

リチウムイオン電池のリサイクル方法における UV-Vis および ICP-OES 分光分析の役割

カソード材料から金属を溶出させるワンステップの
湿式製錬リサイクル方法を支援



著者

Huifan Li and
Professor Wei Tang
Center for High-Entropy
Energy and Systems,
Beijing Institute of
Nanoenergy and
Nanosystems,
Chinese Academy of Sciences

Jianhua Song and
Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

概要

リチウムイオン電池（LiB）の需要増大により、持続可能なリサイクルソリューションの必要性が顕在化しています。今回の研究では、前処理と溶出を統合して Li、Co、Ni、Mn など重要な金属を回収する接触電解触媒（CEC）技術を利用したワンステップの湿式製錬法について調査しました。この環境に配慮したアプローチでは、リサイクル可能な触媒として SiO_2 を使用し、超音波で溶出を助けることで、電子移動による金属の溶解を促進します。

このプロセスの最適化とモニタリングにおいて、UV-Vis 分光分析および誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）が重要な役割を果たします。具体的には、UV-Vis によりラジカル活性と金属溶解をリアルタイムに追跡でき、また ICP-OES により金属の回収率と不純物濃度を高精度で定量することができます。今回の実験結果から、CEC によるリサイクルが、使用済みカソード材料からの高い金属回収率を達成し、従来の方法に代わるコスト効率の高い持続可能なアプローチであることが確認されました。

はじめに

LiB は、数十年にわたり携帯型電子機器への電力供給手段として使用されてきました。これに加えて、電気自動車およびエネルギー貯蔵セクターにおける需要も増大しており、機能寿命に達した電池の増加の管理に対する懸念が高まっています。LiB の処分は重大な環境課題を提示する反面、貴重な物質を回収し、より持続可能な慣行へと導く機会にもなります。

LiB のメーカーは、カソードなど主な電池コンポーネントに使用されるリチウム (Li)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) などの重要な元素の安定供給に依存しています。使用済み LiB をリサイクルし、金属を回収すれば、これらの資源の需要増大を満たす助けになります。

使用済み LiB をリサイクルする従来の方法では、複数ステップの湿式製錬法または高温冶金法が用いられますが、これらのプロセスはコストが高く、大量のエネルギーを消費するうえ、環境に有害です^{1, 2}。こういった課題を解決するために、前処理段階と溶出段階を統合して複数ステップのアプローチを 1 ステップに簡略化した、より持続可能でコスト効率の高い湿式製錬リサイクル方法が開発されました。この方法には、接触電解触媒 (CEC) 技術が採用されています。CECは、リサイクル可能な触媒として二酸化ケイ素 (SiO_2) を使用し、超音波で金属溶出を促進する、環境に優しい触媒プロセスです^{3, 4}。CEC 法は、液体固体接触帯電時の電子移動を利用して、化学反応に触媒作用をおよぼすフリーラジカルを生成します。

UV-Vis 分光分析や ICP-OES などの分析法では、この CEC 法の効率の最適化およびモニタリングに役立つ貴重なデータが得られます。実際、これらの分析法は、ラジカルの生成の測定、金属溶解のモニタリング、プロセス性能の評価、および回収金属の純度の確認に不可欠です。

CEC リサイクルプロセス

CEC リサイクルプロセスでは、まず、使用済み LiB から主なコンポーネントを分離します。その後、酸化コバルト(III)リチウム (LCO) やリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物 (NCM) などの金属をカソード材料から溶出させることができます。そのために、図 1 の概略図に示すように、カソード材料はリンゴ酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) やクエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) などの有機酸と混合され、 SiO_2 触媒が加えられ、約 6 時間の反応時間にわたって超音波にかけられます^{3, 4}。この時点で、CEC により生成されたラジカルのモニタリングと溶出条件の最適化に最適な手法となるのが、UV-Vis 分光分析です。その後、抽出された金属は、沈殿法またはゾルゲル合成と 850 ~ 900 °C での高温焼成により加工され、それぞれ LiCoO_2 、NCM622 および NCM712 カソード粉末に戻ります。再生カソード活性物質など、LiB 電池材料中の金属およびその他元素の測定には、ICP-OES が広く使用されています⁵。最後に、 SiO_2 触媒はろ過により回収できます。

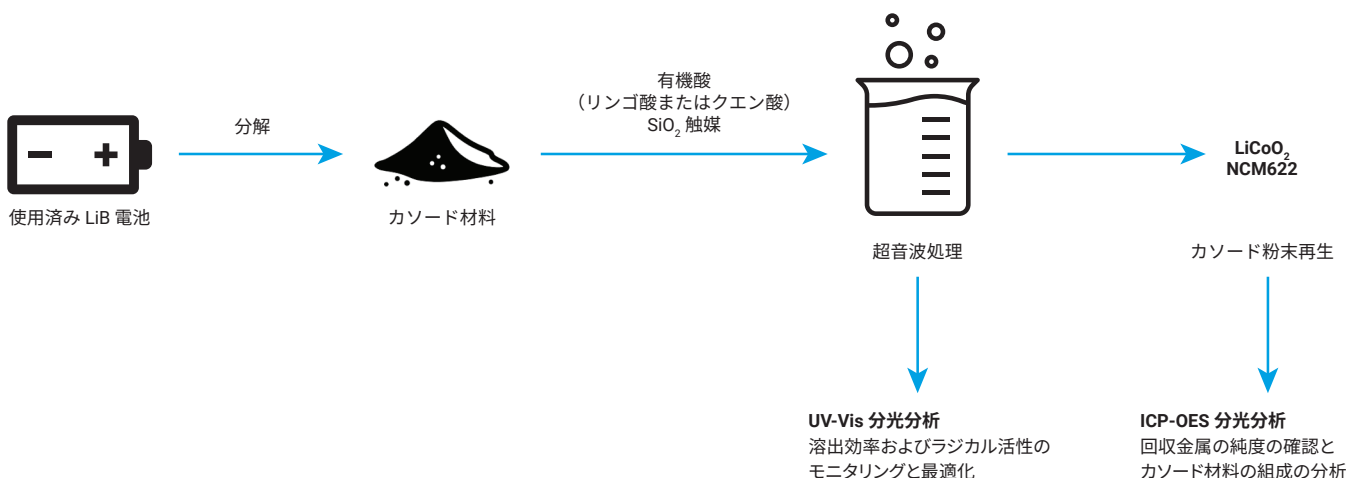


図 1. プロセスの流れの概略図：CEC リサイクルワークフローにおける UV-Vis および ICP-OES の役割

実験方法

材料とサンプル前処理

NCM のカソードシート廃棄物を中国の複数の電池リサイクル工場から別々に収集しました。NCM カソードシートは 4×4 cm の大きさに切断しました。1 片のシートを、99.99 % SiO_2 (中国、Macklin 社) と 40 mL の 99.5% リンゴ酸 (Macklin 社) の入ったガラス瓶に加えました。この瓶を $80 \pm 2^\circ\text{C}$ の超音波槽 (40 kHz、300 W) に 6 時間入れ、金属溶出と有機バインダの分解を同時に促進しました。

UV-Vis 分光分析

Agilent Cary UV ワークステーションを搭載した Agilent Cary 3500 マルチセルペルチェ UV-Vis 分光光度計 (図 2) を使用して、金属イオンの遊離とラジカルの生成をモニタリングしました。スペクトル分析では、金属イオンと、金属溶解を促進するフリーラジカルの検出に重点を置きました。具体的には、溶出を確認するために、 Ni^{2+} については 390 nm、 Co^{2+} については 508 nm、 Mn^{2+} については 660 nm における吸光ピークを追跡しました。

ラジカル消去試験 (*p*-ベンゾキノン、硝酸銀 (AgNO_3)、*tert*-ブタノール ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) を使用) により、バインダの酸化と金属の還元に不可欠であるスーパーオキシド、電子、およびヒドロキシラジカルの存在を確認しました。UV-Vis 分光分析では、溶出効率を促進するラジカルをリアルタイムにモニタリングできます。その非破壊性により、連続的なプロセス管理に最適な分析法となっています。

ICP-OES 分析

金属の回収効率の評価には、Agilent 730 ICP-OES (後継機は Agilent 5800 パーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES) を使用しました。ICP-OES では、複数の元素の高感度検出が可能のため、金属濃度を高精度で定量することができます。回収金属が業界標準に適合していることを確認するには、高い精度が必要です。正確な定量を確実に行うために、認定標準試料を使用して ICP-OES 機器のキャリブレーションを行いました。溶出液中の Li、Ni、Co、および Mn の濃度を測定し、溶出性能と不純物レベルを評価しました。



図 2. マルチゾーンソフトウェアアドオンを搭載した Agilent Cary 3500 マルチセルペルチェ UV-Vis。最大 4 つの独立した温度ゾーンを構成できるため、キュベットペアごとに異なる温度での同時実験が可能です。

結果と考察

UV-Vis 分光分析：溶出効率とラジカル活性のモニタリング

使用済み LiB をリサイクルし、フッ化ポリビニリデン (PVDF) をはじめとする有機バインダなどのコンポーネントから金属を分離するには、スーパーオキシド ($\text{O}_2^{\bullet-}$) およびヒドロキシ ($\text{OH}^{\bullet}$) ラジカルを生成する必要があります。これらの反応種は、有機物の分解と金属の還元において重要な役割を果たします。ヒドロキシラジカルは再結合して過酸化水素 (H_2O_2) になり、金属の溶出と PVDF の酸化をさらに促進することができます。

スーパーオキシドなどの反応種は、反応によりホルマゼンを形成して黄色から青/紫に変化するニトロブルーテトラゾリウム (NBT) を使用して検出できます。この変色の強度はスーパーオキシドの存在量に相關するため、UV-Vis 分光分析がこれらの反応のモニタリングと溶出条件の最適化に最適な手法となります。

NCM に対する CEC ワークフローの金属溶出効率を分析するために、UV-Vis を使用して以下の主要パラメータを調査しました。

- **SiO₂ 触媒**：図 3A に示すように、SiO₂ により、超音波下での電子の移動が助けられ、これが金属の還元を促進する H₂O₂ などの活性種の形成につながり、溶出効率が大幅に向上しました。ただし、過度な触媒下では超音波の散乱と効率低下が生じたため、SiO₂ の最適量は 80 mg であることが分かりました（図 3B）。
- **酸濃度**：リンゴ酸の濃度を 0.2 M から 1 M まで増加させると、反応勾配が急になり、効率が向上しました（図 3C）。ただし、さらに酸濃度を高くすると、イオン遮蔽効果により効率は低下しました。
- **温度**：吸熱反応であることから、高い温度ほど溶出に有利に働きます。図 3D に示すように、80 °C が最適な温度であると特定されました。
- **反応時間**：Mn²⁺ および Co²⁺ のピーク強度は 5 時間後に安定し、Ni²⁺ のピークは 6 時間で最大になりました（図 3E）。このことから、6 時間が最適な反応時間であることがわかりました。
- **UV-Vis モニタリング**：390、508、および 660 nm におけるピークはそれぞれ Ni²⁺、Co²⁺、および Mn²⁺ に対応しているため、金属溶出をリアルタイムに追跡できます。

最適化された条件（80 mg の SiO₂、1 M のリンゴ酸、固液比 10 g/L、80 °C で 6 時間反応）下での NCM の溶出効率は、99.6 %（Li）、98.3 %（Ni）、99.4 %（Co）、97.4 %（Mn）に達しました。これらの結果から、LiB のリサイクルにワンステップの CEC 法が有効であることが実証されました。

さまざまな条件下での反応カインेटイクスの徹底調査における Cary 3500 マルチセルペルチェ UV-Vis 分光光度計の柔軟性も明らかになりました。このアプリケーションでは、この機器により以下の利点がもたらされます。

- 「マルチゾーン」機能により、データ収集を効率化し、単一キュベット機器より高速かつ効率的に分析できます。Cary 3500 のマルチゾーンを利用すれば、7 個のサンプルを約 15 秒で高速分析し、複数のサンプルにわたる溶出効果の評価時間を大幅に短縮できます。
- シンプルな実験計画により、最適な条件と錯体形成のタイミングを特定できます。
- 完全一体型の空冷式ペルチェシステムにより、-5 ~ 110 °C の正確な温度制御が可能です。冷却水や煩雑な配線が不要で、騒音も発生しません。このシステムでは 4 つのゾーンにある 8 つのセルポジションにわたって安定した温度が保たれるため、一貫性と信頼性の高い性能が実現します。

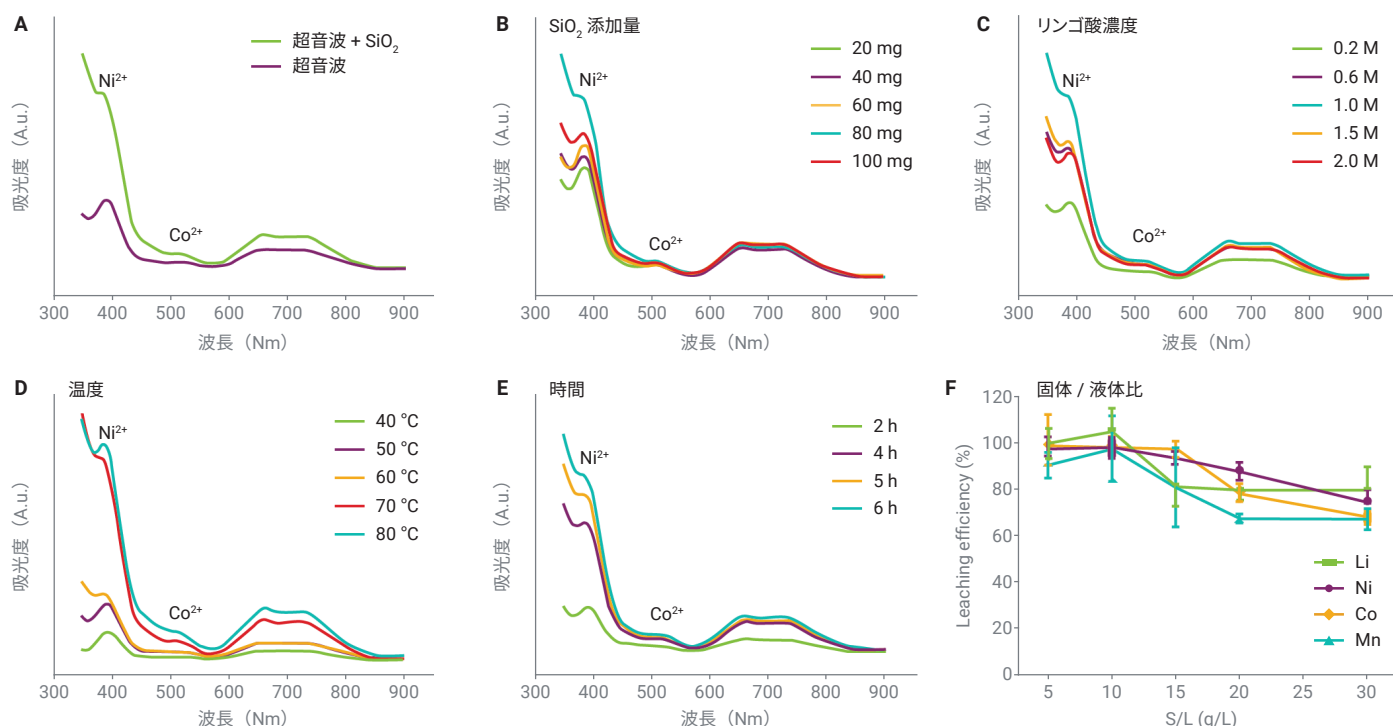


図 3. CEC の溶出効率の最適化を目的とした、さまざまな条件下での金属イオンの吸光ピークを示す紫外-可視スペクトル：(A) SiO₂ 触媒の添加、(B) SiO₂ の添加量、(C) リンゴ酸の濃度、(D) 温度、(E) 時間、(F) 固液比（ICP-OES により最適化）³

ICP-OES：高い回収率と純度の評価

最適化された条件下で高い金属回収効率 (99.6 % (Li)、98.3 % (Ni)、99.4 % (Co)、97.4 % (Mn)) が実現されることが、ICP-OES 分析によってわかりました。また、合成電極粉末が NCM622 であることをさらに確認するために、合成粉末中のリチウム、ニッケル、マンガン、およびコバルトの元素比を分析しました。表 1 に示すように、Li:Co:Ni:Mn のモル比は 10.1:2.1:6:2 でした。この値は NCM622 の組成要件に適合しています。

表 1. ICP-OES データ：再生 NCM の濃度分析

金属	Li	Co	Ni	Mn
濃度 (mmol)	5,036.8	1,067.3	2,992.3	997.4

溶出液中の Al、Ca、Mg、Na、Li、Co、Ni、および Mn の濃度を測定するため、ICP-OES で微量分析を実行しました。その結果を表 2 に示します。この結果は、Al、Ca、Mg、Na などの金属不純物の濃度が標準値 (0.03 %) 未満であることを示しています。以上より、CEC リサイクルプロセスの優れた効率および環境低負荷性と、新しい LiB 材料の生産での再利用に適した高純度金属の回収能力が明らかになりました。

表 2. ICP-OES による再生 NCM622 の品質分析

金属	質量分率(重量 %)
Al	0.009700
Ca	0.002267
Mg	0.003405
Na	0.000533
Li	0.062680
Co	0.102300
Ni	0.293200
Mn	0.090700

ICP-OES では複数の元素を同時に測定可能なため、効率的な品質管理試験により、回収金属が電池グレードの仕様を満たしていることを確認できます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-004535

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, May 6, 2025
5994-8195JAJP

結論

今回の研究により、UV-Vis 分光分析および ICP-OES が接触電解触媒 (CEC) によるワンステップの湿式製錬リサイクルプロセスの最適化とモニタリングにおいて重要な役割を担い、リチウムイオン電池の循環経済を支えていることが浮き彫りになりました。UV-Vis で金属溶解とラジカル活性をリアルタイムに追跡し、また ICP-OES により金属回収効率と金属の純度レベルを正確に定量することができました。これらの結果から、環境負荷が少なくコスト効率の高い CEC リサイクル方法を使用すれば、LiCoO₂ や NCM などの使用済みカソード活性物質 (CAM) からの高い金属回収率を達成し、再生 CAM の材料純度を確保できることが確認されました。

参考文献

- Zhu, A.; Bian, X.; Han, W.; Cao, D.; Wen, Y.; Zhu, K.; Wang, S. The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. **Resources, Conservation and Recycling Advances** **2023**, *188*, 106690. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
- Jin, S.; Mu, D.; Lu, Z.; Li, R.; Liu, Z.; Wang, Y.; Tian, S.; Dai, C. A Comprehensive Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Urgent Status and Technology Advances. **J. Clean. Prod.** **2022**, *340*, 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
- Li, H.; et al. One-Step Green Hydrometallurgical Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries' Cathode. **J. Haz. Mat.** **2025**, *484*, 136769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136769>
- Li, H.; Berbille, A.; Zhao, X.; et al. A Contact-Electro-Catalytic Cathode Recycling Method for Spent Lithium-Ion Batteries. **Nat Energy** **2023**, *8*, 1137–1144. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01348-y>
- A Practical Guide to Elemental Analysis of Lithium-Ion Battery Materials Using ICP-OES, Agilent Technologies guide, publication number 5994-5489EN, **2023**.

詳細情報

- Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計
- Cary UV ワークステーションソフトウェア
- UV-Vis 分光分析と分光光度計に関する FAQ