

リチウムイオン電池リサイクル材料への蛍光X線分析法の適用

王 誼群*, 高原 晃里*

使用済リチウムイオン電池(LIB)からレアメタル(Li, Ni, Co)の再資源化が重要であり、LIBリサイクル材料の組成分析の需要が高まっている。現在、LIBリサイクル材料の分析にはICP発光分析法がよく用いられているが、酸の使用や高度な処理技術が必要となるため、より簡便な分析手法が求められている。本稿では蛍光X線分析法を用いて、LIBリサイクル材料であるブラックパウダー(BP)およびブラックマス(BM)の組成分析を行い、ICP分析値との一致度を確認した。BP試料は散乱線FP法による残分推定モデルを用いることにより、ICP分析値とよく一致する分析結果を得た。不均質なBM試料は酸化処理およびガラスビード化の試料調製を行い、分析値の改善を確認した。

はじめに

近年、カーボンニュートラルの目標達成に向けた取り組みの一つとして、電気自動車の開発が加速し、リチウムイオン電池(LIB)の需要が著しく増加している。それに伴い、LIBに使用されるリチウム、ニッケル、コバルト(Li, Ni, Co)といったレアメタルのリサイクルに関する規制が強化され、各国において取り組みが活発化している。図1にLIBリサイクルの流れを示す。処理メーカーに回収されたLIBは、破碎、選別、焙焼などの処理を行った中間体を経て、レアメタルが精錬、資源化され、再び電池製造プロセスに使用される。中間体には、正極工程廃材を破碎・選別して得られるブラックパウダー(BP)や、使用済のLIBを解体し、熱処理後破碎・選別の処理工程を経て得られるブラックマス(BM)がある。BPやBMからレアメタルを精錬する工程では、原料組成が厳しく管理されるため、元素分析が重要となる。現在ICP発光分析がよく用いられているが、BPやBMにはLIB構成材料に由来する炭素や、遷移元素をはじめとした様々な成分が含まれるため、酸分解を行う際に強酸の使用、処理条件検討、廃液処理など安全性、ランニングコスト、時間的コスト等の課題がある。

我々はより安全で簡便な元素分析手法として、蛍光X線分析法(XRF)による代替を検討してきた。本稿では、BPやBMの組成分析に対する蛍光X線分析法の適用性を評価し、より正確な分析値を得るための定量分析方法や試料調製法を検討した。

*株式会社リガク プロダクト本部 アプリケーションラボ XRF分析グループ

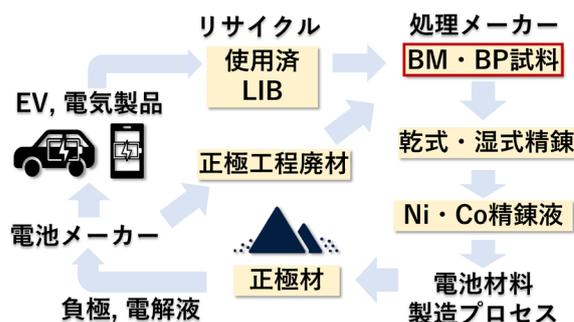


図1. リチウムイオン電池リサイクルの流れ。

1. LIBリサイクル材料組成分析における蛍光X線分析の課題

我々のグループは、これまでにスタンダードレスFP分析法を用いてLIB正極材料および負極材料の組成分析を行い、分析結果の有用性と妥当性について報告した。スタンダードレスFP分析法は、定性分析で検出された元素とそのX線強度、およびあらかじめソフトウェアに登録されている感度ライブラリを用いて、FP法(ファンダメンタル・パラメータ法)により定量計算を行う方法である⁽¹⁾。検量線作成が不要なため、標準試料の準備が難しい試料の分析に向いている。スタンダードレスFP法では、試料から発生した各元素の蛍光X線強度が共存元素により受ける吸収・励起の影響を、物理定数(ファンダメンタルパラメータ)を用いて理論計算する。正確な理論計算をするには試料中に含まれる全元素の情報を把握することが重要であり、試料情報として金属か酸化物かの種別や、ポリマーやオイルなどの場合は非測定成分の設定(計算モデル)が必要となる。

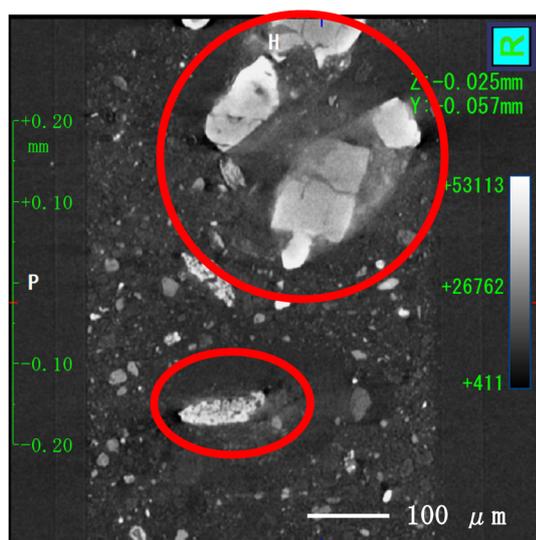


図2. BM粉体試料(試料1)のX線CT画像。
コントラストから赤丸で囲った部分は金属破片と推察される
高分解能X線顕微鏡 nano3DX(リガク製)にて撮影

NCM三元系正極活物質(LiMO_2 ; $\text{M}=\text{Ni, Co, Mn}$)の組成分析をスタンダードレスFP分析法で行う場合、化合物形態を酸化物に設定した。XRF分析では原理的に測定不可のLiは、他の分析手法で得られた含有率、または化学組成から求められる含有率を固定値として設定した。このような計算モデルを設定することにより、Ni, Co, Mnの含有率やモル比を正確に分析できた⁽²⁾。しかし同方法は、組成が不明確で不均質な試料も存在するLIBリサイクル材料に適用しても安定して正確な分析値を得ることができなかった。正極活物質とLIBリサイクル材料の成り立ちの違いから、下記二つの課題があると考え各種検討を行った。課題(1): BPやBMは正極活物質と異なり、リチウムの含有率情報が得られにくく、かつ試料中にバインダーや負極活物質に由来する炭素を多く含有すること。課題(2): BM試料では集電箔や電池外装に由来するAl, Cu, Feといった金属成分が混在し不均質な状態であり、粉碎による改善が困難であること^{(3),(4)}。例として、本分析で使用したBM粉体試料のX線CT撮影写真を図2に示す。試料中に金属成分と思われる破片が多数混在しており、非常に不均質であることがわかった。

課題(1)に対してはBPやBMに適したスタンダードレスFP法の計算モデルおよび残分設定を検討した。図3にスタンダードレスFP法の計算モデルと適用試料例を示す。金属試料では分析線の測定強度だけから組成を決定できるが、ポリマーのような試料では、試料の軽元素成分を残分として設定するモデル(残分設定モデル)が良く用いられる。これは炭素のような軽元素は分析深さが極めて浅く、試料の表面状態や不均質性の影響を受けやすいため、炭素の測定強度を用いるよりも、残分設定モデルの方が良好な分析結果が得られ

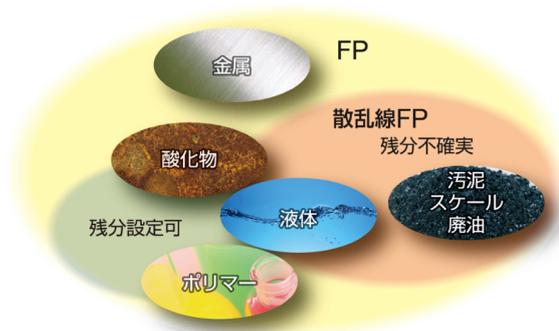


図3. スタンダードレスFP法の計算モデルと適用試料例。

やすいためである。例えば黒鉛負極材料中の不純物成分を分析する際には、炭素を残分と設定している⁽²⁾。また、残分が設定しにくい試料の分析には、散乱線FP法が有効である⁽⁵⁾。散乱線FP法では散乱線強度を用いて、酸素以下の超軽元素成分の影響を推定し、汚泥やスケールなど非測定成分を含む試料に対し、非測定成分の影響を考慮した分析が可能である。LIBリサイクル材料BPとBMには炭素が多く含まれているため、まず炭素を残分として設定した計算モデル(①C残分モデル)を検討した。また炭素だけでなくリチウムも一定量含有することから、散乱線FP法を用いて残分を推定するモデル(②残分推定モデル)も検討し、それらの蛍光X線分析値をICP分析値と比較した。

課題(2)に対しては試料のガラスビード化を検討した。ガラスビード法とは、粉体試料をアルカリ融剤とともに熔融し、ガラス化させる試料調製手法である。ガラスビード処理により粉碎では取り除けない粒度効果や鉱物効果を低減することができる^{(6),(7)}。BMのような炭素や金属を多く含む試料は、熔融時に均質にガラス化せず、また白金るつぼと合金化反応を起こす可能性があるため、ガラスビード化の前に試料の酸化処理を行う手法を検討した。

2. 実験

2.1 試料調製方法

入手したBP試料5点およびBM試料3点は、ミキサーを用いて2分間粉碎した。その後平板型ダイスと塩ビリングを用いて、電動プレス機で100 kNの圧力で加圧成形した。

BM試料は図4に示すフローで酸化処理とガラスビード化を実施した。BM試料に塩酸と硝酸を加え、加熱しながら試料中に存在する金属成分を溶解させた。その後、BM溶解液にセルロースパウダーを加え、固形物試料として回収した。さらに850°Cの電気炉に入れ、加熱することにより全成分を酸化物化させた。酸化処理したBM試料と四ホウ酸リチウム融剤(富士フィルム和光純薬)を1:20の割合で混合し、卓上型高周波ビードサンプラを用い1150°Cで7分間熔融してガ

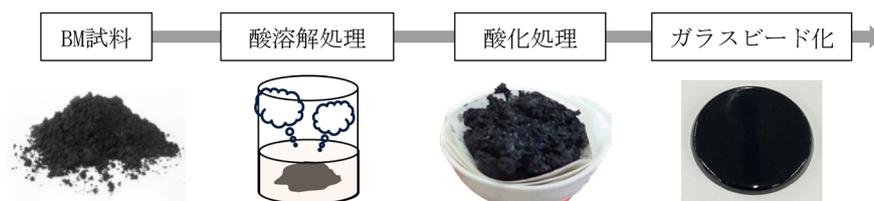


図4. BM試料の酸化処理及びガラスビード化処理フロー。

ラスビード試料を作製した。

2.2 蛍光 X 線分析条件

調製されたBPとBMは、リガク製波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX PrimusIV を用いて、真空雰囲気にて測定径 20 mm で測定を行った。各試料において、F~Cm までの全定性分析を行い、得られた結果を用いてスタンダードレス FP 分析を行った。

スタンダードレス FP 分析の計算モデルについて、①C 残分モデルでは検出された成分の化合物形態を酸化物とし、残分は炭素と設定した。②残分推定モデルでは散乱線 FP 法を用いて、検出された成分を単体元素とし、残分は推定するように設定した。

3. 結果

3.1 BP 粉体試料の定量分析方法：FP 計算モデル (残分) の検討結果

粉碎、加圧成形したBP試料5点についてF~Cmの全定性分析を行い、スタンダードレスFP分析を行った。主成分であるNi, CoのほかにAl, Fなどの成分が検出された(3.3節に分析結果の詳細を示す)。ここでの検討では、レアメタルであるNiとCoに着目することとした。FP計算モデルの検討は残分を炭素と仮定した①C残分モデル、および散乱線FP法を用いた②残分推定モデルの2パターンで実施した。得られたNiとCoの分析結果とICP分析値との比較を表1に示す。①C残分モデルでは、XRF分析値はICP分析値とおおよその相関があるものの、誤差が大きい試料も確認された。一方、②残分推定モデルで得られたXRF分析値は、広い含有率範囲においてICP分析値と良く一致した。

図5にBP試料のXRF分析値とICP分析値との一致度をFP計算モデルごとに比較したグラフを示す。各試料に対して得られたXRF分析値のICP分析値に対する割合を算出した。100%からの差分は相対誤差の大きさを示し

ている。①C残分モデルでは、NiとCo成分のXRF分析値とICP分析値との相対誤差が20%~30%ほどあったが、②残分推定モデルでは2成分とも相対誤差が約10%以内に収まった。BP試料中にはリチウムも存在することから、残分を炭素と仮定する試料モデルでは不十分であると考えられる。散乱線FP法による残分推定モデルでは、散乱線強度を用いて酸素より原子番号の小さい成分の平均原子番号と合計含有率を推定できるため、より正確にNiやCo成分の含有率を分析できたと考えられる。

表1. BP試料中NiとCo成分のXRF分析結果。
単位：mass%

#		Ni	Co
1	ICP	16.9	5.6
	C残分	12.6	4.3
	残分推定	17.2	5.9
2	ICP	43.5	5.6
	C残分	39.5	5.3
	残分推定	43.9	5.9
3	ICP	52.2	2.4
	C残分	34.7	1.7
	残分推定	55.0	2.7
4	ICP	21.7	7.5
	C残分	16.4	5.7
	残分推定	22.7	7.8
5	ICP	50.1	3.5
	C残分	35.6	2.6
	残分推定	52.4	3.8

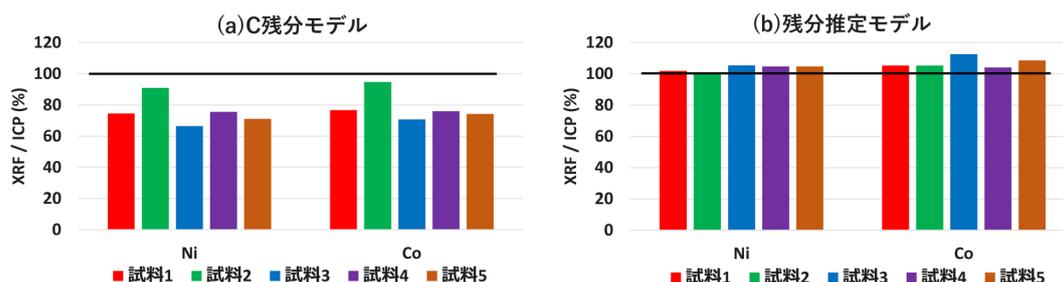


図5. BP試料中NiとCo成分のXRF分析値とICP分析値との一致度：(a)C残分モデル、(b)残分推定モデル。

3.2 BM試料の定量分析方法：粉体試料とガラスビードの検討結果

BM試料ではレアメタルNi, Coのほかに、リサイクル処理工程において重要な管理元素であるAlとCuにも着目し、XRF分析値とICP分析値との一致度を評価した。また、ICP値との比較は粉碎・加圧成形したBM粉体試料とガラスビード化したBMガラスビード試料の双方で実施した。表2に各分析結果を示す。

図6(a)にBM粉体試料の残分推定モデルによるXRF分析値とICP分析値との一致度を比較したグラフを示す。BP粉体試料では残分推定モデルを用いることによりICP分析値との一致が見られたが、BM粉体試料では一致せず、どの元素もICP分析値と数10%の相対誤差があった。また相対誤差の大きさは試料や元素ごとに異なり、AlとCuの相対誤差が大きく、Al分析値は過大、Cu分析値は過少となる傾向が見られた。BM粉体試料においては、散乱線FP法による残分推定モデルでも正確な分析値が得られないことがわかった。BM試料は正極のみでなく電池構成材料がリサイクル原料に含まれる。そのため、合金化した金属、複化合物、グラファイトなどが共存し、BP試料より不均質であると考えられる。FP法は試料を均質な状態と仮定して定量計算するため、不均質性は分析誤差の要因となる。

図6(b)にBMガラスビード試料のXRF分析値とICP

表2. BM試料中Ni, Co, Al, Cu成分のXRF分析結果。
単位：mass%

#		Ni	Co	Al	Cu
1	ICP	6.36	31.3	15.2	8.68
	粉体(残分推定)	5.17	32.8	32.2	5.55
	ガラスビード	6.45	31.0	12.1	7.34
2	ICP	17.2	17.7	8.5	4.41
	粉体(残分推定)	17.4	16.7	15.7	2.66
	ガラスビード	19.7	20.3	7.7	4.83
3	ICP	26.9	18.8	14.5	2.54
	粉体(残分推定)	29.1	10.2	14.2	0.54
	ガラスビード	26.0	20.8	12.7	2.50

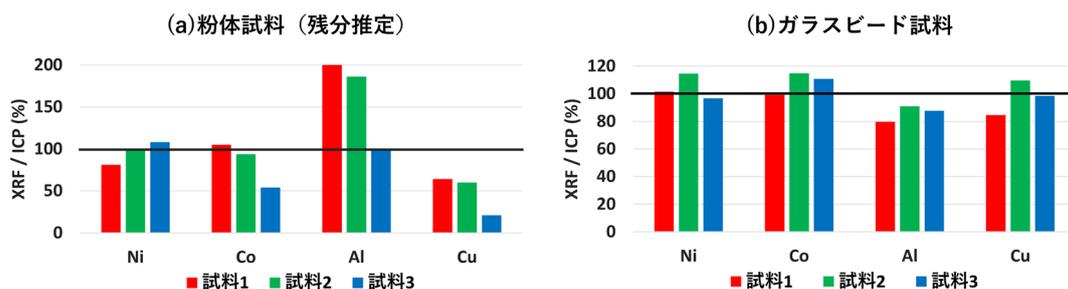


図6. BM試料中Ni, Co, Al, Cu成分のXRF分析値とICP分析値との一致度：(a)粉体, (b)ガラスビード。

分析値との一致度を比較したグラフを示す。BM粉体試料と比べ、ガラスビード試料では各成分のXRF分析値はICP分析値と概ね一致し、ICP分析値との相対誤差が20%以内に収まった。特にAlとCuの分析値が大きく改善された。このことは、BM粉体試料中に金属破片や合金化物として存在したAlやCuが、一連の試料処理により溶解、酸化され、ガラスビードとして均質化されたためだと考えられる。

3.3 BP, BM試料の微量成分含めた全定性分析結果

BPとBMからレアメタルを抽出する精錬工程を精度よく実施するためには、Li, Ni, Coだけではなく、Al, Fe, Cu, F, Pなどの組成を把握することが重要である。特に電解液中の六フッ化リン酸リチウム塩(LiPF₆)やポリフッ化ビニリデン(PVDF)バインダーに由来するフッ素成分は加熱で有害ガスフッ酸(HF)を生成する危険性があるため、含有量を把握する必要がある。ここまでBPとBMの主要成分の定量分析方法の検討結果について述べたが、微量元素を含むF~Cmの全定性分析結果について説明する。BP粉体試料は残分推定モデルで、BMについてはガラスビード試料のスタンダードレスFP分析結果を示す。

図7にBP粉体試料1の定性スペクトルを示す。Ni, Co, Mn, Alの大きなピークが検出された。BPは主に正極工程廃材から得られるため、Ni, Co, Mnは正極活物質、Alは正極集電箔に由来するものと考えられる。スペクトルには微小なTi, Fe, Sr, Zr, Wのピークが検出された。これらの元素は、電池性能やサイクル特性改善のために、正極材料に添加される添加剤やコーティング剤に起因する成分由来の可能性もある。また、リサイクル工程で混入した異物や不純物に起因する可能性も考えられる。Feの検出に関しては、Fe-K α が主成分MnのMn-K β とエネルギーが近く、エネルギー分散型蛍光X線分析装置では分離が困難であるが、本分析で用いた波長分散型蛍光X線分析装置は、角度分解能が優れるため明瞭に確認された。さらにFのピークも検出され、PVDFバインダーに起因すると推察した。

図8にBMガラスビード試料1の定性スペクトルを示す。BP試料と異なり、BM試料の重元素領域(図8(a))のチャートにはNi, Co, Mn以外に、FeとCuの大きな

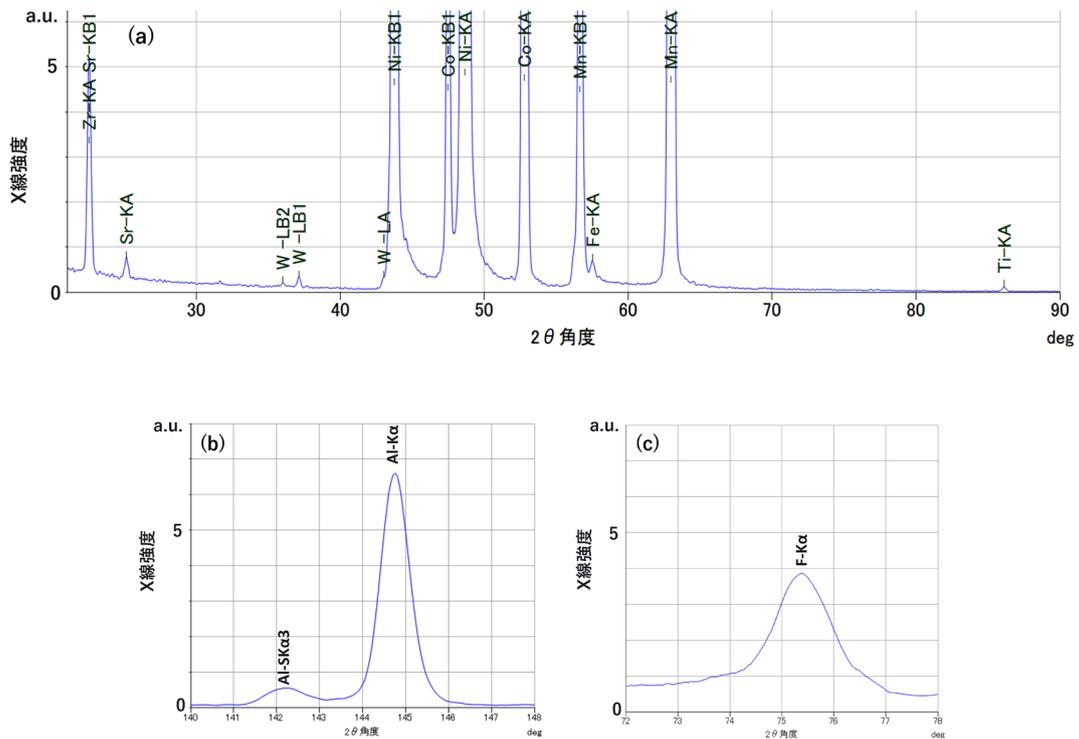


図7. BP粉体試料1の蛍光X線スペクトル：(a) 重元素領域，(b) Al，(c) F.

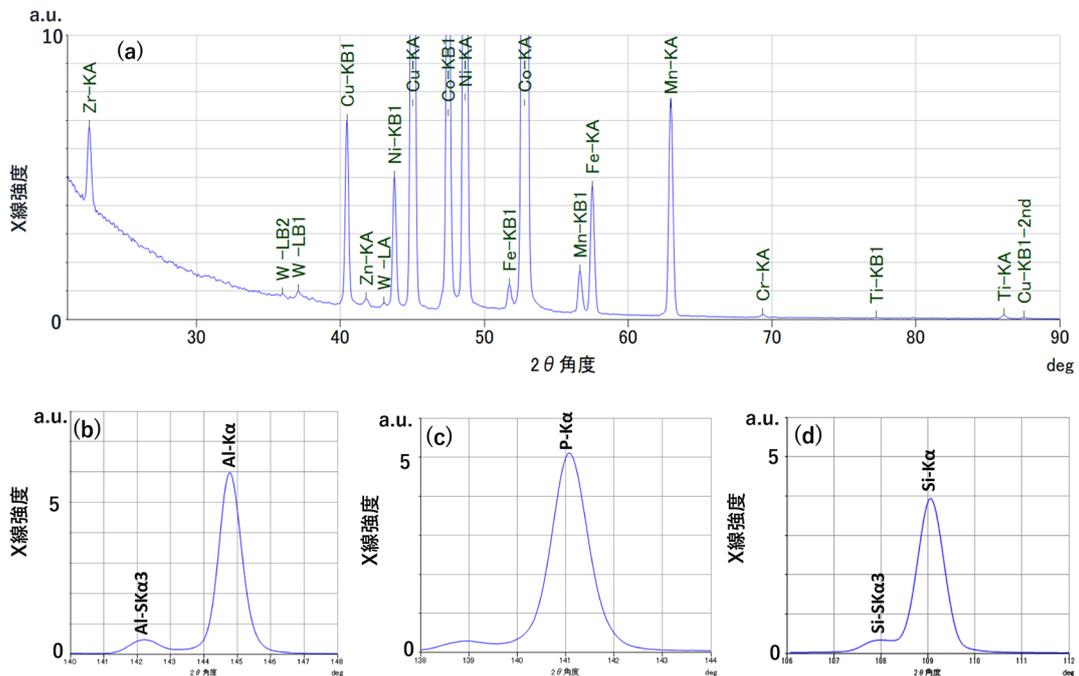


図8. BMガラスビード試料1の蛍光X線スペクトル：(a) 重元素領域，(b) Al，(c) P，(d) Si.

ピークが確認された。Ni, CoとMnは正極活物質に由来し、FeとCuは電池外装や負極集電箔に由来するものと推察した。さらにTi, Cr, Zn, Zr, Wに帰属されるピークが検出された。BM試料は使用済LIBを解体、焙焼して得られたものであり、主として正極のみからなるBP試料よりも多くの成分が含まれることがわかった。その他にAlとPに帰属されるピークが確認

された。Alは電池外装や集電箔に起因し、PはLiPF₆電解質成分に起因するものと推察した。さらにリサイクル工程で混入したと思われる、ICP発光分析では分析困難なSi成分も検出することができた。

表3にBP粉体試料5点のスタンダードレスFP分析結果(残分推定モデル)を示す。同じBP試料分類でも、レアメタルのNi, Co成分の含有率はそれぞれ10～

表3. BP粉体試料5点のスタンダードレスFP分析結果(残分推定モデル).

#	Ni (mass%)	Co (mass%)	Mn (mass%)	Al (mass%)	Cu (mass%)	Fe (ppm)	F (mass%)	P (ppm)	Si (ppm)
1	17.2	5.9	7.0	4.4	N.D.	458	2.6	14	225
2	43.9	5.9	9.4	0.4	N.D.	216	1.6	N.D.	97
3	55.0	2.7	0.1	1.8	N.D.	428	N.D.	22	151
4	22.7	7.8	9.2	0.1	N.D.	431	(0.5)	23	147
5	52.4	3.8	2.0	0.6	1.4	1027	N.D.	6451	375
#	Na (ppm)	Mg (ppm)	S (ppm)	Ti (ppm)	Cr (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Ba (ppm)	W (ppm)
1	701	N.D.	1628	427	N.D.	113	798	N.D.	1053
2	(217)	N.D.	562	N.D.	N.D.	200	1391	N.D.	1027
3	N.D.	347	143	N.D.	N.D.	N.D.	174	N.D.	1662
4	563	N.D.	886	N.D.	N.D.	N.D.	2292	N.D.	N.D.
5	(414)	286	568	1151	(75)	N.D.	1833	904	N.D.

※N.D.: 検出下限値(LLD)以下

検出下限値: バックグラウンド強度の統計変動の3倍(3 σ)

※()内の分析値は定量下限値以下

定量下限値: バックグラウンド強度の統計変動の9倍(9 σ)

表4. BMガラスビード試料3点のスタンダードレスFP分析結果.

#	Ni (mass%)	Co (mass%)	Mn (mass%)	Al (mass%)	Cu (mass%)	Fe (mass%)	P (mass%)	Si (mass%)	Na (ppm)	Mg (ppm)
1	6.5	31.0	4.6	12.1	7.3	1.8	0.5	0.4	(851)	1263
2	19.7	20.3	10.2	7.7	4.8	4.9	0.5	0.7	(942)	1542
3	26.0	20.8	0.6	12.7	2.5	0.9	0.1	0.6	(1996)	1272
#	S (ppm)	Ti (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)	Mo (ppm)	Sn (ppm)	W (ppm)	La (ppm)	
1	896	3100	833	454	1115	N.D.	N.D.	(825)	N.D.	
2	533	N.D.	1101	915	317	N.D.	202	N.D.	N.D.	
3	910	996	(351)	611	(122)	376	2897	N.D.	6909	

※N.D.: 検出下限値(LLD)以下

検出下限値: バックグラウンド強度の統計変動の3倍(3 σ)

※()内の分析値は定量下限値以下

定量下限値: バックグラウンド強度の統計変動の9倍(9 σ)

60%, 2~6%と、試料により異なることがわかった。電極の構成成分として着目されるAl, Cu, Fe, F, P, Siのほかに、正極添加剤成分やリサイクル工程で混入したと考えられる~2000 ppmレベルの少量成分が検出された。

表4にBMガラスビード試料3点のスタンダードレスFP分析結果を示す。BM試料はBP試料と比べAl, Cu, Feの含有率が高く、これはリサイクル原料に集電箔や電池外装が多く含まれるためであると考えられる。その他の少量成分もBPに比べ増加し、特にCr,

Zn, Mo, Sn, Laの重元素が200~7000 ppmと多く検出された。

4. まとめ

本稿では、蛍光X線分析法を用いてLIBリサイクル材料であるBPやBMの組成分析を行い、レアメタル(Ni, Co)および不純物成分(Al, Cu)についてICP分析値との一致度を調べた。スタンダードレスFP分析法の定量計算モデルおよび試料調製方法を検討し、LIBリサイクル材料における蛍光X線分析法の適用性を評

価した。

BP試料の分析には散乱線FP法による残分推定モデルが有効であることを示した。一方、BM試料は粉体のままでは残分推定モデルにおいてもICP分析値と一致せず、分析誤差の低減には酸化処理およびガラスビード化の試料調製が必要であった。この試料調製方法は手間がかかるが、ICP分析が準備できない場合などに適用可能であると考えられる。また、本稿で用いたBM試料には金属片が多く含まれており、不均質性の非常に高い試料であったため複雑な試料処理が必要となったが、処理工程の違いによりある程度均質なものも多く、BPと同様に加圧成形試料で残分推定モデルが適用できる場合もある。

市場の規模が増大し続けるLIBリサイクル業界において、蛍光X線分析が有効な組成分析手法として活用されるように、検量線法、より簡便な試料調製法、および機械学習の利用など多角的に今後も検討を継続する。

参考文献

- (1) 山田康治郎：ZSX Guidanceの進化した半定量分析(SQX分析)，リガクジャーナル**50**(2019)，No. 1, 16–20.
- (2) 高原晃里，小林弘典：リチウムイオン電池材料のスタンダードレスFP蛍光X線分析，リガクジャーナル**52**(2021)，No. 1, 6–11.
- (3) 小松浩平，境健一郎，飯野智之：廃棄物資源循環学会誌，**33**(2022)，196–203.
- (4) A. Vanderbruggen, E. Gugala, R. Blannin, K. Bachmann, R. Serna-Guerrero, M. Rudolph: *Miner. Eng.*, **169**(2021), 106924.
- (5) アプリケーションノート XRF1036, Supermini200 / 残分推定機能を持つSQX散乱線FP法によるスクリーニング分析，株式会社リガク。
- (6) 渡辺充：蛍光X線分析法における試料調製 第4回 ガラスビード 基礎編，リガクジャーナル**45**(2014)，No. 2, 19–24.
- (7) 渡辺充：蛍光X線分析法における試料調製 第5回 ガラスビード 応用編，リガクジャーナル**46**(2015)，No. 1, 14–18.