



種々のリチウムイオン電池の不活性雰囲気中の石灰水中における液中破碎による失活処理*

安田 幸司¹ 江頭 正浩² 下田代 肇³ 井形 広雄³ 岸本 章宏⁴ 宇田 哲也⁵Deactivation of Various Types of Lithium-ion Batteries
by Submerged Crushing in Lime Water in Inert Atmosphereby Kouji YASUDA^a, Masahiro EGASHIRA^b, Hajime SHIMOTASHIRO^b, Hiroo IGATA^b,
Akihiro KISHIMOTO^a and Tetsuya UDA^a

- a. Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan
b. Nippon Magnetic Dressing Co., Ltd., 6-42, Bashaku 3-chome, Kokurakita-ku, Kitakyushu, Fukuoka 802-0077, Japan

Submerged crushing of the cells of lithium-ion batteries (LIBs) for hybrid electric vehicles and small home appliances in approximately 250 L of lime water, saturated calcium hydroxide (Ca(OH)₂) solution, in inert N₂ atmosphere has been investigated with an aim to establish a safe deactivation process of the spent LIBs even at the charged state. Analysis of hydrogen concentration just above the water surface and at the outlet of the equipment, observation of the crushing, and pH measurement of the lime water were conducted. In the crushing of LIBs for small home appliances, many viscous foams were generated on the water surface, and a large amount of white smoke was emitted as the foam broke up. A processing capacity about 20 kg/h for the LIB cells for hybrid electric vehicles and 200 kg/h for the mobile battery were achieved. Various issues for the industrialization were found through the tests.

KEY WORDS: Lithium-ion Batteries, Recycling, Lime Water, Deactivation Process, Hydrometallurgical Process

1. 背景

リチウムイオン電池はパソコンやスマートフォン、小型家電などに利用されており、自動車用途の拡大に伴ってさらなる需要の増大が見込まれている¹⁾。循環型社会を実現する上で、Li, Ni, Coといった有価元素が多量に含まれる使用済みのリチウムイオン電池（廃 Lithium-ion battery, 廃 LIB）のリサイクルは、重要性の高い社会課題である²⁻⁴⁾。特に、資源枯渇による価格の高騰への対策や、リサイクル品の使用率が設定された EU のバッテリー規則⁵⁾への対応といった観点で、廃 LIB の効率的なリサイクル手法の構築が重要となってきた。

LIB リサイクルにおける大きな課題の一つとして、廃 LIB の内部に酸化剤と還元剤、特に可燃性の有機溶媒が含まれており、ユーザーによって様々な充電状態なものが混在して廃棄されていることから、想定外の原因で火災事故の起こる危険性が挙げられる⁶⁾。ゆえに、廃 LIB の輸送時における万が一の発火と、セル開封時の反応に最大限の注意が必要である。このため、現在の廃 LIB のリサイクルにおいて、国内では密閉容器での輸送と高温焙焼処理による失活法が主流であり、海外においても同様の方法でのリサイクルがみられる⁷⁻¹⁰⁾。高温焙焼処理では、負極中に残っている活性な Li は酸化されて失活される。乾式での焙焼処理の利点

は、前処理を（基本的には）必要としないことや安全性が高いことが挙げられる。その一方で、エネルギー消費が多く、高温溶融処理となるような温度では Li がスラグに散逸し回収が困難、もしくはその回収が高コストになることが欠点として挙げられる^{8,11)}。加えて、炉や廃ガス処理などに大規模な設備が必要なため、各地に分散して処理場を設置することが難しく、廃 LIB の増加に伴って処理場までの輸送が問題となる。

セルを開封する他の手法として、室温近辺で廃 LIB を破碎するプロセスが検討されている。ただし、空気中での LIB 破碎では電池内部に短絡電流が流れるため、ジュール熱による異常発熱が起こり^{6,12,13)}、活性な Li と有機電解液の反応や有機電解液の発火から、火災や爆発などの大きな事故へとつながる危険性がある¹⁴⁻¹⁶⁾。そこで、破碎時に起こりうるこれらの問題への対策として、水中もしくは不活性雰囲気中での破碎が提案されている。室温での廃 LIB の破碎方法で最も古い報告は、おそらく株式会社アサカ理研によって 2000 年に特許出願されている水中での LIB 破碎プロセスである¹⁷⁾。水中での液中破碎は、Retriev 社¹⁸⁾ならびに LiCycle 社¹⁹⁾からも、商業的な技術として報告されている。他には、CO₂ や Ar といった不活性雰囲気下での破碎が、Recupyl 社から報告されている²⁰⁾。しかし、我々の知る限り、液中破碎を不活性雰囲気下で行う報告はなされていなかった。

京都大学の著者が属するグループでは、セル開封時の安全性の向上を目的として、①破壊による失活操作で H₂ ガスが発生しても系内の O₂ ガス濃度を低く保てば水素爆発を防ぐことができる、②多量の水中で破壊処理を行えば水が放熱媒体として機能することで急激な温度上昇を防ぐことができ、可燃性の有機溶媒が溶解希釈化できる、との考えのもとで、「LIBPOOL 方式」と名付けた廃 LIB の失活処理プロセスを提案し、前報にて小型 LIB と車載用 LIB セルで実証結果を紹介した²¹⁾。本手法では、プールのように石灰水 (Ca(OH)₂ 水溶液) を張った低酸素雰囲気下の装置内

* 受付日: 2025 年 4 月 3 日 受理日: 2025 年 6 月 24 日

J-STAGE 早期公開日: 2025 年 7 月 15 日

*2023 年 9 月 12 日に資源・素材 2023 (松山) で発表

1. 正会員 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 特定准教授

2. 正会員 日本磁気選鉱株式会社 技術部

3. 日本磁気選鉱株式会社

4. 正会員 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教

5. 正会員 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 教授
[責任著者連絡先] E-mail: yasuda.kouji.3v@kyoto-u.ac.jp (安田 幸司)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5656-5359>

キーワード: リチウムイオン電池, リサイクル, 石灰水, 失活処理, 湿式プロセス

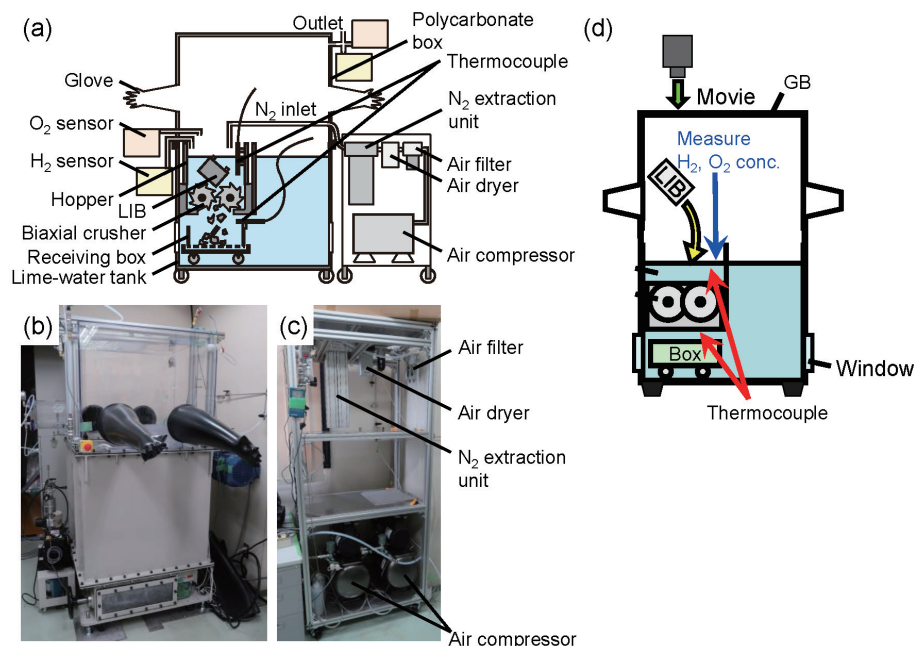


Fig. 1 Equipment for submerged crushing of LIBs in lime water under N_2 flow²¹⁾. (a) Schematic illustration and photographs of (b) glove box with lime-water tank and (c) setup for N_2 gas supply. (d) Schematic illustration of the measurement and observation system.

で廃 LIB を切断・破砕することでセルを開封し、負極中の活性な Li の失活を行う。石灰水を用いる理由は、アルカリ水溶液中では鉄が安定な皮膜を形成して速度論的に腐食が抑制され、装置部材への鉄鋼系材料の使用が期待できるためである。破砕後には、篩別などの物理選別によって電池ケースや集電体に使用されるアルミニウムと銅を可能な限り金属のまま回収し、さらにアルカリ水溶液中でのボールミル処理を経て、濾過によって負極材と正極材の混合粉末（ブラックマス）を分離する。本リサイクル技術は、比較的小型の設備で実施可能であることから、都市部またはその近郊の自動車解体処理場などで LIB を処理できる。また、オンサイトで LIB を無害化することで、リサイクル処理場まで簡易かつ安全に多量の LIB を運搬できる技術を提供することもできる。

前報では、我々が「LIBPOOL」と呼んでいる液中破砕装置 (Fig. 1) を用い、窒素雰囲気下 (窒素フロー流量 20 L/min, グローブボックス内酸素濃度 0.2 %) に保持した 222 L の石灰水中で、デジカメ用小型 LIB (定格容量 895 mAh) と種々の充電率の車載用 LIB セル (定格容量 約 5,250 mAh) に対して水中破砕を実施し、カメラ観察と発生ガス中の H_2 ガスならびに O_2 ガスの濃度測定を行った²¹⁾。破砕された LIB と水との反応により H_2 ガスと見られる無色の泡が液中から発生するとともに、充電率の高い LIB では水中から白煙も発生する様子が確認されたが、この間の水面直上ならびに装置排気口における水素濃度は、いずれも供給 N_2 ガスによる希釈によって空気中の爆発下限である 4 %²²⁾ 以下に保たれていた。これらの結果より、不活性雰囲気下での液中破砕法が、安全性の高いプロセスであると示された。

本論文では、産業化をより意識し、種々の廃 LIB 処理を行っている産業界のメンバーと共同で、不活性ガス雰囲気下の石灰水を用いた LIB の液中失活法に関して、車載用 LIB セルに加えて様々な小型家電用 LIB (掃除機用、パソコン用、モバイルバッテリー、加熱式タバコ) を用いた実験を行った。各種 LIB の液中破砕と失活について実施したフィージビリティスタディから、浴性の変化、安全性や処理速度に関するデータ、ならびに産業化に向けた新たな課題を得たのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 液中破砕設備

Fig. 1 に示す液中破砕設備 LIBPOOL は、二軸破砕機 (遠藤工業株式会社, EC15-20S-J, 850×800×1175 mm, 破砕室 200×280 mm, カッター径 $\phi 150$ mm, カッター幅 12 mm, カッターフック数 12 フック, カッター枚数 16 枚, カッター材質 鉄鋼, カッターのクリアランス 0.5 mm, 最大回転速度 約 10 rpm, モーター 3.7 kW-4P, カッターの写真 Fig. S1) に、別途製作したポリカーボネート製筐体 (株式会社笹原技研, 850×800×706 mm) を上部に設置することでグローブボックス (GB) 化されている。ここへコンプレッサー (株式会社日立産機システム, 0.75LE-8SB) やエアフィルター、メンブレンエアドライヤ (除湿器) と接続した窒素精製ユニット (CKD 株式会社, NS-4L110A-N) を用いて空気から取り出した N_2 ガスを供給することで、窒素雰囲気中での LIB の破砕が可能な大型 LIB 切断装置とした²¹⁾。本システムでは、コンプレッサーとフィルター式窒素精製器により N_2 ガスを供給するため、窒素ポンプが不要である。LIB の破砕時には、二軸破砕機が浸漬するまで石灰水を充填し (約 250 L, $Ca(OH)_2$ 濃度 1.9 g/L, pH 11 以上), GB 側面と破砕装置上部のホッパー内の二か所から N_2 ガスをフローする (流量 15 L/min, 供給圧力 0.3 MPa) ことで、GB 内部を窒素雰囲気 (酸素濃度 1.0 % 以下, 気相体積 約 750 L) とした。LIB 破砕時にはホッパー内 (200×280 mm, 液面より上部の高さ 約 200 mm, 液面より上の容積 約 11 L) の水素濃度ならびに酸素濃度が上昇しやすくなるため、ホッパー内の流入口 (外径 9.53 mm, 内径 7.53 mm, 液面からの高さ 約 100 mm, N_2 ガスの線速度 560 cm/s, ホッパー内の角付近に設置) のみを開き、水面上での水素濃度ならびに酸素濃度の上昇を回避するようにした。

2.2 液中破砕に用いたリチウムイオン電池

LIB サンプルとしては、Fig. 2 に代表写真を示す車載用 LIB セル (モジュールから取り出したもの) と小型家電用 LIB を用いた。車載用 LIB セルは、モジュール状のハイブリッド自動車用 LIB (電池容量 5,250 mAh, サイズ 112×95×16 mm, 重量 275 g) をセルに分解した後、多機能直流電子負荷装置 (菊水電子工業株式会社,

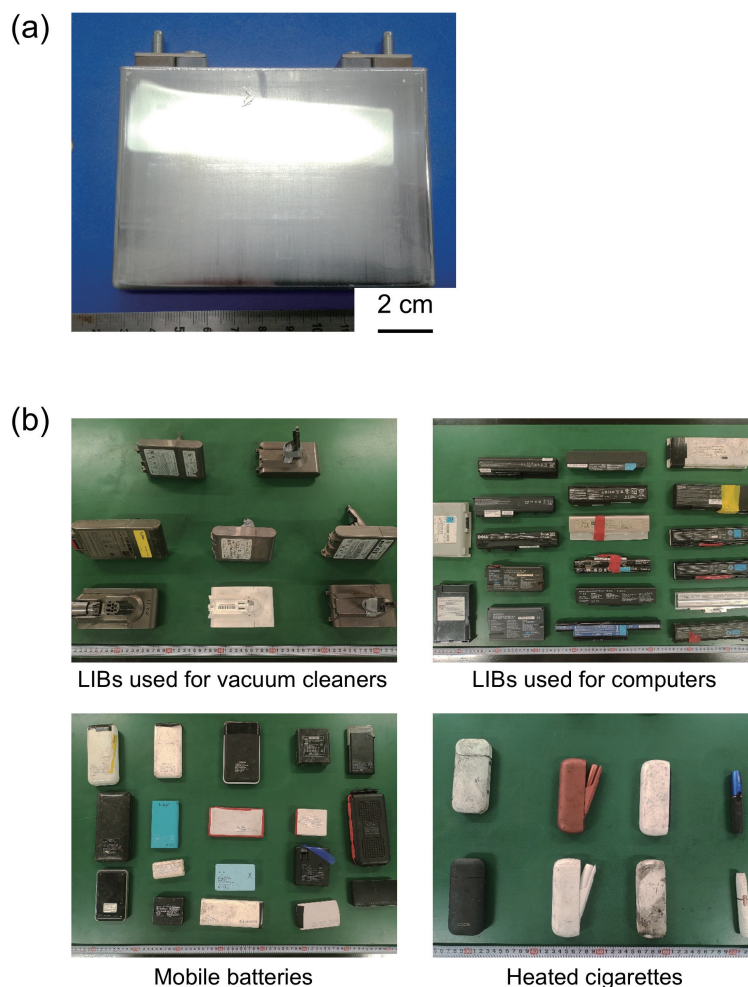


Fig. 2 Photographs of the typical used LIBs. (a) Prismatic LIB cell dismantled from a hybrid electric vehicle. (b) LIBs used or installed for small home appliances for vacuum cleaners, computers, mobile batteries, and heated cigarettes.

PLZ1205W) を用いて、CC/CV (定電流 / 定電圧) 法で充電した。まずセル電圧が 2.4 V に達するまで 0.5 A の定電流放電を行い、その後に 0.5 A の定電流充電をセル電圧が 4.1 V に達するまで行った後、4.1 V の定電圧モードに切り替えて電流が 0.005 A を切るまで充電した。充電率 (SOC, State of Charge) が 10 % と 50 % のセルは、SOC=0 % となるまで放電した後に 0.5 A の CC モードで充電して準備した。小型家電用 LIB は、掃除機用 LIB、パソコン用 LIB、モバイルバッテリー、加熱式たばこの 4 種類を用い、電池単体だけでなく、プラスチックなどが付属した状態での破碎を行った。いずれについても市場から回収したものをそのまま使用したため、SOC は不明であった。ただし、加熱式たばこの破碎実験は、チャージャー (定格容量 2,900 mAh, 定格電圧 3.7 V) の中にホルダー (電池容量 120 mAh, 定格電圧 3.7 V) が装入された状態で実施した。

2.3 H₂ ガスおよび O₂ ガスの濃度分析

ガス分析では、チューブを通してサンプルガスを水素センサーと酸素センサー (Honeywell BW, Max XTII, 分析間隔 5 秒) へ導入することで、失活時に発生するガスの水素、酸素濃度を測定した。測定は 2 箇所で行い、一つは LIB を投入するホッパー内の水面直上のガス濃度を調べるために、ホッパー内の N₂ ガス流入口とは別の角付近 (流入口との距離 約 200 mm) に、水面から約 150 mm 上部の箇所へ先端が位置するようにサンプリング用チューブを設置した。もう一箇所は、GB の出口に位置する排ガスポートで行った。燃焼式の水素センサーを用いたため、サン

プルガスを酸素濃度が 9–16 vol % になるように大気で希釈して分析した。サンプルガス中の酸素濃度は、センサーの値を採用した。

2.4 液中破碎処理

破碎する LIB の個数を 1 パッチあたり 1 個から開始し、順次個数を増やすことで液中破碎処理実験を実施した。前報²¹⁾でも報告したように、水中破碎を行っても電解液に含まれる有機物に由来する臭気が LIBPOOL 周辺、特に、センサーの気体排出口と GB からのアウトレットの周辺で確認されるため、換気のよい場所で実験を行った。実験時には、H₂ ガスおよび O₂ ガスの濃度、破碎に要した時間、水温、白煙の有無、石灰水プールの pH を適宜確認した。ホッパー内部と LIB 破碎物の回収箱の中には熱電対を設置し、温度の変化を記録した。液中破碎の様子は、ホッパーの上方に設置したカメラにより記録した (Fig. 1(d))。二軸破碎機は 1 サイクルにつき正転と逆転をそれぞれ 5 秒ずつ行い、これを繰り返すように設定した。また、99 サイクル繰り返される、もしくは、10 分間連続運転すると自動で停止するように設定した。破碎実験においては、(1) LIB 破碎時に酸素濃度上昇が 1.0 % 以上となった場合、または (2) 破碎機の稼働時間が 10 分を超えた場合は、破碎装置の動作を停止した。LIB の破碎により石灰水の pH 低下が懸念されたので、破碎設備内の二軸破碎機とは反対側の位置 (Fig. 1(d) の装置図では右側) から石灰水を採取し、pH のモニタリングを毎日行った。十分量の Ca(OH)₂ が槽内に存在することで、浴のアルカリ化により部材の腐食が抑制されるため、Ca(OH)₂ の追加は適宜行った。

Table 1 Results of the submerged crushing of the prismatic LIB cells dismantled from a hybrid electric vehicle at SOC = 10%, 50%, and 100% in lime water under N₂ flow.

Number of crushed cell (cell/batch)	Ave. cell voltage (Ave V)	Crushing time (s)	O ₂ conc.	H ₂ conc.	H ₂ conc.	Amount of white smoke *1
			above water	above water	at outlet	
			surface	surface	(%)	
			(%)	(%)	(%)	
LIB cells dismantled from a hybrid electric vehicle (10%)						
1	2.80	25	below BG	below DL	below DL	None
4	2.84	180	below BG	0.41	below DL	None
12	2.78	630	below BG	0.57	below DL	None
LIB cells dismantled from a hybrid electric vehicle (50%)						
1	3.70	20	below BG	1.24	below DL	#2
4	3.72	170	below BG	1.45	below DL	#2
12	3.73	630	below BG	4.64	1.90	#2
LIB cells dismantled from a hybrid electric vehicle (100%)						
1	4.08	26	below BG	2.82	below DL	#3
4	4.07	200	below BG	2.21	1.00	#3

*1 The amount of white smoke is evaluated as: none < #1 < #2 < #3 < #4.

BG: background

DL: detection limit

LIB 破砕物は二軸破砕機下部に設置された回収箱（網目 200 メッシュ）へ落下するため、破砕終了から 10 分が経過した後に回収箱を石灰水から引き揚げて回収した。引き揚げて回収した LIB 破砕物は GB の側面から搬出した。破砕物の大気保管時には測温を行い、また破砕物から発生する総揮発性有機化合物濃度 (TVOC) を、距離 10 cm ほどの位置に設置した多機能型 TVOC 測定器（株式会社 ヒロ・コーポレーション, HCOM-CNJP001, 検出上限値 2.0 mg/m³）により測定した。

3. 結 果

3.1 車載用 LIB セルの液中破砕実験

車載用 LIB のセルの充電率を 10 %, 50 %, 100 % と増やしながら、また、同時に破砕する個数を増やして実験することで、処理できる最大処理能力の調査、充電状態の違いによる破砕時の水素発生濃度の確認、ならびに石灰水の繰り返し使用の調査を行った。

各充電率のセルに対する液中破砕実験の代表的な結果を Table 1 に示す。また、全実験での結果は、Table S1 から S3 に示す。Table 1 に示す水面直上での酸素濃度、水面直上での水素濃度、ならびに排ガス中の水素濃度は、各バッチにおける最大値を記載している。また、白煙の発生量を観察者が主観的に評価し、無 (None) < 少 (#1) < 中 (#2) < 多 (#3) < 多多 (#4) の 5 段階で Table 1 に記載した。少 (#1)、中 (#2)、多 (#3)、多多 (#4) の白煙状態を、代表的な例として Fig. 3 に示す。なお、いずれの実験においても、液温の明確な上昇は見られず、GB 出口の排ガス中の酸素濃度も破砕開始前 (1.0 % 以下) から増加が見られなかったため、表中には記載していない。破砕に要した時間は、充電率に関係なく 1 セル

あたり 20–50 秒であった。充電率 50 % の車載用 LIB セルでは、1 バッチあたり 12 個の破砕が問題なく実行されたことから、総重量 3.3 kg と処理時間 630 秒から、本装置の運転時の処理能力は 18.9 kg/h に相当した。いずれの条件でも、水面直上での酸素濃度は破砕開始前よりも小さな値であった。一方で、水面直上の水素濃度ならびに白煙の発生量については充電率と大きな相関が見られた。水面直上の水素濃度は充電率 10 % の時には 1 % 未満であったが、充電率が 100 % になると約 3 % まで上昇した。電池容量 (5,250 mAh, 充電率 100 %) から 1 個の車載用 LIB より発生する H₂ ガスの体積を 2.2 L と仮定した場合、約 80 L に希釈されたことを意味している。一方で、破砕機のホッパー部の容積が約 11 L、破砕時間 26 秒の間に供給された N₂ ガスの容積が 6.5 L しかないことを踏まえると、発生した H₂ ガスは液面近くへ高速に供給された N₂ ガス（線速度 560 cm/s）によって、ホッパー内に留まることなく GB 上部の気相へ押し出されたことが読み取れる。また、一度に破砕するセル数が多くても、水面直上での水素濃度が高くなるわけではなかった。これは、セルが同時に多数破砕されるのではなく、1 つずつ順に破砕されるので、セル数の増加に伴って破砕に要する時間も長くなるためと考えられる。破砕時に発生する気泡は、充電率 10 % のときには H₂ ガスが成分と推測される無色透明な気泡のみであったが、充電率の増加に従って白煙を含んだ気泡も観察された。この白煙については、H₂ ガスがガスポケットとなって周辺の水を排除することで、冷材として機能している水と電池が局所的に隔離された結果、有機電解質などの揮発性成分の一部が局所過熱され、ついで煙になったと予想している²¹⁾。GB の上部に設置したビデオカメラから撮影した、充電率 100 % の LIB セル 4 つを液中破砕した様子の動画を Movie S1 に

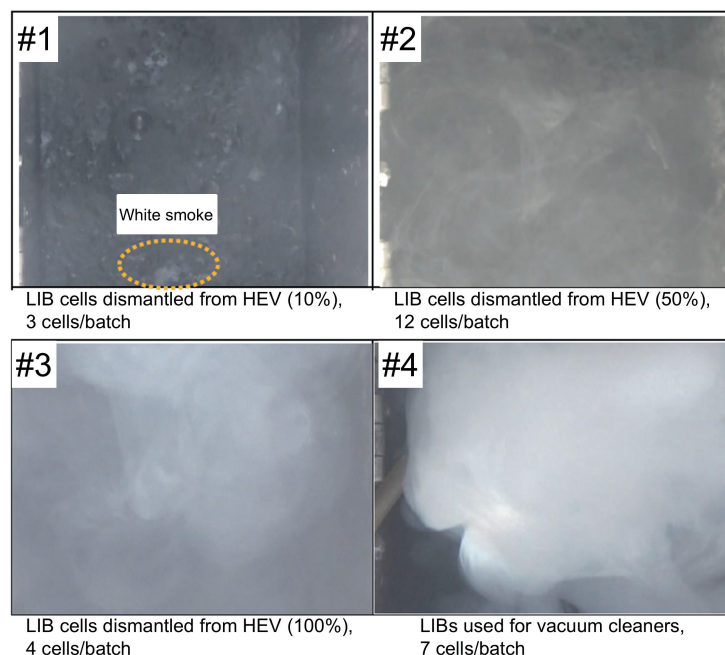


Fig. 3 Photographs showing the amount of white smoke generated during the submerged crushing. #1: small, #2: medium, #3: large, #4 very large.

示す。破碎してから 26 秒後において、水面から白煙の気泡が発生しており、充電率の高い LIB セルを用いた実験では多くの白煙が発生した。この結果を受け、100 % 充電の場合には一度に処理するセル数は 4 個までで実験を終了した。

破碎後に水中から引き上げ、その後に GB から取り出した状態の破碎物の写真を Fig. 4 に示す。二軸破碎機の刃幅である 12 mm と同程度の幅を持つ、短冊状の破碎物が回収された。破碎物を空気中に取り出しても発火は起こらなかったが、ゆるやかな発熱により破碎物の温度が 3 °C 程度上昇した。破碎物の端部が袋状に密閉されるように変形することで石灰水が内部まで浸入せず、一部が失活されないことが危惧されたが、今回の実験で回収された破碎物に密閉された物は見受けられなかった。一方、大気中で破碎物を保管しても異常は見受けられなかったが、破碎物の周辺に設置した TVOC 測定器は濃度 2.0 mg/m³ 以上を示し、明らかに臭気が感じられた。

今回の実験で特筆すべき点は、GB の排ガス口における水素濃度が、いずれの条件においても空气中濃度の爆発下限である 4 % 未満であったことであり、今回の処理条件の範囲では安全性に大きな問題はないことが明らかとなった。ただし、より大量の LIB を同時に処理すると水素濃度が爆発下限を超える可能性もあり、装置のサイズや操作条件に応じた最大処理能力を適宜把握することが重要と考えられる。また、今回の知見により処理速度に関する目安を得ることができ、今後のプロセス設計の指針となることが期待される。

3.2 石灰水の繰り返し使用実験

前節で行った車載用 LIB セルの連続破碎実験中に、石灰水の pH の低下がみられたため、車載用 LIB セルを破碎しながら処理したセルの個数と石灰水の pH との相関を調べた。まず 1 バッチ目では、前節で使用した石灰水 250 L に対して Ca(OH)₂ を 403 g 添加する (293 K における Ca(OH)₂ の溶解度 (0.16 g/100 g(H₂O))²³⁾ に相当) ことで、pH を 13.0 に戻して使用した。Fig. 5 に示す通り、5 回に分けて車載用 LIB セル (充電率 10 %) を破碎した際、石灰水の pH は 11 個目で 12.0、12 個目では 10.0 に低下した。石灰水を入れ替えて (水 250 L に対して Ca(OH)₂ を 406 g 添加して溶液調製)、同様の実験を再度行った 2 バッチ目では、11 個目の LIB



Fig. 4 A photograph of the sample obtained by the submerged crushing of the prismatic LIB cells dismantled from a hybrid electric vehicle in lime water under N₂ flow.

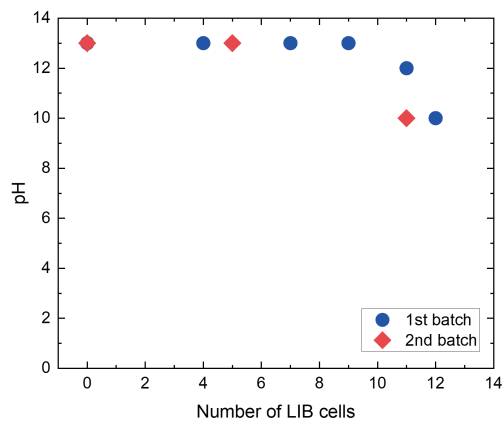


Fig. 5 Change in solution pH during the continuous submerged crushing of the prismatic LIB cells dismantled from a hybrid electric vehicle in lime water under N₂ flow.

の処理で石灰水の pH が 10.0 に低下した。

3.3 小型家電用 LIB の液中破碎実験

3.3.1 掃除機用 LIB

掃除機用 LIB については、社団法人 JBRC から入荷した状態の LIB について事前に残電圧を測定した後、3 バッチの破碎実験を行った。投入した LIB の個数はそれぞれ 1 個、4 個、7 個とした。掃除機用 LIB の破碎実験の条件と結果を、パソコン用ならびにモバイルバッテリー用の LIB と併せて Table 2 に示す。なお、一部の実験では、二軸破碎機の刃を回転させても LIB が破碎されずに空転することがあった。その際には、刃の回転方向を逆転させるか、電池の投入向きを変更したりすることにより LIB を破碎することができた。破碎に要する時間は、投入個数によらず 1 個当たり 30 秒から 40 秒程度であった。水面直上において、水素濃度は破碎個数の増加とともに上昇したが、酸素濃度はいずれも破碎開始前より小さな値であった。特筆すべきは、一度に 7 個の掃除機用の LIB を処理した際の白煙の発生量である。大量の白煙が発生して GB 内に充満し、透明ポリカーボネート板の GB の対面（距離 800 mm）が見通せないほどであった（Fig. 6）。また、白煙とともに飛散した黒い粉末が、排ガスの配管内に付着して排気ガス流量が減少したため、GB から白煙が完全に消えるまでに 1 時間を要した。酸素濃度の上昇は見られず、爆発や火災の危険

性は無いと認識はしたものの、白煙の多さから実験の継続に危険性を感じたため、1 バッチ当たりの LIB の個数は 7 個までで実験を終了した。GB の上部に設置したビデオカメラで撮影された動画（Movie S2）からは、大量の白煙発生直前に粘性のある泡沫が破碎機上部の水面に発生しており（Fig. 7(a)）、一時的にガスが抜けにくい状態になっていたことが観察された。さらに、Movie S2 の 3 分 17 秒において、これらの泡沫が割れて大量の白煙が一気に噴出する様子も確認された。3-1 節でも述べた通り、LIB 表面へのガスの滞留は、周辺の水が排除されて局所過熱が起こるので、有機成分の白煙が発生する原因となったと推定している。

3.3.2 パソコン用 LIB

パソコン用 LIB についても、形状や投入量によって一部の電池が破碎刃に噛みこまずに破碎機が空回りした。その際には、二軸破碎機の刃の逆回転や、電池の投入向きの変更によって破碎することができた。H₂ ガスや白煙の発生量は充電率に影響されるため、発生量にはばらつきが見られた。特に、パソコン用 LIB の破碎には上述の掃除機用 LIB の破碎実験後の石灰水をそのまま用いたため、水面に粘性の高い泡沫が残留しやすい状態であった。そのため、パソコン用 LIB の破碎時に発生した泡沫からも、破泡による白煙の発生が少量視認された。

Table 2 Results of the submerged crushing of the LIBs used for small home appliances for vacuum cleaners, computers, and mobile batteries in lime water under N₂ flow.

Number of crushed pieces (piece/batch)	Average residual or rated voltage (Ave V)	Total rated capacity (mAh)	Total weight (g)	Crushing time (s)	O ₂ conc. above water surface (%)	H ₂ conc. above water surface (%)	H ₂ conc. at outlet (%)	Amount of white smoke *1
LIBs used for vacuum cleaners								
1	16.0 *2	2,100	430	30	below BG	0.99	below DL	None
4	23.5 *2	9,600	1,970	160	below BG	1.69	1.13	None
7	20.1 *2	16,900	3,460	255	below BG	3.61	0.55	#4
LIBs used for computers								
1	11.1 *3	4,000	320	15	below BG	below DL	below DL	None
4	11.9 *3	18,300	1,317	70	below BG	2.94	0.63	#1
7	10.9 *3	31,000	2,252	180	below BG	4.51	1.68	#1
12	11.0 *3	56,750	4,001	120	below BG	2.93	0.98	None
Mobile batteries								
1	3.7 *3	20,000	334	5	below BG	4.77	0.98	None
4	3.7 *3	19,000	658	30	below BG	3.16	1.46	None
7	3.7 *3	74,850	2,122	40	below BG	9.38	2.54	#4

*1 The amount of white smoke is evaluated as: none < #1 < #2 < #3 < #4.

*2 Average residual voltage

*3 Average rated voltage

BG: background

DL: detection limit

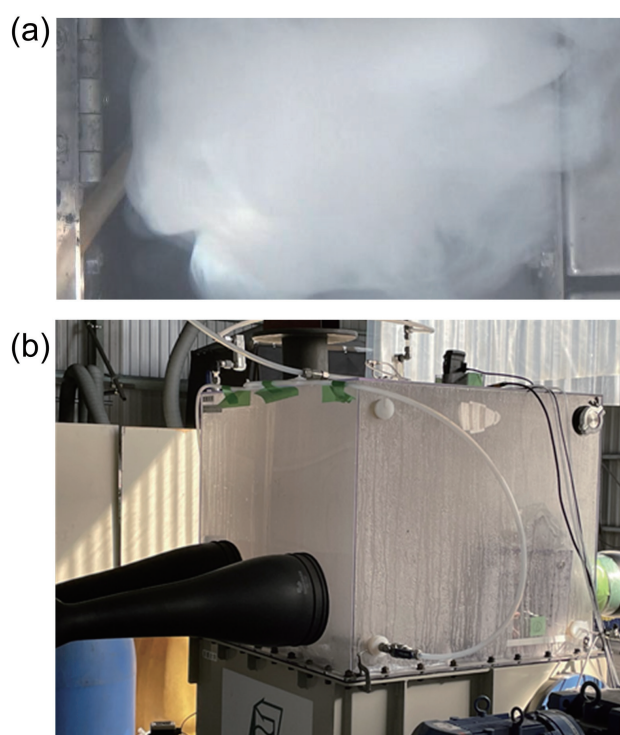


Fig. 6 Photographs of (a) the inside and (b) the appearance of the glove box filled with white smoke generated during the submerged crushing of the LIBs used for vacuum cleaners in lime water under N_2 flow.

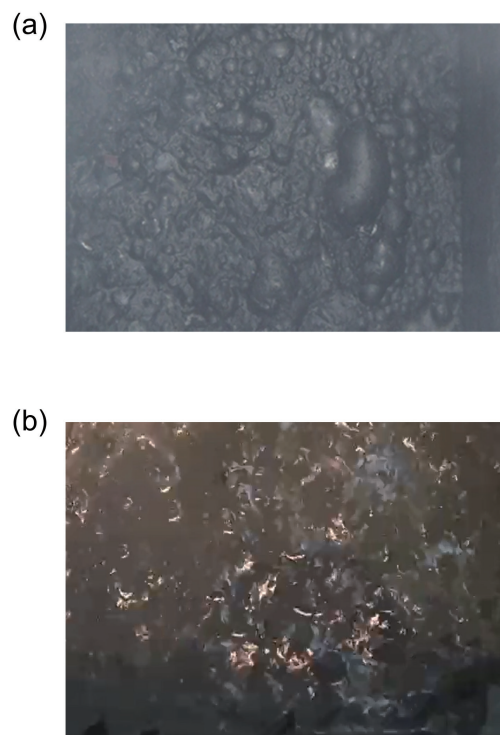


Fig. 7 (a) A photograph of viscous foam generated on the water surface above the crusher. (b) A photograph above the crusher with no particles floating on the water surface²¹⁾.

Table 3 Results of the submerged crushing of the LIBs used for small home appliances for heated cigarettes in lime water under N_2 flow.

Number of crushed pieces (piece/batch)* ¹	Total weight (g)	Crushing time (s)	O ₂ conc.	H ₂ conc.	H ₂ conc. at outlet (%)	Amount of white smoke * ²
			above water	above water		
			surface	surface		
			(%)	(%)		
Heated cigarettes						
1	120	10	below BG	below DL	below DL	None
4	480	25	below BG	0.60	below DL	None
7	840	25	below BG	0.38	below DL	None
10	1,200	35	below BG	0.76	below DL	None
15	1,800	75	below BG	0.40	below DL	None
20	2,400	90	below BG	1.14	below DL	None

*1 The number of crushed pieces is counted as one (charger + holder) combination.

*2 The amount of white smoke is evaluated as: none < #1 < #2 < #3 < #4.

BG: background

DL: detection limit

3.3.3 モバイルバッテリー

モバイルバッテリーの破碎処理実験では、一部の電池が最大で 20,000 mAh を超える大容量を有しており、7 個を同時に処理した際には、これまでの実験で最大の水面直上の水素濃度 (9.38 %) ならびに白煙の発生量となった。また、破碎機上部の水面に粘性の

ある泡沫が発生しており、ガスが抜けにくい状態にもなっていた。しかし、このような条件においても、排ガス中の水素濃度は窒素気流で希釈され、空気中での爆発下限である 4 % を超えることは無かった。一方で、9 % という水素濃度は、爆発下限界である 4 % を超えるだけでなく、衝撃波が発生する爆轟下限界濃度 (12–

18 %^{22, 24)} に近い値となり、破碎実験を空気中で行うことは大きなリスクになることが懸念される。

3.3.4 加熱式たばこ

加熱式たばこの液中破碎実験の結果を Table 3 に示す。破碎個数はチャージャーとホルダーを併せて 1 個として計上した。破碎実験では刃の空回りなどは無く、1 個あたり約 5 秒程度で安定して破碎できた。1 バッチあたり最大 20 個の処理を行ったが、破碎能力に関しては余力があり、処理量はさらに増加できると考えられる。

以上に述べた 4 種類の小型家電用 LIB の破碎実験においては、いずれも破碎物の端部が袋状に変形し、密閉されたサンプルは見られなかったが、取り出した破碎物の周辺大気 TVOC 濃度はいずれも 2.0 mg/m³ 以上であった。

4. 考 察

本研究では、総処理個数 285 個、総処理重量 74.0 kg の種々の LIB に対する失活処理実験を実施した。Table 4 には、各種 LIB について最大個数を処理した実験の結果を記載した。今回の処理条件において、グローブボックスの排ガス口では、酸素濃度が破

碎開始前よりも小さな値 (1.0 % 以下) で、水素濃度は空気中の爆発下限である 4 % 未満であったことから、水素爆発が起こらない濃度での処理となり安全性に大きな問題が無いことを確認した。また、充電率は白煙の発生量ならびに水面直上の水素濃度と相関があり、セル数の増加は処理時間を要するものの水素濃度が高くなるわけではないことが確認された。LIB の投入重量を破碎に要した時間で除することで運転時の処理能力を算出したところ、20–200 kg/h 程度であった。なお、この重量とは、小型家電用 LIB は外側がプラスチックやアルミで覆われた組電池での、加熱式たばこでは電気機器に内蔵された状態での数値である。今回の実験を行って初めて判明した課題や、その原因ならびに対策案を以下に述べる。

4.1 破碎装置底部の沈殿物

全 74.0 kg のサンプルの破碎後に、回収箱 (200 メッシュ) に留まらずに破碎機の底部に沈殿していた破碎片やカルシウム塩などの粉状物を回収して手選別したところ、LIB 破碎片が 6.3 kg、粉状物が 5.4 kg であった。LIB 正極からの O₂ ガス発生は、H₂ ガスの場合とは異なり、反応は緩やかで長期的に発生する。LIB を大量に処理する場合、LIBPOOL 内の酸素濃度を低く制御するために装置内部に正極材が残留しないよう留意し、残留する正極材を

Table 4 Summary of the submerged crushing of various LIBs in lime water under N₂ flow.

LIB type	Maximum number of items	Total weight (g)	Crushing time (s)	Processing capacity in operation (kg/h)	O ₂ conc. above water surface (%)	H ₂ conc. above water surface (%)	H ₂ conc. at outlet (%)	Amount of white smoke *1
LIB cells dismantled from HEV (10%)	12	3,300	630	18.9	below BG	0.57	below DL	None
LIB cells dismantled from HEV (50%)	12	3,300	630	18.9	below BG	4.64	1.9	#2
LIB cells dismantled from HEV (100%)	4	1,100	200	19.8	below BG	2.21	1.0	#3
LIBs used for vacuum cleaners	7	3,460	265	47.0	below BG	3.61	0.9	#4
LIBs used for computers	12	4,001	120	120.0	below BG	2.93	0.5	None
Mobile batteries	7	2,122	40	191.0	below BG	9.38	2.5	#4
Heated cigarettes	20	2,400	90	96.0	below BG	1.14	below DL	None

*1 The amount of white smoke is evaluated as: none < #1 < #2 < #3 < #4.

BG: background

DL: detection limit

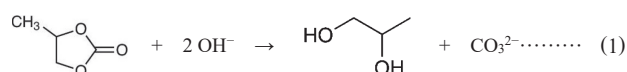
除去するか、N₂ ガスで希釈できる環境を構築することが望ましい。

4.2 破碎物の保管

破碎物を空気中に取り出した際には、残留した電解液に起因する臭気に加えて、ゆるやかな発熱が観察された。大量処理した場合には、電解液による火災や悪臭などの懸念がある。発熱が起こった原因は、回収した破碎物と石灰水の分離が不十分なために、破碎物（特にアルミニウム）が石灰水と反応したものと推定される。したがって、(1) 破碎物については速やかに真空乾燥を行う、(2) 未乾燥の破碎物を一か所に大量に保管しない、という二点が、安全管理上で重要な対策として考えられる。

4.3 石灰水の pH 低下

液中破碎工程では、LIB 中の有機溶媒（プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの炭酸エステル）も水溶液中へ溶出する。炭酸エステルはアルカリ性条件で容易に加水分解し²⁵⁻²⁸、アルコールを生成するとともに、水酸化イオンを消費したために pH が低下したと考えられる。一例として、PC からプロピレングリコール（PG）が生成する反応を以下に示す。



ゆえに、pH の低下は LIB 中の電解液の量や濃度に依存していると考えられ、今回使用した車載用 LIB セルについては、装置内の石灰水が均一だと仮定した場合、上記の 2 パッチで使用した試薬重量から約 35 g/セルの Ca(OH)₂ が液中失活処理に必要であると見積もられる。用いた車載用 LIB セルの重量 275 g ならびに、車載用 LIB に含有される電解液中の炭酸エステルの重量割合（約 12–14 %²⁹）から推定される、上述の反応に必要な Ca(OH)₂ 重量と矛盾が無いと考えられる数値である。また、LIBPOOL の溶液にはグリコールやアルコール、ならびに電解液に含まれている PF₆⁻ イオンが次第に蓄積されるため、処理水の再利用または廃棄には有機溶媒と PF₆⁻ イオンの分解処理が必要なことが分かる。処理水の繰り返し利用とその適切な交換時期については今後の検討課題である。加えて、Ca(OH)₂ を消費するとともに、CaCO₃ が副生成物として沈殿するため、固体廃棄物としての処理もしくは焙焼による CaO への再生処理も検討課題となる。

4.4 泡沫の発生

泡沫の発生した液面（Fig. 7(a)）を、前報²¹で報告した泡沫の無い液面（Fig. 7(b)）と比較すると、泡沫や液面が黒く濁っていることがわかる。濁りの原因は水中を浮遊するブラックマスの懸濁粒子と考えられることから、泡沫の発生には、(1) 浮遊する微粒子、(2) LIB に使われている接着剤（糊）、の 2 つが原因であると推定される。

気液界面への微粒子の吸着により泡が安定化されることは広く知られており、産業的には浮遊選鉱、洗浄、食品、原油精製などの広範な工業分野で利用されている³⁰。Fig. 8(a)で示すように、気泡の液膜表面に微粒子が吸着されると、微粒子間で液膜を保持することになるため、大きな曲率半径のまま泡沫が丸くなりやすいことに起因する。すなわち、泡沫の発生を妨ぐためには、ブラックマスの微粒子が凝集して沈降しやすいよう、ゼータ電位の制御が望ましい可能性がある。

接着剤については、使用した LIB 筐体にどの種類が使われていたかは不明であるが、製品ラベルの貼付にはエマルジョン形接着剤が比較的良好に用いられる³¹。この接着剤では、主成分である酢酸ビニル、EVA（Ethylene-Vinyl Acetate、エチレン-酢酸ビニル）、アクリルなどの合成樹脂ポリマーの微粒子の周りを、界面活性剤が取り囲んだ状態で溶剤である水の中に分散されている^{32,33}。この界面活性剤には、アニオン系やカチオン系ではなくポリオキシ

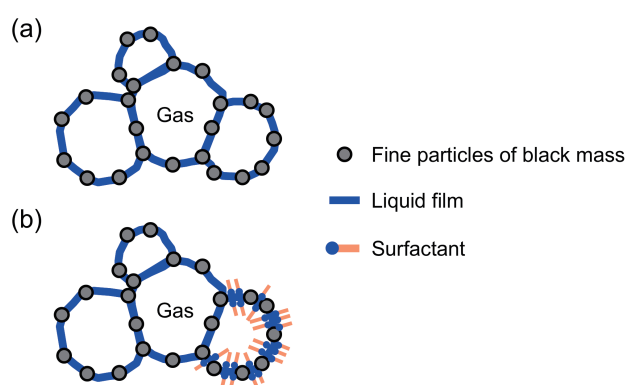


Fig. 8 Schematic drawing of viscous foam containing fine particles of black mass (a) in the absence and (b) with the addition of surfactants.

エチレンアルキルエーテルやポリオキシアルキレンアルキルエーテルといったノニオン界面活性剤（非イオン界面活性剤）が用いられており、pH の影響は受けにくく耐酸性や耐アルカリ性にも優れている。ゆえに、LIB の液中破碎時に接着剤が水溶液へ露出した際にも、アルカリ性の石灰水中で劣化することなく、界面活性剤として作用して泡沫の発生に寄与したものと推定される（Fig. 8(b)）。

局所過熱を避けることは重要な点であり、溶液への消泡剤の添加や、水シャワーによって泡沫の破泡を促進することが解決策として期待される。

5. 結 論

小型家電だけでなく、車載用にも LIB の普及が進み、より安全で効率的な廃 LIB リサイクル手法の開発がますます重要になっている。本研究では、石灰水中での液中破碎を用いた廃 LIB のリサイクル法について、多種類の廃電池を用いたフィジビリティスタディを行った。具体的には、窒素雰囲気下の約 250 L の石灰水中において、車載用 LIB セルと種々の小型家電用 LIB（総処理個数 285 個、総処理重量 74.0 kg）の液中破碎による失活実験を実施し、産業化へ向けた課題と知見を得た。液中破碎において最も懸念される H₂ ガスについて、運転時の処理能力が 20–200 kg/h である今回の処理条件においては、装置出口において水素爆発が起こらない濃度に保たれており、安全性に大きな問題は無いことが示された。これは、今後、処理能力の向上を狙った大量処理を行う際には重要な検討項目である。また、今回の実験で抽出された課題には、粘性の高い泡沫の発生にともなう有機ガスの白煙噴出や、連続破碎にともなう pH の低下が挙げられる。さらに、今後の技術課題として、処理後の破碎物の発熱、大量処理した場合の残存する電解液に由来する火災や悪臭などの危険性²¹、消泡剤の添加や水シャワーによる泡沫の破泡、ならびに PF₆⁻ イオンと有機溶媒を含む廃液の処理の必要性^{21, 28, 34-36}が挙げられる。

現時点では、本手法のような失活前処理に湿式法を用いるリサイクルプロセスの開発例は、国内では主流ではない。LIB の失活法ならびにセルの開封法として本手法が実施可能となった折には、湿式法のみでプロセスが構築されることも期待される。液中破碎法で得られるブラックマスは、従来の焙焼法で得られる熱履歴のあるブラックマスとは、化学状態などが異なることが予想される。

謝辞

本研究の一部は、京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 表

面処理工学分野ならびに非鉄製錬学講座（寄附講座）で実施された。非鉄製錬学講座は三菱マテリアル株式会社からの寄附金により運営されている。また、本研究は、国立研究開発法人 科学技術振興機構（JST）の研究開発事業 研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）JPMJTR20TF の助成を受けている。本研究を進めるにあたり、東北大学 中村 崇 名誉教授ならびに日本磁力選鉱株式会社 石川 英文 氏から、貴重なご助言をいただいた。ここに記して関係各位に感謝の意を表する。

References

- 1) International Energy Agency: World Energy Outlook Special Report, The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions (2021). <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions> (confirmed on April 18, 2024)
- 2) I. Morse: Science, **372** (2021) 780–783. <https://doi.org/10.1126/science.372.6544.780>
- 3) W. Mrozik, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich and P. Christensen: Energy Environ. Sci., **14** (2021) 6099–6121. <https://doi.org/10.1039/D1EE00691F>
- 4) J. Baars, T. Domenech, R. Bleischwitz, H. E. Melin and O. Heidrich: Nature Sustainability, **4** (2021) 71–79. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-00607-0>
- 5) European Union Law: REGULATION (EU) 2023/1542 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/1542/oj> (confirmed on April 18, 2024)
- 6) T. Mukai, T. Sakai and M. Yanagida: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **70**(6) (2019) 301–307. <https://doi.org/10.4139/sfj.70.301>
- 7) W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang and Z. Sun: ACS Sustainable Chem. Eng., **6**(2) (2018) 1504–1521. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>
- 8) G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stoklin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines and P. Anderson: Nature, **575** (2019) 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- 9) R. Sommerville, P. Zhu, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, V. Goodship and E. Kendrick: Resour. Conserv. Recycl., **165** (2021) 105219. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105219>
- 10) T. Sato and Y. Haga: Denki Kagaku, **89**(1) (2021) 43–47. <https://doi.org/10.5796/denkikagaku.21-FE0009>
- 11) X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao and Z. Sun: Engineering, **4**(3) (2018) 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>
- 12) K. Takeno, Y. Kanai, N. Nomura: NTT DOCOMO Technical Journal, **17**(3) (2009) 62–65. https://www.docomo.ne.jp/binary/pdf/corporate/technology/rd/technical_journal/bn/vol17_3/vol17_3_062jp.pdf (confirmed on April 18, 2024)
- 13) A. Terazono: Material Cycles and Waste Management Research, **33**(3) (2022) 214–228. <https://doi.org/10.3985/mcwmr.33.214>
- 14) B. Mao, H. Chen, L. Jiang, C. Zhao, J. Sun and Q. Wang: Process Saf. Environ. Prot., **139** (2020) 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.037>
- 15) C. Xu, Z. Fan, M. Zhang, P. Wang, H. Wang, C. Jin, Y. Peng, F. Jiang, X. Feng and M. Ouyang: Cell Rep. Phys. Sci., **4**(12) (2023) 101705. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101705>
- 16) National Institute of Occupational Safety and Health, Japan: Report on disaster investigation, Explosion disaster during a crushing test of lithium-ion batteries at a machine manufacturing plant (2016). https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/pdf/saigai_houkoku_2016_07.pdf (confirmed on April 18, 2024).
- 17) M. Kudo and S. Shimizu: Japanese Patent 3,069,306 (2000).
- 18) W. N. Smith and S. Swoffer: U.S. Patent 8,616,475 (2013).
- 19) A. Kochhar and T. G. Johnston: U.S. Patent 10,919,046 (2021).
- 20) F. Tedjar and J.-C. Foudraz: U.S. Patent, 7,820,317 (2010).
- 21) T. Uda, A. Kishimoto, K. Yasuda and Y. Taninouchi: Energy Adv., **1**(11) (2022) 935–940. <https://doi.org/10.1039/D2YA00202G>
- 22) T. Otsuka, S. Tsuge and Y. Norihiko: Science and Technology of Energetic Materials, **73**(2) (2012) 29–34. <https://www.jes.or.jp/mag/stem/Vol.73/documents/Vol.73.No.2.p.29-34.pdf> (confirmed on April 18, 2024).
- 23) S. Nagakura, H. Inokuchi, H. Ezawa, H. Iwamura, F. Sato and R. Kubo (Editor): Iwanami Rikagaku Jiten, 5th edition, (Iwanami Shoten, Tokyo, 1998).
- 24) J. V. Gompel: Solid State Technology, **48** (2005) 51–54.
- 25) R. Kempa and W. H. Lee: J. Chem. Soc. (1959) 303. <https://doi.org/10.1039/JR9590001576>
- 26) A. H. Saadi and W. H. Lee: J. Chem. Soc. B. (1966) 1–4. <https://doi.org/10.1039/J29660000001>
- 27) P. A. Bristow and J. G. Tillett: Chem. Commun. (London), **19** (1967) 1010–1011. <https://doi.org/10.1039/C19670001010>
- 28) T. Yasuda, R. Domyo, Y. Imai, T. Miyashita, K. Yasuda and T. Uda, Mater. Trans. submitted.
- 29) Q. Dai, J. Spangenberg, S. Ahmed, L. Gaines, J. C. Kelly and M. Wang: Argonne National Laboratory, No. ANL-16/16 (2019). <https://doi.org/10.2172/1530874>
- 30) S. Fujii and R. Murakami: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **59**(1) (2008) 33–38. <https://doi.org/10.4139/sfj.59.33>
- 31) Y. Fukumoto: J. Adhes. Soc. Jpn., **51**(11) (2015) 496–499. <https://doi.org/10.11618/adhesion.51.496>
- 32) Y. Urahama: Nippon Gomu Kyokaishi, **76**(9) (2003) 334–340. <https://doi.org/10.2324/gomu.76.334>
- 33) Japan Adhesive Industry Association: Handbook of Construction Adhesive Methods, 4th edition (Japan Adhesive Industry Association, Tokyo, 2010).
- 34) T. Miyashita, K. Yasuda and T. Uda: Environ. Sci. Water Res. Technol., **10**(5) (2024) 1245–1255. <https://doi.org/10.1039/D3EW00854A>
- 35) T. Miyashita, K. Yasuda and T. Uda: Environ. Sci. Water Res. Technol., **11**(2) (2025) 281–

292.

<https://doi.org/10.1039/D4EW00758A>

36) T. Miyashita, K. Yasuda and T. Uda: Adv. Energy Sustainability Res., published online. <https://doi.org/10.1002/aesr.202500134>