火等）に課題があり、これを大量処理に採用することは出来ない。

そこで、使用済み小型 LIB パックをリサイクルする前処理の一つとして、熱処理を施す方法が用いられている。本研究では、ロータリーキルンを用いた熱処理を対象とした。LIB 構成元素が熱処理後の焼成物 (Fig. 11 の Burned product basket で回収) にどれほど残存しているかは、リサイクルにおける各元素の回収率を論ずる上で先ず必要な情報である。この調査は、大掛かりな現場設備で行う必要があり従来の報告は無い。そこで本研究の第一段階として、使用済み小型 LIB パックをロータリーキルンで熱処理した際に、LIB の構成元素が設備（環境保全設備を含む）の各部にどれだけ分配されるかの確認を行った。この結果は、本研究の検討事項である「②ロータリーキルン内耐火物の侵食機構の解明」を論ずる上でも重要な情報となる。

研究は以下の手順で進めた。

- (1) 同種類の使用済み小型 LIB パックを大量に集める。
- (2) ロータリーキルンで熱処理を行う。
- (3) 設備各部に集積した生成物の質量を求め生成物の構成元素の分析を行う。
- (4) 設備各部における LIB 中構成元素の回収率を把握する。

### 1.2.2 LIB 熱処理炉内耐火物の侵食機構に関する研究（第4章）

使用済み小型 LIB パックをロータリーキルンで大量に熱処理した際に、キルン内耐火物が損傷する（厚みが薄くなる）という事象が発生している。耐火物が損傷すると耐火物を補修する必要があり、キルン操業を止めなければならないため設備稼働率が低下する。また耐火物の補修等によりリサイクルコストが嵩むことも問題として挙げられる。



以上より耐火物侵食の原因を追究し改善することは重要である。しかしながら、LIB の熱処理における耐火物侵食の従来報告は無いので、この点について研究を進める必要がある。

そこで、侵食が発生しているロータリーキルン内耐火物の分析、並びに操業中の耐火物温度の測定を行った。研究は以下の手順で進めた。

- (1) ロータリーキルンのメンテナンス時に、侵食したキルン内耐火物の一部を採取する。
- (2) 採取した耐火物の状態を観察し耐火物内の元素分布を分析により把握する。
- (3) 操業温度は  $800 \pm 20^\circ\text{C}$  にコントロールされているが、LIB の自己燃焼による局所的な温度上昇を知るために、操業中のロータリーキルン内の投入物温度を *in situ* で測定する。

得られた結果からロータリーキルン内の耐火物の侵食について考察した。その結果が本研究目的の③ロータリーキルン耐火物の侵食に寄与する低融点相の生成挙動（第 5 章）に繋がる。

### 1.2.3 LIB 熱処理における耐火物表面での融体生成に関する研究および高耐久性耐火物に対する考察（第 5 章）

ロータリーキルンを用いて使用済み小型 LIB パックを熱処理した際に炉内耐火物が損傷する（厚みが薄くなる）事象が発生し、1.2.2 項の研究でこの侵食は、LIB 中の Lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) 電解液の熱分解によって発生した  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiF}$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系耐火物と反応して、耐火物表面に低融点層が生成するためにおこると考えられた。そこで、本章では

- ①状態図を基にした  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系低融点化合物の生成機構の解明
  - ②熱処理炉の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系耐火物と  $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  との反応挙動の追求
- の二点を目的とした。

①に関して、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系<sup>[17]</sup> および  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系<sup>[18-20]</sup> 状態図は全組成にわたって報告されているものの、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[21, 22]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[23, 24]</sup>、 $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[25-28]</sup> および  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[29, 30]</sup> 状態図はごく限られた組成範囲について報告されているにすぎず、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図はまったく報告されていない。そこで、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を作成するための第一段階として、広い組成範囲について  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を実験的に作成した。

②に関して、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系化合物である  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の融点  $876^\circ\text{C}$ <sup>[20]</sup>、 $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の融点  $1206^\circ\text{C}$ <sup>[20]</sup>) による  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系ムライト耐火物、その構成成分である  $\text{SiO}_2$  単体および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単体の溶損挙動を検証し、耐火物の剥離原因について

考察した。また比較のために、耐アルカリ性に優れている塩基性耐火物である  $\text{MgO}$  についても  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  による溶損挙動を調べた。

#### 1.2.4 本研究の目的と研究項目のまとめ

以上、本研究の目的と研究項目をまとめると次のとおりである。

- 1) 熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の回収率および耐火物への浸透に関する研究
  - ①大量の使用済み小型 LIB パックをロータリーキルンで熱処理した際の LIB 構成元素の回収率の検証（耐火物侵食の情報を含む）
  - ②熱処理で得られた焼成物の鉱物相と組成の確認
  - ③焼成反応における酸素ポテンシャルの熱力学的考察
- 2) LIB 熱処理炉内耐火物の侵食機構に関する研究
  - ①損傷耐火物の表面および内部状態の検証
  - ②熱処理中のロータリーキルン内部温度の測定
  - ③耐火物侵食機構の考察
- 3) LIB 熱処理における耐火物表面での融体生成に関する研究および高耐久性耐火物に対する考察
  - ① $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$  系および  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  系低融点化合物の生成機構の解明
  - ②熱処理炉の  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系耐火物と  $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  との反応挙動
  - ③高耐久性耐火物に対する考察

#### 1.3 本論文の構成

本論文は、全 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的を述べた。

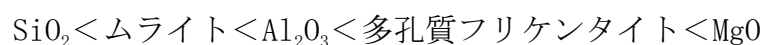
第 2 章は、使用済み LIB のリサイクル方法について、熱処理を施さない研究、熱処理を施す研究およびリサイクルフローの既往研究について概括するとともに、ロータリーキルンの熱処理の位置付けをまとめた。

第3章は、使用済み LIB パックをロータリーキルンで熱処理した際の物質フローであり、電池構成元素の Al、Li、Mn、Fe、Co、Ni、Cu は、ほとんどが焼成物中に存在することを見出した。また、Co、Ni、Cu は金属として、Mn は MnO として存在したことから、熱処理中の酸素ポテンシャルを熱力学的に推定した。

一方、電解液構成元素である F、P の多くは焼成物中に存在するが、排ガス処理設備のダストとして回収される量は他の元素よりも多く、約 30mass%以上になることが分った。さらに、Li、F、P は、耐火物に浸透しており、それぞれ、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  となって  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系耐火物を侵食すると考えられた。

第4章は、使用済み LIB パックをロータリーキルンで熱処理した際に、炉内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系耐火物が損傷（侵食）を受ける原因を解明するために、耐火物の各部について各種分析を行い、各化合物の生成反応について熱力学的考察を行った。その結果、耐火物損傷の原因は、LIB の電解質が熱分解することで発生する HF による侵食、および高温下で生成する低融点  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  (-LiF) 系融体の浸透に伴う耐火物の剥離であることが示唆された。

第5章は、LIB の電解質の熱分解の際に生成する  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系融体への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の溶解量を知るために、従来報告されていない  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を 1300℃ および 1400℃ について作成した。その結果、高  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度（低  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度）領域および低  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度（高  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度）領域で、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系融体に多量に溶解したが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解量は  $\text{SiO}_2$  溶解量より少なかった。種々の耐火物と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体との反応を調べた結果、耐火物としての優位性は、



であると判定され、耐火物長寿命化のためには、多孔質 MgO 耐火物が好適であると考えられた。

最後に第6章で全体を総括した。

## 第2章 使用済みリチウムイオン二次電池 (LIB)のリサイクルに関する既往研究

## 第2章 使用済み LIB のリサイクルに関する既往研究

### 2.1 緒言

第1章の序論で述べたように、リチウムイオン二次電池 (LIB) はニッケルカドミウム電池 (Ni-Cd 電池)、ニッケル水素電池 (Ni-MH 電池) に比べ、高エネルギー密度、高作動電圧でサイクル寿命が長く、軽量であるため、その需要が伸びてきている。また電気自動車の普及により一層の需要拡大が見込まれる。このような状況から、近い将来使用済み LIB が大量に発生することが予測される。これに対応するために安全性特に発火の観点から適切な処理を行うとともに、LIB に含まれる Co、Ni、Cu、Mn 等の有価資源の有効なリサイクル方法が求められている。

使用済み LIB のリサイクルに関する研究は、2000 年頃から多くの研究者によってなされている。それらの研究目的は、使用済み LIB からの有価金属の回収率を如何に上げるか、如何に不純物の少ない単元素を回収できるかが主である。これに対して、本研究は、第1章の研究目的にも述べたように、使用済み LIB パックをロータリーキルンで大量に熱処理した際に発生する耐火物侵食に着目し、その対策法を模索することに主眼を置いている。

使用済み LIB のリサイクルに関する従来研究では、前処理としての熱処理に関する研究は少なく、熱処理後の焼成物から有価金属を分離する方法がほとんどである。一方、使用済み LIB に熱処理を施すことなくリサイクルする方法も研究されている。

そこで、本章では使用済み LIB パックのリサイクル方法の前処理として、大量熱処理を行っているロータリーキルンの位置づけを明確にするとともに、耐火物の損傷に関する既往研究を調査した。

使用済み LIB のリサイクルに関する既往研究は、以下の3つにまとめられる。

- (1) 使用済み LIB に熱処理を施さないリサイクル技術に関する研究
- (2) 使用済み LIB に熱処理を施すリサイクル技術に関する研究
- (3) 使用済み LIB のリサイクル事業者のリサイクルフロー

### 2.2 使用済み LIB に熱処理を施さないリサイクル技術に関する既往研究

Bernardes ら<sup>[1]</sup>は、二次電池の需要の伸びとそれに対応するためのリサイクルの重要性を説き、Ni-Cd 電池、Ni-MH 電池、LIB のリサイクルの現状について報告している。この報告は Ni-Cd 電池、Ni-MH 電池、LIB のリサイクル法について述べられているが、Ni-Cd 電池と Ni-MH 電池のリサイクル方法に関する記述が主

である。

Mantuano ら<sup>[2]</sup>による二次電池のリサイクルフローをFig. 1に示す。Ni-Cd 電池、Ni-MH 電池、LIB を構成する主な金属種であるニッケル、銅、アルミニウム、カドミウム、リチウムおよびコバルトをそれぞれ分離するため、先ず電池スクラップからアルカリマンガン電池を除去してからバッテリーパックの樹脂を機械的に破壊・分離してバッテリー本体を取り出す。その後、バッテリー本体を解体して鉄ケース、セパレータ、極板に分離し、極板を硫酸で溶解した後、Cyanex272（ビス-2、4、4-トリメチルペンチル・ホスフィン酸）を用いた溶媒抽出により、金属種の分離を行っている。

このように、電池中の有価金属の回収率を上げるために、電池をそのまま解体して有価金属が含まれる正極板、負極板を価値が低い鉄ケース、セパレータ、電解液から分離して酸に溶解し、その後溶媒抽出法によって不純物の少ない各単元素として回収する方法が研究されている。しかし、この方法は、回収率を上げるには良いが、解体作業効率の面から多量の電池のリサイクルを行うには不向きであり、また LIB においては、電解液が有機溶媒であるため、電池を機械的に解体する際の発火に充分注意する必要がある。

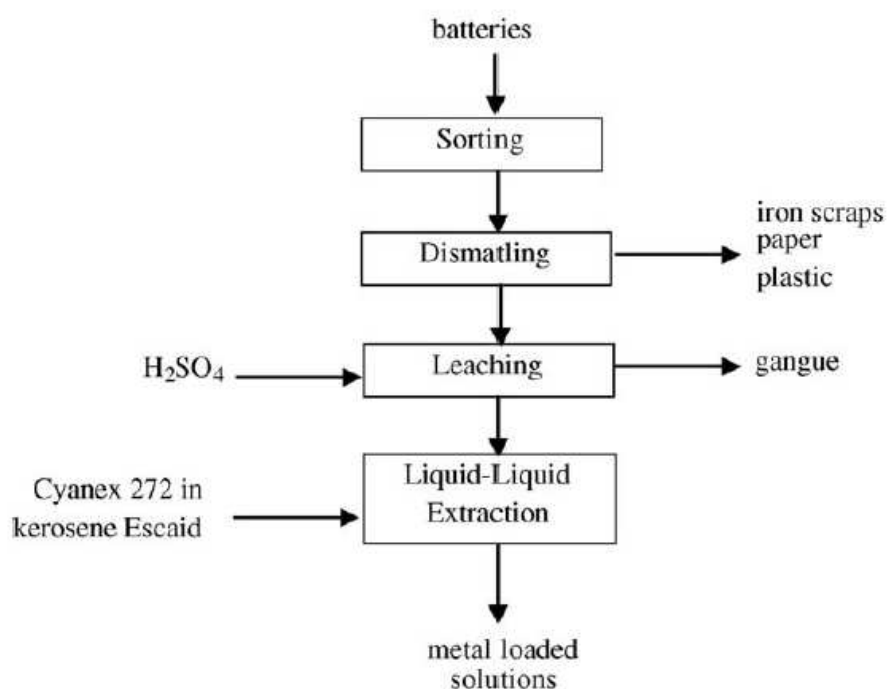


Fig. 1. Scheme of the hydrometallurgical route to treat Ni-Cd, Ni-MH and Li-ion batteries<sup>[2]</sup>.

LIB のリサイクルについては、Xu ら<sup>[3]</sup>、Ordoñez ら<sup>[4]</sup>が報告している。LIB の基本的なリサイクルフローを Fig. 2<sup>[3]</sup>に示す。Fig. 1 と同様、LIB のリサイクルにおいても二つのステップ、即ち機械的分離プロセスと溶液化する化学プロセスがとられている。先ず使用済み LIB の外装を取り除き、電池の管体を圧壊して篩い等により正極を他の材料から分離する。分離された正極は酸（硫酸）で溶解し、ろ過によって酸溶液と残留物を分離する。酸溶液は溶媒抽出法によってコバルトと他の金属に分離される。このフローにおいて機械的分離の際は安全性に充分注意する必要がある、Dorella ら<sup>[5]</sup>は、次の方法で安全性を確保している。LIB の樹脂ケースは、小さなナイフとネジ回しを用いて取り除く。その後、バッテリーの金属管体を取り外すために 4 分間液体窒素に浸す。その後、旋盤に固定し、金属管体を鋸とプライヤーを用いて取り外す。LIB 内部の電極群から正極と負極セパレータを分離する。全てのフローステップにおいて、安全のために、眼鏡、手袋とガスマスクを使用している。分離された電極は、酸の浸出プロセスに進む。このように、LIB を扱う際は安全に充分注意する必要があると論じている。

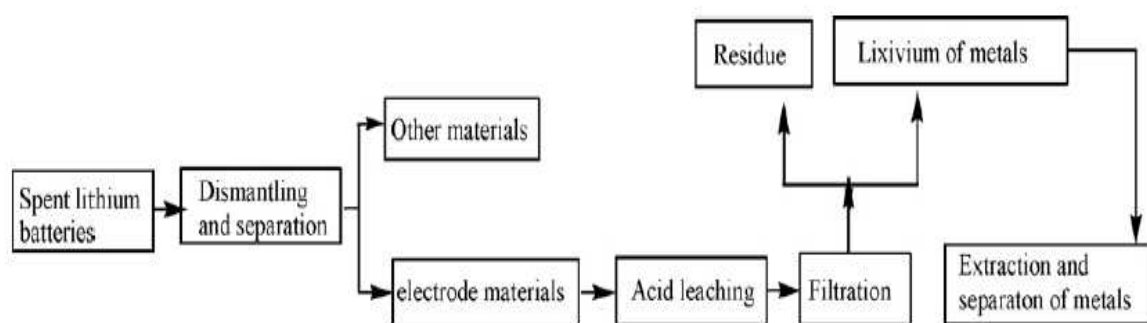


Fig. 2 Flow chart of hydrochemical recycling method of Li-ion batteries<sup>[3]</sup>.

Zhang ら<sup>[6]</sup>は、使用済み LIB を手解体して正極を取り出し、活物質を溶液化するために、酸（亜硫酸、塩酸ヒドロキシルアミンまたは塩酸）、温度、反応時間、固体/液体比を種々変化させて、Co と Li の分離と濃縮を研究した。Fig. 3 は、そのプロセスフローである。このプロセスは比較的単純で基本的に以下の手順で成り立っている。

- (a) 酸でリチウムイオン電池の正極材料を浸出する。
- (b) 溶媒抽出によって、Co と Li を分離する。
- (c) Co を硫酸コバルト  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として沈殿させる。
- (d) Li を炭酸リチウムとして沈殿させる。

酸としては、塩酸が最も適当な浸出液であることが判り、4M HCl 溶液、温度 80℃、

反応時間 1 時間で、Co と Li の 99%以上を浸出している。その後 0.9M の PC-88A(大八化学工業 (株) 製ホスホン酸エステル)を含む灯油溶液で溶媒抽出を行い、Co は、ほぼ 100%、Li は 80%の回収率を達成している。

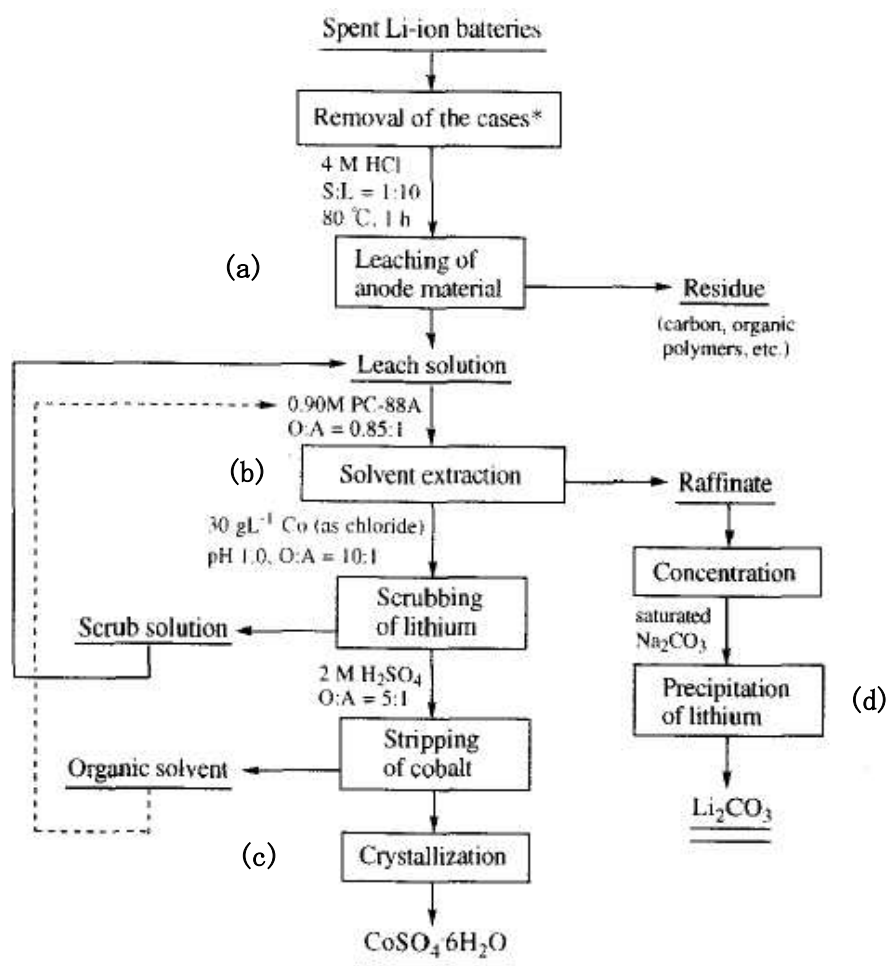


Fig. 3 Flow chart of hydrochemical method for the recovery of Co and Li from spent LIB: Dotted line indicates the reuse of organic solvent. \*The cases involve external plastic cases and internal metallic cases [6].

他にも使用済み LIB を解体し、正極板を粉碎後に活物質である  $\text{LiCoO}_2$  を酸溶解して Li および Co を溶液中に回収する研究がなされている<sup>[7-9]</sup>。

Shin ら<sup>[7]</sup>は、活物質の溶解に硫酸中に過酸化水素の 15vol.% を加えることで、Co と Li を 100%浸出させることが出来ると報告している。また、活物質である  $\text{LiCoO}_2$  を 900°C で 1 時間加熱処理を行った後、同様に酸溶液で浸出させると Li は、ほぼ 100%浸出できるが、Co は 50%程度しか浸出しない。これは、集電体の Al が酸化して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  となり活物質表面を覆うことによるためであり、熱処理する



ことは、活物質の酸溶解には好ましくないと述べている。

Li ら<sup>[8]</sup>は、正極、負極の芯材である Al 箔と Cu 箔を 100℃大気雰囲気下で N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に浸漬することにより芯材表面の活物質を剥ぎ取った。この剥ぎ取った活物質からカーボンとバインダー (ポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF)) を除去するために、700℃で 5 時間焼成し、得られた粉体を酸浸出している。酸浸出に使用した酸は、1.25M クエン酸に 1.0vol.%過酸化水素を添加したもので、100%の Li と 90%以上の Co を浸出できたと報告している。

Chen ら<sup>[9]</sup>は、使用済み LIB を解体して、得られた活物質中のアルミニウムを 5%NaOH で浸出することで、アルミニウムを選択的に除去している。その後、4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に 10%vol.%過酸化水素を添加した溶液で活物質を溶解している。浸出率は、Co95%、Li96%であった。この溶液を溶媒抽出することによって、Co と Li をシュウ酸塩として回収しており、その回収率は Co が 98%、Li が 97%であったと報告している。

一方、Kim ら<sup>[10]</sup>は、正極活物質を酸溶解せずに LiCoO<sub>2</sub> を回収する方法を検討している。分離された正極を、PTFE 容器を設置したステンレス製オートクレープ内で、5M LiOH 溶液中 200℃で 20 時間処理することによって、LiCoO<sub>2</sub>R-3m の菱面体結晶を得たと報告している。これは、熱水処理における溶解析出反応によって生成されたと推測している。得られた LiCoO<sub>2</sub> の電気化学的容量を測定したところ、144.0mA・h/g であった。

これまで述べた報告は、使用済み LIB パックを手解体して、正極、負極、セパレータ等に分離し、得られた正極を湿式精錬して有価金属を回収する研究であるが、Kim ら<sup>[11]</sup>は、使用済み LIB を手解体することなく、外装の樹脂を除去した後の電池セルを粉砕機で粉砕し、得られた粉を乾式選別で分離している。

Kim ら<sup>[11]</sup>が実験に使用した使用済み LIB は角型アルミケースに封入された Co 系 LIB である。電池の内部構造の写真を Fig. 4 に示す。正極は、Al 芯材に活物質である LiCoO<sub>2</sub> が塗布されたものであり、負極は、Cu 芯材にグラファイトが塗布されている。Fig. 5 に、処理プロセスのフローを示す。

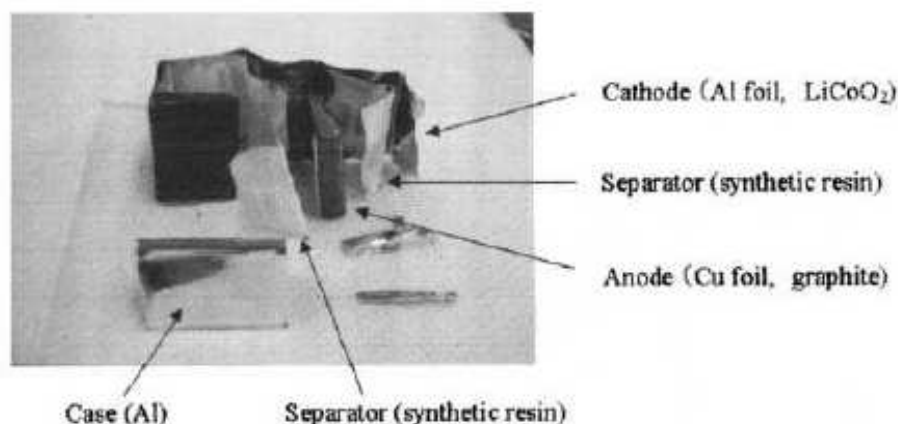


Fig. 4 Internal components of LIB used by Kim et al. <sup>[11]</sup>.

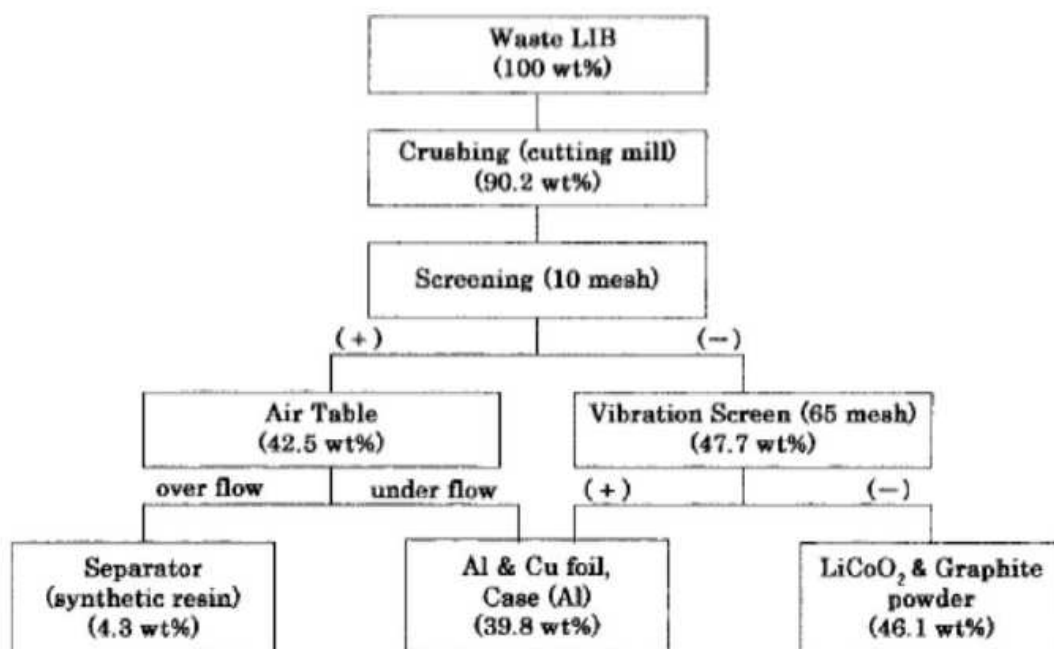


Fig. 5 Flow chart of crushing and separation processes of spent LIB <sup>[11]</sup>.

Fig. 4 の内部構造を有する使用済み LIB を、Al ケースごと縦型高速回転機を用いて 30 秒粉碎し 10mesh で篩い分けを行っている。篩い上物は、エアーテーブルでセパレータ（樹脂）と金属部（正極芯材の Al foil、負極芯材の Cu foil、ケースの Al）に分離される。篩い下物は、振動スクリーン（65mesh 網目）で金属部（Al 箔、Cu 箔、Al 金属ケース）と粉末（正極活物質の  $\text{LiCoO}_2$  と負極活物質のグラファイト）に分離される。粉末を  $500^\circ\text{C}$  で 2 時間熱処理した後、浮遊選鉱法で  $\text{LiCoO}_2$  粉末とグラファイト粉末に分別している。この方法により、 $\text{LiCoO}_2$  粉末とグラファイト粉末を 98%以上分離出来、93%以上の品位を有する

LiCoO<sub>2</sub> 粉末を 92%以上の回収率で回収できたと報告している。これを可能にしたのは、500℃の熱処理によって、正極活物質表面に付着しているバインダーが揮発除去され、正極活物質表面が疎水性から親水性に改質されたためと論じている。

Tobishima ら<sup>[12]</sup>は同様の実験を安全性に充分配慮して行っている。この方法は、電池セルから電池構成材を分離する手間を省き、電池を大量に処理できることを狙っている。また、商業化されている熱処理炉を用いたリサイクル方法<sup>[13]</sup>では、回収した Co の品位がやや低いことから、その品位を上げることも目的にしている。他方、使用済み LIB をシュレッダーで粉砕して篩い分けした後に、焼成プロセスで処理し、活物質を酸浸出することによって Co を回収する方法が研究されている<sup>[14]</sup>が、大規模な工程となるのでより簡単なプロセスを開発することも試みている。

Yamaji ら<sup>[15]</sup>は、浮遊選鉱法を更に発展させた使用済み LIB のリサイクル方法を検討している。実験に用いた使用済み LIB を Fig. 6 に示す。モバイル機器に使用される LIB は、当初は円筒型(外郭が鉄管)が主であったが、角型(外装がアルミ、或いはアルミラミネート)も使用されるようになってきた。

Fig. 6 左の円グラフは、円筒型スチールケース(右上の写真)の成分を表しており、正極活物質と芯材(LiCoO<sub>2</sub>と Al 箔)、負極活物質と芯材(カーボンと Cu 箔)、正極と負極を電氣的に分離するセパレータ(有機物)、外郭(鉄)、外郭を覆っているハロン(有機物)および電解液(有機物)から成っている。更に、市場で使用される LIB は、機器に挿入するためにパック状態になっている製品がほとんどであり、外装が樹脂ケースとなっている。このように使用済み LIB は、色々な化学物質で構成されている。彼らは、LIB 電池パックの前処理に熱処理を施すと外装樹脂が再利用できなくなると同時に、焼成物からのリサイクルに対して多様な課題が生じると論じている。

これを克服するために外装樹脂を剥いで電池本体を取り出し、更に手解体で電池群を摘出し正極、負極を分離して湿式精錬で有価金属をリサイクルする研究<sup>[15]</sup>もなされたが、これらの方法では安全性を充分確保する必要がある上に手解体プロセスに手間が掛かり大量に処理するには不向きと考え Fig. 7 に示すプロセスを提案した。

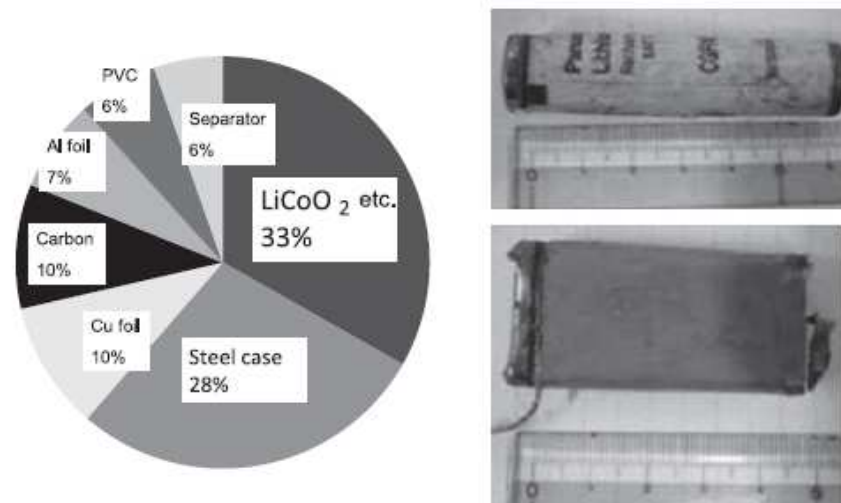


Fig. 6 Constituent materials of LIB used by Yajima et al. and photographs of two types (cylindrical and rectangular) of LIB <sup>[15]</sup>.

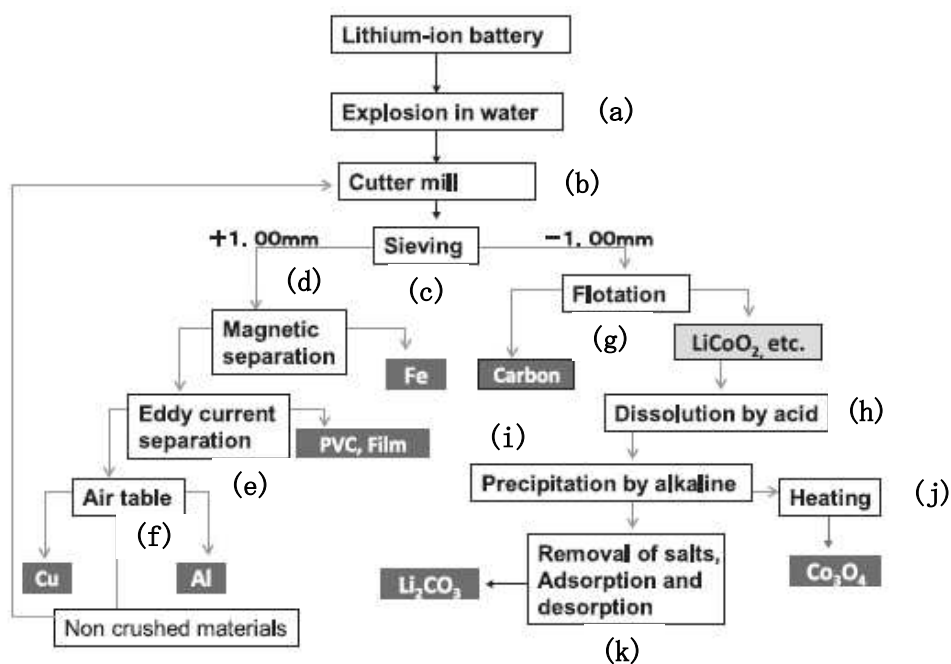


Fig. 7 Flow chart for recovering the constituent materials of LIB suggested by Yamaji et al. <sup>[15]</sup>.

Fig. 7 のプロセスでは、先ず使用済み LIB パッケージ（樹脂外装込み）を水中で破壊している（Fig. 7(a)）。

この際、水中に  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを存在させておき、LIB の電解質である  $\text{LiPF}_6$  と  $\text{H}_2\text{O}$

との反応で発生する HF を  $\text{CaF}_2$  として沈殿させている。

次に水中破壊した物をカッターミルで粉砕し (Fig. 7(b))、1 mm の篩いで選別を行う (Fig. 7(c))。篩い上の物は、磁力選別で電池外郭由来の鉄を分離している (Fig. 7(d))。残った物は、渦電流選別機 (Fig. 7(e)) にて、導電性を有する Al、Cu と非導電材料である PVC および有機物に分別している。Al と Cu はエアークレープ (Fig. 7(f)) で分離している。

一方、1mm 篩い下物は、浮遊選鉱法 (Fig. 7(g)) で  $\text{LiCoO}_2$  粉末とグラファイト粉末に分離している。分離された  $\text{LiCoO}_2$  粉末は硫酸で溶解した (Fig. 7(h)) 後、NaOH 溶液 pH 9 で中和沈殿して (Fig. 7(i))、 $\text{Co(OH)}_2$  を得ている。その後、 $\text{Co(OH)}_2$  を  $500^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱して (Fig. 7(j))、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  としている。中和による沈殿物を除去した溶液中には Li イオンが存在しており、これを  $\text{MnO}_2$  に吸着させた (Fig. 7(k)) 後に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  として回収している。

Bertuol ら<sup>[16]</sup>は、使用済み LIB に存在する異なる材料（ポリマー、金属、活物質電極材料）の分離を、単純で安価な方法である噴流分離機を用いて行っている。その噴流分離機を Fig. 8、操業フローを Fig. 9 に示す。噴流分離機に通す前に、先ず使用済み LIB をハンマーミル Fig. 9(a) にて粉砕し、細かい電極活物質を分離している。残った物を水洗した後、噴流分離機に投入し、各種材料に分離する。各操作における物質収支も Fig. 9 に与える。

使用済み LIB の投入量 100% に対して、ハンマーミル Fig. 9(a) で粉砕した時点で、回収ロス重量 Fig. 9(b) は 12.6%、LIB 中の有機溶媒の揮発は 2.6% となった。ハンマーミルで粉砕し分級した細かな粉（活物質）を取り除いた残りの物を噴流分離機 Fig. 9(c) によって分離する。回収されたものの重量%は、次のとおりである。

活物質粉 ( $\text{LiCoO}_2$ 、カーボン) 42.7%、電極芯材 (Al、Cu) 17.2%、電池ケース (Al) 15.8%、ポリマー（セパレータ等）6.1%、再加工可能な混合物 2.3%。

電極活物質は、ハンマーミル粉砕後の篩い分け Fig. 9(d) によって、概ね分離できており、噴流分離機 Fig. 9(c) は、比較的大きな粒子の分離に有効であることを示していると思われる。ハンマーミル粉砕時は、LIB 中の有機溶媒が存在しているので、安全には充分留意することが必要である。

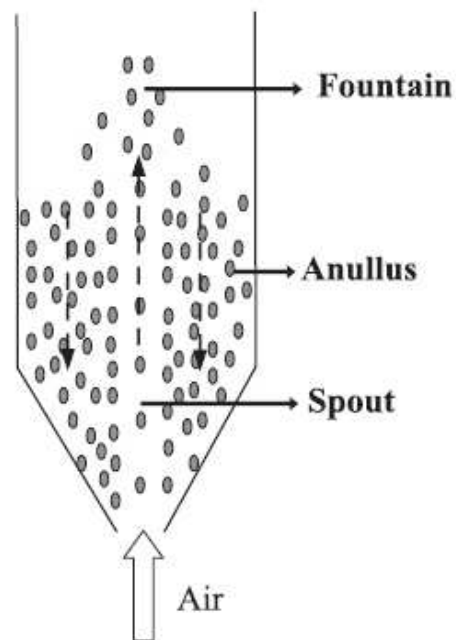


Fig. 8 Conceptual diagram of a conventional spouted bed operation <sup>[16]</sup>.

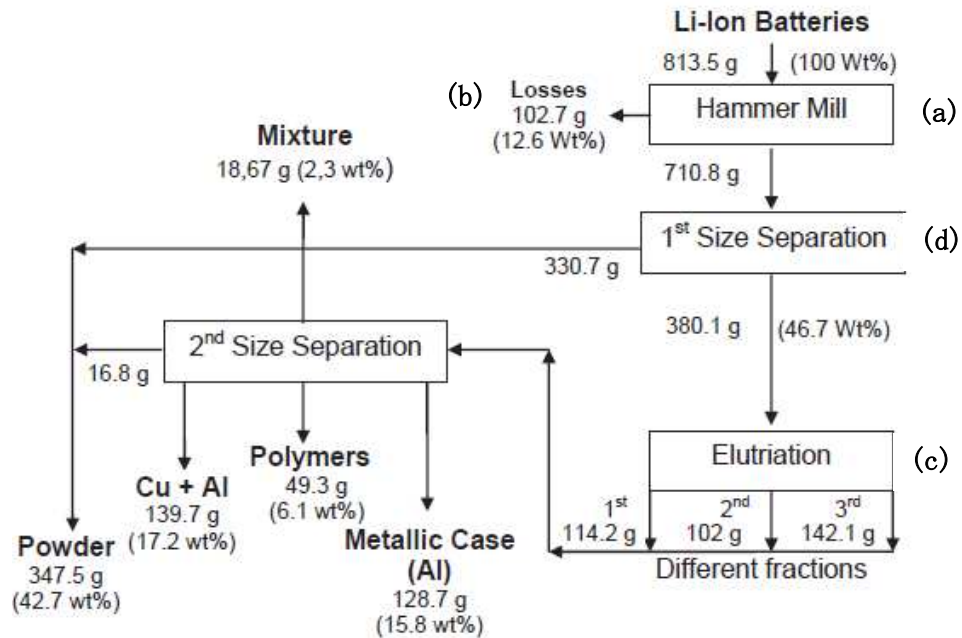


Fig. 9 Mass balance of LIB constituents in mechanical separation process <sup>[16]</sup>.

最近の LIB のリサイクルプロセスで湿式法に関するものは、Li、Co の回収率向上、MnO の回収に関する報告がある<sup>[41-43]</sup>。また、熱処理することなく粉砕する自動化粉砕システムの提案がある<sup>[44]</sup>。

Wang ら<sup>[41]</sup>は、10%NaOH 溶液の触媒作用で  $\text{LiCoO}_2$  から Li を 93%浸出できることを報告している。J. Lin ら<sup>[42]</sup>は、393K の硫酸によって Li、Co の回収率は 99.3%、98.7%であり、99.89%と 99.95%の純度の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  としてリサイクルできたと報告している。

使用済み LIB パックに熱処理を施さないリサイクル技術に関する既往研究は、以下の様に総括される。

リサイクルの研究対象になっている LIB パックは、民生用（モバイル機器、電動工具、電動自転車等）の小型二次電池が主である。第 1 章でも述べたように、これらの LIB は乾電池の様に電池単体で使われるのではなく、使用機器に装着できるようにパック化（外装が樹脂ケース）されている。また、既往研究で対象とされた LIB の正極活物質は  $\text{LiCoO}_2$  が主であった。

使用済み LIB パックから LIB 中の成分をリサイクルするには、外装の樹脂ケースを除去することが必要になるが、既往研究の多くは、この樹脂ケースを手解体して剥ぎ取っている。

パックから解体して得られた LIB セルは、電池内部の正極、負極、セパレータ等を分離するため更に手解体されている。その後、湿式精錬技術（酸溶解、固体分離、溶媒抽出等）を用いて、単元素の回収を行っている。

一方、得られた電池群を乾式粉砕し、機械的分離（篩い、噴流分離、磁力選別、渦電流選別、浮遊選鉱法等）を行ってから、分離物に応じた酸浸出がなされている。粉砕粉を事前に機械的分離する目的は、溶媒抽出する際にターゲットとなる元素以外の成分を出来る限り少なくし、抽出効率を上げ牽いては各元素の回収率を上げることにある。

使用済み LIB パックに熱処理を施さないリサイクル技術は、LIB 中の有価元素（Li、Co、Ni 等）の回収率に優れている一方、大量に処理する場合の課題は、以下の 3 点である。

- （1）外装樹脂ケースを如何に安全に分離するか。
- （2）電池の外郭の金属ケースを如何に安全に剥ぎ取るか。
- （3）正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  以外に Co、Ni、Mn を含む 3 元系活物質が使われている場合、これらの元素を湿式精錬技術で如何に効率良く回収するか。

### 2.3 LIBに熱処理を施すリサイクル技術に関する既往研究

使用済み LIB パックのリサイクルでは、LIB 中の有機電解液を安全に除去するために、LIB を解体せずに加熱処理が施される場合がある。その後、加熱処理物を粉砕して LIB の構成物（正極活物質、負極活物質、負極芯材、管体等）に分離する。分離には篩い処理を用い、篩い上（管体、負極芯材の Cu シート等）と篩い下（正極活物質の熱処理粉、負極活物質のカーボン、アルミ溶融物粉等）に分けられる。

篩い下の粉は、磁力選別や湿式磁力選別によって、磁性体（Co、CoO、Ni、NiO）と非磁性体（Al、LiAlO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C 等）に分別される。さらに、篩い下磁性体から、湿式プロセスによって単元素を回収する研究がなされている。

Lee ら<sup>[14]</sup>は、Fig. 10 に示すフローにて、LiCoO<sub>2</sub>の使用済み LIB からリサイクルを行っている。彼らの熱処理条件は以下の通りである。

- (a) 100-500℃で 30 分間の第一熱処理
- (b) 5-20mm の粒径に高速粉砕
- (c) 300-500℃で 1 時間の第二熱処理
- (d) 振動篩い分け
- (e) 700-900℃での焼成

700-900℃の焼成 Fig. 10(e) で得られた粉末の X 線回折結果を Fig. 11 に示す。この粉末を酸（1 M 硝酸に過酸化水素 1.7Vol. % 添加）で溶解 Fig. 10(f) することで、Li および Co 浸出率が 95% の溶液を得ることが出来たと報告している。

その後、クエン酸溶液を用いて、LiCoO<sub>2</sub> を沈殿させた後沈殿物を 950℃、24 時間焼成して LiCoO<sub>2</sub> 活物質を得ている。その電気容量は、充電電気量 165mAh、放電電気量 154mAh であり、工業的に使用されている LiCoO<sub>2</sub> 活物質の電気容量の 90% となった。

このように使用済み LIB を熱処理を施し粉砕分級後に更なる熱処理、湿式精錬技術で活物質のリユースを図っている。このプロセスは比較的大掛かりな設備が必要となる。



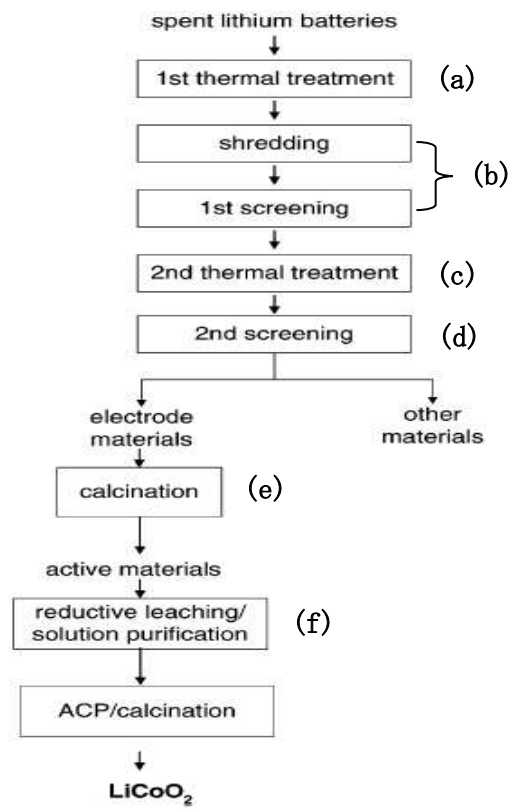


Fig. 10 Flow chart of proposed process for recycling spent LIB <sup>[14]</sup>.

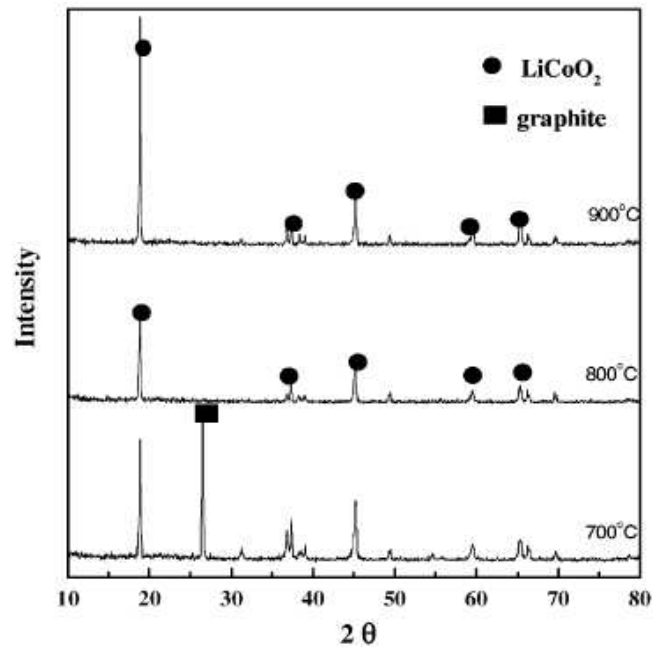


Fig. 11 XRD patterns for calcined cathode active materials <sup>[14]</sup>.

Bahgat ら<sup>[17]</sup>は、使用済みモバイル携帯電話用 LIB パックの外装樹脂を注意深く剥ぎ取り、電池の管体（スチール）を取り除いた後、正極と負極に分離した。分離された正極は、バインダーや有機物を分解させるために比較的低い温度（150-500℃）で焼成して、Al シートと正極活物質とカーボン粉に分離する。得られた混合粉に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を混ぜ 900~1100℃で焼成して微結晶 Li/Co フェライト複合物を得ることが出来た。これは永久磁石の材料として利用される可能性がある」と述べている。

Sun ら<sup>[18]</sup>は、真空加熱法を用いて、正極の芯材と活物質を分離している。まず、使用済み LIB の外装と電池ケースを注意深く解体し、正極、負極、セパレータ等に分離している。その後真空加熱処理と酸浸出法によりコバルトとリチウムの 99%以上が回収できることを報告している。彼らの研究において、真空の圧力は 1.0kPa 未満に保ち、-10℃から 600℃まで 10℃/min で昇温した後に 600℃で 30 分保持している。これは芯材のアルミを溶かさず金属として回収するとともに活物質と分離するのが狙いである。正極を真空加熱で分離した Al 芯材と活物質を Fig. 12 に示す。分離された活物質は、X 線回折より  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{CoO}$  の混合物であった。

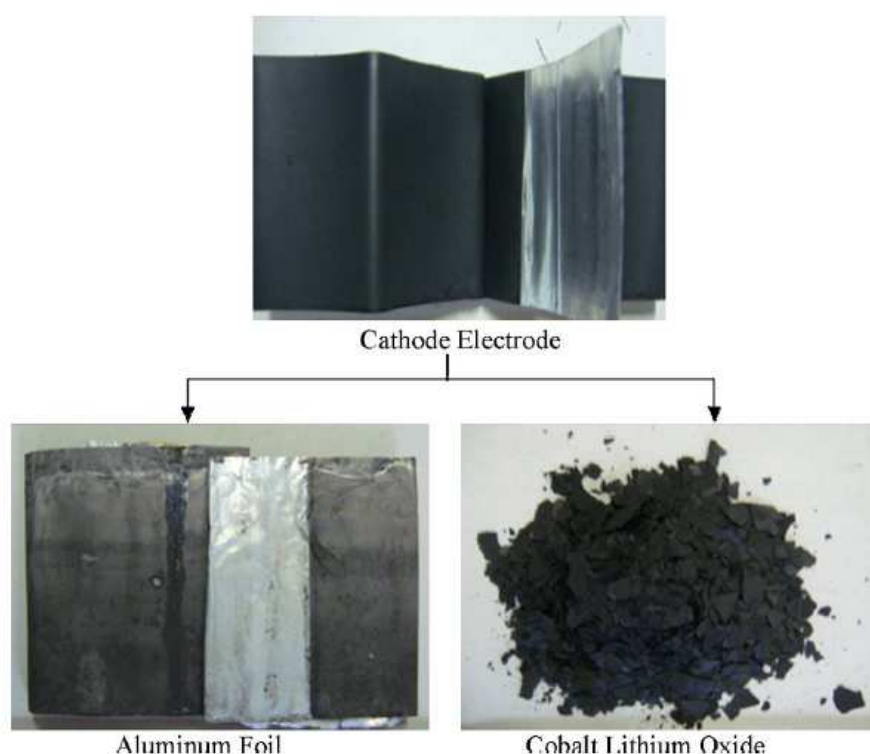


Fig. 12 Illustrations of the cathode electrode after vacuum pyrolysis<sup>[18]</sup>.

得られた活物質を、過酸化水素を添加した 2M 硫酸を用いて 80℃で浸出することにより、99%以上の Co、Li を溶液中に回収することが出来たと報告している。

Furushima ら<sup>[19]</sup>は、LIB に使用されている正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  は、一部の Li が欠損した状態となっており、この熱安定について熱力学的考察および加熱時の酸素測定の結果から、この活物質は準安定状態にあると報告している。

使用済み LIB パックを丸ごと約 500℃で真空焼成し、得られた焼成物から LIB 構成元素のリサイクルを行う研究がなされている<sup>[20-24]</sup>。

大村ら<sup>[20]</sup>によって提案されているリサイクルプロセスを Fig. 13 に示す。

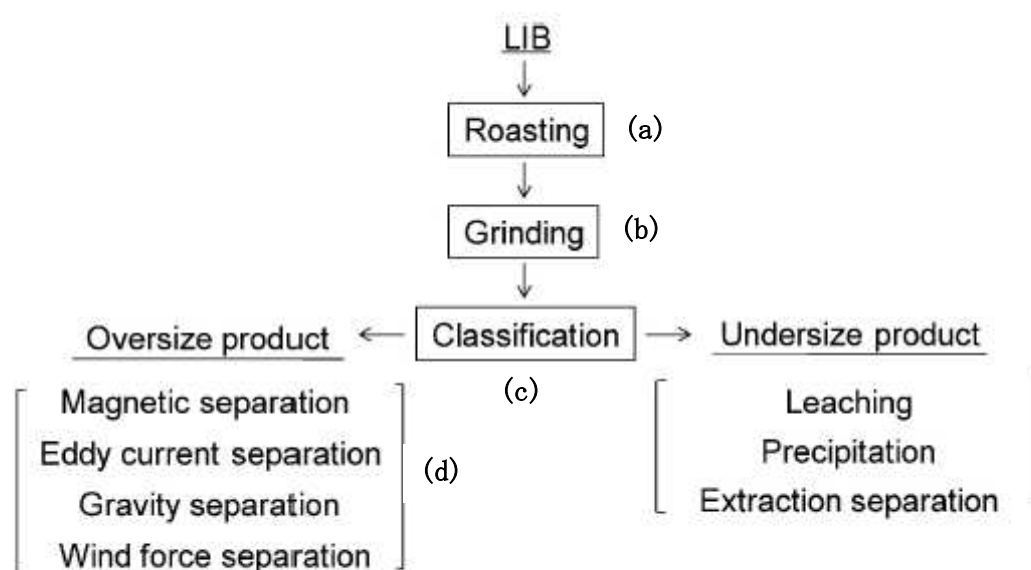


Fig. 13 Separation process for spent lithium ion battery<sup>[20]</sup>.

使用済み LIB を約 500℃で真空焼成 Fig. 13(a) して電池に含まれる溶媒を揮発、燃焼させ、セパレータを炭化させる。焼成処理を行った LIB を粉砕 Fig. 13(b) し、425  $\mu\text{m}$  の篩い目 Fig. 13(c) で篩い、篩い上物と篩い下物に分ける。篩い上物は Cu 箔、Al 箔や外装であるステンレスケースが主なものである。これを風力選別法、磁力選別法、うず電流選別法、比重選別法などの乾式処理 Fig. 13(d) によって分離回収し再資源化する。一方、篩い下物は、正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  と負極活物質であるグラファイトなどの粉末である。この篩い下粉末中の金属成分を酸によって溶解し、沈殿分離法や溶媒抽出法などの湿式処理によって金属成分ごとに分離して回収することを提案している。

古屋仲ら<sup>[21]</sup>は Fig. 13 の破碎(b)と篩い法(c)について詳しく研究している。検討した破碎法は、一軸カッターミル、ハンマークラッシャー、二軸せん断破碎、高速ハンマーミルである。一軸カッターミル粉碎では、正極芯材のアルミ箔と

活物質の  $\text{LiCoO}_2$  との分離が充分でなく、電池管体と電極芯箔 (Cu、Al) との粒度差が小さいため分離が不十分であることから、LIB の選択破碎には不向きと考えている。ハンマークラッシャー破碎は、電極活物質と管体金属と電極芯材金属箔との選択破碎特性に優れており、LIB 粉碎には適しているが、課題は粒度差が小さい管体金属と Cu 箔金属の選択破碎性にあると述べている。

二軸せん断破碎および高速ハンマーミルでは、正極芯材のアルミ箔から正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  の分離がハンマークラッシャー破碎よりも劣っている。しかし、管体金属 (Fe) と Cu 箔との分離は良好である。課題は、正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  に混入するアルミ粉を如何に分離するかであると述べている。

蓬萊ら<sup>[24]</sup>らは、使用済み LIB (パソコン用鉄管体) を約  $500^\circ\text{C}$  で真空加熱処理した後、二軸せん断ミルと高速ハンマーミルを併用して、各 LIB 構成物を分離する研究を行っている。

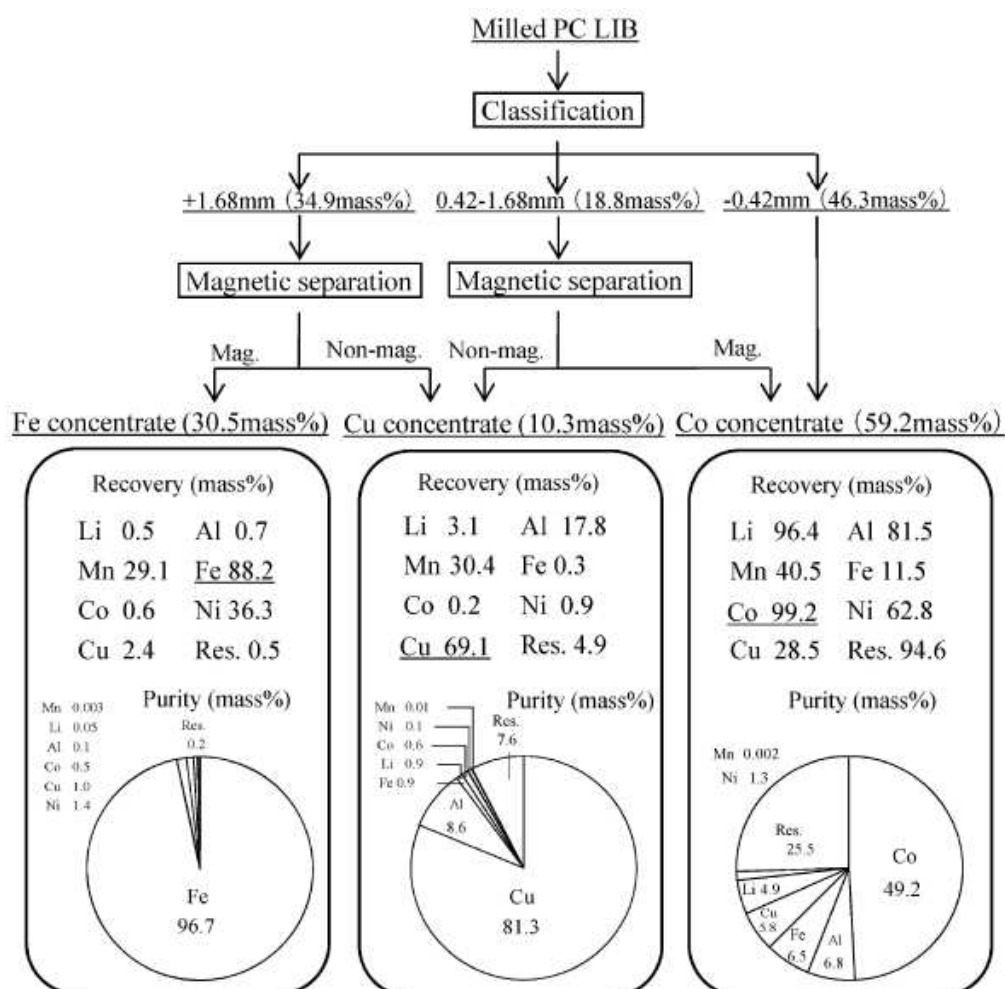


Fig. 14 Separation process and recovery of Fe, Cu and Co from milled PC LIB <sup>[24]</sup>.

Fig. 14 は、PC 用 LIB を真空加熱処理した電池を二軸せん断ミルと高速ハンマーミルを併用して粉砕し、粉砕物からの主要金属の分離を行った結果である。篩い分離により、1.68mm 以上、1.68～0.42mm、0.42mm 以下の 3 粒度区分に分級後に、1.68mm 以上の粒子群の磁着物を Fe 濃縮物、1.68mm 以上と 1.68～0.42mm の両粒子群の非磁着物を Cu 濃縮物、1.68～0.42mm の粒子群の磁着物と 0.42mm 以下の粒子群を Co 濃縮物として回収している。Fe 濃縮物中の Fe 回収率は 88.2%、品位は 96.7% となる。Cu 濃縮物中の Cu 回収率は 69.1%、品位は 81.3% である。Co の濃縮物中の Co と Li 回収率はそれぞれ 99.2%、96.4% と報告している。この後の湿式精錬処理で単元素を分離・回収するための前処理としては、この品位は十分な値であると報告している。このように、二軸せん断ミルと高速ハンマーミルを併用した粉砕・破碎方法を適用すると、Fe と Cu と Ni の金属材料を粗粒子として残し、正極活物質剤と負極活物質を微粒子として分けることが可能となっている。

Maschler ら<sup>[25]</sup>によって、真空加熱の温度を最高 250℃に制限して使用済み LIB 中の有機溶媒を 80%回収した後、LIB を破碎・分級し微粒子の正極活物質から高温冶金により Co 合金を、湿式プロセスにより炭酸リチウムを得る研究がなされている。

真空加熱の代わりに、希ガス (Ar) 中で熱処理する研究は Wang ら<sup>[26, 27]</sup>によってなされている。LIB 中の有機溶媒が爆発しないように、アルゴン不活性雰囲気中で 500℃、2 時間加熱し得られた焼成物を破碎、粉砕、分級して活物質とカーボンの混合粉体を得ている。その粉体のコバルトとリチウム濃度は、それぞれ 32-35wt%、3-5wt% であったと報告している。

Ishii ら<sup>[28]</sup>は、アルゴン中でアルミが溶解するまで昇温し、その後に粉砕分級、磁力選別を行って Ni、Co、Li、Al を回収する研究を行っている。そのリサイクルフローを Fig. 15 に示す。アルゴン中 900℃で加熱した後、破碎粉砕して 0.5mm の篩いで篩い上物と篩い下物に分級し、篩い下物を磁力選別機で磁性体と非磁性体に分別している。篩い下物の成分分析より、篩い下物中の各元素の回収率は、Li87.6%、Mn91.6%、Ni90.2%、Co92.7%、Al46.5%、C89.2%であったが、篩い下物を湿式磁力選別した際の磁性体物中の各元素の回収率は、Li23.2%、Mn27.3%、Ni81.8%、Co74.6%、Al13.9%、C12.7%であったことから、Ni、Co が非磁性体中にも多く含まれたことになり選別能は高くない。

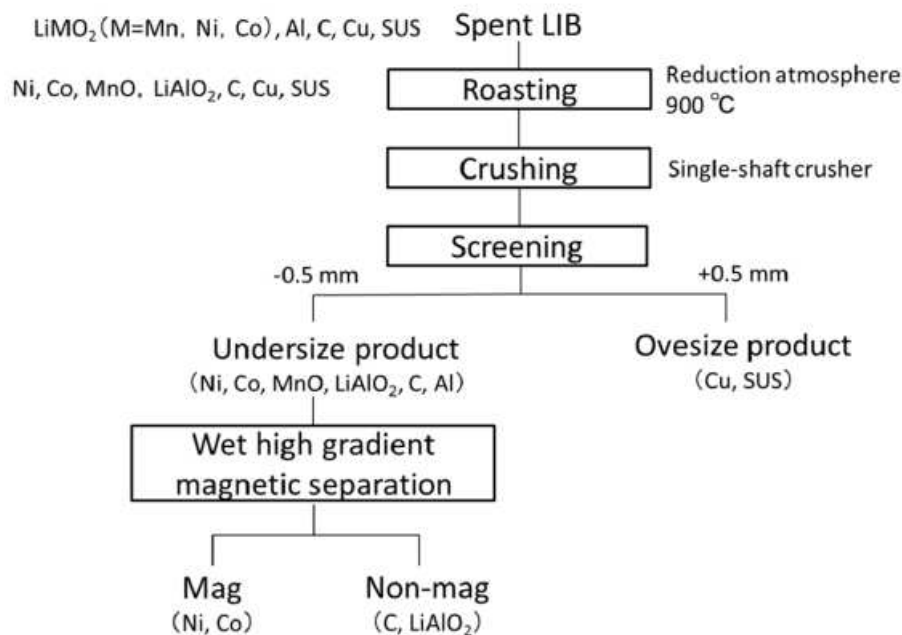


Fig. 15 Proposed recycling flow to treat spent LIBs<sup>[28]</sup>.

堀内ら<sup>[29]</sup>は、使用済み LIB のリサイクルでは前処理が非常に重要であることに着目し Ishii ら<sup>[27]</sup>の実験を更に進めた。サンプルは、①使用済み LIB 管体ごと、②使用済み LIB を手解体した正極、③正極に Al または C を添加、の三種類を用いた。これらを 600℃40min アルゴン中で加熱した。得られた物質の XRD 結果を Fig. 16 に示す。①使用済み LIB 管体ごと熱処理したサンプルは、③正極に C を添加したサンプルより、磁性体である金属 Co のピークが上昇していた。その原因を明らかにするため、③正極に C を添加したサンプルの昇温時に発生したガスの分析を行っている。結果を Fig. 17 に示す。CO<sub>2</sub>以外に CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の還元性気体が発生することが確認された。彼らは使用済み LIB のリサイクルにおいて前処理として熱処理をする場合、後工程の粉碎、分級、磁力選別等では、特に磁力選別が有利であると論じている。

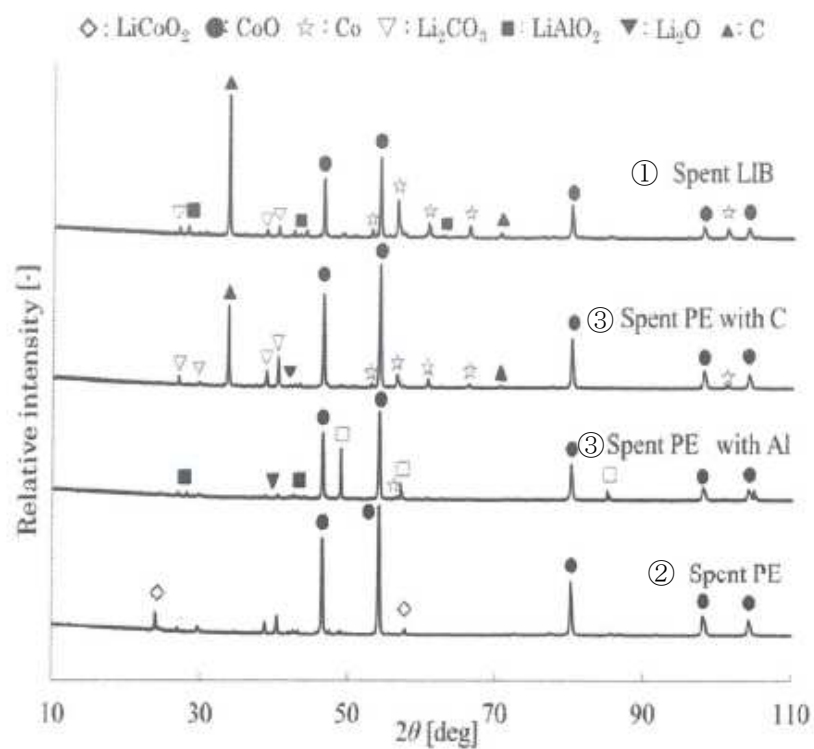


Fig. 16 XRD patterns of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  with Al or C, and actual sample after heating <sup>[29]</sup>.

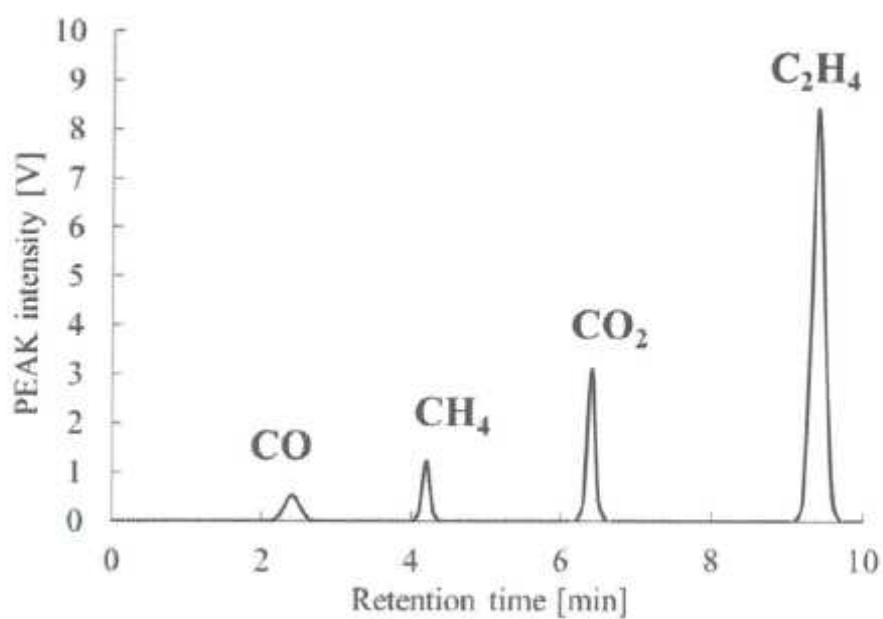


Fig. 17 Detected spectrum of gas by heating of spent PE with C <sup>[29]</sup>.



Hu ら<sup>[30]</sup>は、使用済み三元系 LIB から正極板を取り出して粉砕した粉を熱処理することで、結晶がどのように変化するかを調べている。

アルゴン中で、正極粉砕粉に亜炭を 25.2wt% 添加し、500℃、650℃、900℃ で 3 hr 加熱した粉末の X 線回折結果を Fig. 18 に示す。

Fig. 18(a) は、加熱前の出発物質で、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  と  $\text{LiCoO}_2$  の混合物である。

500℃で加熱する Fig. 18(b) は、初期の X 線回折ピークが消失し Co、Ni、Mn の酸化物のピークが発現している。650℃で加熱する Fig. 18(c) は、Co、Ni、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と MnO の明らかな回折ピークが現れている。

後工程の酸浸出における各元素の浸出率は、この 650℃加熱がもっとも良好であった。900℃ Fig. 18(d) まで加熱すると、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のピークが消失し、代わりに  $\text{LiAlO}_2$  の回折ピークが現れており、Li の酸浸出率の低下原因であるとしている。

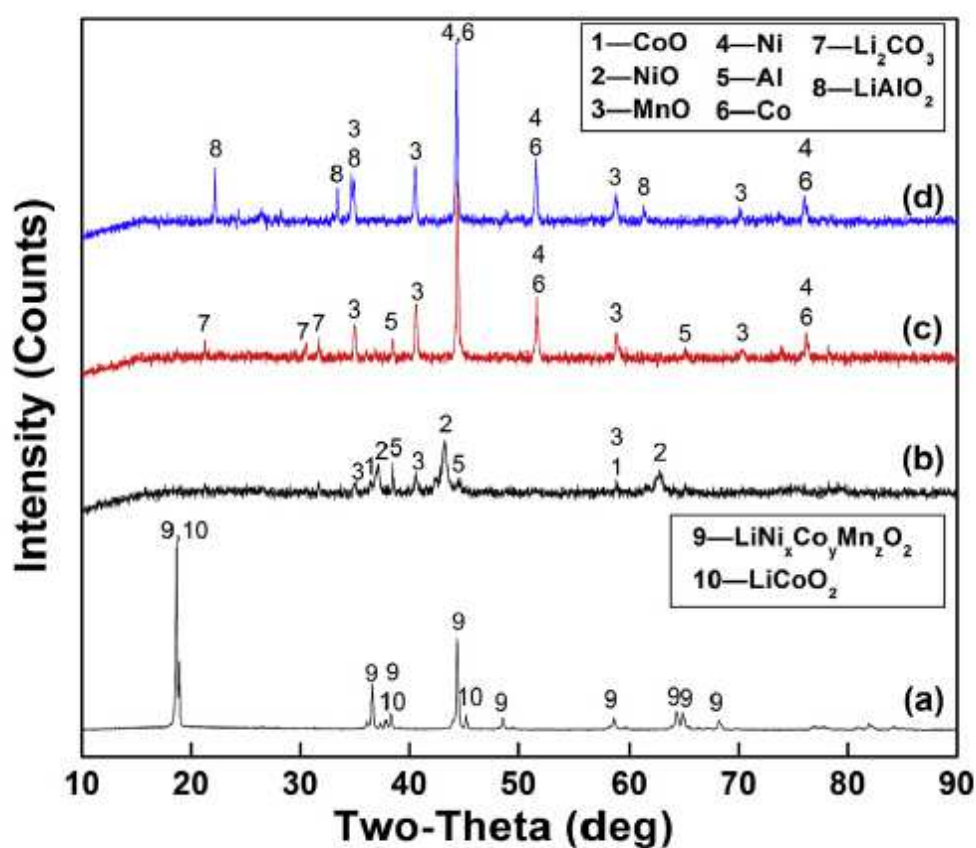


Fig. 18 XRD patterns of the cathode materials (a) and roasted products at 500℃(b), 650℃(c), 900℃(d) (roasting conditions: carbon dosage = 25.2%, roasting time = 3 h)<sup>[30]</sup>.



最近の LIB の熱処理法によるリサイクル研究について、Nie ら<sup>[45]</sup>は、使用済み LIB (Mn 系) の正極活物質  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を  $800^\circ\text{C}$  10Hr 加熱した物質が、ナトリウムイオン電池の正極活物質として利用できることを報告している。また Junjie ら<sup>[46]</sup>は、湿式処理での Li の回収率を上げるために、使用済み LIB の正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  を  $700^\circ\text{C}$  で 10% $\text{SO}_2$  1% と 0.89%Ar ガス雰囲気下で焼成することで 99.5% の Li が回収できることを報告している。

使用済み LIB に熱処理を施すリサイクル技術に関する既往研究は、以下の様に総括される。

本項の最初に述べたように、使用済み LIB のリサイクルフローでは、LIB 中の有機電解液を安全に除去するために、加熱処理が施される。その後、加熱処理物を粉砕して LIB の構成物（正極活物質、負極活物質、負極芯材、管体等）に分離し、篩い処理にて篩い上（管体、負極芯材の Cu シート等）と篩い下（正極活物質の熱処理粉、負極活物質のカーボン、アルミ溶融物粉等）に分離される。篩い下の粉は、磁力選別や湿式磁力選別によって、Co、CoO、Ni、NiO の磁性体と非磁性体である Al、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、C 等に分別される。さらに、篩い下磁性粉から湿式プロセスにより単元素を回収する研究がなされている。

加熱処理の条件は、真空中あるいは希ガス (Ar、 $\text{N}_2$ ) 中での研究が多く、加熱温度は  $550^\circ\text{C}$  までの研究が多い。加熱は使用済み LIB パックの樹脂並びに LIB 中の有機溶媒を除去するために行われている。また、 $550^\circ\text{C}$  以下の熱処理条件は、LIB 管体の Al と正極芯材の Al 箔を溶解すること無く処理するためである。これによって、後工程の粉砕、篩い選別で Cu 箔、Al 箔、Fe 管体、Al 管体を正極活物質、負極活物質、電解質から分離しやすくなる。

一方、 $550^\circ\text{C}$  以上の熱処理を施すと正極活物質が Ni、Co、MnO に変化して、後工程での磁力選別の効果が発揮しやすくなるという報告がある。しかし、単元素回収する際の酸浸出がし辛くなるようである。

熱処理を施すリサイクル技術は、熱処理を施さないリサイクル技術に比べて、元素の回収率の面では劣るが、安全に大量に処理する上で有効である。

しかし、大量に使用済み LIB パックを熱処理する場合の LIB 構成元素のロスや熱処理に際して耐火物が劣化するという報告は無い。

一方、熱処理を施さないリサイクルでも大量かつ安全に処理する研究がなされており、熱処理が一概に必要なかどうかは、今後の研究開発によって明らかにされるであろう。

## 2.4 使用済み LIB のリサイクル事業者のリサイクルフロー

小型の使用済み LIB のリサイクル事業者が検討あるいは実施しているリサイクルフローについて述べる。

2001 年に苫小牧ケミカルが発表しているリサイクルフローは、Fig. 19 である。

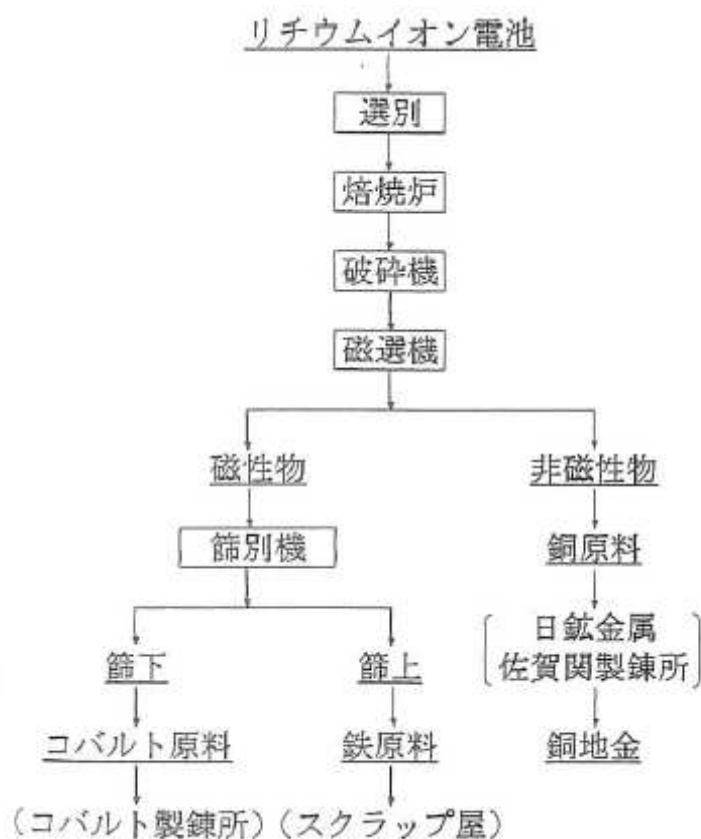


Fig. 19 Flow sheet of process for recycling spent LIBs by JX Nippon Tomakomai Chemical Co.,Ltd <sup>[13]</sup>.

小型のロータリーキルンを用いて特定な操業条件化で焼成し、破碎、磁力選別、篩い選別を行って有価金属の Co、Cu、Fe に分離することにより Table 1 の品位の物を取り出している。

Table 1 Chemical composition (mass%) of recovery materials by the process of Tomakomai Chemical Co.,Ltd<sup>[13]</sup>.

成 分	コバルト	銅	鉄	アルミ
コバルト原料	55.5	0.8	1.5	1.1
銅 原 料	2.6	34.0	1.1	24.5
鉄 原 料	4.2	1.2	82.3	0.7

日野<sup>[31]</sup>は、LIB リサイクル事業者のリサイクルフローをまとめている。Fig. 20 に UMICORE 社、Fig. 21 に TOXCO 社のリサイクルフローを示す。UMICORE 社は、使用済み LIB を還元炉で溶解し、コバルトなどの有価金属をメタルに濃縮している。メタルは粉碎した後、酸によって溶解し湿式精錬でレアメタルを回収している。本プロセスで回収可能な金属はニッケルおよびコバルトで、マンガンとリチウムは熔融時にスラグに移行するため回収できない。TOXCO 社のプロセスでは、使用済み LIB を安全のため液体窒素によって冷凍して破碎する方法に特徴がある。破碎された廃電池を酸で溶解した後、ソーダ灰により炭酸リチウムを生成させ、分離・回収している。このプロセスは冷凍破碎などの特殊な破碎プロセスを採用していることから、コストの面では課題が残るが、破碎技術としては非常に興味深いと、日野は述べている。

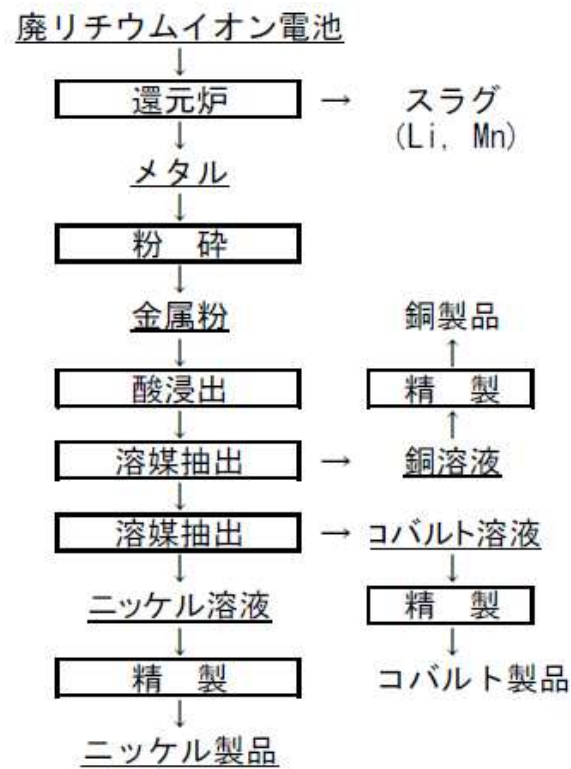


Fig. 20 Flow sheet of process for recycling spent LIBs by Umicore Co.,Ltd<sup>[31]</sup>.

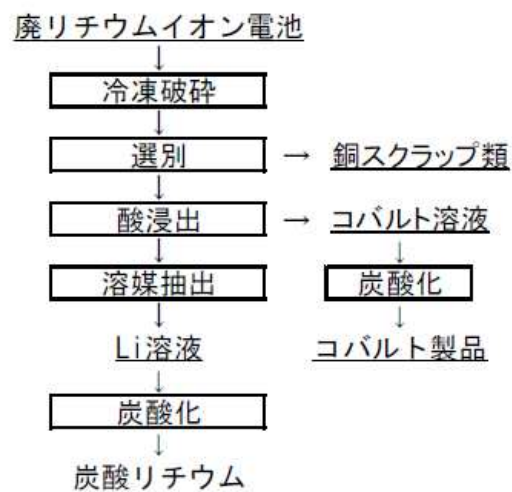


Fig. 21 Flow sheet of process for recycling spent LIBs by Toxco Co.,Ltd<sup>[31]</sup>.

第1章でも述べたように、LIBは現在車載用としても使用されるようになっており、今後、使用済み電池が多量に排出されるようになると予測される。これに応じて、使用済み LIB パックのリサイクル事業者は、車載用 LIB のリサイクル方法の検討および実用化に向けて急ぎ取り組みを行っている。

Fig. 22<sup>[31]</sup>は JX グループが検討し、一部実用化されているプロセスである。既存の小型電池のリサイクルと同様に、先ず定置炉を用いて焼却した後、破砕、分別工程を経て、正極材を含む粉状物を回収する。その後湿式精錬技術を駆使して、Mn、Co、Ni、炭酸リチウムを回収している。課題はプロセスの経済性を見極め、レアメタルを効率的に回収するための操業技術の確立と、回収したレアメタルを再び電池原料として資源循環するための高品質レアメタル製品の回収にあることを述べている。

太平洋セメント(株)と松田産業(株)は、共同して車載用 LIB パックのリサイクルについて取組んでいる<sup>[32-35]</sup>。そのリサイクルフローを Fig. 23 に示す。その特徴は、車載用 LIB パックの解体・分別および LIB の焙焼工程にある。焙焼炉をセメント製造設備に隣接させることによって、焙焼時に発生する排ガスをセメント製造設備で無害化すると共に代替燃料として利用している。さらに、セメント製造設備の排熱を LIB 焙焼エネルギーに利用することが可能になると述べている。

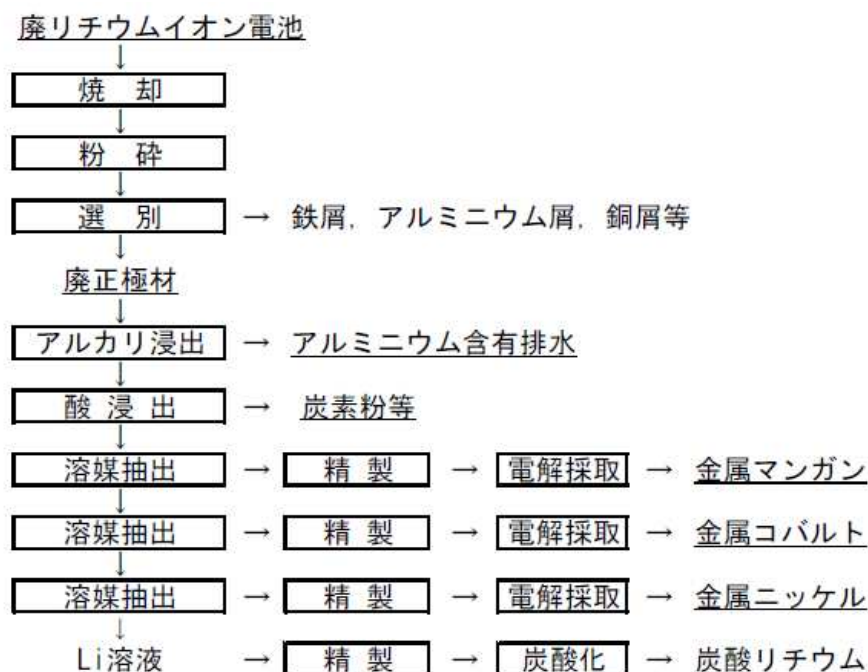


Fig. 22 Flow sheet of process for recycling automotive spent LIBs by JXTG Holdings, Inc. <sup>[31]</sup>.

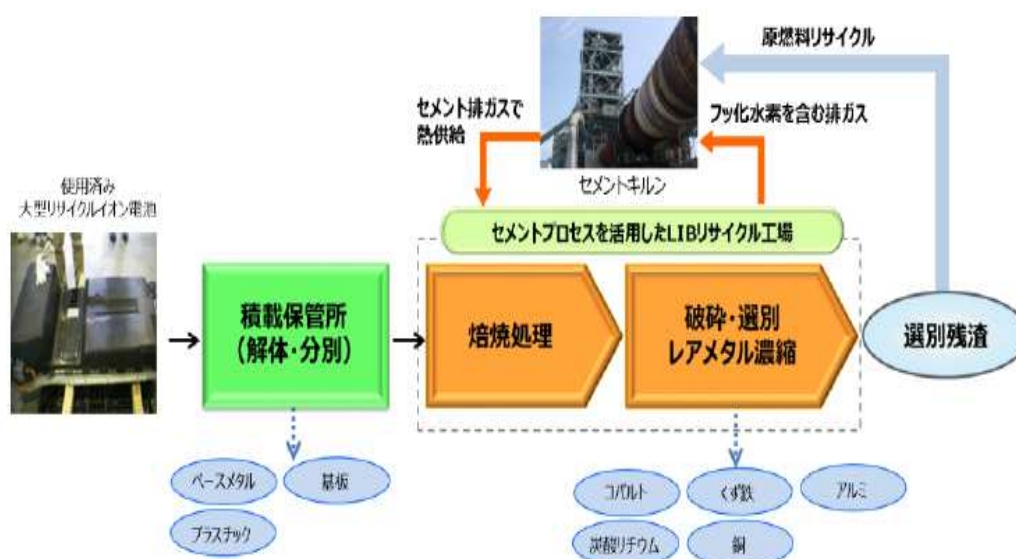


Fig. 23 Flow sheet of process for recycling automotive spent LIBs by Taiheiyo Cement Corporation and Matsuda Sangyo Co.,Ltd <sup>[34]</sup>.

三菱マテリアル(株)の村岡ら<sup>[36]</sup>は、使用済み LIB に水蒸気加熱を施す熱処理法を検討している。そのフローと実験設備を Fig. 24 に、熱分解条件を Table 2 に示す。熱処理物を二軸破碎およびハンマークラッシャーで破碎し、分級、風力選別、磁力選別を行うことにより、ラミネート型セルでは、Cu 濃縮物 95%、

A1 濃縮物 79%、活物質濃縮物 92%が回収できたと報告している。また、活物質濃縮物を湿式精錬して単元素分離を行っているが、溶媒抽出法ではなく硫化物沈殿法を検討している<sup>[37]</sup>。

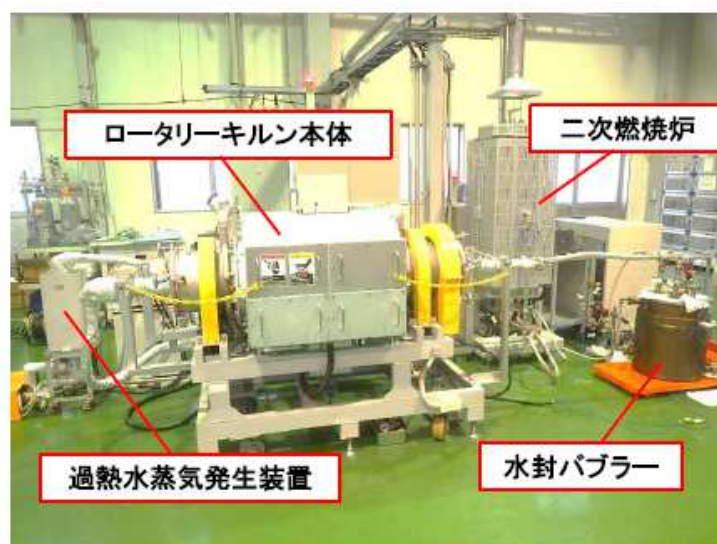
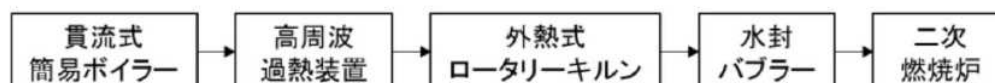


Fig. 24 Thermolysis processing flowsheet of recycling spent LIBs and the facilities appearance by Mitsubishi Materials Corporation<sup>[36]</sup>.

Table 2 Pyrolysis conditions of LIB Cells

過熱水蒸気	蒸気発生量	3	kg/h
	過熱温度	230	℃
ロータリーキルン	加熱温度	500	℃
	昇温速度	10	℃/min
	保持時間	1	h
	シェル回転数	1.1	rpm
二次燃焼炉	燃焼温度	700	℃
	滞留時間	2~5	s

DOWA エコシステム(株)<sup>[38]</sup>は、使用済み LIB の熱処理条件を検討し、熱処理後の焼成物の後工程（破碎、篩い分別、磁力選別）における Cu の回収率について報告している。そのリサイクルフローおよび結果をそれぞれ Fig. 25、26 に示す。結果的に酸素 0%がもっとも高い Cu 回収率となっている。

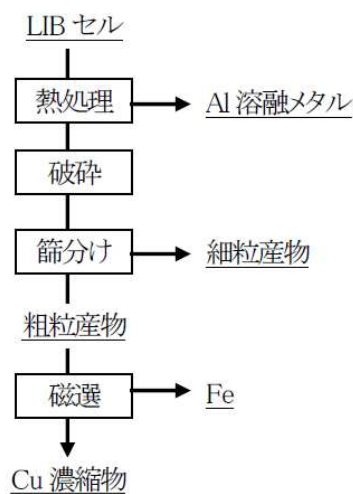


Fig. 25 Flow sheet of process for recycling spent LIBs by Dowo Eco-System Co.,Ltd <sup>[38]</sup>.

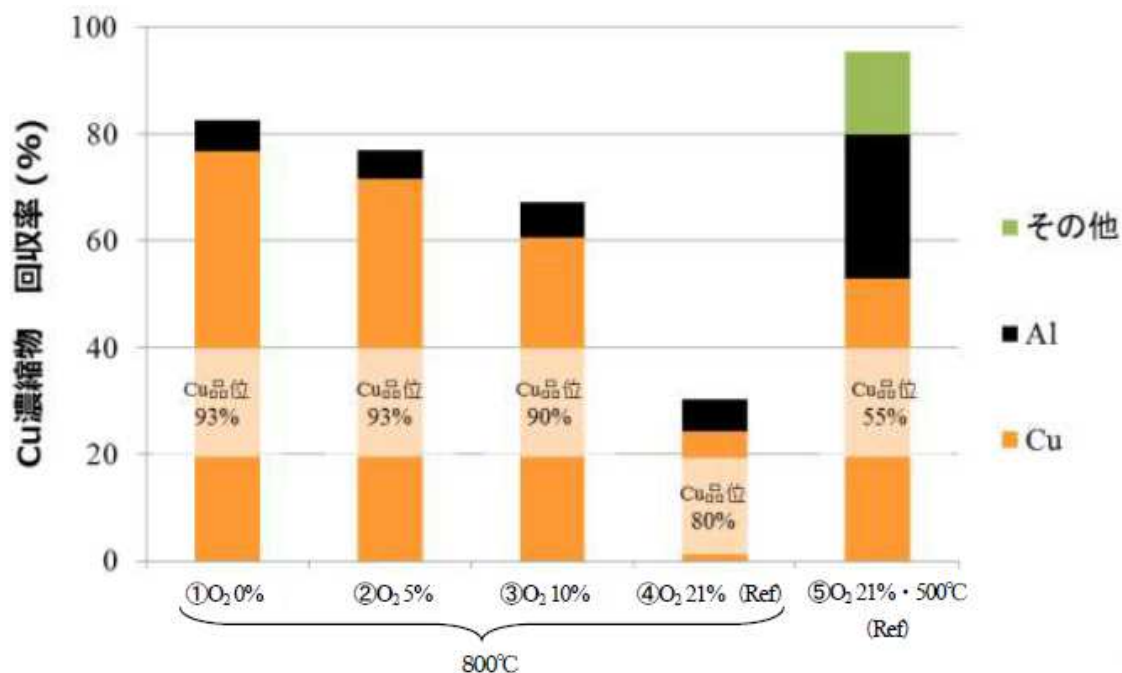


Fig. 26 Recovery rates and concentrations of Copper in each oxygen concentration <sup>[38]</sup>.

中部電力<sup>[39]</sup>のプロセスフローを Fig. 27 に示す。このプロセスでは、使用済み LIB を熱処理せずに不活性ガス中で裁断し、その後電解質を洗浄除去して水流分別することで LIB 集電体金属、セパレータと負極活物質のカーボン、正極活物質の 3 グループに分けてから、その後の単元素回収プロセスに供している。資源・リサイクル促進センターの報告書<sup>[40]</sup>によれば、HONDA も同様に、熱処理を施さないプロセスを検討している。これらは、樹脂も含めて出来る限り有価物の



回収率を上げることを目標にしている。

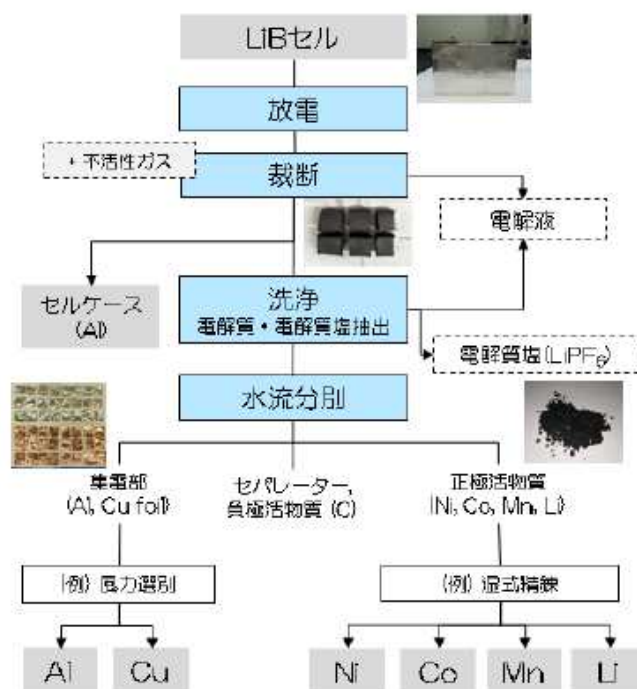


Fig. 27 Flow sheet of process for recycling spent LIBs by Chubu Electric Power Co. Inc. [39].

使用済み LIB のリサイクル事業者のリサイクルフローは以下のようにまとめられる。

現状で検討されている日本国内の LIB 処理方法は熱をかけて、まず有機溶媒を気化させるものが主であると思われる。LIB には、可燃性の有機溶媒が含まれ、さらに蓄電された状態（エネルギーを有する）のため、そのままの破砕処理は爆発や火災等の危険性がある。これに対し、熱をかけてしまえば、少なくとも有機溶媒による発火の危険性は無くなり、電池としての機能も破壊されるため、その後の機械処理が容易になる。通常は、熱処理後、破砕、分別という行程を経て、基材となる銅、アルミのような金属分と正極材、負極材とを粉状の物質として回収する。熱処理温度が比較的低いため、耐火物の劣化は顕著ではなく、これに関する報告は無い。

一方、効率よくリサイクルする方法として、熱をかけないプロセスも検討されている。その課題は、安全性確保と有機溶媒を含む廃液処理が効果的に達成できるかにあると思われる。

このように使用済み LIB のリサイクル方法は一元的では無く、総合的に判断して更なる安全性向上、回収率アップ、コストダウンのための最適方法が求め

られると思われ、今後の更なる技術開発に期待されるところが大きい。

## 2.5 結言

本研究の目的は、1.2 項にも述べたように、(1)使用済み LIB をロータリーキルンで大量に熱処理した際、リサイクルで重要な LIB 中の構成元素が処理設備（排ガス処理設備含む）にどのように逸失するか、(2)ロータリーキルンの耐火物損傷がどのようなメカニズムで発生するかを解明しその対策法を検討することである。加えて、(3)使用済み LIB をロータリーキルンで大量に熱処理する方法の LIB リサイクルにおける位置づけを明確にすることも目的にしている。

以上の3点に関連する既往研究をまとめると以下の様になる。

(1)使用済み LIB の熱処理に関する既往研究は、アルミニウムの融点以下でのものがほとんどで、アルミニウムの融点以上で LIB を大量に熱処理した際の LIB 中に存在する元素の熱処理設備への分配率に関する報告は無い。

ロータリーキルンを用いて使用済み LIB を焙焼し、粉砕、篩い、磁力選別等によって得られた粉体の品位に関する報告<sup>[13]</sup>はあるが、熱処理炉での各元素のロス、耐火物損傷の報告は無い。

(2)使用済み LIB をロータリーキルンで熱処理する際の耐火物損傷に関する既往研究は無いため耐火物損傷メカニズムは論じられていない。

(3)使用済み LIB パックのリサイクル研究は、有価物の回収率を高くするために熱処理を施さずに手解体を行い、得られた LIB から有価金属を分離濃縮する研究が多くなされている。しかし LIB 中には可燃性有機溶媒が含まれているため、解体時の安全性を考慮して LIB パックを解体せず熱処理する研究もされている。熱処理は、有価物回収を考慮して 600℃までとする研究が多くそれ以上の温度での研究は少ない。

本研究で対象にしたロータリーキルンの熱処理は 600℃以上になっており、それに該当する研究は少ないが、高温で熱処理すれば、正極活物質 (Co、Ni、Mn) が Co メタル、Ni メタル、MnO に変化し<sup>[29]</sup>、熱処理後の焙焼物の乾式分離濃縮、特に磁力選別で低温焙焼よりも分離効果を発揮する可能性を有することが推察される。

### 第3章 熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の 回収率および耐火物への浸透に関する研究

### 第3章 熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の回収率および 耐火物への浸透に関する研究

#### 3.1 緒言

ノートパソコンやスマートフォン等に代表されるモバイル機器、ならびにハイブリッド自動車や電気自動車の普及により、その電源としての二次電池の需要が急激に伸びており、その中でも LIB の伸びは顕著である。LIB は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池に比べ、エネルギー密度および、作動電圧が高く、サイクル寿命が長い上に、軽量であるという長所を備えており<sup>[1-3]</sup>、世界市場は、2020 年には 2015 年比 1.5 倍になると予想されている<sup>[4]</sup>。

LIB の正極では  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等の活物質粉末が集電体である Al 箔に塗布されており、負極ではグラファイト等の活物質が集電体である Cu 箔に塗布されている。電解液は、炭酸プロピレン、炭酸エチレンや炭酸ジエチル等の有機溶媒に  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等のリチウム塩を溶解した溶液である<sup>[5]</sup>。電池外装には、スチール缶、アルミケース、アルミラミネート等が用いられている<sup>[6]</sup>。LIB の需要の増大に対する LIB 構成材料の資源循環や原料確保の観点から、LIB に含まれるリチウム、コバルト、ニッケル、銅など有価な金属のリサイクルが求められる。

LIB のリサイクル事業を行う上での重要な項目は、次の三つであると考えられる。

1) LIB は高容量と高電圧を保持しており、また電解液には有機溶媒が用いられているため、短絡した場合に発熱発火を起こす。この LIB の特徴を理解した上で、リサイクルする際には安全な保管及び無害化処理を行う必要がある。

2) リサイクル処理工程の高効率化には連続操業が必須であることから、そのためにより多くの電池を集める必要があり、これをなくしては商業的なリサイクル事業は成り立たない。

3) 処理コスト（収益性）も重要なポイントであり、高い作業効率で如何に多量の LIB を処理できるか、設備のメンテナンス費用を如何に抑えられるか等は重要な因子である。また有価成分元素の回収率を如何に高く出来るかも重要である。

LIBのリサイクル技術に関する研究は盛んに行われている<sup>[7-11]</sup>が、その多くは、使用済み LIB に熱処理を施し、有機溶媒を除去することによって LIB の無害化を行った後に機械的な分離（粉碎、篩い選別、磁気選別等）を行い、各種湿式工程によって単元素回収を行っている。最近では  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を熱処理してナトリウムイオン電池の正極活物質として利用する研究<sup>[12]</sup>、湿式処理での Li の回収率を上げるために  $\text{SO}_2$  ガスを利用した熱処理の研究がなされている<sup>[13]</sup>。一方、熱処理することなく粉碎のみを行う自動化システムの提案や<sup>[14]</sup>、湿式プロセスの研究として、Li、Co の回収率向上、 $\text{MnO}$  の回収に関する報告がある<sup>[15-17]</sup>。

しかし、これらの研究では、熱処理後の機械的分離や湿式工程における各成分元素の回収率に関する報告がほとんどであり、熱処理工程における各成分元素の回収率に関する報告は無い。

使用済み小型 LIB パックから有価金属を回収する方法においては、LIB 中に存在する有機溶媒、セパレータ等の有機物を除去する無害化处理の一つとして、ロータリーキルンで熱処理を実施している。得られた焼成物は機械的に粉碎、分離、濃縮して有価金属を回収する。

本研究では、ロータリーキルン熱処理プロセスにおける LIB 構成元素 (Mn、Co、Ni、Cu、Al、Li、F、P) の回収率について調査した。使用した LIB パックの正極は Al 箔に  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$  活物質が塗布されており、負極は Cu 箔にグラファイトが塗布されている。電解質には  $\text{LiPF}_6$  が電池外装にはスチール缶が用いられている。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 回収率調査に用いた熱処理システムとサンプリング箇所

Fig. 1 に回収率の調査に用いたロータリーキルンの概略図を示す。Fig. 1 の左上部分より使用済み小型 LIB パックがロータリーキルンに投入される。ロータリーキルンには天然ガスバーナーが設置されており、1atm 雰囲気下、温度  $800 \pm 20^\circ\text{C}$  で LIB パックを加熱する。ロータリーキルンで熱処理された焼成物は、排気室の下部から回収され空気中で冷却される (Fig. 1 回収物(1))。

排気室中には熱処理後の排ガス ( $770 \pm 20^\circ\text{C}$ ) が存在し、その排ガスは排気室の上部からサイクロン集塵機に導入される。サイクロン集塵機 ( $740 \pm 15^\circ\text{C}$ ) では排ガス中の微粉体が集められ、粉体はサイクロン集塵機下部から回収されて、空気中で冷却される (Fig. 1 回収物(2))。サイクロン集塵機を通過した排ガスは、二次燃焼室において天然ガスバーナーを用いておよそ  $800^\circ\text{C}$  に昇温される。この

際、二次燃焼室で発生した粉体は(Fig.1 回収物(3))として回収され、空気中で冷却される。二次燃焼室を通過した排ガスは、ダイオキシンの生成を防ぐために、冷却塔内で 800℃から 180℃に水で急冷される。その際、冷却水には NaOH が含まれており、ガス中の F は NaF になる。冷却塔内で発生したダストは(Fig.1 回収物(4))として回収され、空気中で冷却される。さらに  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粉を塗布したバグフィルターに導入され、ガス中の F は  $\text{CaF}_2$  になる。バグフィルターで集塵された粉体はバグフィルター下部から回収され、空気中で冷却される(Fig.1 回収物(5))。最終的に、排ガス(ほとんどが水蒸気)は煙突から排出される。Fig.1 の回収物(4)、(5)の F は、それぞれ NaF、 $\text{CaF}_2$  として回収される。

小型 LIB パックをロータリーキルンで熱処理した際は、回収物(1)を再生可能な焼成物、回収物(2)、(3)、(4)、(5)の粉体をダストとして位置付けた。回収物(1)～(5)中の各元素を定量し、元素ごとに回収物( $i$ )の重量 $W(i)$ を算出して、

$W(i) / \{W(1) + W(2) + W(3) + W(4) + W(5)\} \times 100$  を回収物( $i$ )におけるその元素の回収率とした。

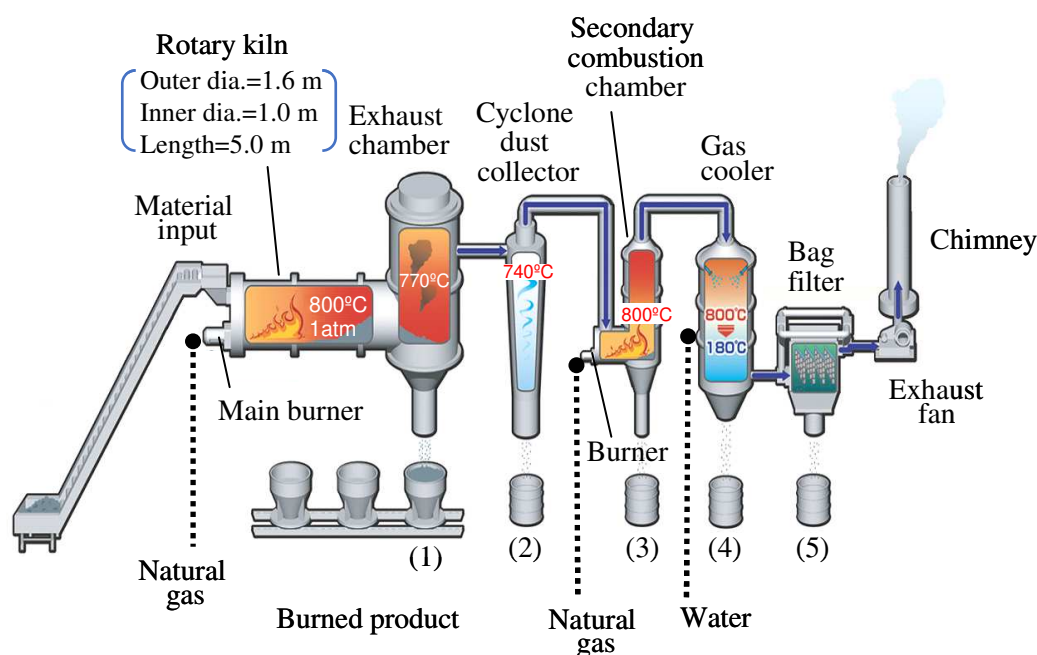


Fig. 1 Schematic diagram of combustion recycle system.

### 3.2.2 実験に用いた使用済み小型 LIB パック

Fig.2 に今回の実験に用いた LIB パックを示す。この LIB パックは電動アシスト自転車用である。Fig.2 の中央に LIB パックの内部を示す。パック内部には、スチール製円筒形 LIB (18650 型) が 28 本装着されており、その他に制御用プ

リント基板、配線等が配置されていた。正極活物質は  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$  であり、スチール製円筒形 LIB (18650 型) の内部構造を Fig. 2 右に示す。Fig. 2 で示した使用済み LIB パックと同じメーカーの同系統のものを収集し、これを今回の実験に供した。ロータリーキルンで熱処理した LIB パックの総重量は 5,033kg であった。

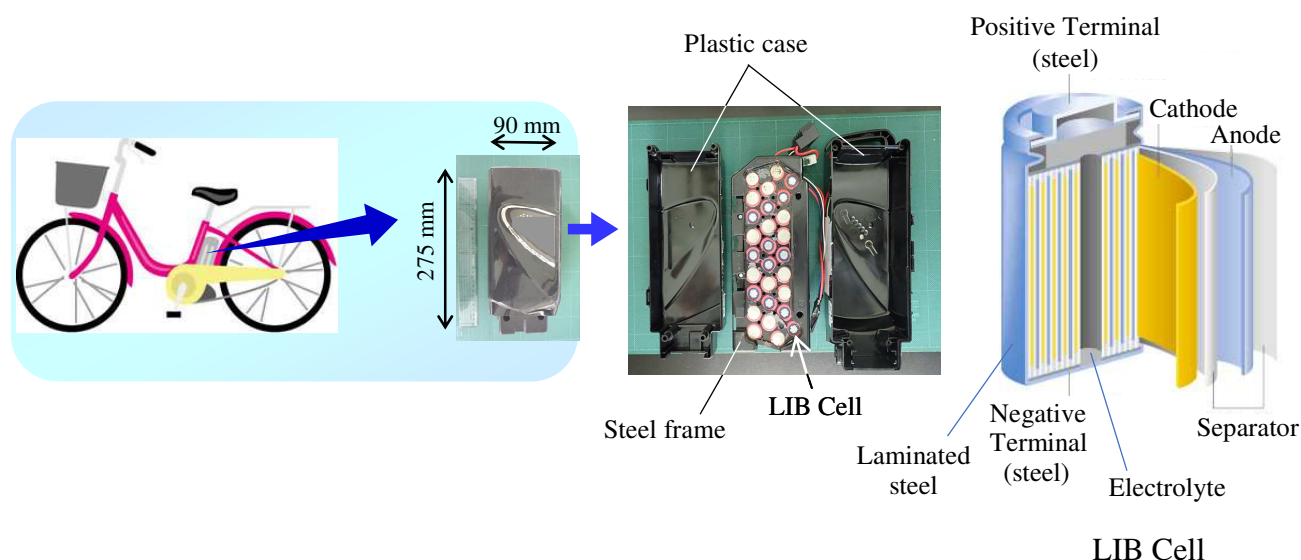


Fig. 2 LIB pack used in the experiment.

### 3.2.3 焼成物およびダストの化学分析

Fig. 2 に示した LIB パックを熱処理して得られた焼成物(1)の外観写真を Fig. 3 に示す。熱処理後は、LIB パックの樹脂ケースは全て燃焼し円筒形状のスチール製 LIB の焼成物が回収された。その円筒形状物に混じって粉体も一部に存在した。ロータリーキルンで熱処理された焼成物(1)及びダスト(2)～(5)をそれぞれ粉砕して粉状にし、更に均一混合した後に以下の方法で化学分析を行った。各粉末試料を王水に溶解し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES 法) により Al、Li、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、P の定量分析を行った。また、各粉末試料を炭酸ナトリウム+過酸化ナトリウム混合フラックスでアルカリ熔融した後に蒸留水で温浸し、得られた溶液中の F イオンをイオンクロマトグラフ法(JIS-K-0102)で定量した。



Fig. 3 Burned product (1) after LIB packs heat treatment.

#### 3.2.4 LIBの正極活物質および焼成物のX線回折測定

LIB パック中の円筒形単セル電池から外装スチール缶を手で解体除去し、正極集電体を取り出した後、Al 芯材から正極活物質を剥離して水洗した。これを乾燥後に  $20\sim 39\mu\text{m}$  に粉砕し、X 線回折測定に供した。また、ロータリーキルンで熱処理された焼成物(1)中の円筒形スチール缶を解体し、内部の焼成物から負極集電体の Cu 箔を取り除いて  $20\sim 39\mu\text{m}$  に粉砕し、X 線回折測定用の試料とした。使用した X 線回折装置は、リガク社製 SmartLab である。

#### 3.2.5 サイクロン内のガス分析（水分、CO）

ロータリーキルン炉内で発生するガスは、LIB 中に含まれる化合物に化学変化（還元反応）を与える可能性があるため、ガス分析を試みた。具体的には、還元性気体として CO（一酸化炭素）に着目して測定を行った。

ロータリーキルン炉内のガス分析はガス採取が困難なため、Fig. 1 に示した乾式サイクロンからガスを採取し、Fig. 4 に示す設備で水分および CO ガスを分析した。



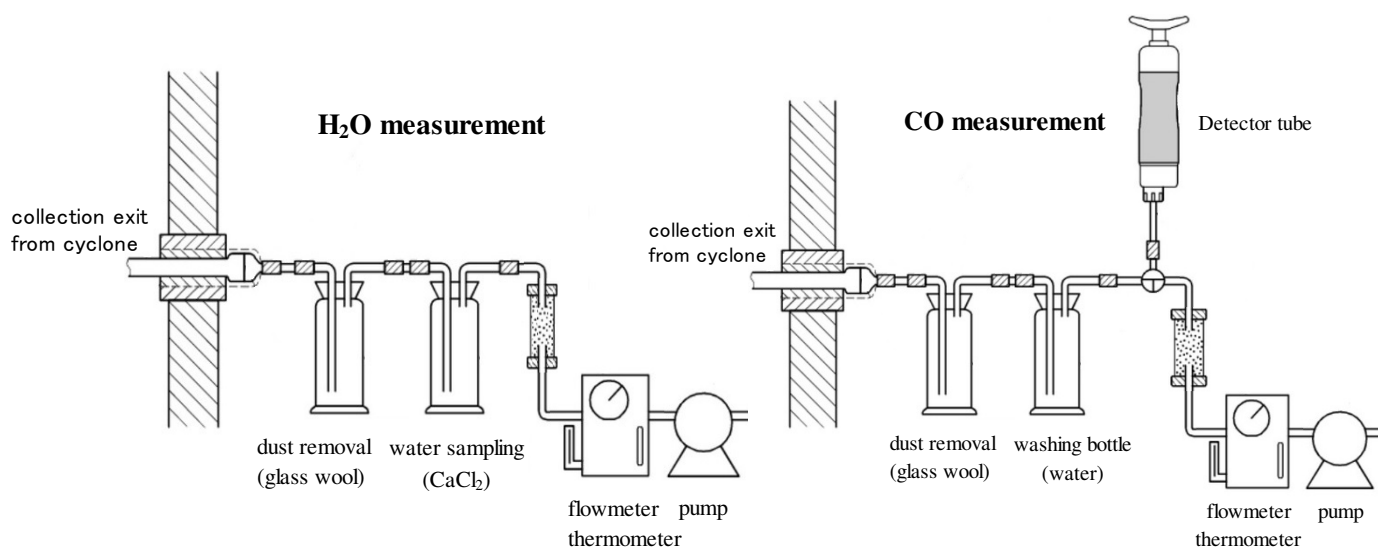


Fig. 4 Schematic diagram of H<sub>2</sub>O and CO analysis in gas sampled at the cyclone of combustion recycle system.

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 回収物中の LIB 構成成分の重量

ロータリーキルンで LIB パックを熱処理した際の焼成物(1)とダスト(2)～(5)に含まれる LIB 構成元素をそれぞれ定量分析し、それらの値から 5 つの回収物における各元素の重量を算出した。その結果を Table 1 に示す。最下段の各元素推定量は、投入した LIB パック中の各元素の推定重量誤差を加味して算出した値である。

Table 1 Mass of LIB constituent elements contained in the burned product and each of the exhaust gas treatment devices.

Collection point		Elements mass (kg)								
		Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al	Li	P	F
(1) Burned product		240	262	207	296	633	132	83.8	12.4	42.5
D u s t	(2) Cyclone dust collector	0.23	0.20	0.10	0.23	0.66	1.24	0.23	1.49	0.06
	(3) Secondary combustion chamber	0.52	1.00	0.20	0.17	0.20	2.06	0.72	0.85	0.26
	(4) Gas cooler	0.15	0.29	0.10	0.07	0.14	0.74	0.24	0.51	5.79
	(5) Bag filter	0.06	0.08	0.04	0.27	0.18	0.44	0.25	2.92	13.58
Total		241	264	208	297	635	136	85	18	62
Each element assumption mass in the LIB packs		238±10	246±10	203±8	278±20	629±10	134±4	86.8±1	18.8±.5	64.2±2

各元素の Total 回収量と推定量を比較すると Ni、Co、Mn、Cu、Fe、Al は、ほとんど回収されているが、Li、P、F は回収量が少ないことが分った。この結果は、Li、P、F が耐火物に浸透したことを意味し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{LiF}$  の生成による耐火物の低融点化と関係している。これについては第 4 章で述べる。

また、Table 1 に示した値を用いて、焼成物(1)における各元素の回収率を求めた。その結果を Fig.5 に示す。

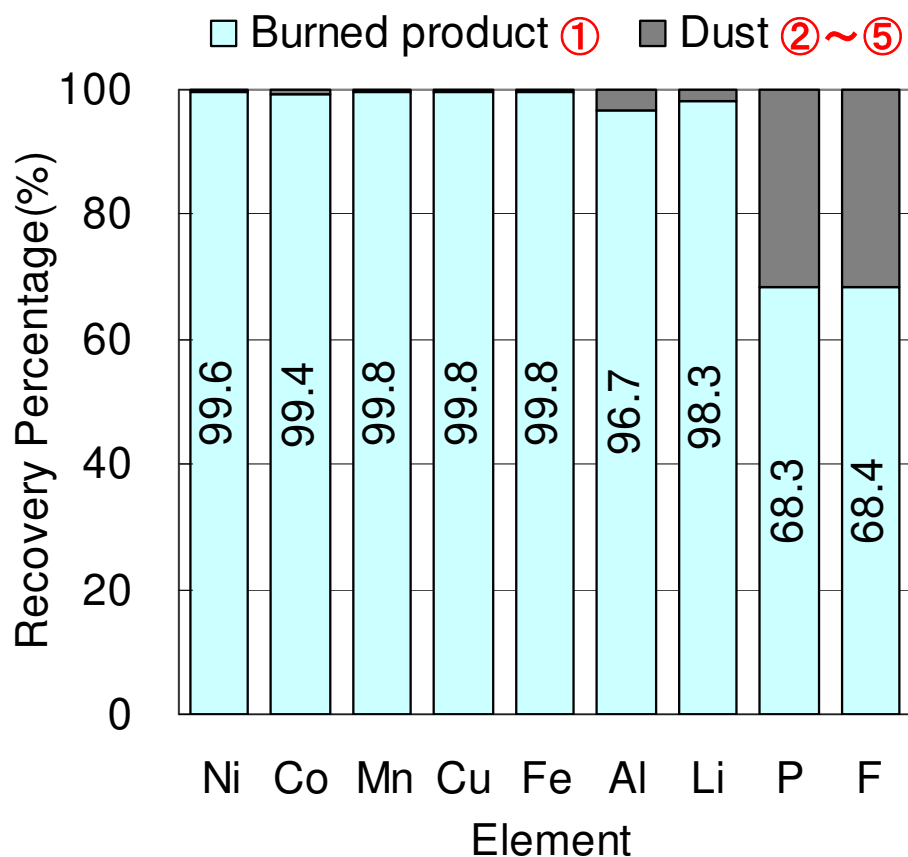


Fig. 5 Recovery rates for elements in the burned product.

Fig.5 からわかるように、LIB の正極活物質の構成元素(Ni、Co、Mn)は、ほとんどが焼成物(1)で回収され、正極集電体である Al は 97%近くが焼成物(1)で回収されている。正極活物質と電解質の構成元素である Li は 98%が、負極集電体である Cu と LIB ケースのスチール缶の Fe は、ほとんどが焼成物(1)で回収されている。

それに反して、電解質構成成分である P、F は、30%以上がダスト(2)～(5)中で検出された。

ダスト(2)～(5)中に含まれる電池構成元素の重量を Fig. 6 に示す。

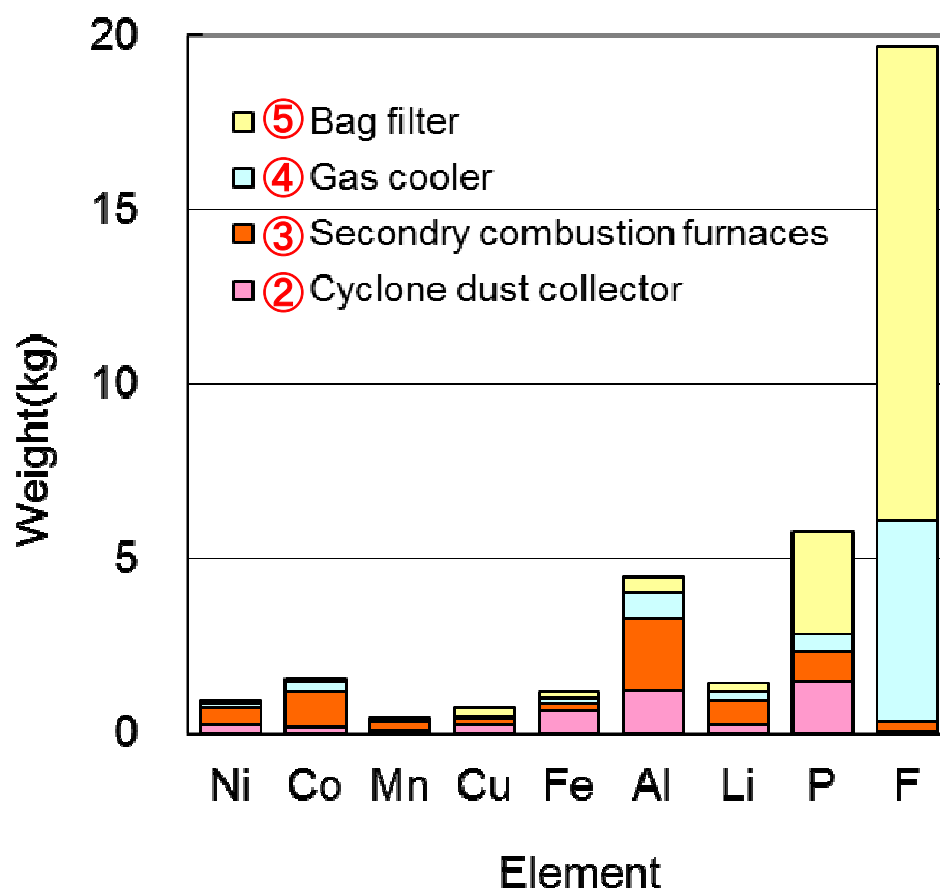


Fig. 6 Mass of elements in the dusts ②～⑤.

Fig. 6 からわかるように、ダスト中に最も多く存在した元素はFで、排ガス処理設備の中の冷却塔（ダスト(4)）、バグフィルター（ダスト(5)）で多く回収されている。これは前述したように、冷却塔でNaFとして、バグフィルターでCaF<sub>2</sub>としてトラップされたためと考えられる。次にダスト中に多く含まれた元素はPであり、サイクロン集塵機（ダスト(2)）、バグフィルター（ダスト(5)）で多くトラップされている。次いでAlが多く、特に二次燃焼室（ダスト(3)）に多く含まれていた。

### 3.3.2 LIBの正極活物質および焼成物のX線回折測定結果

熱処理前のLIBの正極活物質および熱処理後のLIB内部から取出した粉末のX線回折測定結果を、それぞれFig. 7 上図および下図に示す。

上図から、熱処理前のLIB正極活物質は $\text{Li}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ すなわち $(\text{Li}_2\text{O} \cdot 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ni}_2\text{O}_3)$ である。下図から熱処理後のLIB内部粉末には、負極の活物質であるC（グラファイト）が混入していることがわかる。また正極集電体であるAlが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $(\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_2(\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_7$ に変化している。正極活物質と電解質の構成元素であるLiは、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $(\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_2(\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_7$ に変化している。熱処理前の正極活物質である $\text{Li}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 中のNiやCoは熱処理によって金属に、MnはMnOになっている。しかし焼成物に含まれているP、Fに関する化合物は同定されなかった。

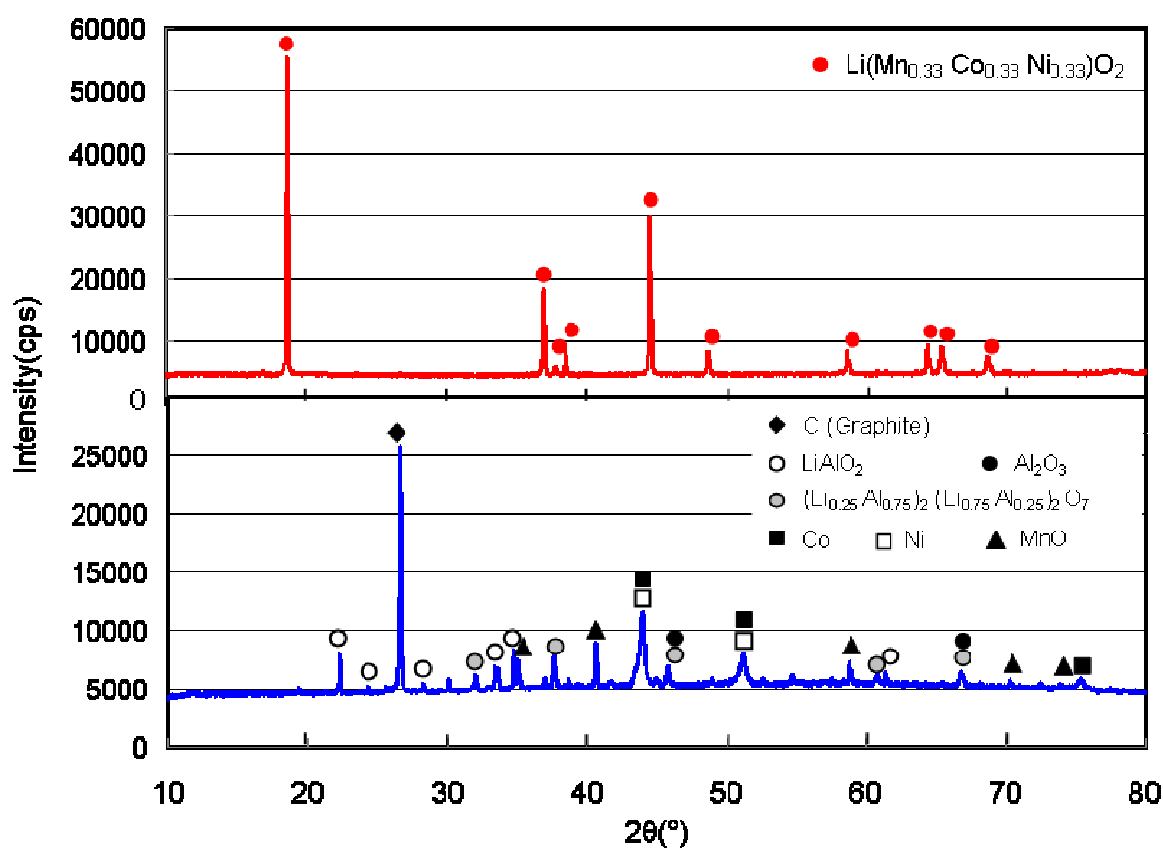


Fig. 7 X-ray diffraction measurements before and after heat treatment.

### 3.3.3 サイクロン内のガス分析（水分、CO）結果

サイクロン内のガス分析結果を Table 2 に示す。平均値で水蒸気は 4.2%、CO は 490ppm であった。

円筒形 LIB が熱処理される際に LIB 内で発生するガス中の CO 濃度は、ガスがキルン内に放出されて希釈されるため、今回測定された CO 濃度より高いと予想できる。発生する CO ガスが LIB 内から発生し、キルン内で希釈されたと仮定して、LIB セル内での CO ガス濃度を以下のように推定した。

ロータリーキルンは連続運転されているが、時間あたりの LIB パック投入量から、ガス採取時にキルン内に滞留した LIB セル（18650 円筒型セル）の本数は 1160 本と算出された。

LIB セル（内径 1.8 cm、長さ 6.5 cm）の内容積は  $16.5 \text{ cm}^3$  であるから、キルン内に滞留した LIB セルの総容積  $= 16.5 \times 1160 = 19140 \text{ cm}^3 = 0.0191 \text{ m}^3$

ロータリーキルン（内径 1 m、長さ 5 m）の内容積は  $3.93 \text{ m}^3$  であるから、CO ガスのキルン内での希釈倍率  $= 3.93 / 0.0191 = 206$

Table 2 において、キルン内の CO 濃度は 0.049 % であるから、

LIB セル内の CO 濃度  $= 0.049 \times 206 = 10 \%$

以上の計算から、熱処理における LIB 内の CO 濃度は約 10 % になっていると推定される。

これが、熱処理における LIB 正極活物質の変化の理由と考えられる。この点については 3.4 項で述べる。

Table 2 H<sub>2</sub>O and CO concentrations in the gases sampled from cyclone.

<i>n</i>	Suction gas temperature (°C)	Suction gas volume (L)	H <sub>2</sub> O mass in gas (g)	H <sub>2</sub> O concentration in gas (%)	CO concentration in gas (ppm)
1	26	5	0.20	5.2	450
2	26	5	0.13	3.4	380
3	26	5	0.15	3.9	650
			Average	4.2	490

### 3.4 考察

Fig. 5 に示したように、ロータリーキルンで LIB パックを焼成した際には、電池の構成元素である Ni、Co、Mn、Li、Cu、Al のほぼ 100% が焼成物(1)として回

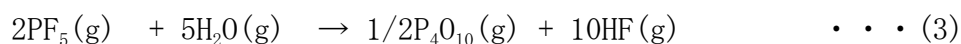
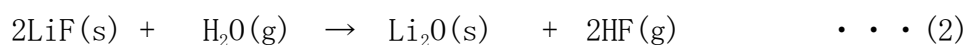
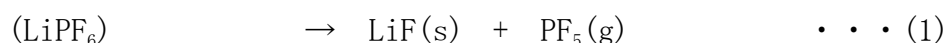
収された。これらの元素の回収率が高い理由を、それぞれの金属および酸化物の融点と沸点から考察する。LIB の各構成成分の化合物について、融点と沸点をまとめて Table 3<sup>[18,19]</sup>に示す。

Fig. 7 によれば、熱処理によって正極活物質  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$  中の  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  は、 $\text{MnO}$  に、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  は金属  $\text{Co}$  に、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  は金属  $\text{Ni}$  に変化している。負極集電体は  $\text{Cu}$ 、外装缶は  $\text{Fe}$  で存在している。これらは、Table 3 の  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  の融点が熱処理温度 ( $800 \pm 20^\circ\text{C}$ ) よりも高いことから、LIB のスチール缶内部に固体として留まったと考えられる。

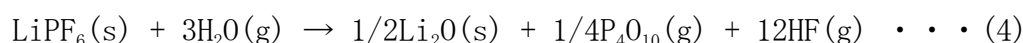
Table 3 Melting and boiling points of constituent elements of rechargeable batteries in LIB packs<sup>[18,19]</sup>.

Element and its compound	Melting point (K)	Boiling point (K)
Mn	1519	2366
MnO	1923	—
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	1213	—
Co	1768	3170
CoO	2206	—
$\text{Co}_2\text{O}_3$	2173	—
Ni	1728	3037
NiO	2257	—
$\text{Ni}_2\text{O}_3$	873	—
Li	454	1590
$\text{Li}_2\text{O}$	1726	—
Al	933	2767
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2327	—
$\text{LiAlO}_2$	2058 <sup>[19]</sup>	—
$(\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_2(\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_7$	2048 <sup>[19]</sup>	—
Cu	1358	2848
$\text{P}_2$	—	553
$\text{P}_2\text{O}_5$	699	845 ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ )
$\text{PF}_5$	—	188
$\text{F}_2$	55	85
HF	109	293
LiF	1121	1954

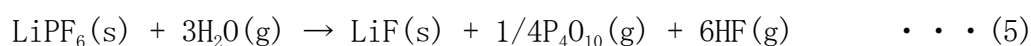
一方、 $\text{P}$ 、 $\text{F}$  は、32%が排ガス処理設備のダストとして回収された。これについては、以下のように考えられる。LIB 電解質 ( $\text{LiPF}_6$ ) が熱分解すると、(1)の分解反応<sup>[20]</sup>が起こる。発生した  $\text{LiF}(\text{s})$  と  $\text{PF}_5(\text{g})$  が、電解液中の有機溶媒及びパック樹脂等の熱分解で発生する水蒸気と反応すると、(2)および(3)式によって  $\text{HF}$  が発生する。



(1)～(3)式の反応を統合すると(4)で表される。



また(1)式と(3)式の反応を統合すると(5)式が得られ LiF の生成が説明できる。



(1)～(5)で発生する  $\text{PF}_5(\text{g})$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ 、 $\text{HF(g)}$  は、Table 3 に示したように、それらの沸点が低いため、熱処理によってスチール缶中でガス化して、スチール缶の外部に放出される。 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ 、 $\text{HF(g)}$  は、Fig. 6 に示したように、排ガス処理設備のダスト、特に低温のダスト(5)にトラップされたと考えられる。

Fig. 7 より、Al と Li は、高融点の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$  と  $(\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_2(\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_7$  となり、スチール缶内に留まっている。

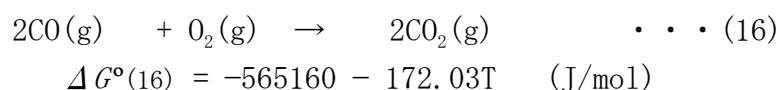
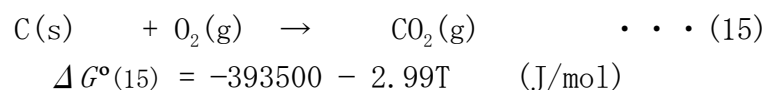
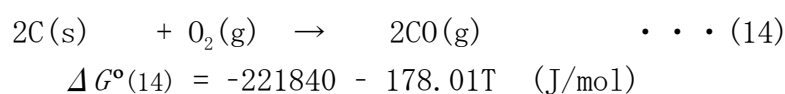
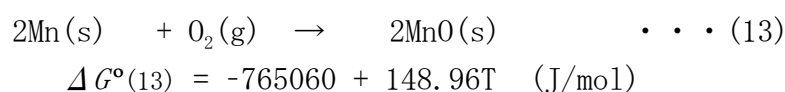
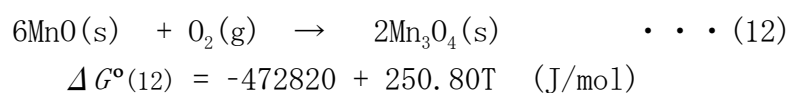
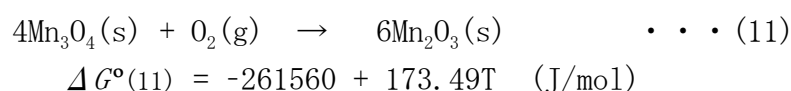
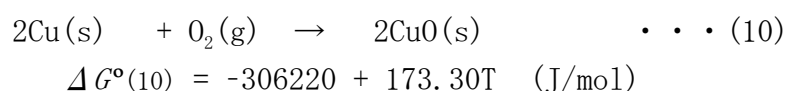
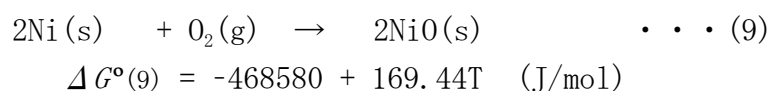
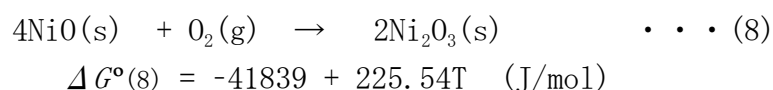
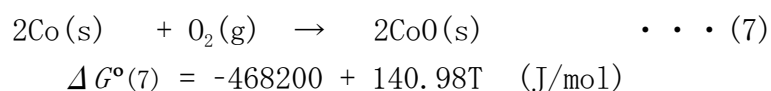
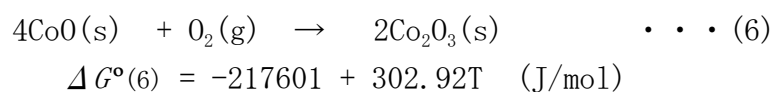
正極活物質の構成元素である Co、Ni、Mn は、ロータリーキルンの熱処理温度 ( $800^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ )、大気中では、それぞれ  $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  が安定相である<sup>[21-23]</sup>。しかしながら、本研究で LIB パックを焼成した際には、Fig. 7 下図から Co、Ni は金属として、Mn は  $\text{MnO}$  として存在することが判った。また、負極芯材の Cu は金属のまま存在している。

これは、LIB 内部の有機溶媒、セパレータ、負極活物質の C 等が熱処理中に還元性気体である CO に変化し、この CO が正極活物質の  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$  すなわち  $(\text{Li}_2\text{O} \cdot 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ni}_2\text{O}_3)$  を還元して金属 Ni、Co および低次数の Mn 酸化物に変化したためであると考えられる。これに関連して、正極活物質だけをカーボン存在下で熱処理すると正極活物質が還元されるという報告がある<sup>[24, 25]</sup>。

前述したように、熱処理によって正極活物質  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$  中の  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  は、 $\text{MnO}$  に、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  は  $\text{CoO}$  を経て金属 Co に、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  は  $\text{NiO}$  を経て金属 Ni に変化した。ここで、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  の還元挙動について、熱力学的に考察する。



LIB 構成元素である Co、Ni、Mn、Cu および C と  $O_2$  との反応は(6)～(16)式で表され、その標準自由エネルギー変化<sup>[26]</sup>を、 $\Delta G^\circ(6) \sim \Delta G^\circ(16)$ に示す。



焼成によって、Co、Ni、Cu、MnO、CO、CO<sub>2</sub>が生成したことから、簡単のために(7)、(9)、(10)、(12)～(16)式の反応のみに着目し、それらの  $\Delta G^\circ$  の温度依存性を Fig. 8 に示す。熱処理温度 800°C において、(14) 式の C(s)/CO(g) ( $P_{O_2}=1\text{atm}$ ) 平衡の線よりも(7)、(9)、(10)、(12)式の線は上にあるので、これらの反応は左に進行する。また、(13)式の線は下にあるので、この反応は右に進む。

$\Delta G^\circ$  から求めた各化合物の酸素分圧と温度の関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 より、MnO、金属 Co、金属 Ni、金属 Cu が存在する状態は、酸素分圧  $P_{O_2}$  は  $8.3 \times 10^{-25} \sim 3.8 \times 10^{-11} \text{Pa}$  の範囲にある。また(16)式の反応の  $\Delta G^\circ$  を用いて、酸素分圧を CO/CO<sub>2</sub> 分圧比に変換した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 から 800°C での CO/CO<sub>2</sub> 分圧比は  $0.028 \sim 5.5 \times 10^5$  の範囲にあることになる。Table 2 のサイクロン内の CO 濃度結果から推定した LIB 内で発生する CO 濃度が約 10% 近くになっていることから、上記 CO/CO<sub>2</sub> 分圧比  $0.028 \sim 5.5 \times 10^5$  の範囲に合致しており、CO による LIB 活物質の還元反応によって、金属 Co、金属 Ni、MnO が生成したと考えられる。

他方、第 4 章で述べるが、ロータリーキルン内部の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mullite 系耐火物中に Li、P、F が浸透することを見出した。これは(1)～(3)式の反応で生成した LiF、Li<sub>2</sub>O および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mullite 系耐火物と反応して、Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-LiF 系低融点化合物を生成するためと考えられる。侵食した耐火物の分析を行い、耐火物の侵食メカニズムを考察した結果は、第 4 章で詳細に述べる。

Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-LiF 系状態図は報告されておらず、Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 系状態図が部分的に報告されているにすぎない<sup>[27, 28]</sup>。それ故、Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系および Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 系状態図を実験的に作成することを試みた。これについては、第 5 章で述べる。

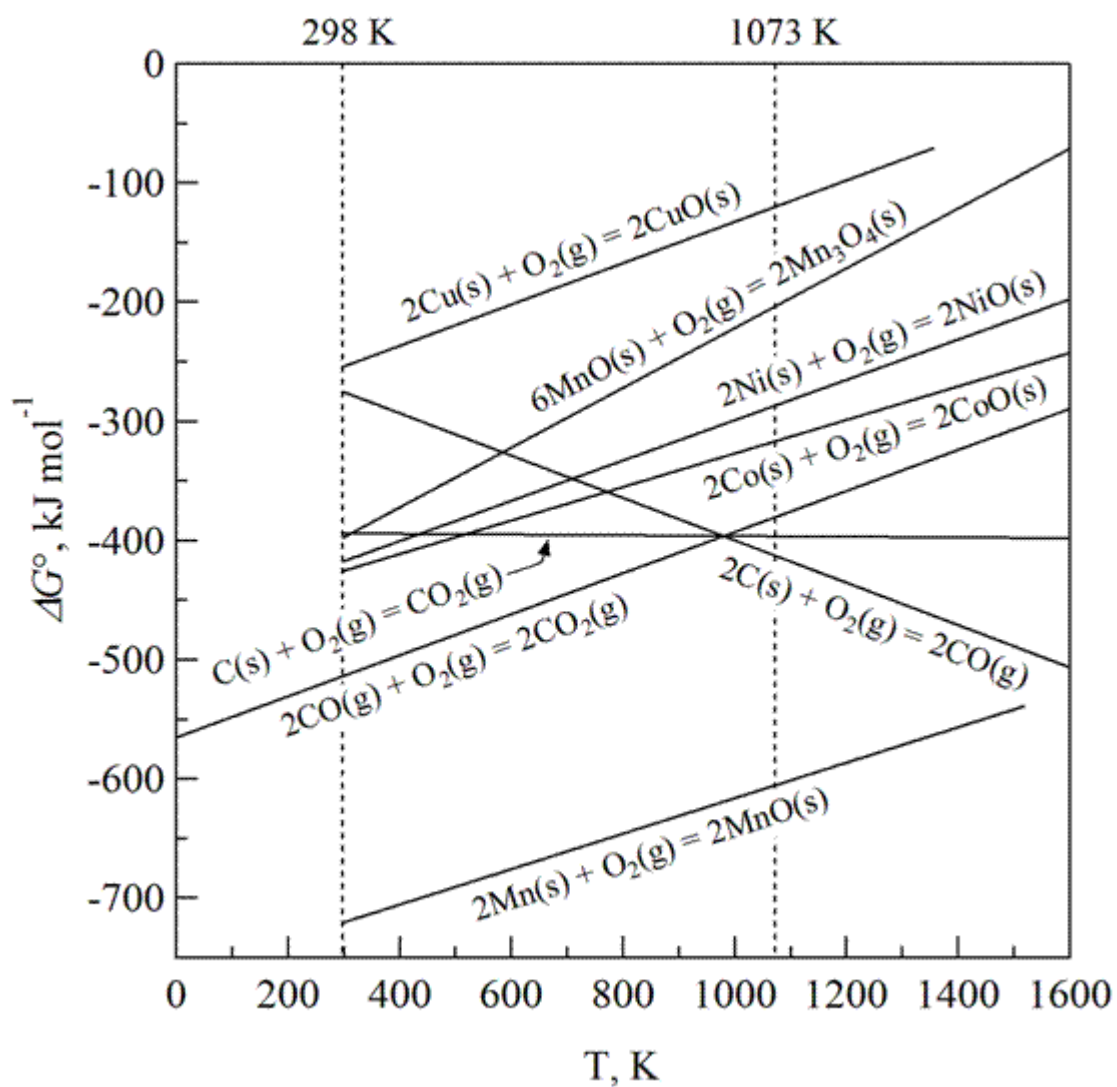


Fig. 8 Standard Gibbs free energies of reactions (7),(9),(10) and from (12) to (16) plotted against temperature.

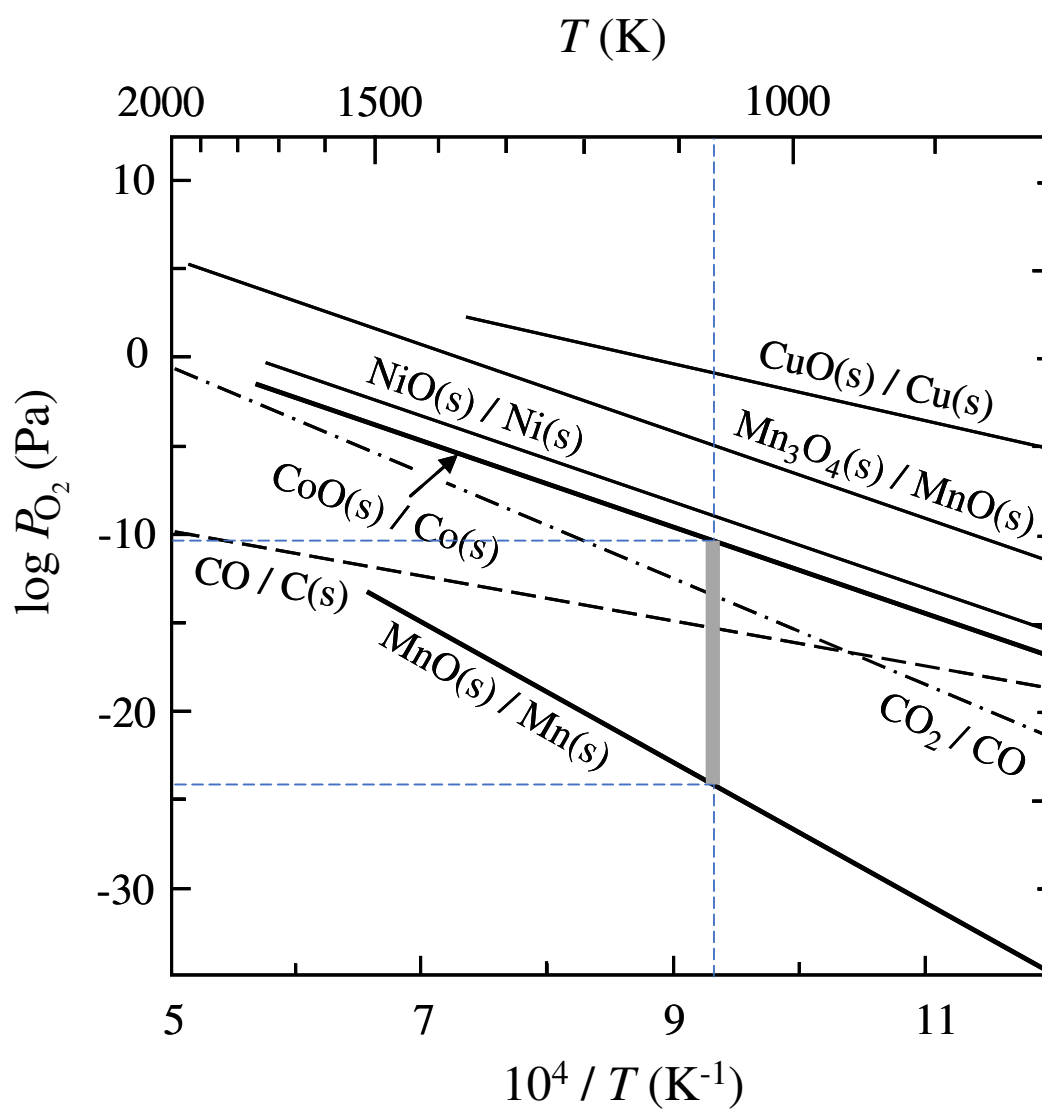


Fig. 9 Relationships between logarithm of oxygen partial pressure and temperature reciprocal for various elements contained in LIB.

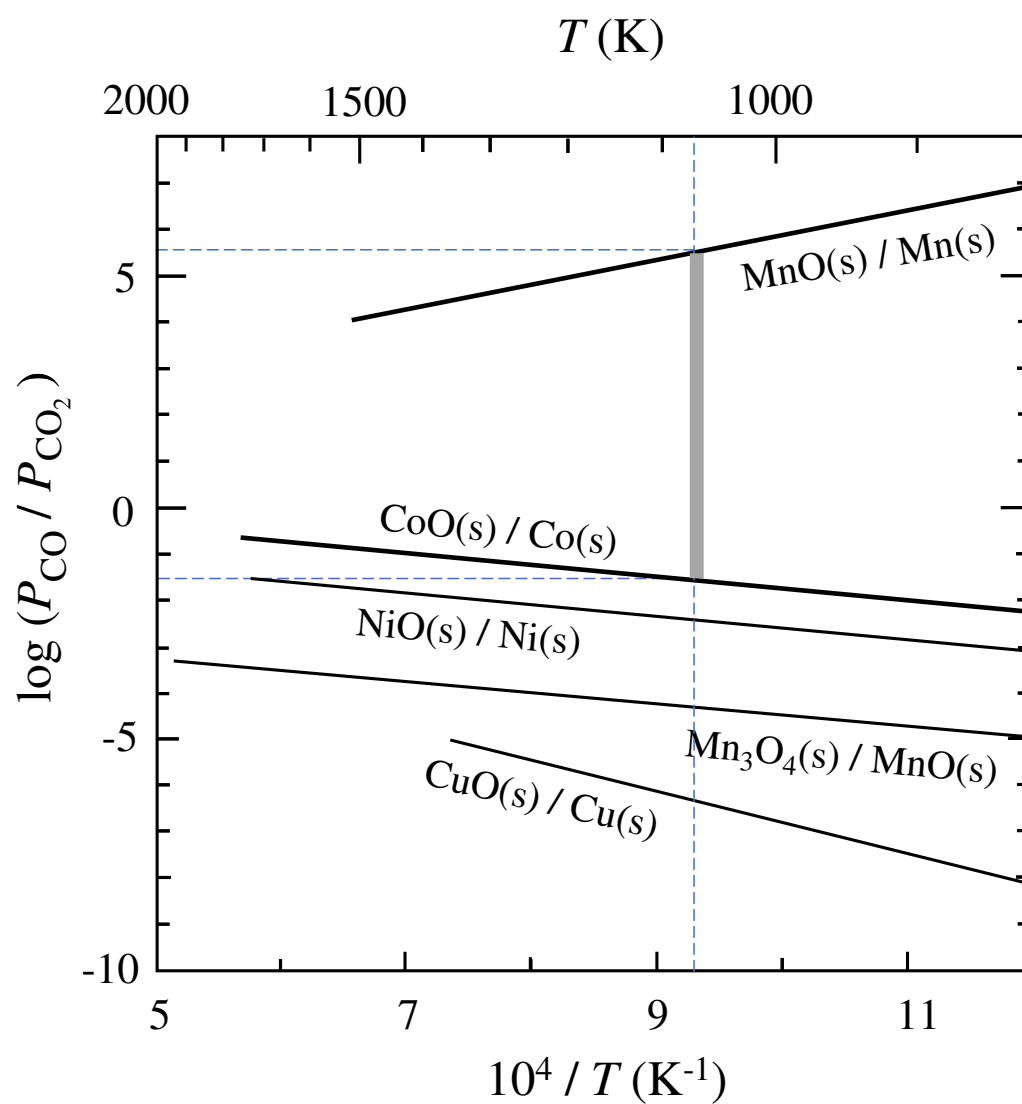


Fig. 10 Relationships between logarithm of  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  and temperature reciprocal for various elements contained in LIB.

### 3.5 結言

使用済み小型 LIB パックから有価金属を回収するプロセスの初期段階として、LIB 中に存在する有機溶媒、セパレータ、樹脂ケース等の有機物を除去するためにロータリーキルンで熱処理を実施し、設備各部における各元素の回収率を求めた。

その結果、LIB 構成成分の有価金属の回収率は、ほとんど 100%に近い数値であったことから、LIB をリサイクルするための前処理として、ロータリーキルンによる熱処理の有効性が確認された。また、正極活物質の構成元素である Co、Ni、Mn は、Co、Ni は金属として、Mn は MnO として回収された。これは、熱処理の際に LIB 内で発生する CO による還元反応によって生成したと考えられた。

一方、Li、P、F の回収率が低かったことから、これらの元素はロータリーキルン内部の耐火物に浸透しているとみなされた。つまり、使用済み LIB パックをロータリーキルンで熱処理した際に、電池構成元素中の Li、F、P が耐火物を侵食すると考えられた。この侵食を抑制するために、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{LiF}$  系状態図を作成し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{LiF}$  系融体による耐火物の侵食機構を明らかにすることが必要である。

## 第 4 章 LIB 熱処理炉内耐火物の 侵食機構に関する研究

## 第4章 LIB 熱処理炉内耐火物の侵食機構に関する研究

### 4.1 緒言

LIB の正極は  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$  等の活物質が集電体である Al 箔に塗布されており、負極ではグラファイト等の活物質が集電体である Cu 箔に塗布されている。最近、電池容量を上げるため、負極材料として、炭素に Si を付加したり<sup>[1]</sup>、 $\text{Si-FeSi}_2/\text{C}$  ナノコンポジット材料を用いる研究がなされている<sup>[2]</sup>が、現状はグラファイトが主流である。電解液は、炭酸エチレンや炭酸ジエチル等の有機溶媒に  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等のリチウム塩を溶解した溶液である。電池外郭にはスチール缶、アルミケース、アルミラミネート等が用いられている。今後の LIB の需要の増大を考えると、資源循環や原料確保の観点から、LIB に含まれるリチウム、コバルト、ニッケル、銅など価値の高い金属のリサイクルが求められている。加えて、電池の軽量化、高性能化による高価な希少金属の使用量増加にともない、使用済み LIB のリサイクルへの要求が高まっている。このような状況の中、LIB のリサイクル技術に関する研究が盛んに行われている<sup>[3-8]</sup>が、その多くは発火防止のために使用済み LIB に熱処理を施し有機溶媒を除去することによって無害化を行った後、機械的な分離（粉碎、篩い選別、磁気選別等）を行い、各種湿式工程によって単元素回収が行われている。それらの報告では熱処理は簡単な操作ではあるが、炭素および有機化合物の燃焼によって発生する煙やガスを浄化するための装置を設置する必要があることと、有機化合物を回収することができないという欠点があると論じられている。最近では車載用リチウムイオン電池のリサイクル技術として実用化の目処を立てたという報告がなされている<sup>[9]</sup>。

著者が所属する日本リサイクルセンター（株）では、小型の LIB のリサイクル事業を行っており、LIB を解体せずに LIB 内部に存在する有機溶媒、セパレータ等の有機物を除去するためにロータリーキルンで熱処理を実施している<sup>[10]</sup>。

この熱処理後、残存する有価物固体を機械的に分離している。ロータリーキルンの熱処理における焼成物ならびにダストでの LIB 構成元素の回収率については第3章で述べたが、その熱処理の際に、ロータリーキルン内部の耐火物が損傷（侵食）される現象が生じている。既報告では、正極活物質によるムライトと  $\text{SiC}$  の損傷についての報告<sup>[11]</sup>はあるが、使用済み LIB の熱処理における炉耐火物の侵食機構に関する研究は報告されていない。

本章では、耐火物の長寿命化を目的に、ロータリーキルン耐火物の損傷状況を解析し、耐火物の侵食機構について考察した。



## 4.2 実験方法

### 4.2.1 ロータリーキルン炉内耐火物の損傷（侵食）と 分析用耐火物のサンプリング

使用済み小型 LIB のリサイクルを行っているロータリーキルン設備の概略図<sup>[10]</sup>を Fig. 1 に示す。図の詳細については第 3 章で述べた。Fig. 2 に熱処理前後のキルン内部の耐火物の厚み変化を示す。左図は、熱処理前の耐火物断面、右図は、小型 LIB（正極活物質が  $\text{LiCoO}_2$  であり、 $\text{LCO}$  と略称される）パックを約 188 t 熱処理した後の耐火物の断面を示している。LIB 熱処理前と比較して熱処理後の耐火物は全体的に剥離し、厚みが 125mm まで薄くなっている。その侵食速度は、平均して小型 LIB パック処理量 1 t あたり 0.13mm で、1 時間あたり  $47 \mu\text{m}$  であった。LIB パック熱処理後の耐火物表面は黒色か灰色を呈し、多数のクラックが発生していた（Fig. 2 右図）。

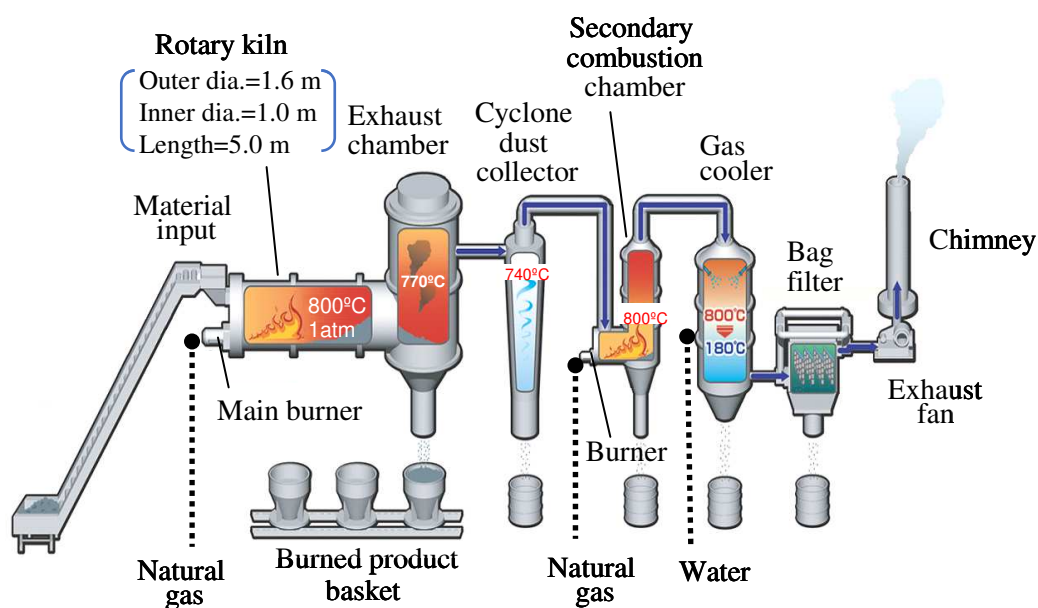


Fig. 1 Schematic diagram of rotary kiln used pyro-processing of spent LIB packs<sup>[10]</sup>.

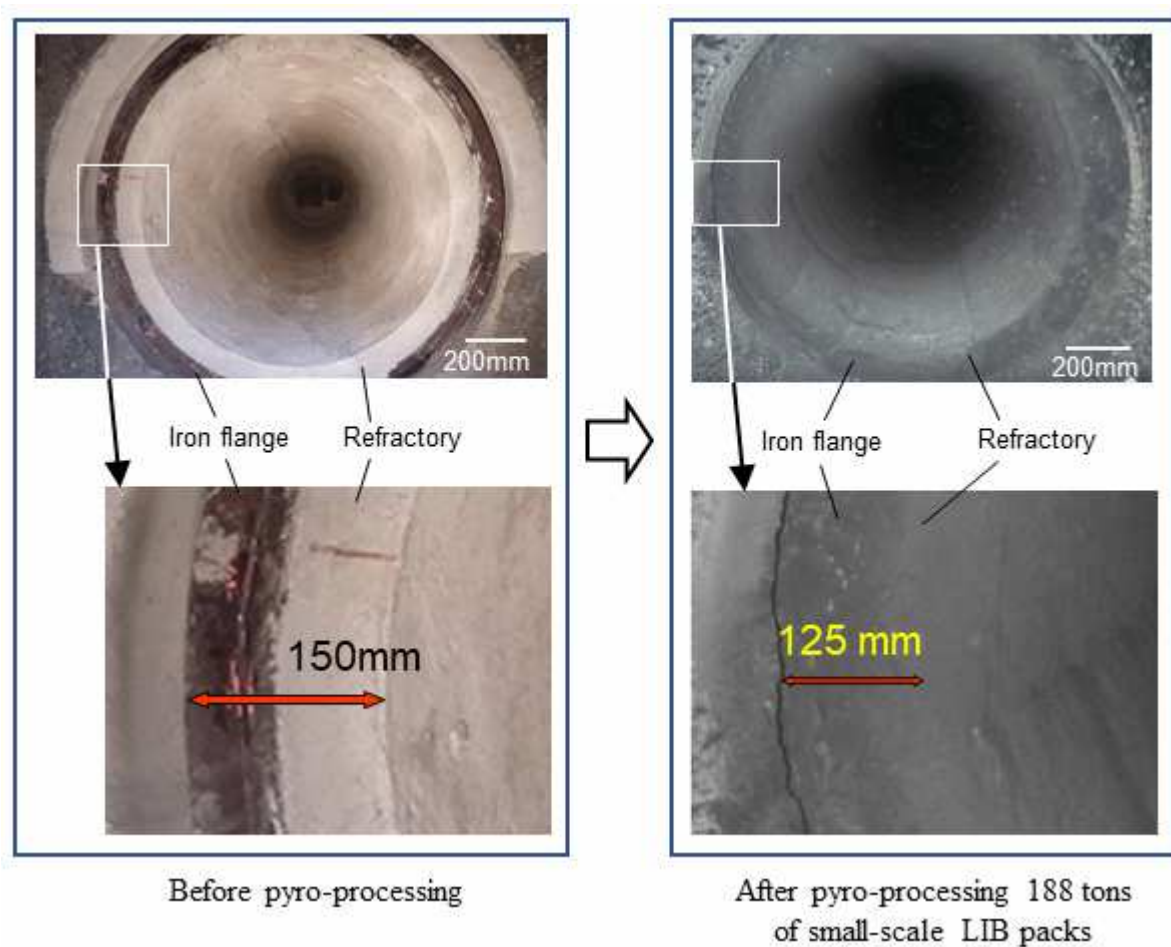


Fig. 2 The changes in refractory thickness inside the kiln before and after conducting pyroprocessing.

本研究では、ロータリーキルン炉のメンテナンス時に炉内耐火物をサンプリングし、各種分析に供した。サンプリングした2種の耐火物を Fig. 3 に示す。最表層は黒色を呈し、表面から深さ2～5mmの断面部分は青色を呈していた。これらの耐火物材料の変色部は、耐火物の反応層に対応する。

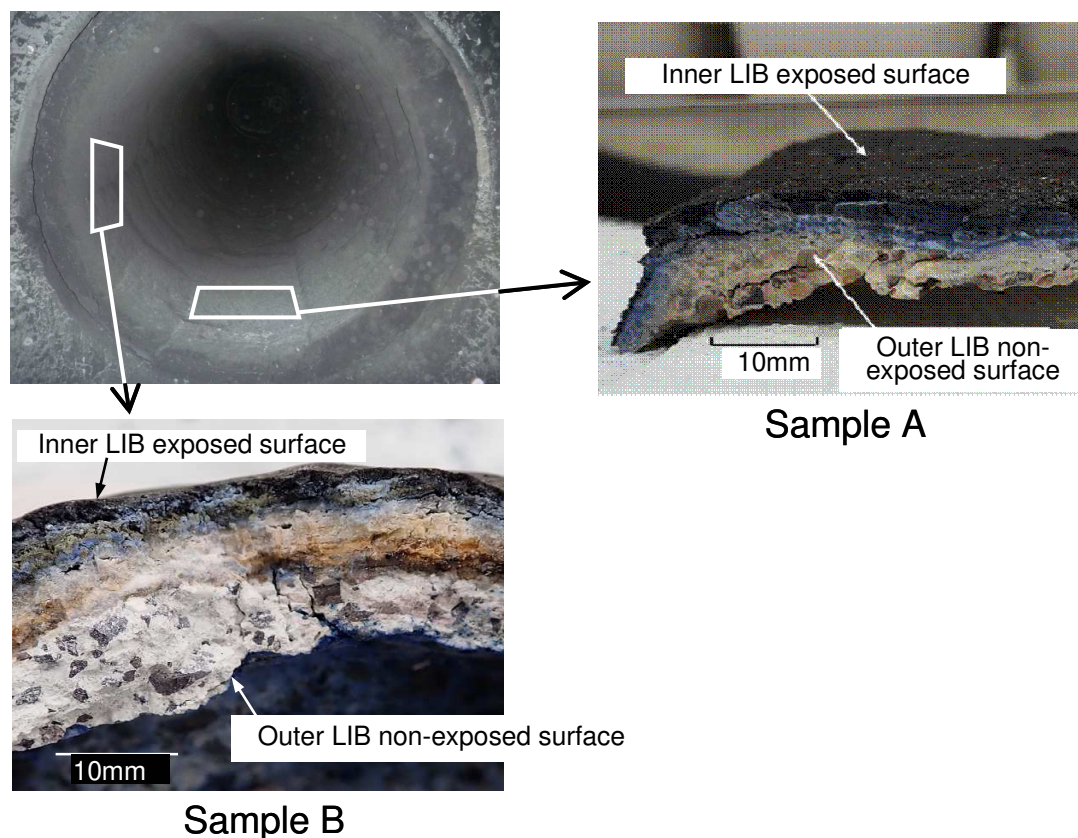


Fig. 3 Sampled refractory specimens after 537 hours operation.

#### 4.2.2 耐火物破断面の SEM 観察および EDX 分析

サンプリングした耐火物の破断面にカーボン蒸着を施した後、破断面上の粒子形状を FE-SEM（日本電子製 JSM-7001F）を用いて観察した。同時に観察部位の組成を EDX 分析によって求めた。EDX 分析は全て 5 点測定し平均と標準偏差を求めた。

#### 4.2.3 耐火物縦断面の面分析（元素マッピング）

サンプリングした耐火物の一部をエポキシ硬化樹脂に包埋した後、耐火物の断面を分析するために乾式鏡面研磨を行った。鏡面研磨面にカーボン蒸着を施し、FE-SEM-EDX 装置（日本電子製 JXA-8230）を用いて元素マッピングを行った。

マッピング元素は耐火物成分の Al、Si、Ca と LIB 成分の F、P、Co であり、Li はこの方法ではマッピングできない。

#### 4.2.4 LIBS 法(Laser Induced Breakdown Spectroscopy)による 耐火物中の Li 分析

SEM-EDX では Li の分析ができないため、本研究ではレーザー誘起ブレークダウン分光法 (LIBS 法) を検討した。LIBS 法は、物質の成分組成を非接触で測定可能なレーザー計測法であり、排ガス中の各種金属、セメント材料中の成分、空気中アルカリ成分の定量等に用いられている<sup>[12]</sup>。LIBS 法では、計測部にレーザー光を集光し、計測対象をプラズマ化する。このとき、プラズマ中の物質は原子化され、各原子固有の波長の光を放射する。このプラズマ光を分光分析することで、その中に含まれる成分濃度を定量することが出来る<sup>[13]</sup>。本研究では、縦方向に 0.2mm 間隔、横方向に 0.2mm 間隔で LIBS 測定を行い、測定面上での Li 濃度分布を求めた。測定値の変動係数(5 点測定)は 9.2%であった。

#### 4.2.5 耐火物断面各部の化学分析

Fig. 3 に示した耐火物の表面からの深さ 0~2mm、2~5mm、5~7mm の部分から分析用試料を採取して、酸溶解およびアルカリ溶融を施し、溶液化して誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES 法) により Al、Si、Ca、Li、P の定量分析を行った。この際の変動係数は 2.7%以下であった。また、試料を炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウムでアルカリ溶融した後に蒸留水で温浸し、得られた溶液中の F イオンをイオンクロマトグラフ法 (JIS-K-0120) で定量した。変動係数は 4.1%であった。

#### 4.2.6 耐火物の X 線回折測定

Fig. 3 に示した耐火物 (サンプル A) の表面からの深さ 0~2mm、2~5mm、10mm 付近から試料を採取して粉碎した後、X 線回折測定を行った。使用した X 線回折装置は、リガク社製 SmartLab である。

#### 4.2.7 ロータリーキルン内部の電池処理時の温度測定

ロータリーキルンの熱処理温度は第3章で述べたように 800℃±20℃であるが、耐火物の侵食メカニズムを解明するためには、焼成されている LIB パックの局所的な温度上昇を知る必要がある。そこで、日本アビオニクス社製サーモカメラ Infrec R300BP-TF (測定波長: 3.7 μm~3.9 μm) を用いて LIB 処理時のロー

タリーキルンの内部温度を測定した。測定は、ロータリーキルン後部扇に設置しているサファイアガラス（2mm 厚）越しに行い、予め測定した放射率 0.97 を用いて測定温度を補正した。

#### 4.2.8 脱落耐火物の採取

ロータリーキルンメンテナンス時にキルン内部に脱落していた耐火物を採取し、観察を行った。

#### 4.2.9 溶媒滴下焼成耐火物の SEM、EDX 分析

耐火物表面に、LIB に使用されている電解液の溶媒のみを滴下した後、電気炉で焼成し、耐火物の SEM 観察、EDX による成分分析を行った。溶媒組成および焼成条件は以下の通りである。

滴下溶媒：EC/DMC/DEC=1/1/1 体積比

(EC:エチルカーボネート、DMC:ジメチルカーボネート、DEC:ジエチルカーボネート)

焼成条件：1100℃（昇温速度 200℃/h）で加熱し、1 h 保持後、室温まで

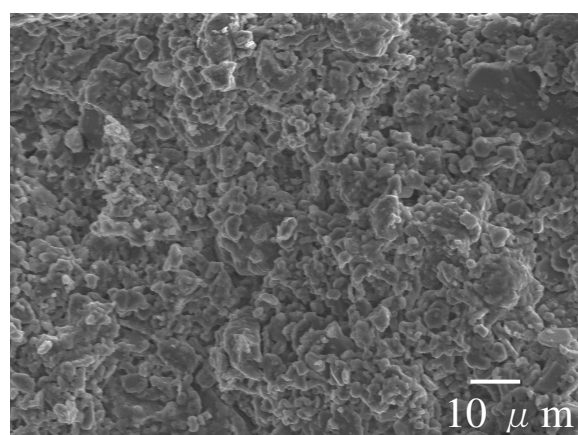
（降温速度 200℃/h）除冷し、これを 10 回繰り返した。

分析に使用した機器は、FE-SEM（日本電子製 JSM-7001F）である。

### 4.3 結果

#### 4.3.1 耐火物破断面の SEM 観察および EDX 分析結果

Fig. 4 に、未使用耐火物の断面の SEM 観察結果および EDX 分析結果を示す。耐火物中に数  $\mu\text{m}$  のムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 粒子が塊となって存在していた。



**Chemical composition**  
(mass%)

Al	: 38±1.9
Si	: 18±1.9
Ca	: 3.8±0.4
F	: 0
P	: 0

Fig. 4 SEM image and chemical composition (EDX-analysis) of the unused refractory cross-section.

Fig. 5、6 は、それぞれ Fig. 3 で示した耐火物サンプル A および B の表面から深さ方向に 1mm、2mm、4mm、5mm、7mm、10mm の部分の断面 SEM 像である。

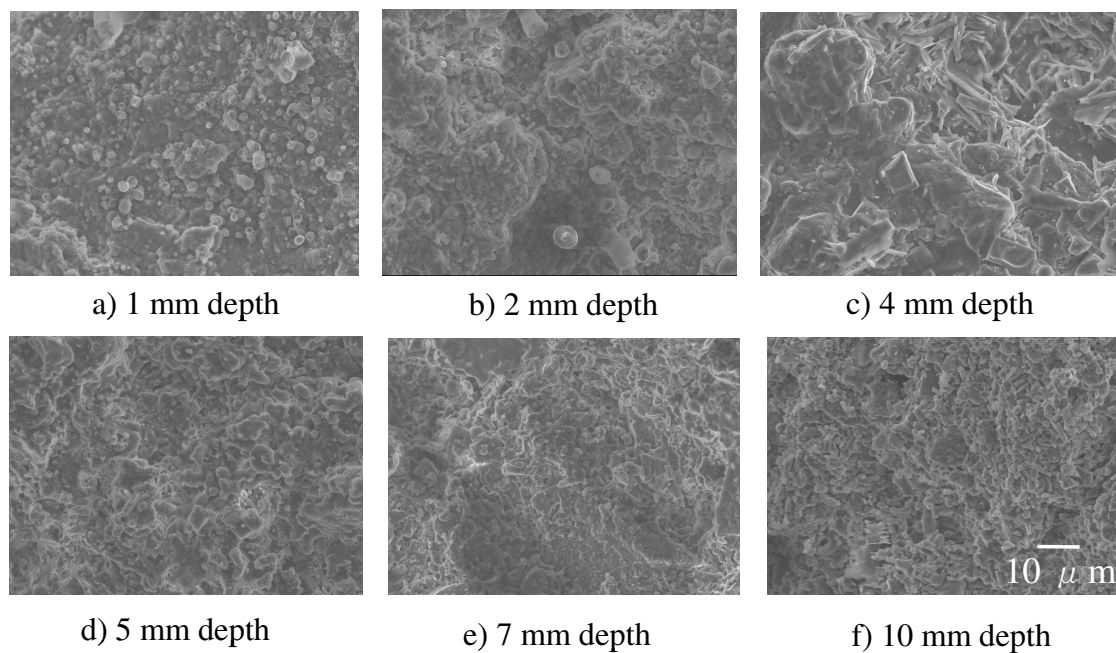


Fig. 5 SEM image of the cross-section at a depth of 1 to 10 mm from the surface of the analyzed refractory specimen sample A (Fig. 3).

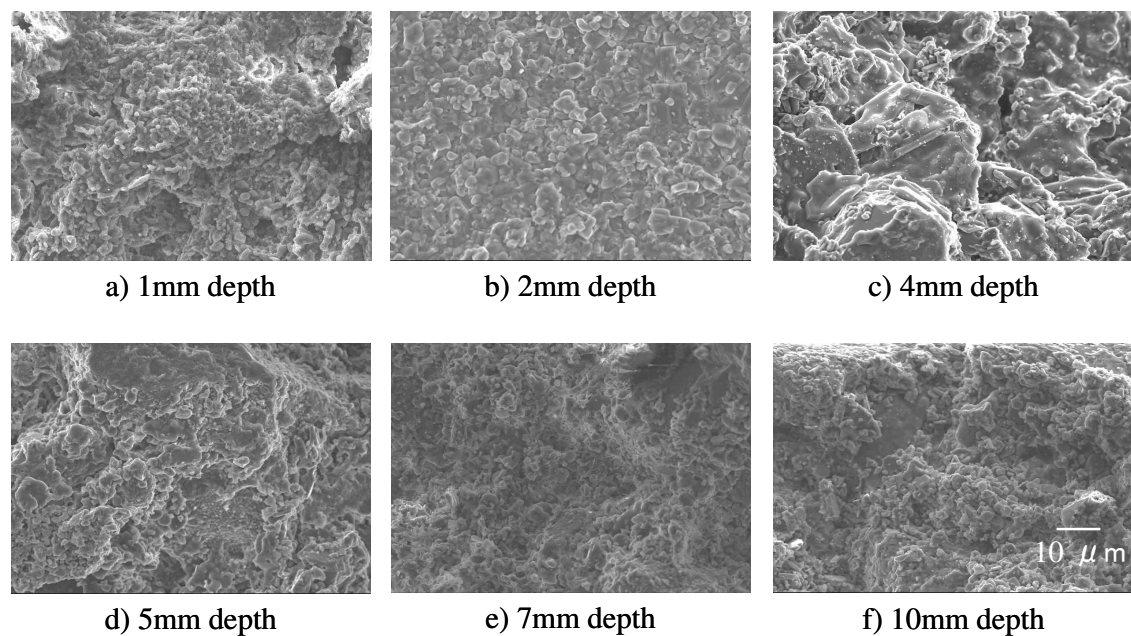


Fig. 6 SEM image of the cross-section at a depth of 1 to 10 mm from the surface of the analyzed refractory specimen sample B (Fig. 3).

Table 1 に、Fig. 4、5 および Fig. 6 の SEM 観察と同時に EDX で測定した耐火物断面の各成分濃度を示す。深さ 1mm 付近の粒子形状 (Fig. 5(a)) は、未使用耐火物 (Fig. 4) とは異なる数  $\mu\text{m}$  の球状であり、マトリックスには、未使用耐火物には検出されなかった F と P が検出された。特に F 濃度が 27mass% と非常に高かった。また耐火物成分である Al、Si、Ca の濃度がそれぞれ減少し、特に Si、Ca 濃度の減少が激しい。また不定形薄片粒子 (Fig. 7(a)) が存在し、その部分の点分析結果 (F 濃度 47mass%、Al 濃度 21mass%) から、この不定形薄片粒子は  $\text{AlF}_3$  であると考えられた。

Table 1 Chemical composition on the refractory cross-section measured by EDX at the same parts of the SEM images shown in Figs. 4 ,5 and 6 (mass%).

Element	Unused	Analysis point					
		1 mm depth	2 mm depth	4 mm depth	5 mm depth	7 mm depth	10 mm depth
		Sample A					
Al	38±1.9	21±2.2	24±0.9	24±3.3	31±3.0	34±2.0	39±2.0
Si	18±1.9	4.3±0.9	12±2.0	10±2.9	23±3.2	23±2.1	18±1.9
Ca	3.8±0.4	0.0	1.4±0.5	3.7±0.7	5.8±0.9	3.2±0.6	4.0±0.4
P	0.0	0.7±0.2	0.7±0.2	3.4±0.8	0.3±0.2	0.4±0.2	0.2±0.1
F	0.0	27±2.6	18±1.9	1.6±0.7	0.3±0.2	0.2±0.1	0.1±0.1
		Sample B					
Al		26±2.1	25±0.9	25±3.3	33±4.1	35±2.6	37±2.5
Si		10±0.9	15±1.6	14±1.9	20±3.3	22±1.9	20±1.9
Ca		0.5±0.1	1.5±0.3	3.6±0.7	3.6±1.0	3.2±0.3	3.0±0.3
P		0.8±0.3	0.9±0.2	4.4±1.2	0.3±0.2	0.1±0.1	0.1±0.0
F		19±1.6	13±1.3	1.5±0.5	0.3±0.2	0.2±0.1	0.1±0.0



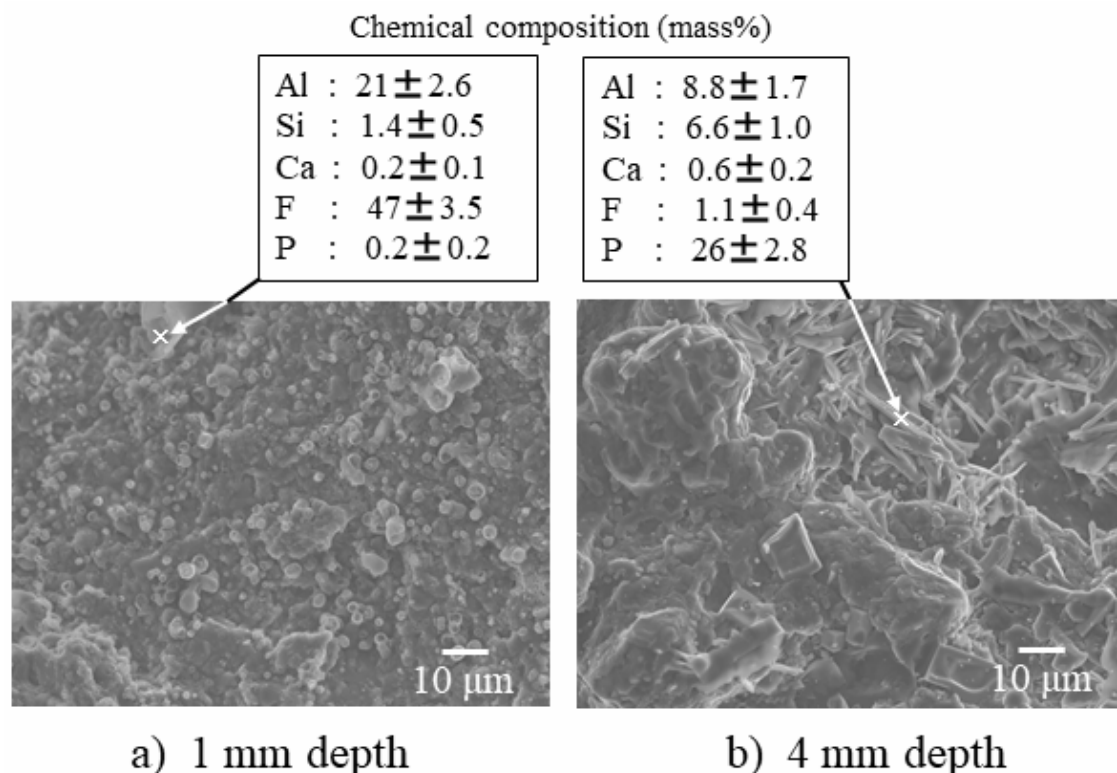


Fig. 7 SEM images at 1 mm depth and compositions of amorphous flake-like particles (a) and that at 4 mm depth and chemical compositions of rod-shaped particles (b).

深さ 2mm 付近における粒子 (Fig. 5(b)) は、未使用耐火物組成より Al、Si、Ca の濃度が減少していたが、深さ 1mm 付近の濃度よりは高く、また粒子形状は粗大化していた。深さ 4mm 付近の粒子 (Fig. 5(c)) は更に粗大化して、未使用耐火物 (Fig. 4) とは異なった粒子形状を呈しており、全体として粒子が融解して固まったように観察された。成分濃度を深さ 2mm 付近と比較すると F が減少し、P が増加しており、P 濃度は 3.4mass% であった。また棒状粒子 (Fig. 7b) が存在し、その大きさは約  $20 \mu\text{m}$  に達しており、棒状粒子の点分析結果では P が 26mass% と高濃度であった。

深さ 5mm 付近の粒子 (Fig. 5(d)) は、未使用耐火物粒子 (Fig. 4) より若干大きい、深さ 4mm 付近 (Fig. 5(c)) で観察された粗大粒子は存在していない。成分濃度は、未使用耐火物と比較すると Al 濃度が若干低く、P および F が 0.3mass% 検出された。

深さ 7mm 付近 (Fig. 5(e)) には、数  $\mu\text{m}$  程度の粒子の塊が存在していた。粒子



形状は、深さ 5mm 付近 (Fig. 5(d))と同様で、未使用耐火物 (Fig. 4) の粒子より若干大きかった。成分濃度は、未使用耐火物の成分濃度とほぼ同等であったが、P が 0.4mass%、F が 0.2mass%検出された。

深さ 10mm 付近の粒子 (Fig. 5(f)) は、未使用耐火物 (Fig. 4) の粒子形状と同様であった。また EDX 測定の結果は未使用耐火物の成分濃度とほぼ同等であり、この深さの耐火物は損傷を受けていないとみなされた。

別の耐火物サンプル B の SEM 観察結果 (Fig. 6) および Table 1 の EDX の定量結果もサンプル A の結果と同様の傾向が見られた。

#### 4.3.2 耐火物縦断面の元素マッピング結果

耐火物の表面から深さ 5mm までの縦断面について、SEM-EDX を用いて面分析した結果を Fig. 8 に示す。Al、Si、Ca 濃度は表面から深さ 2mm 付近まで減少しており、特に Si、Ca 濃度の減少が顕著である。LIB の電解質成分である P および F は、耐火物表面から深さ 5mm 程度まで侵入している。Ca および F は、深さ 2mm 程度の所に高濃度部が存在している。P は深さ 5mm 程度まで比較的均一に分散しているが、特に 4~5mm 付近に濃化した部分が存在している。LIB 活物質成分の Co は、表面から 0.2mm 付近まで存在したが、それより深い部分には見られない。

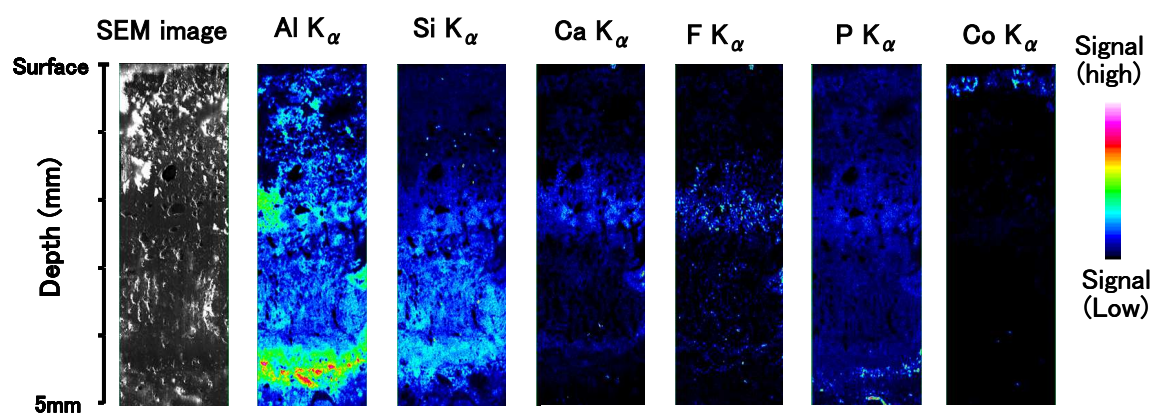


Fig. 8 SEM image and EDX elementary mapping for the refractory cross-section up to a depth of 5 mm.

### 4.3.3 LIBS 法による耐火物の Li の面分析結果

耐火物表面および断面の写真と LIBS 法による Li の面分析結果を Fig. 9 に示す。Li は耐火物表面全面に存在し、15～20mass%の高濃度部分が一部に存在する。また、深さ 3mm 程度まで Li が侵入していることが判る。濃度として 5～10mass%の部分が多いが、15～20mass%の高濃度部分も一部に存在している。

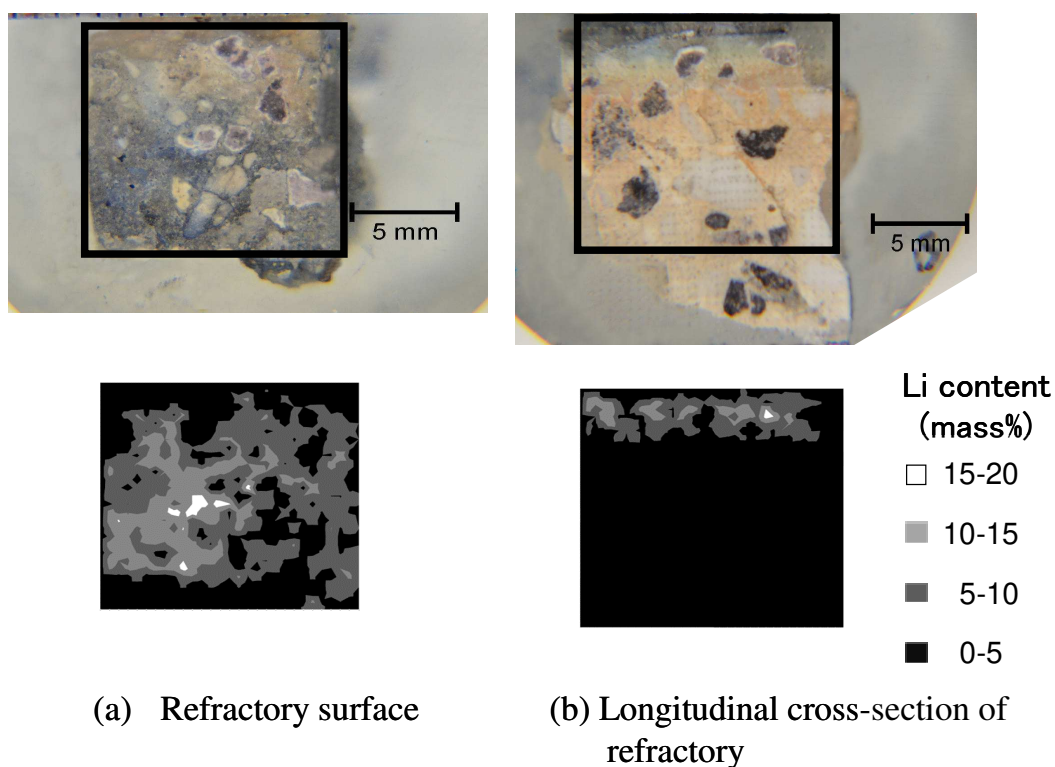


Fig. 9 Li concentration mapping on the refractory surface (a) and the longitudinal cross-section of the refractory (b) obtained by LIBS.

### 4.3.4 耐火物断面各部の化学分析結果

Fig. 10 に、耐火物の表層から深さ方向に試料をサンプリングし、ICP-AES およびイオンクロマトグラフで定量した結果を示す。表面から深さ 5mm までの部分には、Li、P、F が検出されるが、5～7mm 部分（および未使用耐火物）には存在しない。Al、Si、Ca の濃度は未使用耐火物の各成分濃度と比較して減少している。特に、深さ 2～5mm 部分から採取したサンプルでは、Li、P、F が 0～2mm の

表層部よりも多く存在し、Si、Ca 濃度が大幅に減少している。

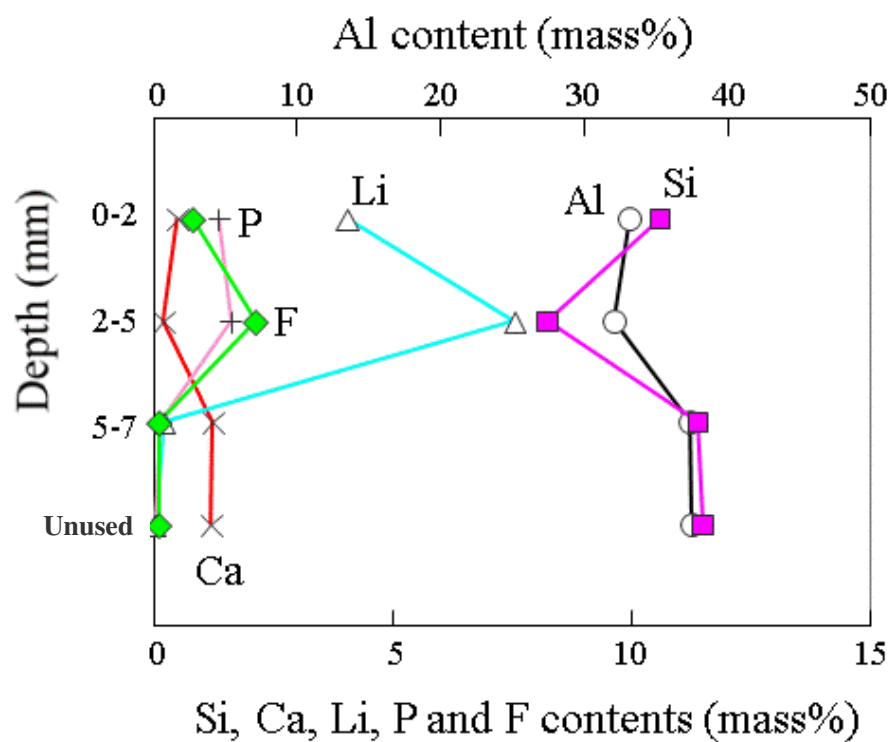


Fig. 10 Results of chemical analysis of the refractory in the depth. direction.

#### 4.3.5 耐火物のX線回折測定結果

4.3.1～4.3.4 項では耐火物の形態変化と組成変化を調べたが、ここでは耐火物各部のX線回折測定を行った。結果を Fig. 11 に示す。対象試料は Fig. 3 のサンプル A である。

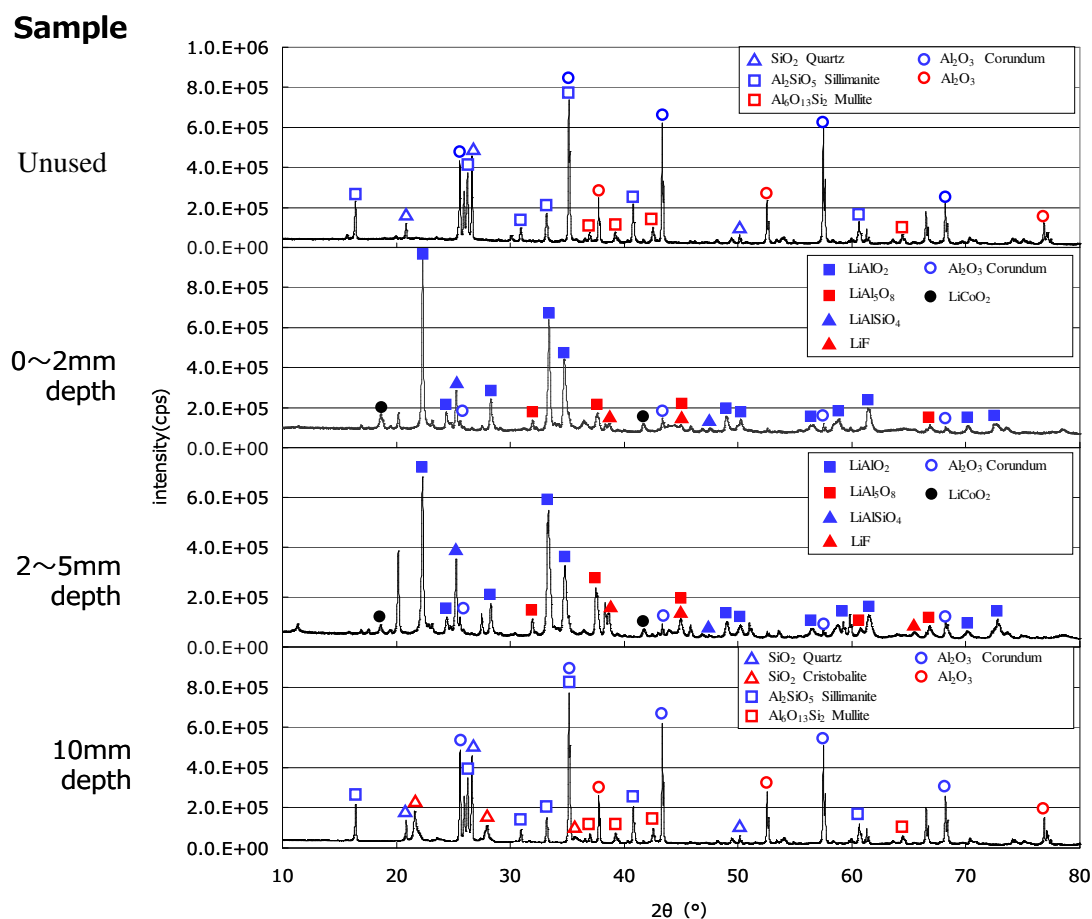


Fig. 11 X-ray diffraction measurements of the refractory in the depth.

未使用耐火物 (Unused) および深さ 10mm 部分の耐火物では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) ならびに  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (シリマナイト) の強いピークが観測されたが、深さ 0~2mm および 2~5mm の試料では、未使用耐火物で観測されたピークが消失し、代わりにメインピークとして  $\text{LiAlO}_2$  と  $\text{LiAlSiO}_4$  が観測された。2 $\theta$  が 20° 付近にシャープなピークが存在したが、その鉱物相は同定できなかった。このピークは、EDX 分析および ICP 測定から P が検出されていることから、 $\text{P}_2\text{O}_5$  に起因する物質の X 線回折ピークとも考えられるが、ASTM に登録されたデータがなかったため同定できなかったと思われる。

4. 3. 1~4. 3. 4 項で述べた耐火物の形態変化、組成変化および 0~5mm までの耐火物の結晶相の変化より、耐火物は  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  (-LiF) 系に変化して低融点化が起こっているものと考えられた。

#### 4.3.6 ロータリーキルン内部の電池処理時の温度測定結果

Fig. 12 に LIB パック熱処理時のロータリーキルン内部温度をサーモカメラで測定した結果を示す。測定した範囲での最高温度は 1292℃である。ロータリーキルン内部の温度は、LIB 熱処理時に変動はあるものの、局所的には 1300℃付近までの高温になっていることが判明した。

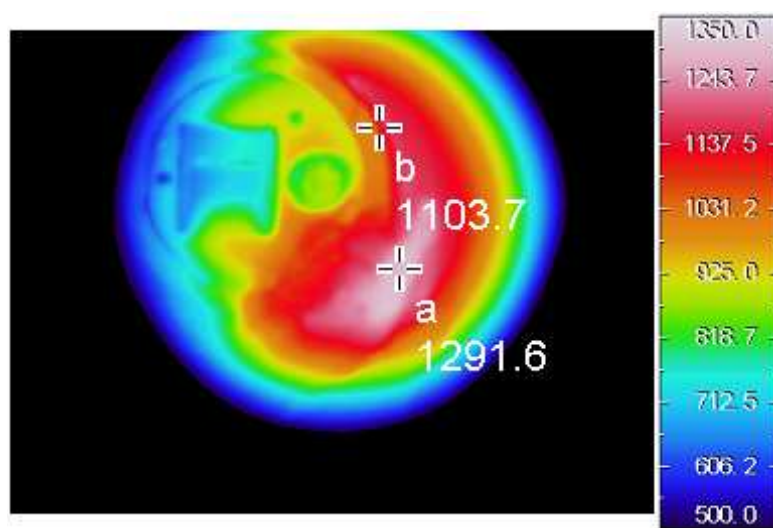


Fig. 12 Temperature inside the rotary kiln during pyro-processing of LIB packs.

#### 4.3.7 脱落耐火物の観察

ロータリーキルンメンテナンス時にキルン内部には多数の耐火物が脱落していた。脱落耐火物の一部の写真を Fig. 13 に示す。

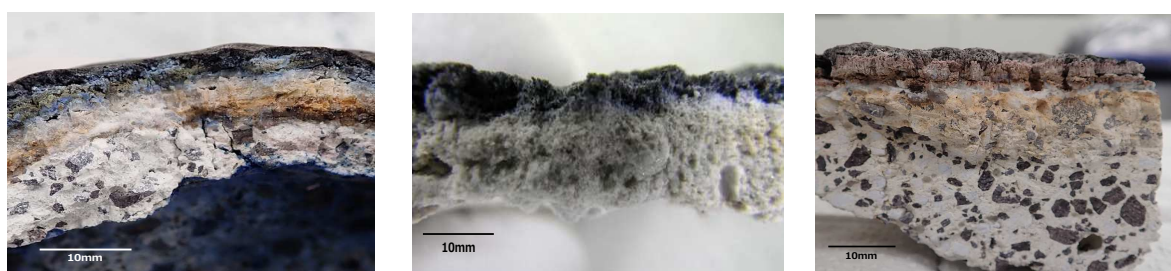


Fig.13 The refractory which peeled off inside the rotary kiln at maintenance.



#### 4.3.8 溶媒滴下焼成耐火物の SEM、EDX 分析結果

LIB に使用されている電解液溶媒を未使用耐火物表面に滴下し電気炉で焼成した試料の SEM 像、EDX による成分分析結果および耐火物断面の粒子径のイメージ図を Fig. 14 示す。

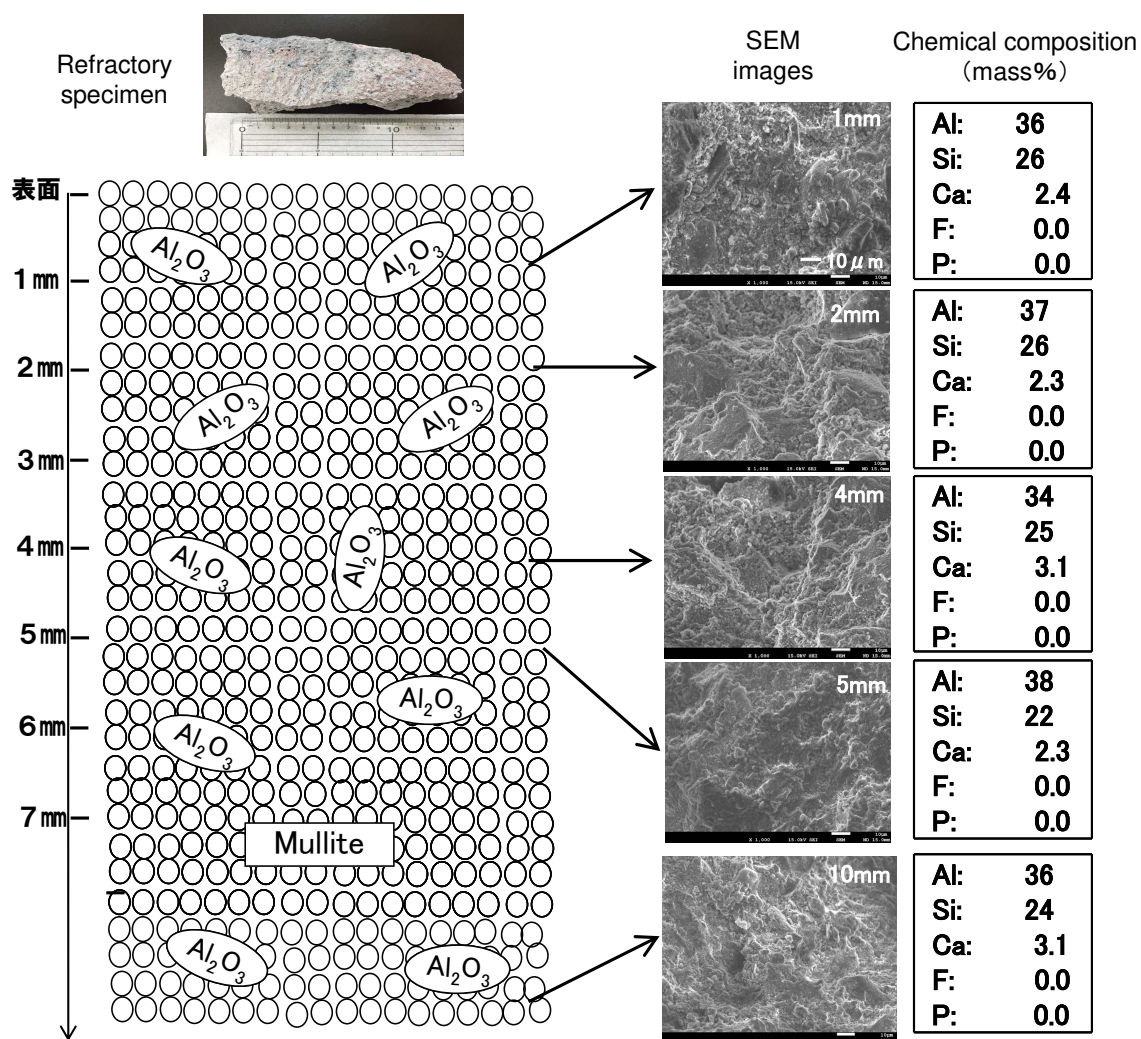


Fig. 14 SEM image and chemical composition (EDX-analysis) of the cross-section at a depth of 1 to 10 mm from refractory specimen.

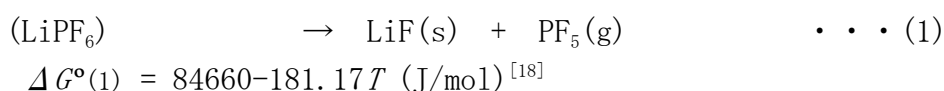
図の SEM 像より、Fig. 5 で示したような耐火物の深さ方向の粒径変化は無く、Fig. 4 に示したように未使用耐火物の数  $\mu m$  のムライト ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) 粒子が塊となって存在していた。また EDX 分析結果より、深さ方向の成分の違いは見られなかった。このことから、耐火物損傷には電解液溶媒は関与せず、電解液

溶質である  $\text{LiPF}_6$  が関与しているとみなされる。

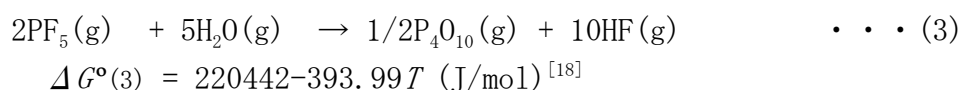
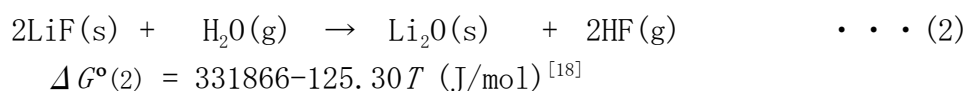
#### 4.4 耐火物損傷に対する考察

損傷を受けた耐火物を分析した結果、損傷原因は以下のように考察された。表面～深さ 2mm 付近までの耐火物成分である Al、Si、Ca の減少は、次のように考えられる。

LIB 電解質である  $\text{LiPF}_6$  が  $127^\circ\text{C}$  以上で熱分解することにより (1) の反応が起こることが報告されている<sup>[14]</sup> が、電解液の溶媒の一つであるプロピレンカーボネートの沸点は  $242^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup> であるので、 $\text{LiPF}_6$  は  $242^\circ\text{C}$  まで電解液中に存在すると考えられる。一方、 $\text{PF}_5$  の沸点は  $-85^\circ\text{C}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{LiF}$  の融点と沸点はそれぞれ  $848^\circ\text{C}$  と  $1673^\circ\text{C}$  である<sup>[17]</sup> ので、(1) 式は  $242^\circ\text{C} \sim 848^\circ\text{C}$  の温度範囲で進行すると考えられる。

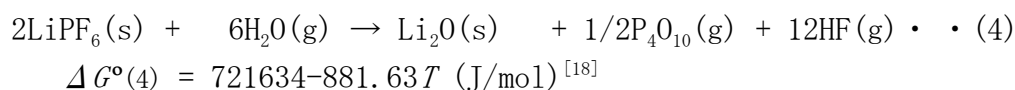


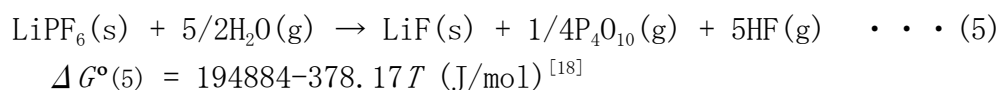
発生した  $\text{LiF(s)}$ 、 $\text{PF}_5(\text{g})$  は、電解液中の有機溶媒、セパレータおよびパック樹脂等の熱分解で発生する水蒸気と (2) および (3) 式に従って反応して、キルン運転温度の  $800^\circ\text{C}$  では、 $\text{Li}_2\text{O(s)}$  と  $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$  が生成し、 $\text{HF(g)}$  も発生する。



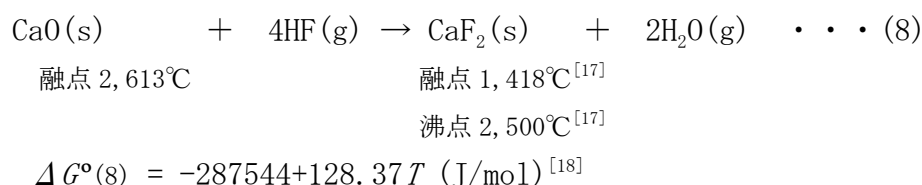
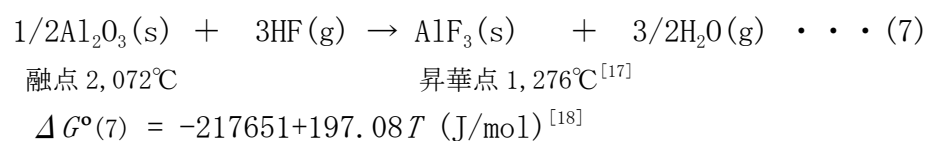
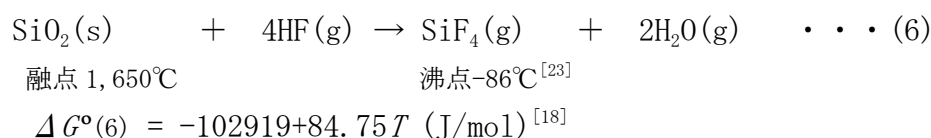
ここで、 $\text{Li}_2\text{O}$  の沸点は  $1200^\circ\text{C}$ <sup>[19]</sup>、 $1330^\circ\text{C}$ <sup>[20]</sup>、融点は、 $1438^\circ\text{C}$ <sup>[17]</sup>、 $1727^\circ\text{C}$ <sup>[21]</sup>、 $1430^\circ\text{C}$ <sup>[22]</sup> の報告がある。また  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) の融点と沸点は、それぞれ  $570^\circ\text{C}$  と  $605^\circ\text{C}$  の報告がある<sup>[17]</sup>。

(1)～(3) 式を統合すると (4) 式の反応、(1) 式と (3) 式を統合すると (5) 式の反応となるがいずれの式も  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  の沸点である  $605^\circ\text{C}$  以上で成立すると考えられる。





(4)、(5)式で発生する HF によって、(6)～(8)式の反応に従って耐火物の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  が侵食されると考えられる。



これらの反応の進行に熱力学的な考察を加える。

Fig. 15 に(4)および(5)式の標準生成自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$ を、Fig. 16 に(6)～(8)式の標準生成自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$ を示す。Fig. 中の●M(i)、■B(i)、■S(i)は、それぞれ物質 i の融点、沸点、昇華点を表す。Fig. 15 より、電解質成分の  $\text{LiPF}_6$  は 220°C以上で(5)式、530°C以上で(4)式に従って  $\text{H}_2\text{O}$  と反応し、 $\text{HF}(\text{g})$ 、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ 、 $\text{LiF}(\text{s})$ を生成すると考えられる。また、782°C以上では(4)式の反応が(5)式の反応よりも優勢になることが予想される。つまり、キルンの実動作温度の 800°C～1300°Cでは、(4)式に従って  $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ 、 $\text{HF}(\text{g})$  が主に生成すると考えられる。

耐火物成分と HF の反応については Fig. 16 より以下のように考察される。 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ は、820°C以下で(7)式に従って  $\text{AlF}_3(\text{s})$ に変化すると考えられる。これは、Fig. 7(a)で示した  $\text{AlF}_3$  の存在を示唆するものである。 $\text{SiO}_2(\text{s})$ は、932°C以下で(6)式に従って  $\text{SiF}_4(\text{g})$ に変化し気散すると考えられる。 $\text{CaO}(\text{s})$ は、1,418°C以下では(8)式に従って  $\text{CaF}_2(\text{s})$ に変化し、1418°C以上で  $\text{CaF}_2(\text{l})$ が生成すると考えられる。キルンの実動作温度 800°Cでは、(6)～(8)式の全ての反応が起こることになる。さらに  $\text{CaF}_2(\text{s})$ や  $\text{AlF}_3(\text{s})$ は、 $\text{SiF}_4(\text{g})$ と共沸混合物を生成して蒸発す



る可能性がある。

以上の結果から推測される耐火物侵食メカニズムのイメージ図を Fig. 17 に示す。耐火物と HF の反応は Fig. 17(a) に相当する。これらの耐火物侵食反応は、廃棄物焼却炉におけるフッ素ガスによる耐火物損傷<sup>[24]</sup>と同様のメカニズムで進行すると思われる。

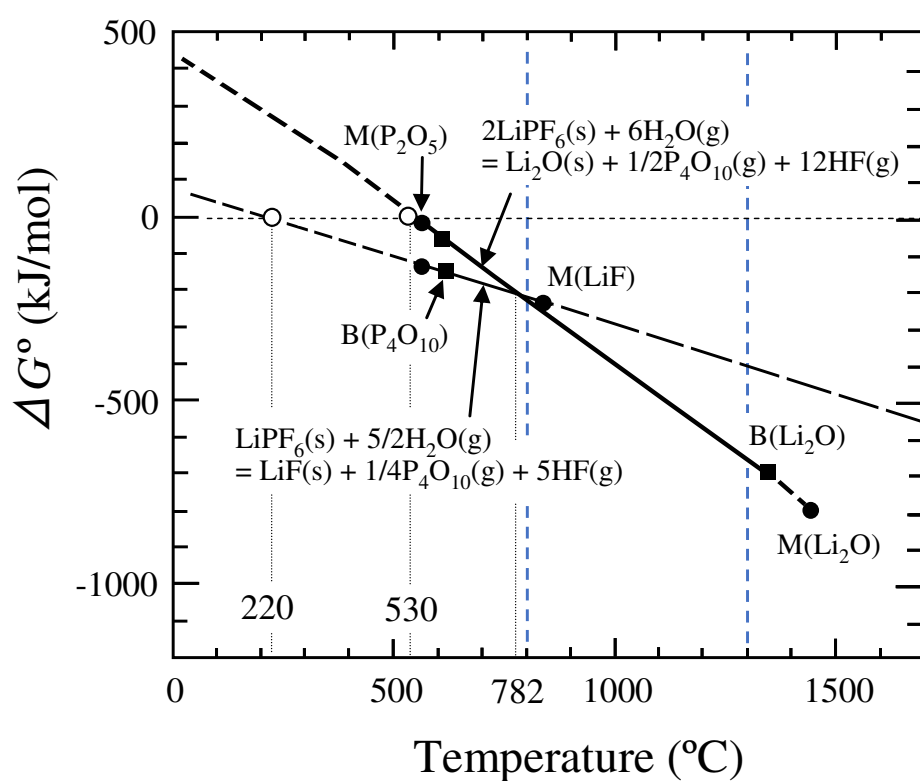


Fig. 15 Standard Gibbs free energies of reactions (4) and (5) plotted against temperature.

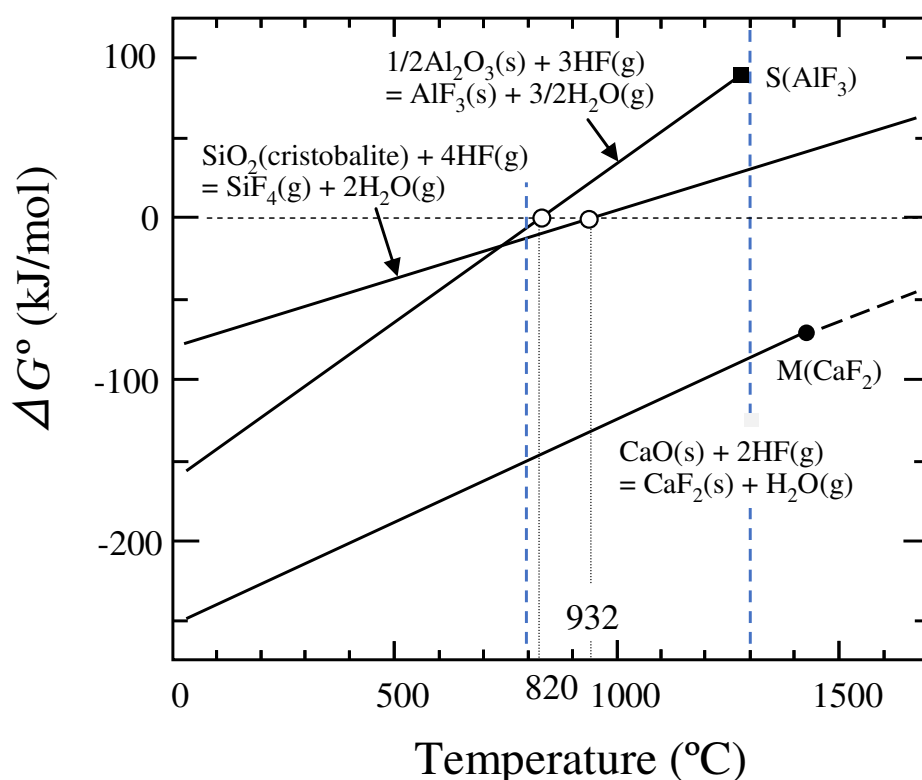


Fig. 16 Standard Gibbs free energies of reactions (6) to (8) plotted against temperature.

次に二つ目のメカニズムについて考察する。

- Fig. 5(c) と Fig. 7(b) において耐火物の深さ 4mm 付近に生成した粗大粒子は一旦熔融したもののように観察され、P が高濃度で検出された。
- Li は Fig. 9 では深さ 3mm まで、Fig. 10 では深さ 5mm まで浸透していた。
- 深さ 0～5mm の耐火物ではもともとの耐火物のピークが消失し、代わりに  $\text{LiAlO}_2$  と  $\text{LiAlSiO}_4$  のピークが観測された (Fig. 11)
- キルン内部の温度が局所的に 1300°C の高温になっていた (Fig. 12)。

以上の結果より耐火物侵食の二つ目のメカニズムが次のように導出される。

低温では (4) ～ (8) 式で  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiF}$  が生成されるが、高温において  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  (- $\text{LiF}$ ) 系融体が生成される (Fig. 17(a))。この融体が耐火物の粒界、空隙、クラックに浸透し (Fig. 17(b))、剥離が発生する (Fig. 17(c)) と考えられる。

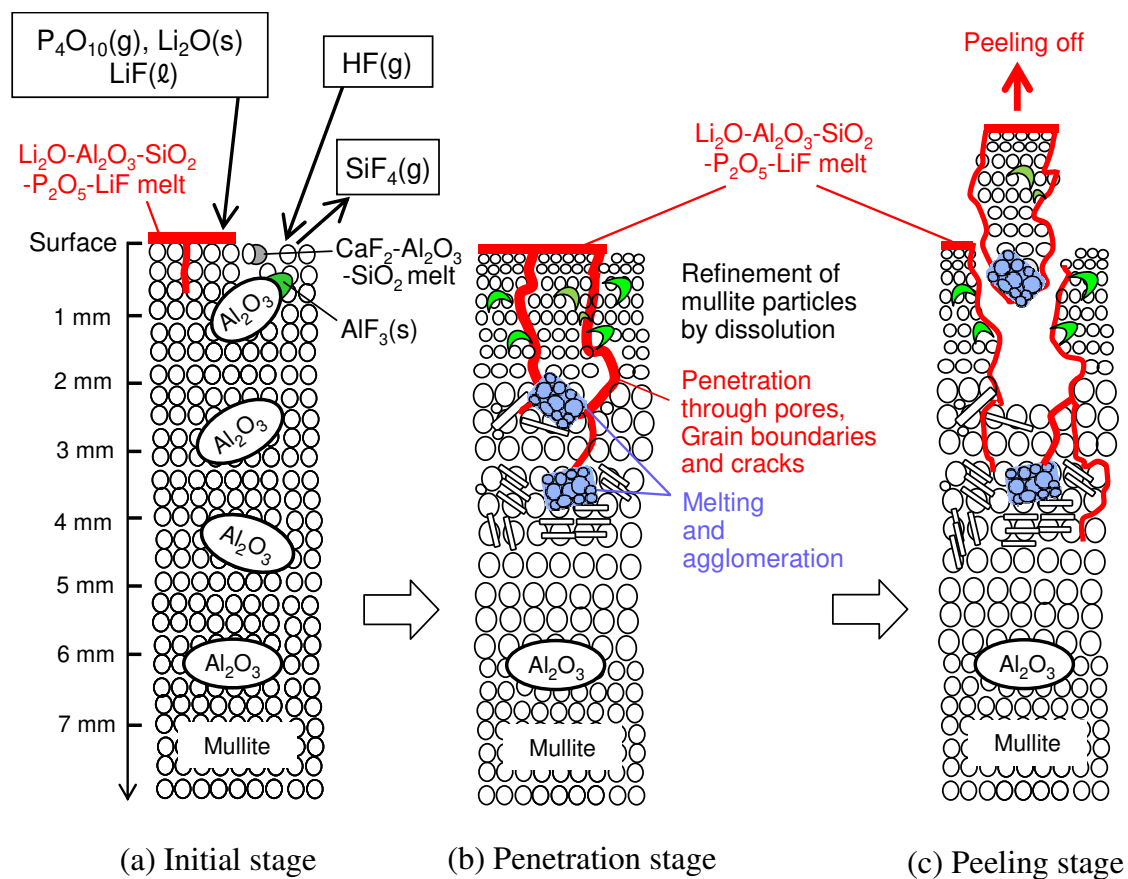


Fig. 17 Schematic illustration of refractory damage mechanism.

これを立証するためには、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5(-\text{LiF})$ 系状態図を基にした考察が必要である。

一方、メンテナンス時に脱落した耐火物 (Fig. 13) が奥深く剥がれているのは、キルンが冷却した際、耐火物に浸透した融体と耐火物との熱膨張差によってクラックが発生し、融体が浸透していない耐火物層までクラックが伸展したためと考えられる。

## 4.5 結言

使用済み小型 LIB パックの熱処理をロータリーキルンで行った際に、キルン内部の耐火物が剥離する事象が発生している。この耐火物損傷の原因を明らかにするため、損傷した耐火物の組成分析を、FE-SEM-EDX、LIBS、ICP-AES およびイオンクロマトグラフを用いて行い、以下の結果を得た。

- (1) 採取試料の化学分析によれば、耐火物の表面から深さ 5mm 付近までは、Al、Si、Ca の濃度が未使用耐火物と比較して減少していた。特に深さ 2～5mm では、Li、P、F が表層よりも多く存在し、Si および Ca 濃度が大幅に減少していた。
- (2) FE-SEM-EDX および LIBS を用いた局所分析結果では、Al、Si、Ca は表面から深さ 2mm 付近までが特に減少していた。P および F は、耐火物表面から深さ 5mm 程度まで侵入していた。F は、表面から 2mm 程度深さの所に高濃度部分が存在しており、P は 5mm 程度まで比較的均一に含まれていたが、4～5mm 付近に濃化した部分が認められた。一方、Li は、表面から深さ 3mm 付近まで高濃度に存在することが判った。
- (3) 耐火物の粒子形状は、表面から深さ 4mm 付近までは、未使用耐火物の粒子形状とは異なった形状に変化していた。すなわち深さ 1mm までは、数  $\mu\text{m}$  の球状粒子が存在し、深さ方向 2～4mm 付近の粒子は、粒子が融解して合体し粗大化したように観察される部分も存在した。

以上の結果から、耐火物の損傷メカニズムとして以下の二つが考えられた。

- (a) LIB 中の電解質成分が熱分解し、水蒸気と反応して HF が発生する。  
この HF が耐火物成分の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  と固一気反応して、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{SiF}_4$  となり気散し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{AlF}_3$  に、 $\text{CaO}$  は  $\text{CaF}_2$  に変化する。
- (b) 高温下において、LIB の電解質成分である Li、P、F によって耐火物成分の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{CaO}$  が低融点化し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5(-\text{LiF})$  系融体が生成する。この融体が、耐火物の気孔や亀裂に沿って内部に浸透し、この低融点相を起点にして剥離が進行する。

## 第5章 LIB 熱処理における耐火物表面での 融体生成に関する研究 および 高耐久性耐火物に対する考察

## 第5章 LIB 熱処理における耐火物表面での融体生成に関する研究および 高耐久性耐火物に対する考察

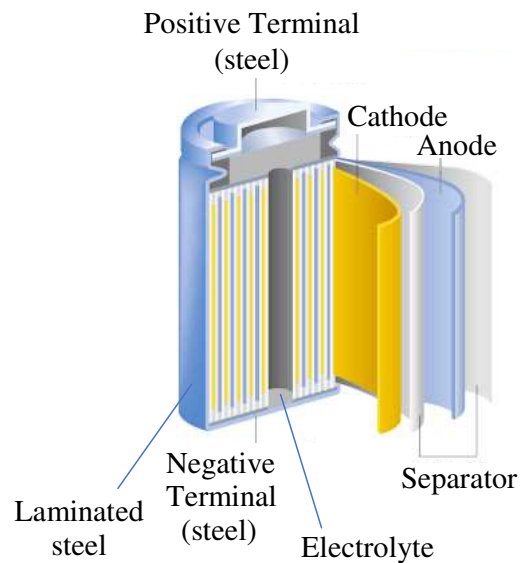
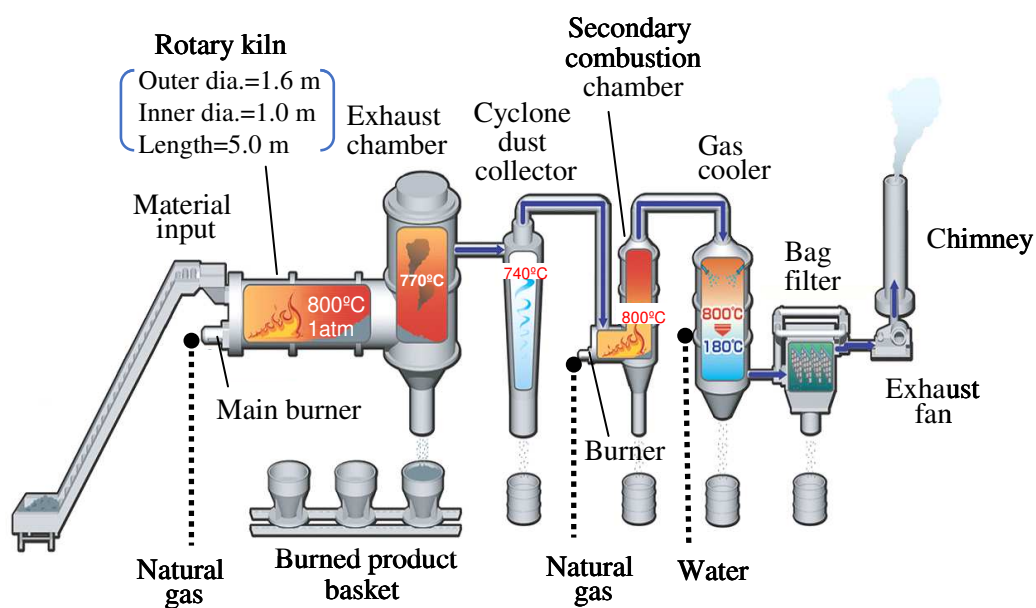
### 5.1 緒言

リチウムイオン二次電池は現代の生活において欠かせないものとなっており、スマートフォンやパソコンなどの IT 機器は勿論、電気自動車やハイブリッド自動車、太陽光発電の蓄電システムへの用途展開もなされている。このようにリチウムイオン二次電池の需要は加速度的に増大している<sup>[1]</sup>ことから、それに伴って、産業用・家庭用電池の廃品もまた増加することになる。

リチウムイオン二次電池の基本的な構造を Fig. 1<sup>[2]</sup>に示す。リチウムイオン二次電池には正極材としてリチウム、コバルト、ニッケル、負極材として炭素、電極材としてアルミニウム、銅が用いられており、 $\text{LiPF}_6$  溶液などが電解質として充填されている。我が国における資源戦略上、リチウムイオン電池に含まれるリチウム、コバルト、ニッケルなどの希少金属のリサイクルをすることは非常に重要であり、低コストで適正なリサイクル法への要求が高まっている。

リサイクル率の高い鉛蓄電池と異なり、リチウムイオン二次電池からのコバルトやニッケル等の有価金属の回収は主に湿式法によっている<sup>[3-7]</sup>が、その前段階での有価金属とプラスチックや電解液との分離は、正極材や構造の非統一性に起因する分離操作の複雑さから、難航している。この分離操作は単なる破碎<sup>[3]</sup>、有機溶媒によるプラスチックの溶解<sup>[4]</sup>、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ での熱処理<sup>[5-7]</sup>によって行われている。その中で、リチウムイオン二次電池をケースごと加熱炉（例えば、Fig. 2 のロータリーキルン炉<sup>[8]</sup>）を用いて熱処理して、外殻のプラスチックや電解液および電極材を燃焼除去し、コバルトやニッケルを回収する方法<sup>[7]</sup>は、多種多様なリチウムイオン二次電池に適用できる、簡便な大量処理法である。

しかし、この方法では、第4章で述べたように、長期間の操業においてロータリーキルン炉の内部耐火物が剥離することが問題となっている<sup>[9]</sup>。この剥離は、リチウム電池中の Lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) 電解液から発生した  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{HF}$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系耐火物と反応して耐火物が低融点化し、融体部分を起点にして耐火物に亀裂が入るために起こることを、第4章で明らかにした。

Fig.1 Basic Construction of LIB<sup>[2]</sup>.Fig.2 Schematic diagram of rotary kiln<sup>[8]</sup>.

本章では、① $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系低融点化合物の生成機構、②熱処理炉の  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系耐火物と  $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  との反応挙動、の二点を明らかにすることを目的とした。

内部耐火物の長寿命化を目指す場合、低融点化合物が生成しない耐火物組成

を見出すことが重要である。そのためには上記①を明らかにするために、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を基に  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系低融点化合物の生成領域を見出す必要がある。

しかし、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系<sup>[10]</sup>および  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系<sup>[11-13]</sup>状態図は全組成にわたって報告されているものの、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[14, 15]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[16, 17]</sup>、 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[18-21]</sup>および  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[22, 23]</sup>状態図はごく限られた組成範囲について報告されているにすぎず、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図はまったく報告されていない。そこで、本章では、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を作成するための第一段階として、広い組成範囲の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を実験的に作成した。

②については、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  系化合物である  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の溶融開始点  $876^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>、 $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の融点  $1206^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>) による  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系ムライト耐火物、その構成成分である  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の溶損挙動を検証し、耐火物の剥離原因についても考察した。また、比較のために、塩基性耐火物である  $\text{MgO}$  についても  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  による溶損挙動を調べた。

## 5.2 $\text{Li}_2\text{O}$ を含む試料の組成分析における問題点

多成分系状態図の作成では、予備段階として熱力学値を用いたコンピュータソフト (FACT SAGE) によるシミュレーションを行い、状態図の概略を把握することを試みたが、 $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含む酸化物系の熱力学値が不足しているために、状態図を得ることができなかった。

そこで、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  (リン酸二水素アンモニウム) の各試薬を混合して  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系母試料を作成し、Pt 坩堝を用いて高温で反応させることとした。この際、平衡相となる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  が混在することによる試料の不均一溶解を防ぐために、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物および  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  化合物をあらかじめ焼成し、これを  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  や  $\text{P}_2\text{O}_5$  (リン酸二水素アンモニウム) と混合して初期組成とすることが重要であった。また、リン酸二水素アンモニウム中の窒素分が Pt 坩堝を侵食したことから、リン酸二水素アンモニウムを含む混合試料の場合は、混合試料をリン酸二水素アンモニウムの融点 ( $190^\circ\text{C}$ <sup>[24]</sup>) 以下で 24h 以上加熱し、その後、ゆっくり  $600^\circ\text{C}$  まで昇温して 24h 保持することにより、アンモニウム分を完全に除去する必要がある。

加熱後の試料各部の分析には、SEM-EDX (走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法) を用いることが簡便で、測定個所を特定しやすい。特に  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$



系<sup>[25]</sup>や  $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5$  系<sup>[26]</sup>に二液相分離領域が報告されていることから、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系融体においても二液相領域の存在の可能性があるため、SEM-EDX のように微視的な定量ができる方法は有効である。しかし、SEM-EDS ではリチウムの定量ができないという問題があることから、測定個所が特定できて Li 分析が可能な分析法であるレーザー誘起ブレークダウン分光法 (LIBS) とレーザー励起 ICP 質量分析法 (LA-ICP-MS) を研磨試料表面の分析に用いた。しかし、測定個所の微視的な特定精度が十分ではなかった。そこで、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系および  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系状態図の作成に際して得られた試料で二液相分離が疑われる場合には、各部の試料採取を行い、それぞれの部位について ICP 発光分光法 (ICP-AES) を用いて Li、Al、Si、P を定量した。結果的には、明確な二液相分離挙動は認められなかったことから、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系および  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系状態図に二液相分離領域は存在しないとみなすことができた。

### 5.3 実験方法

#### 5.3.1 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系状態図の作成

##### a) $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系状態図における液相領域の推定

従来報告されていない状態図における液相領域を実験的に求める際には、実験に用いる試料の初期組成を決めるために、状態図中の液相領域をあらかじめ推定する必要がある。

まず、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系状態図における液相領域を予測するために、Fig. 3 に示す  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  系<sup>[10]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  系<sup>[16, 17]</sup>、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$  系<sup>[14]</sup>の各二元系状態図から 1300℃および 1400℃における液相範囲をそれぞれ求め、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系状態図の各辺上にプロットした。この際、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図では  $\text{Li}_2\text{O}$  の融点が 1438℃<sup>[10]</sup>と記されていたが、Kubaschewski ら<sup>[27]</sup>によれば  $\text{Li}_2\text{O}$  の融点は 1700℃以上であり、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系状態図<sup>[11]</sup>では 1727℃であった。これらのことから、 $\text{Li}_2\text{O}$  の融点を 1727℃とみなして、 $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  より高  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度側の  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系液相線を図中の破線 A と仮定した。

また、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 系状態図<sup>[14]</sup>系では  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  より高  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度側の報告がないため、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の融点 (1206℃) から  $\text{Li}_2\text{O}$  の融点 (1727℃) まで引いた破線 C を液相線と仮定した。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系状態図<sup>[16, 17]</sup>では  $\text{AlP}_3\text{O}_9$  より高  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度側の報告がないため、 $\text{AlP}_3\text{O}_9$  の融点 (1483℃<sup>[16]</sup>) と  $\text{P}_2\text{O}_5$  の融点 (580℃<sup>[27]</sup>) を結ぶ破線



$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図における液相領域の予測では、上述の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系と同様に、Fig. 5 に示す  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系<sup>[11]</sup>、 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系<sup>[19, 20]</sup>、 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{O}$  系<sup>[14]</sup> の各二元系状態図から 1300℃および 1400℃における液相範囲をそれぞれ求め、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図の各辺上にプロットした。これらの二元系液相領域の端点を破線で結ぶことにより、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  三元系状態図における仮想的な液相領域を求めた結果を Fig. 6 に示す。図中に Khorassani ら<sup>[22]</sup> による  $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$  擬二元系状態図の液相領域を赤い破線で示すが、本研究で求めた仮想的な液相領域内にある。

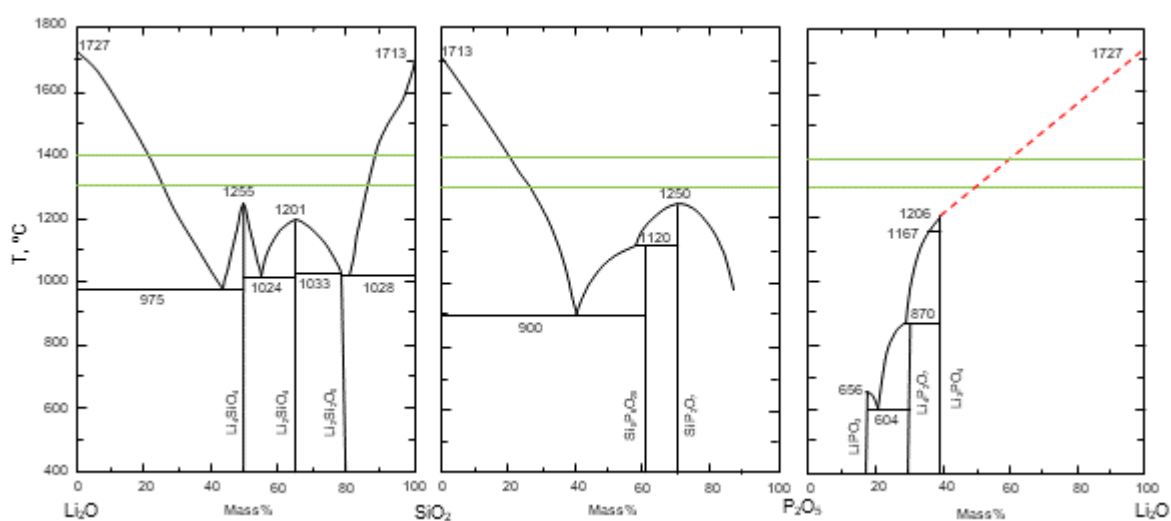


Fig.5 Phase diagrams of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ <sup>[11]</sup>,  $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>[19, 20]</sup> and  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{O}$ <sup>[14]</sup> systems.

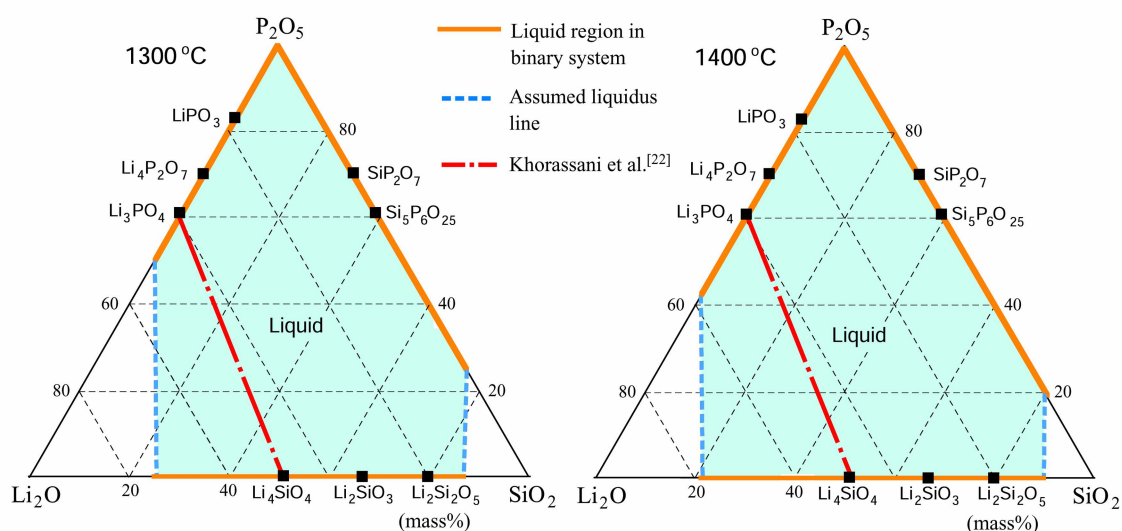


Fig.6 Virtual liquidus lines in the phase diagram of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  ternary system.

## b) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系母試料の作成

母試料が  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  三元系状態図 (Fig. 4) 中の各組成になるように市販  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  試薬、合成した  $\text{Li}_2\text{O}-40 \text{ mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  粉、市販リン酸二水素アンモニウム試薬、合成した  $\text{LiAlO}_2$  粉、市販  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特級試薬を混合し、 $\phi 13 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  の円柱状に圧粉して、 $900^\circ\text{C}$  で予備加熱し、融解実験直前まで 24h 以上保持した。リン酸二水素アンモニウム (融点  $190^\circ\text{C}$  <sup>[24]</sup>) を混合し圧粉した試料は、マッフル炉を用いて大気下、 $150^\circ\text{C}$  で 24h 以上加熱してからゆっくり  $600^\circ\text{C}$  まで昇温し、24h 保持してアンモニア分を完全に飛散させてからゆっくり  $900^\circ\text{C}$  まで昇温した。

ここで、 $\text{Li}_2\text{O}-40 \text{ mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  粉とは  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  試薬と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  特級試薬を所定量秤量し十分混合して  $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  の円柱状に圧粉したものを Pt 坩堝に入れ、Fig. 7 に示す縦型抵抗炉を用いて大気下、 $900^\circ\text{C}$  で 24h 予備加熱した後に  $1200^\circ\text{C}$  で 24h 加熱し、粉砕して得たものである。また、 $\text{LiAlO}_2$  粉とは、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  特級試薬と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特級試薬をモル比 1:1 になるように秤量し十分混合した後に  $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  の円柱状に圧粉したものを Pt 坩堝に入れ、縦型抵抗炉を用いて大気下、 $900^\circ\text{C}$  で 24h 予備加熱した後に  $1400^\circ\text{C}$  で 24h 加熱してから粉砕したものである。

リン酸二水素アンモニウムの代わりに、 $\text{Li}_2\text{O}-90 \text{ mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  焼結体の使用を試みた。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  試薬とリン酸二水素アンモニウムを  $\text{Li}_2\text{O}-90 \text{ mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  になるように混合し、 $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  の円柱状に圧粉した後に、高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝を用いて大気下、 $150^\circ\text{C}$  で 24h 以上加熱してからゆっくり  $600^\circ\text{C}$  まで昇温し、24h 加熱した。しかし、得られた  $\text{Li}_2\text{O}-90 \text{ mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  試料は潮解性が著しかったため、目的組成になるように秤量することができなかった。

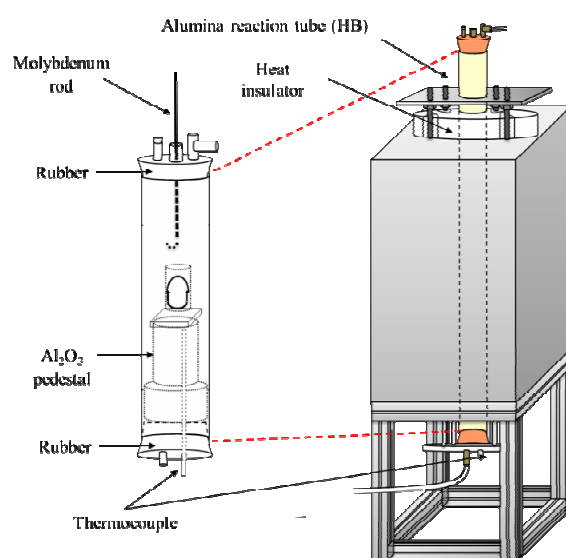


Fig.7 Schematic diagram of vertical resistance furnace

### c) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系母試料の作成

母試料が  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  三元系状態図 (Fig. 6) 中の各組成になるように市販  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  試薬、市販リン酸二水素アンモニウム試薬、合成  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉、合成  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  粉、市販  $\text{SiO}_2$  特級試薬を混合し、 $\phi 13 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  の円柱状に圧粉して、 $900^\circ\text{C}$  で融解実験直前まで 24h 以上予備加熱した。特にリン酸二水素アンモニウム (融点  $190^\circ\text{C}$  [24]) を混合し圧粉した試料は、5.3.1 項 (b) で述べた方法で慎重に加熱した。ここで、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉および  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  粉は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  特級試薬と  $\text{SiO}_2$  特級試薬をそれぞれモル比 2:1 および 1:1 になるように秤量し十分混合した後に  $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  の円柱状に圧粉したものを Pt 坩堝に入れ、縦型抵抗炉を用いて大気下、 $600^\circ\text{C}$  で 24h 予備加熱した後に  $900^\circ\text{C}$  で 24h 加熱し、乾燥デシケータ中で空冷してから粉砕して得た。

### d) 実験操作

5.3.1 (b) 項および (c) 項で作成した円柱状母試料を Pt 坩堝中に入れ、Fig. 7 に示した縦型抵抗炉を用いて、大気下  $1300^\circ\text{C}$  で加熱した。2h 後に坩堝ごと炉から取り出して円柱状母試料を目視観察し、円柱状母試料が完全に溶融している状態を「溶融」、溶融してはいるが固相が残っている状態を「半溶融」、円柱が完全な形で残っている状態を「未溶解」と判定した。それぞれの試料を Pt 坩堝から採取し、X 線回折法 (XRD) による結晶相同定および化学分析に供した。

「半溶融」および「未溶解」の試料は、再度、大気下、 $1400^\circ\text{C}$  で 2h 加熱し、「溶融」、「半溶融」、「未溶解」の判定を行った後に、XRD 分析および化学分析に供した。

一部の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系母試料は高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝 (外径 23mm、内径 20mm、高さ 50mm) 中で 12h 融解する飽和実験を行った。また、一部の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系母試料は石英坩堝 (外径 30mm、内径 28mm、高さ 35mm) に入れて  $1300^\circ\text{C}$  で融解したが、高温保持中に石英坩堝のスラグライン (融体上表面と接する坩堝の円周部) が溶損して試料が漏れたため、試料と同重量の石英リング (外径 30mm、内径 28mm、高さ 20mm) を入れた Pt 坩堝 (外径 36mm、内径 32mm、高さ 50mm) 中で 12h 融解した。得られた試料を樹脂に埋め込んで縦方向に水を用いずに切断し、片方を乾式鏡面研磨して、LA-ICP-MS または SEM-EDX を用いて観察・定量した。残りの半面から試料を採取して粉砕し、XRD 分析および化学分析に供した。

化学分析は以下の方法によった。得られた試料を粉砕し、その 0.02g を化学分析用白金坩堝に入れて、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系試料の場合はピロ硫酸ナトリウム特

級試薬（または炭酸ナトリウム特級試薬とホウ酸特級試薬の混合物）2.0g、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系試料の場合は炭酸ナトリウム特級試薬（または炭酸ナトリウム特級試薬とホウ酸特級試薬の混合物）2.0g を用いてアルカリ融解を行った。その後、Pt 坩堝ごとガラスビーカーに入れ、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系試料の場合は (1+1)HCl 20mL、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系試料の場合は (1+3)HCl 40mL を用いて温浸して、誘導結合プラズマ-発光分光法により溶液中の Li、P、Al、Si を定量した。

### 5.3.2 耐火物の溶損挙動

#### a) 試料作成

市販の  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  試薬粉末を直径 5mm、高さ 2mm の円柱状に圧粉して Pt 坩堝に入れ、マッフル炉を用いて 600℃で 12 時間焼結した。その際、 $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  圧粉体と Pt 坩堝との反応を防ぐために、Pt 坩堝の底面に  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  粉末を敷き、その上に  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  圧粉体をのせてから焼結した。

#### b) 実験操作

実験操作の模式図を Fig. 8 に示す。 $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  焼結体を耐火物上にのせ、白金坩堝に入れて縦型抵抗炉中で  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  を 1300℃で融解した。所定時間後に試料を炉から取り出して空冷後、試料を樹脂埋めし、ダイヤモンドカッターで水を用いずに縦方向に切断した。試料の縦断面を乾式鏡面研磨し、LA-ICP-MS または SEM-EDX を用いて観察・定量した。

この操作を、市販緻密質のアルミナ板（ニッカトー製 SSA-S）、市販透明石英板、市販緻密質マグネシア板（ニッカトー製 MG-12）について、時間および温度を変えて行った。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系耐火物の組成の影響を調べるために、市販の緻密質ムライト坩堝（ニッカトー製、40mass%  $\text{SiO}_2$ -56mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、市販の多孔質フリケンタイト坩堝（ニッカトー製、23mass%  $\text{SiO}_2$ -75mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）も用いた。

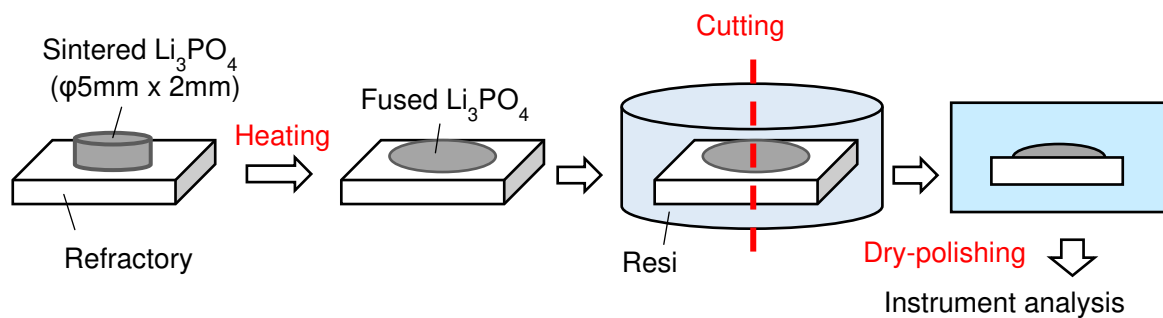


Fig.8 Schematic diagram of experiment operation.

## 5.4 結果および考察

### 5.4.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系状態図の作成

1300°Cおよび1400°Cで得られた $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系試料の化学分析値をTable 1に示す。また、「溶融」、「半溶融」、「未溶解」の判定を目視で行った結果を同表中にそれぞれ、○、△、×で表す。さらにXRD分析で同定した平衡相も表中に示す。これらの結果を $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 三元系状態図中にプロットしたものがFig. 9である。「半溶融」、「未溶解」の試料には平衡相の結線を引いてある。図において、1300°Cでは液相領域が中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度域にあり、1400°Cでは低 $\text{P}_2\text{O}_5$ 濃度域でわずかに高い $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度側まで広がっていることがわかる。

Table 1 Chemical compositions, molten states and equilibrium phases of  
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  samples heated at 1300 and 1400°C for 2 hours.

No.	$\text{Li}_2\text{O}$ (mass%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (mass%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (mass%)	Molten state		Equilibrium phase
				1300°C	1400°C	
NA-1	36.7	7.0	56.3	○	○	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
NA-2	34.9	16.3	48.8	○	○	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
NA-3	32.1	28.3	39.6	×	×	$\gamma\text{-LiAlO}_2$
NA-4	29.5	39.1	31.4	×	×	$\gamma\text{-LiAlO}_2$
NA-5	47.1	25.1	27.9	○	○	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$
NA-6	34.8	49.8	15.4	△	○	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
NA-7	28.1	62.6	9.4	×	×	$\gamma\text{-LiAlO}_2$
NA-8	7.8	22.2	70.0	×	×	$\text{AlP}_3\text{O}_9$
NA-9	5.9	43.9	50.2	×	×	$\text{AlPO}_4$
NA-10	3.8	66.0	30.2	×	×	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_3\text{PO}_7$
NA-11	14.5	25.3	60.2	○	○	$\text{AlPO}_4$
NA-12	17.8	50.9	31.3	×	×	$(\text{Li}_3\text{Al}_5\text{O}_9)(\text{LiAl}_5\text{O}_8)$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ crucible						
NA-21	34.4	33.7	31.9	○	—	Not analyzed
NA-22	22.4	24.1	53.5	○	—	Not analyzed
NA-23	19.1	25.8	55.1	○	—	Not analyzed
NA-24	29.5	39.5	45.6	○	—	$\text{Li}_9\text{Al}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$
NA-25	42.2	42.2	32.1	○	—	$\text{Li}_9\text{Al}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$
NA-26	34.1	34.1	16.9	○	—	$\text{Li}_9\text{Al}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$
NA-31	34.9	30.2	35.0	—	○	Not analyzed
NA-32	16.1	28.3	55.6	—	○	Not analyzed
NA-33	18.8	26.1	55.0	—	○	Not analyzed
NA-34	19.7	26.9	53.4	—	○	Not analyzed
NA-35	39.3	49.5	11.2	—	○	$\text{Li}_9\text{Al}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$
NA-36	41.4	31.0	27.6	—	○	$\text{Li}_9\text{Al}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$
NA-37	33.8	16.5	49.7	—	○	$\text{Li}_9\text{Al}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$



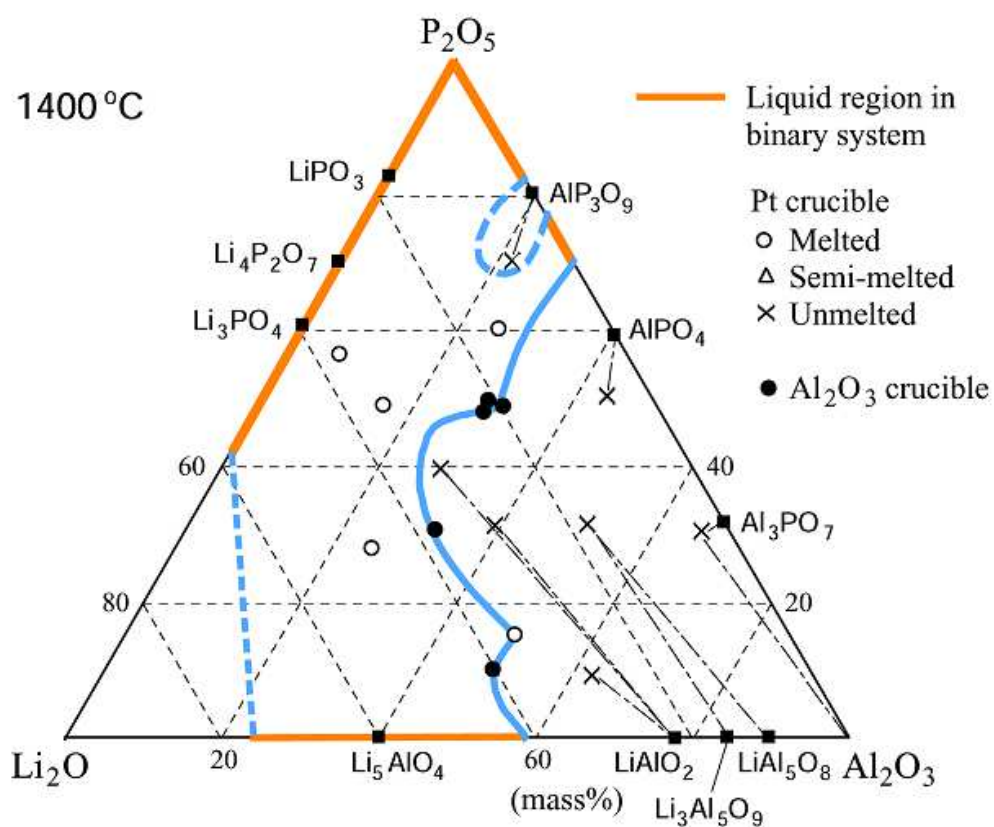
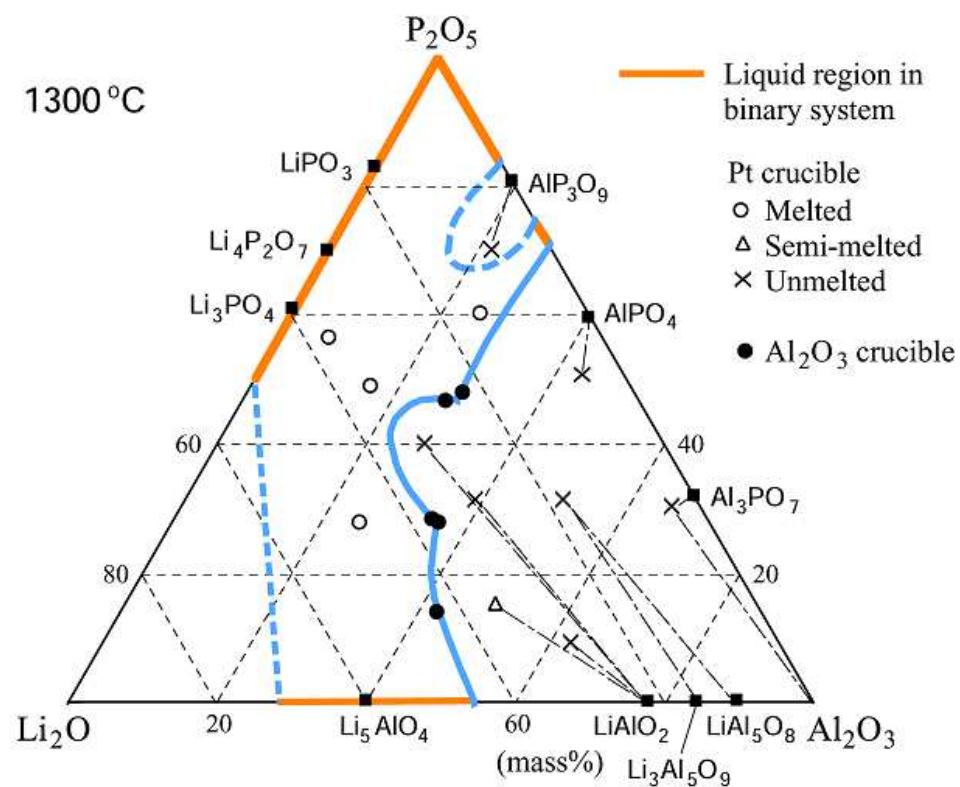


Fig.9 Experimental data points, tie lines and liquidus lines in  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  ternary diagram.

#### 5.4.2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系状態図の作成

1300℃および1400℃で得られた  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系試料の化学分析値を Table 2 に示す。また、「溶融」、「半溶融」、「未溶解」の判定を目視で行った結果を同表中にそれぞれ、○、△、×で表す。さらに、XRD 分析で同定した平衡相も表中に示す。表中で平衡相として  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  が同定されたが、Fig. 5 に示した  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系状態図<sup>[11]</sup>では  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の融点が 1201℃であることから、試料の急冷中に液相から初晶として  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  が析出したと思われる。

これらの結果を  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  三元系状態図中にプロットしたものが Fig. 10 である。図において、いずれの温度においても  $\text{SiO}_2$  固相領域が高  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度域に大きく張り出している。これは、酸性の  $\text{SiO}_2$  と塩基性の  $\text{P}_2\text{O}_5$  の相互作用が強いことと溶解領域の組成と平衡する固相が  $\text{SiO}_2$  のみとなっていることに起因すると考えられる。また  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度が低下するにつれて  $\text{SiO}_2$  飽和濃度が急激に増加していることから、 $\text{Li}_2\text{O}$  が  $\text{P}_2\text{O}_5$  より多く  $\text{SiO}_2$  耐火物と反応すれば、 $\text{SiO}_2$  耐火物は大きく溶損することになる。

熱処理炉で用いられている  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系耐火物の  $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  に対する耐性は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  四元系状態図における液相領域の広さから判断されるべきであるが、Fig. 9 に与えた液相線（正確には Table 1 から  $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ 、 $\text{AlPO}_4$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の各飽和線）の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度と比べると、Fig. 10 における液相線（正確には Table 2 から  $\text{SiO}_2$  飽和線）の  $\text{SiO}_2$  濃度が極めて高いことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  耐火物より  $\text{SiO}_2$  耐火物の方が溶損することになり、LIB 熱処理において  $\text{SiO}_2$  濃度が高い耐火物を用いることは不適當であることになる。この点については 5.4.3 項で詳細に述べる。

Table 2 Chemical compositions, molten states and equilibrium phases of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  samples heated at 1300 and 1400°C for 2 hours.

No.	$\text{Li}_2\text{O}$ (mass%)	$\text{SiO}_2$ (mass%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (mass%)	Molten state		Equilibrium phase
				1300°C	1400°C	
NS-1	34.8	10.0	55.2	○	—	Not analyzed
NS-2	31.0	20.0	49.0	△	—	Not analyzed
NS-3	15.5	60.0	24.5	×	—	Not analyzed
NS-4	40.8	9.2	50.0	○	—	Not analyzed
NS-5	42.4	17.6	40.0	○	—	Not analyzed
NS-6	44.4	25.6	30.0	○	—	Not analyzed
NS-7	36.8	23.2	40.0	○	○	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
NS-8	35.9	34.1	30.0	○	○	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
NS-9	34.1	41.8	24.1	○	○	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
NS-10	28.4	26.6	45.0	△	○	$\text{SiO}_2$
NS-11	23.2	38.8	38.0	×	×	$\text{SiO}_2$
NS-12	12.9	13.9	73.2	○	○	Amorphous
NS-13	15.7	29.9	54.4	×	×	$\text{SiO}_2$
NS-14	25.5	44.5	30.0	×	×	$\text{SiO}_2$
NS-15	6.7	33.3	60.0	○	○	Amorphous
NS-16	4.4	55.6	40.0	△	○	Amorphous
NS-17	20.0	66.7	13.3	△	△	$\text{SiO}_2$
NS-18	15.0	75.0	10.0	×	×	$\text{SiO}_2$
Pt crucible + Quartz ring						
KS-21	34.1	52.9	13.0	○	—	Not analyzed
KS-22	34.1	55.2	10.7	○	—	Not analyzed
KS-23	32.7	57.5	7.8	○	—	Not analyzed
KS-24	28.2	45.5	26.3	○	—	$\text{SiO}_2$
KS-25	30.8	21.6	47.6	○	—	$\text{SiO}_2$
KS-26	17.4	20.0	62.7	○	—	$\text{SiO}_2$
KS-31	34.0	55.1	10.9	—	○	Not analyzed
KS-32	35.1	53.6	11.3	—	○	Not analyzed
KS-33	31.4	60.8	7.8	—	○	Not analyzed
KS-34	25.5	50.4	24.1	—	○	$\text{SiO}_2$
KS-35	29.5	26.0	44.5	—	○	$\text{SiO}_2$
KS-36	17.9	19.7	62.4	—	○	$\text{SiO}_2$

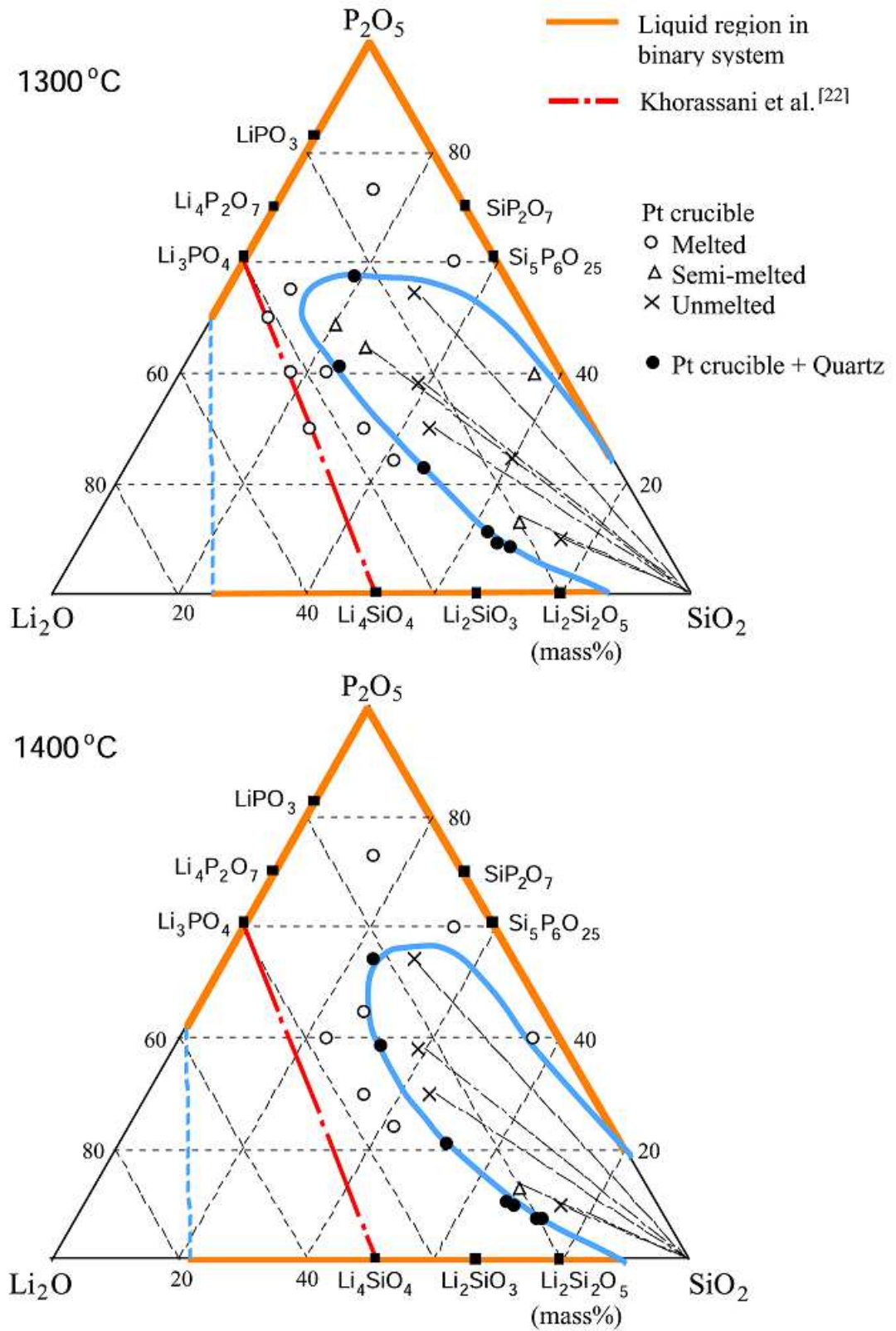


Fig.10 Experimental data points, tie lines and liquidus lines in  $Li_2O$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$  ternary diagram.

### 5.4.3 耐火物の溶損挙動

#### a) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体とアルミナ板との反応

1200°Cにおいて $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 焼結体を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板上で5min加熱したが、 $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の融点が1206°C<sup>[13]</sup>であることから、 $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 焼結体は変形せず、アルミナ板表面に反応痕は見られなかった。これは、 $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 焼結体および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板上の両方を鏡面研磨し、接触させて加熱しても同様であった。

1300°Cにおいて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 焼結体を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板上で5min加熱した実験で得られた試料の縦断面のSEM像をFig. 11に示す。

図中1は融解した $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 圧粉体、2は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板、3は樹脂である。図中の赤四角aで示した領域を拡大したSEM像をFig. 12に示す。Fig. 12のAおよびBをLA-ICP-MSでライン分析した結果をFig. 13およびTable 3に示す。

Table 3からAはほぼ純粋な $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体、Bはほぼ純粋な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体であり、Fig. 13から $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体中への $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶解は1300°C、5minでは $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体界面でわずかに進行するにすぎないことがわかる。他所を分析した結果もTable 3に示すが、こちらは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度が高くなっており、短時間では $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体の溶解反応が場所によって、ばらつくことになる。

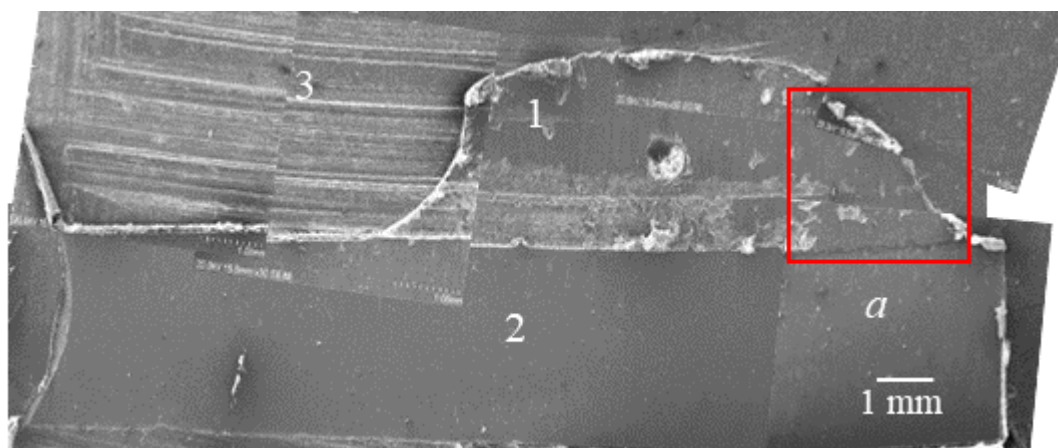


Fig.11 Vertical cross-section of the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plate heated at 1300°C for 5min.  
1: melted  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 2: $\text{Al}_2\text{O}_3$  plate and 3:resin.



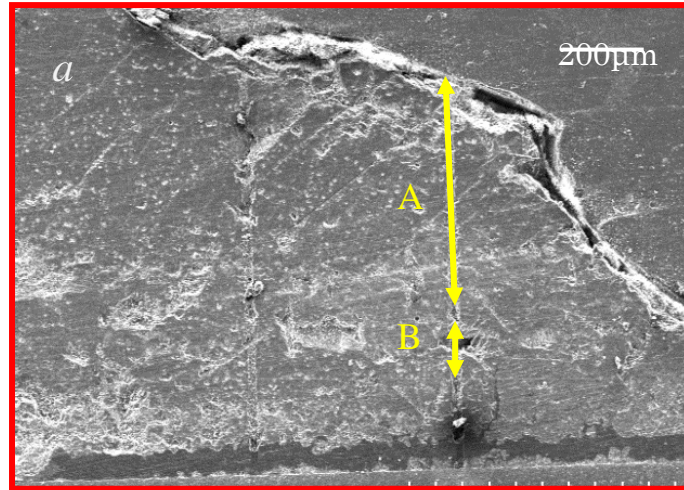


Fig.12 Enlarged photo of Area-a in Fig.11.

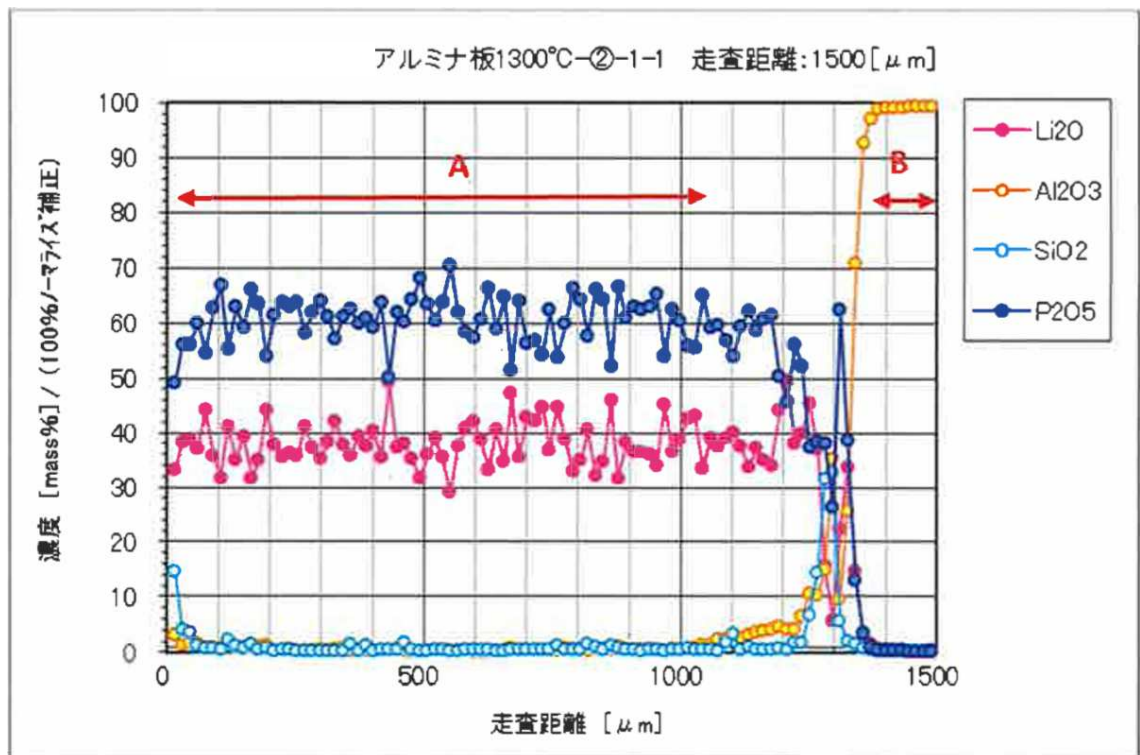


Fig.13 Variation of Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents with scanned length of line A and B in Fig.12.

Table 3 Average chemical compositions of A and B in Fig.12 obtained by LA-ICP-MS.

Line	Li <sub>2</sub> O (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	38.0	0.6	0.6	60.9
B	0.3	99.3	0.2	0.3
Others	33.5	13.5	0.1	52.9
	37.6	8.4	0.1	53.9

1300℃で 10min 加熱した試料の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体界面近傍の SEM 像を Fig. 14 に、図中 A～C の化学組成を Table 4 に示す。ここでは、微小部の組成を調べるために、各部の定量に SEM-EDS による点分析を用いた。その際、SEM-EDS では Li を定量できないため、次の方法で化学組成を求めた。すなわち、SEM-EDS で Al および P 濃度を定量し、Li 濃度は Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 組成に対応する (Li/P モル比=3/1) 値として P 濃度から計算した。得られた計算 Li<sub>2</sub>O 質量濃度、実測 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質量濃度、実測 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 質量濃度を、(mass% Li<sub>2</sub>O)+(mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+(mass% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 100 となるように補正した。表から、10min の反応によって、C の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板に少量の Li<sub>2</sub>O と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が溶解し、A および B の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体に多量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶解していることがわかる。

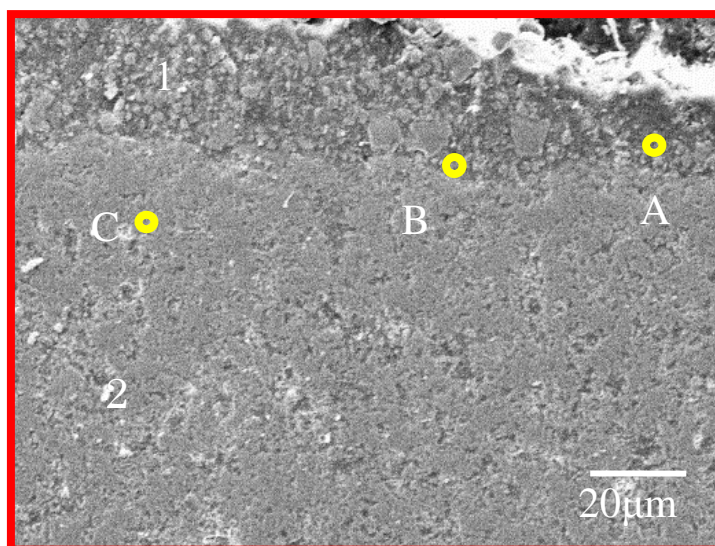


Fig.14 Vertical cross-section of the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate heated at 1300℃ for 10min.  
1: melted Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and 2:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate.

Table 4 Chemical compositions of A to C in Fig.14 based on the data obtained by SEM-EDS.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	32.0	17.3	50.7
B	32.8	15.3	51.9
C	2.1	94.6	3.3

1300°Cで 20min 加熱した試料の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体界面近傍の SEM 像を Fig. 15 に、図中 A～E の化学組成を Table 5 に示す。ここでも微小部の組成を調べるために、SEM-EDS（小さな丸は点分析、四角は面分析）を用いた。Table 5 から、20min の反応によって、C の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板結晶粒に少量の Li<sub>2</sub>O と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が溶解するが、一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板の結晶粒の空隙が広がって、D および E 組成の Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系融体が浸透していることがわかる。また、A および B の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体に溶解している Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は 10min (Table 4) より低い。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板から Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体への Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 拡散より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板結晶粒界への Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体の浸透が優勢であることを意味すると考えられる。

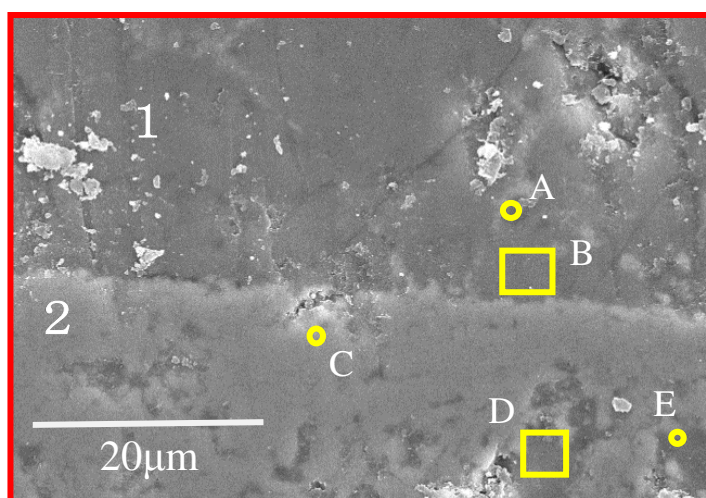


Fig.15 Vertical cross-section of the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate heated at 1300°C for 20min.  
1: melted Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and 2:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate.



Table 5 Chemical compositions of A to E in Fig.15 based on the data obtained by SEM-EDS.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	32.4	16.4	51.3
B	30.2	22.0	47.8
C	0.9	97.6	1.5
D	29.5	23.7	46.8
E	29.8	22.9	47.3

1300℃で30min加熱した試料におけるLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>融体/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体界面近傍の化学組成を Table 6 に示す。ここでも微小部の組成を調べるために、SEM-EDS による面分析を用いた。20min の結果 (Table 5) と比べて、C の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 板結晶粒中の Li<sub>2</sub>O 濃度と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が上昇し、B の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶濃度も増加している。

Table 6 Chemical compositions of the sample heated at 1300℃ for 30min.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	25.0	35.5	39.5
B	28.2	27.7	44.1
C	9.9	74.4	15.7
D	2.9	92.5	4.6

Table 3～6 の分析値を、5.4.1 項で求めた 1300℃の Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 三元系状態図 (Fig. 9 上図) 中にプロットした結果が Fig. 16 である。図から、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体は 20min で飽和に達することがわかる。しかし、30min では Table 6 中 A～C が固液共存領域にあることから、微細な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒 (または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体表面の LiAlO<sub>2</sub> 平衡相) が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体表面から剥離し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 飽和 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系融体中に懸濁していると考えられる。

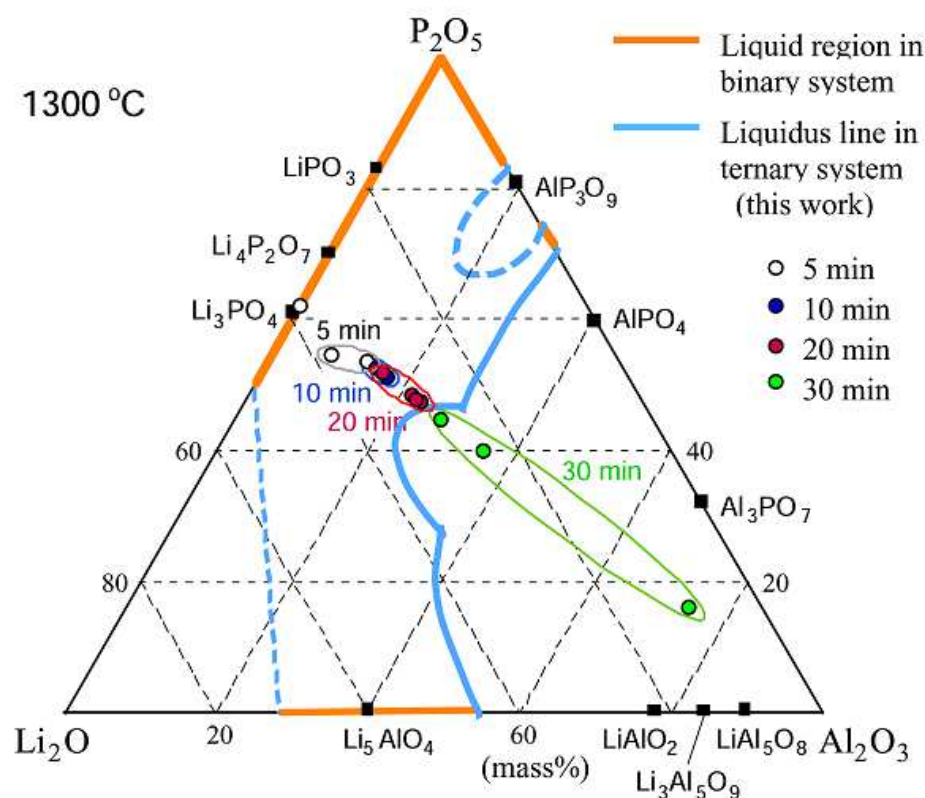


Fig.16 Experimental results plotted in  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $P_2O_5$  ternary diagram at 1300°C (Upper diagram of Fig.9).

#### b) $Li_3PO_4$ 融体と石英板との反応

1200°Cにおいて $\alpha$ - $Li_3PO_4$  焼結体（融点 1206°C<sup>[13]</sup>）を石英板上で 5min 加熱したが、 $\alpha$ - $Li_3PO_4$  焼結体は変形せず、石英板との接触面に反応痕は見られなかった。この実験事実は、Fig. 5 の  $Li_2O$ - $SiO_2$  系や  $SiO_2$ - $P_2O_5$  系状態図における低融点化合物や共晶点組成融体の生成が 1200°C では遅いことを意味している。

1300°Cにおいて $Li_3PO_4$  焼結体を石英板上で 5min 加熱した実験で得られた試料の縦断面の SEM 像を Fig. 17 に示す。図中 1 は融解した  $Li_3PO_4$  圧粉体、2 は石英板、3 は樹脂である。図中の赤四角で示した領域を拡大した SEM 像を Fig. 18 に示す。Fig. 18 の A、B、C を LA-ICP-MS でライン分析した結果を Fig. 19 および Table 7 に示す。Table 7 から A は  $Li_3PO_4$ - $SiO_2$  融体、B は石英版表面に生成した平衡相、C はほぼ純粋な  $SiO_2$  固体であり、Fig. 18 から  $Li_3PO_4$  融体中への  $SiO_2$  溶解は、 $Al_2O_3$  溶解 (Fig. 13) と比べて著しく速いことがわかる。他の  $Li_3PO_4$ - $SiO_2$  融体を分析した結果も Table 7 に示す。

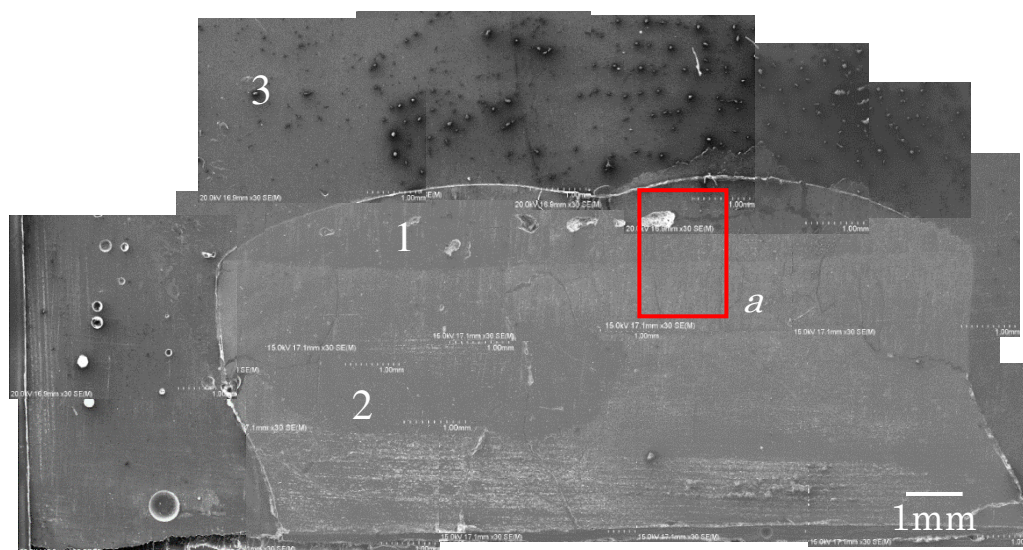


Fig.17 Vertical cross-section of the surface of quartz plate heated at 1300°C for 5min.  
1: melted  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 2: Quartz plate and 3: resin.

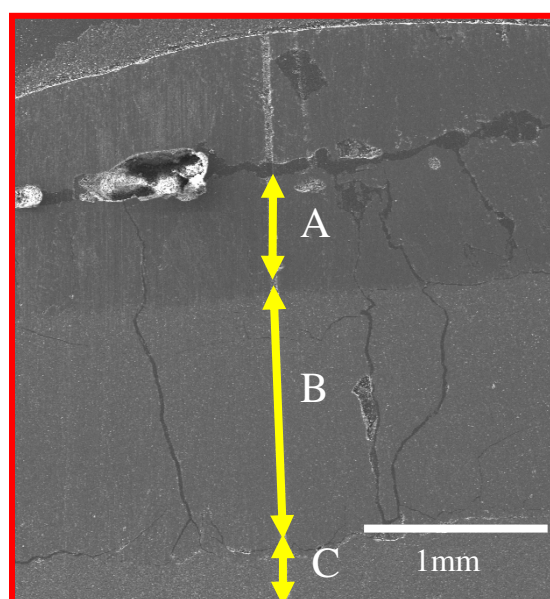


Fig.18 Enlarged photo of Area-a in Fig.17.

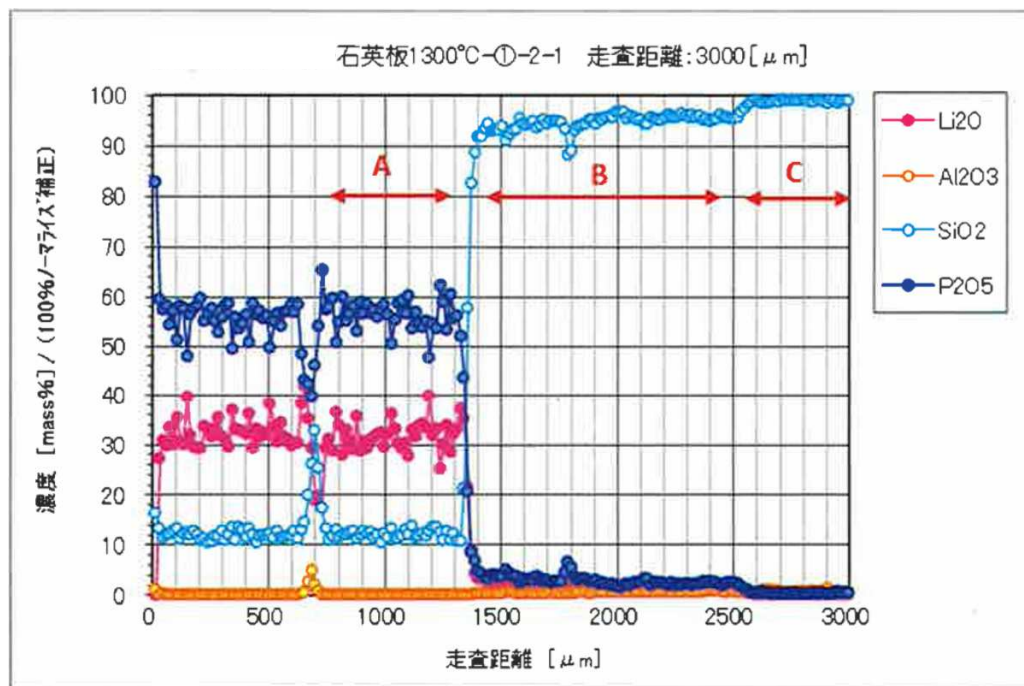


Fig.19 Variation of  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents with scanned length of line A, B and C in Fig.18.

Table 7 Average chemical compositions of A, B and C in Fig.18 obtained by LA-ICP-MS.

Line	$\text{Li}_2\text{O}$ (mass%)	$\text{SiO}_2$ (mass%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (mass%)
A	31.2	12.4	56.4
B	2.2	94.8	3.0
C	0.2	99.5	0.5
Others	32.4	11.8	55.8
	33.4	14.6	52.0

1300℃において  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  焼結体を石英板上で 10min 加熱した実験で得られた試料の縦断面の SEM 像を Fig. 20 に示す。図において、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体/石英板界面から上下方向に大きなクラックが多数入っていることが観察される。このクラックを含む領域として図中の赤四角部分を拡大した SEM 像および P と Si の元素マッピング像を Fig. 21 に示す。

SEM 像中の A～D について、前項と同様にして、SEM-EDS による面分析で求め

た Al および P 濃度から  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度を計算によって求めた。その結果を Table 8 に示すが、クラックに  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$  融体が浸透していることがわかる。

荒堀ら<sup>[28]</sup>は、石英に  $100\sim 300^\circ\text{C}$  の熱サイクルを施したときに初期クラックが生じ、その後徐々にクラックが伝播することを報告しているが、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体と石英との一回の反応でクラックが発生することは従来報告されていないことから、今後、クラック発生機構の解明が必要である。

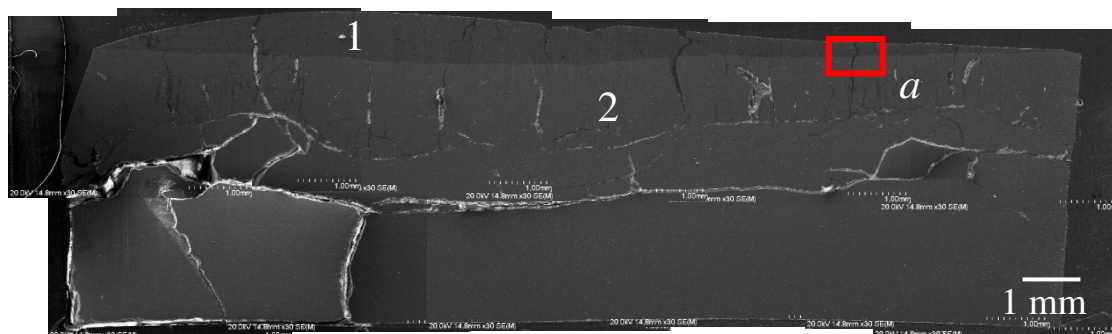


Fig.20 Vertical cross-section of the surface of quartz plate heated at  $1300^\circ\text{C}$  for 10min.  
1: melted  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and 2: Quartz plate.

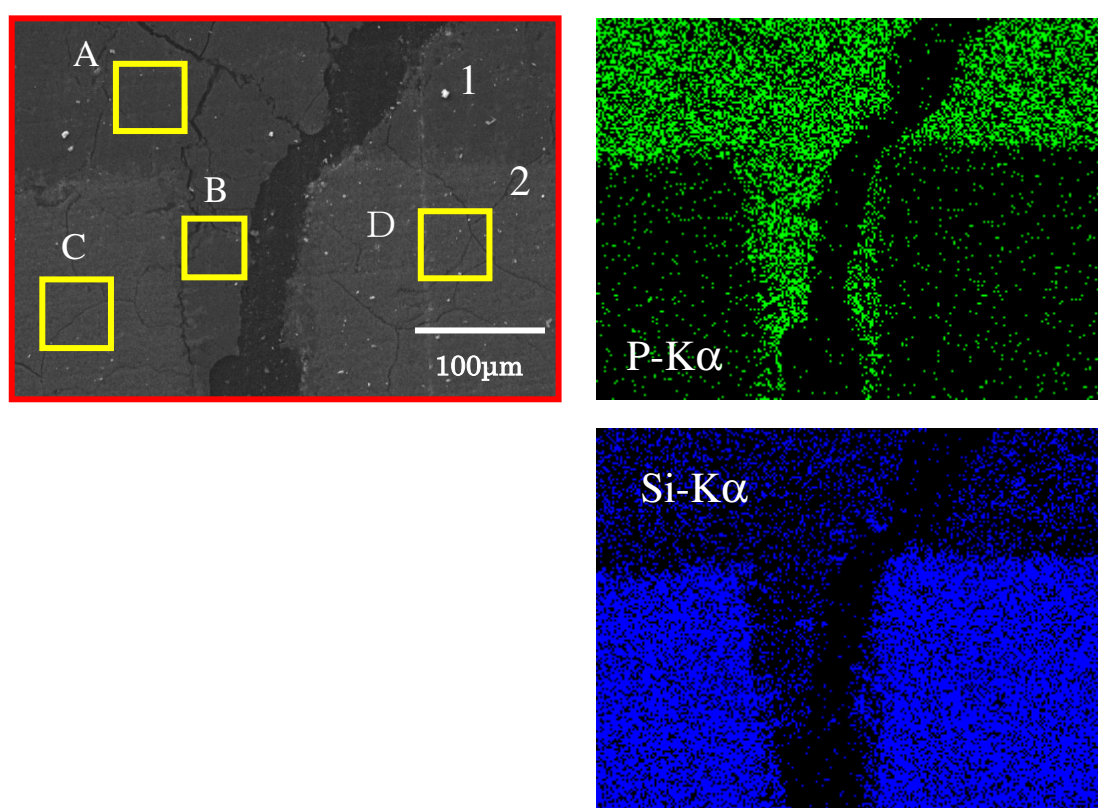


Fig.21 Enlarged SEM image and elementary mapping diagrams of Area-a in Fig.20.  
1: melted  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and 2: Quartz plate.



Table 8 Chemical compositions of A to D in Fig.21 based on the data obtained by SEM-EDS.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	33.6	12.4	56.4
B	33.0	14.8	52.2
C	2.9	99.5	0.5
D	0.6	98.4	1.0

1300℃で 20min 石英板上で Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を加熱した試料の SEM 像を Fig. 22 に示す。この場合も、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体/石英板界面から上下方向に大きなクラックが多数入っている。このクラックを含む領域内の各部について、SEM-EDS による面分析を行い、Li<sub>2</sub>O 濃度を計算によって求めた。その結果を Table 9 に示す。

1300℃で 30min 石英板上で Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を加熱した試料においても、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体/石英板界面から上下方向に大きなクラックが多数入っていた。このクラックを含む領域内の各部について、SEM-EDS による面分析を行い、Li<sub>2</sub>O 濃度を計算によって求めた結果を Table 10 に示す。

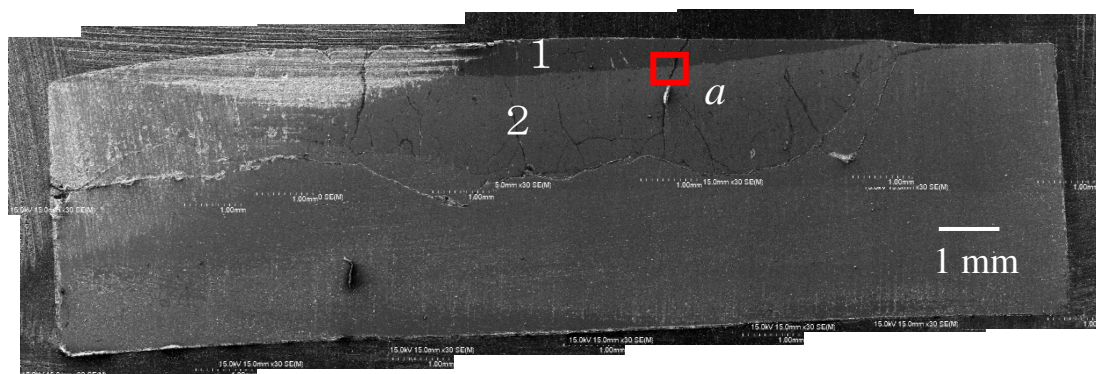


Fig.22 Vertical cross-section of the surface of quartz plate heated at 1300℃ for 20min.

1: melted Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and 2:Quartz plate

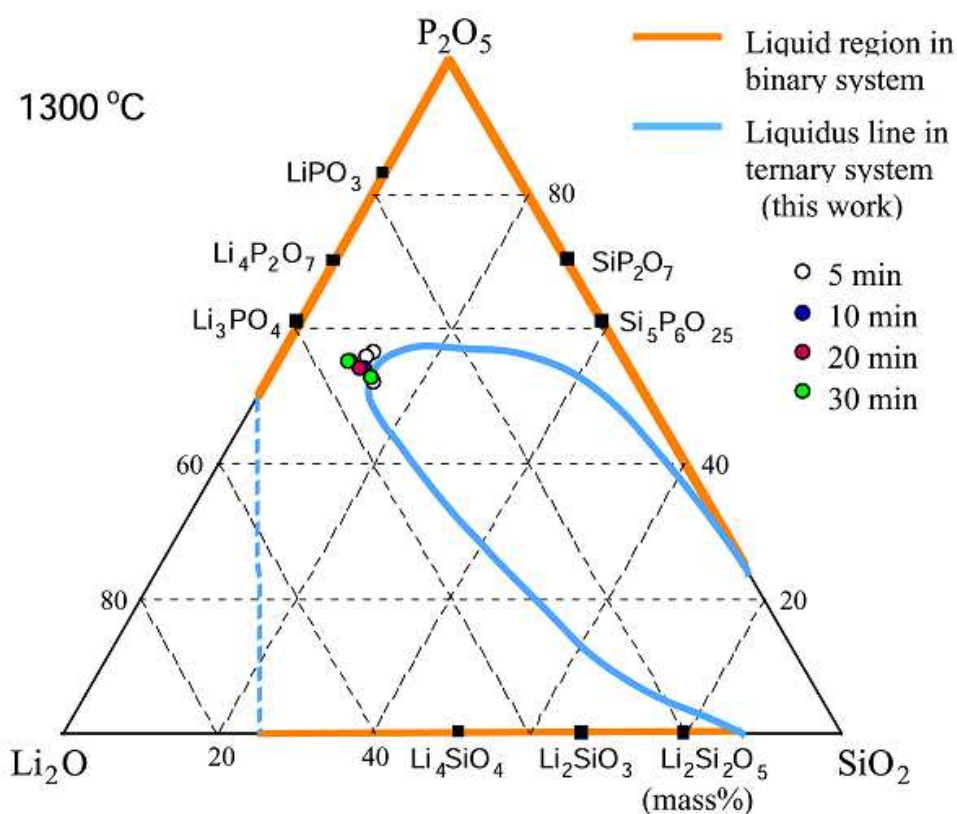
Table 9 Chemical compositions of some points in Area-a of Fig.22.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	34.7	10.2	55.1
B	34.1	11.9	54.0
C	2.5	93.6	3.9

Table 10 Chemical compositions of the sample heated at 1300°C for 30min.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	35.1	9.7	55.2
B	33.4	13.9	52.7
C	2.3	94.2	3.5

Table 7～10 の分析値を 5.4.2 項で求めた 1300°C の Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 三元系状態図 (Fig.10 上図) 中にプロットした結果が Fig. 23 である。図から、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体は 5min でほぼ飽和に達し、30min まで飽和組成はほとんど変化しない。また、30min でも固液共存領域に入らないことから、SiO<sub>2</sub> 固体表面からの平衡相の剥離は起こらないことがわかる。純 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火物と比べて熱衝撃に強く、平衡相の剥離が起こらないことは純 SiO<sub>2</sub> 耐火物の長所であるが、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体と反応して亀裂が多く生じ、その亀裂に SiO<sub>2</sub> 飽和 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系融体が浸透するという欠点があることがわかった。

Fig.23 Experimental results plotted in Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary diagram at 1300°C (Upper diagram of Fig.10).

### c) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体とムライト坩堝との反応

純  $\text{SiO}_2$  耐火物が  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  焼融体に速やかに溶解するという欠点を補うために、溶解が遅い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $\text{SiO}_2$  に加えた耐火物とすることが有効と考えられる。そこで、市販のムライト坩堝 (40mass%  $\text{SiO}_2$ -56mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いて、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体との反応を調べた。この組成を mol 濃度に直すと 55mol%  $\text{SiO}_2$ -45mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であり、Fig. 24 に示した  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  成系状態図<sup>[29]</sup>によれば、化学量論的なムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) と  $\text{SiO}_2$  の混合物である。

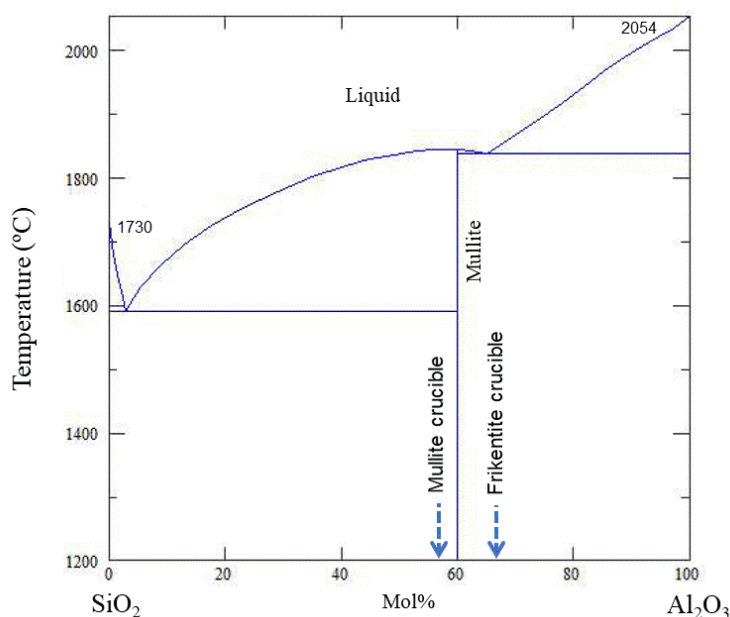


Fig.24 Compositions of commercial Mullite crucible and commercial Frikentite crucible in  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase diagram<sup>[29]</sup>.

この市販ムライト坩堝に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  焼結体を入れ、1300°Cで10min加熱した。得られた試料の縦断面のSEM像をFig. 25に示すが、ムライト坩堝と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体/ムライト坩堝界面近傍のみに亀裂が生じており、前項の石英板のように全体に亀裂が広がってはいない。Fig. 25の赤四角部分の拡大写真および元素マッピング図をFig. 26に示す。亀裂に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体が浸透していることがわかる。また、Fig. 26のSEM像の各部の分析値をTable 11に示す。亀裂に浸透した融体の組成を  $\text{Li}_2\text{O}'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3'$ - $\text{P}_2\text{O}_5'$  擬三元系状態図および  $\text{Li}_2\text{O}'$ - $\text{SiO}_2'$ - $\text{P}_2\text{O}_5'$  擬三元系状態図中にプロットした結果をFig. 27に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度および  $\text{SiO}_2$  濃度のいずれも、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  板 (Fig. 16) および石英板 (Fig. 23) を用いた結果よりムライト坩堝の方が低くなっている。



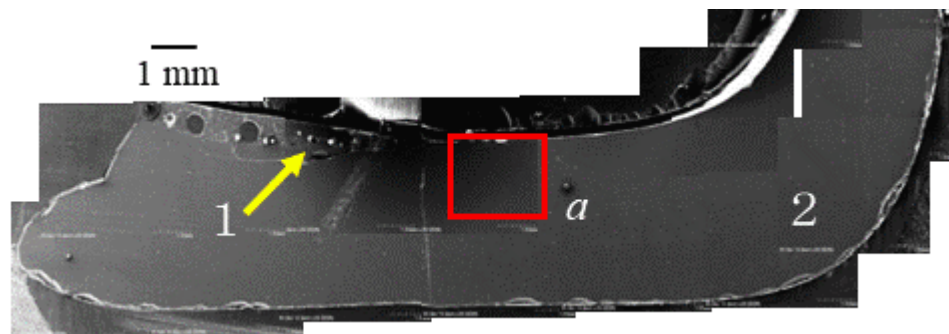


Fig.25 Vertical cross-section of mullite crucible heated at 1300°C for 10 min.  
1: melted  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and 2: Mullite crucible.

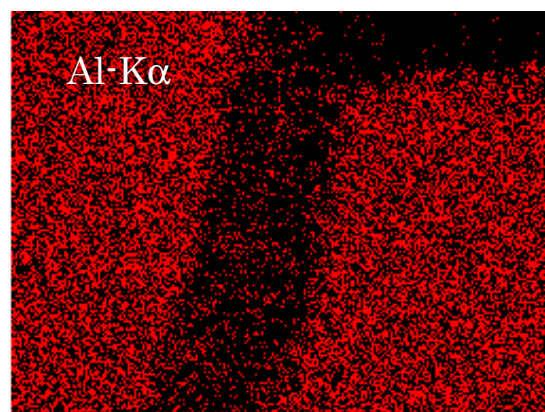
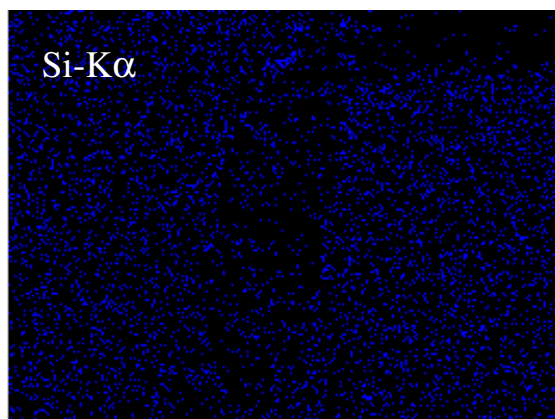
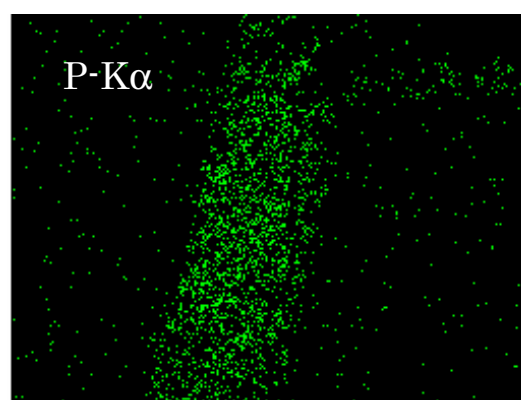
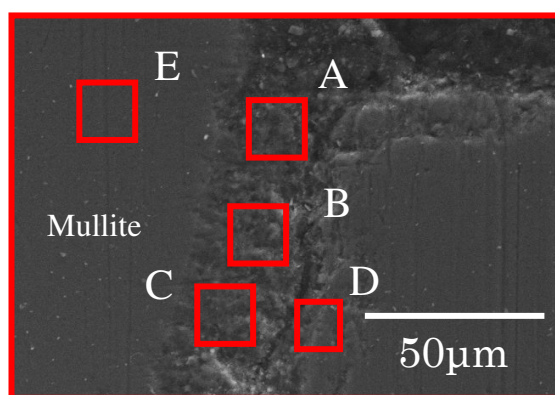


Fig.26 Enlarged SEM image and elementary mapping diagrams of Area-a in Fig.24.

Table 11 Chemical compositions of A to E in Fig.26 based on the data obtained by SEM-EDS.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	29.2	12.5	12.1	46.2
B	31.4	12.4	6.5	49.7
C	27.2	20.2	9.5	43.1
D	6.8	66.5	15.8	10.8
E	1.1	59.4	37.7	1.8

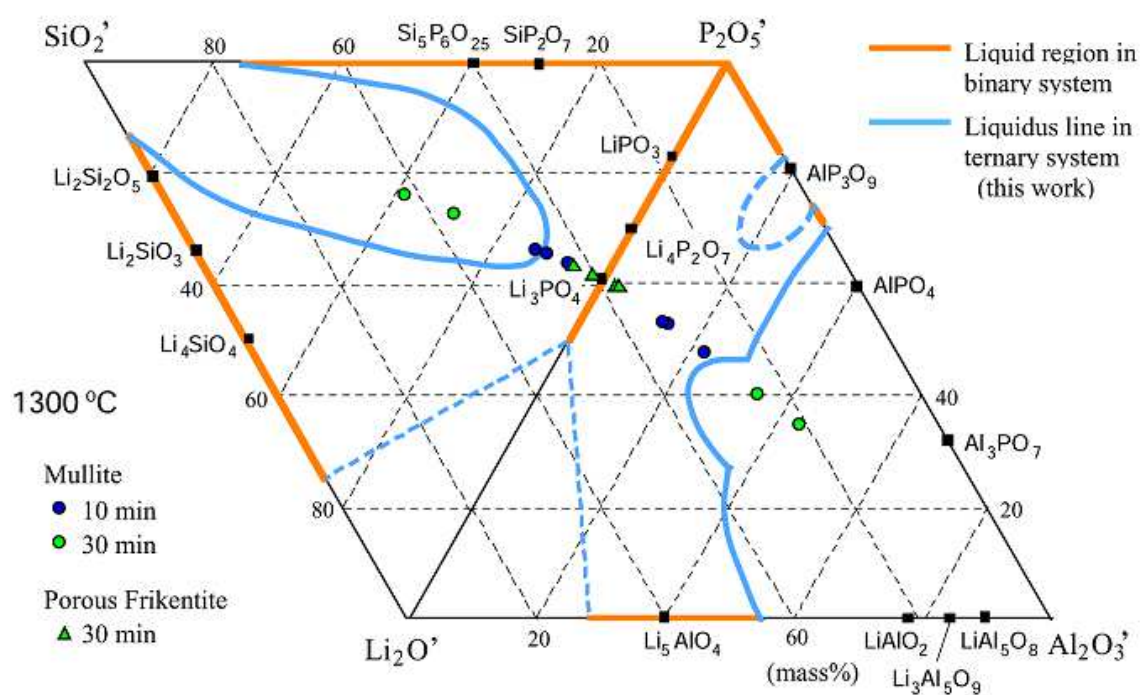


Fig.27 Chemical compositions of the samples reacted with Mullite and porous Frikentite at 1300°C.

1300°Cにおいて、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>焼結体をムライト坩堝中で30min加熱した時のLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>融体/ムライト坩堝界面近傍の分析値をTable 12に示す。亀裂に浸透した融体の組成をLi<sub>2</sub>O'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'擬三元系状態図およびLi<sub>2</sub>O'-SiO<sub>2</sub>'-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'擬三元系状態図中にプロットした結果をFig. 27に示すが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>板を用いた結果(Fig. 16)と同様に、飽和濃度より高くなっている。また、SiO<sub>2</sub>濃度も石英板を用いた結果(Fig. 23)より高い。これらの理由はLi<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>四元系状態図においてムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)飽和領域が拡大する、すなわち、SiO<sub>2</sub>がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>飽和濃度を大きくする(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がSiO<sub>2</sub>飽和濃度を大きくする)ためと推

測される。よって、ムライト耐火物は純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  耐火物と比べて、優位性は低いとみなされる。

Table 12 Chemical compositions of the sample heated at  $1300^\circ\text{C}$  for 30min.

Area	$\text{Li}_2\text{O}$ (mass%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (mass%)	$\text{SiO}_2$ (mass%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (mass%)
A	16.0	32.0	26.6	25.4
B	20.0	26.8	21.7	31.5
C	0.1	60.7	39.1	0.1

#### d) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 融体とフリケンタイト坩堝との反応

化学量論的なムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) より  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度がわずかに高く多孔質の市販フリケンタイト坩堝 ( $23\text{mass}\% \text{SiO}_2$ - $75\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いて、 $1300^\circ\text{C}$  で 30min、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体と反応させる実験を行った。この組成は  $34\text{mol}\% \text{SiO}_2$ - $66\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  であり、Fig. 24 に示すように、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の混合物である。また、市販ムライト坩堝は緻密質（かさ密度  $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ ）であったのに対し、市販フリケンタイト坩堝は多孔質（かさ密度  $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ）である。

$1300^\circ\text{C}$  において、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  焼結体をフリケンタイト坩堝中で 30min 加熱した。得られた試料の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体/フリケンタイト坩堝界面近傍の坩堝部分の SEM 像および元素マッピング像を Fig. 28 に示す。P が濃化した部分が点状に分布していることがわかる。図中の黄色四角部 a を拡大した SEM 像および元素マッピング像を Fig. 29 に示す。Fig. 28 および 29 の A~E 部を SEM-EDS で分析し、 $\text{Li}_2\text{O}$  濃度を計算によって求めた結果を Table 13 に示す。フリケンタイト坩堝は多孔質であるため気孔に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体が浸透しているが、坩堝に亀裂は認められなかった。気孔に浸透した融体の組成を Fig. 27 にプロットするが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度および  $\text{SiO}_2$  濃度のいずれも、飽和濃度より著しく低い値となっている。フリケンタイトは前項のムライトより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が高いために  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体への溶損が少なく、さらに多孔質であることが亀裂発生を抑制すると考えられる。純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  耐火物が熱衝撃に弱いことを考えると、現在、熱処理炉に用いられている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粗粒混合ムライト質不定形耐火物 ( $18\text{mass}\% \text{SiO}_2$ - $79\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{mass}\% \text{CaO}$ ) は、水と混練後に型に流し込んで成型したものであることから多孔質であり、ムライト素地に混

在する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粗粒に耐アルカリ性が期待できることから、その使用は妥当であるとみなせる。

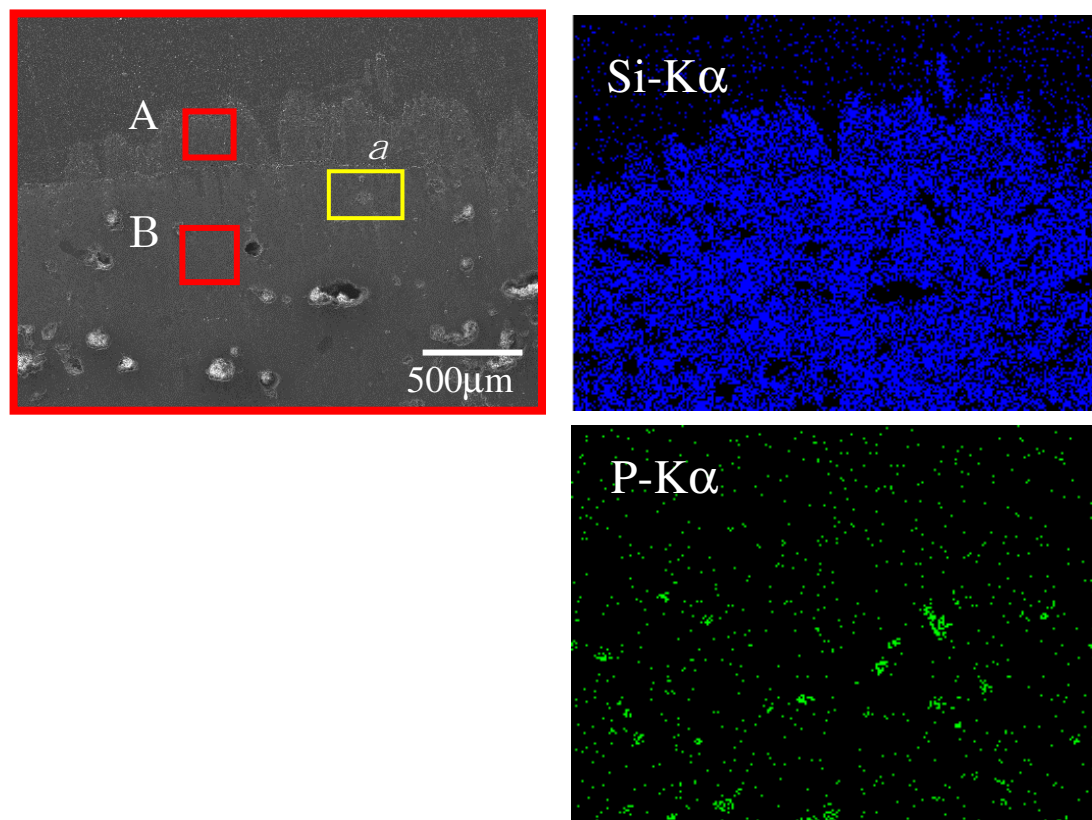


Fig.28 SEM image and elementary mapping diagrams on the surface of Frikentite crucible heated at 1300°C for 30 min.

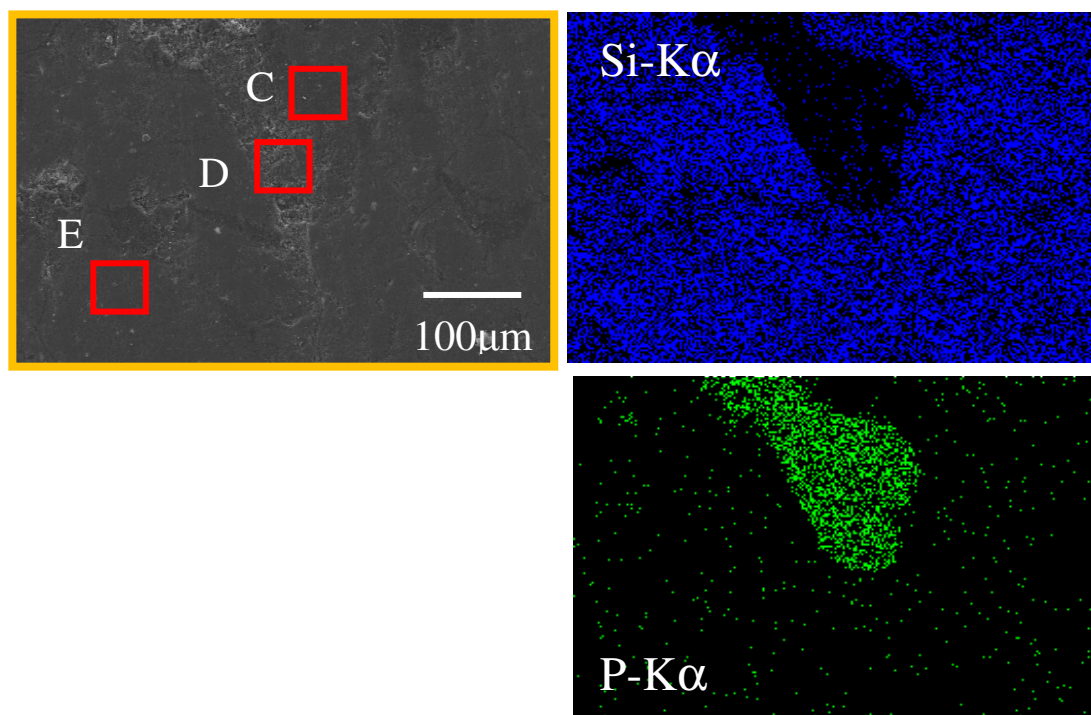


Fig.29 Enlarged SEM image and elementary mapping diagrams of Area-a in Fig.28.

Table 13 Chemical compositions of the sample heated at 1300°C for 30min.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	0.1	74.9	24.9	0.1
B	0.1	77.2	22.6	0.1
C	37.0	2.0	2.6	58.4
D	35.5	2.1	6.4	56.0
E	0.1	75.4	24.4	0.1

#### e) Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体とマグネシア板との反応

MgO は熱衝撃には極めて弱いものの、高温での耐アルカリ性に強いことが知られている。そこで、1300°Cにおいて Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 焼結体を緻密質 MgO 板上で 30min 加熱した。

得られた試料の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 融体/MgO 固体界面近傍の SEM 像および元素マッピング像を Fig. 30 に示す。界面のごく近傍の MgO 固体中に P が濃化した部分がわずか



に点在していることがわかる。Fig. 30 のA～C 部を SEM-EDS で分析し、 $\text{Li}_2\text{O}$  濃度を計算によって求めた結果を Table 14 に示す。また、他の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体/ $\text{MgO}$  固体界面近傍の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体の分析結果も与える。界面のごく近傍の  $\text{MgO}$  板側では、 $\text{MgO}$  板の結晶粒界を伝わって  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体がわずかに浸透する (B 部) もの、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  板で観察されたような結晶粒界の拡がりは認められなかった。また、界面のごく近傍でも、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体への  $\text{MgO}$  溶出量は少ない (A 部およびその他部)。前項で述べたように熱衝撃性は多孔質な耐火物で緩和されることを考慮すれば、多孔質の  $\text{MgO}$  耐火物の使用が、最も好適であることになる。

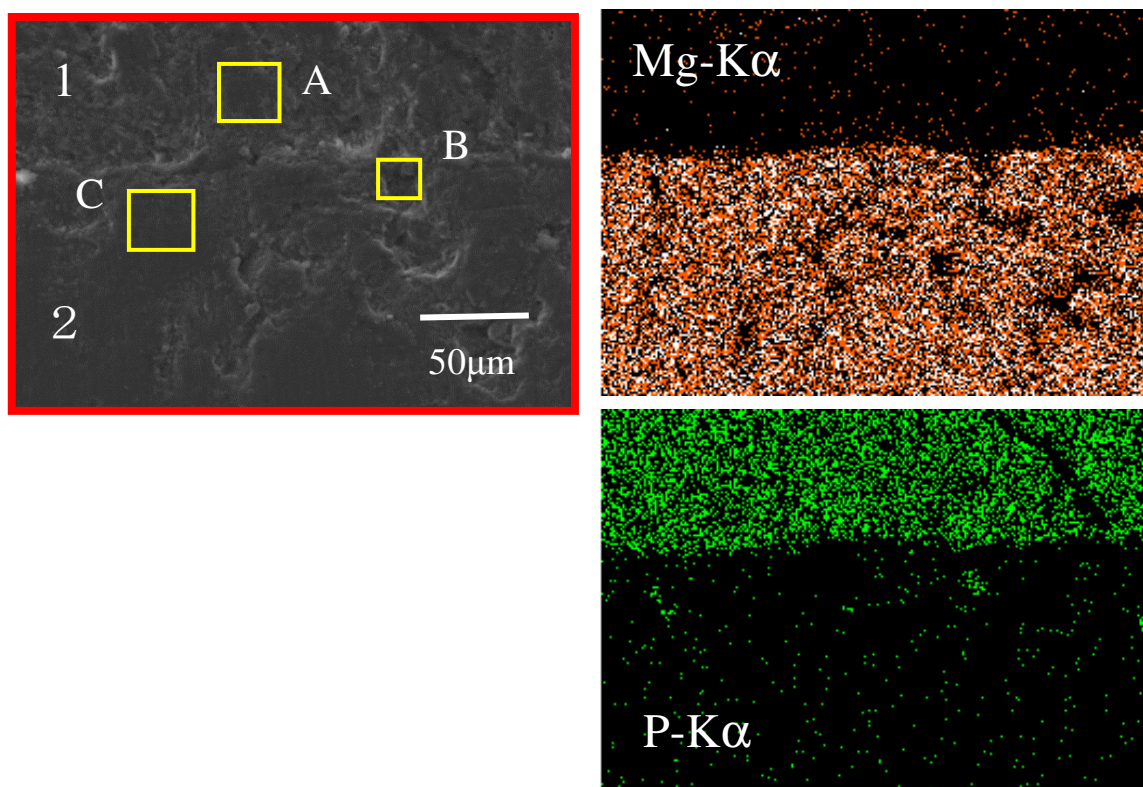


Fig.30 SEM image and elementary mapping diagrams at  $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  boundary of the sample heated at  $1300^\circ\text{C}$  for 30 min.

Table 14 Chemical compositions of the sample heated at 1300°C for 30min.

Area	Li <sub>2</sub> O (mass%)	MgO (mass%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mass%)
A	36.5	5.6	57.9
B	35.6	8.1	56.3
C	0.7	98.1	1.2
Others	36.7	5.3	58.0
	36.1	6.8	57.1
	35.9	7.1	56.9

## 5.5 高耐久性耐火物に対する考察

以上の結果を各耐火物の耐溶損、耐クラック、耐剥離を次表にまとめる。

耐火物	本研究の結果		
	耐溶損	耐クラック	耐剥離
アルミナ板 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	○	○	×
石英板 (SiO <sub>2</sub> )	×～△	×	◎
緻密質ムライト (40%SiO <sub>2</sub> , 56%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	×	△	○
多孔質フリケンタイト (23%SiO <sub>2</sub> , 75%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	○	◎	△～○
緻密質マグネシア板(MgO)	◎	◎	◎

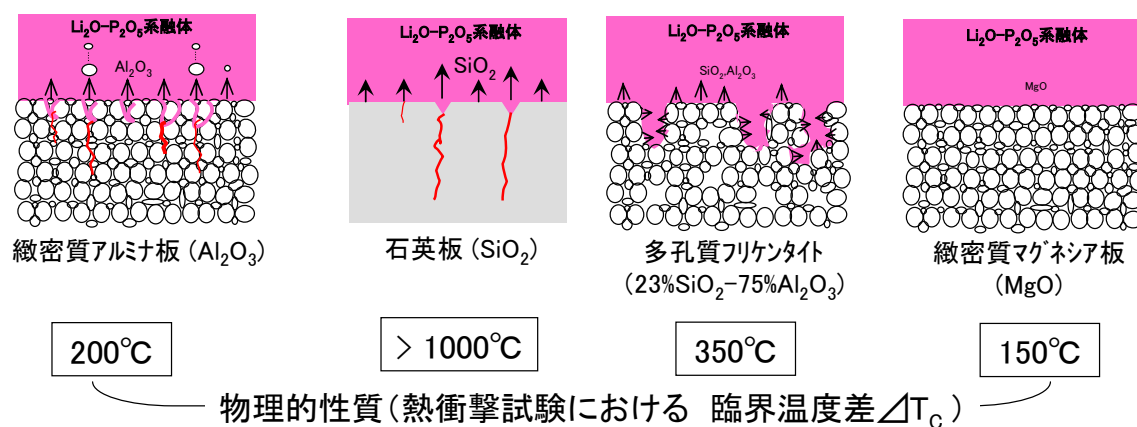
耐溶損は、SiO<sub>2</sub>が最も悪く Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が高くなる（フリケンタイト）ほど良くなる傾向であるが、ムライト組成では逆に悪化傾向となった。MgOは良好である。

石英板(SiO<sub>2</sub>)は力学的な耐熱衝撃は最も高いが、本研究での耐クラックは最も悪かった。その理由は SiO<sub>2</sub>は溶損が激しいことに起因しているものと考えられる。すなわち石英板の溶損した部分にノッチが発生し、そこに応力が集中してクラックが発生し、クラックが進展したものと思われる。

耐剥離はアルミナ板が最も悪かった。この理由はアルミナ板が多結晶体で構成されているため溶損が発生すると融体が多結晶の粒界に沿って進行し、微結晶が剥離・拡散したものとする。石英板は単結晶あるいはガラス状のため粒

界が少なく耐溶損は悪いが、剥離が起こらないものと考えられた。

耐溶損の良好なマグネシア板(MgO)は、耐クラック、耐剥離についても良好であった。これらの結果を模式図として下記に示す。また各耐火物の熱衝撃試験における臨界温度差 $\Delta T_c$ も併せて記す。



これらの検討結果から、熱処理炉の耐火物は、

$SiO_2 < \text{緻密質ムライト} < Al_2O_3 < \text{多孔質フリケンタイト} < MgO$

と判定されるが、MgO には熱衝撃に弱いという欠点がある。

この熱衝撃性の向上のためには多孔質化が有効であると報告されている。吉田ら<sup>[30]</sup>による多孔質セラミックスの気孔寸法と破壊強度に関する研究では、多孔質セラミックスの破壊エネルギーが緻密質セラミックスのそれに対して高い値を示し、気孔寸法が  $6\mu m$  から  $85\mu m$  に大きくなるに従い、 $41J/m^2$  から  $89J/m^2$  へ上昇している。これは、き裂が進展する過程で気孔を介して進展方向が屈曲することで、気孔がき裂進展を抑制しているためと考察している。また、気孔を含んだアルミナセラミックスの熱衝撃試験<sup>[31]</sup>において、緻密なアルミナよりも気孔率の高いアルミナの臨界温度差 $\Delta T_c$ が高くなるという報告<sup>[32]</sup>がある。京セラ株式会社の材料物性表<sup>[33]</sup>によると、緻密質アルミナの臨界温度差 $\Delta T_c$ が  $200^\circ C$ であるのに対して、多孔質アルミナは  $350^\circ C$ と大きくなっており、耐熱衝撃性が向上している。一方  $SiO_2$  の熱衝撃による臨界温度差 $\Delta T_c$ は非常に高く  $1000^\circ C$ 以上の報告があるが、溶損することでクラックが発生したと考えられる。

本研究で熱処理炉の耐火物で最も優位と判定された MgO の臨界温度差 $\Delta T_c$ は、 $150^\circ C$ <sup>[34]</sup>と低く、耐熱衝撃性の面で劣っている。これを克服するためには MgO



耐火物の多孔質化が望ましいと推測された。

## 5.6 結言

リチウム二次電池を熱処理する際に、熱処理炉の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粗粒混合ムライト質不定形耐火物が剥離することから、電池内の電解液の熱分解で発生する  $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  による溶損に耐える耐火物組成を見出すことを目的に、 $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  との反応挙動を調べた。その結果、以下の結論が得られた。

- 1)  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系融体への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の溶解量を知るために、従来報告されていない  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を  $1300^\circ\text{C}$  および  $1400^\circ\text{C}$  について作成した。
- 2)  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図から、高  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度領域および低  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度（高  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度）領域で、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系融体に多量に溶解することがわかった。
- 3)  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図から、 $\text{Li}_2\text{O}$  濃度に大きく依存せずに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解量は  $\text{SiO}_2$  溶解量より少なかった。
- 4)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体との反応で石英板には多数の亀裂が入り、その亀裂から  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体が浸透した。
- 5)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体との反応でムライト坩堝には少数の亀裂が入り、その亀裂から  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体が浸透した。
- 6) フリケンタイト坩堝は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が高く多孔質であることから、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体との反応による亀裂は観察されなかった。
- 7)  $\text{MgO}$  板と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体との反応では  $\text{MgO}$  板に亀裂がなく、 $\text{MgO}$  板への  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体の浸透はごく界面近傍に限られていた。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体中の  $\text{MgO}$  濃度が著しく低かったことから、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に対する耐性は  $\text{MgO}$  が最も高いと考えられた。
- 8) 以上の結果より、高耐久性耐火物として多孔質  $\text{MgO}$  が好適と考えられた。

## 第 6 章 結論

## 第6章 結論

本研究は、使用済み LIB から有価金属を回収するプロセスの熱処理で発生する耐火物の剥離脱落現象に着目しその原因を究明するとともに、高耐久性耐火物の開発を目指して一連の研究を行った。

具体的には、ロータリーキルンを用いた熱処理工程において LIB 中に存在する元素の物質収支を求めた結果、LIB 中の有価金属の回収率はほぼ 100% 近くであり、LIB をリサイクルするための中間処理としてロータリーキルンによる熱処理の有効性を確認した。一方、LIB 内の電解質の熱分解によって生成する  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiF}$  および  $\text{HF}$  がロータリーキルンの耐火物に浸透することを見出した。

熱処理炉内部の耐火物侵食状況を詳細に調査した結果、耐火物の侵食・剥離機構は以下の 2 つが考えられた。

- (1) 電解質の分解反応で発生する  $\text{HF}$  が耐火物成分と反応して  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaF}_2$  を生成し耐火物を侵食する。
- (2) 電解質の分解反応で発生する  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiF}$  が高温下で耐火物成分の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  を溶解し、その融体が亀裂・粒界・気孔を介して耐火物中に浸透して低融点層を形成し、その層を起点にして剥離する。

この機構を検討するために、従来報告されていなかった  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  系状態図を実験的に作成し、耐火物の低融点化を考察した。また、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  融体と種々の耐火物との反応挙動を調べることによって、 $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  の侵食に耐え得る耐火物組成を検討した。その結果、熱処理炉の耐火物としての適性は、 $\text{SiO}_2 < \text{ムライト} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{多孔質フリケンタイト} < \text{MgO}$  であると判定でき、耐火物長寿命化のためには多孔質  $\text{MgO}$  耐火物が好適であると結論付けた。以下に各章ごとの総括を述べる。

第 1 章では、本研究の背景、目的を以下のように総括した。

- 1) LIB 全体の世界市場は 2022 年には 2017 年比 2.3 倍の 7 兆 3914 億円に拡大すると予測されている。このような状況により、近い将来、廃棄される使用済み LIB は市場に溢れると考えられる。  
LIB には  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$  等の貴重金属が多く使用されており、資源の有効活用の面から、使用済み LIB からこれらの貴重金属を回収してリサイクルすることが強く要望されている。しかし、LIB には有機溶媒が使用されているため、使用済み LIB の廃棄物への混入による火災発生が問題となっており対策が急がれている。
- 2) 2001 年に施行された「資源の有効な利用の促進に関する法律」(略称『資源有効利用促進法』)に基づき、小型充電式電池メーカーや同電池の使用機

器メーカー、それらの輸入事業者等などに、小型充電式電池の回収・再資源化が義務付けられた。JBRC (Japan Portable Rechargeable Battery Recycling Center) は、小型充電式電池を回収し再資源化を推進している。車使用 LIB のリサイクルについては、自動車再資源化協力機構を窓口とした無償回収システムを構築して、2018 年 10 月より運用を開始した。このような社会要請に応じるためには、使用済み LIB のリサイクルの現場では、安全性（発火、爆発等を起こさない）を確保した上で、資源の高回収率と有価金属の高純度回収が必要となっている。

第 2 章では、使用済み LIB のリサイクルに関する既往研究を調査し以下のよう

- 1) 使用済み LIB の熱処理に関する既往研究は、アルミの融点以下の熱処理研究が殆どであり、LIB を大量にアルミの融点以上で熱処理した際の LIB 中元素の熱処理設備における物質収支に関する報告は無い。また、使用済み LIB を焙焼した焼成物を粉碎、篩い、磁力選別等を行って得られた粉体の品位に関する報告はあるが、熱処理炉での各元素の回収率に関する報告ならびに耐火物損傷の報告は無い。
- 2) 使用済み LIB をロータリーキルンで熱処理する際の耐火物損傷に関する既往研究は無い。
- 3) 使用済み LIB パックのリサイクル研究では有価物の分離濃縮に関する研究が多くなされているが、その多くは、熱処理を施さないで LIB を手解体し、得られた正極活物質から有価物を回収する方法についてである。一方、LIB には可燃性有機溶媒が含まれているため、安全性を考慮して LIB パックを熱処理する研究もなされている。しかし、有価物回収を考慮して熱処理は 600℃までの研究が多くそれ以上の温度の熱処理に関する研究は少ない。

第 3 章では、熱処理プロセスにおける LIB 構成元素の回収率および耐火物への浸透に関する研究を行い以下のように総括した。

- 1) ロータリーキルンで使用済み LIB パックの熱処理を実施した結果、LIB 構成成分の有価金属の回収率はほとんど 100%に近い値であり、使用済み LIB パックをリサイクルするための中間処理として、ロータリーキルンでの熱処理の有効性が確認された。
- 2) 回収率が 100%に届かない LIB 中の元素は Li、P、F であり、ロータリーキルン内部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mullite 系耐火物中にこれらが浸透していることを回収率の面から見出した。
- 3) 焼成された LIB 内の正極活物質  $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$  中の  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  は  $\text{MnO}$  に、 $\text{Co}_2\text{O}_3$

は  $\text{CoO}$  を経て金属  $\text{Co}$  に、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  は  $\text{NiO}$  を経て金属  $\text{Ni}$  に変化した。この変化は、熱処理中に LIB 内部の有機溶媒、セパレータ、負極活物質の C 等から発生した還元性気体である  $\text{CO}$  によって還元されたためと考えられた。この考察は、熱力学的検討およびガス分析結果から裏付けられた。

第 4 章では、侵食された耐火物を詳細に分析することにより、LIB 熱処理炉内耐火物の侵食機構について以下のように総括した。

- 1) 耐火物の表面から深さ 5mm 付近までは、耐火物成分の  $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ca}$  の濃度が減少し、耐火物成分ではない  $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{F}$  が存在した。
- 2) 耐火物の粒子形状は、表面から深さ 4mm 付近までは、未使用耐火物の粒子形状とは異なった形状に変化していた。深さ 1mm までは、数  $\mu\text{m}$  の球状粒子が存在し、深さ方向 2～4mm 付近の粒子は、粒子が融解して粗大化したように観察される部分が存在した。

以上の観察、分析結果から耐火物の侵食・剥離メカニズムとして以下が考えられた。

まず、LIB 中の電解質成分 ( $\text{LiPF}_6$ ) が熱分解し、 $\text{LiF(s)}$  と  $\text{PF}_5(\text{g})$  が発生する。 $\text{LiF(s)}$  と  $\text{PF}_5(\text{g})$  は、熱力学検討より  $530^\circ\text{C}$  以上で水蒸気と反応して  $\text{HF(g)}$ 、 $\text{Li}_2\text{O(s)}$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ 、および  $\text{LiF(s, l)}$  を生成する。

- a)  $\text{HF(g)}$  は耐火物成分の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  と反応して  $\text{AlF}_3(\text{s})$ 、 $\text{SiF}_4(\text{g})$ 、 $\text{CaF}_2(\text{s})$  を生成させ、 $\text{SiF}_4(\text{g})$  は気散し、 $\text{CaF}_2(\text{s})$  は  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系融体を形成する。
- b) 一方、 $\text{Li}_2\text{O(s)}$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$  および  $\text{LiF(l)}$  は、高温下において耐火物と反応し、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{(-LiF)}$  系融体を形成する。この融体が耐火物のクラック、気孔や粒界に沿って内部に浸透する。耐火物内部に浸透した低融点層を起点にして剥離が進行し耐火物を損傷する。

第 5 章では、LIB 熱処理における耐火物表面での融体生成に関する研究および高耐久性耐火物に対する研究を行い以下のように総括した。

- 1) 従来報告されていない  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系状態図を  $1300^\circ\text{C}$  および  $1400^\circ\text{C}$  について作成した。 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系状態図から、高  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度領域および低  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度（高  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度）領域で  $\text{SiO}_2$  は  $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  系融体に多量に溶解することがわかった。 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  系状態図から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解量は  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度に大きく依存せず、また、 $\text{SiO}_2$  溶解量より少なかった。
- 2)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体と石英板の反応で石英板には多数の亀裂が入り、その亀裂から  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体が浸透した。
- 3)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体とムライト坩堝の反応でムライト坩堝には少数の亀裂が入り、その亀裂から  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体が浸透した。

- 4) フリケンタイト坩堝は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が高く多孔質であることから、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体との反応による亀裂は観察されなかった。
- 5)  $\text{MgO}$  板では亀裂がなく、 $\text{MgO}$  板への  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体の浸透はごく表面近傍に限られていた。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  融体中の  $\text{MgO}$  濃度が低かったことから、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に対する耐性は  $\text{MgO}$  が最も高いと考えられた。

以上の結果から、耐火物の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  融体に対する耐性は、

$\text{SiO}_2 < \text{ムライト} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{多孔質フリケンタイト} < \text{MgO}$

と判定でき、耐火物長寿命化のためには、多孔質  $\text{MgO}$  耐火物が好適であるとみなされた。

本研究結果から、使用済み LIB の熱処理における耐火物の長寿命化に関する指針が得られた。

LIB の需要は急激に伸びることが予想されている。それに応じて、廃棄される LIB も増加することから、資源循環の面からリサイクルの重要性が更に高まると確信する。今回得られた研究成果を実現場に導入するによって、設備の稼働率アップ、リサイクルコスト低減に寄与できると考えている。

また、LIB には貴重な資源が利用されており、特に車載用大型 LIB には大量の資源が用いられているため、将来的には、電池 to 電池（電池に使用された資源は、電池に戻す）の気運が高まるのは必至である。これを実現するには、使用済み LIB をリサイクルするための多様な要素技術開発と、それらを融合して、全体として合理的なリサイクル方法を確立することが必要と考える。そのようなリサイクル方法の実現は、国連が 2030 年のターゲットに掲げている持続可能な開発目標 (SDGs)<sup>[1]</sup> に合致するもので、ターゲットの 12 番目『つくる責任つかう責任（持続可能な消費と生産のパターンを確保する）』に繋がる。使用済み LIB のリサイクルを通じて、少しでもこの実現に寄与していければと考える。

## 参考文献

## 第1章

- [1] 小田原市 HP <http://www.city.odawara.kanagawa.jp>
- [2] 公益財団法人 日本容器包装リサイクル協会 HP <https://www.jcpra.or.jp/>
- [3] 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 HP <https://www.nite.go.jp>
- [4] 吉野 彰:「リチウムイオン電池総論」, ぶんせき, **10**(2013), pp.580-584.
- [5] 山本典博, 名倉健祐, 湯浅真一, 黒崎敏彦: Panasonic Technical Journal, **56**(2010), pp.16-20.
- [6] 小杉伸一郎, 稲垣 浩貴, 高見 則雄: 東芝レビュー, **63**(2)(2008), pp.54-57.
- [7] 電池工業会 HP <http://www.baj.or.jp/knowledge/structure.html>
- [8] <https://www.horiba.com/jp/>
- [9] 株式会社富士経済 2018 年度版 HEV, EV 関連市場徹底分析調査  
Press Release 第18053号 2018.6.14
- [10] 株式会社富士経済 発刊 電池関連市場実態総調査 No.2(2018)
- [11] 経済産業省 資源エネルギー庁 HP  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/xev.html>
- [12] 株式会社富士経済 発刊 電池関連市場実態総調査 No.3(2019)
- [13] 一般社団法人 電池工業会 HP <http://www.baj.or.jp/statistics/01.html>  
経済産業省 機械統計
- [14] 一般社団法人 JBRC HP <https://www.jbrc.com/>
- [15] 日本リサイクルセンター (株) HP <https://www.recycle21.co.jp/>
- [16] 自動車再資源化協力機構 HP <http://www.jarp.org/duties/lib/>
- [17] L. P. Cook and E. R. Plante: Ceram. Trans., Fabr. Prop. Lithium Ceram. **3**,  
**27**(1992), pp.193-222.  
The American Ceramic Society, Westerville, Ohio.
- [18] S. S. Kim and T. H. Sanders, Jr.: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), pp.1833-1840.
- [19] S. Claus, H. Kleykamp, and W. Smykatz-Kloss: J. Nucl. Mater., **230**(1996),  
pp.8-11.
- [20] S. S. Kim and T. H. Sanders, Jr.: Ceram. Int., **26**(2000), pp.769-778.
- [21] R. K. Osterheld: J. Inorg. Nucl. Chem., **30**(1968), pp.3173-3175.
- [22] J. Nakano, T. Yamada, and S. Miyazawa: J. Am. Ceram. Soc.,  
**62**(1979), pp.465-467.
- [23] P. E. Stone, E. P. Egan, Jr., and J. R. Lehr: J. Am. Ceram. Soc., **39**(1956)No. 3,  
pp.89-98.

- [24] I. V. Tananaev, E. V. Maksimchuk, Yu. G. Bushuev, and S. A. Shestov: *Inorg. Mater.*, **14**(1978), pp.562-565.
- [25] T. Y. Tien and F. A. Hummel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(1962) No.9, pp.422-424.
- [26] A. E. Mal'shikov and I. A. Bondar: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **33**(1988) No.1, pp.109-112.
- [27] I. A. Bondar and A. E. Mal'shikov: *Dokl. Phys. Chem.*, **306**(1989) No.1, pp.361-364.
- [28] G. Baret, R. Madar and C. Bernard: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991), 2830-2835.
- [29] A. Khorassani, G. Izquierdo, and A. R. West: *Mater. Res. Bull.*, **16**(1981), pp.1561-1567.
- [30] P. Kochergin, L. V. Paderova, E. G. Viskova, S. S. Nokhrin, and N. N. Anikina: *Rasplavy*, **1** (1987), pp.102-109.

## 第 2 章

- [1] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, and J.A.S. Tenorio: *J. Power Sources*, **130**(2004), pp.291-298.
- [2] D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, and M.B. Mansur: *J. Power Sources*, **159**(2006), pp.1510-1518.
- [3] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, and K.R. Lum, J. Wang, and B. Liang: *J. Power Sources*, **177**(2008), pp.512-527.
- [4] J. Ordoñez, E. J. Gago, and A. Girard: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **60**(2016), pp.195-205.
- [5] G. Dorella and M.B. Mansur: *J. Power Sources*, **170**(2007), pp.210-215.
- [6] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, and K. Inoue: *Hydrometallurgy*, **47**(1998), pp.259-271.
- [7] S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang, and Y.H. Kim: *Hydrometallurgy*, **79**(2005), pp.172-181.
- [8] L. Li, G. Jing, W. Feng, C. Renjie, C. Shi, and W. Borong: *J. Hazard Mater.*, **176**(2010), pp.288-93.
- [9] Liang Chen, Xincun Tang, Yang Zhang, Lianxing Li, Zhiwen Zeng, and Yi Zhang: *Hydrometallurgy*, **108**(2011), pp.80-86.
- [10] D.S. Kim, J.S. Sohn, C.K. Lee, J.H. Lee, K.S. Han, and Y.I. Lee: *J. Power Sources*, **132**(2004), pp.145-149.



- [11] 金泳勲, 松田光明, 柴山敦, 宮崎俊夫, 藤田豊久: 資源と素材, **118**(2002), pp. 687-693.
- [12] S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai and J. Yamaki: J. Power Sources, **90**(2000), pp. 188-195.
- [13] 米田寿一: 資源・素材学会平成 13 年度秋季大会講演集 (2001), pp. 55-58.
- [14] C.K.Lee and K.I.Rhee: J. Power Sources, **109**(2002), pp. 17-21.
- [15] Y.Yamaji, G. Dodbiba, S.Matsuo, K.Okaya, A.Shibayama, and T.Fujita: Resources Processing, **58**(2011), pp. 9-13.
- [16] D.A.Bertuol, C.Toniasso, B.M.Jimenez, L.Meili, G.L.Dotto, E.H. Tanabe, and M.L.Aguar: J. Power Sources, **275**(2015), pp. 627-632.
- [17] M.Bahgat, F.E.Farghaly, S.M. Abdel Basir, and O.A.Fouad: Journal of Materials Processing Technology, **183**(2007), pp. 117-121
- [18] L.Sun and K.Qiu: J. Hazardous Materials, **194**(2011), pp. 378-384.
- [19] Y.Furushima, C.Yanagisawa, T.Nakagawa, Y.Aoki, and N.Muraki: J. Power Sources, **196**(2011), pp. 2260-2263.
- [20] 大村友希, 河合秀将, 村山憲弘, 芝田隼次, : 日本金属学会誌, **74**(2010), pp. 677-681.
- [21] 古屋仲茂樹, 蓬萊賢一, 河合秀将, 加藤彰悟, 芝田隼次, 村山憲弘, 大木達也, 増田康次: J. MMIJ, **128**(2012), pp. 232-240.
- [22] 田中智史, 椋田裕行, 蓬萊賢一, 村山憲弘, 芝田隼次, 佐伯智則: 化学工学論文集, **39**(2013), pp. 294-300.
- [23] 田中智史, 椋田裕行, 村山憲弘, 芝田隼次, 佐伯智則: 化学工学論文集, **39**(2013), pp. 466-471.
- [24] 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和: 日本金属学会誌, **78**(2014), pp. 250-257.
- [25] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, and M. Rutz: J. Power Sources, **207**(2012), pp. 173-182.
- [26] S.H. Joo, S.M. Shin, D.J. Shin and J.P. Wang: J. Engineering Manufacture, **229**(2015), pp. 212-220.
- [27] S.M. Shin, G. J. Jung, W. J. Lee, C. Y. Kang, and J. P. Wang: Archive of Metallurgy and Materials, **60**(2015), pp. 1145-1149.
- [28] T. Ishii, N. Snato, S. Owada, C. Tokoro and Y. Miyabashi: 11th Int. Conf. Min. Mat. Petrol. Eng., 7th Int. Symp. Earth. Res. Tech., and ASEAN Forum on Clean Coal Tech., (2013), pp. 11-15
- [29] 堀内健吾, 松岡光昭, 所千晴, 大和田秀二, 薄井正治郎: 化学工学論文集, **43**(2017), pp. 213-218.

- [30] J. Hu, J. Zhang, H. Li Y. Chen, and C. Wang: J. Power Sources, **351**(2017), pp. 192–199.
- [31] 日野順三 : JX リサーチ研究レポート, 2011.6.13
- [32] 田村典敏, 花田隆, 石田泰之, 本多威暁, 紙谷英征, 境健一郎: 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿, (2016), B1-4
- [33] 田村典敏, 花田隆, 石田泰之, 本多威暁, 川下温, 境健一郎: 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿, (2017), B3-2
- [34] 中村充志, 竹本智典, 石田泰之, 花田隆, 境健一郎: 第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿, (2018), B1-4
- [35] 太平洋セメント(株) 平成 29 年度低炭素製品普及に向けた 3 R 体制構築支援事業報告書「車載用等の使用済みリチウムイオン電池の低炭素型リサイクルシステム実証事業」
- [36] 村岡秀, 林浩志, 小泉博道, 藤澤龍太郎: 資源・素材講演集, **5**(2018), No. 1, [2401-0903]
- [37] 三菱マテリアル(株) 平成 29 年度低炭素型 3 R 技術システム実証事業完了報告書「次世代自動車 LIB のリユース・リサイクルにおける低 CO2 削減実証事業」
- [38] 西川千尋, 本間善弘, 中島教夫, 鎌田雅美, 川上智: 資源・素材講演集, **V4**(2017), No. 2, [2701-10-01]
- [39] 中部電力(株) 平成 30 年度省 CO<sub>2</sub> 型リサイクル等設備技術実証事業報告書「電動車の駆動用電池のリユース・リサイクル技術開発実証事業」
- [40] 一般社団法人 産業環境管理協会 資源・リサイクル促進センター  
HP <https://www.cjc.or.jp/raremetal/> リサイクル先進事業
- [41] W. Wang, Y. Han, T. Zhang, L. Zhang and S. Xu: ACS Sustainable Chem. Eng., **7**, No19 (2019), pp. 16729–16737.
- [42] J. Lin, C. Liu, H. Cao, Y. Yang, R. Chen, L. Li and Z. Sun: Green Chemistry, **21**(2019), pp. 5904–5913.
- [43] C. Peng, C. Chang, Z. Wang, B.P. Wilson, F. Liu and M. Lundström:  
JOM, 2019, doi:10.1007/s11837-019-03832-x  
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03832-x>
- [44] L. Li, P. Zheng, T. Yang, R. Sturges, M. Ellis, W. Michael and Z. Li:  
JOM, **71**(2019), pp. 4457–4464.
- [45] X. Nie, X. Xi, Y. Yang, Q. Ning, J. Guo, M. Wang, Z. Gu and X. Wu: Electrochimica Acta, **320**(2019), Article 134626.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134625>
- [46] S. Junjie, P. Chao, C. Min, L. Yun, E. Hurman, K. Lassi, L. Mari, T. Pekka and J. Ari: JOM, **71**, No12 (2019), pp. 4473–4482.

## 第3章

- [1] B.A. Johnson and R.E. White: Journal of Power Sources, **70**(1998), pp.48-54.
- [2] M. Wakihara: Mater. Sci. Eng. R **33**(4) (2001), pp.109-134.
- [3] R. Moshtev and B. Johnson: Journal of Power Sources, **91**(2000), pp.86-91.
- [4] 株式会社 富士経済 2016年8月31日プレスリリース
- [5] 吉野 彰:ぶんせき, **10**(2013), pp.580-584.
- [6] N. Nakatani, K. Moriwaki, and N. Yoshinaga: IEICE Technical Report. CPM, Electronic Components/Materials, 97(221), pp.15-22. 1997-08-05 (in Japanese).
- [7] 金泳勲, 松田光明, 柴山敦, 宮崎俊夫, 藤田豊久: 資源と素材, **118**(2002), pp.687-693.
- [8] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang and B. Liang: Journal of Power Sources, **177**(2008), pp.512-527.
- [9] T.G. Maschler, B. Friedrich, R.Weyhe, H. Heegn and M.Rutz: Journal of Power Sources, **207**(2012), pp.173-182.
- [10] 古屋仲茂樹, 蓬萊賢一, 河合秀将, 加藤彰悟, 芝田隼次, 村山憲弘, 大木達也, 増田康次: J. MMIJ, **128**(2012), pp.232-240.
- [11] 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和: 日本金属学会誌, **78**(2014), pp.250-257.
- [12] X. Nie, X. Xi, Y. Yang, Q. Ning, J. Guo, M. Wang, Z. Gu and X. Wu: Electrochimica Acta, **320**(2019), Article 134626.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134625>
- [13] S. Junjie, P. Chao, C. Min, L. Yun, E. Hurman, K. Lassi, L. Mari, T. Pekka and J.Ari: JOM, **71**,No12 (2019), pp.4473-4482.
- [14] L. Li, P. Zheng, T. Yang, R. Sturges, M. Ellis, W. Michael and Z. Li: JOM, **71**(2019), pp.4457-4464.
- [15] W. Wang, Y. Han, T. Zhang, L. Zhang and S. Xu: ACS Sustainable Chem. Eng., **7**,No19 (2019), pp.16729-16737.
- [16] C. Peng, C. Chang, Z. Wang, B.P. Wilson, F. Liu and M. Lundström: JOM, 2019, doi:10.1007/s11837-019-03832-x  
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03832-x>
- [17] J. Lin, C. Liu, H. Cao, Y. Yang, R. Chen, L. Li and Z. Sun: Green Chemistry, **21**(2019), pp.5904-5913.
- [18] 化学便覧 基礎編 改定5版、日本化学会編 (2004)
- [19] L. P. Cook and E. R. Plante: Ceram. Trans., Fabr. Prop. Lithium Ceram. **3**, **27**(1992), pp.193-222.

- [20] K. S. Gavrichev, G. A. Sharpataya, L. N. Golushina, V. N. Plakhotnik and I. V. Goncharova: Russian J. Inorg. Chem., **47**(2002)No. 7, pp. 940–944.
- [21] E. Aukrust and A. Muan: Trans. Metall. Soc. AIME, **230**(1964), pp. 378–382.
- [22] A. Rahmel and P. J. Spencer: Oxid. Met., **35**(1991), pp. 53–68.
- [23] W. C. Hahn, Jr. and A. Muan: Am. J. Sci., **258**(1960), pp. 66–78.
- [24] J. Hu, J. Zhang, H. Li, Y. Chen, and C. Wang: J. Power Sources, **351**(2017), pp. 192–199.
- [25] 堀内健吾, 松岡光昭, 所千晴, 大和田秀二, 薄井正治郎: 化学工学論文集, **43**(2017), pp. 213–218.
- [26] O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed., Springer-Verlag, Verlag Stahleisen, (1991)
- [27] A. Khorassani, G. Izquierdo and A. R. West: Mater. Res. Bull., **16**(1981), pp. 1561–1567.
- [28] V. P. Kochergin, L. V. Paderova, E. G. Viskova, S. S. Nokhrin, and N. N. Anikina: Rasplavy, **1**(1987), pp. 102–109.

## 第4章

- [1] M. Idrees, S. Batool, Q. Zhuang, J. Kong, I. Seok, J. Zhang, H. Liu, V. Murugadoss, Q. Gao, Z. and Guo: Ceram. Int., **45**(2019), pp. 10572–10580.
- [2] Y. M. Yang, C. Loka, D. P. Kim, S. Y. Joo, S. W. Moon, Y. S. Choi, J. H. Park, and K. S. Lee: Met. Mater. Int., **23**(2017), pp. 610–617.
- [3] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang: J. Power Sources, **177**(2008), pp. 512–527.
- [4] T. G. Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, and M. Rutz: J. Power Sources, **207**(2012), pp. 173–182.
- [5] 古屋仲茂樹, 蓬萊賢一, 河合秀将, 加藤彰悟, 芝田隼次, 村山憲弘, 大木達也, 増田康次: J. MMIJ, **128**(2012), pp. 232–240.
- [6] 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和: 日本金属学会誌, **78**(2014), pp. 250–257.
- [7] V. T. Nguyen, J. C. Lee, J. Jeong, B. S. Kim and B. D. Pandey: Met. Mater. Int., **20**(2014), pp. 357–365.
- [8] L. Yang, G. Xi, and Y. Xi: Ceram. Int., **41**(2015), pp. 11498–11503.
- [9] 田村典敬, 花田隆, 石田泰之, 本多威暁, 紙谷英証, 境健一郎: 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会, (2016), pp. 167–168.

- [10] 日本リサイクルセンター株式会社 HP <http://www.recycle21.co.jp/index.html>
- [11] X. Duan, H. Zheng, Y. Chen, F. Qian, G. Liu, X. Wang and Y. Si:  
Ceram. Int., **45**(2019).
- [12] M. Noda, Y. Deguchi, S. Dobashi, K. Yoshikawa and S. Iwasaki:  
The Review of Laser Engineering, **29**(2001), pp.164-168.
- [13] 近藤裕之, 相本道宏, 我妻和明: 鉄と鋼, **100**(2014), pp.846-856.
- [14] K.S. Gavrichev, G.A. Sharpataya, L.N. Golushina, V.N. Plakhotnik and I.V. Goncharova: Russian J. Inorg. Chem., **47**(2002), pp.940-944.
- [15] N. Rajapakse, H. L. Finston and V. Fried: J. Chem. Eng. Data, **31**(1986), pp.408-410.
- [16] S. Budavari (ed.), The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Rahway, NJ: Merck and Co., Inc. (1989) 1168.
- [17] The Engineering ToolBox  
[https://www.engineeringtoolbox.com/inorganic-salt-melting-boiling-point-water-solubility-density-liquid-d\\_1984.html](https://www.engineeringtoolbox.com/inorganic-salt-melting-boiling-point-water-solubility-density-liquid-d_1984.html)
- [18] M. W. Chase Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition,  
J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, (1998) p99, 154, 716, 729, 1055, 1190, 1323, 1751.
- [19] READE, Your Speciality Chemicals Resource  
<https://www.reade.com/products/lithium-oxide-powder-li2o>
- [20] J. Beck, ResearchGate  
[https://www.researchgate.net/post/Reaction\\_between\\_Lithium\\_Oxide\\_Li2O\\_and\\_Silicon\\_Si](https://www.researchgate.net/post/Reaction_between_Lithium_Oxide_Li2O_and_Silicon_Si)
- [21] S.S. Kim, and T.H. Sanders, Jr.: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), pp.1833-1840.
- [22] S. Claus, H. Kleykamp and W. Smykatz-Kloss: J. Nucl. Mater., **230**(1996), pp.8-11.
- [23] R.L. Brown, S. E. Stein, NIST Chemistry WebBook, SRD 69  
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783611&Units=SI&Mask=4>.
- [24] T. Yamamoto: Ceramics, **45**(2010), No1, pp.30-34.

## 第5章

- [1] リチウムイオン電池の主要構成6部材の市場推移 出典: 富士経済  
<http://www.itmedia.co.jp/smartjapan/articles/1707/31/news027.html>
- [2] <https://www.horiba.com/jp/>

- [3] 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和: 日本金属学会誌, **78**(2014), pp. 250-257.
- [4] M. Contestabile, S. Panero, and B. Scrosati: J. Power Sources, **92**(2001), pp. 65-69.
- [5] S.H. Joo, S.M. Shin, D.J. Shin and J.P. Wang: Proc. IMechE Part B, J Engineering Manufacture, **229**(2015)S1, pp. 212-220.
- [6] 田村典敬, 花田隆, 石田泰之, 本多威暁, 紙谷英証, 境健一郎: 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会, (2016), pp. 167-168.
- [7] C. K. Lee and K. I. Rhee: J. Power Sources, **109**(2002), pp. 47-52.
- [8] 日本リサイクルセンター株式会社 HP <http://www.recycle21.co.jp/index.html>
- [9] 村上義樹, 柴山敦, 井上亮, 松崎雄高, 上村剛史, 西浦崇人: 日本金属学会 2017 年 (第 161 回) 秋期講演大会講演概要集, (2017), p274.
- [10] L. P. Cook and E. R. Plante: Ceram. Trans., Fabr. Prop. Lithium Ceram. **3**, **27**(1992), pp. 193-222.  
The American Ceramic Society, Westerville, Ohio.
- [11] S. S. Kim and T. H. Sanders, Jr.: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), pp. 1833-1840.
- [12] S. Claus, H. Kleykamp, and W. Smykatz-Kloss: J. Nucl. Mater., **230**(1996), pp. 8-11.
- [13] S. S. Kim and T. H. Sanders, Jr.: Ceram. Int., **26**(2000), pp. 769-778.
- [14] R. K. Osterheld: J. Inorg. Nucl. Chem., **30**(1968), pp. 3173-3175.
- [15] J. Nakano, T. Yamada, and S. Miyazawa: J. Am. Ceram. Soc., **62**(1979), pp. 465-467.
- [16] P. E. Stone, E. P. Egan, Jr., and J. R. Lehr: J. Am. Ceram. Soc., **39**(1956)No. 3, pp. 89-98.
- [17] I. V. Tananaev, E. V. Maksimchuk, Yu. G. Bushuev, and S. A. Shestov: Inorg. Mater., **14**(1978), pp. 562-565.
- [18] T. Y. Tien and F. A. Hummel: J. Am. Ceram. Soc., **45**(1962) No. 9, pp. 422-424.
- [19] A. E. Mal'shikov and I. A. Bondar: Russ. J. Inorg. Chem., **33**(1988) No. 1, pp. 109-112.
- [20] I. A. Bondar and A. E. Mal'shikov: Dokl. Phys. Chem., **306**(1989) No. 1, pp. 361-364.
- [21] G. Baret, R. Madar and C. Bernard: J. Electrochem. Soc., **138**(1991), 2830-2835.
- [22] A. Khorassani, G. Izquierdo, and A. R. West: Mater. Res. Bull., **16**(1981), pp. 1561-1567.
- [23] P. Kochergin, L. V. Paderova, E. G. Viskova, S. S. Nokhrin, and N. N. Anikina:

Rasplavy, **1** (1987), pp. 102-109.

- [24] コトバンク “リン酸アンモニウム”  
<https://kotobank.jp/word/リン酸アンモニウム>
- [25] J. Wojciechowska, J. Berak and W. Trzebiatowski: *Rocz. Chem.*, **30**(1956), pp. 743-756.
- [26] G. Trömel, W. Fix and K. Kaup: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **38**(1967), pp. 595-605.
- [27] O. Kubaschewski, E.Ll. Evance and C.B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4<sup>th</sup> ed., 1967, Pergamon Press Limited, England.
- [28] 荒堀忠久, 鈴木隆夫, 藤沢和夫: 窯業協會誌, **93**(1985), pp. 692-699.
- [29] L. Li, Z. Tang, W. Sun, and P. Wang: *Phys. Chem. Glasses*, **38**(1997), pp. 323-326; **40**(1999), pp. 126-129.
- [30] 吉田啓悟, 槻館裕紀, 村上明, 宮田寛: 日本機械学会論文集(A編), **72**(2006), pp. 1511-1517.
- [31] Japanese Industrial Standard, JIS R1648(2002)
- [32] M. Ashizuka and E. Ishida: *J. Ceramic Society of Japan*, **110**(2002) No.10, pp. 937-941.
- [33] 京セラ株式会社 材料物性表  
<https://www.kyocera.co.jp/prdct/fc/product/pdf/material.pdf>
- [34] 真空セラミックス株式会社 技術資料  
<http://www.shincera.com/gijyutu/04zaishitsu/>

## 第6章

- [1] 国連広報センター : Sustainable Development Goals  
[https://www.unic.or.jp/activities/economic\\_social\\_development/sustainable\\_development/2030agenda/](https://www.unic.or.jp/activities/economic_social_development/sustainable_development/2030agenda/)

## 謝辞

本研究を推進するにあたり、適切な実験のご指導、結果に対する熱心な議論を賜るとともに、本論文を作成するにあたり格別のご指導、ご高配を賜りました秋田大学大学院国際資源学研究科 井上亮教授に深甚なる感謝の意を表すとともに、論文作成に懇切なご教示を頂きました、秋田大学大学院国際資源学研究科 柴山敦教授、石山大三教授、今井忠男教授に厚く御礼申し上げます。

また本研究の機会を与えて頂いた秋田大学 小川信明理事に深く感謝致します。

耐火物表面、断面の Li 面分析に関し貴重な測定データならびに結果についてご教授頂いた東北大学金属材料研究所 我妻和明教授に深く感謝申し上げます。

耐火物の溶損に関して、今までに報告がない 3 元系状態図作成ならびに耐火物の溶損実験に多大なるご協力とご尽力を賜りました、秋田大学国際資源学部卒業生の小林海斗氏、小牧佑太氏、中村政人氏、秋田大学大学院国際資源学研究科卒業生の石月宏斗氏に感謝申し上げます。

小型充電式電池のリサイクルの現状について、情報提供ならびにご指導頂いた、一般社団法人 JBRC (Japan Portable Rechargeable Battery Recycling Center) の中堀真介代表理事、金澤祐一専務理事はじめセンターの皆様感謝致します。

本論文の執筆について、日本リサイクルセンター株式会社 増田康次会長、増田耕一社長、上原子征治氏（元技術顧問）から強く勧めていただくとともに、執筆中も暖かい励ましのお言葉を賜り、ここに心より感謝の意を捧げます。

本研究の推進に当たり製造現場のご尽力、ご協力、ご支援を頂きました日本リサイクルセンター株式会社 製造部の西浦崇人部長、製造課の西尾和則課長、生産技術課の平谷周平課長、上村剛史係長、小坂純央主任技師、野々村剛技師、中村勇太技師に感謝いたします。また材料分析、分析結果の議論を中心に、ご尽力、ご協力、ご助言を頂きました技術部の松崎雄高係長、辻寛之主任技師、村上邦広主任技師、田中翔二郎技師、竹腰綾香技師に厚く御礼申し上げます。

最後に本論文の執筆を支えてくれた家族、特に、いつも激励してくれた妻に感謝します。