

使用済み LIB 中から Co 回収を目的とした  
XAFS 法による加熱中の Co 形態変化の把握  
Investigation of mineralogical change of Co during heating by XAFS  
toward Co recovery from spent LIB

所千晴\*, 堀内健吾, 加藤達也, 三谷友梧, 森田将夫  
早稲田大学大学院創造理工学研究科, 〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1

Chiharu Tokoro\*, Kengo Horiuchi, Tatsuya Kato, Yugo Mitani, Masao Morita  
<sup>1</sup>aseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku, Japan

## 1 はじめに

リチウムイオン電池(Lithium-Ion Battery, 以下 LIB)は、鉛蓄電池やニッケル・カドミウム電池と比較して、小型・軽量・高エネルギー密度であることから、近年、携帯電話、パソコン、電気自動車などへの使用が増加している。

この LIB の需要と消費の増大に伴って、使用済み LIB も増え続けており、資源確保と廃棄物処理の両方の観点から、LIB のリサイクルが問題視されつつある。特に LIB の正極材にはレアメタルの Co 化合物である  $\text{LiCoO}_2$  が使用されており、使用済みの LIB から Co を効率的にリサイクルすることが重要課題の 1 つとなっている。

現状としては、湿式処理による使用済み LIB から Co 濃縮の手法はある程度検討されている。しかし、その前処理として必要である物理選別を用いた省エネルギーで効率的な Co リサイクル技術はまだ確立されていない。

本研究では、LIB リサイクルの安全性を確保するために必要不可欠である加熱プロセスにおいて、後段のふるい分けや磁選といった物理選別に有利な鉱物学的特徴を発現させるためのプロセス条件を検討した。各種加熱条件における使用済み LIB 中の正極材  $\text{LiCoO}_2$  の分解挙動を Co K 端における XANES 解析により定量的に評価し、いかに磁選に有利な形態である強磁性体の Co 粒子を多く生成できるかについて検討した。

また、XANES 法による Co 形態分析結果は、MLA (Mineral liberation analysis) による SEM-EDS 画像および反射顕微鏡画像を組み合わせた鉱物種同定法を用いて別途分析を行った結果と比較検討し、結果の妥当性を評価した。

## 2 実験

実験試料には、使用済みの LIB (実試料) と、比較のために  $\text{LiCoO}_2$  試薬とカーボンを共存させた試料 (模擬試料) の 2 種類を使用した。

石英ガラス管の中に試料を載せたアルミナ燃焼ポートを挿入した後、管内に Ar ガスを内圧 0.2 MPa に保ちながら 0.5 L/min の流量で 5 分間流入させ、管内の空気を Ar ガスに置換した。Ar 雰囲気下にて温度

550°C, 600°C, 650°C, 加熱保持時間 10min, 80min の条件で試料を加熱した。実試料の場合には、加熱後、解体して正極材部分を取り出し、分析のためにメノウ乳鉢で粉碎した。加熱後の試料は、XANES 分析および MLA に供し、Co に関する鉱物学的組成を定量的に評価した。

## 3 結果および考察

加熱後試料の Co K 端における XANES スペクトルについて、図 1 に模擬試料、図 2 に実試料のものをそれぞれ示す。これらの図には参照試料として、 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}$  の XANES スペクトルも合わせて示した。これらの図より、模擬試料では低温領域においてほぼ  $\text{LiCoO}_2$  と同様の XANES スペクトルが得られているが、加熱温度が上昇するにつれて、 $\text{CoO}$  のスペクトルに近づく様子を確認することができる。また、650°C では 7707 eV に認められる Co に起因する鈍いピークを確認することができる。

このことから、正極材に使用されている  $\text{LiCoO}_2$  は加熱によって  $\text{CoO}$  へ分解し、一部はさらに Co まで分解が進むことがわかる。

一方、図 2 に示した実試料では、模擬試料に比べて  $\text{CoO}$  への分解が進んでおり、最も低温である 550°C の条件においても、加熱後試料の XANES スペクトルは既に  $\text{CoO}$  のスペクトルにほぼ同様であることが確認できる。また、Co に起因する 7707 eV に鈍いピークも、実試料ではより明確に確認することができる。このことから、実試料は模擬試料よりも、より低温で  $\text{LiCoO}_2$  の  $\text{CoO}$  ならびに Co への分解が進みやすいと考えられる。

表 1 および表 2 には、7700~7750 eV の範囲においてフィッティングを行い、 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{CoO}$  および  $\text{Co}$  の量比を算出した結果である。図 1, 図 2 には、フィッティングの結果を点線で示した。

表 1 より、模擬試薬は 550°C で 10 分加熱してもほとんど分解しないが、加熱温度を上昇させ、加熱時間を長くすることによって  $\text{CoO}$  へ分解する様子を定量的に確認することができる。650°C で 80 分加熱す

ると、強磁性体である Co が 24 %程度生成し、磁選適用による Co 回収の可能性が高いことがわかった。

一方、表 2 より、実試料では 550°C で 10 分加熱したのみであっても、既に 90%以上の LiCoO<sub>2</sub> が分解することが確認された。それ以上加熱温度を上昇させても、あるいは加熱時間を長くしても、LiCoO<sub>2</sub> の分解率はそれほど上昇しないが、一方で、Co の割合は上昇することがわかった。

以上より、実試料では模擬試料よりも正極材の分解が進みやすく、比較的容易に磁選に適する Co への還元分解が進行することが XANES 法により定量的に確認された。その後の実験検討により、実試料内の LiCoO<sub>2</sub> は Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x<1) といった分解しやすい形態に変化していることや、加熱時に CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> といった還元ガスが発生し、LIB 内の密閉状態でこれらのガス圧が高まることから、実試料内の正極材が容易に分解しやすい原因であることが確認された。

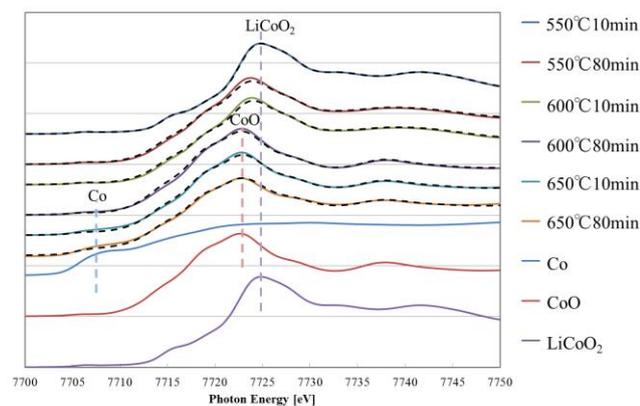


図 1 模擬試料の加熱後の CoK 端 XANES スペクトル

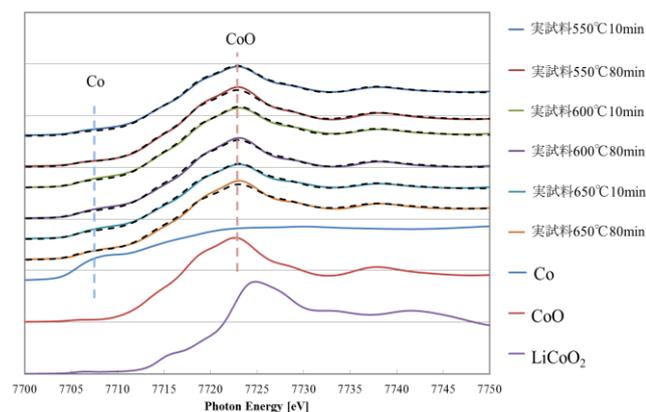


図 2 実試料の加熱後の CoK 端 XANES スペクトル

さらに、これらの定量分析結果の妥当性を確認するため、各温度で 80 分間加熱保持した実試料の正極材について、MLA で定量した結果と XANES 法で定量した結果を比較した。その結果を図 3 に示す。図

中では左側に MLA 分析結果、右側に XANES 解析結果を示した。なお MLA では軽元素の Li を同定することが困難であるため、LiCoO<sub>2</sub> はその他 Co 化合物として分析されている。図より、両者間には多少の誤差が認められるものの、ほぼ良好に一致することが確認された。

表 1 模擬試料の CoK 端 XANES スペクトルへのフィッティング結果

	Co (%)	CoO (%)	LiCoO <sub>2</sub> (%)
550°C 10min	0.00	1.92	98.1
550°C 80min	0.00	56.3	43.7
600°C 10min	0.00	51.9	48.1
600°C 80min	0.99	93.5	5.51
650°C 10min	7.17	84.0	8.82
650°C 80min	24.4	69.6	5.99

表 2 模擬試料の CoK 端 XANES スペクトルへのフィッティング結果

	Co (%)	CoO (%)	LiCoO <sub>2</sub> (%)
550°C 10min	18.6	76.3	5.08
550°C 80min	19.1	75.0	5.94
600°C 10min	25.2	64.6	10.1
600°C 80min	27.8	63.8	8.47
650°C 10min	31.6	60.0	8.40
650°C 80min	33.1	58.0	8.91

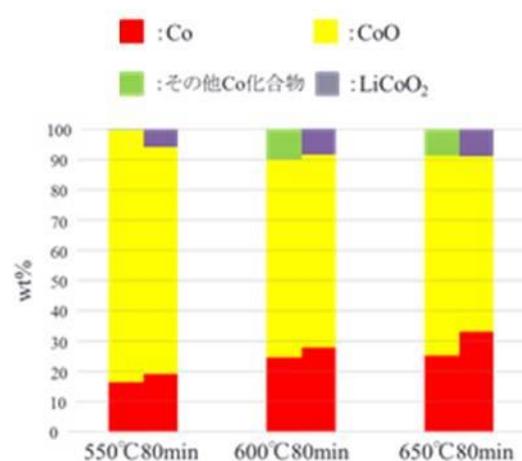


図 3: MLA と XAFS の分析結果の比較

#### 4 まとめ

Co リサイクルを目的とし、使用済み LIB 内の正極材の加熱分解挙動に関して、試薬を用いた模擬試料と比較しながら、XANES 法を用いて定量的に評価した。実試料は模擬試料よりも分解が進みやすく、低温加熱であっても、磁選にて回収が容易である Co が 30%以上生成することが確認された。

\* tokoro@waseda.jp