

(様式第5号)

各種焙焼条件における XAFS による リチウムイオン電池中の Co の形態把握 XAFS investigation for mineralogical morphology of Co in lithium ion battery on various roasting condition

所 千晴・劉 剛鋒・戸井龍太郎・前田素生・柿沼 遼
Chiaru Tokoro, Gangfeng Liu, Ryutarō Toi, Motoki Maeda, Ryo Kakinuma

早稲田大学大学院 創造理工学研究科 地球・環境資源理工学専攻
Dept. of earth resources and environmental engineering,
School of creative science and engineering, Waseda university

1. 概要

リチウムイオン電池 (LIB) に含まれる LiCoO_2 の焙焼時間・焙焼温度による分解挙動を調べるために、XAFS 測定を行った。得られた XANES スペクトルに対して参照物質の重ね合わせによるフィッティングを行なった結果、試薬の LiCoO_2 では焙焼時間が長く、温度が高いほど、 LiCoO_2 の分解反応を促進することができ、リサイクルプロセスの後段での磁選を用いた Co 濃縮に適した形態である金属 Co の割合が高くなることがわかった。

XAFS analysis was conducted to investigate the decomposition behavior of LiCoO_2 in lithium ion battery (LIB) on various roasting condition. The existence ratio of mineralogical forms was investigated by XANES fitting with reference materials. The fitting result indicated that when the roasting temperature was higher and roasting time is longer, it was possible to accelerate the decomposition reaction of LiCoO_2 into metal Co, which was most appropriate form for Co concentration by magnetic separation in recycling process of LIB.

2. 背景と目的

リチウムイオン電池 (Lithium-Ion Battery, 以下 LIB) は、従来の電池に比べ小型で高エネルギー密度化が実現できることから近年注目を集める二次電池である。しかし、その正極材には LiCoO_2 が使用されており、ここからレアメタルである Co をどう効率的にリサイクルするのかが重要な課題とされている。本研究では、LIB リサイクルへ磁選等の物理選別を適用することを想定し、そのリサイクルプロセスの初段における最適な焙焼条件を決定するため、各条件で焙焼した LIB の Co K-edge における XANES 測定を行い、参照物質である種々の試薬から得られた XANES スペクトルと比較し、焙焼時の LiCoO_2 の分解挙動について調査した。

3. 実験内容

本研究では、LIB 内の共存元素が存在している系での LiCoO_2 の分解特性の変化を把握するため、 LiCoO_2 と、負極材として使用される C とを共存させて焙焼試験を行なった。 LiCoO_2 (Wako, 純度 98%), C 粉末 (Aldrich, 純度 99.95%) を、全体で約 1g になるように LIB 内の存在比である $\text{LiCoO}_2:\text{C}=1:2.47\text{mol}$ 比¹⁾でメノウ乳鉢上に量り取り、十分に混合した後にアルミナ燃焼ボート上に移し、石英ガラス管の中に挿入した。その後、石英ガラス管内を 5 分間、0.2MPa, 0.5L/min の流量で Ar 置換し、セラミック電気管状炉 (アサヒ理化製作所, ARF-50K) を用いて Ar 雰囲気下・550°C, 600°C, 650°C・10min, 80min の条件のもと焙焼を行なった。その後、焙焼後試料を XAFS 分析にかけ、定量評価を行なった。

4. 実験結果と考察

LiCoO₂:C=1:2.47mol 比で得た焙焼後試料を XAFS 分析にかけ、焙焼後試料中で LiCoO₂ がどれだけ、Co 酸化物へ分解しているのかについて、定量評価を行なった。図 1 に得られた XANES スペクトルを示す。図より、低温度かつ短時間の焙焼では LiCoO₂ に類似したピークが見られるのに対して、焙焼温度が上昇し、焙焼時間が長くなるにつれてそのピークが低エネルギー側へシフトし、CoO のパターンへ移行することがわかる。またさらに低エネルギー側に位置する Co のブロードなピークについても、高温かつ長時間の焙焼ではわずかに認められる。

右下の表は、XANES スペクトルに対して参照物質の重ね合わせによるフィッティングを行い、それぞれの物質の含有割合を求めた結果である。本来、大気圧雰囲気下で 950°C²⁾、Ar 雰囲気下で 800°C まで安定な LiCoO₂ の分解が、C の影響により 550°C~650°C の時点で進行していることがわかり、どの焙焼温度においても焙焼時間が延長することでより Co 酸化物が多く生成されることがわかる。

600°C80min 以上の焙焼で LiCoO₂ の 90% 以上を分解することができ、また 650°C においては Co 酸化物が Co まで還元が進んでいることがわかる。

以上の結果より、実際の LIB を焙焼する際にも、焙焼時間を延長することによって、LiCoO₂ の分解を促進することが出来、後段のリサイクルプロセスにおいて Co をより優位的に回収することができる可能性が定量的に示唆された。

5. 今後の課題

今後は、更に焙焼条件を変更した試料について XAFS 測定し、金属 Co の生成量を増加させるための最適焙焼条件と、その際の分解機構をつきとめたいと考えている。

6. 参考文献

- 1) Y. Yamaji et al, MMIJ annual meeting(2010), Vol.2, 157-158
- 2) E. Antolini et al, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 117(1995), 1-7

7. 論文発表・特許

なし

8. キーワード

リチウムイオン電池、リサイクル、XAFS

9. 研究成果公開について

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 2016 年 3 月)

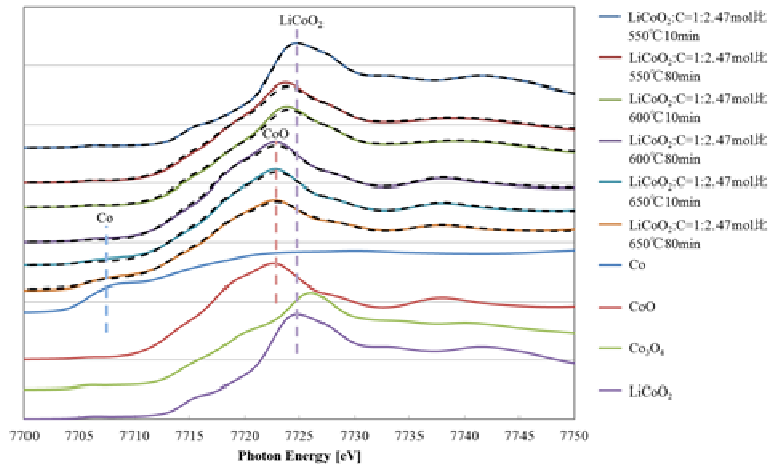


図 1 Co K-edge における焙焼後試料の XANES スペクトル

表 1 フィッティングにより得られた各種存在割合

	Co (%)	CoO (%)	Co ₃ O ₄ (%)	LiCoO ₂ (%)
550°C 10min	0.00	1.92	0.00	98.1
550°C 80min	0.00	56.3	0.00	43.7
600°C 10min	0.00	51.9	0.00	48.1
600°C 80min	0.00	90.8	0.00	9.18
650°C 10min	7.17	84.0	0.00	8.82
650°C 80min	29.2	64.8	0.00	5.99