 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2020BM0003 実験課題名(Title of experiment) リチウムイオン電池廃液中の金属イオン水和構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 中田 克 所属(Affiliation) 株式会社東レリサーチセンター	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 実施日(Date of Experiment) 2021/1/30

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)

近年、二酸化炭素排出量削減の観点から、各国で電気自動車の需要が増しており、将来的に自動車用のリチウムイオン電池(LIB)の消費が増大すると予測されている。特に、資源リスク対策や資源循環の観点から、将来的に大量の廃棄が予想される廃 LIB からのレアメタル回収が注目されている。

LIB の正極材には、Li の他に、Ni や Co などのレアメタルが含まれており、いずれも将来的な資源不足が懸念されている金属であるため、各国で廃 LIB からのレアメタルの分離回収が検討されている。分離回収技術としては、金属の基本的分離技術の一つである溶媒抽出法が主流であるが、廃 LIB 中の Ni, Co, Li のそれぞれの金属の分離について、元素番号が隣り合う Ni と Co はイオンサイズ、荷電密度など元素としての性質が類似しているため、選択的な抽出が困難である。以上より、廃 LIB からのレアメタル回収効率の向上には、Ni ないし Co 高選択的な新規抽出剤の設計が重要である。抽出剤の金属選択性は、抽出剤の持つ配位空間のサイズと金属イオンのサイズに大きく依存するため、特定の金属に対して選択的に作用する抽出剤の設計には、対象金属イオンの水溶液中での水和イオンサイズの把握が不可欠である。

金属の水和イオンサイズについて、中性条件での金属イオンの電導度とストークス半径を元に計算により導出されている文献がある一方で、イオン強度の高い強酸条件では金属イオンの電導度測定が困難あるため、強酸条件における金属水和イオンサイズに言及されていない。実際の廃 LIB の強酸溶出液はイオン強度も高く、系中の各種イオンの水和サイズは、中性条件での水和イオンサイズから大きく変化している可能性がある。pH7 および pH1 の条件における Ni と Co の水和イオンサイズについて、X線全散乱を用いて検証したところ、Ni と Co の水和サイズは、pH7 条件では同一の値であったが、pH1 条件ではイオン間で 0.4nm 程度サイズが異なる傾向を確認した。一方で Li の水和イオンサイズの評価は、X線回折による評価は困難であり、そこで本実験では比較的 Li に感度の高い中性子全散乱を用いて、pH7 および pH1 水溶液における Li のイオン半径評価を目的とした。

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

Li 2 mol%, Co 0.2 mol%, Ni 0.6 mol%の水溶液をそれぞれ軽水、重水および軽水/重水混合溶液(軽水:重水 = 1:1)で調製した。また、硫酸によってそれぞれ pH7 と pH1 溶液を調製した。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

測定にはバナジウム製セル(6mm ϕ)を用いたが、酸性溶液ではセルが酸で侵されてしまうため、調製した水溶液試料をリンデマンガラス製キャピラリー(2mm ϕ)に充填し、キャピラリー3本をバナジウムセルに封じて、中性子散乱実験を行った。

加速器出力は 620 kW、室温で測定を行い、軽水、重水、軽水/重水溶液について、それぞれ 4、2、3 時間積算して ToF スペクトルを取得した。

3. 実験結果及び考察 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

得られた ToF スペクトルについて、空セル補正、入射中性子スペクトルの規格化や非干渉性散乱など各種補正を施し、構造因子および動径分布関数を導出した。また、軽水/重水比を変えた試料のデータから Faber-Ziman (FZ)型の部分構造因子の導出を試みた。

その結果、軽水素が多量に存在する試料であったため、非干渉性散乱や反跳効果を完全に補正しきれていないとはいえ、またノイズが大きいながらも、比較的良好な構造因子を取得することができた。(図 1)

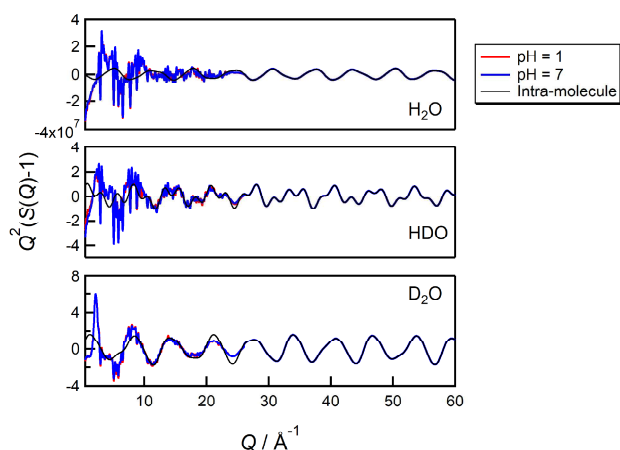


図 1 各試料の構造因子 $S(Q)$

($Q > 24 \text{ \AA}^{-1}$ 以上は計算した分子形状因子で補完)

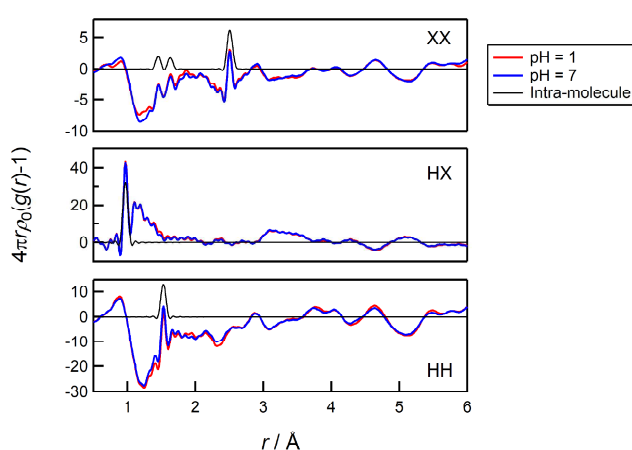


図 2 FZ 型部分動径分布

(HH:水素同士、HX:水素-その他、XX:その他同士)

FZ 型部分動径分布関数は、長周期のベースラインの歪が見られるが、水や硫酸イオンに帰属されるピークが観測された。XX 相関では水や硫酸には帰属されない相関で 3.7 \AA と 4.1 \AA に相関が確認された。Co や Ni は低濃度であることから、これらのピークは Li-酸素の相関ピークであると考えられる。このピークに着目すると、Li イオンの水和イオン半径は pH によって有意な差はないと考えられた。

4. 結論(Conclusions)

本実験において、中性子全散乱実験により、LIB 廃液溶液の Li イオンの水和半径の評価を試みた。軽水素が多い系であるため、構造因子の導出が困難であったが、試料間の相対比較には耐えるデータが取得できたと考える。

今後、Li イオン濃度を変えた測定を検討することで今回 Li の水和半径と帰属した相関について検証が期待される。