

廃リチウムイオン電池正極材の化学分析前処理方法の開発

Development of a Preparation Method for Chemical Analysis of Cathode Materials in Spent Lithium Ion Batteries

田中 俊行

Toshiyuki Tanaka

機械素材研究所 無機材料担当

廃リチウムイオン電池の化学組成を分析するための前処理方法について検討した。リチウムイオン電池の正極材は金属箔と酸化物との複合材であるため、湿式分解による前処理を行い水溶液化するのには困難で手間がかかる作業であるが、融剤に二硫酸カリウムを用い酸融解することで簡便に試料を水溶液化することができた。

1. はじめに

リチウムイオン電池 (Lithium-Ion Battery: LIB) は、スマートフォンや電気自動車向けに近年大量に生産されており、LIB 用化学材料の需要は今後も高い成長が見込まれている¹⁾。LIB の市場拡大に伴い、廃棄される LIB の資源リサイクルが注目されつつあり²⁾、特に正極材について県外大手企業が開発に着手している³⁾。正極材とは、集電体であるアルミ箔にレアメタルを多く含む活物質が塗布された複合材である (図 1)。低コスト化や電気特性の改善等の観点から多様な組成の活物質が開発されている⁴⁾。県内で産業廃棄物の中間処理を行う事業者からの聞取りでは、将来的には多種多様な組成の正極材を受け入れざるを得ず、その迅速な元素分析が欠かせないとのことである。固体廃棄物の元素スクリーニングには一般に蛍光 X 線が使用される。ところが、蛍光 X 線では主要成分のリチウムが検出できないため、湿式分解による前処理を行い、水溶液化した後に原子

吸光分析法や誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) 等により分析することが必須となる。しかし、正極材は金属箔と酸化物との複合材であるため、その湿式分解は容易ではない。

本研究では、ICP-AES 等の湿式分析のための前処理方法の開発を目的とした。廃 LIB 正極材に対し、種々の溶解方法、融剤の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材料

廃 LIB 正極材は、国内主要 LIB メーカーの製造工程スクラップを県内企業経由で入手し、活物質の元素組成で分類し、LCO 系 (LiCoO_2)、NCA 系 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$)、および NCM 系 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) に該当するものを選定し実験に供した。本研究で使用する薬品は富士フィルム和光純薬製試薬特級を用いた。本研究で使用する水はアドバンテック東洋製 GS-200 によって水道水をイオン交換樹脂カートリッジ 2 段で処理し、沸騰型蒸留器で自製したものを使用した。

2.2 前処理方法

ロール状の正極材を裁断器で約 1cm 角のチップ状にカットし、続いて手動ミルで粉碎した粉末を試料



図 1 LIB 正極材のイメージ

左：LIB パック、中：構成部材を解いた状態、右：正極材

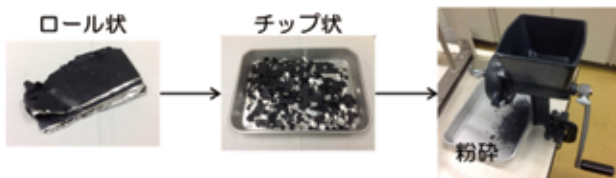


図2 分析試料の調製

とした(図2)。既報を参考に⁵⁾、当センターの通常の技術支援の中でも実績のある手法を選定し表1のとおり実施した。なお、全ての処理において、試料はLCO系を用い、そのはかりとり量は0.1gとした。表1では、処理名ごとに、分解操作に使用した容器を「容器」欄に示し、容器の中に加えた試薬の分量と操作の内容を「分解操作」として示した。「分解の進行」の欄には、目視による観察で分解反応の進行具合に応じて×、△、○を付した。「未分解残さ」の欄には、操作後、残さが認められた場合は×を、未分解残さが認められなかった場合は○を付した。

2.3 元素分析方法

2.2 で得られた湿式前処理後の試料の金属元素を分析するため、ICP-AES装置(SII ナノテクノロジー製 SPS3100H24)を用いた。廃 LIB 正極材の認証標準物質が入手できないことに加え、活物質の主たる元素組成が変わった際のマトリックスマッチングが煩雑であるため、検量線用の標準試料の作製は標準添加法で行った⁶⁾。また、試料の酸素、炭素量を定量するため、酸素窒素水素分析装置(LECO ジャパン製 ONH836)、および炭素硫黄同時分析装置(LECO ジャパン製 CS844)を用いた。なお、酸素、炭素量の分析では湿式前処理を行っていない粉碎後の固体粉末を分析試料とした。

3. 結果と考察

3.1 処理 A~C: 加熱酸分解の検討

廃 LIB 正極材の大部分は酸化物であることを鑑み、処理 A では熱濃塩酸のもつ還元力が酸化物の分解に寄与することを期待し、塩酸による加熱酸分解を試みたが⁷⁾、目視による分解過程の観察では分解が進行しているとは認め難かった。処理 B では塩酸に過

酸化水素水を同時に加えて加熱し、処理 C では塩酸で加熱・放冷後に過酸化水素水を添加したが、いずれも処理 A よりは分解が進行しているように観察されたものの、1 時間以上の加熱後も未分解残さが認められた。なお、塩酸と過酸化水素水の併用による処理単独では正極材の分解が達成されなかったが、鉄鋼分析の前処理にならい⁸⁾、未分解残さをろ過洗浄し、強熱した灰を二硫酸カリウムで融解したところ、残さのない塩酸に可溶性融成物が得られた。

3.2 処理 D~G: アルカリ融解の検討

廃 LIB 正極材の大部分は酸化物であることを鑑み、処理 D では炭酸ナトリウムによるアルカリ融解を試みたが⁹⁾、目視による分解過程の観察では分解の進行は認められなかった。処理 E~G ではほう酸と炭酸ナトリウムを加えて加熱し、それぞれの添加量を変化させたが、いずれも処理 D よりは分解が進行しているように観察されたものの、融成物を塩酸で溶解させると、白金るつぼの底に未分解残さが認められた。なお、白金るつぼに付着した汚れを洗浄する目的で二硫酸カリウムを加えて加熱したところ、残さのない塩酸に可溶性融成物が得られた。

3.3 処理 H: 酸融解の検討

ここまでの検討で、処理 A~G の未分解残さについて、二硫酸カリウムによる処理で残さの分解ができたことから、処理 H では加熱酸分解を経ず最初から融剤に二硫酸カリウムを用いる酸融解を試みた。この処理では目視による分解過程の観察で分解の進行が認められ、融成物を塩酸で溶解させても未分解残さは認められなかった。二硫酸カリウムは塩基性酸化物の融解に適していると考えられているが^{10),11)}、正極材の大部分を占めるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)の化学状態が塩基性酸化物の要件を満たし、首尾よく融解できたものと考えている。一方、NCA 系、NCM 系の試料に同様の処理を行った場合、二硫酸カリウムの量を 3g まで追加しない場合は未分解残さが認められた。

表 1 前処理方法の一覧

処理名	容器	分解操作	分解の進行 ^a	未分解残さ ^b	備考
処理 A	ガラスビーカー (200mL)	20mL の混酸(塩酸 1、硝酸 1、水 2)を加えて加熱 ^c	×	×	残さをろ過・洗浄し、強熱した灰を二硫酸カリウムで融解したところ、残さなく融解できた
処理 B		20mL の塩酸(1+1)と 5mL の過酸化水素に加えて加熱 ^c	△	×	
処理 C		20mL の塩酸(1+1)に加えて加熱後 ^c 、5mL の過酸化水素を添加	△	×	
処理 D	白金るつぼ (25mL)	1.0g の炭酸ナトリウムを加えて加熱 ^d	×	×	
処理 E		0.5g のほう酸と 1g の炭酸ナトリウムを加えて加熱 ^d	○	×	
処理 F		1.0g のほう酸と 1.5g の炭酸ナトリウムを加えて加熱 ^d	○	×	
処理 G		0.7g のほう酸と 2.0g の炭酸ナトリウムを加えて加熱 ^d	○	×	
処理 H		2.0g の二硫酸カリウムを加えて加熱 ^d	○	○	NCA・NCM 系は融剤追加が必要

a ×: 分解の進行が見られない、△: 分解の進行がやや見られた、○: 分解の進行が見られた

b ×: 未分解残さを視認、○: 未分解残さが見られない

c 加熱はガスバーナーで熱した鉄板上で行った

d 加熱はガスバーナーの炎を直接あてて行った

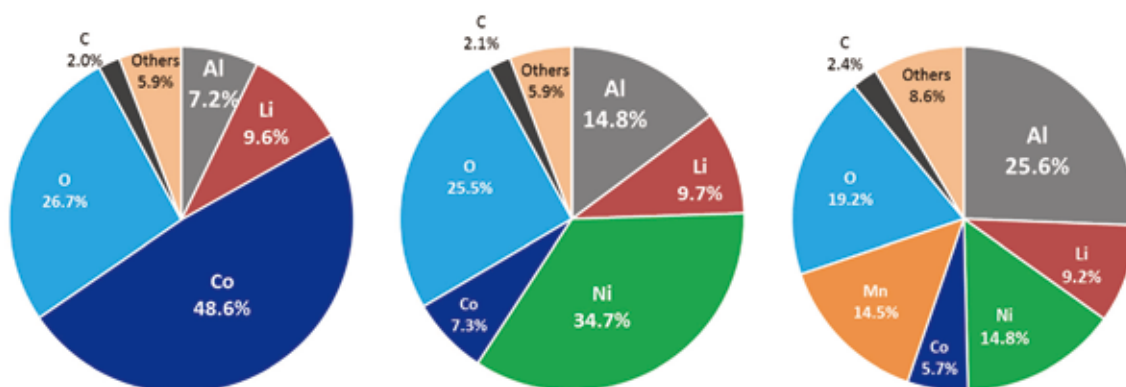


図 3 正極材の化学組成分析結果

左: LCO 系 (LiCoO_2)、中: NCA 系 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$)、右: NCM 系 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)

3.4 正極材の元素分析

二硫酸カリウムによる酸融解で分解した水溶液を用い元素分析した結果を図 3 に示す。今回定量できていない未知成分を Others と表記したが、これらは正極材のバインダーに含まれるふっ素¹²⁾や酸素窒素水素分析装置で検知しなかった吸着水分に由来するものと考えている。

4. おわりに

粉碎した廃 LIB 正極材に対して融剤として二硫酸カリウムを用いた酸融解を行うことで、最も簡便に試料を水溶液化することができた。正極材の組成に

よって融剤の量を多くするなど工夫が必要で、融剤の量によってマトリックスの条件が変わってくることが懸念されるため、イットリウム等を用いた内標準法も併用することが望ましいと思われる。本研究で得られた知見は産業廃棄物の処理事業者の社内分析室にて活用されることが期待される。

謝辞

本研究は財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である機械工業振興資金の補助を受けた設備を利用して研究を行いました。

文 献

- 1) 初田 竜也; 世界の LIB とその部材・車載用 LIB の市場動向, 工業材料, 63(12), p.9-13(2015).
- 2) 西村 山治, 芝田 隼次, 佐野 誠; レアメタルと再資源化の可能性 環境資源工学, 61(2), p.83-89(2014).
- 3) 河村 寿文; JX 金属グループにおける貴金属・レアメタルのリサイクル, 金属, 87(9), p.741-746(2017).
- 4) 渡辺 春夫; リチウムイオン二次電池と電気自動車の技術動向, 技術士, 30(11), p.4-7(2018).
- 5) 松本 健; 難分解性物質の分解法, ふんせき, (2), p.60-66(2002).
- 6) 日本工業規格; 発光分光分析通則, JIS K 0116, p.15(2014).
- 7) 河野 宏彰; 溶解, 分析試料前処理ハンドブック, 丸善株式会社, p.115-120(2003).
- 8) 日本工業規格; 鉄及び鋼-ICP 発光分光分析方法, JIS G 1258-1, p.8(2014).
- 9) 日本工業規格; セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法, JIS M 8853, p.3(1998).
- 10) 石橋 耀一; 融解法による分解, 分析試料前処理ハンドブック, 丸善株式会社, p.892-893(2003).
- 11) 高田 九二雄; 融解, JIS 使い方シリーズ 化学分析の基礎と実際, 財団法人日本規格協会, p.160-163(2008).
- 12) 森脇 博文, 溝口 康彦; 電池構成材料の定量分析, 東レリサーチセンター The TRC News, 117p.28-30(2013).