

耐熱陶器（土鍋等）廃棄物からのリチウム資源回収技術に関する研究 ーリサイクルの検討ー

林 茂雄*, 増山和晃*, 橋本典嗣**, 西山 亨*, 新島聖治*, 松浦真也*

Development of Lithium Resource Recovery Technology from Heat Resistant Ceramic Tableware - Examination of the Possibility of Recycling -

Shigeo HAYASHI, Kazuaki MASUYAMA, Noritsugu HASHIMOTO, Toru NISHIYAMA,
Seiji NIJIMA and Shinya MATSUURA

1. はじめに

三重県は耐熱陶器（土鍋等）生産量が日本一である¹⁾。これは昭和 34 年に四日市萬古焼産地において、リチウム含有鉱石であるペタライトを使用した低熱膨張性素地が開発され、急加熱・急冷却しても割れない土鍋が製造された²⁾ことが大きな要因の一つである。そのような中、生産において不良品が 5%程度発生しており³⁾、土鍋製造における最大の廃棄物となっている。

近年、世界的なカーボンニュートラルの社会を実現するための取組により、電気自動車が普及し、それに伴って、リチウムイオン電池の需要が急速に拡大した。このため、リチウム資源の貴重性が高まったことから、工業研究所では、耐熱陶器の廃棄物からリチウム資源を回収する技術の開発に取り組んでいる⁴⁾。

当所のこれまでの研究において、耐熱陶器の廃棄物からリチウム資源を炭酸リチウムとして回収できていることから、本研究では、これをリチウムイオン電池材料にリサイクルすることを検討した。また、耐熱陶器の廃棄物からリチウム資源を回収した残渣を陶磁器質タイルにリサイクルすることも検討したので、報告する。

2. リチウムイオン電池正極材料への利用

耐熱陶器の廃棄物から硫酸焙焼法によりリチウム資源を炭酸リチウムとして回収した。なお、回収した炭酸リチウムは、初晶とろ液から再結晶化したものの 2 種類である。それら炭酸リチウムと試薬の四酸化三コバルト (Co_3O_4) から 2 種類のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を合成して、リチウムイオン電池の正極材料として使用し、定電流充放電試験により性能を評価した。

はじめに、加熱合成時のリチウム成分の減量を考慮して、コバルト酸リチウムの合成に必要な炭酸リチウムのモル比より 3%過剰の炭酸リチウムと四酸化三コバルトをモル比 3.09 : 2 で乾式混合した。次に、混合した粉末を $\phi 20 \text{ mm}$ の円柱金型を用いて円柱状に加圧成形した。それを電気炉にて 500°C で 5 時間加熱し、その後粉碎して再度円柱状に加圧成形した。それを電気炉にて 850°C で 24 時間加熱して、コバルト酸リチウムを合成した⁵⁾。合成物は、粉末 X 線回折装置により定性分析を行い、コバルト酸リチウムの単相であることを確認した。

2 種類の合成したコバルト酸リチウムをリチウムイオン電池の作用極（正極）としたコインセルを各 3 個作製して、定電流充放電試験を 25°C にて 50 サイクル実施した。ここで、電流値の設計容量を 130 mAh/g とし、10 時間で充電または放電を行う電流は 13 mA/g 、すなわち $1/10\text{C}$ となるよう

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

に設定した．なお，合成したコバルト酸リチウムの電極作製時の塗工性は，一般的なコバルト酸リチウムと同等であり，良好であった．

定電流充放電試験のサイクル特性（1 から 50 サイクルの充放電）を図 1 に示す．2 種類の合成コバルト酸リチウムを用いた電池容量維持率は，3 個の平均値で 91～92%であった．また，充放電における平均電位は約 4 V であった．

定電流充放電試験の結果より，耐熱陶器の廃棄物から硫酸焙焼法によりリチウムを抽出して得た炭酸リチウムは，リチウムイオン電池の材料としてリサイクルできる可能性が示された．

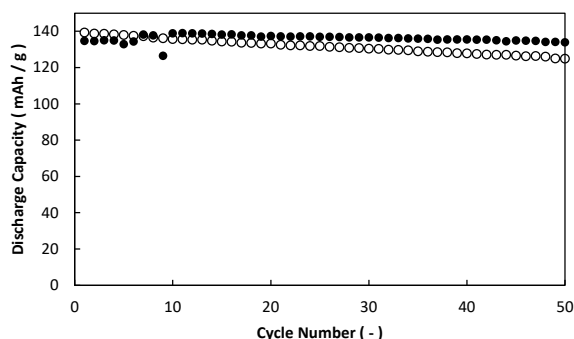


図 1 2 種類の合成コバルト酸リチウムを用いた電池の充放電サイクル特性（○初晶の炭酸リチウムから合成、●ろ液から再結晶した炭酸リチウムから合成、各 3 個の中で最も良好なデータ）

3. 耐熱陶器（土鍋等）の廃棄物からリチウム資源を抽出した残渣を用いた陶磁器質タイルの試作

耐熱陶器の廃棄物から硫酸焙焼法によりリチウム資源を抽出した残渣は，浸出されたスポジューメン（Leached spodumene），ムライトとα石英が主成分である⁴⁾ので，陶磁器質タイルの原料として用いることが可能と考えられる．そこで，表 1 に示す 2 種類の組成の陶磁器質タイルを試作した．

表 1 の 2 種類の調合で乾式混合した粉末 4 g を φ 20 mm の円柱金型を用いて 10 トンで 30 秒間加圧成形して円柱状に試験体を成形した．試験体は，電気炉にて 1160，1180，1200 および 1220 °C の各温度で 30 分間保持して焼成した．これらの試験体の焼成収縮率と吸水率（沸騰法）を測定した結果を表 2 に示す．

表 1 試作陶磁器質タイルの組成(wt%)

調合	残渣	土岐口蛙目粘土	釜戸長石（特級）
調合 1	40	40	20
調合 2	30	40	30

表 2 試験体の焼成収縮率と吸水率

調合	焼成温度 (°C)	焼成収縮率 (%)	吸水率 (%)
調合 1	1160	4.68	6.20
	1180	4.88	5.95
	1200	5.45	4.40
	1220	5.93	2.96
調合 2	1160	4.90	4.72
	1180	4.95	4.76
	1200	5.50	3.73
	1220	5.70	2.72

調合 1 と 2 の 1220 °C で焼成した試験体の場合，吸水率は 3%以下となり，JIS A5209「セラミックタイル」で規定される吸水率の区分のⅠ類（磁器質）に該当した．なお，1160～1200 °C 焼成した試験体の場合は，吸水率が 10%以下のⅡ類（せつ器質）に該当した．

また，1220 °C で焼成した調合 1 の試験体は，粉末 X 線回折分析の結果，ムライトとα石英に加えて少量のクリストバライトが同定された．調合 2 の試験体は，ムライトとα石英が同定された．

乾式混合した調合 2 の粉末 140 g を 51 mm×108 mm の直方体金型を用いて加圧成形し，電気炉にて 1220 °C で 30 分間保持して焼成した陶磁器質タイルを図 2 に示す．



図 2 試作陶磁器質タイル（調合 2，1220 °C 焼成）

試作した陶磁器質タイルは、スケールアップしても外観に異常はなく、耐熱陶器（土鍋等）の廃棄物を硫酸焙焼法によるリチウム資源を抽出した残渣は、陶磁器質タイルにリサイクルできる可能性が示された。

4. まとめ

耐熱陶器の廃棄物から硫酸焙焼法により回収した炭酸リチウムをリチウムイオン電池材料に利用することとリチウム資源抽出後の残渣を陶磁器質タイルにリサイクルすることを検討した。

回収した炭酸リチウムを使用してコバルト酸リチウムを合成し、リチウムイオン電池の正極材料としたコインセルを試作して、定電流充放電試験を実施した。その結果、十分な充放電特性が得られたことから、リチウムイオン電池材料としてリサイクルの可能性が示された。

また、残渣に粘土と長石を添加して陶磁器質タイルを試作した結果、外観に問題はないことが確認できたので、陶磁器質タイルにリサイクルできる可能性が示された。

謝辞

リチウムイオン電池正極材料の定電流充放電試験は、エネルギー技術研究課 丸林主幹研究員の

協力を得て、実施しました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 令和 3 年経済センサス - 活動調査 産業別集計（製造業）。総務省統計局 (2023)
- 2) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”。セラミックス, 29, p571-572 (1994)
- 3) 林 茂雄, 新島聖治, 谷口弘明：“耐熱陶器リサイクル技術の開発”。三重県工業研究所研究報告, 44, p139-147 (2020)
- 4) 林 茂雄, 西山 亨, 橋本典嗣, 新島聖治：“耐熱陶器（土鍋等）廃棄物からのリチウム資源回収技術に関する研究－リチウム抽出条件の検討－”。三重県工業研究所研究報告, 48, p27-31 (2024)
- 5) 高田和典, 佐々木高義：“第 5 版 実験化学講座 23 無機化合物”。丸善. p281-282 (2005)
- 6) 日本工業規格 JIS A 5209:“セラミックタイル”。(一財)日本規格協会 (2020)

（本研究は、産業廃棄物等活用型共同研究推進事業において実施し、産業廃棄物税を財源としています。）