

リチウムイオン二次電池の持続的リサイクルに向けたフッ素固定化

○ (学) 田中太¹⁾, グンガージャワルハグワスレン¹⁾, (正) 寺門修¹⁾, (正) 粕谷亮²⁾

1) 函館工業高等専門学校、2) (国研) 産業技術総合研究所

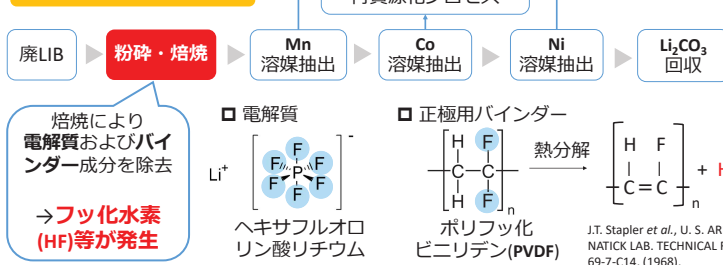
C2-6-P

背景

リチウムイオン二次電池 (Lithium-ion battery, LIB)

ノートPC スマートフォン EV
幅広い用途・需要増加の見通し

LIBの処理プロセス例



フッ化水素ガス発生による環境負荷を抑制したい

本研究の目的

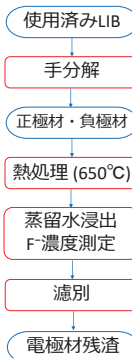
- LIB中のフッ素量調査
- 塩基性化合物(CaCO₃)によるフッ素の固定化

LIBのフッ素含有量調査

ノートPC用LIB電極材を蒸留水500mLに浸漬し、浸出するF⁻量を測定



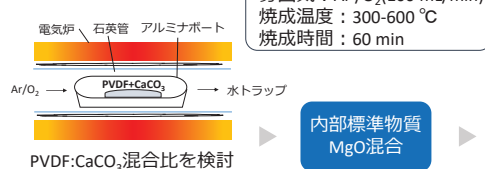
LIB構成部材別(正極材・負極材)でもフッ素量を測定した



CaCO₃によるフッ素の固定化

PVDFとCaCO₃の混合粉末を焼成 → 発生するHFを安定なCaF₂として固定化
 $2HF(g) + CaCO_3(s) \rightarrow CaF_2(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

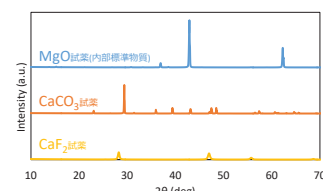
① フッ素固定化実験



② フッ素固定化率の算出

XRDによる内部標準法でのCaF₂定量

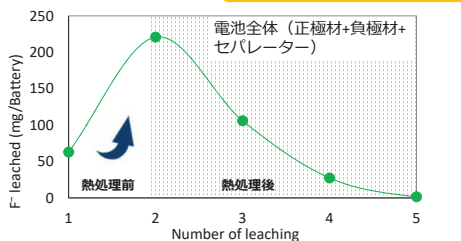
試薬(和光純薬製)を所定比で混合し、CaF₂・MgOピークの強度比または面積比から検量線を作成



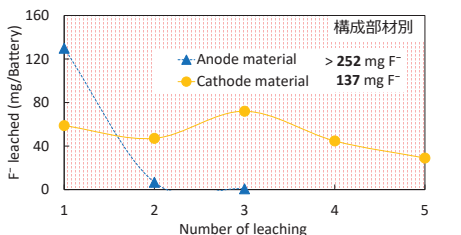
XRD分析 (Rigaku, Ultima IV) CuKα
 検量線を用いて焼成試料中のCaF₂を定量

結果・考察

LIB中のフッ素含有量



合計約420 mgのFが浸出した
 電極材の熱処理後にF浸出量が増加
 熱処理により一部のFが可溶態に変化



電池全体での結果に対して約90%のフッ素が正極・負極から浸出し残り約10%は正極・セパレーターに存在?

F⁻浸出挙動の差異

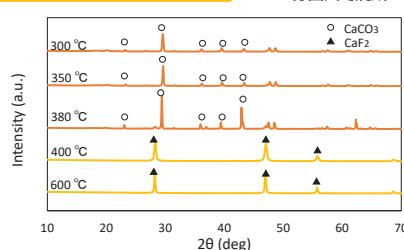


電解質のLiPF₆は水溶性 → 一度でフッ素がほぼすべて浸出
 バインダー樹脂と思われるPVDF由来のF → 少しずつフッ素が浸出し続ける

正極からのFが多い
 PVDFが主要なF源だと考えられる

反応進行温度の調査

※ PVDF:CaCO₃=1:0.64 (mol)
 Ar雰囲気中焼成



400 °C以上でフッ化カルシウムが生成

ピーク強度比から求めたフッ素固定化率

Ar雰囲気でのフッ素固定化実験結果

PVDF:CaCO ₃ モル比	フッ素固定化率 (mol%)
1 : 0.64	64.3
1 : 1	82.6
1 : 1.93	99.0

しかし...
 ほぼすべてのフッ素をCaF₂に転換できたという結果に

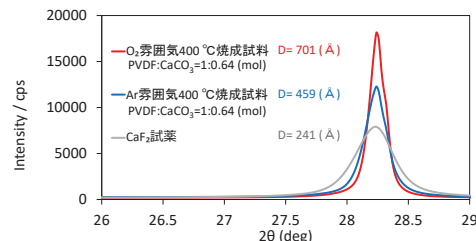
成分の結晶子径の大きさによってピーク幅・強度は変化する → ピーク「強度比」による定量は「熱処理で生成するCaF₂の結晶子径が標準物質のCaF₂と同等である」ときのみ成立する

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Scherrerの式
 D: 結晶子径
 K: 定数
 λ: X線の波長
 B: 半値幅
 θ: ブラッグ角

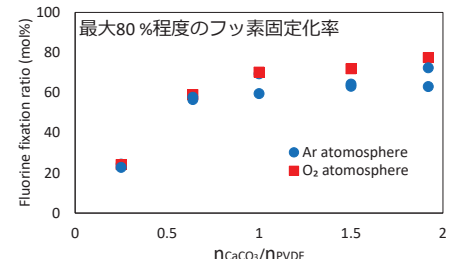
ブロードなピーク
 シャープなピーク
 小 大
 結晶子径

CaF₂ピークの鋭さに差がある → 結晶子径に差がある
 XRDのピーク強度比による定量は適切とはいえない



結晶子径の影響を考慮するために、ピーク面積比による定量を試みた

ピーク面積比から求めたフッ素固定化率



✓ XRDでCaF₂以外のフッ素化合物ピークはない
 ✓ 水トラップにフッ素はほとんど捕集されていない
 残りは非結晶成分として固体中に残留?

CaCO₃により大部分のフッ素をCaF₂に転換できた
 雰囲気の違いによる影響はほとんどない

まとめ

廃LIBの焙焼により発生するフッ化水素の安全な処理を念頭に、LIB中のフッ素含有量の調査とバインダーとして用いられるPVDFの炭酸カルシウムによるフッ素固定化についての検討を行った。

- 正極材により多くのフッ素が含まれ、PVDF由来のFが多いことが示唆された。
- 炭酸カルシウムにより、大部分のフッ素をCaF₂として固定化することができた。
- 気相中酸素の存在下でも、フッ素固定化率は不活性雰囲気での結果と同等だった。

今後の展望

- 詳しい固定化反応機構の調査
- フッ素固定化率の改善
- MgCO₃など他の塩基性炭酸塩によるF固定化の検討

謝辞: 本研究は科学研究費補助金基盤研究B: リチウムの循環利用による環境調和型白金回収システム(17H01925)の支援を受けて行われました。ここに謝意を表します。