

# リチウム-エチレンジアミン溶液の 分解反応に関する速度論的研究

葛原正枝\*, 下永応博\*\*, 宇田哲也\*\*\*, 平澤政廣\*\*\*

## Decomposition Rate of Lithium-Ethylenediamine Solutions

By Masae KUZUHARA, Masahiro SHIMONAGA, Tetsuya UDA and Masahiro HIRASAWA

The decomposition rate of solvated electron in lithium-ethylenediamine solution has been measured. It was observed that the reaction rate is very sensitive to the temperature. The decomposition rate at 298.15 K hardly varied with the stirring speed and interfacial area between the glass wall of the vessel and solution. However, the systematic dependence of reaction rate on stirring speed was clearly observed at 288.15 K. These phenomena indicate that a reaction in the bulk solution is dominant at a higher temperature and a heterogeneous reaction at the glass wall and solution interface is dominant at a lower temperature.

(Received October 5, 2001)

**Keywords:** lithium recovery, lithium battery, solvated electron, lithium production, decomposition rate

### 1. 緒言

廃棄リチウム一次電池中の未使用金属リチウムは、廃棄処理プロセスにおいて水または湿気と急速に反応し爆発の危険性がある水素ガスを発生するため、廃棄リチウム電池中の金属リチウムを安全に処理できるプロセスの確立が必要である。そこで、著者らは、廃棄リチウム電池中の金属リチウムを液体アンモニアまたはアミンを用いて抽出するプロセスを提案している。金属リチウムは、アンモニア<sup>1,2)</sup>もしくは、アミン<sup>3,4)</sup>に、イオンと溶媒和電子として溶解することが知られている。その溶液の状態は準安定ではあるが、例えば、液体アンモニアに金属リチウムが溶解した溶液は100時間以上安定に存在する。更に、リチウム-アンモニア溶液もしくはリチウム-アミン溶液から、溶媒を蒸発させることにより、再び金属リチウムが析出することも可能である。しかも、金属リチウム以外の他の電池構成材料は、アンモニアもしくはアミンに溶解しないか、有機成分は溶媒抽出可能であると期待でき、廃棄リチウム電池を、これら液体アンモニア、アミンに単に浸漬し、金属リチウムのみを液相に移行させ、分離回収することが期待できる。中でも、リチウム-アンモニア溶液は、その物理化学性質がよく調べられており、しかも、比較的長時間に渡って溶液が安定であるため、リチウム回収の目的で使用する溶媒として有力な候補であるが、アンモニアの沸点は低く、その溶液は約230 K以下でハンドリングしなければならないという欠点がある。

一方で、同じく、金属リチウムが溶解可能な溶媒としてエチレンジアミン(EDA)があり、このエチレンジアミンの沸点(390.4 K)は室温以上であり、室温で扱うことが可能である。しかし、リチウムエ

---

平成13年10月5日受理

\* 東北大学大学院工学研究科 (現 エヌ・イー ケムキャット (株))

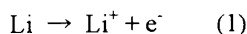
\*\* 東北大学大学院工学研究科

\*\*\* 東北大学多元物質科学研究所

チレンジアミン溶液中に生成した溶媒和電子の分解速度の定量的評価はこれまで行われていない。したがって、本研究では、リチウム-エチレンジアミン溶液中における溶媒和電子の分解速度を種々の実験条件下において定量的に評価したので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

エチレンジアミンに金属リチウムを投入すると、次式の反応に従い、リチウムが溶解する。



ここで  $e^-$  は、エチレンジアミン(EDA,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )によって溶媒和された電子として、準安定に存在する。さらにこの溶媒和電子は、次の水素ガス発生を伴う分解反応によって、分解することが知られている。



そこで、本研究では、溶媒和電子の分解速度を、上記式(2)に示す分解反応によって生成する水素ガスの発生速度から測定した。水素発生量は、水素発生に伴う系内の圧力増加から求めた。本研究で使用した実験装置を Fig.1 に示す。全圧は、純エチレンジアミンおよびジエチルエーテルの蒸気圧によって補正したキャパシタンスマンオメーターで測定した。金属リチウムは、高純度 Ar ガス雰囲気下のグローブボックス中で切り出し秤量し、反応セルの枝の部分(Branch Part)に置いた。反応セルを真空ラインに接続し、 $10^{-3}$  Torr まで真空引きした後、エチレンジアミンを保存容器からガス相経由で移送するために、反応セルは液体窒素温度に冷却した。移送したエチレンジアミン量は 9g である。その後、反応セルは所定の温度

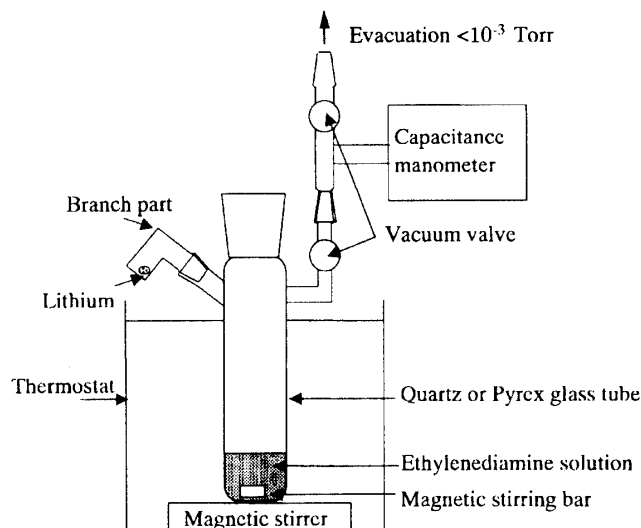


Fig.1 Apparatus for measurement of decomposition rate of lithium-ethylenediamine solution.

に設定した恒温槽に移し、反応セルの温度が一定となった後、枝部分に設置した金属リチウムを、枝を回転させることにより、エチレンジアミンに投下し反応を開始した(0s)。また、投入したリチウムは、 $0.04\text{molLi/l}$ の濃度のリチウム-エチレンジアミン溶液を形成するのに必要な量である。使用したエチレンジアミン(99.0%, 和光純薬)は使用前にあらかじめ別の容器で金属ナトリウムと接触させ、不純物として混入している水分を水酸化物として除去し、蒸留精製を行った。一方金属リチウム(99.9%, Aldrich)は、精製なしでそのまま使用した。実験は、エチレンジアミン(m.p. 284.5 K)の融点直上の種々の温度(288.15, 293.15, 298.15 K)で行った。また、室温よりも高い温度で実験を行った際に、枝部分もしくは圧力センサー部分にエチレンジアミンガスが凝縮するのを防ぐために、これらの部分の温度をリボン・ヒーターによってエチレンジアミン溶液の温度より高く設定した。また、一部の実験を除いて溶液と反応セルの間の界面積は約  $24\text{ cm}^2$  である。また、石英もしくは Pyrex ガラスでシールしたマグネティック攪拌子を、反応セル底部に設置し、種々の攪拌速度で攪拌を行った。また、過去の報告では、Pyrex ガラスからのナトリウム汚染の可能性が示唆されている<sup>5)</sup>。しかし本研究では、石英

および Pyrex ガラスの両方で反応セルを作成し実験を行ったが、両者の間に実験誤差以上の分解速度の差は認められなかった。また、一部の実験では、反応セルの上部から様々な金属(ステンレス 304, ニッケル, アルミニウム: 表面積,  $0.7\text{cm}^2$ )の棒を溶液へ浸漬し、分解速度に対する金属表面の触媒効果の有無を観察した。

### 3. 結果と考察

金属リチウムをエチレンジアミンに投下した瞬間、溶液の色は直ちに、溶媒和電子に特徴的な紺色に変色した。そこで金属リチウムのエチレンジアミン溶液への溶解反応は、式(2)で示される溶媒和電子の分解反応よりも十分に速いと仮定した。また、金属リチウムの投下直後からの系内の圧力変化の一例を Fig.2 に示す。図からわかるように、系内の全圧力は、徐々に増加し、一定の時間経過後に一定値に到達した(Fig.2 の例では、40 分後)。その場合の実験前後の系内の圧力増加は、式(2)の反応に対して計算される溶媒和電子の分解反応が 100% 進行した場合の水素発生量と  $\pm 10\%$  の範囲内で良く一致したので、この圧力増加は分解反応に伴って生成する水素ガスによる寄与と考えることができる。従って、水素発生速度から、式(2)の反応速度を導出することは妥当であると考えられる。

#### 3. 1 分解速度の温度依存性

攪拌を行わなかった場合の、288.15, 293.15 および 298.15 K における分解反応の実験結果を、Fig.3 に示す。ここで、反応率 ( $x$ ) は、金属リチウムの溶解によって生成した溶媒和電子に対する、分解した溶媒和電子の比として定義した。従って、すべての溶媒和電子が式(2)に従い分解すると反応率は 1 となる。溶液の色は、最初紺色であったが、分解反応の進行とともに徐々に無色に変化した。Dewald と Dye<sup>4)</sup> は、白色の析出物の形成が、分解反応を促進すると定性的に述べているが、本研究の実験条件下ではそのような析出物は観察されなかった。また、彼らは、リチウム-エチレンジアミンの青色の呈色は数時間の間観測されたと報告している<sup>6)</sup>。彼らの正確な実験温度ならびに溶液とセルの接触面積などが不明であるので、その結果を本研究結果と比較することは困難であるが、本研究でも実験温度が低い場合には、60 分以上青色の呈色が継続し

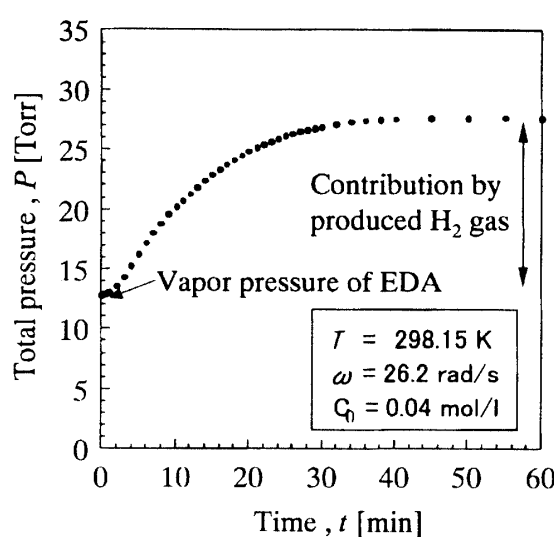


Fig.2 Variation of total pressure over lithium-ethylenediamine solution after lithium metal was dropped into solution.

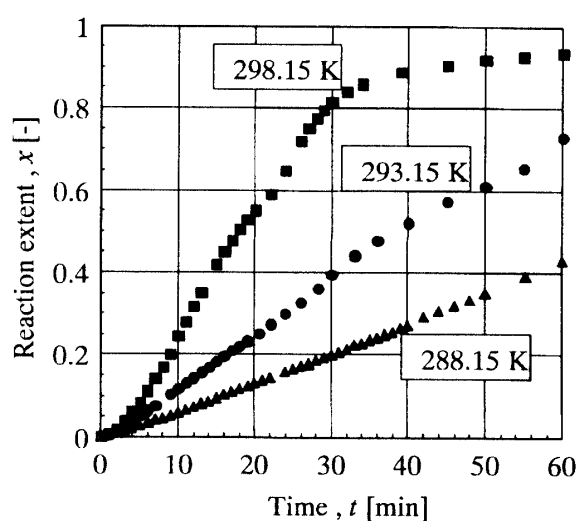


Fig.3 Variation of decomposition rate with temperature.

ており、彼らの結果と本研究の溶液の観察結果は一致していると考えられる。

Fig.3 からわかるように、溶媒和電子の分解反応の反応速度は比較的速く、しかもそれは温度とともに大きく増加した。例えば、最初の10分間での反応率は、288.15 K では、0.05 程度であるのに対し、298.15 K では、0.25 にも達している。

### 3. 2 分解速度の攪拌ならびに界面積依存性

288.15 ならびに 298.15 K において、種々の攪拌速度で実験を行った結果を、Fig.4 (a) 298.15 K (b) 288.15 K に示す。図よりわかるように、288.15 K では、攪拌速度の増加とともに、分解反応の反応速度が系統的に大きくなっていったのに対し、298.15 K では、攪拌のあるなしまた、攪拌速度によって系統的な反応速度の増加は認められなかった。この現象は、288.15 K では、分解反応が、溶液と反応セル界面における不均一反応が主反応であるのに対して、298.15 K では、溶液内部における分解反応が主反応になっている可能性を示唆している。これを再確認するために、298.15 K で、反応セル内にガラスビーズを入れて溶液と反応セルの接触面積を変えて行った実験結果を Fig.5 に示す。図からわかるように、ガラスビーズを入れて接触面積を増加させた場合でも、分解反応の反応速度はほとんど変化しなかった。従って、298.15 K における分解反応は、溶液内部における反応が主であると推測される。

### 3. 3 速度論的考察

過去の報告における仮定<sup>5,6)</sup>では、溶液と反応セル界面における不均一反応が主反応であると考えられているが、本研究結果は、比較的高い温度では、界面における反応ではなく、溶液内部における反応が主反応になる可能性が示唆された。そのため、反応速度の解析には、総括反応速度を溶液-反応セル界面における不均一反応による寄与と溶液内部における反応による寄与の和で表した下記のような速度式を考慮しなければならない。

$$-dC/dt = (k_{\text{internal}} + A k_{\text{hetero}}) C \quad (3)$$

ここで  $C$  は、溶媒和電子の濃度、 $k_{\text{internal}}$  と  $k_{\text{hetero}}$  は、それぞれ、溶液内部における反応の速度定

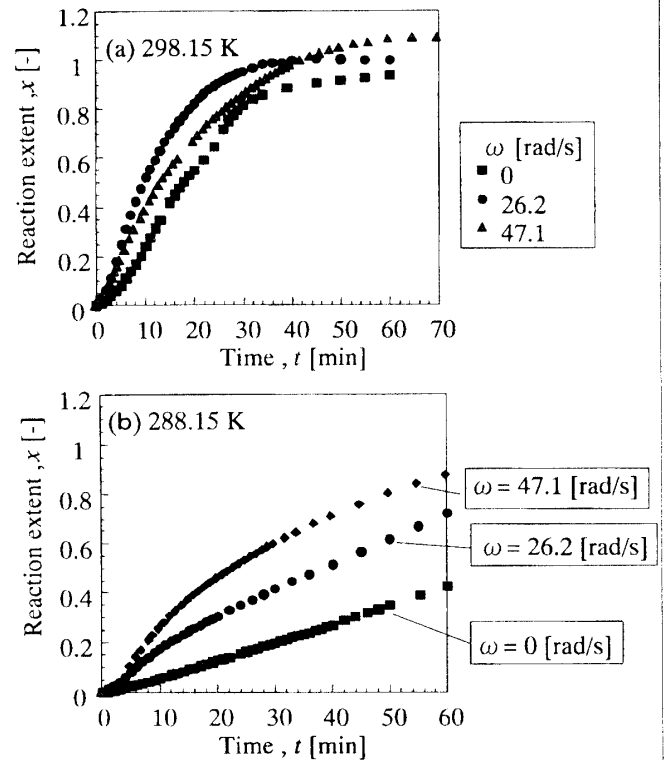


Fig.4 Effect of stirring speed with magnetic stirrer on reaction extent.

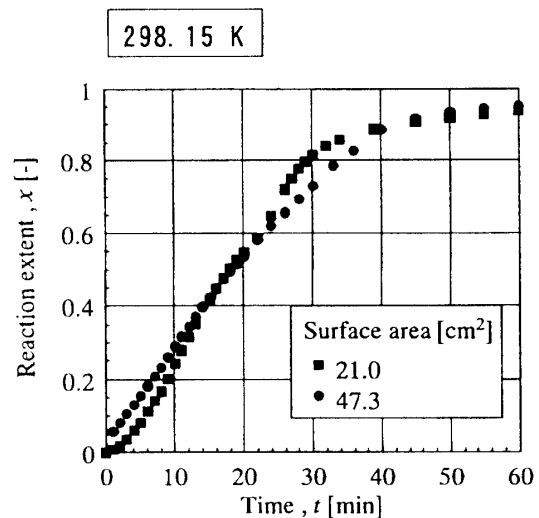


Fig.5 Effect of interface area on the reaction rate at 298.15K.

数ならびに溶液-反応セル界面における不均一反応の総括速度定数,  $A$  は溶液-反応セル界面の反応界面積である. なお, 記述は省略するが, 反応率の時間に対する対数プロットがおおむね直線的であったので, 厳密ではないが, ここでは反応が溶液中の溶媒和電子濃度の一次不可逆反応であると仮定している.

一方で過去の研究<sup>4,6)</sup>で, 白金ならびに金属タングステン表面が, 溶媒和電子の分解反応に対して強い触媒効果を持ち, 分解反応が促進されることが報告されている. 本研究でも詳細は省略するが, 288.15 K でニッケル棒をリチウム-エチレンジアミン溶液に浸漬した場合に, ステンレス, アルミニウムなどと比べて明らかに分解反応速度が大きく増加することを確認した. さらには, 上記したように本研究では 288.15 K で攪拌によっても, 分解反応速度が明瞭に増加することも確認できた. 従って, 溶液-反応セル界面における不均一反応では, “界面における化学反応”と“界面近傍における反応物質の物質移動”の2つの過程が律則すると考えられる. この場合, 界面反応の定常進行と反応が一次不可逆反応であることを仮定すると,  $k_{\text{hetero}}^c$  と  $k_{\text{hetero}}^m$  をそれぞれ, 溶液-反応セル界面の不均一反応における, 界面化学反応と物質移動の速度定数として, 溶液-反応セル界面の不均一反応の総括速度定数( $k_{\text{hetero}}$ )を, 以下のように記述することができる.

$$1/k_{\text{hetero}} = 1/k_{\text{hetero}}^c + 1/k_{\text{hetero}}^m \quad (4)$$

ここで,  $k_{\text{hetero}}^m$  は, 攪拌条件の影響を受け, 攪拌の強化とともに増大すると考えられる. 一方,  $k_{\text{hetero}}^c$  は,  $k_{\text{internal}}$  と同様に温度の上昇とともに増大するが, 攪拌の影響を受けない.

一方で, 溶液内部における分解反応においては, (1)溶媒和電子によるエチレンジアミンの還元反応, (2) $\text{H}_2$ の核生成, (3) $\text{H}_2$ 気泡の生成といったステップで反応が進行すると考えられる. また, 溶液-反応セル界面の不均一反応においても, 界面での $\text{H}_2$ の核生成と気泡の生成が進行する. この場合, 反応界面は単に溶液とガラスなどの固-液界面のみではなく, 気泡-溶液界面も考慮に入れなければならない. このような, 本研究の反応系において進行する現象は複雑であり, 本研究の範囲では, (3), (4)式に基づく単純な反応モデルによって定量的な反応解析を行うことはできなかった. 従って, 以上の考察では, あくまで定性的な記述にとどめた.

#### 4. 結論

本研究では, リチウム-エチレンジアミン溶液中に生成した溶媒和電子の分解反応速度を実験的に調べた. 以下に得られた知見を列挙する.

- (1) リチウム-エチレンジアミン溶液中に生成した溶媒和電子の分解反応速度は, 温度とともに大きく増加し, 例えば, 288.15 K における 10 分間の分解率は, 0.05 程度であるのに対し, 298.15 K では, 0.25 にも到達した.
- (2) 298.15 K における分解反応の反応速度は, 溶液と反応セルの接触面積ならびに攪拌によってほとんど影響を受けなかったのに対して, 288.15 K では, 攪拌速度によって, 分解反応速度が系統的に増加した. このことは, 総括反応に占める溶液-反応セル界面における不均一反応の割合が, 低温ほど増加することを示唆している.
- (3) すでに報告されている白金, タングステンによる溶媒和電子の分解反応に対する触媒効果の他に, ニッケルも触媒効果を持ち, 分解反応速度を大きく増加させることがわかった.

以上の実験結果から, リチウム電池からの金属リチウムの抽出剤としてエチレンジアミン溶液を使用することを考えた場合, リチウム-エチレンジアミン溶液は, できるだけ低温で, しかも 10 分程度の短時間で, かつニッケル等の分解触媒のない環境下での使用が必要となると考えられ, リチウム-アンモニア溶液と比較して, エチレンジアミン溶液を抽出剤として利用する利点は少ないと結論で

きる.

#### 文献

- 1) J.J.Lagowski and M.J.Sienko, eds. : Metal - Ammonia Solutions. Proceedings of an international conference on the nature of metal-ammonia solutions, held at Cornell University, New York, U.S.A.(1969).
- 2) M.Hirasawa, Y.Nakamura, and M.Shimoji : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, (1978),815.
- 3) Y.Nakamura, Y.Horie, and M.Shimoji : J.Chem.Soc. Faraday Trans. I, 70 (1974) , 1376.
- 4) R.R.Dewald and J.L.Dye; J.Phys.Chem., 68, (1964), 128.
- 5) M.G.DeBacker and J.L.Dye : J.Phys.Chem., 75, (1971),3092.
- 6) R.R.Dewald and J.L.Dye: J.Phys.Chem., 68, (1964), 121.